

Pra Desain Pabrik Dietil Karbonat dari CO₂ dan Ethanol Melalui Proses *Indirect Route*

Diana Rachmawati, Rianti Widi A, Gede Wibawa

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: gwibawa@chem-eng.its.ac.id

Abstrak—Konsumsi bahan bakar minyak pada tahun pada periode 2000-2013 meningkat dari 764 juta SBM pada tahun 2000 menjadi 1.151 juta SBM [1]. Dengan meningkatnya konsumsi bahan bakar, maka emisi gas buang berupa CO₂ juga akan meningkat. Gas CO₂ tidak hanya dihasilkan dari adanya emisi gas buang pada bahan bakar, tetapi gas CO₂ juga banyak dihasilkan dari proses industri minyak dan gas. ExxonMobil Cepu Ltd. yang beroperasi di Bojonegoro merupakan salah satu industri pengeboran minyak yang menghasilkan emisi gas CO₂ sebesar 427 TPD. Hal ini tentu sangat berpengaruh terhadap meningkatnya emisi gas CO₂ di udara. Salah satu upaya untuk mengurangi emisi adalah dengan memanfaatkan gas buang tersebut menjadi Diethyl Carbonate (DEC). DEC merupakan salah satu senyawa *oxygenate* yang menjadi alternatif zat aditif pada bahan bakar, bersifat *nontoxic* dan juga dapat terurai (*biodegradable*). Sehingga DEC termasuk zat kimia yang ramah lingkungan[2]. Mengingat DEC juga memiliki potensi untuk meningkatkan nilai oktan tanpa menimbulkan masalah emisi gas buang yang berarti, maka perancangan pabrik DEC perlu untuk dilakukan. Dari kapasitas bahan baku CO₂ sebesar 427 TPD akan dihasilkan produk DEC : 284 ribu ton/tahun, Butylene Carbonate : 93 ribu ton/tahun dan 1,2 Butanediol : 223 ribu ton/tahun. Dari analisa ekonomi diperoleh : Total Cost Investment: MUSD 568.44; Internal Rate of Return : 36.88%; POT: 3.26 tahun; BEP : 41.3 %; dan NPV 10 year : MUSD 3331.9. Sehingga pendirian pabrik ini perlu dipertimbangkan sebagai salah satu upaya untuk menurunkan CO₂.

Kata Kunci—Dietil Karbonat, CO₂, Ethanol, Desain Pabrik

I. PENDAHULUAN

BAHAN bakar minyak berbasis energi fosil merupakan salah satu energi yang kebutuhannya terus meningkat dari tahun ke tahun. Konsumsi energi final menurut jenis selama tahun 2000-2013 masih didominasi oleh BBM (bensin, minyak, solar, IDO, minyak tanah, avtur dan avgas).

Selama kurun waktu tersebut, total konsumsi BBM meningkat dari 315 juta SBM pada tahun 2000 menjadi 399 juta SBM pada tahun 2013 atau meningkat 1,83% per tahun. Pada tahun 2000, konsumsi solar mempunyai pangsa terbesar (38,7%) disusul minyak tanah (23,4%), bensin (23,0%), minyak bakar (9,6%), IDO (3%) dan avtur (2,2%). Selanjutnya pada tahun 2013 menjadi minyak solar (45,4%), bensin (44,5%), avtur (6,1%) dan minyak tanah serta minyak bakar masing-masing sebesar 1,9% [1]. Hal tersebut memberikan efek yang signifikan terhadap munculnya emisi gas buang berupa gas CO₂ yang berpengaruh besar terhadap efek rumah kaca.

