

Submitted : 11 Oktober 2018

Revised : 27 November 2018

Accepted : 15 Desember 2018

TEKANAN UAP (VAPOR PRESSURE) UNTUK CAMPURAN 2-BUTANOL + DIETHYL CARBONATE DAN TERT-BUTANOL + DIETHYL CARBONATE

Gede Wibawa^{1*}, Annas Wiguno¹, Rizky Tetriyanda¹, dan Kuswandi¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh
Nopember (ITS)

Jln. Arif Rahman Hakim, Kampus Keputih Sukolilo, 60111 Surabaya

*Email: gwibawa@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Penggunaan Methyl tert-butyl ether (MTBE) sebagai octane booster dalam campuran gasoline telah menyebabkan masalah lingkungan seperti pencemaran pada tanah dan merupakan zat yang dapat memicu kanker. Akhir-akhir ini, alcohol sebagai octane booster mendapat perhatian lebih karena dapat diproduksi secara besar-besaran dengan bahan baku biomasa. Disamping itu, senyawa alkyl carbonate seperti diethyl carbonate (DEC) bisa dijadikan alternative untuk menggantikan MTBE sebagai octane booster untuk campuran gasoline karena nilai octane yang tinggi dan sebagai bahan kimia yang ramah lingkungan. Untuk itu, campuran alcohols dan DEC diharapkan dapat digunakan sebagai *octane booster* yang lebih baik dari MTBE. Salah satu parameter penting dalam blending gasoline adalah tekanan uap (*vapor pressure*) karena parameter tersebut berkaitan dengan emisi. Sehingga penelitian ini bertujuan untuk mengukur isothermal vapor pressure dari campuran 2-butanol + diethyl carbonate dan tert-butanol + diethyl carbonate pada range suhu 303.15-323.15 K secara akurat dengan peralatan ebulliometer sederhana yang kita kembangkan. Data eksperimen dikorelasikan dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Eksperimen diawali dengan mengukur tekanan uap masing-masing komponen murni dan membandingkan hasilnya dengan data literatur dimana diperoleh *Average Absolute Deviation* (AAD) dibawah 0.8%. Selanjutnya pengukuran vapor pressure untuk campuran biner dilakukan pada range konsentrasi antara 0-1. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semua campuran menyimpang positif terhadap Hukum Raoult. Data eksperimen untuk campuran tert-butanol (1) + DEC (2) dikorelasikan dengan model Wilson, UNIQUAC dan NRTL memberikan AAD 1.3% dan untuk campuran 2-butanol (1) + DEC (2) memberikan AAD maksimum 1.5% untuk semua model yang dipelajari.

Kata Kunci: tekanan uap, DEC, octane booster, alcohol.

Abstract

Application of Methyl tert-butyl ether (MTBE) as octane booster in gasoline mixture has come environmental issues such as being pollutant in groundwater and carcinogenic. Recently, application of alcohols as octane booster has received more attention due to high production of alcohols from biomass. Besides, alkyl carbonate compounds such as diethyl carbonate (DEC) alternatively may substitute MTBE as octane booster due to high octane number and green chemical. Thus, alcohols and DEC mixtures is expected to become better octane booster than MTBE. One of necessary parameter in gasoline blending is vapor pressure because this parameter related to emissivity. Therefore, the objective of this research was to measure isothermal vapor pressure of 2-butanol + diethyl carbonate and tert-butanol + diethyl carbonate mixtures in temperature range of 303.15-323.15 K accurately. The experimental data were correlated with the Wilson, NRTL, and UNIQUAC models using the simple ebulliometer developed in our Laboratory. The experiment was started by measuring the vapor pressure of each pure component giving Average Absolute Deviation (AAD) of less than 0.8% compared to the literature data. Furthermore, the measurement of vapor pressure mixture of binary with the mole fraction range of 0-1. From the experimental results, it was found that all the mixtures studied show a positive deviation from Raoult's law. The experimental data for the tert-butanol (1) + DEC (2) mixture were correlated with the Wilson, UNIQUAC, NRTL models giving 1.3% AAD, and for 2-butanol (1) + DEC (2) mixture giving maximum of 1.5% AAD for all models studied.

Keywords: vapor pressure, DEC, octane booster, alcohols.

