

Review Model dan Parameter Interaksi pada Korelasi Kesetimbangan Uap-Cair dan Cair-Cair Sistem Etanol (1) + Air (2) + *Ionic Liquids* (3) dalam Pemurnian Bioetanol

Dhoni Hartanto* dan Bayu Triwibowo
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang
Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, Indonesia 50229

Abstract

Bioethanol is a promising renewable energy resource which can substitute non-renewable energy such as fossil-fuel. Ethanol and water produce azeotropic point in atmospheric pressure condition which can not be separated by ordinary distillation. New class of eco-friendly compounds to be used as entrainer are known as ionic liquids. These ionic liquids are used experimentally in extractive distillation and liquid-liquid extraction. Many researches have been conducted in ethanol (1) + water (2) + ionic liquids (3) systems including vapor-liquid equilibrium (VLE) and liquid-liquid equilibrium (LLE). These researches also produce binary interaction parameters obtained from equilibrium data correlation using Nonrandom two-liquid (NRTL), Electrolyte-nonrandom two-liquid (e-NRTL), Universal quasi-chemical (UNIQUAC), and Antoine equation. UNIQUAC Functional-group activity coefficients (UNIFAQ) was also used to predict the equilibrium data. Models and binary interaction parameters were used for design, optimization, and control of extractive distillation column and liquid-liquid extraction in bioethanol purification. This paper provides a critical review of models and binary interaction parameters for 43 ethanol (1) + water (2) + ionic liquids (3) systems to obtain appropriate models and binary interaction parameters. Generally, NRTL is the most frequent used model, it is used in 40 systems. NRTL provides satisfactory results in vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid equilibrium data correlation due to its characteristics which can correlate well in low pressure polar system. It is shown by small number of root mean square deviation (RMSD) for Δy and ΔT and average relative deviation (ARD). It can also fit equilibrium data behavior with a good agreement.

Keywords: bioethanol, ionic liquids, binary interaction parameters, NRTL

Abstrak

Bioetanol merupakan sumber energi terbarukan yang menjanjikan sebagai pengganti sumber energi tidak terbarukan seperti minyak bumi. Pada kondisi tekanan atmosferik, etanol memiliki azeotrop dengan air sehingga pemisahan dengan menggunakan distilasi biasa tidak dapat dilakukan. Beberapa proses pemurnian etanol adalah melalui distilasi ekstraktif dan ekstraksi cair-cair dengan menggunakan *entrainer* berupa senyawa baru yang ramah lingkungan dan dapat digunakan kembali (*reuse*) yaitu *ionic liquids*. Penelitian intensif sistem etanol (1) + air (2) + *ionic liquids* (3) telah dilakukan oleh beberapa peneliti mengenai kesetimbangan uap-cair (VLE), kesetimbangan cair-cair (LLE) yang menghasilkan data kesetimbangan. Penelitian tersebut juga menghasilkan parameter-parameter interaksi yang diperoleh berdasarkan hasil korelasi data kesetimbangan tersebut dengan model *Nonrandom two-liquid* (NRTL), *Electrolyte-nonrandom two-liquid* (e-NRTL), *Universal quasi-chemical* (UNIQUAC), dan persamaan Antoine serta hasil prediksi dengan menggunakan model UNIQUAC *Functional-group activity coefficients* (UNIFAQ). Model-model dan parameter-parameter interaksi biner termodinamika tersebut dapat digunakan untuk keperluan desain, optimasi, serta kontrol kolom distilasi ekstraktif dan ekstraksi cair-cair dalam proses pemurnian bioetanol. Artikel ini menyajikan *review* tentang model-model dan parameter-parameter interaksi biner untuk 43 sistem etanol (1) + air (2) + *ionic liquids* (3) sehingga dapat diketahui model dan parameter termodinamika yang sesuai untuk digunakan. NRTL merupakan model yang paling banyak digunakan untuk mengkorelasi data kesetimbangan pada 40 sistem dan dapat mengkorelasi kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan baik sesuai dengan karakteristik NRTL yang sesuai untuk sistem polar tekanan rendah. Hal tersebut ditunjukkan dengan nilai *root mean square deviation* (RMSD) untuk Δy dan ΔT dan *average relative deviation* (ARD) yang kecil serta dapat mem-*fitting* grafik data kesetimbangan tersebut dengan baik.

Kata kunci: bioetanol, ionic liquids, parameter interaksi biner, NRTL

*Alamat korespondensi : Tel. :+6282141548851, E-mail : dhoni.hartanto@gmail.com

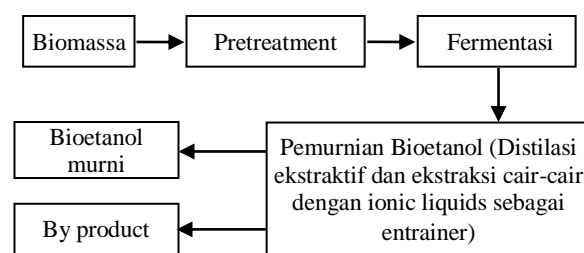
Pendahuluan

Kebutuhan bahan bakar di dunia semakin meningkat. Akan tetapi, hal tersebut tidak dapat di-supply dengan jumlah bahan bakar fosil seperti minyak bumi yang semakin menipis. Oleh karena itu diperlukan sumber bahan bakar lain yang bukan berasal dari minyak bumi. Bioetanol merupakan sumber energi yang menjanjikan sebagai pengganti bahan bakar minyak bumi atau sebagai *additive* untuk bahan bakar minyak bumi yang digunakan sekarang (Mills dkk., 1987), bioetanol berasal dari bahan-bahan alam terbarukan misalnya proses *biorefinery* yaitu fermentasi gula yang menghasilkan etanol (Cardona, 2007).

