

B.4. DISTILASI

Dalam laboratorium analisis, destilasi banyak digunakan untuk

- : - memisahkan campuran larutan
- mengisolasi sejumlah besar zat (metode preparatif)

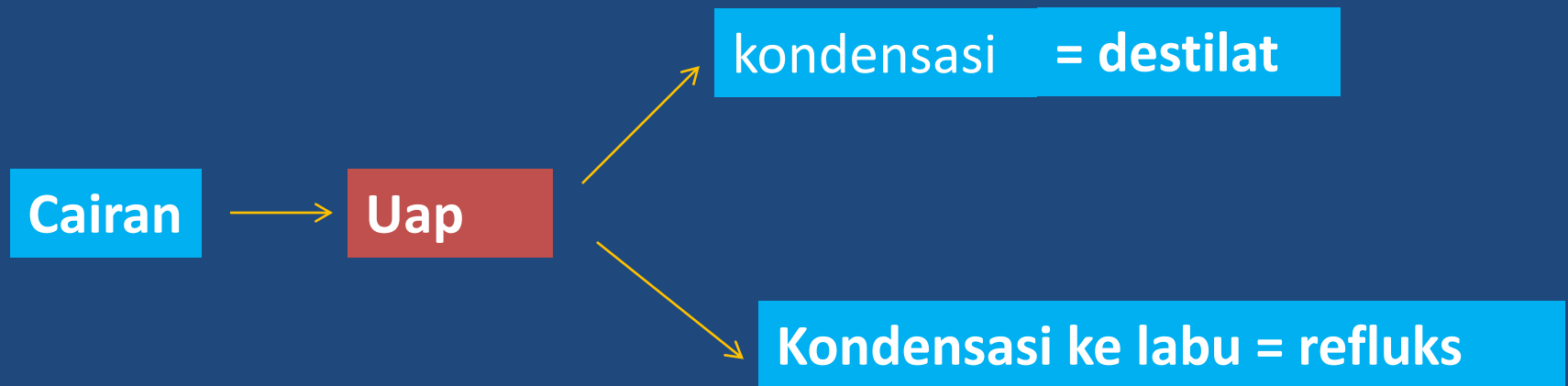
Definisi:

Distilasi atau penyulingan adalah suatu metode pemisahan kimia berdasarkan perbedaan kecepatan atau kemudahan menguap (volatilitas) .

- Dalam penyulingan, campuran zat dididihkan menguap,
→ uap → didinginkan kembali ke dalam bentuk cairan.
Zat yang memiliki titik didih lebih rendah → menguap lebih dulu.
- Metode ini termasuk sebagai unit operasi kimia jenis **perpindahan massa**. Penerapan proses ini didasarkan pada teori bahwa pada suatu larutan, masing-masing komponen akan menguap pada titik didihnya.
- Model ideal distilasi didasarkan pada Hukum Raoult dan Hukum Dalton.

Distilasi → pendekatan : “*mass balanced*” dalam kolom,
asumsi :

- kondisi refluks total = uap balik lagi kedalam labu.
- refluks sebagian → sebagian jadi destilat.



Reflux ratio :

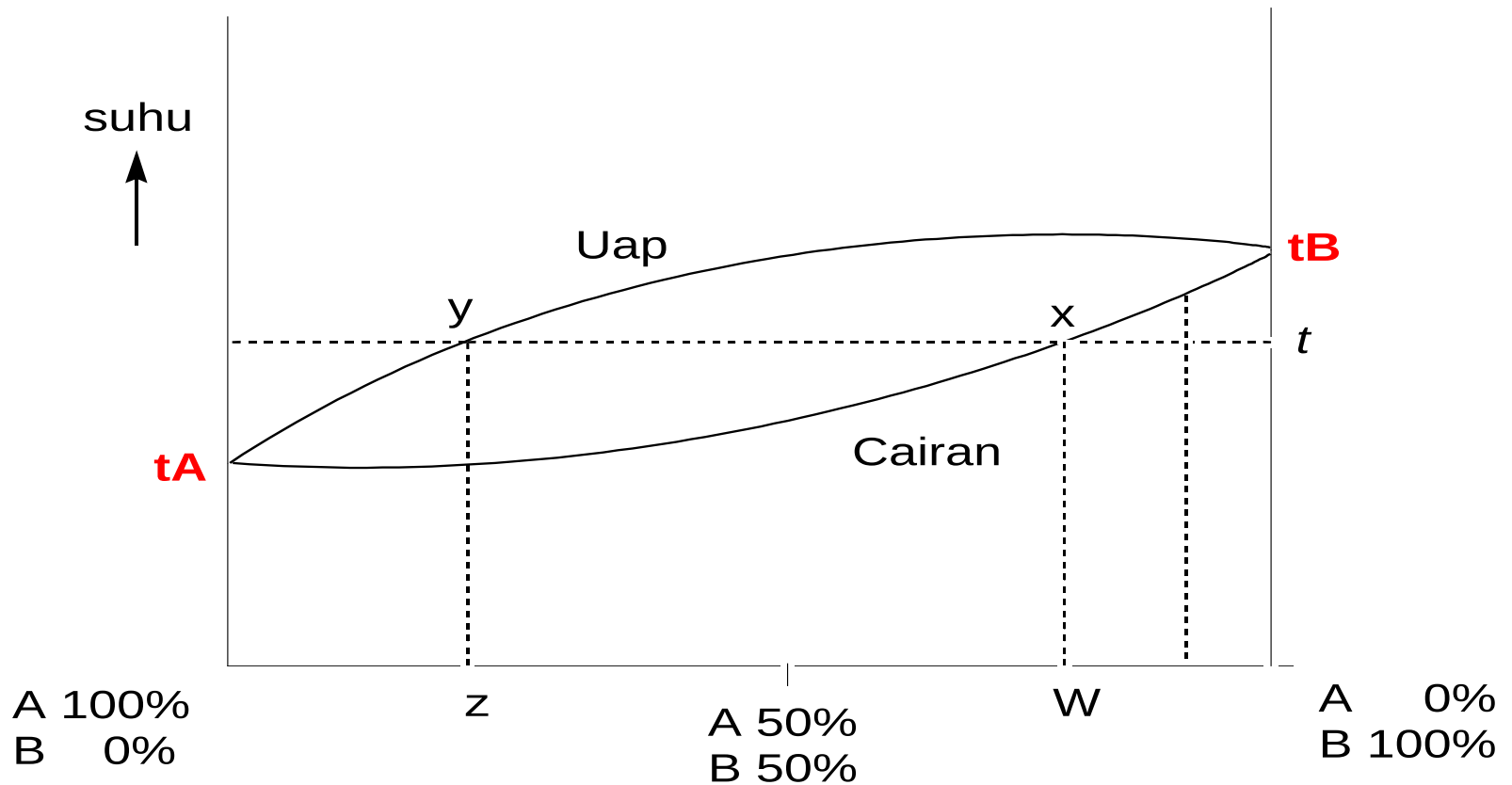
adalah perbandingan jumlah mol refluks terhadap
jumlah mol destilat

$$\text{Reflux ratio} : \frac{N_r}{N_d}$$

Selama proses destilasi jumlah uap meningkat, cairan kondensasi menurun sampai terjadi kesetimbangan di dalam kolom → proses ini disebut : ***Rectification***.