Salah satu upaya untuk mengurangi emisi yang dihasilkan dari konsumsi bahan bakar tersebut adalah

dengan penambahan zat aditif pada bahan bakar minyak Terdapat beberapa senyawa yang sudah digunakan sebagai aditif, yaitu tetra ethyl lead (TEL) dan senyawa *oxygenate* methyl-tertiary-butyl ether (MTBE). Pada zat aditif TEL menurut para peneliti, setelah digunakan beberapa waktu, ditemukan adanya kelemahan pada TEL yaitu dapat menimbulkan emisi bahan bakar yang membahayakan bagi kesehatan manusia. Selain TEL, senyawa *oxygenate* juga dikenal sebagai zat aditif pada bahan bakar. Senyawa *oxygenate* adalah senyawa organik cair yang dapat dicampur ke dalam bahan bakar untuk menambah kandungan oksigennya. Salah satu senyawa *oxygenate* yang populer digunakan sebagai zat aditif adalah methyl-tertiary-butyl ether (MTBE). Namun setelah dilakukan penelitian, ditemukan bahwa MTBE memiliki beberapa kekurangan. Senyawa ini memiliki kelarutan tinggi dalam air, sehingga dapat menimbulkan kerugian bagi manusia[3].

Diethyl carbonate (DEC) merupakan salah satu senyawa *oxygenate* yang menjadi alternatif zat aditif pada bahan bakar. DEC bersifat *nontoxic* dan juga dapat terurai (*biodegradable*) sehingga DEC termasuk zat kimia yang ramah lingkungan. Selain itu, DEC mempunyai kandungan oksigen yang lebih tinggi (40,6 wt%) dibandingkan dengan MTBE (18,2 wt%). Berdasarkan penelitian, DEC sebanyak 5 wt % dapat mengurangi materi partikulat pada mesin diesel sebanyak 50% [2]. Selain dengan menambahkan zat aditif pada bahan bakar, sebagai upaya menekan emisi, juga dapat dilakukan upaya lain yaitu dengan cara memanfaatkan gas CO₂ hasil buang industri. Gas CO₂ juga dapat disintesis menjadi senyawa lain yang lebih menguntungkan. Tercatat bahwa gas CO₂ juga merupakan satu bahan baku terbaru untuk mensintesis DEC sebagai senyawa *oxygenate*.

ExxonMobil Cepu Ltd. yang beroperasi di Bojonegoro merupakan salah satu industri pengeboran minyak yang menghasilkan emisi gas CO₂ sebesar 427 TPD. Hal ini tentu sangat berpengaruh terhadap meningkatnya emisi gas CO₂ di udara. Berdasarkan uraian singkat sintesis DEC diatas, maka CO₂ keluaran dari stack ExxonMobil Ltd. ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku sintesa DEC. Mengingat DEC juga memiliki potensi untuk meningkatkan nilai oktan tanpa menimbulkan masalah emisi gas buang yang berarti, maka perancangan pabrik DEC perlu untuk dilakukan. Pada pra desain pabrik ini dikaji kelayakan pendirian pabrik DEC dari CO₂ limbah dari PT. ExxonMobil Ltd.

II. URAIAN PROSES

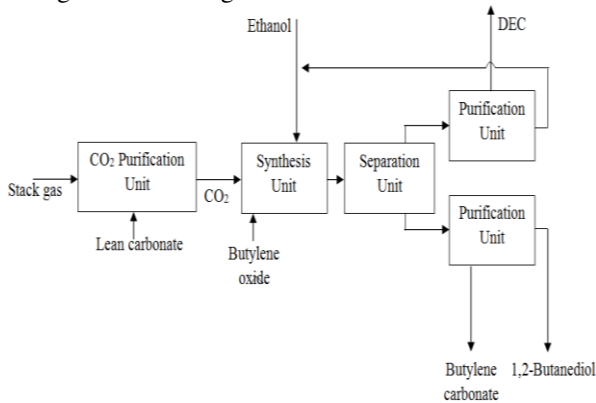
Proses produksi DEC dari etanol dan CO₂ ini terbagi dalam dua tahapan sintesis, yaitu sintesis CO₂ dengan butylene oxide menghasilkan butylene carbonate kemudian barulah

proses pembentukan DEC dilakukan antara butylene carbonate dengan ethanol. Bahan baku berupa CO₂ yang digunakan berasal dari limbah gas industri, sehingga perlu adanya unit tambahan untuk proses pemurnian CO₂.

