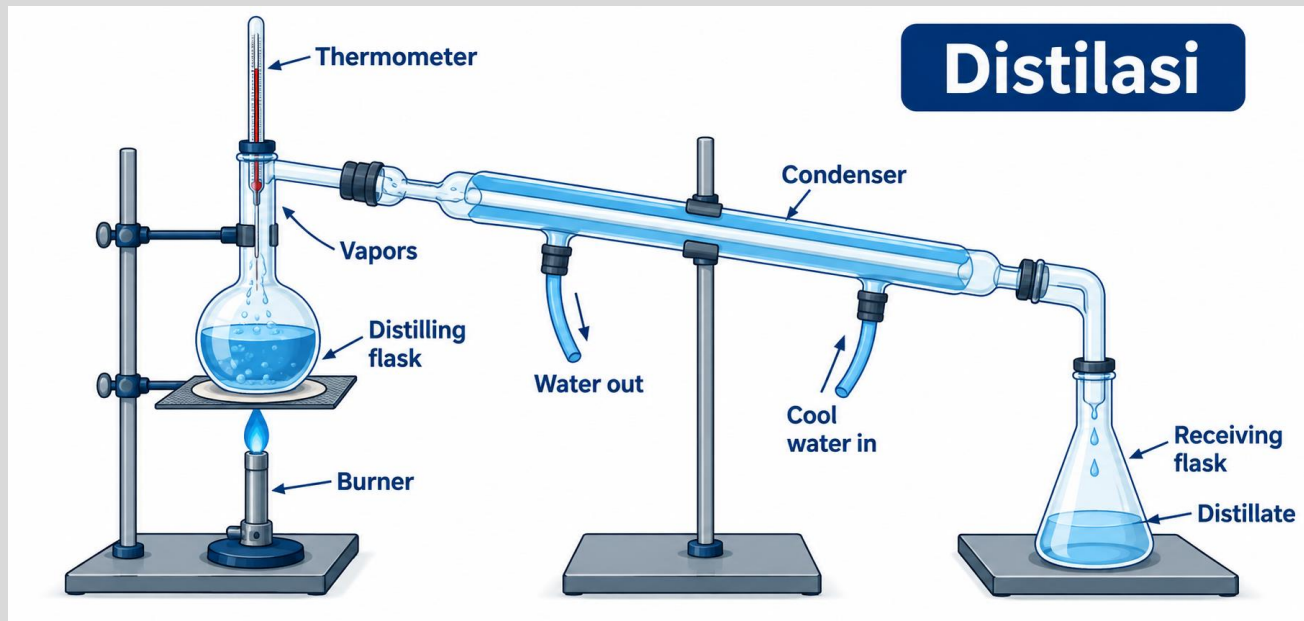


B.4. DESTILASI

Petemuan ke 4





Destilasi :

Dalam laboratorium analisis, destilasi banyak digunakan untuk

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

Definisi:

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

Atau Destilasi adalah suatu metode pemisahan campuran yang didasarkan pada perbedaan tingkat volatilitas (kemudahan suatu zat untuk menguap) pada suhu dan tekanan tertentu

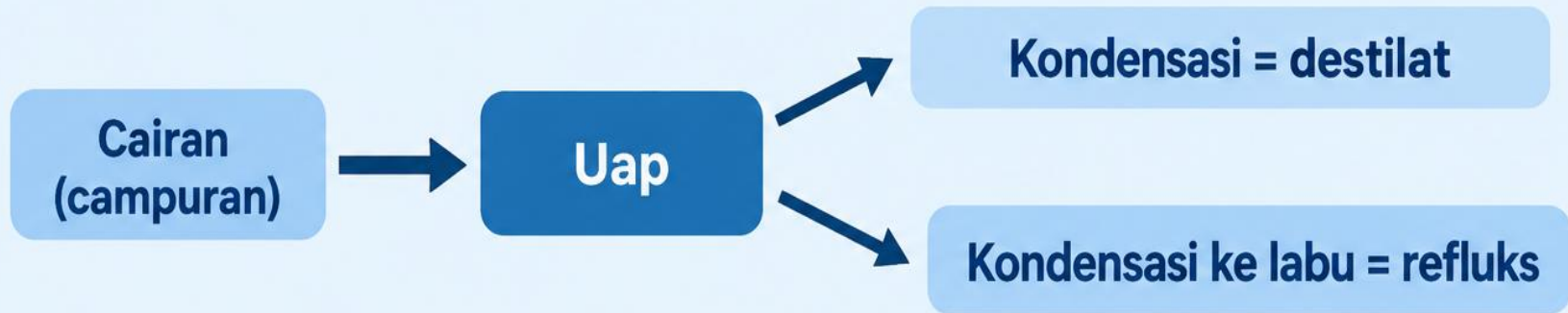


- Dalam penyulingan, campuran zat dididihkan menguap, → uap → didinginkan kembali ke dalam bentuk cairan. Zat yang memiliki titik didih lebih rendah → menguap lebih dulu.
- Metode ini termasuk sebagai unit operasi kimia jenis **perpindahan massa**. Penerapan proses ini didasarkan pada teori bahwa pada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

Destilasi

Pendekatan “*mass balanced*” dalam kolom, dengan asumsi :

- 1 Kondisi refluks total = uap balik lagi ke dalam labu.
- 2 Refluks sebagian → sebagian uap menjadi destilat.