Rectification tergantung pada luas permukaan kontak uap dengan cairan.

- Laju uap melalui kolom = ***Through Put*** (Tr)
- Jumlah sesungguhnya sampel dalam kolom (sebagai uap dan refluk) disebut : ***Hold up***
- *Hold up* harus kurang dari 10 % total volume sampel
- Bila Tr sangat tinggi mencapai *hold up* artinya uap langsung keluar → kolom tidak efektif



Gambar: Diagram Fasa dari uap cairan untuk sistem 2 komponen

Kurva atas (komposisi uap)

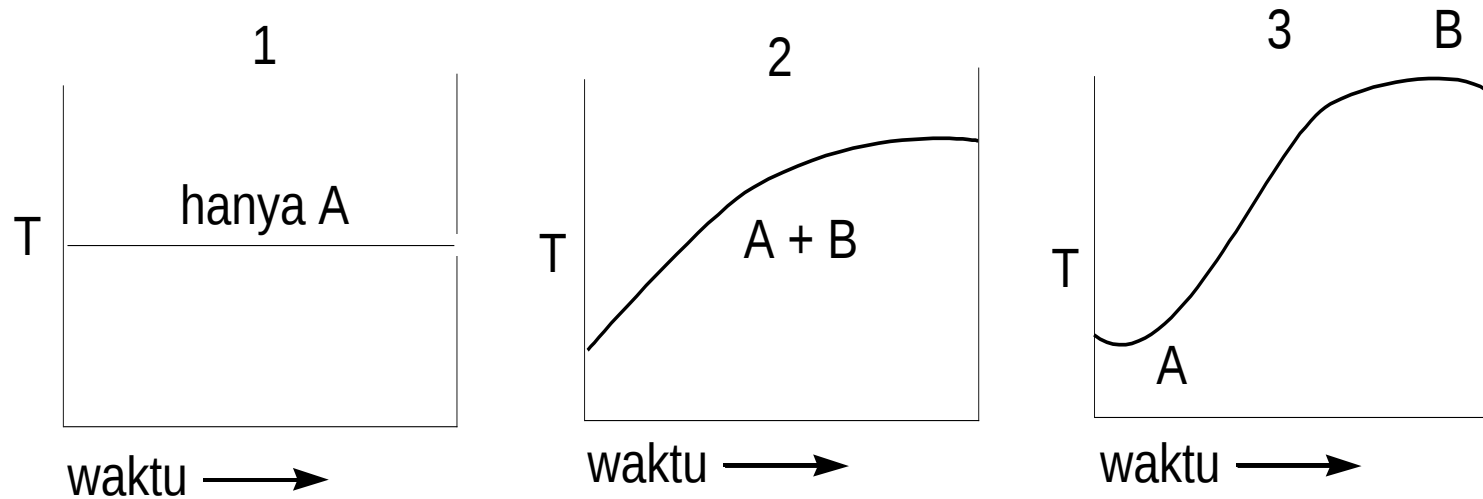
Kurva bawah (komposisi cairan)

Garis horizontal (T °C konstant)

titik X ----- W (cairan)

titik Y ----- Z (uap)

t_A : Zat murni A; t_B : zat murni B

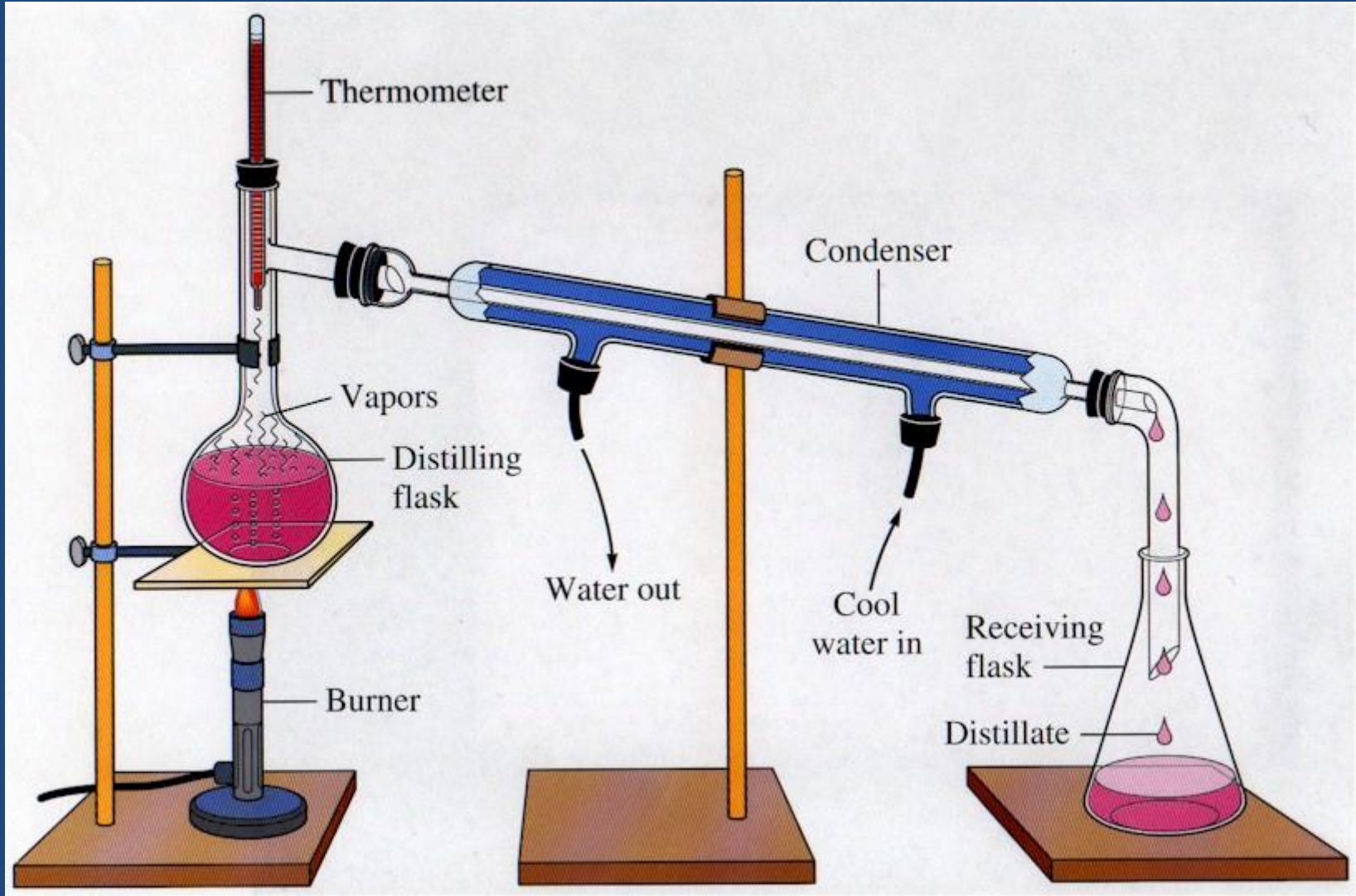


1. Komponen yang relatif murni
2. Campuran dua komponen (A & B) yang mempunyai titik didih hampir sama
3. Campuran dua komponen (A & B) yang mempunyai titik didih berbeda jauh

Distilasi Sederhana

- Pada distilasi sederhana, dasar pemisahannya adalah perbedaan titik didih yang jauh atau dengan salah satu komponen bersifat volatil.
- Jika campuran dipanaskan maka komponen yang titik didihnya lebih rendah akan menguap lebih dulu.
- Selain perbedaan titik didih, juga perbedaan kevolatilan.
- Distilasi ini dilakukan pada tekanan atmosfer.
- Aplikasi distilasi sederhana digunakan untuk memisahkan campuran air dan alkohol.

