

Pra-Desain Pabrik DME dari Gas Alam dengan Proses Langsung

Mohamad Aulia Ramadhan, Faza Bahiy Auliyaurrahman, Rizky Tetrisyanda, dan Gede Wibawa
Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya
e-mail: gedewibawa@chem-eng.its.ac.id

Abstrak—Sejak Indonesia menjalankan program konversi minyak tanah ke LPG pada tahun 2007, konsumsi LPG dalam negeri melonjak drastis. Kebutuhan energi dan pentingnya pengembangan bahan bakar alternatif menjadi latar belakang utama pendirian industri DME ini. Didukung dengan ketersediaan bahan baku gas alam di Indonesia yang cukup untuk memproduksi DME sebagai bahan bakar alternatif. Dengan kondisi demikian maka industri DME di Indonesia memiliki prospek positif kedepannya. Proses pembuatan DME menggunakan metode *direct process* dan dapat diuraikan menjadi 5 tahapan, yaitu proses *reforming*, *heat recovery steam generator* (HRSG), purifikasi *syngas*, reaksi pembentukan DME, dan purifikasi produk. Dari penghitungan analisa ekonomi diperoleh *Internal Rate Return* (IRR) sebesar 26,99%, waktu pengembalian modal (*pay out period*) selama 3,5 tahun, dan *Break Event Point* (BEP) yang diperoleh sebesar 31,98%. Hal tersebut mengindikasikan bahwa pabrik layak untuk didirikan.

Kata Kunci—DME, Gas Alam, *Syngas*, LPG.

I. PENDAHULUAN

ENERGI adalah salah satu kebutuhan hidup manusia. Energi menjadi sumber utama dalam melakukan aktivitas sehari-hari. Dewasa ini, kebutuhan energi di Indonesia semakin meningkat. Untuk itu diperlukan pemanfaatan energi alternatif seperti batu bara, gas bumi serta energi terbarukan harus terus dikembangkan untuk mencapai ketahanan energi Nasional. Beberapa upaya yang telah dilaksanakan antara lain ialah pengembangan Bahan Bakar Nabati seperti biodiesel dan bioethanol yang digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak seperti solar dan premium. Di lain sisi, pemanfaatan energi nasional yang malah merugikan negara harus segera dibenahi. Tercatat oleh Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2007, bahwa pemakaian minyak tanah untuk rumah tangga mencapai 9,9 juta kiloliter per tahunnya. Hal ini dinilai akan menjadi pemborosan pemerintah jika harus terus menerus mengalokasikan dana APBN untuk mensubsidi minyak tanah yang semakin meningkat kebutuhannya. Dalam proses distribusi minyak tanah sendiri telah terjadi penyelewengan baik oleh distributor maupun konsumen. Jumlah kasus penyelewengan ini mencapai angka 35-40% produk minyak tanah yang didistribusikan. Kemudian, kenaikan harga minyak dunia yang cenderung tidak stabil membuat masyarakat Indonesia resah. Hal ini dikarenakan konsumsi terbesar masyarakat Indonesia, minyak tanah, yang mengalami kenaikan harga, yang menyebabkan masyarakat harus mengeluarkan uang lebih banyak untuk mencukupi kebutuhan hidup, dan secara tidak langsung hal ini menyebabkan penurunan daya beli dan kesejahteraan masyarakat. Beberapa hal tersebut melatar

belakangi pemerintah pada tahun 2007 untuk menerapkan program konversi minyak tanah ke Liquefied Petroleum Gas (LPG)

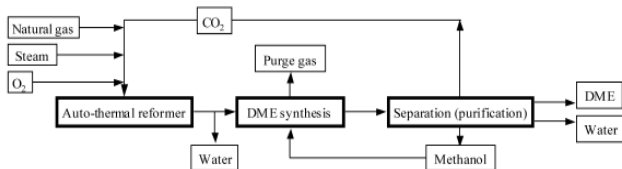
Namun, sejak pemerintah menerapkan program konversi minyak tanah ke LPG, konsumsi LPG mengalami kenaikan yang sangat drastis tanpa diiringi dengan produksi LPG yang setara dengan konsumsinya. Berdasarkan Laporan Tahunan Dirjen Migas Tahun 2018 konsumsi LPG subsidi dan non subsidi dalam negeri tahun 2018 adalah 7,576 juta ton, dan $\pm 27\%$ diantaranya dicukup oleh produksi dalam negeri dan sisanya impor. Produksi LPG cenderung menurun dari tahun 2014 sampai tahun 2018. Penurunan produksi terbesar diperoleh dari penurunan produk kilang LPG pola hulu. Dari kilang LPG pola hulu tersebut penurunan terbesar diperoleh dari penurunan produk LPG dari kilang PT Badak. Penurunan produk LPG dari kilang PT Badak disebabkan saat ini feed gas yang berasal dari lapangan hulu memiliki kandungan propana dan butana yang rendah dikarenakan beberapa lapangan hulu sudah mengalami penurunan produksi (*declining*). Oleh karenanya dibutuhkan tambahan produksi LPG atau bahan bakar sejenisnya untuk mengurangi jumlah impor.