Reflux ratio

Reflux ratio adalah **perbandingan jumlah mol refluks terhadap jumlah mol destilat.**

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

N_r = jumlah mol refluks

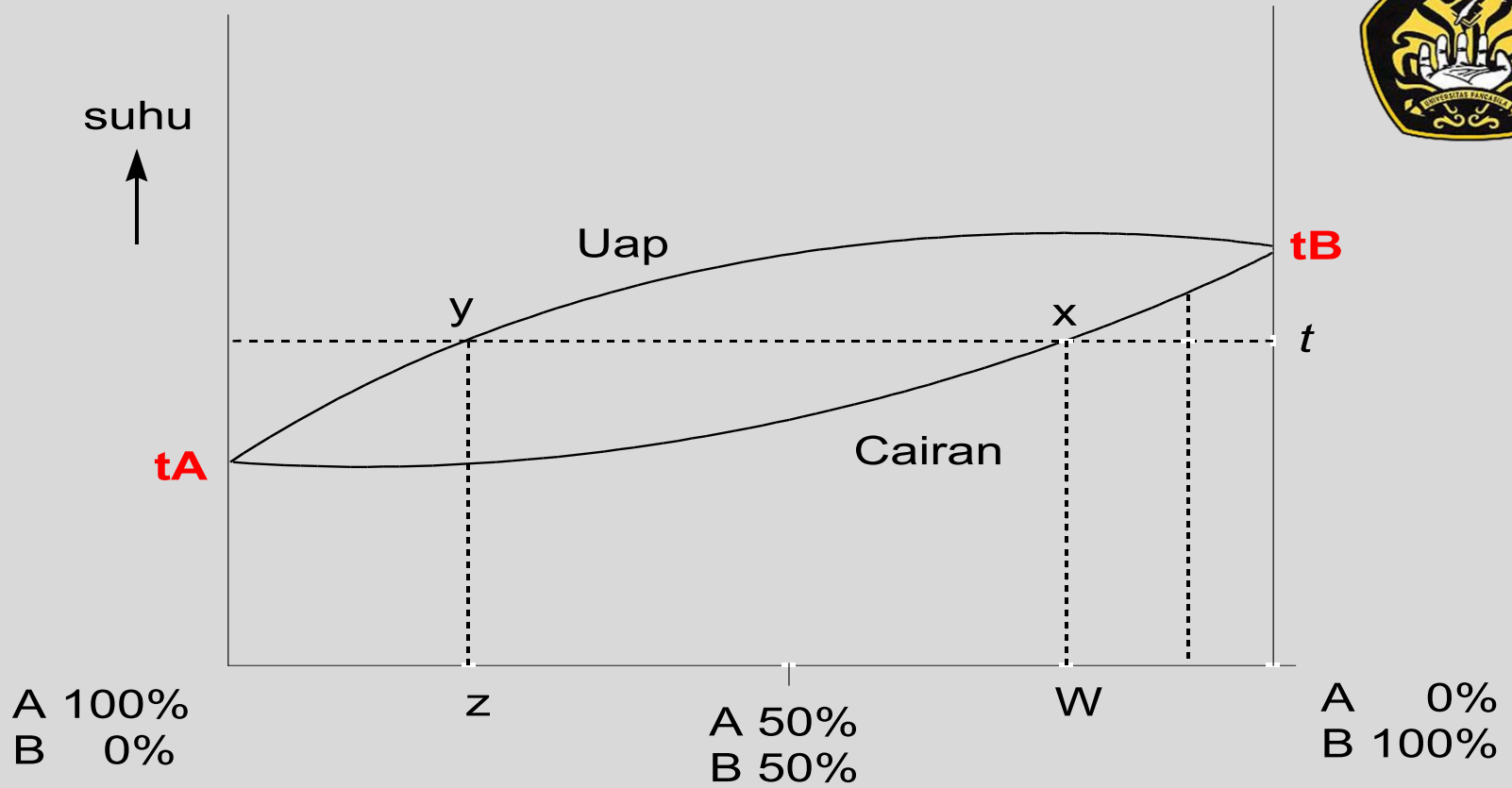
N_d = jumlah mol destilat



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)

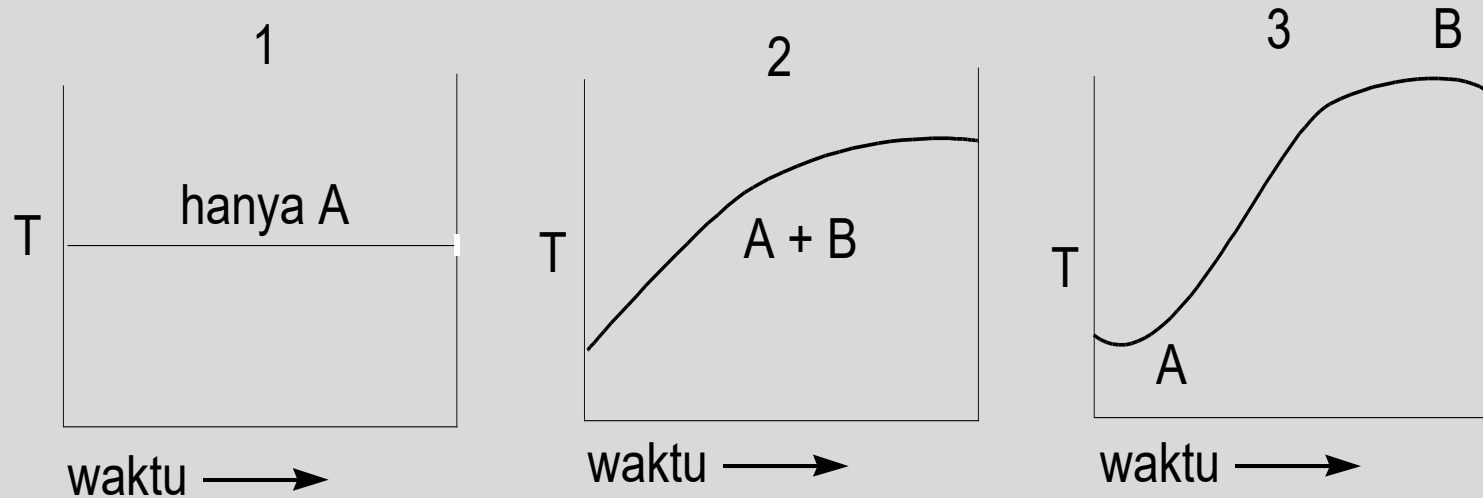
Kurva bawah (komposisi cairan)