Pemurnian etanol menjadi salah satu hal penting dalam proses produksi etanol. Etanol mempunyai sifat azeotrop dengan air sehingga tidak dapat dipisahkan dengan menggunakan distilasi biasa. Titik azeotrop etanol dan air terjadi pada $T_{az} = 351.3$ K, $y_1 = 0.103$, $P_{az} = 101.3$ kPa, dan bertipe *homogeneous azeotrope* pada sistem yang saling larut sempurna (Haynes dkk., 2011). Pada kasus seperti ini, diperlukan proses pemisahan lain untuk memisahkan etanol dari air yaitu distilasi ekstraktif dan ekstraksi cair-cair dengan menggunakan penambahan zat ketiga yang biasa disebut *entrainer* seperti ditunjukkan Gambar 1. *Entrainer* berfungsi meningkatkan *relative volatility* etanol pada air sehingga dapat menggeser atau menghilangkan titik azeotrop etanol + air. *Entrainer* yang telah digunakan sampai saat ini antara lain berupa pelarut (*solvent*), garam padat, campuran pelarut dengan garam padat, *hyperbranch polymer*, dan *ionic liquids* (ILs). Diantara *entrainer* tersebut, *ionic liquids* (ILs) menjadi *entrainer* yang menjanjikan untuk digunakan dalam skala laboratorium maupun skala industri karena mempunyai sifat-sifat khusus yang menguntungkan untuk digunakan dalam proses pemurnian etanol. ILs merupakan senyawa mirip garam yang terdiri dari kation dan anion dan berbentuk cair pada temperatur di bawah 100 °C. ILs dapat digunakan kembali sebagai *entrainer* (*reuse*) sehingga mempunyai kemungkinan besar untuk diaplikasikan pada proses-proses dengan kondisi operasi di bawah suhu tersebut (Wasserscheid dkk., 2000). Selain itu *ionic liquids* (ILs) juga mempunyai sifat menguntungkan yang lain seperti tidak mudah terbakar, mudah terlarut pada pelarut organik maupun non organik, tidak mudah menyebabkan korosi, serta tidak mudah menguap (Marsh dkk., 2002). *Ionic liquids* (ILs)

terbukti dapat digunakan sebagai *entrainer* untuk distilasi ekstraktif pada beberapa campuran yang mempunyai titik didih yang berdekatan atau campuran yang mempunyai azeotrop (Seiler dkk., 2004; Zhang dkk., 2008; Pereiro dkk., 2012; Li dkk., 2012).

Konsep distilasi ekstraktif dengan penambahan *entrainer* yang terintegrasi dengan dekanter dapat digunakan untuk menggeser atau menghilangkan titik azeotrop pada sistem 1-propanol + air, 2-propanol + air, dan tert-butanol + air (Taha dkk., 2013). Untuk desain kolom distilasi serta ekstraksi cair-cair pada proses pemisahan diperlukan berbagai macam informasi antara lain data kesetimbangan uap-cair/*vapor-liquid equilibrium* (VLE), kesetimbangan cair-cair/*liquid-liquid equilibrium* (LLE). Pada kolom distilasi, sifat kesetimbangan uap-cair suatu campuran akan menentukan desain seperti jumlah *stages*, jumlah *tray*, dan ketinggian kolom distilasi. Model-model termodinamika seperti *equation of state* (EoS) atau *activity coefficient* digunakan untuk mengkorelasi data-data eksperimen tersebut sehingga dapat diperoleh parameter interaksi yang optimal dimana parameter interaksi ini merupakan hasil optimasi atau *fitting* parameter pada korelasi data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan model termodinamika tertentu. Selanjutnya, parameter interaksi tersebut dapat digunakan untuk memprediksi data kesetimbangan uap-cair atau cair-cair yang dibutuhkan sehingga dapat dihasilkan grafik kesetimbangan yang digunakan untuk mendesain kolom distilasi.



Gambar 1. Alur proses produksi bioetanol dengan pemurnian berbasis *ionic liquids*.

Model termodinamika

Dalam kesetimbangan uap-cair dan cair-cair suatu sistem campuran terdapat interaksi molekular antarkomponen di dalamnya. Interaksi antarkomponen tersebut ditransformasikan ke dalam model matematis dalam bentuk parameter interaksi biner yang berupa nilai tertentu. Dalam jurnal-jurnal yang di-*review* pada artikel ini, data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair yang

mengandung *ionic liquids* dikorelasikan dengan model-model termodinamika untuk mendapatkan parameter-parameter interaksi biner antar komponen di dalam larutan. Selain itu juga terdapat model yang digunakan untuk memprediksi suatu data kesetimbangan terner. Berikut merupakan model-model termodinamika yang digunakan dalam jurnal-jurnal yang telah di-review :

NRTL

Nonrandom two-liquid (NRTL) pertama kali diusulkan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Model NRTL diturunkan dari model Scott *two-liquid* dan diasumsikan bahwa ketidakrandoman sama dengan model yang digunakan pada Model Wilson. Model NRTL memiliki parameter ketidakrandoman (α_{12}) sehingga memungkinkan untuk digunakan dalam berbagai macam campuran. Melalui set nilai α_{12} maka model NRTL mempunyai keunggulan yaitu dapat merepresentasikan berbagai macam campuran larutan dengan baik saat persamaan komposisi lokal yang lain terbatas. Model NRTL ini hanya menggunakan parameter biner untuk menghitung properti kesetimbangan fasa.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left[\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad (4)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (5)$$

$$\tau_{12} = (A_{12} + B_{12} / T) \quad (6)$$

$$\tau_{21} = (A_{21} + B_{21} / T) \quad (7)$$

dimana α , A_{12} , A_{21} , B_{12} and B_{21} merupakan parameters spesifik untuk ikatan suatu komponen.