- **Peralatan :**



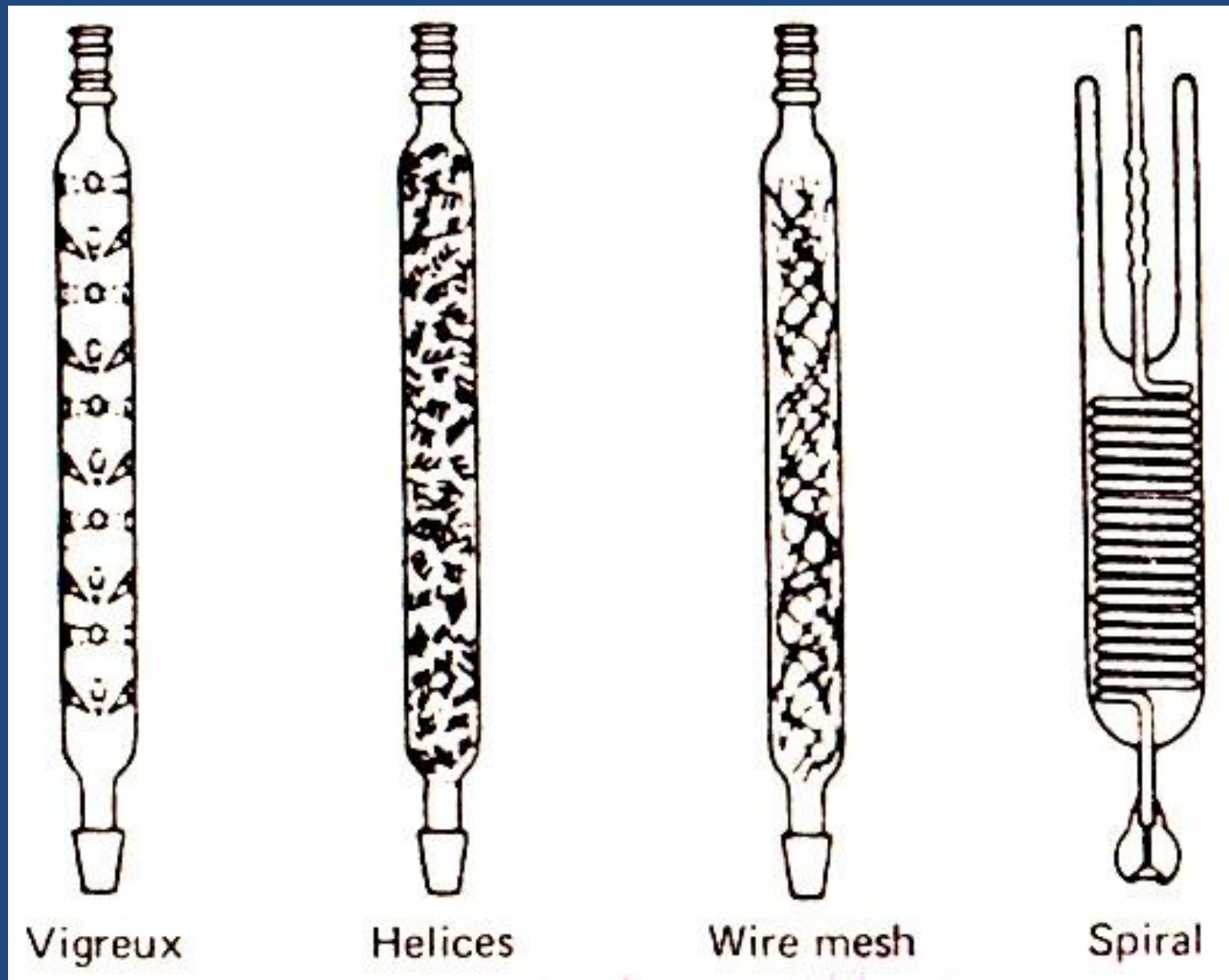
Gambar 3: Alat destilasi sederhana

Distilasi Fraksionisasi

- Fungsi distilasi fraksionasi adalah memisahkan komponen-komponen cair, dua atau lebih, dari suatu larutan berdasarkan perbedaan titik didihnya.
- Distilasi ini juga dapat digunakan untuk campuran dengan perbedaan titik didih kurang dari 20°C dan bekerja pada tekanan atmosfer atau dengan tekanan rendah.
- Aplikasi dari distilasi jenis ini digunakan pada industri minyak mentah, untuk memisahkan komponen-komponen dalam minyak mentah