Garis horizontal (T °C konstant)

titik X ----- W (cairan)

titik Y ----- Z (uap)

t_A : Zat murni A; t_B : zat murni B



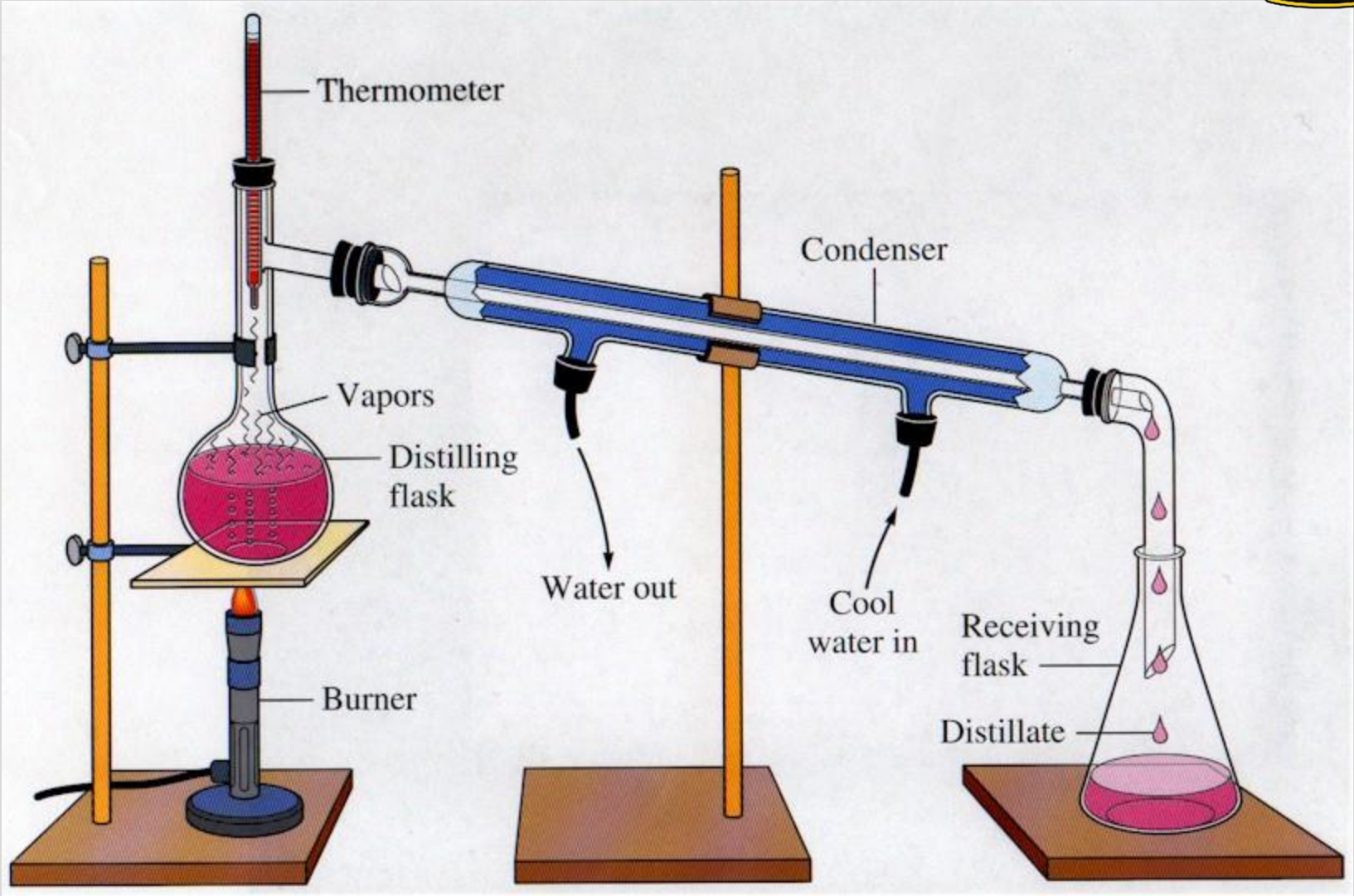
1. Komponen yang relatif murni
2. Campuran dua komponen (A & B) yang mempunyai titik didih hampir sama
3. Campuran dua komponen (A & B) yang mempunyai titik didih berbeda jauh



1. Destilasi Sederhana

- Pada destilasi 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.
- Destilasi ini dilakukan pada tekanan atmosfer.
- Aplikasi destilasi sederhana digunakan untuk memisahkan campuran air dan alkohol.

- Peralatan :



Gambar 3: Alat destilasi sederhana



2. Destilasi Fraksionisasi

- Fungsi destilasi fraksionasi adalah memisahkan komponen-komponen cair, dua atau lebih, dari suatu larutan berdasarkan perbedaan titik didihnya.
- Destilasi 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 destilasi 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.