e-NRTL

Electrolyte-nonrandom two-liquid (e-NRTL) merupakan pengembangan dari model NRTL untuk sistem elektrolit. Model ini pertama kali diusulkan oleh Chen dkk., (1982) serta Chen dan Evans (1986) kemudian dikembangkan oleh Mock dan Chen (1986). Perbedaan model ini dengan NRTL adalah terdapat penambahan fraksi

mol kation (x_c) dan anion (x_a) dengan asumsi disosiasi total pada komponen elektrolit.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \left[\frac{G_{31} \tau_{31} (x_a + x_c) + x_2 G_{21} \tau_{21}}{G_{31} (x_a + x_c) + x_1 + x_2 G_{21}} \right] \\ & - x_1 \left[\frac{G_{31} \tau_{31} (x_a + x_c) + x_2 G_{21} \tau_{21}}{(G_{31} (x_a + x_c) + x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_2 G_{12} \tau_{12}}{G_{32} (x_a + x_c) + x_2 + x_1 G_{12}} \right] \\ & - x_2 G_{12} \left[\frac{G_{32} \tau_{32} (x_a + x_c) + x_1 G_{12} \tau_{12}}{(G_{32} (x_a + x_c) + x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_c G_{13} \tau_{13}}{x_a + x_1 G_{13} + x_2 G_{23}} \right] \\ & - x_c G_{13} \left[\frac{x_1 G_{13} \tau_{13} + x_2 G_{23} \tau_{23}}{(x_a + x_1 G_{13} + x_2 G_{23})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_a G_{13} \tau_{13}}{x_c + x_1 G_{13} + x_2 G_{23}} \right] \\ & - x_a G_{13} \left[\frac{x_1 G_{13} \tau_{13} + x_2 G_{23} \tau_{23}}{(x_c + x_1 G_{13} + x_2 G_{23})^2} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \left[\frac{G_{32} \tau_{32} (x_a + x_c) + x_1 G_{12} \tau_{12}}{G_{32} (x_a + x_c) + x_2 + x_1 G_{12}} \right] \\ & - x_2 \left[\frac{G_{32} \tau_{32} (x_a + x_c) + x_1 G_{12} \tau_{12}}{(G_{32} (x_a + x_c) + x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_1 G_{21} \tau_{21}}{G_{31} (x_a + x_c) + x_1 + x_2 G_{21}} \right] \\ & - x_1 G_{21} \left[\frac{G_{31} \tau_{31} (x_a + x_c) + x_2 G_{21} \tau_{21}}{(G_{31} (x_a + x_c) + x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_c G_{23} \tau_{23}}{x_a + x_1 G_{13} + x_2 G_{23}} \right] \\ & - x_c G_{23} \left[\frac{x_1 G_{13} \tau_{13} + x_2 G_{23} \tau_{23}}{(x_a + x_1 G_{13} + x_2 G_{23})^2} \right] \\ & + \left[\frac{x_a G_{23} \tau_{23}}{x_c + x_1 G_{13} + x_2 G_{23}} \right] \\ & - x_a G_{23} \left[\frac{x_1 G_{13} \tau_{13} + x_2 G_{23} \tau_{23}}{(x_c + x_1 G_{13} + x_2 G_{23})^2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (10)$$

$$\tau_{ij} = (A_{ij} + B_{ij} / RT) \quad (11)$$

UNIQUAC

Model *Universal quasi-chemical* (UNIQUAC) merupakan model yang diusulkan pertama kali oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Model ini tetap menggunakan dua parameter per biner walaupun terjadi penambahan sistem

multikomponen. Pada umumnya, UNIQUAC memberikan prediksi yang bagus untuk kesetimbangan uap-cair maupun kesetimbangan cair-cair.

$$g = g^c + g^R \quad (12)$$

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (13)$$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (14)$$

dimana $i, j, k, = 1, 2, 3, \dots, N$ (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (15)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (16)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{T} \right) \quad (17)$$

dimana $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$ dan $u_{ij} = u_{ji}$, nilai $z = 10$

$$\gamma_1 = \exp \left(\ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(\frac{z}{2} \right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln \left(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21} \right) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \right) \quad (18)$$

$$\gamma_2 = \exp \left(\ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2} \right) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln \left(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12} \right) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \right) \quad (19)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (20)$$

UNIFAC

Model UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC) merupakan model yang berbasis persamaan UNIQUAC dengan menggunakan gugus fungsi *suatu* molekul yang terdapat dalam campuran untuk menghitung koefisien aktivitas. Model ini dikembangkan oleh Fredenslund, Jones, dan Prausnitz (1975).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (22)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (23)$$

dimana,

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (24)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (25)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (26)$$

Antoine-type equation

Model ini dapat digunakan untuk mengkorelasi data eksperimen tekanan uap baik sistem biner maupun terner yang mengandung *ionic liquids* sesuai dengan penelitian Zakaria dkk. (2005).

$$\log p = \sum_{i=0}^1 \left[A_i + \frac{B_i}{T - C} \right] X_i \quad (27)$$

A_i, B_i , dan C merupakan parameter, T adalah temperatur dalam (K), p merupakan tekanan dalam (kPa), serta X adalah persen massa *ionic liquids*.

Pembahasan

Berdasarkan Tabel 1, dapat diketahui bahwa model NRTL secara umum digunakan untuk mengkorelasi data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair sistem etanol (1) + air (2) + *ionic liquids* (ILs) (3). Walaupun NRTL tidak dibuat secara khusus untuk sistem campuran yang mengandung elektrolit, akan tetapi NRTL lebih dominan digunakan dalam korelasi data untuk sistem terner tersebut karena dapat mengkorelasi sistem terner tersebut dengan baik ditunjukkan dengan grafik hasil korelasi model NRTL yang dapat mem-*fitting* data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan baik. Selain itu hal tersebut juga ditunjukkan dengan nilai *root mean square deviation* (RMSD) yang kecil yaitu $\Delta y < 0.02$ dan $\Delta T < 0.59$ serta nilai *average relative deviation* (ARD) < 0.064 . Model e-NRTL disusun sebagai pengembangan sistem NRTL untuk sistem campuran yang mengandung elektrolit. Pada korelasi sistem biner, e-NRTL memberikan korelasi yang sama baik dengan NRTL. Hal tersebut ditunjukkan dengan grafik hasil korelasi yang dapat mem-*fitting* data kesetimbangan uap-cair dengan baik. Akan tetapi untuk prediksi sistem terner, model e-NRTL tidak dapat mengkorelasi sistem terner etanol (1) + air (2) + ILs (3) sebaik korelasi dengan menggunakan

model NRTL khususnya untuk korelasi data temperatur kesetimbangan.