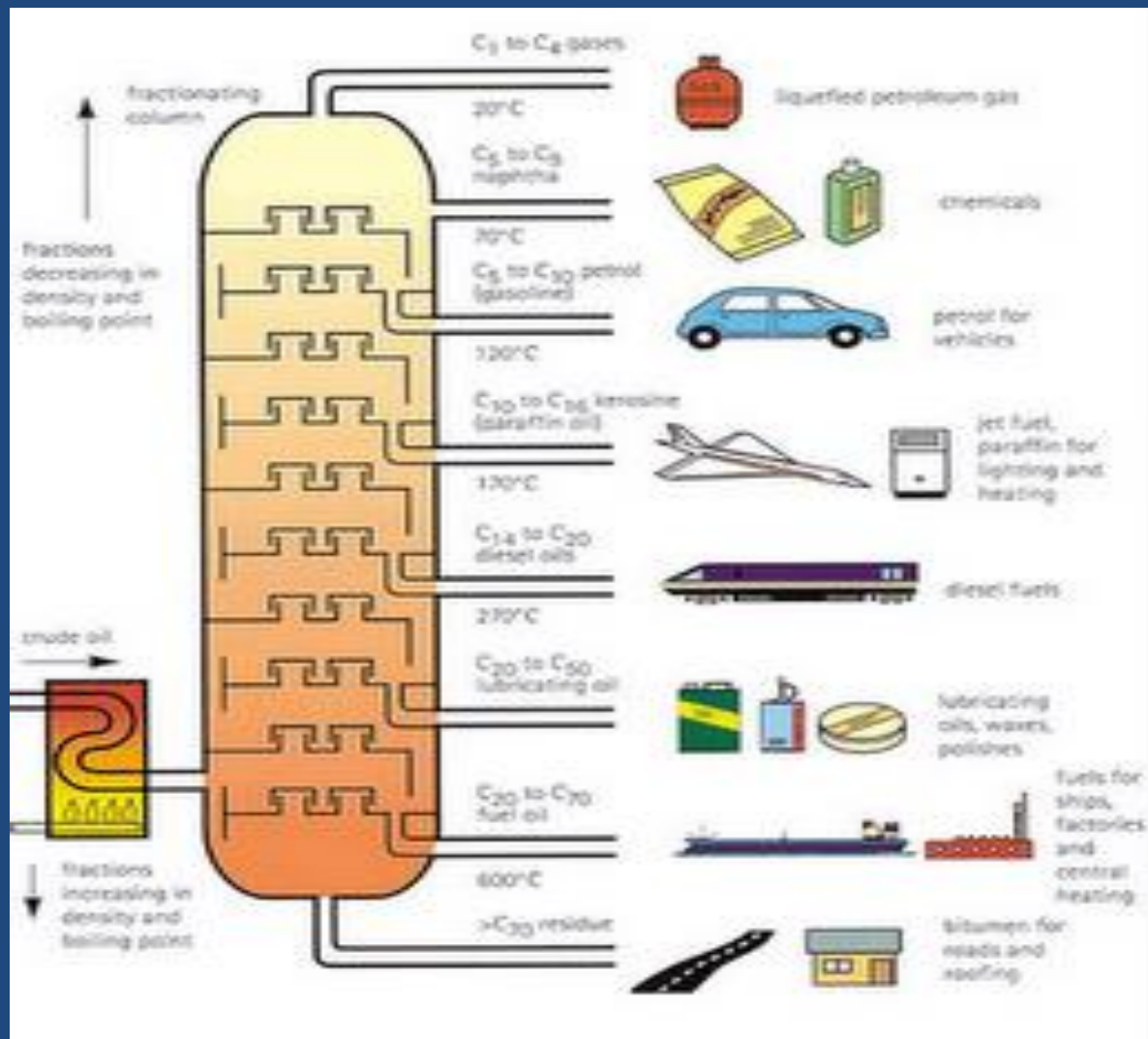
- **KOLOM FRAKSINASI :**

Kolom fraksinasi diharapkan meningkatkan luas permukaan → terkait dengan efisiensi pemisahan
Bila luas permukaan meningkat → efisiensi kolom meningkat.



Gambar 2: macam-macam kolom fraksinasi untuk destilasi

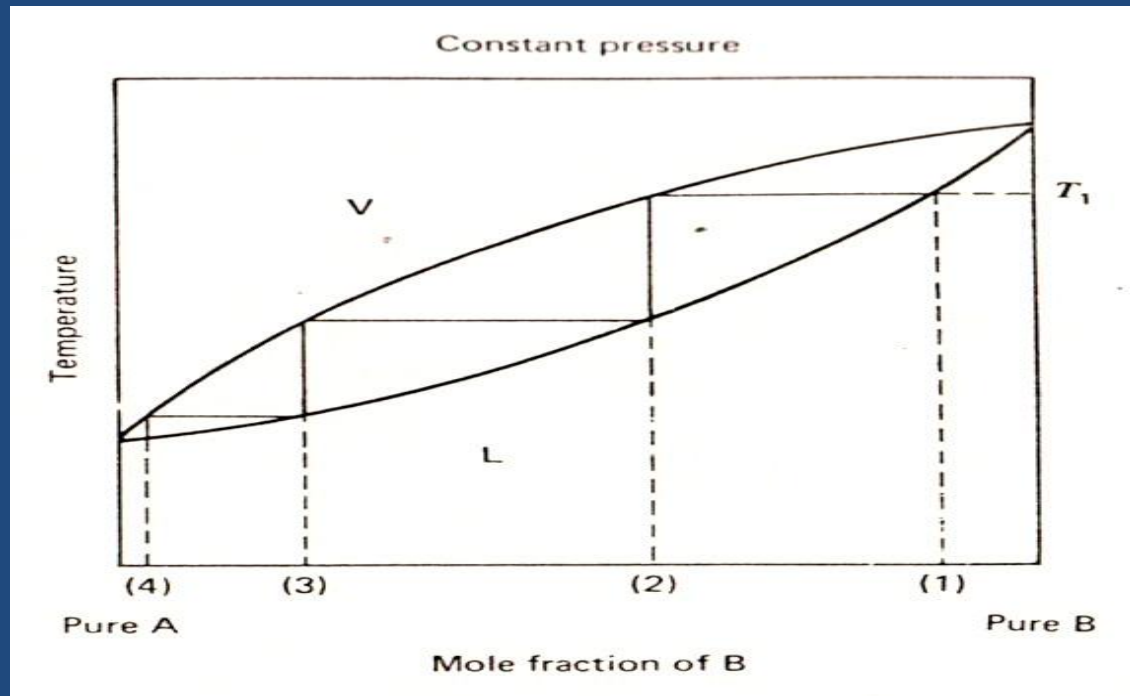
Contoh : Destilasi fraksionasi pada penyulingan minyak bumi.



TEORI DASAR

- **Plat Teoritis**

- Setiap plat/ step sesuai dengan satu tahapan penguapan dan kodensasi.
- Hal ini dapat dijelaskan pada gambar diagram fase komposisi-suhu .