DME (Dimetil Eter) adalah suatu senyawa organik dengan rumus kimia CH_3OCH_3 yang dapat dihasilkan dari pengolahan gas bumi, hasil olahan dan hidrokarbon lain yang pemanfaatannya untuk bahan bakar. DME sebagai Bahan Bakar dapat dimanfaatkan secara langsung atau sebagai campuran. DME memiliki sifat yang hampir sama dengan LPG, yaitu berwujud gas pada kondisi ruang dan mempunyai titik didih yang berdekatan dengan LPG. Sehingga DME mudah untuk dicarikan seperti LPG. Bahan baku DME dapat berupa *synthesis gas* (*one step process*) atau methanol (*two step process*).

Mengingat kebutuhan energi nasional yang semakin tinggi, maka diperlukan energi baru yang mana dapat mensubstitusi energi yang telah ada. Potensi ketersediaan gas alam Indonesia yang melimpah juga menjadi latar belakang utama didirikannya Pabrik DME dari Gas Alam ini. Sehingga diperlukan studi untuk mengetahui kelayakan didirikannya Pabrik *Dimethyl ether* dari gas alam melalui proses langsung.

II. URAIAN PROSES

Secara umum DME dapat diproduksi melalui dua tahap. Pertama, melalui proses tidak langsung (*indirect process*), dimana hidrokarbon dari gas alam atau batubara dikonversi menjadi *syngas* yang terdiri dari karbon monoksida, karbon dioksida, dan hidrogen. *Syngas* diproses lebih lanjut menjadi metanol, kemudian metanol didehidrasi sehingga menghasilkan DME. Pada proses tersebut dibutuhkan 2 (dua)



Gambar 1. Block Diagram Proses Pembuatan DME metode Langsung

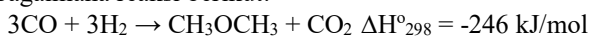
Tabel 1. Kondisi Operasi Sintesa DME melalui Direct Process

Proses	Kondisi Operasi
Tekanan Reaksi (bar)	30-70
Temperatur Reaksi (°C)	260
Feed Gas (H ₂ /CO) ratio	1,0
Ratio Catalyst to Flowrate (kg/(kgmol/h))	4,0

buah reaktor. Sedangkan dalam perkembangannya ditemukan metode sintesa DME secara langsung (*direct process*) dimana Syngas dikonversi langsung menjadi *Dimethyl ether*, sehingga di dalam proses ini hanya dibutuhkan 1 (satu) buah reaktor saja.

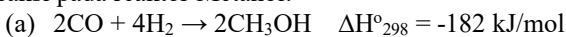
Proses Langsung

Sintesa DME melalui *direct process* berlangsung sebagaimana reaksi berikut:

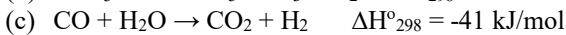
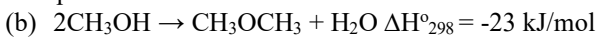


Pada dasarnya reaksi sintesa DME tersebut adalah gabungan dari reaksi sintesa DME secara tidak langsung, sebagaimana reaksi berikut.

Reaksi pada reaktor Metanol:



Reaksi pada reaktor DME:

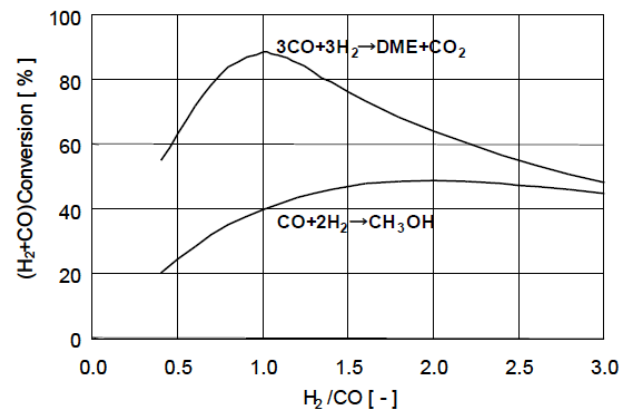


Reaksi (a) merupakan reaksi pembentukan metanol dari *syngas*, kemudian raksi (b) adalah reaksi dehidrasi metanol sehingga dihasilkan DME. Adanya CO di dalam *syngas*, dapat bereaksi dengan H₂O sehingga dihasilkan karbon dioksida dan air, reaksi tersebut adalah reaksi water shift gas. Karena reaksi pembentukan DME terjadi secara langsung maka pada proses ini hanya dibutuhkan satu buah reaktor saja, yang mana dapat langsung mengonversi *syngas* menjadi DME. Adapun berikut ini adalah salah satu contoh untuk kondisi operasi sintesa DME secara langsung.

A. Reforming

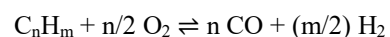
Proses reforming gas alam menggunakan *autothermal reforming* yang berfungsi untuk menghasilkan *syngas* (CO dan H₂). Terdapat dua aliran umpan kedalam *autothermal reforming* antara lain umpan berupa Oksigen yang sebelumnya dipanaskan terlebih dahulu menggunakan *steam* melalui *heat exchanger*. Umpan kedua yaitu *natural gas*, *steam*, dan *recycled CO₂*, yang mana aliran tersebut sebelumnya dipanaskan terlebih dahulu melalui *fired heater*.

Reaktor ini mengombinasikan dua proses *reforming*, yaitu *Partial Oxidation Reforming (POX)* dan *Steam Methane Reforming (SMR)*. POX atau proses oksidasi parsial merupakan reaksi pembentukan *syngas* yang berasal dari *methane* dengan *insufficient oxygen* atau oksigen yang sangat sedikit dimana reaksi dapat terjadi tanpa adanya katalis dan reaksi bersifat sangat eksotermis.

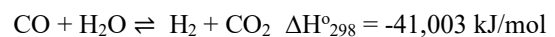
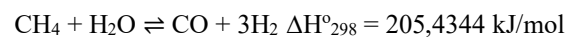


Gambar 2. Kurva Keseimbangan Konversi DME terhadap Rasio Syngas

Hidrokarbon dengan rantai yang lebih tinggi akan bereaksi dengan reaksi :

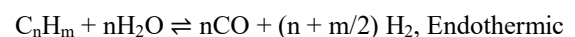


Sedangkan *steam methane reforming* merupakan reaksi antara *methane* dengan *superheated steam* untuk membentuk *syngas*. Reaksi ini membutuhkan katalis, biasanya berbasis nikel, dan beroperasi pada temperatur tinggi (800–1000°C, 20–30 atm).



Reaksi pertama merupakan reaksi *steam reforming* dan reaksi kedua merupakan *water-gas shift reaction (WGS)*. Dikarenakan reaksi ini sangat endotermis, maka pada SMR dibutuhkan heat yang ditambahkan dengan cara membakar *natural gas* yang digunakan sebagai fuel. Konsentrasi dari tiap komponen bergantung pada kondisi reaksi: temperatur, tekanan, dan H₂O/CH₄ ratio. Pembentukan *syngas* akan meningkat ketika temperatur meningkat dan tekanan menurun. Dengan meningkatnya temperatur, reaksi WGS akan semakin berkurang dan CO dan H₂ akan menjadi main product.

Hidrokarbon yang lebih tinggi dalam gas alam, akan bereaksi dengan cara yang sama :



Proses *reforming* dibagi kedalam tiga zona, antara lain:

1) *Burner*

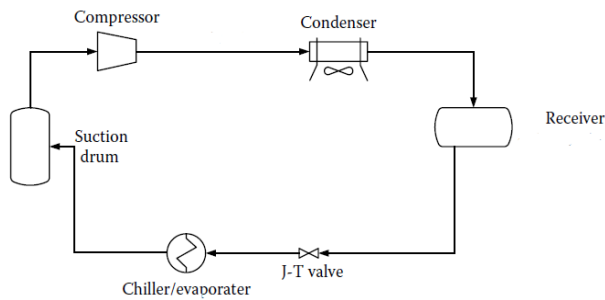
Burner menyediakan pencampuran aliran umpan dalam nyala difusi turbulen. Inti nyala memiliki suhu yang sangat tinggi, seringkali di atas 2000°C.