Vigreux



Helices



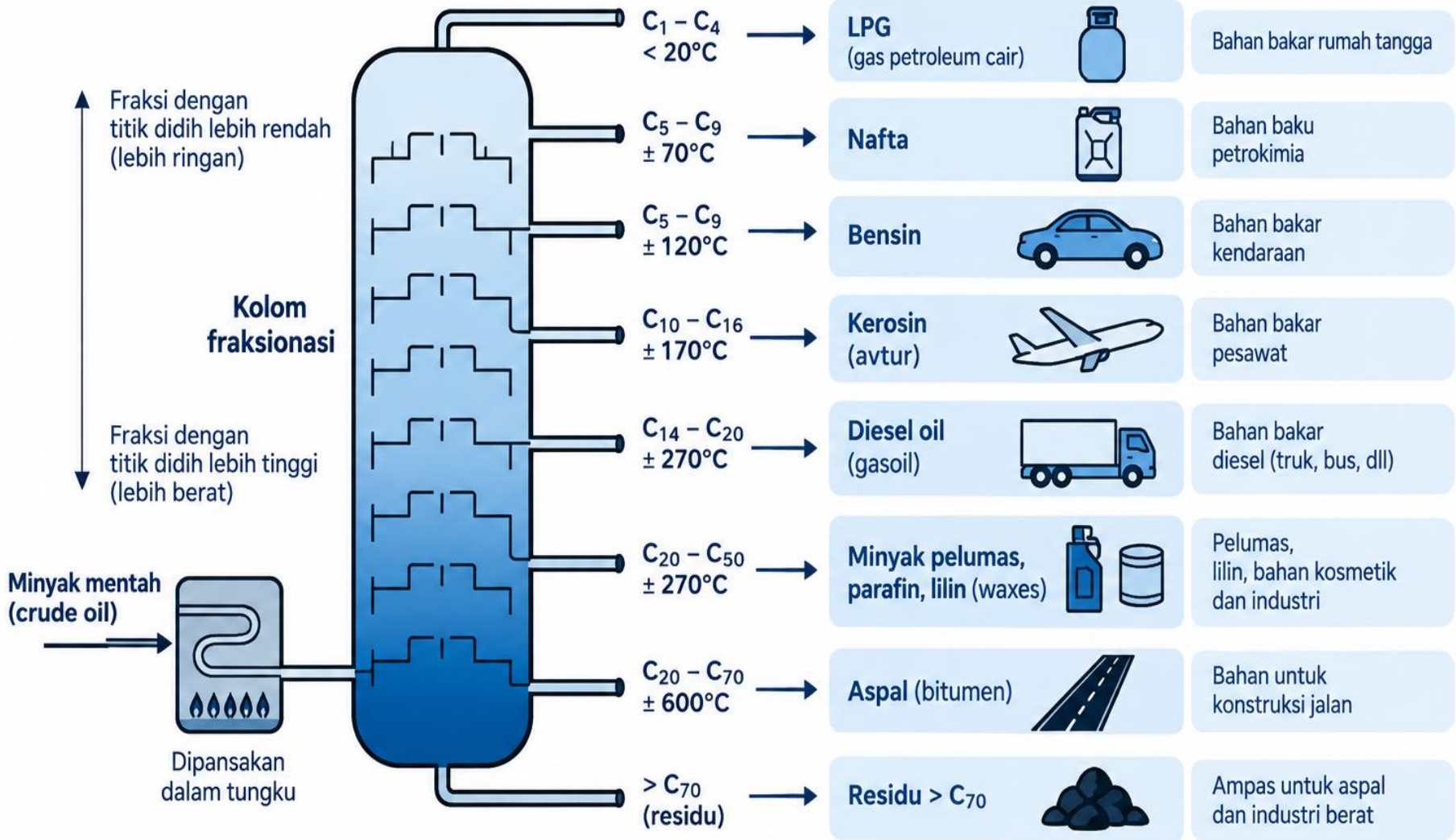
Wire mesh



Spiral

Gambar 2: macam-macam kolom fraksinasi untuk destilasi

Contoh : Destilasi fraksionasi pada penyulingan minyak bumi



Minyak bumi ditemukan bersama-sama dengan gas alam.
Minyak bumi yang telah dipisahkan dari gas alam disebut juga minyak mentah (**crude oil**).



TEORI DASAR

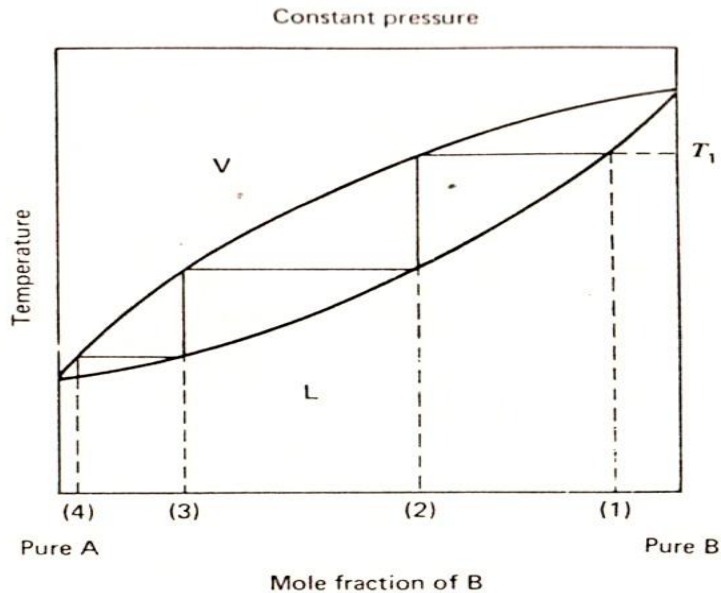
- **Plat Teoritis**

- Setiap plat/ step sesuai dengan satu tahapan penguapan dan kondensasi.
- Hal ini dapat dijelaskan pada 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.



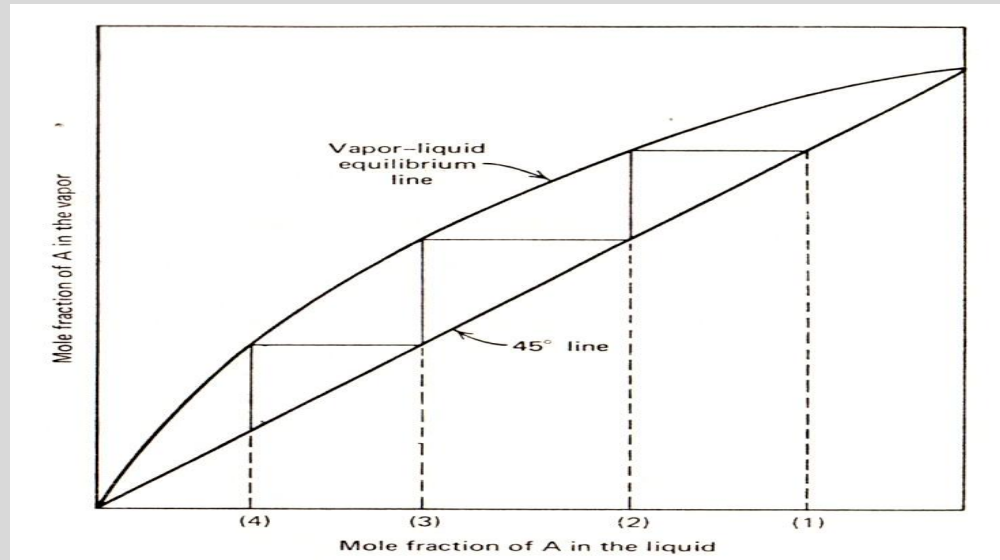
Gambar . Diagram fase komposisi – suhu

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

Kenyataannya plat tidak seefisien teori. Jadi gambaran sebuah kolom adalah plat-plat terpisah (kesetimbangan cairan – uap) → **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.



- Destilasi 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 destilasi campuran biner dan membandingkan hasilnya dengan diagram fase, misalnya yang sering digunakan
 - campuran n-heptan dengan metilsikloheksan
 - atau campuran benzen-toluene.



