

PENGARUH REFLUK RASIO DAN SUHU PEMASUKAN CaCl_2 TERHADAP KEMURNIAN ETANOL DENGAN PELARUT ACETONITRILE

Emi Erawati

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Surakarta Indonesi

Jl. A.Yani Tromol Pos I Pabelan Kartasura Surakarta

Telepon (0271) 717417 ekst 224

E-mail : emisupriyono@yahoo.com¹⁾

Abstrak

Salah satu cara pemisahan campuran azeotrop dapat dilakukan dengan metode *Saline Extractive Distillation* menggunakan CaCl_2 ditambah Acetonitrile sebagai pelarut. Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah Etanol, CaCl_2 , Acetonitrile dan Aquadest. Alat yang digunakan adalah rangkaian alat *Saline Extractive Distillation*. Dengan variabel berubah : refluks rasio ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1) dan suhu pemasukan CaCl_2 (30°C dan 78°C), variabel tetap : Acetonitril 25%, Etanol 45%, CaCl_2 0,1 g/mL dan waktu reaksi 5 Jam. Cara kerjanya adalah Etanol 45%, dimasukkan dalam labu leher tiga, kemudian Acetonitrile 15%, CaCl_2 0,1 g/mL dimasukkan pada suhu 30°C dan 78°C . Distilasi umpan dengan variasi refluks rasio ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1) dengan waktu reaksi 5 Jam. Ukur volume etanol hasil, ukur densitasnya dan tentukan kadar etanol.

Dengan regresi linear ganda diperoleh persamaan $Y = 98,06040625 + 1,2902 X_1 + 0,002442708 X_2$, Nilai Koefisien Determinasi (*R Square*) sebesar 0,8317, Nilai Korelasi berganda (*Multiple R*) sebesar 0,9119808. Dari analisis dengan Anova, dengan uji *F* berdasarkan Analisis Kolom (suhu pemasukan CaCl_2) diperoleh *F*hitung 0,13129766 dan *F*tabel 4,47. *F*hitung < *F*tabel, artinya salah satu suhu pemasukan CaCl_2 mempengaruhi kadar etanol. Analisis Baris (refluks rasio) diperoleh *F*hitung 65535 > *F*tabel 4,47, artinya refluks rasio mempengaruhi kadar etanol. Analisis Interaksi Baris dengan Kolom diperoleh *F*hitung 65535 > *F*tabel dengan *F*tabel 4,47, artinya refluks rasio dan suhu pemasukan CaCl_2 mempengaruhi kadar etanol.

Kata kunci : Acetonitril, CaCl_2 , Etanol, *Saline Extractive Distillation*

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Anhydrous etanol merupakan bahan penting yang digunakan sebagai reagent kimia, pelarut organik, bahan intermediet dan merupakan bahan baku bagi industri kimia yang lain. Etanol akan membentuk campuran azeotrop dengan air sehingga sulit dipisahkan dengan distilasi fraksional biasa. Oleh karena itu perlu dilakukan metode distilasi khusus agar hasil pemisahan etanol mempunyai kemurnian yang tinggi.

Pemisahan campuran azeotrop dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu distilasi bertingkat dengan tekanan yang berbeda, distilasi azeotrop dan distilasi ekstraktif. Distilasi ekstraktif merupakan metode pemisahan yang sangat penting dalam *Petrochemical engineering* dua area. Salah satu aplikasinya pemisahan hidrokarbon dan pemisahan titik azeotrop pada campuran etanol-air.

Dua langkah terpenting dalam distilasi ekstraktif adalah langkah pemisahan dan penambahan pelarut. Distilasi ekstraktif dengan penambahan garam dan pelarut sebagai *separating agent* merupakan proses baru untuk meningkatkan kemurnian produk.

Dalam distilasi ekstraktif dapat dikombinasikan antara penambahan garam dan pelarut, atau penambahan garam saja. Di dalam indsutri hanya garam saja yang ditambahkan [7].