1. PENDAHULUAN

Penggunaan MTBE sebagai additive dari gasoline ditujukan untuk meningkatkan nilai octannya sehingga disebut sebagai octane booster. Namun MTBE telah diketahui tidak ramah lingkungan dan bersifat karsinogenik atau dapat memicu kanker. Alternatif lain yang dapat digunakan sebagai octane booster adalah jenis alcohol seperti ethanol dan dapat diproduksi secara besar-besaran dengan bahan baku biomasa. Namun penambahan ethanol dapat menaikkan tekanan uap bahan bakar (Octavian dkk., 2013) yang dapat mengakibatkan terjadinya vapor lock. (Mariadi dan Kurniawan, 2014). Vapor lock merupakan kondisi dimana proses start up mesin gagal terjadi, karena bahan bakar liquid telah berubah menjadi gas saat pengiriman bahan bakar sehingga mengganggu pengoperasian pompa bahan bakar yang menyebabkan hilangnya tekanan umpan ke karburator. Jika dibandingkan dengan bensin, heating value ethanol lebih rendah (Semar dan Yuliarita, 2011).

Telah dilakukan sejumlah penelitian, seperti Wallner dkk. 2009, Semar dan Yuliarita. 2011 untuk meneliti 2-butanol dan tert-butanol sebagai bahan bakar maupun bahan aditif alternatif pengganti ethanol. Karena rantai hidrokarbonnya lebih panjang, maka pada umumnya 2-butanol dan tert-butanol bersifat non-polar, kelarutannya lebih rendah dalam air dibandingkan ethanol sehingga tidak menyebabkan terbentuknya layer pada bahan bakar (Ginting dkk., 2017).

Berdasarkan Tabel 1 berikut ini dapat terlihat bahwa baik 2-butanol maupun tert-butanol memiliki

vapor pressure yang lebih rendah, dan memiliki heating value lebih tinggi dibanding vapor pressure ethanol, sehingga kedua jenis butanol ini lebih mirip bensin daripada ethanol (Moxey, 2015). Bahan bakar butanol sudah pernah didemonstrasikan di mobil berbahan bakar bensin tanpa ubahan apapun (Varol dkk., 2014). Pembakaran hasil campuran butanol menghasilkan suhu gas buang tinggi dikarenakan nilai kalornya yang tinggi dan panas penguapan yang lebih rendah, yang mengakibatkan suhu pembakaran tinggi. Oleh karena itu, 2-butanol dan tert-butanol dapat dipertimbangkan untuk dijadikan pengganti ethanol.

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa nilai oktan dari butanol lebih rendah daripada ethanol, sehingga dibutuhkan aditif untuk dapat menaikkan nilai oktan dari 2- butanol dan tert-butanol. Dietil karbonat (DEC) merupakan aditif dengan kandungan oksigen yang memiliki potensial tinggi untuk mengurangi emisi dari pembakaran bahan bakar bensin maupun diesel. Diketahui bahwa dengan penambahan 5% berat DEC pada bahan bakar diesel dapat mengurangi emisi hingga 50% (Dunn dkk., 2002). DEC memiliki kandungan energi yang lebih tinggi, tekanan uap yang lebih rendah sebesar 0.193 psi, dan distribusi yang lebih baik di dalam bensin dibandingkan di dalam air. Selain itu, DEC merupakan bahan yang ramah lingkungan karena tidak beracun, cepat terurai oleh bakteri dan bioaccumulation rendah (Pacheco dan Marshall, 1997).

Tabel 1. Karakteristik Bahan bakar

Karakteristik	Etanol	2-Butanol	Tert-Butanol
Heating Value, MJ/l	21.1-21.7	26.9-27	26.9-27
RON	111	108	90.9
Reid Vapor Pressure, Psi	31	0.354	0.787

Dalam mengatasi kekurangan yang ada pada alkohol sebagai campuran pada bensin yang berupa rendahnya nilai oktan, maka DEC yang memiliki nilai oktan lebih tinggi yakni 111, dapat digunakan sebagai zat tambahan (co-aditif) dalam campuran bensin-alkohol. Selain itu, DEC dapat menjadi oxygenated compound pada bahan bakar untuk mengurangi polusi yang dihasilkan oleh mesin karena memiliki kandungan oksigen yang tinggi yaitu 40.6% berat (Dunn dkk., 2002). Dan dibandingkan dengan oxygenated compound lain yang umum digunakan seperti MTBE (methyl-tert-butyl-eter), DEC dapat terdekomposisi secara perlahan menjadi CO₂ dan ethanol yang tidak memberikan dampak yang berarti pada lingkungan (Eyring dkk., 2000).