Gambar . Diagram fase komposisi – suhu

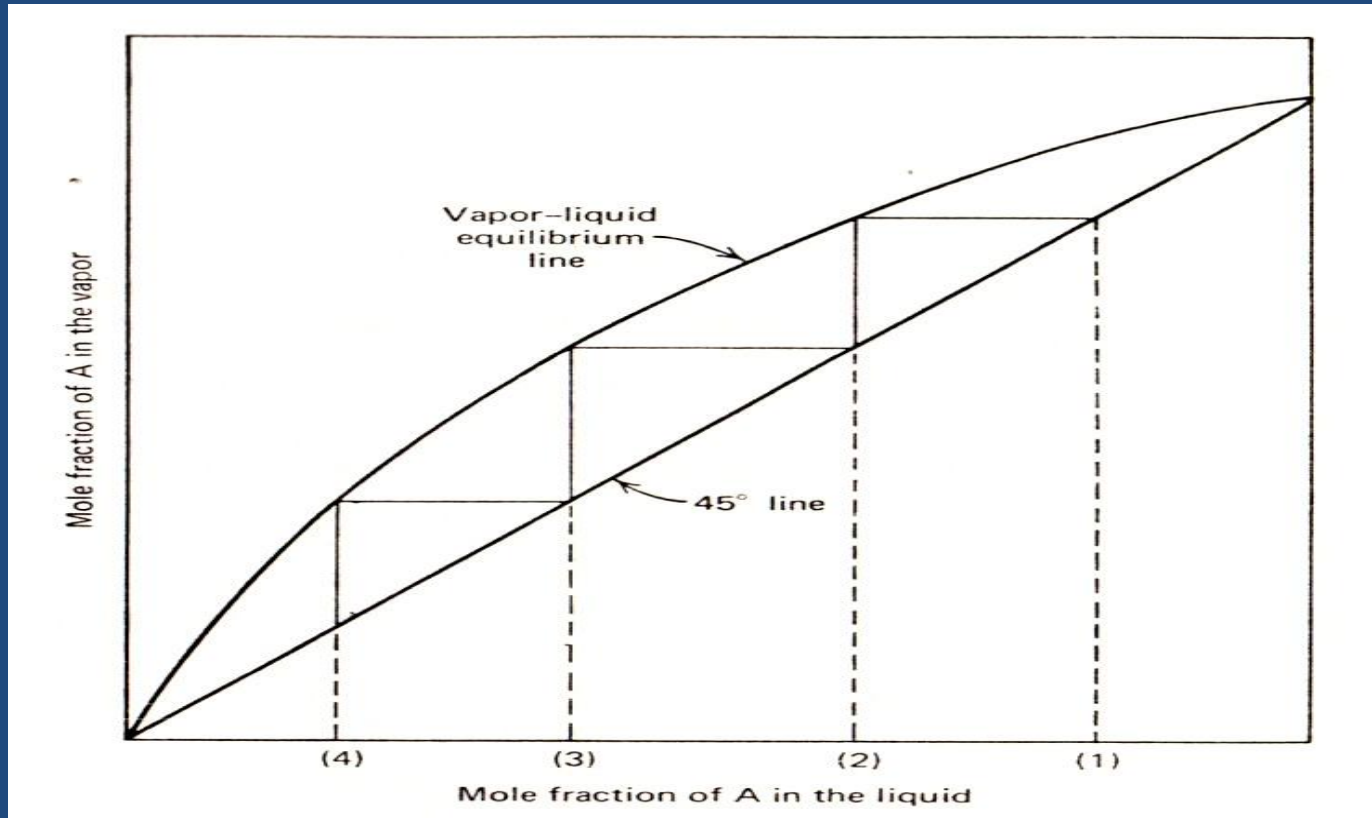
Jika kita mulai dengan campuran A dan B pada komposisi 1 dan dipanaskan, mendidih pada suhu didih T_1 . Uap yang dihasilkan memiliki komposisi yang merupakan perpotongan kurva komposisi uap dan T_1 isotherm, yaitu komposisi 2.

Jika uap ini didinginkan, dihasilkan cairan dengan komposisi yang sama, sebagai yang ditunjukkan oleh garis jatuh ke sumbu-X.

- Campuran A & B komposisi (1) , dipanaskan T_1
 komposisi uap $\rightarrow$ kondensasi : komposisi cair (2)
 Cairan (1) $\rightarrow$ cairan (2)
 distilasi
 Cairan $\rightarrow$ uap $\rightarrow$ Cairan (1 plat)
- Kalau proses berlangsung terus maka fraksi A makin lama makin besar.
- Secara teoritis 2 plat menghasilkan komposisi distilat 3 dan 3 plat $\rightarrow$ komposisi distilat 4

Kenyataannya plat tidak seefisien teori. Jadi gambaran sebuah kolom adalah plat-plat terpisah (kesetimbangan cairan – uap) $\rightarrow$ **KONSEP PLAT TEORITIS.**

- Dalam praktek yang terlihat seperti pada Gambar berikut A lebih mudah menguap dari B.



Gambar : Diagram komposisi untuk menetapkan jumlah plat teori, A lebih mudah menguap pada campuran biner, 3 plat teoritis dibutuhkan untuk merubah komposisi 1 menjadi komposisi 4.

- Pada 45° C komposisi uap = komposisi cairan. Prosedur menghitung jumlah plat sama seperti sebelumnya dimulai dari komposisi sampel dan proses untuk menghasilkan komposisi akhir yang diinginkan.
- Distilasi cairan komposisi (1) → komposisi (3) berarti membutuhkan 2 plat teoritis .
- Jumlah plat teoritis dinyatakan dengan simbol n (pada destilasi dan kromatografi)

- Ukuran efisiensi kolom panjang plat teoritis = *HETP*
(*The Height Equivalent to a Theoretical Plate*) → H

$$H = \frac{L}{n}$$

L = panjang kolom
n = jumlah plat teoritis

H tidak bergantung pada L, kalau L bertambah berarti n bertambah ; H = tetap

- Secara eksperimental jumlah plat teoritis biasanya diukur dengan distilasi campuran biner dan membandingkan hasilnya dengan diagram fase, misalnya yang sering digunakan campuran n-heptan dengan metilsikloheksan atau campuran benzen-toluen

Nilai H dipengaruhi oleh kondisi percobaan (*operating condition*)
:

$$H = \frac{11}{48} + \frac{Tr s^2}{D} + \frac{D}{Tr}$$

H dipengaruhi oleh suhu (Tr)

D = Koefisien Distribusi (konstan)

s = jari-jari kolom

Tr = Throughput (laju uap melalui kolom)

Bila $H < \rightarrow$ efisiensi $>$

kaitan dengan Tr dan s kecil (D/Tr diabaikan)

Bila distilasi cepat $\rightarrow$ suhu tinggi $\rightarrow$ efisiensi berkurang

- **Volatilitas Relativ (*Relative Volatility*)**

Volatilitas :

adalah perbandingan fraksi mol uap terhadap fraksi mol cairan.

Misalnya : untuk komponen A

$$\text{Volatilitas} = \frac{(X_A)_{\text{uap}}}{(X_A)_{\text{cairan}}}$$

atau dengan menggunakan tekanan uap parsial

$$\text{Volatilitas} = \frac{p_A}{(X_A)_{\text{Cairan}}}$$

- **Volatilitas relatif :**

Dengan menggunakan dua persamaan diatas kita dapat volatilitas relatif untuk campuran biner A dan B sebagai :

$$\begin{aligned}\text{Volatilitas relatif} &= \frac{\text{Volatilitas A}}{\text{Volatilitas B}} \\ &= \frac{(X_A)_{\text{uap}} \cdot (X_B)_{\text{cairan}}}{(X_A)_{\text{cairan}} \cdot (X_B)_{\text{uap}}} = \frac{p_A (X_B)_{\text{cairan}}}{p_B (X_A)_{\text{cairan}}}\end{aligned}$$

Berdasarkan hukum Raoult

$$p_A = (X_A)_{\text{cairan}} \cdot p_A^{\circ}$$

$$\text{volatilitas relatif} = \frac{p_A^{\circ}}{p_B^{\circ}} = \alpha \quad ; \alpha = \text{separation factor}$$

- Campuran biner

$$(X_A)_{\text{uap}} + (X_B)_{\text{uap}} = 1$$

$$(X_A)_{\text{cairan}} + (X_B)_{\text{cairan}} = 1$$

Jadi :

$$\frac{(X_A)_{\text{uap}}}{1 - (X_A)_{\text{uap}}} = \frac{(X_A)_{\text{cairan}}}{1 - (X_A)_{\text{cairan}}} \rightarrow \text{A lebih mudah menguap}$$

$$\rightarrow \alpha > 1$$

$$\frac{p_A^o}{p_B^o} = \alpha > 1$$

Distilasi fraksionasi

n plat →

$$\frac{(X_A)_{\text{uap}}}{1 - (X_A)_{\text{uap}}} = \alpha^{n+1} \frac{(X_A)_{\text{cairan}}}{1 - (X_A)_{\text{cairan}}}$$

Persamaan Fenske : menggambarkan distilasi dengan refluks total

- **Distilasi dengan refluks sebagian**

Dalam penentuan jumlah plat teoritis sebelumnya diasumsikan bahwa proses distilasi merupakan refluks total.

