

Studi Pendirian Pabrik Dietil Karbonat dari CO₂ dan Etanol Melalui Proses *Direct Synthesis*

Fakhruzi A. Efransyah, Roy L. Anggoro, Kuswandi, dan 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—Salah satu penggerak utama perekonomian nasional merupakan energi. Bahan bakar minyak berbasis energi fosil merupakan salah satu energi yang kebutuhannya terus meningkat dari tahun ke tahun. Kebutuhan bahan bakar minyak mengikuti perkembangan sektor pembangunan khususnya sektor transportasi dan industri yang saat ini semakin pesat. Tidak dipungkiri lagi bahwa konsumsi bahan bakar fosil mempunyai dampak kepada lingkungan akibat senyawa-senyawa organik yang terkandung didalamnya. Salah satu upaya untuk mengurangi emisi yang dihasilkan dari konsumsi bahan bakar tersebut adalah dengan penambahan zat aditif pada bahan bakar minyak. Dietil Karbonat (DEC) merupakan salah satu senyawa *oxygenate* yang menjadi alternatif zat aditif pada bahan bakar. Berdasarkan penelitian, DEC sebanyak 5 wt % dapat mengurangi materi partikulat pada mesin diesel sebanyak 50%. Sehingga penggunaan DEC mempunyai potensi tinggi dalam aspek ekonomi dan lingkungan. Setelah melewati beberapa dekade, produksi/manufaktur DEC semakin variatif dan semakin banyak penelitian yang berfokus pada sintesis DEC maupun penggunaan katalis yang terbaik. Pada studi ini, DEC disintesis dari CO₂ dan Etanol melalui proses *Direct Synthesis*. Secara garis besar Pabrik DEC ini terdiri dari *Synthesis Unit*, *Separation Unit*, *Purification Unit* dan *Recycle Unit*. Produk yang dihasilkan adalah Dietil Karbonat, sedangkan produk samping yang dihasilkan adalah 1,2 Butanediol. Dari studi yang dilakukan untuk Pabrik DEC dengan kapasitas 90.000 ton per tahun dibutuhkan investasi sebesar USD 63.582.413. Dari analisa ekonomi diperoleh: Internal Rate of Return : 46,7%; POT: 3,05 tahun; BEP : 41,5 %; dan NPV: USD 109.327. Dari hasil tersebut dan beberapa parameter sensitifitas yaitu fluktuasi biaya investasi, harga bahan baku, kapasitas, dan harga jual dari produk, terlihat bahwa keempatnya tidak memberikan pengaruh cukup signifikan terhadap kenaikan atau penurunan nilai IRR pabrik. Sehingga Pabrik DEC dari CO₂ dan Etanol melalui Proses *Direct Synthesis* ini layak untuk didirikan.

Kata Kunci—Bahan Bakar, Desain Pabrik, Dietil Karbonat, Emisi, Zat Aditif

I. PENDAHULUAN

ENERGI merupakan salah satu hal penting yang mempengaruhi perkembangan pertumbuhan negara. Salah satu energi yang kebutuhannya terus meningkat dari tahun ke tahun adalah bahan bakar minyak berbasis energi fosil. Antara tahun 2000 sampai dengan 2011, konsumsi energi final (termasuk biomassa) tumbuh rata-rata 3,4% per tahun dari 777.925 ribu SBM menjadi 1.116.105 ribu SBM, jika tanpa

biomassa rata-rata tumbuh 4,7% per tahun dari 508.883 ribu SBM menjadi 836.055 ribu SBM. Bahan bakar minyak masih menjadi energi yang paling besar dikonsumsi dibandingkan dengan jenis energi lainnya. Konsumsi bahan bakar minyak pada tahun 2011 mencapai 365 juta SBM atau setara dengan 32,7% (dengan biomassa) dan 43,6% (tanpa biomassa) terhadap total konsumsi energi final seluruhnya [1].

Konsumsi bahan bakar mempengaruhi emisi gas buang yang dihasilkan dari hasil pembakaran pada bahan bakar tersebut. Salah satu akibat dari emisi gas buang tersebut adalah efek rumah kaca. Efek rumah kaca adalah efek pemanasan global yang terjadi pada bumi, dimana gas CO₂ merupakan komponen utama dari gas rumah kaca. Dengan adanya peningkatan konsumsi bahan bakar, maka konsentrasi CO₂ juga akan meningkat. Konsentrasi CO₂ di atmosfer sekarang ini adalah sekitar 360 ppm (atau 0,36%). Konsentrasi ini 20% lebih tinggi dari satu abad yang lalu, dan diperkirakan akan meningkat sampai lebih dari 700 ppm pada tahun 2100 [2].