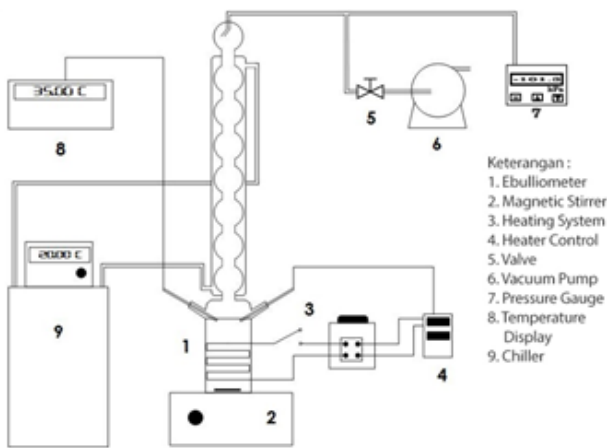
Analisis termodinamika yang lebih rinci dari proses pembakaran diperlukan untuk menjelaskan hasil untuk semua campuran dan, secara khusus, perbedaan emisi untuk masing-masing bahan bakar alkohol yang berbeda (Varol dkk., 2014). Analisis dari

kedua komposisi fase uap dan cair diperlukan karena adanya perbedaan antara komposisi fase cair di kesetimbangan dan komposisi feed (Oktavian dkk., 2013). Sehingga data tekanan uap yang akurat sangat penting dalam mendesain campuran bahan bakar karena tekanan uap merupakan salah satu property penting pada bahan bakar karena tekanan uap berkaitan dengan emisi yang ditimbulkan bahan bakar (Lyon dan Delaney, 2000). Beberapa data yang berkaitan telah dipublikasi seperti Rodríguez (2003) dan Anugraha dkk. (2018), tetapi masih terbatas baik sistim maupun kondisi operasi. Disamping itu, data tekanan uap untuk sistim biner alkohol (2-butanol / tert-butanol) + dietil karbonat pada suhu 303.15-323.15 K belum tersedia. Sehingga tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan data tekanan uap campuran biner 2-butanol + DEC dan tert-butanol + DEC secara isothermal pada suhu 303.15-323.15 K yang akurat dan mengkorelasikan data eksperimen dengan model Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon

dan Prausnitz, 1968), dan UNIQUAC (Abrams dan Prausnitz, 1975).

2. METODE PERCOBAAN

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah ebulliometer statis sederhana. Detail peralatan ditunjukkan Gambar 1. Peralatan ini memiliki bagian utama yaitu Ebulliometer Cell, satu buah kondensator untuk kondensasi uap, beberapa alat pelengkap seperti pompa vakum (VALUE VG140) untuk mengatur tekanan operasi, magnetic stirrer sebagai pengaduk, Indikator perekam suhu (AUTONICS TC4S) dan Thermocouple RTD Pt 100 (Four-wire) dengan akurasi ±0.1 K, Pressure gauge (AUTONICS PSAN) dengan akurasi ±0.1 kPa dan Ambient pressure gauge (Lutron MHB 382SD). Ebulliometer yang digunakan merupakan alat yang dikembangkan oleh Oktavian dkk. (2013) dan divalidasi ulang oleh Wibawa dkk. (2015) dimana perubahan komposisi awal tidak signifikan pada saat terjadi kesetimbangan.