Tujuan Penelitian

Mengetahui pengaruh Refluks Rasio Dan Suhu Pemasukan CaCl_2 Terhadap Kemurnian Etanol Dengan Pelarut *Acetonitrile*

Penelitian Terdahulu

Pinto,et.al [7] telah melakukan optimasi dengan menggunakan *Saline Extractive Distillation* untuk memurnikan campuran etanol-air dari proses

fermentasi dengan menggunakan 4 jenis garam yaitu NaCl, KCl, KI, CaCl₂ dan pelarut Dimetilformamid / Acetonitril / Ethylen Glycol [7] Saptantyo [9] telah melakukan penelitian dengan judul Pemurnian Etanol sebagai Campuran Gasohol dengan Metode Saline Extractive Distillation dengan menggunakan NaCl dan Acetonitril. Garam NaCl yang digunakan 80 gram dan 120 gram, dan Acetonitril dengan variasi kadar 15%, 20%, 25%, 30% dan 35%. Dari penelitian ini diperoleh kadar etanol tertinggi 96,40 %. Novanto [6] telah melakukan penelitian dengan judul Pemurnian Etanol sebagai Campuran Gasohol dengan Metode *Saline Extractive Distillation* dengan menggunakan CaCl₂ dan Acetonitril. Dari penelitian ini diperoleh kadar etanol tertinggi 96,51%.

Tinjauan Pustaka

Etanol (disebut juga etil-alkohol atau alkohol saja), adalah alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Karena sifatnya yang tidak beracun bahan ini banyak dipakai sebagai pelarut dalam dunia farmasi dan industri makanan dan minuman. Etanol tidak berwarna dan tidak berbau tapi memiliki bau yang khas. Bahan ini dapat memabukkan jika diminum. Etanol sering ditulis dengan rumus EtOH. Rumus molekul etanol adalah C₂H₅OH atau rumus empiris C₂H₆O. Etanol merupakan bahan yang volatil, mudah terbakar, jernih dan merupakan cairan yang tidak berwarna. Etanol dalam kehidupan sehari-hari dikenal sebagai bahan yang dapat digunakan untuk pelarut, bahan anti septik, bahan baku pembuatan eter serta minuman. Etanol juga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti bensin. Dalam penggunaannya etanol juga relatif aman terhadap lingkungan dan manusia (www.balitbangjatim.com).

Alkohol merupakan kombinasi atau pencampuran bahan-bahan organik yang mengandung unsur-unsur oksigen, karbon dan hydrogen melalui proses ekstraksi, hidrolisis, konversi, fermentasi, dan distilasi untuk memisahkan dari senyawa lain atau bisa juga fungsi dari distilasi adalah pemurnian dan peningkatan kadar alkohol.

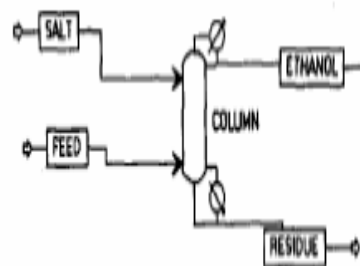
Permurnian alkohol melalui distilasi bertingkat merupakan bagian terpenting dalam proses produksi untuk mendapatkan alkohol dengan kadar/kualitas yang lebih baik sehingga dapat dimanfaatkan menjadi bahan bakar alternatif potensial yang dapat diperbarui. Proses pemurnian ini melalui empat tahapan proses dehydration, dalam arti menghilangkan (memisahkan) air dalam larutan [10]

Saline Extractive Distillation

Distilasi merupakan metode pemisahan komponen larutan berdasarkan pada distribusi senyawa pada fase uap dan fase cair di mana kedua komponen dapat muncul di kedua fase. Pemisahan cara distilasi dapat dilakukan jika seluruh komponen yang akan dipisahkan sama-sama volatil.

Untuk mengatasi kondisi azeotrop dapat dilakukan dengan 3 cara. Pertama dengan cara distilasi bertingkat dimana tekanan masing-masing proses berbeda. Cara yang kedua distilasi azeotrop adalah distilasi dengan penambahan suatu senyawa yang dapat memecah azeotrop (entrainer). Pada distilasi azeotrop ini komponen yang ditambahkan bersifat lebih volatil dari zat yang akan dipisahkan sehingga setelah proses, komponen tersebut muncul sebagai hasil atas. Cara yang ketiga distilasi ekstraktif adalah distilasi dengan penambahan entrainer bersifat lebih tidak volatil dari zat yang akan dipisahkan sehingga kebanyakan terikut sebagai produk bawah (residu).