Proses ini memiliki beberapa tahapan yang terbagi menjadi 4 bagian yaitu:

1. CO₂ Purification Unit
2. Synthesis Unit
3. Separation Unit
4. Purification Unit

Proses tersebut terdiri dari tahap-tahap tersendiri dan memiliki unit operasi tersendiri sesuai dengan fungsi dari unit tersebut. Secara garis besar proses tersebut dapat digambarkan dengan flowchart berikut:



Gambar 1. Blok Diagram Skema Proses Pembentukan DEC

1. CO₂ Purification Unit

Pada tahap awal ini limbah gas dari Exxon Mobile Ltd. diolah terlebih dahulu untuk mendapatkan gas CO₂ murni. Feed berupa keluaran stage flare gas yang panas dan mengandung gas CO₂, H₂O, O₂, N₂, Ar, dan SO₂ didinginkan dahulu oleh cooler kemudian dialirkan ke kompresor untuk dinaikkan tekanannya. Karena temperature gas keluaran kompresor temperaturnya meningkat, maka panas yang ada dimanfaatkan untuk memanaskan feed ethanol yang ada di synthesis unit dengan menukarnya di heat exchanger. Setelah ditukarkan panasnya, gas masih butuh didinginkan lagi dengan cooler. Feed gas yang memiliki tekanan 40 bar dan temperature 80°C kemudian masuk melalui bagian bawah kolom absorber untuk dilakukan proses pemurnian CO₂. Sebagai larutan pengabsorb digunakan larutan carbonate. Larutan ini akan menyerap gas CO₂ kemudian keluar melalui bagian bawah kolom sebagai larutan bicarbonate. Sebelum masuk ke dalam kolom stripper, larutan bicarbonate terlebih dahulu dinaikkan temperaturnya dengan jalan menukar pans dengan larutan carbonate hasil regenerasi. Larutan bicarbonate yang telah memiliki temperature 115°C dan tekanan 1 bar barulah masuk ke dalam kolom stripper untuk dilakukan regenerasi. Gas CO₂ akan terlepas dan keluar, sedangkan larutan carbonate hasil regenerasi akan keluar dan panasnya dipertukarkan di heat exchanger. Sebelum digunakan kembali, larutan carbonate ini dialirkan untuk diberi *make up* carbonate, untuk menjaga konsentrasinya tetap 30 wt%. Setelah itu barulah dipompa kembali menuju kolom absorber.

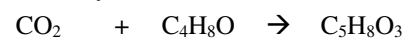
2. Synthesis Unit

Pada proses synthesis ini dibagi menjadi dua tahap, yaitu synthesis CO₂ dengan butylene oxide menghasilkan butylene carbonate dan synthesis butylene carbonate dengan ethanol

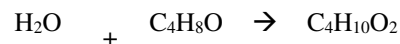
menghasilkan DEC dan 1,2-butanediol. Pada tahap synthesis pertama, feed berupa CO₂ yang berasal dari unit absorber dalam fase gas bergabung dengan CO₂ recycle dari *flash tank unit*. Kemudian feed CO₂ dialirkan menuju kompresor untuk dinaikkan tekanannya hingga 40 bar. Karena temperature gas keluaran kompresor temperaturnya meningkat, maka panas yang ada dimanfaatkan untuk memanaskan feed butylene oxide. Butylene oxide kemudian dipompa menuju splitter untuk displit alirannya sebagai umpan reaktor 1 dan sebagai umpan reaktor 2 Butylene oxide dialirkan ke heat exchanger untuk dinaikkan temperaturnya sebelum masuk ke dalam reaktor 1

Proses synthesis butylene carbonate yang terjadi di dalam reaktor 1 memiliki konversi 100% dengan adanya eksep CO₂. Selain akan terbentuk butylene carbonate, juga akan terbentuk 1,2-butanediol sebagai hasil samping reaksi antara H₂O yang terikut dalam feed gas CO₂ dengan butylene oxide. Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi di dalam reaktor 1:

1. Synthesis butylene carbonate



2. Synthesis 1,2-Butanediol

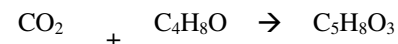


Katalis yang digunakan pada reaktor 1 ini merupakan katalis yang telah umum digunakan pada industri sintesis pelarut alkylene carbonate yaitu Quaternary Ammonium.