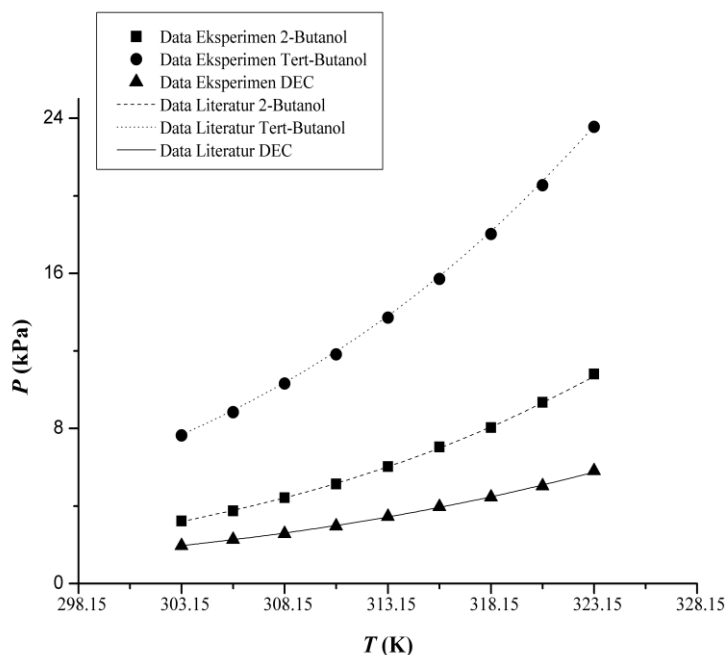
Gambar 1. Diagram Skematik Peralatan Eksperimen

Bahan-bahan yang digunakan pada eksperimen ini adalah 2-butanol p.a dengan kemurnian ≥ 99% yang disupply dari MERCK, tert-butanol p.a dengan kemurnian ≥ 99.5% yang disupply dari MERCK, dan DEC p.a dengan kemurnian 99.92% yang disupply dari Wuhan Fortuna Chemicals.

Prosedur eksperimen penelitian diawali dengan memasukkan campuran dengan komposisi tertentu dengan volume kurang lebih 225 mL ke dalam ebulliometer cell. Setelah itu tekanan vakum diatur dengan menggunakan pompa vakum. Kondensator dialiri oleh air pendingin terlebih dahulu, kemudian magnetic stirrer dinyalakan untuk mengaduk larutan agar campuran merata. Sistem pemanas dinyalakan untuk memanaskan larutan sesuai suhu variabel. Pemanasan ini mengakibatkan sebagian liquid menguap dan selanjutnya uap akan masuk pada kondensator. Pembacaan suhu dalam sistem terbaca oleh termokopel (2) dan pembacaan tekanan terbaca oleh pressure gauge. Data yang diperoleh berupa tekanan uap, suhu dan komposisi untuk masing masing sistim kemudian dikorelasikan dengan persamaan Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon dan Prausnitz, 1968) dan UNIQUAC (Abrams dan Prausnitz, 1975).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil eksperimen untuk tekanan uap zat murni, tert butanol dan DEC pada rentang suhu 303.15 sampai dengan 323.15 K dibandingkan dengan data literatur yang diambil dari Thermodynamic Research Center (TRC) data bank dalam bentuk persamaan Antoine (Poling dkk., 2001) dimana deviasi tekanan uap hasil pengukuran yang dinyatakan dalam average absolute deviationnya (AAD) tidak lebih dari 0,8% seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan antara tekanan uap hasil pengukuran dengan data literature untuk zat murni.

Dari gambar tersebut terlihat bahwa tekanan uap DEC lebih rendah dari 2-butanol dan tert-butanol sehingga potensi pencampuran DEC dan kedua jenis alkohol tersebut dalam penurunan tekanan uap bahan bakar cukup bagus.

Hasil eksperimen untuk masing-masing campuran biner yang diperoleh kemudian dikorelasikan dengan model aktifitas koefisien Wilson, NRTL dan UNIQUAC. Dimana pada pemodelan ini dimulai dengan kriteria kesetimbangan uap-cair yaitu isofugasitas masing-masing komponen untuk fasa cair dan uap dianggap gas ideal, sehingga tekanan uap campuran dapat didefinisikan dengan persamaan berikut:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{Sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{Sat} \tag{1}$$

Dimana P adalah tekanan uap campuran, x_1 dan x_2 adalah fraksi mol komponen 1 dan 2, dan P_1^{Sat} , P_2^{Sat} adalah tekanan uap murni komponen 1 dan 2. Koefisien aktifitas komponen 1 dan 2, γ_1, γ_2 diekspresikan dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dengan masing masing parapeter biner di fitting dari data eksperimen dan hasilnya ditunjukkan pada Tabel 2.