Dalam penelitian ini penulis memilih menggunakan Saline Extractive Distillation. Extractive Distillation biasa digunakan dalam industri dan merupakan metode pemisahan yang penting dalam industri petrokimia. Salah satu aplikasi distilasi jenis ini untuk memisahkan hidrokarbon pada campuran C₄ dan memisahkan campuran azeotropic dalam campuran etanol-air. Proses Saline Extractive Distillation dapat di lihat pada Gambar 1 di bawah ini :



Gambar 1. Proses Saline Extractive Distillation

Dua faktor yang penting dalam *Extractive Distillation* adalah tahap pemisahan dan pelarut yang digunakan. *Extractive Distillation* dengan garam dikenal dengan *Saline Extractive Distillation* merupakan metode baru untuk memisahkan campuran etanol dan air dengan kemurnian yang tinggi [4]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Pinto pada tahun 2000 metode *Saline Extractive Distillation* menggunakan NaCl, KCl, KI, CaCl₂ [7].

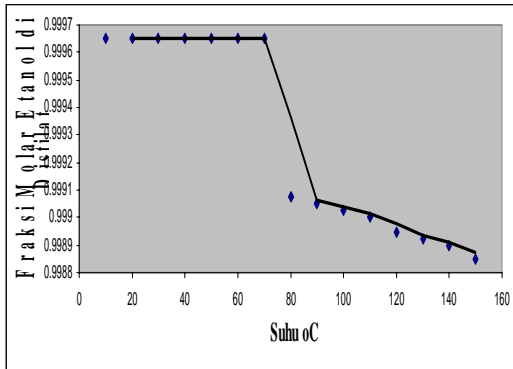
Pelarut yang umum digunakan dalam *Extractive Distillation* dari etanol adalah glikol [8], gliserol [4], gasoline [2] dan *Saline Extractive Distillation* dengan menggunakan acetat dan garam anorganik : CaCl₂, AlCl₃, KNO₃, (CuNO₃)₂·3H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, K₂CO₃ [1].

Faktor-faktor yang Mempengaruhi Saline Extractive Distillation

Menurut Pinto ada 4 faktor yang mempengaruhi *Saline Extractive Distillation* adalah variasi suhu umpan, laju alir garam, refluks rasio dan *feed stage*.

1. Suhu Umpan

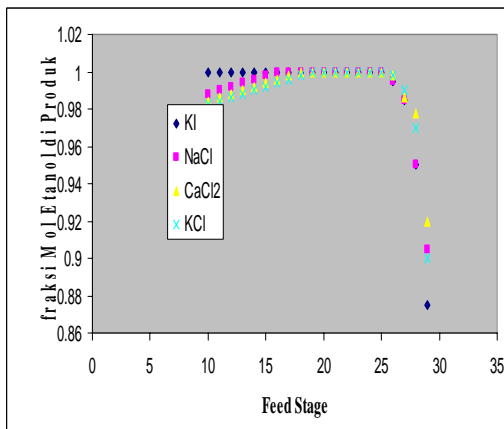
Berdasarkan penelitian GIL suhu umpan sangat mempengaruhi campuran azeotropik dalam Extractive Distillation. Penelitian yang telah dilakukan 10°C sampai 70°C akan mempengaruhi komposisi di distilat. Tetapi pada suhu yang sama konsumsi energi yang dibutuhkan di reboiler adalah turun.