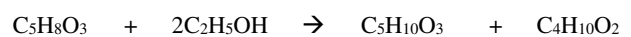
Hasil synthesis berupa campuran fasa gas dan liquid akan keluar dan dialirkan menuju *flash tank*. Di dalam *flash tank* ini fase gas dan liquid akan terpisah. Fase gas yang merupakan CO₂ akan keluar dan kemudian akan direcycle sebagai feed reaktor 1, sedangkan fase liquid berupa butylene carbonate akan keluar.

Setelah melalui tahap synthesis butylene carbonate kemudian masuk ke dalam tahap synthesis berikutnya pada reaktor 2 untuk menghasilkan DEC. Butylene carbonate keluaran *flash tank* umpan reaktor 2 dipompa. Kemudian butylene carbonate dipanaskan dengan heater hingga memiliki temperature 150°C dan tekanan 40 bar. Sebelum masuk ke dalam reaktor 2 terlebih dahulu ethanol dipanaskan melalui heat exchanger dan heater. Disamping itu juga dialirkan sedikit butylene oxide untuk menghilangkan H₂O yang terikut dengan ethanol. Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi di dalam reaktor 2:

1. Synthesis butylene carbonate



2. Synthesis DEC



3. Synthesis 1,2-Butanediol



Di dalam proses sintesis DEC ini, pemilihan katalis mempunyai peran yang sangat penting dalam meningkatkan yield dan konversi. Berdasarkan penelitian, cerium oxide (CeO₂) merupakan katalis yang paling efektif di dalam sistesis DEC ini. Keefektifan CeO₂ ini dikarenakan adanya sifat unik seperti karakteristik asam basa di permukaan dan

sifat redoks yang membuat zat ini berperan sebagai katalis yang kuat [4].

Tabel 1.
Katalis pada Sintesis DEC

Literatur	Jenis Katalis	Konversi
Li et al. (MCR)	Cu-KF/MgSio	8 – 9 %
Li et al. (CCR)	Cu-KF/MgSio	2 – 5 %
Bian et al.	Cu-Ni/TEG	5 %
Chen et al.	Cu-Ni	7,2 %
Honda et al.	CeO ₂	94 %
Bansode et al.	CeO ₂	95 %

Tabel 2.
Karakteristik Cerium Oxide

Spesifikasi	
	- Bentuk = padatan putih
	- Rumus Molekul = CeO ₂
	- Berat Molekul (g/gmol) = 172,115
	- Titik leleh = 2400 °C (1 atm)
	- Titik didih = 3500 °C (1 atm)
	- Densitas = 7,215 gr/cm ³

Hasil synthesis pada reaktor 2 berupa fase liquid mengandung banyak komponen, diantaranya ethanol dan CO₂ yang merupakan sisa feed, butylene carbonate sebagai sisa feed yang dapat dipisahkan kembali sehingga menjadi produk, 1,2-butanediol sebagai *byproduct*, dan DEC sebagai produk utama.

3. Separation Unit

Tujuan utama pada unit separasi ini yaitu untuk memisahkan antara campuran butylene carbonate dan 1,2-butanediol dengan campuran ethanol dan DEC. Hal ini dilakukan untuk mempermudah proses pemurnian selanjutnya. Hal ini karena ethanol-DEC akan membentuk larutan azeotrope dan juga kedua campuran tersebut memiliki titik didih yang jauh. Produk reaktor 2 dipompa, kemudian tekanan fluida diturunkan terlebih dahulu hingga 1 bar, sebelum memasuki kolom distilasi 1 produk reaktor dipanaskan terlebih dahulu hingga mencapai temperatur 150°C. Feed kolom distilasi 1 masuk melalui tray ke-7 dimana kolom distilasi memiliki 16 tray. Top product berupa campuran ethanol-DEC sedangkan bottom product berupa campuran butylene carbonate dan 1,2-butanediol.