- Jelas ini tidak praktis karena tidak ada manfaatnya bila tidak ada distilat yang dihasilkan. Namun secara teoritis hal bermanfaat dari sudut teoritis.
- Refluks sebagian :

1. Metode grafik Mc Cabe & Thiele

Dasar : persamaan garis operasi Lewis , untuk distilasi yang kontinyu dengan asumsi komposisi pada setiap titik kolom fraksionasi konstan.

2. Persamaan Rayleigh :

Untuk menentukan komposisi cairan dalam labu distilasi.

- **TEKNIK KHUSUS**

1. *Azeotropic Distillation*; Distilasi azeotop
2. *Extractive Distillation* ;Distilasi ekstraktif
3. *Vacuum Distillation* ; Distilasi vakum
4. *Steam Distillation* ;Distilasi uap

1. Distilasi Azeotrop

Beberapa sistem (biner tidak ideal) pada saat distilasi fraksional hanya dpt menghasilkan satu komponen murni saja; sedang sisanya bercampur dgn titik didih tetap. Titik didih yg dapat terbentuk disebut: titik didih azeotrop.

Campuran azeotrop : campuran zat cair yg komposisi fase uapnya = fase cairnya.

Campuran yang terbentuk menunjukkan penyimpangan terhadap hukum Raoult :

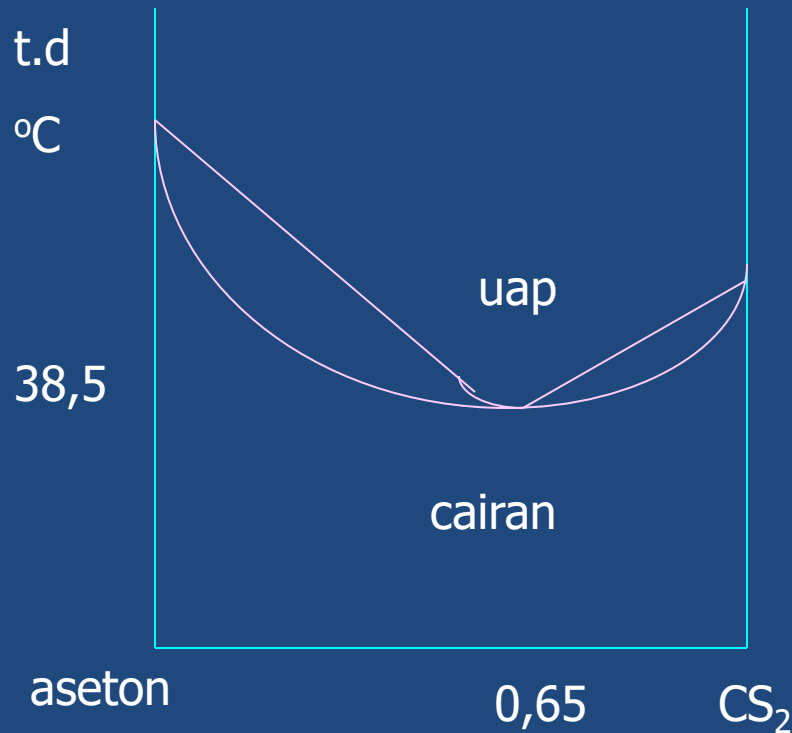
1. Campuran yg menunjukkan penyimpangan negatif besar dari hukum Raoult akan memiliki azeotrop didih maksimum.

contoh : sistem $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, maks t.d terjadi pada $108,8^\circ\text{C}$ tek 1 atm utk komposisi 20,22% HCl (b/b)

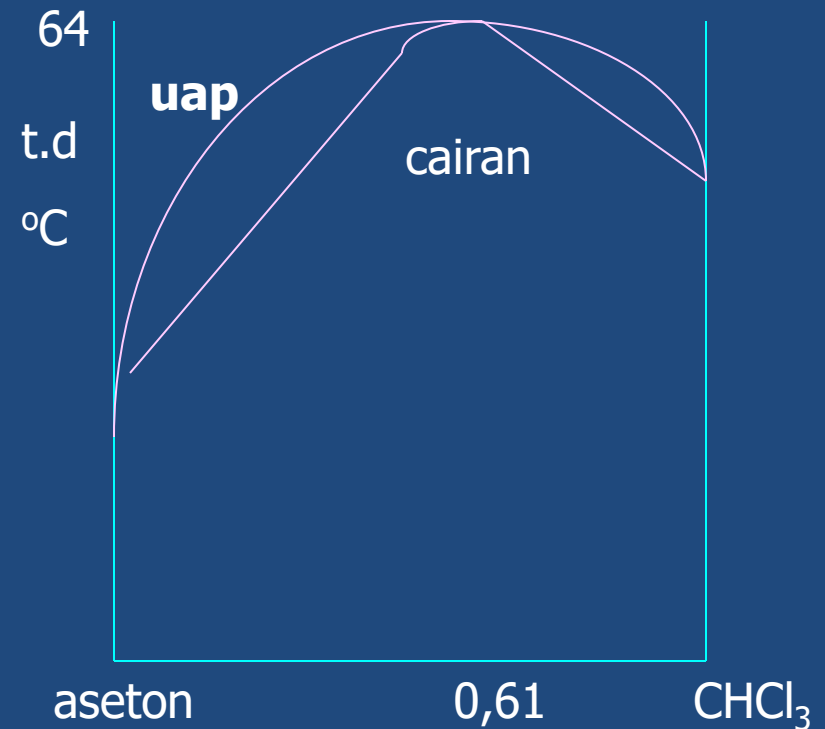
2. Campuran yg menunjukkan penyimpangan positif besar dari hukum Raoult akan memiliki azeotrop didih minimum

contoh :

sistem $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}$, t.d normal $78,17^\circ\text{C}$ dg komposisi 4% H_2O (b/b)



Plot t.d vs komposisi-t.d minimum azeotrop



Plot t.d vs komposisi-t.d maksimum azeotrop

Jika dididihkan, larutan cair dg komposisi sama dg salah satu maksimum atau minimum menghasilkan uap dg komposisi yg sama. Penyulingan bertingkat thd larutan tak ideal yg menunjukkan azeotropisme menghasilkan satu komponen murni dan azeotrop.

Contoh lain: etanol dan air

Fenomena pembentukan campuran azeotrop ini dapat digunakan sebagai suatu keuntungan, contoh klasik adalah pemisahan etanol dan air yang menghasilkan campuran 95% etanol dengan titik didih 78°C karena pembentukan azeotrop.