Salah satu upaya untuk mengurangi emisi yang dihasilkan dari konsumsi bahan bakar tersebut adalah dengan penambahan zat aditif pada bahan bakar minyak. Aditif ini akan membuat radikal bebas pada rantai karbon bahan bakar. Dengan adanya radikal bebas, maka akan semakin mudah rantai karbon tersebut untuk membuat cabang baru. Efek dari timbulnya cabang baru adalah meningkatnya nilai oktana/setana dan nilai kalori [3].

Bahan aditif yang sering digunakan adalah tetra ethyl lead (TEL) dan methyl tertiary-butyl ether (MTBE). Namun setelah dilakukan beberapa penelitian, para peneliti menemukan kelemahan TEL yaitu dapat menimbulkan emisi bahan bakar yang membahayakan bagi kesehatan manusia. Sedangkan pada MTBE, senyawa ini memiliki kelarutan tinggi dalam air, sehingga dapat menimbulkan kerugian bagi manusia, terutama dalam segi kesehatan. Apabila terjadi kebocoran tangki SPBU maka bensin akan meresap ke dalam tanah. Air tanah yang terminum manusia ini berbahaya karena telah tercemari oleh MTBE yang bersifat karsinogenik (zat penyebab kanker) [4].

Dietil Karbonat (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%) [5]. Berdasarkan penelitian, DEC sebanyak 5 wt % dapat

mengurangi materi partikulat pada mesin diesel sebanyak 50% [5].

Selain DEC, terdapat beberapa senyawa yang juga dapat dijadikan alternatif zat aditif pada bahan bakar seperti *dimethyl carbonate* (DMC) dan etanol. Namun, DEC memiliki keunggulan dibandingkan DMC dan etanol yaitu memiliki koefisien distribusi yang lebih tinggi. Selain itu, *heating value* pada DEC (74,3 Mbtu/gal) lebih tinggi dibandingkan dengan DMC (55,6 Mbtu/gal) [6].

Perkembangan produksi dari DEC merupakan hal yang baru dalam dunia industri, beberapa perusahaan memulai untuk memproduksi senyawa ini dengan berbagai metode dan terus berkembang hingga saat ini. Proses *direct synthesis* dapat memproduksi DEC dengan bahan baku yang melimpah ruah dan dapat diperoleh dengan mudah, yaitu etanol dan CO₂ [7]. Dengan kondisi operasi, katalis, dan *co-reagent* yang tepat proses ini akan menjadi proses yang baik, karena tidak beracun dan mempunyai reaksi yang tidak rumit, namun pengembangan proses ini masih dalam skala eksperimen saja. Karena itu, diperlukan studi untuk pengembangan pabrik dietil karbonat dari CO₂ dan etanol melalui proses *direct synthesis*.

II. URAIAN PROSES

A. Synthesis Unit

Pada tahap awal ini, bahan baku disiapkan terlebih dahulu sebelum dimasukkan ke reaktor. Bahan baku CO₂ dialirkan dengan kompresor, kemudian dicampur dengan CO₂ hasil *recycle*. Setelah itu, CO₂ dipanaskan dengan *heater* sebelum masuk ke dalam reaktor. Sedangkan etanol dialirkan dengan pompa yang kemudian dicampur dengan etanol hasil *recycle*. Selanjutnya etanol dinaikkan temperaturnya sebelum masuk ke reaktor.

Dalam proses ini, reaksinya adalah reaksi *reversible* yang menyebabkan kesetimbangan reaksi dapat berubah ke produk dan reaktan sesuai dengan kondisi operasi dan komposisi. Produk samping dari reaksi ini adalah air atau H₂O yang menyebabkan jika terdapat air berlebih dalam reaksi tersebut maka kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah reaktan sehingga Yield dari DEC akan semakin kecil. Maka itu dibutuhkan *dehydrating agent* yang berfungsi sebagai pengikat air dalam reaksi tersebut dan mengurangi kandungan air dan menggeserkan kesetimbangan reaksi ke arah produk [7].