Gambar 2. Pengaruh Suhu Terhadap Fraksi Etanol di Distilat [3]

2. Feed stage

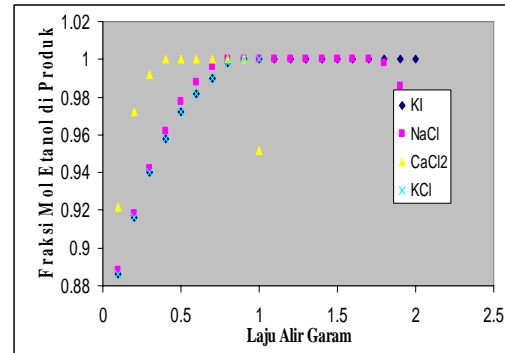
Berdasarkan gambar komposisi etanol di distilat dan konsumsi energi di reboiler untuk beberapa kombinasi. Berdasarkan gambar pada stage ke-2, kemurnian etanol di distilat menurun. Pada stage ke-3 sampai S kemurnian etanol naik.



Gambar 3. Hubungan Feed Stage terhadap Fraksi Etanol di Produk [7]

3. Laju Alir Garam

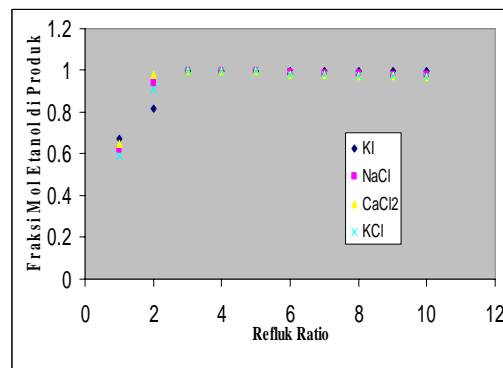
Berdasarkan penelitian yang dilakukan Pinto dengan menggunakan 4 jenis garam KCl, NaCl, KI, dan CaCl₂. Dengan laju alir garam 0,5-2 kmol/jam CaCl₂ akan menghasilkan kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan dengan ketiga jenis garam tersebut. CaCl₂ merupakan divalent cation yang merupakan hydration sphere yang mempunyai harga lebih besar dibandingkan garam jenis monovalent.



Gambar 4. Hubungan Laju Alir Garam terhadap Fraksi Mol Etanol di Produk [7]

4. Refluk Rasio

Berdasarkan penelitian dengan refluks rasio dari 1-10 dengan menggunakan 4 jenis garam. Dengan meningkatnya refluks rasio kemurnian etanol akan turun.



Gambar 5. Hubungan Refluk Rasio terhadap Fraksi Mol Etanol di Produk [7]

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian 'Pengaruh Refluks Rasio dan Suhu Pemasukan CaCl₂ terhadap Kemurnian Etanol dengan Pelarut *Acetonitrile*' adalah Etanol, CaCl₂, *Acetonitrile* dan *Aquadest*. Alat yang digunakan adalah rangkaian alat *Saline Extractive Distillation*. Dengan menggunakan variabel berubah : Refluks Rasio (1/4, 1/2, 3/4, 1) dan Suhu pemasukan Garam CaCl₂ (30°C dan 78°C). Variabel tetap : *Acetonitrile* dengan kadar 25 %, Etanol dengan kadar 45 %, konsentrasi CaCl₂ 0,1 g/mL dan waktu reaksi 5 jam. Cara kerja dalam penelitian ini adalah Etanol 45 %, dimasukkan dalam labu leher tiga, kemudian *Acetonitrile* 25 %, CaCl₂ 0.1 g/mL dimasukkan pada suhu 30°C dan 78°C. Distilasi umpan dengan variasi refluks rasio (1/4, 1/2, 3/4, 1) dengan waktu reaksi 5 Jam. Ukur volume etanol hasil, ukur densitasnya dan tentukan kadar etanol.

HASIL PENELITIAN DAN PERANCANGAN

Dari perhitungan diperoleh hasil seperti yang tertera pada Tabel 1 di bawah ini :

Tabel 1. Hasil Penelitian

Sampel No	Refluk rasio	Suhu Pemasukan CaCl ₂ (°C)	Kadar Etanol (%)
1	0,25	30	98,265
2	0,25	78	98,172
3	0,5	30	98,404
4	0,5	78	98,693
5	0,75	30	99,287
6	0,75	78	98,801
7	1	30	99,218
8	1	78	99,039

Pembahasan

Hasil penelitian dianalisis dengan menggunakan persamaan regresi linier ganda dan *Anova Two Factor with Replication*. Ringkasan hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 2, Tabel 3 dan Tabel 4