Sistem terner etanol (1) + air (2) + ILs (3) dapat diprediksi berdasarkan parameter interaksi biner yang didapatkan dari hasil korelasi model terhadap data kesetimbangan uap-cair biner air (2) + ILs (3) dan etanol (1) + ILs (3). Pada korelasi sistem biner, kedua model yaitu NRTL dan e-NRTL menunjukkan hasil korelasi yang baik ditunjukkan dengan nilai *root mean square deviation* (RMSD) atau *average relative deviation* (ARD) yang kecil sehingga grafik hasil korelasi model dapat mem-*fitting* data kesetimbangan uap-cair dengan baik. Pada prediksi sistem terner berdasarkan parameter interaksi biner, NRTL menghasilkan prediksi yang lebih baik untuk sistem terner etanol (1) + air (2) + ILs (3) dibanding e-NRTL khususnya untuk prediksi data temperatur kesetimbangan. Sedangkan untuk prediksi komposisi uap kedua model menghasilkan prediksi yang sama bagusnya ditunjukkan dengan akurasi prediksi yang tinggi terhadap data kesetimbangan uap-cair. NRTL memiliki model yang lebih sederhana dan dapat mengkorelasi data kesetimbangan dengan baik ditunjukkan dengan nilai RMSD yang kecil untuk Δy dan ΔT seperti model e-NRTL serta dapat memprediksi dengan hasil yang lebih bagus pada sistem terner untuk data temperatur kesetimbangan ditunjukkan dengan hasil grafik *fitting* yang lebih sesuai dengan data kesetimbangan uap-cair dibandingkan dengan e-NRTL sehingga untuk prediksi model terner digunakan model NRTL. Prediksi menggunakan model NRTL tersebut diuji dengan dibandingkan terhadap data kesetimbangan uap-cair eksperimen dan diperoleh hasil prediksi yang dapat mem-*fitting* dengan baik data kesetimbangan tersebut sehingga hasil prediksi tersebut dapat sesuai dengan sifat kesetimbangan uap-cair sistem terner etanol (1) + air (2) + *ionic liquids* (3). (Calvar dkk., 2008, 2009, dan 2010).

Pada *ionic liquids* tertentu yaitu seperti *1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate* dan *1-octyl-3-methylimidazolium trifluoro methanesulfonate* digunakan model UNIFAC untuk memprediksi kesetimbangan pada sistem terner dengan hasil yang baik. UNIQUAC dan Antoine juga dapat mengkorelasikan sistem terner tersebut dengan baik untuk *ionic liquid* masing-masing yaitu *1-hexyl-3-methylimidazolium* (Chapeaux dkk.,

2008) dan *1-propyl-3-methylimidazolium Bromide* (Zakaria dkk., 2005).

Proses korelasi sistem terner untuk satu variabel konsentrasi *ionic liquids* dapat digunakan untuk memprediksi sistem campuran dengan konsentrasi *ionic liquids* yang berbeda-beda dengan menggunakan model NRTL seperti halnya yang diteliti oleh Calvar dkk., (2006, 2007, 2008, 2009, dan 2010).

Beberapa penelitian tentang ILs selain yang ditampilkan pada Tabel 2 telah dilakukan tetapi tidak dilakukan korelasi pada data-data eksperimen sehingga tidak dihasilkan parameter interaksi biner, jenis *ionic liquids* tersebut antara lain *1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate* ([EMIM][BF₄]), *1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate* ([BMIM][BF₄]), *1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate* ([OMIM][BF₄]), *1-butyl-3-methylimidazolium chloride* ([BMIM][Cl]) oleh Jork dkk., (2004).

Selain itu, Zhao dkk., (2005) juga melakukan beberapa penelitian dengan menggunakan *1-methyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate* ([MMIM][DMP]), *1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate* ([EMIM][DEP]), *1-butyl-3-methylimidazolium bromide*.

([BMIM][Br]), *1-butyl-3-methylimidazolium chloride* ([BMIM][Cl]), dan *1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate* ([BMIM][PF₆]) untuk data kesetimbangan uap-cair. Akan tetapi, data eksperimen tersebut tidak dikorelasikan dengan model. Penelitian lain yang tidak menggunakan korelasi untuk mendapatkan parameter interaksi dilakukan oleh Swatloski dkk., (2001) tentang kelarutan *1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate* [C₄mim][PF₆] dan *1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate* [C₆mim][PF₆] yang larut sempurna pada etanol tapi tidak larut dalam air, tetapi untuk *1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate* [C₈mim][PF₆] larut pada campuran etanol-air pada 0.5-0.9 (25°C).

Penelitian kesetimbangan cair-cair untuk jenis IL *phosphonium* dilakukan oleh Chwdhury dkk., (2008). IL yang digunakan berkaton *trihexyl (tetradecyl) phosphonium* ([P_{6,6,6,14}]⁺) dengan variasi anion yang berbeda-beda antara lain *dicyanamide* ([DCA]⁻) dan bis (2,4,4-*trimethyl-pentyl phosphinate* ([((CH₃)₃C₅H₈)₂PO₂]⁻). Pada penelitian ini juga tidak dilakukan korelasi dengan model

Tabel 1. Model dan parameter biner sistem etanol (1) + air (2) + ionic liquids (3).