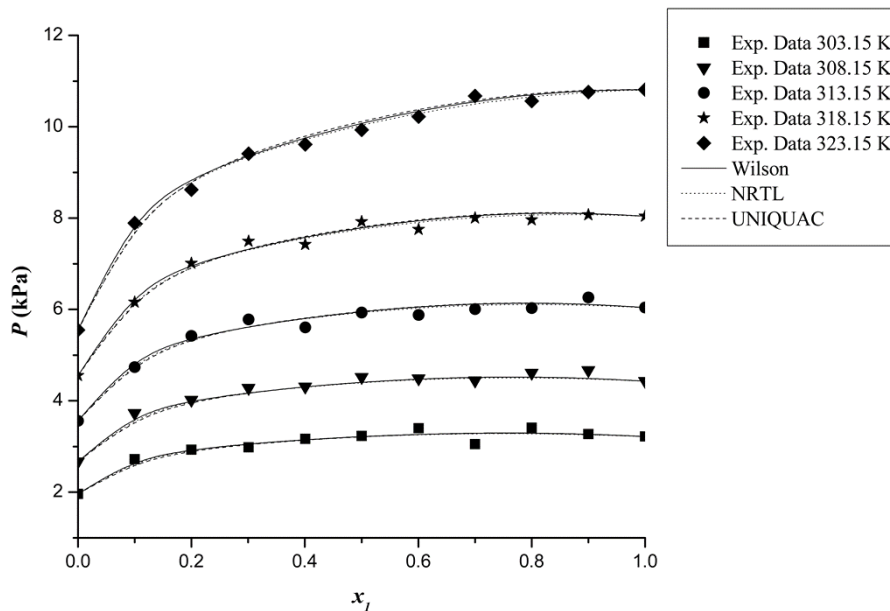
Tabel 2. Parameter hasil korelasi data eksperimen dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC

Korelasi	Tert-Butanol(1) + DEC(2)			2-butanol(1) + DEC(2)		
	Parameter	AAD	Parameter	AAD		
Wilson	a_{12}	1295.4	1.3%	a_{12}	5916.7	1.5%
	a_{21}	1383.8		a_{21}	-1114.9	
NRTL	b_{12}	2119.7	1.3%	b_{12}	-1194.1	1.4%
	b_{21}	441.8		b_{21}	5236.0	
	α	0.3		α	0.3	
UNIQUAC	Δu_{12}	371.1	1.3%	Δu_{12}	1210.4	1.5%
	Δu_{21}	196.7		Δu_{21}	2547.7	

Pada Table 2 ditunjukkan juga average absolute deviation (AAD) untuk tekanan uap campuran antara data eksperimen dengan hasil korelasi tidak lebih dari 1,5% yang dinyatakan dengan persamaan:

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_N \left| \frac{P_{calcd} - P_{exp}}{P_{exp}} \right| \times 100\% \tag{2}$$

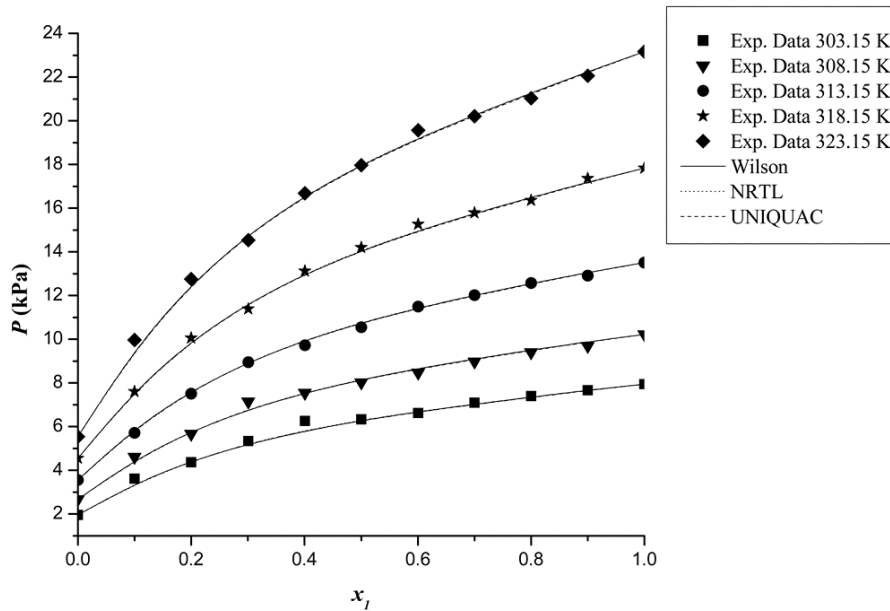
Dimana N adalah jumlah data subscript $calcd$ dan exp adalah hasil perhitungan dan hasil eksperimen. Hasil ini menunjukkan bahwa korelasi dengan ketiga model tersebut cukup memadai seperti di tunjukkan pada Gambar 2 untuk sistim 2-butanol(1)-DEC(2) dan Gambar 3 untuk sistim tert-butanol(1)-DEC(2).