Persamaan Regresi Linear Ganda

Tabel 2. Ringkasan Regression Statistics

SUMMARY OUTPUT	
Regression Statistics	
Multiple R	0,91198081
R Square	0,831708998
Adjusted R Square	0,764392598
Standard Error	0,20788397
Observations	8

	Coefficients	Standard Error	T Stat
Intercept	98,06040625	0,244457	401,1354
X Variable 1	1,2902	0,262955	4,906548
X Variable 2	0,002442708	0,003062	-0,79764

Berdasarkan hasil analisis dapat dibuat persamaan :

$$Y = 98,06040625 + 1,2902 X_1 + 0,002442708 X_2 \quad (1)$$

Nilai konstanta sebesar 98,06040625 menunjukkan bahwa tanpa adanya variabel suhu pemasukan CaCl₂ dan refluk rasio kadar etanol sebesar 98,06040625. Nilai koefisien regresi refluk rasio (X₁) sebesar 1,2902 menunjukkan bahwa setiap penambahan refluk sebesar 1 akan menaikkan kadar etanol sebesar 1,2902. Nilai koefisien regresi suhu pemasukan CaCl₂ (X₂) sebesar 0,002442708 menunjukkan bahwa setiap kenaikan 1° C akan menaikkan kadar etanol sebesar 0,002442708. Nilai Koefisien Determinasi (*R Square*). Nilai koefisien determinasi (*R square*) digunakan untuk mengetahui besarnya variasi suhu pemasukan CaCl₂

dan refluk rasio dalam menerangkan perubahan kadar etanol. *R square* sebesar 0,8317 menunjukkan bahwa 83,17 % variasi perubahan kadar etanol dipengaruhi oleh suhu pemasukan CaCl₂ dan refluk rasio. Sedangkan 16,83 % dipengaruhi faktor lainnya.

Korelasi berganda (*Multiple R*)

Korelasi berganda digunakan untuk mengetahui keeratan hubungan antara variabel suhu pemasukan CaCl₂ dan refluk rasio dengan variabel Y (kadar etanol). Hubungan dikatakan erat jika nilai korelasi berganda > 0,6. Nilai korelasi berganda sebesar 0,91198081 menunjukkan adanya hubungan yang erat antara suhu pemasukan CaCl₂ dan refluk rasio terhadap kadar etanol.

Anova Two Factor with Replication

- Analisis Kolom (Suhu Pemasukan CaCl₂)
 Ho : suhu pemasukan CaCl₂ (30°C dan 78°C) tidak mempengaruhi kadar etanol.
 Hi : suhu pemasukan CaCl₂ (30°C dan 78°C) mempengaruhi kadar etanol.

Kriteria Penerimaan Hipotesis

Ho diterima jika $F_{hitung} < F_{tabel}$ artinya suhu pemasukan CaCl₂ tidak mempengaruhi kadar etanol.

Ho ditolak jika $F_{hitung} > F_{tabel}$ artinya refluk rasio tidak mempengaruhi kadar etanol.

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh F_{hitung} 0.13129766 dan F_{tabel} dengan derajat kebebasan 0,05 adalah 4,47. $F_{hitung} < F_{tabel}$, artinya salah satu suhu pemasukan CaCl₂ mempengaruhi kadar etanol.

- Analisis Baris (Refluk Rasio)
 Ho : refluk 0,25; 0,5; 0,75 dan 1 tidak mempengaruhi kadar etanol.
 Hi : refluk 0,25; 0,5; 0,75 dan 1 mempengaruhi kadar etanol.

Kriteria Penerimaan Hipotesis

Ho diterima jika $F_{hitung} < F_{tabel}$

Ho ditolak jika $F_{hitung} > F_{tabel}$

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh F_{hitung} 65535 > F_{tabel} dengan F_{tabel} 4,47, artinya refluk rasio mempengaruhi kadar etanol.