ILs	Model	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₃	A ₃₁	A ₂₃	A ₃₂	Data/ref.
[EMIM] [EtSO ₄]	NRTL ¹	-	-	-5469.00	1074.80	-139.90	-5161.00	VLE/Calvar dkk., 2008
	e-NRTL ¹	-	-	-2016.90	-310.00	998.60	-6053.60	
	NRTL ²	4459.63	-3099.34	-4647.33	731067.00	-1749.17	-4045.64	
		$\alpha_{12} = -0.404$		$\alpha_{13} = 0.3018$		$\alpha_{23} = 0.996$		
[EMIM] [OTf]	NRTL ²	-311.48	5744.10	13663.00	-4404.00	7555.90	-1254.20	VLE/Orchilles dkk., 2007 dan 2008
		$\alpha_{12} = 0.330$		$\alpha_{13} = 0.350$		$\alpha_{23} = 0.870$		
[BMIM] [MeSO ₄]	NRTL ¹	-	-	12151.62	-5154.57	2243.93	1935.24	VLE/Calvar dkk., 2009
	e-NRTL ¹	-	-	-15915.74	9074.04	1747.37	1914.39	
	NRTL ²	1045.21	4454.85	-3995.68	263.88	-14038.66	400307.36	
		$\alpha_{12} = 0.57$		$\alpha_{13} = -0.05$		$\alpha_{23} = 0.04$		
[HMEA] [HCOO]	NRTL ²	-511.16 ^a	5615.8 ^a	6924.75	-4487.63	-1503.27	-4745.20	VLE/Li dkk., 2012
		$\alpha_{12} = 0.3008^a$		$\alpha_{13} = 0.30$		$\alpha_{23} = 0.30$		
[HDEA] [HCOO]	NRTL ²	-511.16 ^a	5615.8 ^a	9076.52	-5491.01	4765.67	-7516.06	
		$\alpha_{12} = 0.3008^a$		$\alpha_{13} = 0.30$		$\alpha_{23} = 0.30$		
[BMIM] [OTf] [OMIM] [OTf]	UNIFAC ²	tidak terdapat parameter						VLE/Mokhtarani dkk., 2010
[MMIM] [DMP]	NRTL ²	-510.82 ^a	5612.1 ^a	-20181.10	-5935.30	-26242.2	-7233.20	Vapor pressure /Zhao dkk., 2006
		$\alpha_{12} = 0.3008^a$				$\alpha_{23} = 0.1038$		
[MIM] [Cl]	NRTL ²	-511.16 ^a	5615.8 ^a	3332.73	-3602.46	362.36	-6692.57	VLE/Shen dkk., 2011
		$\alpha_{12} = 0.3008^a$		$\alpha_{13} = 0.3009$		$\alpha_{23} = 0.4297$		
[HMIM] [Tf ₂ N]	NRTL ²	-2568.60	6949.2	6533.10	-3087.10	21820.0	702.08	LLE/Chapeaux dkk., 2008 A ₁₃ dan A ₃₁ pada NRTL dan e-NRTL adalah VLE biner
	e-NRTL ²	-2568.60	6949.2	14259.00	-8287.10	0	-2707.1	
	UNIQUAC ₂	-249.79	1870.2	-760.31	2669.40	151.97	4812.5	
		$q_{ref} = -CH_2-, H_2O$						
[MMIM] [DMP]	NRTL ²	212.00	5076.50	-59354.1	-12122.3	-70954.2	-17837.1	VLE/Li dkk., 2012
		$\alpha_{12} = 0.4$		$\alpha_{13} = 0.1208$		$\alpha_{23} = 0.0365$		
[MEA] [BF ₄]	NRTL ²	(-2216 (+6.7055 ^b))	(3698.8.5 (+4.2758 ^b))	-1398.81	-2389.94	-10629.0	-7513.67	VLE/Liu dkk., 2012 ^b (T/K)
		$\alpha_{12} = 0.4$		$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[EMIM] [EtSO ₄]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	1657.70	-1091.70	37.91	-3868.00	Vapor pressure/ Wang dkk., 2007
		$\alpha_{12} = 0.3008^a$		$\alpha_{13} = 0.9465$		$\alpha_{23} = 0.7364$		
[HMIM] [Cl]	NRTL ¹	-	-	-8858.70	-7442.60	-1086.37	-6776.11	VLE/Calvar dkk., 2007
				$\alpha_{13} = 0.225$		0.412		
	NRTL ²	3159.86	-618.37	-12965.9	-14121.8	-5324.27	-4851.67	
		$\alpha_{12} = -0.351$		$\alpha_{13} = -0.131$		$\alpha_{23} = 0.725$		
[BMIM] [BF ₄]	NRTL ²	-	-	5406.90	-3523.10	8301.90	-2799.60	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[EMIM] [BF ₄]	NRTL ²	-	-	5410.10	-4061.10	9092.00	-1624.60	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[BMIM] [N(CN ₂)]	NRTL ²	-	-	3918.90	-6671.90	-1987.80	-1015.90	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[EMIM] [N(CN ₂)]	NRTL ²	(-3698.8 (+4.2758 ^c))	(-2216.0 (+6.7055 ^c))	-2410.50	-1854.00	2911.00	-3453.50	VLE/(^d Tang dkk., 2003), (Ge dkk., 2008), ^c (T/K)
		$\alpha_{12} = 0.4^d$		$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[BMIM] [Ac]	NRTL ²	-	-	-4388.30	-9418.40	-5192.20	-9001.10	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[EMIM] [Ac]	NRTL ²	-	-	-14357.0	-8789.90	-12775.0	-8266.20	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[BMIM] [Cl]	NRTL ²	-	-	-10193.0	-6060.70	-8008.00	-6185.70	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		
[EMIM] [Cl]	NRTL ²	-	-	-7542.20	-5655.10	-3035.20	-6174.80	
				$\alpha_{13} = 0.3$		$\alpha_{23} = 0.3$		