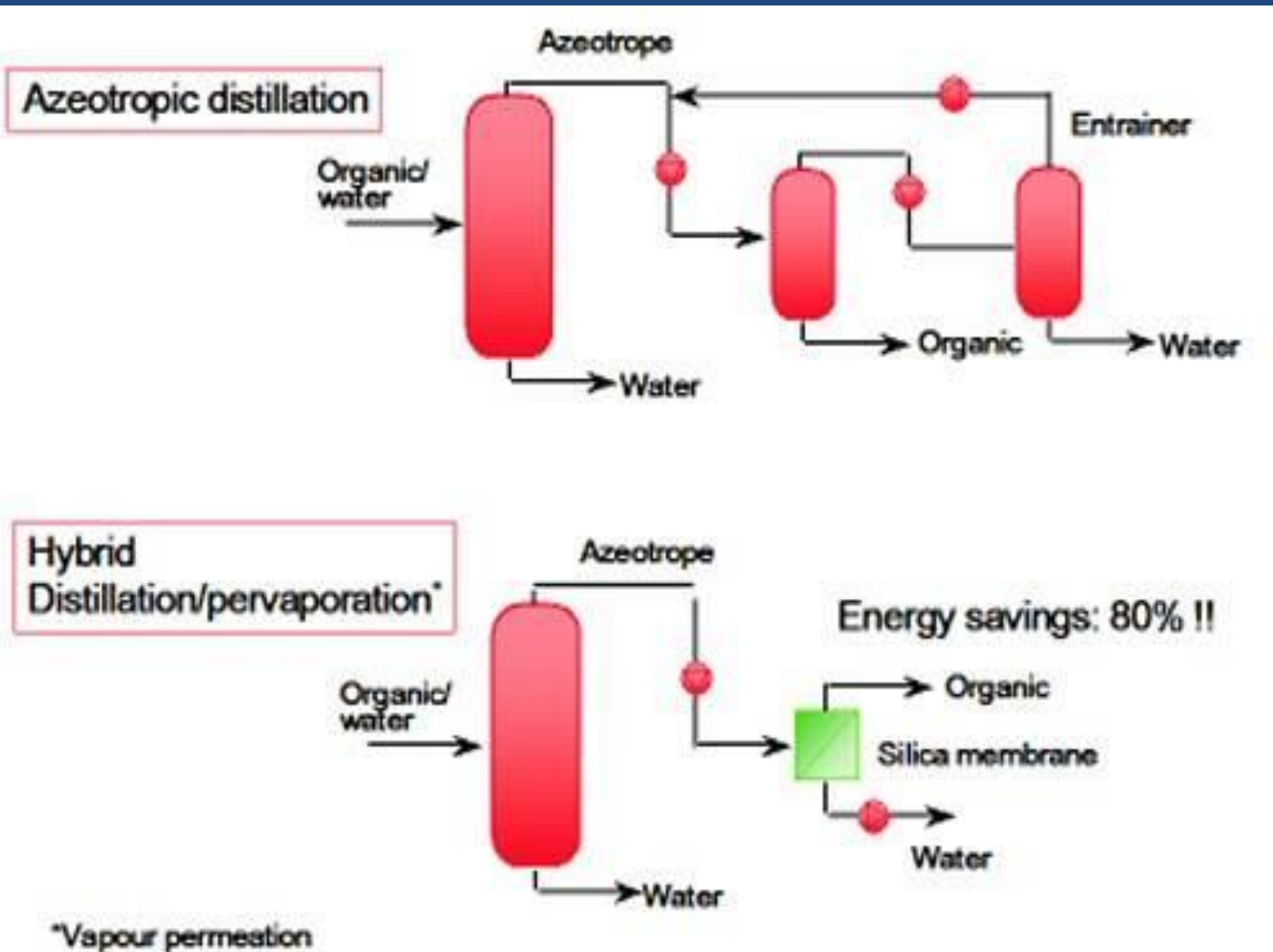
Untuk memperoleh 5% air ditambahkan **komponen ketiga** misalnya benzen yang disebut : **entrainer** , yang akan membentuk azeotrop dengan titik didih lebih rendah 65°C yang terdiri dari : 74% benzen, 18,5% etanol dan 7,5% air .

Dengan kelebihan benzen semua air dapat dihilangkan , maka kelebihan benzen di destilasi pada 68°C .

Beberapa Entrainers lain : aseton , metanol, etanol, asam asetat, dan etilen glikol eter.

Persyaratan entrainer :

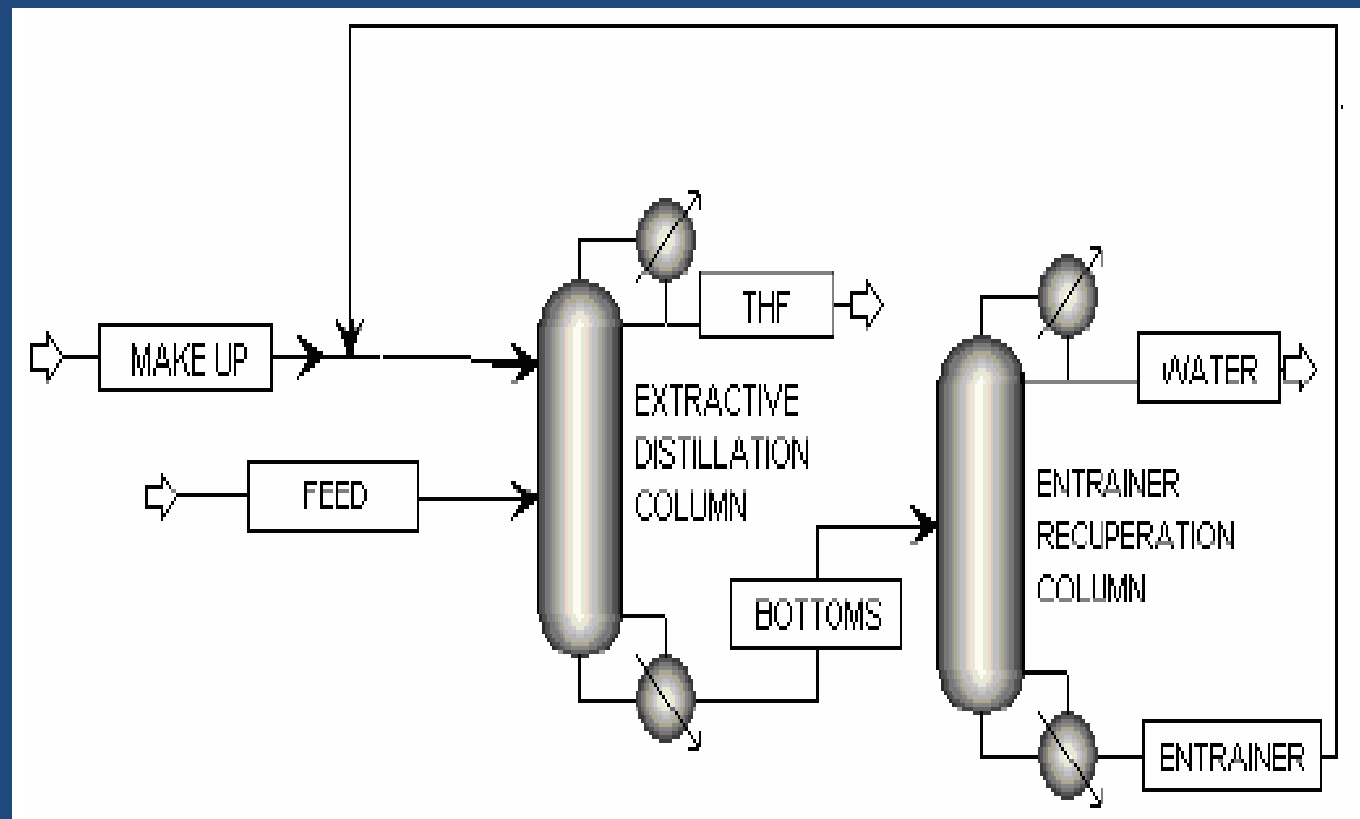
- titik didih $< 30^{\circ}\text{C}$ dari sampel,
- larut dalam air dan tidak larut dalam hidrokarbon,
- larut dalam hidrokarbon pada suhu destilasi, -
- murni dan murah,
- tidak bereaksi dengan sampel.