- Analisis Interaksi Baris dengan Kolom
 Ho : tidak ada hubungan antara refluk rasio dan suhu pemasukan CaCl₂ terhadap kadar etanol
 Hi : ada hubungan antara refluk rasio dan suhu pemasukan CaCl₂ terhadap kadar etanol

Kriteria Penerimaan Hipotesis

Ho diterima jika $F_{hitung} < F_{tabel}$

Ho ditolak jika $F_{hitung} > F_{tabel}$

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh F_{hitung} 65535 > F_{tabel} dengan F_{tabel} 4,47, artinya refluk rasio dan suhu pemasukan CaCl₂ mempengaruhi kadar etanol.

Prosiding Seminar Nasional Teknoin 2008
Bidang Teknik Kimia dan Tekstil

Tabel 4. Ringkasan Anova Two Factor with Replication

Anova: Two-Factor With Replication

SUMMARY	30	78	Total	
<i>0.25</i>				
Count	4	4	8	
Sum	395.174	394.705	789.879	
Average	98.7935	98.67625	98.734875	
Variance	0.284922	0.1339	0.183422696	
<i>Total</i>				
Count	4	4		
Sum	395.174	394.705		
Average	98.7935	98.67625		
Variance	0.284922	0.1339		
ANOVA				
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>
Sample	0	0	65535	65535
Columns	0.027495	1	0.027495125	0.13129766
Interaction	0	0	65535	65535
Within	1.256464	6	0.209410625	
Total	1.283959	7		

KESIMPULAN

- Dengan menggunakan Persamaan Regresi Linear Ganda diperoleh persamaan $Y = 98,06040625 + 1,2902 X_1 + 0,002442708 X_2$ dengan harga *R Square* sebesar 0,8317 dan harga *Multiple R* sebesar 0,91198081
- Dengan menggunakan *Anova Two with Replication* dengan analisis interaksi Baris dengan Kolom refluks rasio dan suhu pemasukan $CaCl_2$ mempengaruhi kadar etanol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih peneliti sampaikan kepada DP2M Dikti melalui Dosen Muda yang telah membiayai penelitian, Ratna Susiningtyas yang telah membantu peneliti di laboratorium

DAFTAR PUSTAKA

[1] Barba, D., Brandani,V. (1985). *Hyperazeotropie Ethanol Salted-out by Extractive Distillation*. Theoretical Evaluation and Experimental Check. Chemical Engineering Science 40

[2] Chianese, A, Zinamosca, F. (1990). *Ethanol Dehydration by Azeotropic Distillation with Mixed Solvent Entrainer*. The Chemical Engineering Journal 43

[3] Gill, I.D., Aguilar J.L. (2004). *Simulation of Ethanol Extractive Distillation with A Glycols Mixture as Entrainer*. Congress on Process Systems Engineering

[4] Lee, F., Pahl, R.. (1985). *Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce anhydrous Ethanol From Fermentation Broth*. Industrial Engineering Chemical Process 24.

[5] Lei, Z., Wang, H and Zhou, R., (2002), *Influence Of Salt Added To Solvent On Extractive Distillation*, Chemical Engineering Journal, Volome 24, page 149,152.

[6] Novanto, A., (2007), *Pemurnian Etanol sebagai Campuran Gasohol dengan Metode Saline Extractive Distillation dengan menggunakan $CaCl_2$ dan Acetonitril*, UMS, Surakarta.

[7] Pinto, R.T.P., Wolf-Maciel, M.R. and Computers and Lintomen, L. ,(2000), *Saline Extractive Distillation Process For Ethanol Purification*, Computers and Chemical Engineering ,Volume 24, page 1689 -1694

[8] Perry,B.H.;Green,D.W.,(1985), *Perry's Chemical Engineering Hand Book*, 6th Edition, Mc. Graw Hill, New York

[9] Saptantyo, G., 2007, *Pemurnian Etanol sebagai Campuran Gasohol dengan Metode Saline Extractive Distillation dengan menggunakan $NaCl$ dan Acetonitril*, UMS, Surakarta.

[10] <http://www.balitbangjatim.com> (Sabtu, 10 Juni 2007, Pukul 20.43)

[11] <http://id.wikipedia.org/wiki/Etanol> (Senin, 4 Juni 2007,Pukul 10.22)