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

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

H dipengaruhi oleh suhu (T)

D = Koefesien Distribusi (konstan)

s = jari-jari kolom

Tr = Throughput (laju uap melalui kolom)

Bila $H < \rightarrow$ efesiensi $>$

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

Bila destilasi cepat $\rightarrow$ suhu tinggi $\rightarrow$ efesiensi 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 :

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

$$\rightarrow \alpha > 1$$

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



Destilasi fraksionasi

n plat $\rightarrow$

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

Persamaan Fenske : menggambarkan
destilasi dengan refluks total



- **Destilasi dengan refluks sebagian**

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

- Jelas ini tidak praktis karena tidak ada manfaatnya bila tidak ada destilat yang dihasilkan. Namun secara teoritis hal bermanfaat dari sudut teoritis.

- Refluks sebagian :

1. Metode grafik Mc Cabe & Thiele

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

2. Persamaan Rayleigh :

Untuk menentukan komposisi cairan dalam labu destilasi.



- **TEKNIK KHUSUS**

1. *Azeotropic Distillation*; Destilasi 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 destilasi 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 :

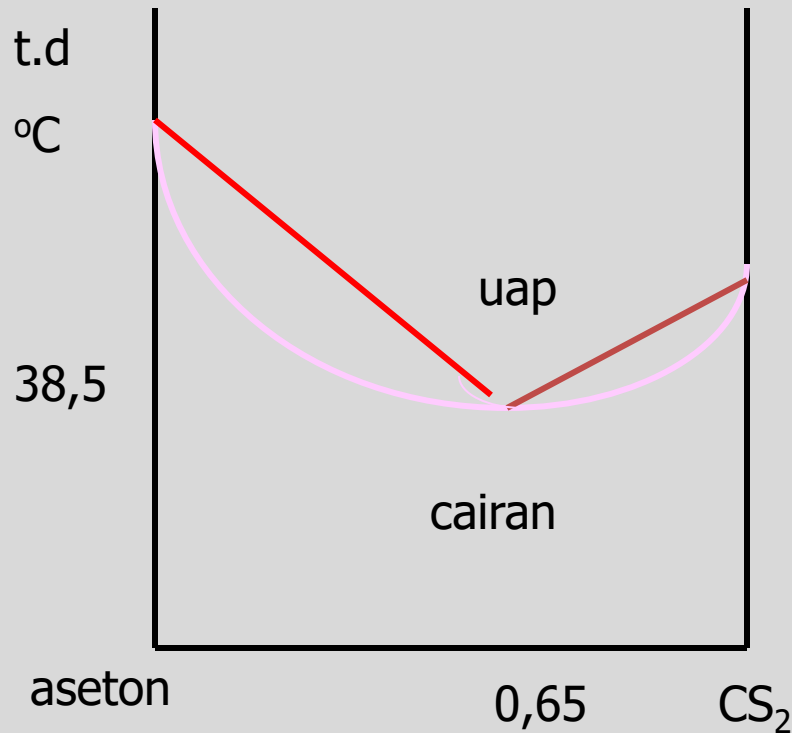
1. Campuran yg menunjukkan **penyimpangan negatif besar** dari hukum Raoult akan memiliki azeotrop didih maksimum.

contoh : **sistem H₂O/HCl**, maks t.d terjadi pada 108,8°C tek 1 atm utk komposisi 20,22% HCl (b/b)

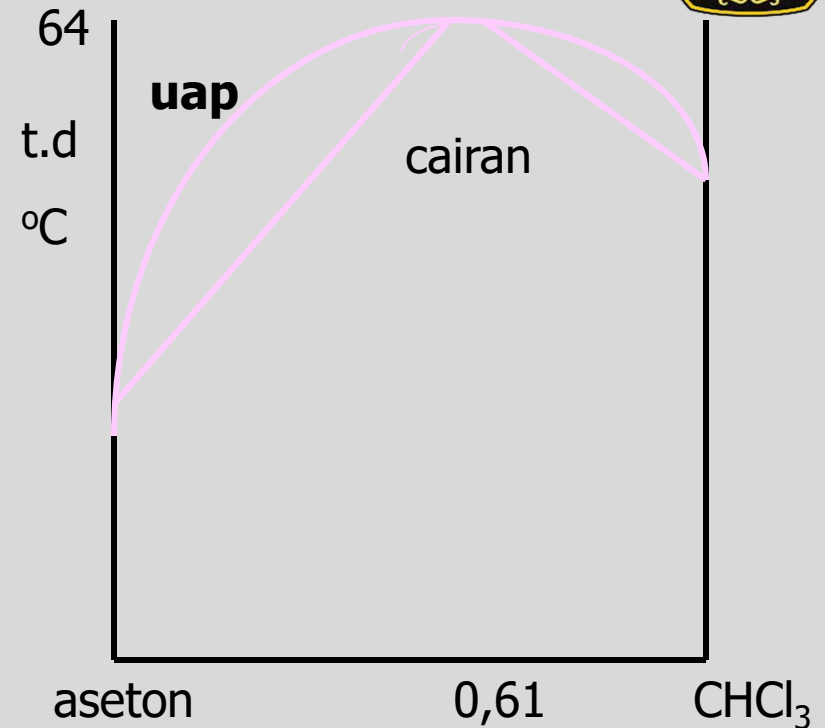
2. Campuran yg menunjukkan **penyimpangan positif besar** dari hukum Raoult akan memiliki azeotrop didih minimum

contoh :

sistem H₂O/etanol, t.d normal 78,17°C dg komposisi 4% H₂O (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 terhadap larutan tak ideal yg menunjukkan **azeotropisme** menghasilkan satu komponen murni dan azeotrop.

Contoh lain: etanol dan air

ZA 01/10/25



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 .