[MMIM] [DMP]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	13172.16	-6426.83	5065.44	-9565.90	Vapor pressure/Zhao dkk., 2006
[EMIM] [DEP]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	49963.15	-41214.4	11818.04	-6535.34	
[BMIM] [DBP]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	-12559.4	-20037.4	-59519.3	8489.09	
[EMIM] [DMP]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	5277.60	-3925.00	12.56	-8824.40	
[EEIM] [DEP]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	-8431.80	-6998.30	42.38	-5725.80	Vapor pressure/Jiang dkk., 2007
[EMpy] [EtSO ₄]	NRTL ¹	-	-	-4010.22	-3205.55	-3458.54	-3577.73	VLE/Calvar dkk., 2010
	e-NRTL ¹	-	-	-4062.43	170.66	-2325.42	-2279.12	
	NRTL ²	3438.58	-4828.24	16973.85	-19609.12	-6882.47	-14342.89	
[HMEA] [Ac]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	48.39	-1448.39	3352.12	-3305.66	Boiling temperature/Wang dkk., 2009
[HDEA] [Ac]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	6866.25	-3735.39	94.10	-1976.70	
[HTEA] [Ac]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	3170.56	-282.84	4357.04	-4923.02	
[HDEA] [Cl]	NRTL ¹	-510.82 ^a	5612.1 ^a	5173.31	1096.61	4538.97	-4811.65	
[BMIM] [Cl]	NRTL ²	(-3791.4 (+4.1451 ^b)	(-4458.8 (+8.4420 ^b)	-2449.90	-6457.30	-5270.60	-7372.20	VLE/(^c Gmehling dkk., 1988), (Geng dkk., 2010), ^c (T/K)
[BMIM] [Cl]	NRTL ¹	-	-	-1687.95	-9820.96	-3604.88	-11772.27	VLE/Calvar dkk., 2006
	NRTL ²	-4393.9	9835.19	-24.31	-12484.39	7403.72	-19489.62	
[TDTHP] [SO ₄]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	25.250 ^h	-1.450 ^h	6.064 ^h	-3.917 ^h	LLE/(^e Song dkk., 2009), (Neves dkk., 2011), ^g dan ^h A _{ij} dan A _{ji} merupakan τ_{ij} dan τ_{ji}
[TDTHP] [Deca]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	23.820 ^h	-1.169 ^h	5.487 ^h	-3.559 ^h	
[TDTHP] [Cl]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	11.140 ^h	-2.555 ^h	5.230 ^h	-3.181 ^h	
[TDTHP] [CH ₄ SO ₃]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	11.090 ^h	-3.487 ^h	5.998 ^h	-3.318 ^h	
[TDTHP] [Br]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	21.090 ^h	6.265 ^h	4.688 ^h	-2.760 ^h	
[TDTHP] [N(CN) ₂]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	14.820 ^h	1.313 ^h	4.865 ^h	-2.873 ^h	
[TDTHP] [Tf ₂ N]	NRTL ²	670.40 ^g	-55.20 ^g	11.360 ^h	4.674 ^h	4.798 ^h	-1.520 ^h	
[N _{2,2,2,H}] [HSO ₄]	NRTL ²	-510.82 ^a	5612.1 ^a	-6426.83	13172.16	-9565.90	5065.44	Vapor pressure/Hua dkk., 2012
[PMIM] [Br]	Antoine ¹	A ₍₀₎	A ₍₁₎	B ₍₀₎	B ₍₁₎	C ₍₀₎	C ₍₁₎	VLE/Zakaria dkk., 2005 A, B, dan C merupakan parameter Antoine
	(1) + (3)	5.813	-0.691	-893.070	116.470	132.030	132.030	
	(2) + (3)	6.636	1.003	-1476.953	-325.191	56.410	56.410	
	(2) + (1) + (3)	6.281	-0.179	-1087.03	30.748	102.10	102.10	

¹korelasi dari sistem biner

²korelasi dari sistem terner

^aGmehling dkk., 1977

A_{ij} dan A_{ji} untuk NRTL dan e-NRTL adalah Δg_{ij} dan Δg_{ji}

A_{ij} dan A_{ji} untuk UNIQUAC adalah Δu_{ij} dan Δu_{ji}

Tabel 2 Daftar nama *ionic liquids* berdasarkan kation dan anion.

Kation	Nama	Anion	Nama
[EMIM] ⁺	<i>1-Ethyl-3-methylimidazolium</i>	[EtSO ₄] ⁻	<i>Ethylsulfate</i>
[BMIM] ⁺	<i>1-Butyl-3-methylimidazolium</i>	[OTf] ⁻	<i>Trifluoro-methanesulfonate</i>
[HMEA] ⁺	<i>Mono-ethanolammonium</i>	[MeSO ₄] ⁻	<i>Methylsulfate</i>
[HDEA] ⁺	<i>Di-ethanolammonium</i>	[HCOO] ⁻	<i>Formate</i>
[OMIM] ⁺	<i>1-Octyl-3-methylimidazolium</i>	[DMP] ⁻	<i>Dimethyl-phosphate</i>
[MMIM] ⁺	<i>1-Methyl-3-methylimidazolium</i>	[Cl] ⁻	<i>Chloride</i>
[HMIM] ⁺	<i>1-Hexyl-3-methylimidazolium</i>	[Tf ₂ N] ⁻	<i>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</i>
[MEA] ⁺	<i>2-Aminoethanol</i>	[Bf ₄] ⁻	<i>Tetrafluoroborate</i>
[EMpy] ⁺	<i>1-Ethyl-3-methylpyridinium</i>	[N(CN ₂)] ⁻	<i>Dicyanamide</i>
[HTEA] ⁺	<i>Triethanolammonium</i>	[Ac] ⁻	<i>Acetate</i>
[TDTHP] ⁺	<i>Tetradecyltrihexylphosphonium</i>	[DEP] ⁻	<i>Diethyl-phosphate</i>
[N _{2,2,2,H}] ⁺	<i>Triethylammonium</i>	[DBP] ⁻	<i>Dibutyl-phosphate</i>
[PMIM] ⁺	<i>1-Propyl-3-methylimidazolium</i>	[SO ₄] ⁻	<i>Sulfate</i>
[EEM] ⁺	<i>1-Ethyl-3-ethylimidazolium</i>	[Br] ⁻	<i>Bromide</i>
[MIM] ⁺	<i>1-Methylimidazolium</i>	[Deca] ⁻	<i>Decanoate</i>
		[CH ₄ SO ₃] ⁻	<i>Methanesulfonate</i>
		[HSO ₄] ⁻	<i>Hydrogensulfate</i>

Tabel 1 merupakan daftar *ionic liquids* sebagai *entrainer*, model korelasi yang digunakan, parameter interaksi, serta sistem yang diteliti yaitu kesetimbangan uap-cair, cair-cair, tekanan uap, dan titik didih. Tabel 2 menunjukkan nama-nama *ionic liquids* yang digunakan sebagai *entrainer* dalam bentuk kation dan anion.