Gambar 3. Hubungan P lawan x_1 untuk sistim tert-butanol(1)-DEC(2).

Dari gambar tersebut terlihat bahwa kenaikan komposisi 2-butanol dapat meningkatkan tekanan uap campuran dan pada range konsentrasi 0,6 keatas kenaikannya tidak signifikan dan tren yang berbeda

ditunjukkan untuk sistim tert-butanol(1)-DEC(2) dimana pada keseluruhan range kosentrasi kenaikan tekanan uapnya signifikan.

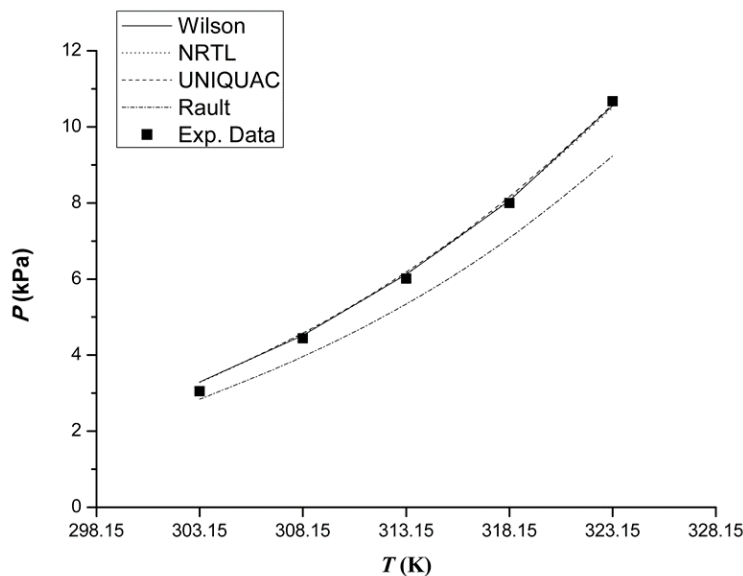


Gambar 4. Hubungan P lawan x_1 untuk sistim tert-butanol(1)-DEC(2).

Jika fasa cair dari sistim dianggap larutan ideal (sistim mengikuti Hukum Raoult) maka koefisien aktifitas dari masing-masing komponen pada persamaan (1) mempunyai nilai satu sehingga tekanan uap campuran mengikuti hukum Raoult dapat dihitung dengan:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} \tag{3}$$

Kalau dibandingkan dengan hasil real maka sistim tersebut menyimoang secara positif terhadap Hukum Raoult seperti ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Penyimpangan tekanan uap terhadap Hukum Raoult untuk sistim 2-butanol(1)-DEC(2).

4. KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil diperoleh data kesetimbangan uap cair yang akurat untuk sistem biner 2-butanol (1) + DEC (2) dan tert-butanol (1) + DEC (2) pada suhu 303.15 – 323.15 K. Semua sistem yang diteliti menunjukkan deviasi positif terhadap hukum Raoult. Data eksperimen berhasil dengan baik dikorelasikan dengan model Wilson, NRTL, dan UNIQUAC dengan AAD memberikan AAD 1.3% dan untuk campuran 2-butanol (1) + DEC (2) memberikan

AAD maksimum 1.5 % untuk semua model yang dipelajari.