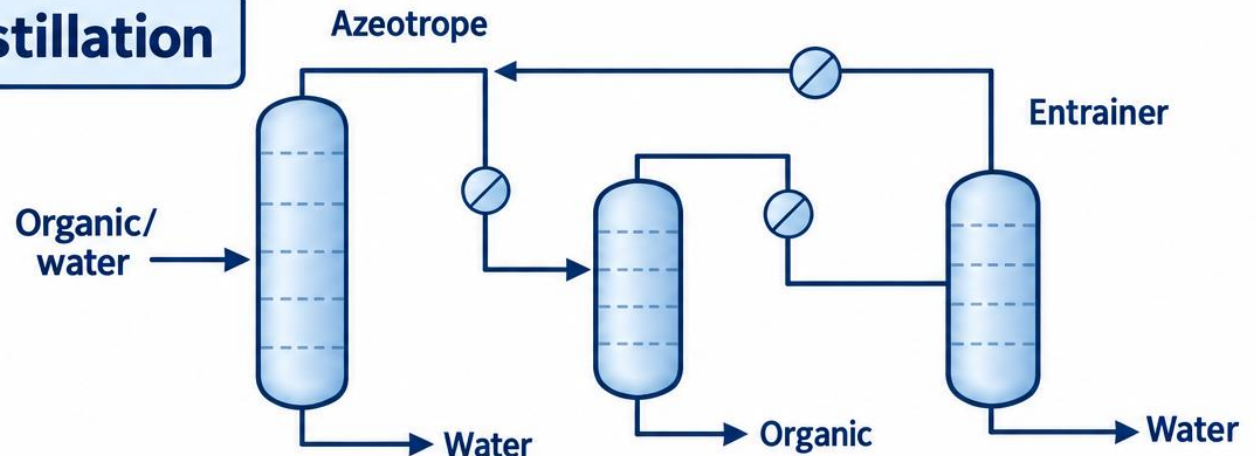


Beberapa Entrainers lain : aseton , metanol, etanol, asam asetat, dan etilen glikol eter.

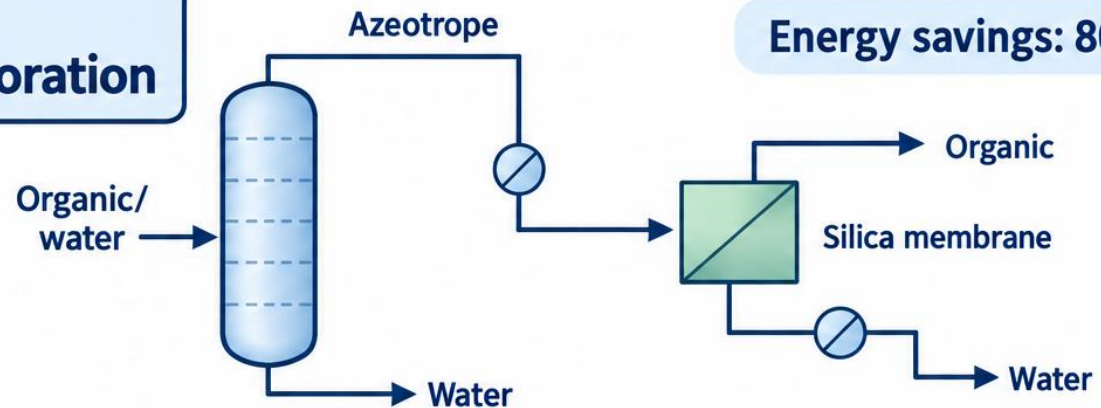
Persyaratan entrainer :

- 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.

Azeotropic distillation



Hybrid Distillation/pervaporation



Energy savings: 80% !!

*Vapour permeation

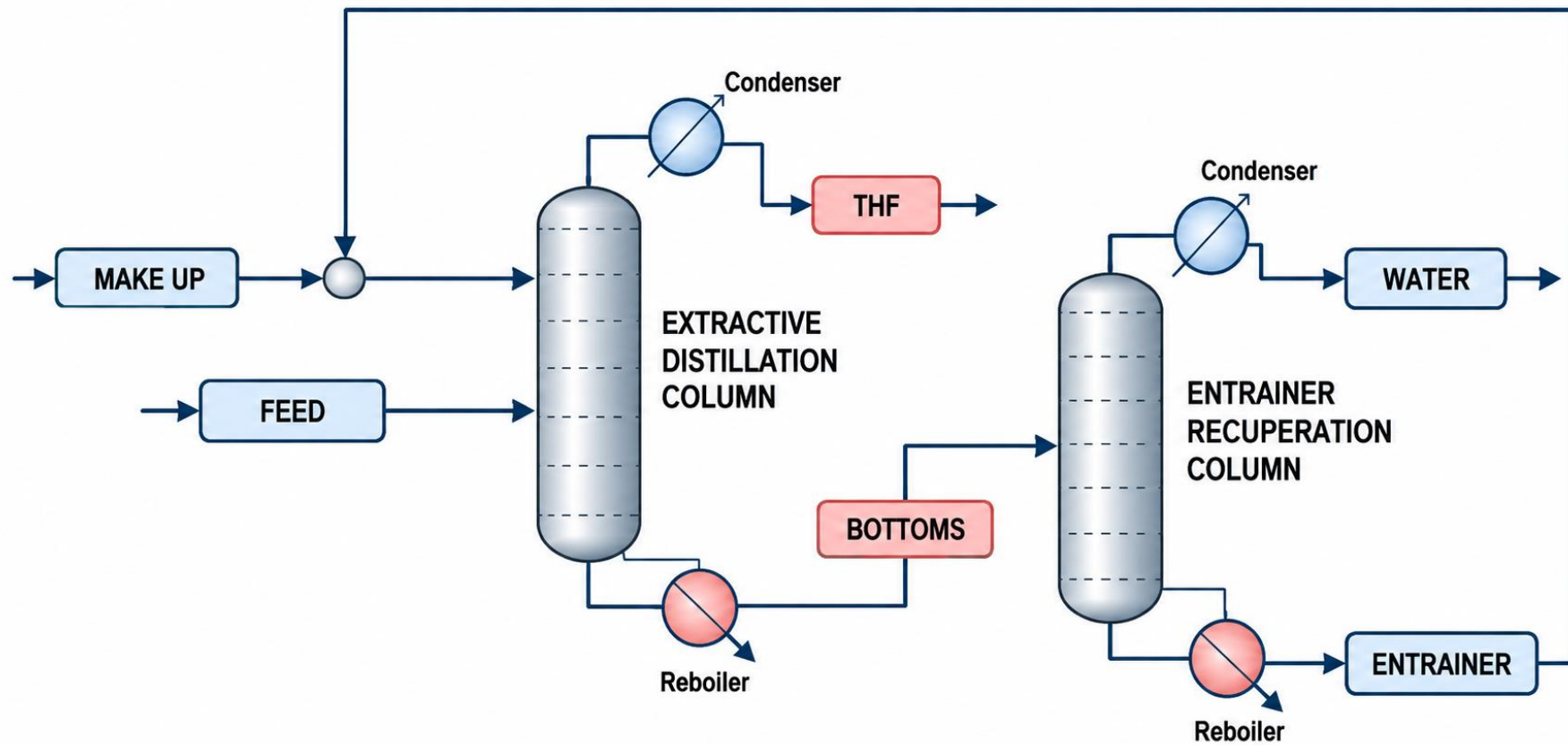
Gambar: Skema peralatan distilasi azeotrop

Gambar: skema peralatan distilasi azeotop



2. Destilasi ekstraktiv

- Metode ini adalah gabungan dari metode destilasi dan metode ekstraksi
- Destilasi ekstraktiv 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 ekstraktiv tidak banyak digunakan di laboratorium.