Kesimpulan

Artikel ini me-*review* model-model dan parameter-parameter interaksi pada larutan yang mengandung etanol (1) + air (2) + *ionic liquids* (3). Terdapat 23 jurnal dengan jumlah *ionic liquids* yang digunakan sebanyak 43 jenis dalam sistem tersebut. Dalam artikel ini di-*review* model-model termodinamika beserta parameter-parameter interaksi binernya dalam korelasi data kesetimbangan uap cair dan cair-cair serta model untuk melakukan prediksi terhadap data kesetimbangan tersebut. Model-model termodinamika yang digunakan untuk sistem etanol (1) + air (2) yang mengandung *ionic liquids* pada 23 jurnal yang di-*review* antara lain NRTL, UNIQUAC, e-NRTL, UNIFAC, dan persamaan Antoine. Model-model termodinamika tersebut digunakan dalam mengkorelasi data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair sistem etanol (1) + air (2) yang mengandung *ionic liquids* karena sesuai dengan karakteristik untuk sistem yang mengandung komponen polar pada tekanan rendah. Model NRTL, dan UNIQUAC cocok digunakan untuk korelasi data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair pada sistem yang mengandung polar dengan tekanan di bawah 10 bar. Sedangkan model UNIFAC sesuai digunakan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair dan cair-cair pada sistem yang mengandung polar dengan tekanan di

bawah 10 bar. Model e-NRTL cocok digunakan dalam korelasi data yang mengandung ILs karena mempertimbangkan disosiasi elektrolit. Model Antoine dapat digunakan untuk mengkorelasi tekanan uap pada kesetimbangan uap-cair dengan baik. Model NRTL merupakan model yang paling banyak digunakan yaitu sebanyak 40 sistem etanol + air yang mengandung *ionic liquids* karena dapat mengkorelasikan data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan baik ditunjukkan dengan grafik hasil korelasi NRTL terhadap data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair yang dapat mem-*fitting* dengan baik dan ditunjukkan dengan nilai RMSD atau ARD yang kecil. Dalam 3 jurnal, NRTL juga dibandingkan dengan e-NRTL untuk mengkorelasi data kesetimbangan. Pada korelasi sistem biner, NRTL dan e-NRTL menghasilkan korelasi yang sama baik. Sedangkan pada prediksi sistem terner, NRTL memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan e-NRTL dimana model NRTL dapat memprediksi data temperatur kesetimbangan yang lebih mendekati data eksperimen dibandingkan dengan prediksi dengan model e-NRTL.

Dalam pembahasan di artikel ini, model-model termodinamika dan parameter-parameter interaksi ditampilkan dalam satu Tabel untuk memudahkan pemilihan parameter-parameter dan model-model termodinamika berdasarkan *ionic liquids* yang digunakan serta untuk memberikan rekomendasi bahwa model NRTL merupakan model yang dalam banyak sistem etanol (1) + air (2) + *ionics liquids* (3) dapat memberikan hasil korelasi data kesetimbangan uap-cair dan cair-cair dengan baik.

Daftar Notasi

Simbol Umum

- G : Energi Gibbs molar
 R : Konstanta gas
 T : Temperatur
 J : Identitas, lihat persamaan 24
 L : Identitas, lihat persamaan 25
 p : Tekanan
 G : Energi Gibbs molar
 Q : Parameter luas komponen murni
 z : Angka koordinasi *lattice*
 x : Fraksi mol fase liquid
 r : Parameter volum komponen murni
 s : Identitas, lihat persamaan 26
 l : Identitas, lihat persamaan 20
 u : Parameter model UNIQUAC

Huruf Latin

- α : Faktor ketidakrandoman NRTL
 γ : Koefisien aktivitas
 Φ : Koefisien fugasitas
 Θ : Area fraction
 Δ : Deviasi
 T : Konstanta empiris model NRTL

Superscripts

- C : *Combinatorial*
 R : *Residual*
 E : *Excess*

Subscripts

- i, j, k : Komponen
 a : Anion
 c : Kation
 $1, 2, 3$: Komponen 1, 2, 3
 j dan l : *Dummy indices*

Daftar Pustaka

- Abrams, D., S., and Prausnitz, J.M. (1975), Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, *AIChE J.*, 21 (1), 116-128.
- Calvar, N., Gómez, E., González, B., Domínguez, A. (2010), Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol+Water+1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa : Study of the Effect of Cation, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2786–2791.
- Calvar, N., González, B., Gómez, E., and Domínguez, A. (2006), Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2178–2181.
- Calvar, N., González, B., Gómez, E., and Domínguez, A. (2008), Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 259, 51–56.
- Calvar, N., González, B., Gómez, E., and Domínguez, A. (2008), Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 820–825.
- Calvar, N., González, B., Gómez, E., and Domínguez, A., (2009), Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1004-1008.
- Cardona, C.A., Sanchez, O.J. (2007), Fuel Ethanol Production : Process Design Trends and Integration Opportunities, *Bioresour. Technol.* 98, 2415–2457.
- Chapeaux, A., Simoni, L. D., Ronan., T. S., Stadther, M. A., and Brennecke, J. F. (2008), Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Green Chem.*, 10, 1301-1306.
- Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., dan Evans, L. B. (1982), Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, *AIChE J.*, 28(4), 588.
- Chen, C. C., dan Evans, L. B. (1986), A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE J.*, 32(3), 444.
- Chowdhury, S. A., Scott, J.L., dan MacFarlane, D. R. (2008), Ternary mixtures of phosphonium ionic liquids + organic solvents + water. *Pure Appl. Chem.*, 80 (6), 1325–1335.
- Ge, Y., Zhang, L., Yuan, X., Geng, W., dan Ji, J. (2008), Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol), *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 1248-1252.
- Geng, W., Zhang, L., Deng, D., Ge, Y., dan Ji, J. (2010), Experimental Measurement and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium for the Ternary System Water+Ethanol+1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1679–1683.
- Gmehling, J., Onken, U. (1977), Vapour-liquid Equilibrium Data Collection, vol. 1, DECHEMA, Frankfurt, (part 1), p. 53, and p. 154.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Rearey-Nies, J. R. (1988), Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA: Frankfurt, Vol. I, Part Ib.
- Haynes, W. M., Lide, D. R. (2011), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st ed., Internet Version.