Dehydrating agent yang paling efektif dalam sintesis DEC ini adalah *butylene oxide* [7]. *Butylene oxide* mempunyai beberapa keunggulan, yaitu mempunyai sifat racun yang rendah dan telah terbukti dapat menggeser kesetimbangan reaksi ke arah DEC sehingga menghasilkan konversi dan selektivitas yang tinggi. Sehingga pada proses ini, dipilih *butylene oxide* sebagai senyawa *dehydrating agent* atau *water trap*. Ketika bereaksi dengan air, *butylene oxide* akan menghasilkan 1,2 butanediol.

Sebelum masuk ke reaktor, *butylene oxide* dialirkan dengan pompa kemudian dipanaskan dengan *heater* seperti pada CO₂ dan Etanol agar memenuhi kondisi operasi pada reaktor yaitu tekanan 5 Mpa dan temperatur 135°C. Setelah itu di dalam reaktor terjadi pembentukan DEC dan reaksi dehidrasi.

Sehingga setelah keluar dari reaktor, produk berupa fase gas dan fase cair. Komponen yang terdapat di produk keluaran

dari reaktor terdiri dari etanol dan CO₂ sisa, produk DEC, *butylene oxide* dan 1,2 Butanediol, kemudian komponen tersebut masuk ke dalam *separation unit*.

Tabel 1. Spesifikasi Reaktor

Kondisi Operasi	Kontinyu
Tekanan, Mpa	5 ^a
Katalis	Cerium Oxide ^a
Temperatur, °C	135 ^a
Yield on Feed	
DEC %wt	42 ^a

^a Leino [7]

B. Separation Unit

Pada proses separasi atau pemisahan, terbagi dua line yaitu fase gas dan fase cair yang keduanya merupakan outlet dari reaktor. Produk atas dari reaktor yang kaya akan etanol dan CO₂ sisa reaksi, serta sedikit DEC dan *butylene oxide* akan masuk ke dalam flash tank CO₂ Separator untuk memisahkan fase liquid dan gas, namun produk atas dari reaktor ini terlebih dahulu diturunkan temperaturnya.

Pada produk atas dari CO₂ Separator, CO₂ sisa yang tidak bereaksi di reaktor dan sedikit DEC yang terbawa pada fase gas terpisahkan dan akan dikembalikan ke *feed* sebagai hasil *recycle*, dimana terlebih dahulu dialirkan dengan kompresor untuk kembali ke kondisi operasi tekanan reaktor.

Sedangkan produk bawah dari reaktor yang mengandung sekitar 29,8% berat DEC, 34,9% berat 1,2 butanediol, dan sisanya adalah CO₂ dan etanol yang tidak bereaksi akan dipisahkan kandungan 1,2 butanediolnya menggunakan kolom distilasi *1,2 Butanediol Removal*. Produk samping dari Pabrik DEC ini merupakan 1,2 butanediol yang memiliki harga jual cukup tinggi, sehingga kolom distilasi *1,2 Butanediol Removal* akan memisah 1,2 butanediol yang memiliki titik didih paling tinggi (>190°C) dari komponen-komponen lainnya yang memiliki titik didih lebih rendah. Produk atas dari kolom distilasi ini memiliki fase gas dengan 41,2% berat DEC, dan sisanya adalah 1,2 butanediol yang terbawa dan komponen lainnya yang kemudian masuk ke dalam kompresor untuk digabung dengan produk bawah dari CO₂ Separator untuk menjadi line yang mengandung DEC, CO₂, etanol dan sedikit 1,2 butanediol yang kemudian dimurnikan kembali di *purification unit*.

C. Purification Unit

Setelah melewati tahap separasi, line gabungan dari produk atas kolom distilasi 1,2 Butanediol Removal dan produk bawah CO₂ Separator akan masuk ke unit kolom distilasi *CO₂-Ethanol Removal* yang berfungsi untuk memisahkan komponen berat yaitu DEC dan sedikit 1,2 butanediol dengan komponen ringan yaitu CO₂ dan etanol. Produk bawah dari kolom distilasi *CO₂-Ethanol Removal* mempunyai produk DEC dengan kemurnian 88,4% dan sisanya adalah 1,2 butanediol, sehingga perlu dimurnikan kembali untuk memenuhi spesifikasi produk dengan

kemurnian minimal 99,8% menggunakan kolom distilasi *Final Distillation Column*.