GAMBAR ALAT : DESTILASI EKSTRAKTIV



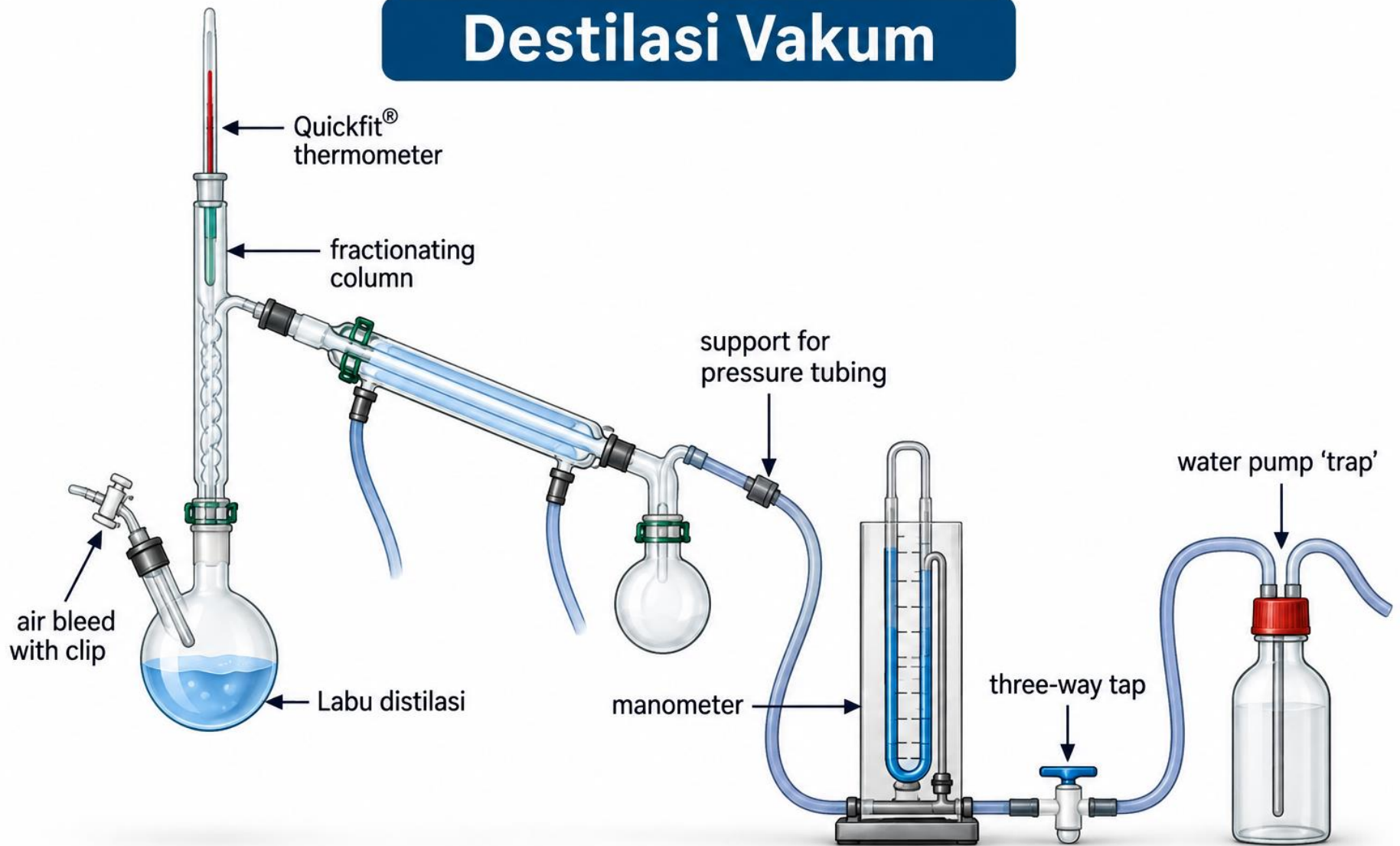
3. Destilasi vakum

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.