- Hua, X., dan Qingsong, L. (2012), Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethanol-Water System Containing Ionic Liquids at Atmospheric Pressure. *CIESC Journal*, 63, 1678–1683.
- Jiang, X. X., Wang, J. F., Li, C. X., Wang, L. M., dan Wang, Z. H. (2007), Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate, *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 841–846.
- Jork, C., Seiler, M., Beste, Y., A., dan Arlt, W. (2004), Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 852-857.
- Li, Q., Zhu, W., Wang, H., Ran, X., Fu, Y., dan Wang, B., (2012), Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 696–700.
- Li, X., M., Shen, C., dan Li, C., X., (2012), Effect of alkanolammonium formates ionic liquids on vapour liquid equilibria of binary systems containing water, methanol, and ethanol. *J. Chem. Thermodyn.*, 53, 165-175.
- Liu, X., Lei, Z., Wang, T., Li, Q., dan Zhu, J., (2012), Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 2-Aminoethanol Tetrafluoroborate System at 101.3 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3532–3537.
- Marsh, K., Deev, A., Wu, A., Tran, E., dan Klamt, A., (2002), Room Temperature Ionic Liquids as Replacement for Conventional : A Review. *Korean J. Chem. Eng.*, 19, 357–362.
- Mills, G.A. Ecklund, E.E. (2010), Alcohols as Components of Transportation fuels, *Ann. Rev. Energy*, 12, 47–80.
- Mock, B., Evan, L. B., dan Chen, C., -C. (1986), Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems, *AIChE J.*, 32 (10), 1655-1664.
- Mokhtarani, B., dan Gmehling, J. (2010), (Vapour + liquid) equilibria of ternary systems with ionic liquids using headspace gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.*, 42, 1036–1038.
- Neves, C. M. S. S., Granjo, J. F. O., Freire, M. G., Al Robertson, Olivera, N. M. C., dan Coutinho, J. A. P. (2011), Separation of ethanol-water mixtures by liquid-liquid extraction using phosphonium-based ionic liquids, *Green Chem*, 13, 1517-1526.
- Orchilles, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., Marti´nez-Andreu, A. (2007). Isobaric vapor-liquid equilibria for ethyl acetate+ethanol+1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2325–2330.
- Orchilles, A. V.; Miguel, P. J.; Vercher, E.; Marti´nez-Andreu, A., (2008) ,Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol+water+1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2426–2431.
- Orchilles, A.V., Miguel, P. J., Vercher, E., Martinez-Andreu, A. (2010), Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate as an Entrainer for the Extractive Distillation of Ethanol + Water Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1669–1674.
- Pereiro, A.B., Araujo, J. M. M., Esperanca, J. M. S. S., Marrucho, I. M., dan Rebelo, L. P. N., (2012), Impact of Self-Aggregation on The Formation of Ionic-Liquids-Based Aqueous Biphasic Systems. *J. Chem. Thermodyn.*, 46, 2–28.
- Renon, H. dan Prausnitz, J. M. (1968), Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 14 (1), 135-144.
- Seiler, M., Jork, C., Kavarnou, A., Arlt, W., dan Hirsch, R., (2004), Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids, *AIChE J.*, 50, 2439–2454.
- Shen, C., Li, X., M., Lu., Y., Z., dan Li, C., X., (2011), Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water + ethanol} mixture. *J. Chem. Thermodyn.*, 43, 1748-1753
- Song, Y., dan Chen, C. C. (2009), Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (16), 7788–7797.
- Swatloski, R. P., Visser, A. E., Reichert, W. M., Broker, G. A., Farina, L. M., Holbrey, J. D., dan Rogers, R. D. (2002), On the solubilization of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids. *Green Chemistry*, 4, 81–87.
- Taha, M., Teng, H. L., dan Lee, M. J., (2012), The Buffering-Out Effect and Phase Separation in Aqueous Solutions of EPPS Buffer with 1-Propanol, 2-Propanol, or 2-Methyl-2-Propanol at T = 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 47, 154-161.
- Tang, Y., Huang, H. Chien, I. (2003), Design of a Complete Ethyl Acetate Reactive Distillation System, *J. Chem. Eng. Jpn.* 36, 1352–1363.
- Wang, J. F., Li, C. X., Wang, Z. H., Li, Z. J., dan Jiang, Y. B. (2007), Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate. *Fluid Phase Equilibria*, 255, 186–192.
- Wang, J. F., Li, X. M., Meng, H., Li, C. X., dan Wang, Z. H. (2009), Boiling temperature measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of a hydrochloric or acetic salt of mono-, di-, or tri-ethanolamine at 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 41, 167–170.
- Wang, J. P., Chun, X. L., dan Wang, Z. H. (2007), Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-

- methylimidazolium Ethyl Sulfate. *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1307–1312.
- Wasserscheid, P., dan Keim, W., (2000), Ionische Flüssigkeiten - Neue "Lo-sungen" für die U-bergangsmetallkatalyse. *Angew. Chem.*, 112, 3926-3945.
- Zakariya, R. A., Zhao, J., Li, C. X., dan Wang, Z. H. (2005), Determination of Vapor Pressures for Binary and Ternary Mixtures Containing Ionic Liquid 1-propyl-3methylimidazolium Bromide *Chin. J. Chem. Eng.*, 13, 791–795.
- Zhang, D., Deng, Y., Li, C., dan Chen, J., (2008), Separation of Ethyl Acetate-Ethanol Azeotropic Mixture Using Hydrophilic Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1995–2001.
- Zhao, J., Dong, C., C., Li, C., X., dan Meng, H., dan Wang, Z., H. (2006), Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 242, 147–153.
- Zhao, J., Li, C., dan Wang, Z., H. (2006), Vapor Pressure Measurement and Prediction for Ethanol + Methanol and Ethanol + Water Systems Containing Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1755-1760.
- Zhao, J., Li, C., X., dan Wang, Z., H. (2006), Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, 247, 190–198.