5. ACKNOWLEDGMENT/UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas pendanaan penelitian ini melalui skema Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT) tahun 2018 dan Andika Dwimasputra & Naomi Hurayah Aden atas bantuan dalam pelaksanaan eksperimen.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, D.S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamic of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible system. *AIChE J.* 1975, 21, 116–28.
- Dunn, B. C.; Guenneau, C.; Hilton, S. A.; Pahnke, J.; Eyring, E. M.; Dworzanski, J. Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst. *Energ Fuel.* 2002, 16(1):177.
- Eyring, E. M.; Meuzelaar, H. L. C.; Pugmire, R. J. Synthesis and Testing of Diethyl Carbonate as a Possible Diesel Fuel Additive. University of Utah: Salt Lake City. 2000.
- Ginting, R. R, A. Mustain, A., Wibawa G., Determination of Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Dimethyl Carbonate + 2-Methyl-1-propanol or 2-Methyl-2-propanol + Water Systems at T = 303.15 and 313.15 K, *J.Chem. Eng. Data*, 62 (1), pp 463–468, 2017.
- Lyon, J. M.; Delaney, S. S. Potential Evaporative Emission Impacts Associated with the Introduction of Ethanol-Gasoline Blends in California. Sierra research Inc. California. 2000.
- Mariadi, P. D.; Kurniawan, I. The Effect of n-Butanol Addition on Research Octane Number and Water Content of Gasohol. 2014.
- Moxey, B. G.; Cairns, A.; Zhao, H. 2016. 'A Comparison of Butanol and Ethanol Flame Development in an Optical Spark Ignition Engine'. *Fuel*. No. 170, pp. 27-38.
- Oktavian, R.; Amidelsi, V.; Rasmito, A.; Wibawa, G. Vapor Pressure Measurements of Ethanol – Isooctane and 1-Butanol – Isooctane System Using a New Ebulliometer. *Fuel.* 2013, 107, 47-51.
- Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy Fuels.* 1997, 11, 2-29.
- Perry, R. H.; Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed.; Mc Graw-Hill: USA, 1984.
- Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J.P. 2001. The Properties of Gases and Liquids, 5th Ed. Mc-Graw Hill: New York.
- Anugraha, R. P., Wiguno, A., Altway, A., Wibawa, G., Vapor pressures of diethyl carbonate + ethanol binary mixture and diethyl carbonate + ethanol + isooctane/toluene ternary mixtures at temperatures range of 303.15–323.15 K. *Journal of Molecular Liquids.* 2018, 264, 32-37.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135–44.
- Rodríguez, A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J. Isobaric Phase Equilibria of Diethyl Carbonate with Five Alcohols at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2003, 48, 86-91.
- Roh, N.S.; Dunn, B.C.; Eyring, E.M.; Dworzanski, J.; Meuzelaar, H. L. C.; Hu, J.Z. ACS Division of Fuel Chemistry. Preprints, 2002, 47(1):142.
- Ryu, J. Yong. Process for Making Dialkyl Carbonates. US Patent 5,902,984. 1999.
- Schaschke, C. Oxford Dictionary of Chemical Engineering. Oxford University Press: United Kingdom. 2014.
- Semar, D.; Yuliarita, E. Meramu Bensin Ramah Lingkungan dengan Pemanfaatan Butanol. 2011.
- Short, G. D. Fuel Composition; assigned to ICI. 1983, EP Patent 98,691.
- Singh, S. B.; Dhar, A.; Agarwal, A.K. Technical Feasibility Study of Butanol-Gasoline Blends for Powering Medium-Duty Transportation Spark Ignition Engine. *Renewable Energy.* 2015, 76, 706-716.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2001.
- Tomishige, K.; Sakaihorii, T.; Ikeda, Y.; Fujimoto, K. A Novel Method of Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide Catalyzed by Zirconia. *Catal Lett.* 1999, 58(4):225.
- Urano, Y.; Kirishiki, M.; Onda, Y.; Tsuneki, H. US Patent 5430170. 1993.
- Varol Y.; Öner, C.; Öztöp, H. F.; Altun, S. Comparison of Methanol, Ethanol, or n-Butanol Blending with Unleaded Gasoline on Exhaust Emissions of an SI Engine. Taylor & Francis. 2014.
- Wallner, T.; Miers, S. A.; McConnell, S. 2009. 'A comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine'. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power.* Vol. 131/032802, pp 1-9.
- Wibawa, G.; Mustain, A.; Akbarina, M.; Ruslim, R. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol + Glycerol and 2-Propanol + Glycerol at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 2015, 60, 955-959.
- Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127-130, 1964.