Destilasi Vakum

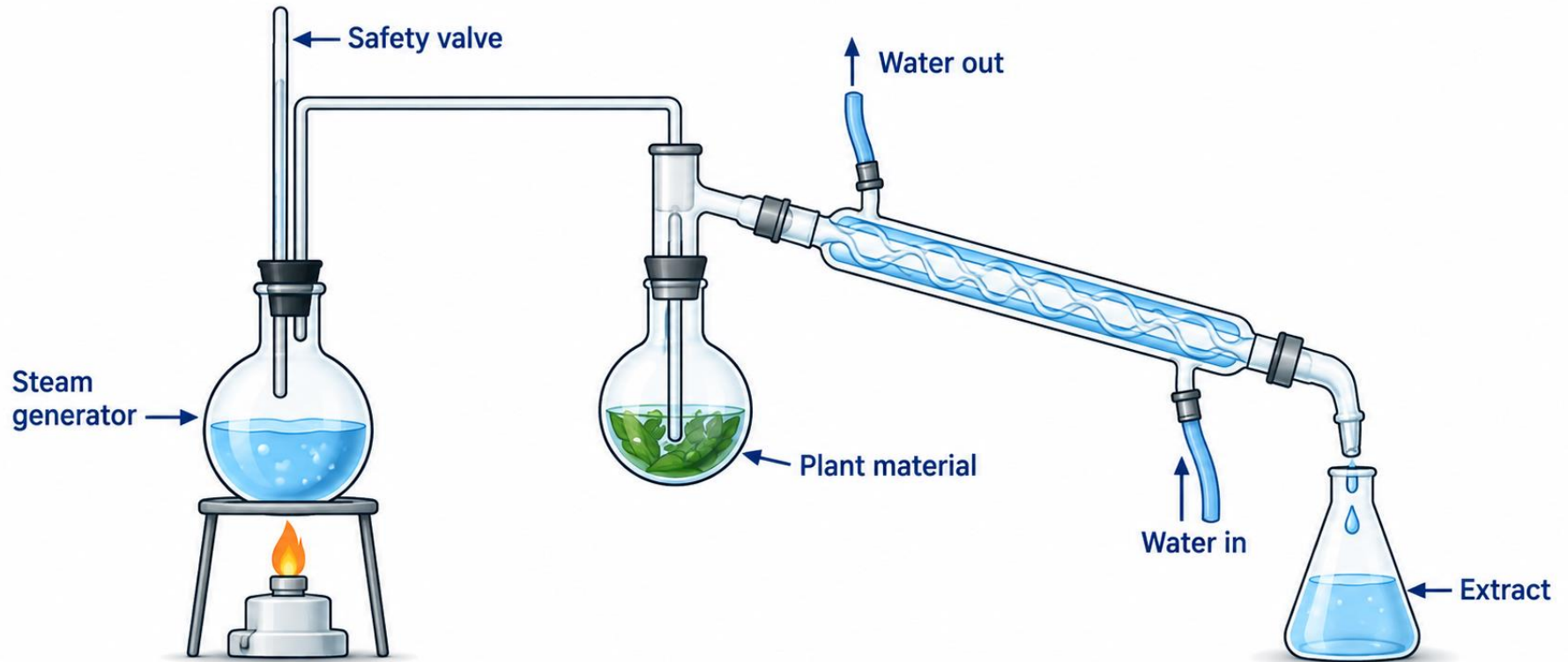




- **4. Destilasi uap (*Steam Distillation*)**

Prinsip pemisahan mengesktraksi 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 terdestilasi) menjadi destilat air bersama senyawa kandungan yg memisah sempurna atau memisah sebagian.

Destilasi Uap





Aplikasi:

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

Dengan cara ini pemisahan 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

SOAL LATIHAN



1. Destilasi adalah metode yang digunakan untuk memisahkan senyawa yang konsistensinya cair. Apakah dasar fisika yang digunakan pada metode destilasi?
 - A. Perbedaan berat molekul senyawa
 - B. Perbedaan kepolaran senyawa
 - C. Perbedaan ukuran molekul senyawa
 - D. Perbedaan berat jenis senyawa
 - E. Perbedaan tekanan uap senyawa

2. Distilasi fraksionasi adalah metode pemisahan campuran larutan dua atau lebih komponen cair berdasarkan perbedaan titik didihnya.
Pada penyulingan apakah destilasi jenis ini digunakan ?
 - A. Minyak atsiri
 - B. Minyak lemak
 - C. Minyak bumi
 - D. Minyak pelumas
 - E. Minyak tanah



3. Destilasi Azeotrop adalah salah satu teknik destilasi khusus yang hanya dapat menghasilkan satu komponen murni saja; sedang sisanya merupakan campuran komposisi bentuk cairnya sama dengan bentuk uapnya Apakah yang dimaksud dengan campuran azeotrop ?
- A. Komposisi bentuk cairnya tidak sama dengan bentuk uapnya
 - B. komposisi bentuk cairnya sama dengan bentuk uapnya
 - C. dapat dipisahkan dengan destilasi uap
 - D. jika dididihkan pada suhu tertentu dapat diperoleh salah satu zat murninya
 - E. tidak dapat dipisahkan komponen yang satu dengan yang lainnya
4. Untuk memudahkan proses penguapan suatu ekstrak air dengan *rotary evaporator*, bisa ditambahkan pelarut etanol kedalam labu. Apakah prinsip pengerjaan yang dilakukan?
- A. Destilasi sederhana
 - B. Rektifikasi
 - C. Destilasi uap
 - D. Pembentukan campuran azeotrope positif
 - E. Pembentukan campuran azeotrope negatif



5. Distilasi fraksionasi adalah memisahkan komponen-komponen cair, dua atau lebih, dari suatu larutan berdasarkan perbedaan titik didihnya kurang dari 20°C dan bekerja pada tekanan atmosfer atau dengan tekanan rendah. Salah satu perbedaan antara distilasi fraksionasi dengan distilasi sederhana adalah
- A. Adanya refluks
 - B. Adanya boiler (pemanas)
 - C. Adanya kondensor (pendingin)
 - D. Adanya kolom fraksionasi
 - E. Dilakukannya pada tekanan atmosfer
6. Distilasi normal merupakan suatu metode untuk memisahkan suatu senyawa dari campurannya berdasarkan perbedaan titik didih. Pada proses distilasi, senyawa yang bagaimanakah yang akan menguap terlebih dahulu ?
- A. Senyawa yang memiliki titik didih tinggi
 - B. Senyawa yang memiliki tekanan uap tinggi
 - C. Senyawa yang memiliki titik didih dan tekanan uap tinggi
 - D. Senyawa yang memiliki titik didih yang tinggi dan tekanan uap rendah
 - E. Senyawa yang memiliki titik didih yang rendah



7. Untuk menguapkan pelarut dari suatu larutan sering digunakan sebuah rotary evaporator (seperti gambar dibawah). Bagaimana prinsip kerja rotary evaporator?

- A. Destilasi vakum sederhana
- B. Rektifikasi vakum sederhana
- C. Destilasi uap
- D. Refluks
- E. Sublimasi



8. Alat destilasi vakum dilengkapi dengan sebuah pompa isap atau pengisap bentuk T dengan aliran air keran. Apakah tujuan pengisapan pada destilasi vakum?

- A. Menurunkan titik didih senyawa
- B. Menurunkan tekanan udara dipermukaan larutan dalam labu destilasi
- C. Meningkatkan tekanan uap senyawa
- D. Menurunkan tekanan uap senyawa
- E. Memperluas bidang penguapan cairan dalam labu destilasi



FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS PANCASILA