4. Purification Unit

Pada unit purification ini terbagi menjadi 2 kolom utama, yaitu Distilasi 2 untuk memurnikan DEC dan Distilasi 3 untuk memurnikan *byproduct* 1,2-butanediol. Pada kolom distilasi 2 feed berupa produk atas dari separation unit (Distilasi 1) dipompa. Kemudian campuran ethanol-DEC ini dipanaskan terlebih dahulu sehingga memiliki temperature 100°C dan tekanan 1 bar. Feed kolom distilasi 2 masuk melalui tray ke-8 dimana kolom distilasi memiliki 15 tray. Pada kolom ini, DEC sebagai *heavy key* dan etanol sebagai *light key* akan dipisahkan. Top product berupa campuran ethanol akan di recycle masuk menuju reaktor 2. Sedangkan bottom product berupa DEC keluar memiliki kemurnian 99.5%.

Pada kolom distilasi 3 feed berupa produk bawah dari distilasi 1 dipompa. Kemudian campuran butylene carbonate dan 1,2-butanediol yang memiliki temperature

keluaran kolom mencapai 190°C ini didinginkan terlebih dahulu melewati cooler sehingga temperaturnya menjadi 150°C dengan tekanan 1 bar. Feed kolom distilasi 3 masuk melalui tray ke-7 dimana kolom distilasi memiliki 18 tray. Pada kolom ini, butylene carbonate sebagai *heavy key* dan 1,2-butanediol sebagai *light key* akan dipisahkan. Top product berupa 1,2-butanediol sedangkan bottom product berupa butylene carbonate.

III. NERACA MASSA

Berdasarkan hasil perhitungan neraca massa, dengan *feed* CO₂ sebesar 141 ribu ton/tahun, ethanol sebesar 221 ribu ton/tahun dan butylene oxide sebesar 236 ribu ton/tahun akan menghasilkan produk yaitu DEC sebesar 284 ribu ton/tahun, butylene carbonate sebesar 93 ribu ton/tahun dan 1,2 butanediol sebesar 223 ton/tahun [5].

IV. ANALISA EKONOMI

Dari hasil perhitungan pada neraca ekonomi didapatkan *Total Cost Investment* pabrik ini sebesar MUSD 568.44 dengan bunga 10% per tahun dan NPV 10 tahun sebesar MUSD 3331.9. Selain itu, diperoleh IRR sebesar 36.88% dan BEP sebesar 41.3% dimana pengembalian modalnya selama 3.26 tahun. Umur dari pabrik ini diperkirakan selama 10 tahun dengan masa periode pembangunannya selama 2 tahun di mana operasi pabrik ini 330 hari/tahun [6].

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Berdasarkan hasil analisa ekonomi didapatkan nilai IRR sebesar 36.88% yang lebih tinggi dari suku bunga bank yaitu 10% per tahun, NPV 10 tahun sebesar MUSD 3331.9 dimana pengembalian modalnya selama 3.26 tahun maka Pabrik Dietil Karbonat dari CO₂ dan Ethanol Melalui Proses *Indirect Route* ini layak didirikan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] _____. *Outlook Energi Indonesia*. ISBN 978-602-1328-04-0.(2015).
- [2] Dunn, B. C.; Guenneau, C.; Hilton, S. A.; Pahnke, J.; Eyring, E. M. *Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst*. Energy & Fuels 16 (2002) 177-181.
- [3] Torre, J. D.; Cháfer, A.; Berna, A.; Muñoz, R. *Liquid-Liquid Equilibria of the System Dimethyl Carbonate + Methanol + Water at Different Temperatures*. J. Fluid 247 (2006) 40-46.
- [4] Leino. *Transformation of Carbon Dioxide to Diethyl Carbonate over Ceria and Ceria-supported Catalysts*. Abo Academy University.(2015)
- [5] Himmelblau, David M. *Basic Principles and Calculation in Chemical Engineering*. 5th edition. Prentice Hall International Inc. : Singapore.(1989).
- [6] Peters, Max S. and Timmerhaus, Klaus D. *Plant Design and Economics For Chemical Engineerings*. 4th edition. McGraw Hill Book Co : Singapore.(1991)