Gambar: skema peralatan distilasi azeotop

2. Destilasi ekstraktif

- Metode ini adalah gabungan dari metode destilasi dan metode ekstraksi
- Destilasi ekstraktif mirip dengan destilasi azeotrop .
- Entrainer ditambahkan untuk merubah α pada titik didih campuran. Namun dalam hal ini entrainer yang ditambahkan yang bersifat non volatil dan tidak berinteraksi dengan salah satu komponen campuran. (mirip dengan *GLC*).
- Destilasi ekstraktif tidak banyak digunakan di laboratorium.



GAMBAR ALAT : DESTILASI EKSTRAKTIV

3. Destilasi vakum

Dengan menurunkan tekanan dibawah tekanan atmosfer, dapat menurunkan titik didih sampel.

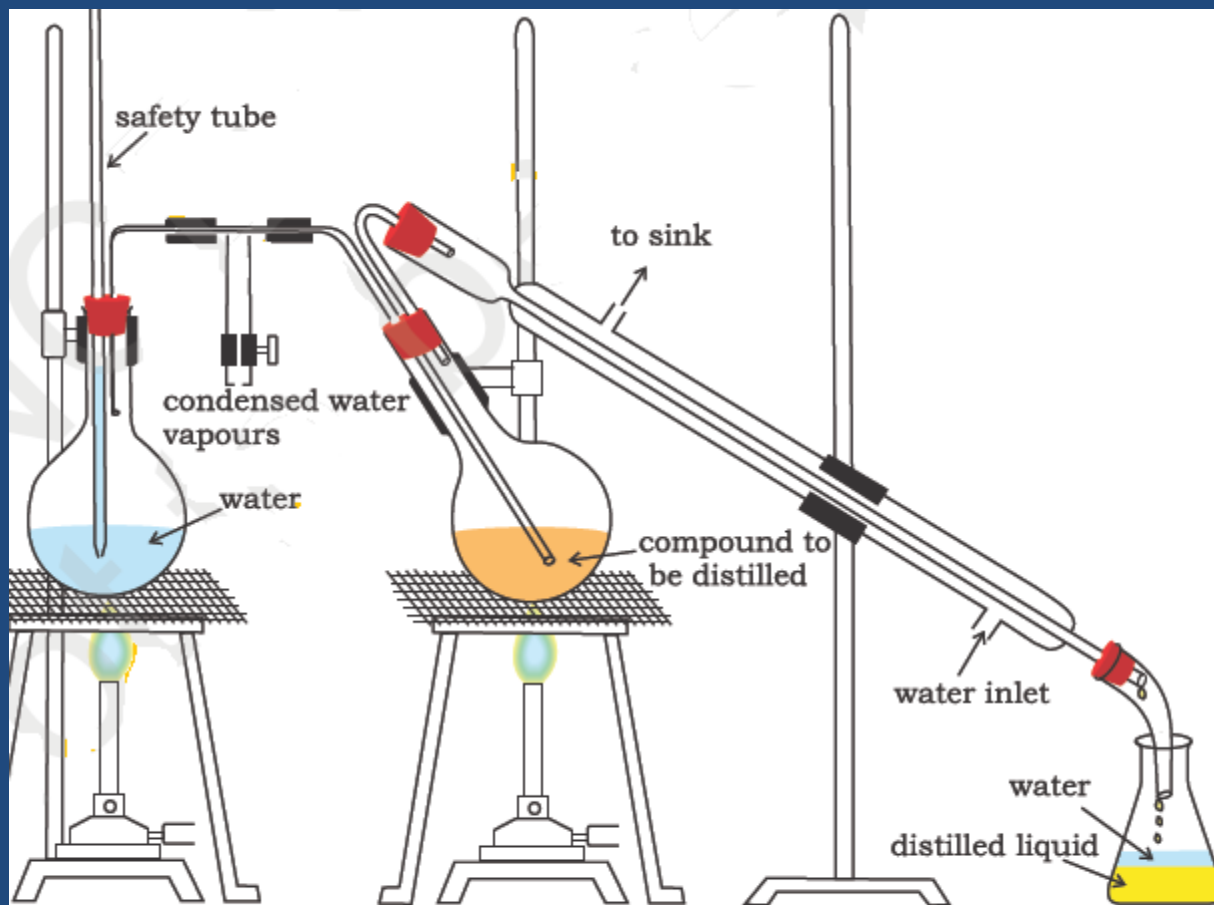
Destilasi vakum berguna untuk kasus-kasus tertentu dimana dekomposisi dapat terjadi pada titik didih normal atau dimana suhu tinggi sulit dicapai. Selain itu volatilitas relatif juga meningkat pada tekanan rendah.

Kekurangan destilasi vakum : laju uap melalui kolom berkurang , menyebabkan kolom banjir secara umum variabel –variabel sulit diatur. Pada tekanan sangat rendah terjadi destilasi molekuler → fenomena berbeda.

- **4. Distilasi uap**

Prinsip pemisahan

mengeskraksi senyawa / kandungan yang mudah menguap (minyak atsiri) dengan uap air berdasarkan peristiwa tekanan parsial senyawa / kandungan menguap dengan fase uap air dari ketel secara kontinu sampai sempurna dan diakhiri dengan kondensasi fase uap campuran (senyawa kandungan menguap ikut terdistilasi) menjadi distilat air bersama senyawa kandungan yg memisah sempurna atau memisah sebagian.



Steam distillation. Steam volatile component volatilizes, the vapours condense in the condenser and the liquid collects in conical flask.

Aplikasi:

Distilasi uap dilakukan untuk memisahkan komponen campuran pada suhu lebih rendah dari titik didih normal komponen-komponennya.

Dengan cara ini pernisahan dapat berlangsung tanpa merusak komponen-komponen yang hendak dipisahkan. Cara ini dapat dipilih jika komponen-komponen yang dipisahkan sensitif terhadap panas dan harus dijaga.

Dalam model distilasi uap ini suhu dari komponen yang dipisahkan dapat diturunkan dengan cara menguapkannya kepada uap pembawa (*carrier*), biasanya uap pelarut.

Jika pelarutnya air maka uap pelarut adalah uap air. Uap pelarut ini akan membawa serta komponen