Produk atas dari *Final Distillation Column* adalah DEC dengan kemurnian 99,8% dalam fase liquid yang merupakan produk utama dari pabrik ini. Sedangkan produk bawah dari *Final Distillation Column* adalah 1,2 butanediol yang akan digabung dengan produk bawah dari *1,2 Butanediol Removal* sehingga menghasilkan produk samping 1,2 butanediol dengan kemurnian 99,6%.

Sedangkan pada produk atas dari kolom distilasi *CO₂-Ethanol Removal* yang mengandung CO₂, etanol dan sedikit DEC yang terbawa akan diolah kembali pada *recycle unit* sehingga kandungan CO₂ dan etanol dapat menjadi hasil recycle untuk dicampur dengan *feed*.

D. Recycle Unit

Produk atas dari kolom distilasi *CO₂-Ethanol Removal* dipisahkan antara CO₂ dan etanolnya menggunakan dua tahap flash separator. Line ini terlebih dahulu masuk ke kompresor, kemudian diturunkan temperaturnya dengan *cooling water*. Setelah itu masuk ke dalam *1st Stage Flash Separator* untuk memisahkan fase gas dan fase cair dari campuran tersebut. Produk atas dari *1st Stage Flash Separator* yang mengandung 89% berat CO₂ dan 10% berat etanol akan dipisahkan kembali, namun terlebih dahulu diturunkan temperaturnya baru kemudian masuk ke *2nd Stage Flash Separator* untuk memisahkan fase gas dan fase cair dari aliran tersebut.

Produk atas dari *2nd Stage Flash Separator* yang mengandung 97,7% berat CO₂ dapat menjadi hasil *recycle* untuk digabung dengan *feed*. Sedangkan produk bawah dari kedua flash separator tersebut akan digabung menjadi aliran yang mengandung etanol dengan kemurnian >90%, yang kemudian dikondensasikan terlebih dahulu sebelum dialirkan dengan pompa. Kemudian etanol siap untuk menjadi hasil *recycle* yang digabung dengan *feed*.

III. ANALISA EKONOMI

Dari hasil perhitungan pada neraca ekonomi didapatkan *Total Cost Investment* pabrik ini sebesar USD 63.582.413 dengan bunga 10,5% per tahun dan NPV 10 tahun sebesar USD 109.327. Selain itu, diperoleh IRR sebesar 46,7% dan BEP sebesar 41,5% dimana pengembalian modalnya selama 3,05 tahun. Umur dari pabrik ini diperkirakan selama 10 tahun dengan masa periode pembangunannya selama 2 tahun di mana operasi pabrik ini 360 hari/tahun.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisa ekonomi didapatkan nilai IRR sebesar 46,7% yang lebih tinggi dari suku bunga bank yaitu 10,5% per tahun, NPV 10 tahun sebesar USD 109.327 dimana pengembalian modalnya selama 3,05 tahun maka Pabrik Dietil Karbonat dari CO₂ dan Etanol melalui proses *direct synthesis* ini layak didirikan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] *Kajian Supply Demand Energy*, Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Mineral Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, Jakarta (2012).
- [2] Y. A. Cengel, and M.A. Boles "Thermodynamics An Engineering Approach," , 5th ed. McGraw Hill Companies, Inc., (2006).
- [3] J. C. Brocard, F. Baronnet, and H. E. O'Neal, "Chemical Kinetics of the Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)," *Combustion and Flame*, Vol. 52 (1983) 25–35.
- [4] K. M. Burns, and R. L. Melnick, "MTBE: recent carcinogenicity studies," *International Journal of Occupational and Environmental Health*, Vol. 18, No. 1 (2012) 66-69.
- [5] B. C. Dunn, C. Guenneau, S. A. Hilton, J. Pahnke, and E. M. Eyring, "Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst," *Energy & Fuels*, Vol. 16 No. 1 (2002) 177–181.
- [6] M. A. Pacheco and C. L. Marshall, "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive," *Energy & Fuels*, Vol. 11 No. 1 (1997) 2–29.
- [7] E. Leino, "Transformation of Carbon Dioxide to Diethyl Carbonate over Ceria and Ceria-supported Catalysts," Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademy University, Turku, Finland (2015).