2) *Combustion Chamber*

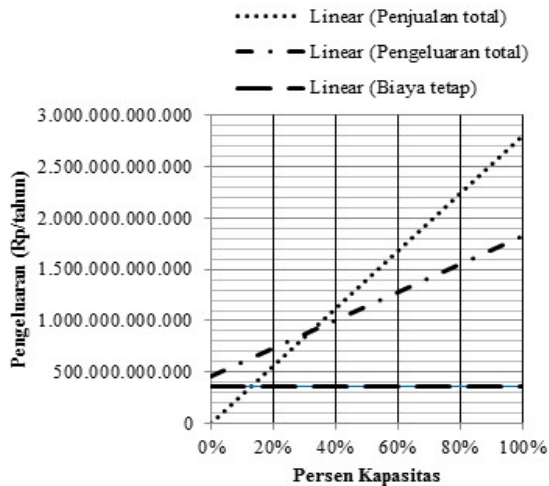
Zona pembakaran terjadi dalam nyala difusi turbulen (*turbulent diffusion flame*) di mana hidrokarbon dan oksigen secara bertahap dicampur dan dibakar. Pembakaran berlangsung sebagai proses substoikiometrik dengan rasio oksigen terhadap hidrokarbon keseluruhan 0,55 - 0,6. Pembakaran metana terjadi melalui berbagai reaksi radial, tetapi dalam model yang disederhanakan dapat dianggap sebagai satu reaksi molekuler, yaitu pembakaran metana menjadi karbon monoksida dan air yang sangat eksotermik dengan rasio oksigen terhadap metana 1,5.

3) *Catalyst Bed*

Setelah melalui zona pembakaran, proses *reforming* berlanjut pada zona *catalytic zone*, yang menggunakan *fixed catalytic bed*, dimana konversi hidrokarbon terakhir terjadi



Gambar 3. Block Diagram Propane Refrigeration Cycle



Gambar 4. Grafik Penghitungan Break Event Point.

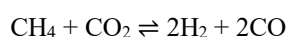
Tabel 2. Neraca Massa Total Pabrik DME

Masuk		Keluar	
Komponen	Massa (kg/hari)	Komponen	Massa (kg/hari)
Oksigen	790.356	CO ₂	209.017
Gas Alam	728.337	Unreacted Syngas	216.817
Steam	29.663	DME	707.888
		Water	422.026

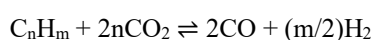
melalui reaksi katalitik heterogen. Pada saat keluar dari zona katalitik, syngas akan berada dalam kesetimbangan sehubungan dengan methane reforming (1) dan water-gas shift reaction (2).

Agar memproduksi syngas tanpa mengonsumsi dan memproduksi banyak panas, maka digabungkan POX yang eksotermis dengan SMR yang endotermis dengan tujuan untuk mendapatkan reaksi netral termodinamika keseluruhan dimana proses ini disebut "autothermal reforming" atau ATR. Panas yang dihasilkan oleh POX akan dikonsumsi oleh SMR yang endotermis. POX dan SMR dapat dilangsungkan secara simultan di dalam satu reaktor sehingga akan mengurangi CAPEX dan menurunkan kompleksitas sistem.

Pada bagian ATR pada umumnya dihasilkan rasio H₂/CO sebesar 1,6 - 2,6, sedangkan untuk menghasilkan konversi DME yang lebih tinggi dibutuhkan rasio H₂/CO = 1, maka dilakukan recycle CO₂ yang berasal dari byproduct methane reforming dan byproduct direct synthesis DME kedalam ATR sehingga terjadi reaksi berikut ini:



Untuk hidrokarbon dengan rantai yang lebih tinggi, berlaku reaksi:



Tabel 3. Neraca Energi Total Pabrik DME

Masuk		Keluar	
Aliran	Energy (kJ/jam)	Aliran	ΔH (kJ/jam)
<3>	-153.603.431,878	<8>	-71.565.108,274
<4>	-19.031.559,987	<22>	-2.073.012.016,336
<6>	224.028,861	<23>	-562.460.169,116
<7>	-14.471.241,358	<72>	-137.211,888
<10>	-80.528,939	<78>	-4.926.026,653
<15>	-2.502.613.207,007	<81>	-83.628.595,635
<45>	-2.403.717,372	<90>	-208.606.948,657
<46>	-372.174.297,971	<95>	-129.636.412,266
Q (E-113)	4.743.143,537	Q (E-314)	28.514.219,255
Q (E-326)	308.398.632,954	Q (E-323)	119.081.300,283
Q (E-414)	3.018.852,700	Q (E-328)	137.547.255,665
Q (E-517)	22.121.963,301	Q (E-511)	11.487.468,777
Q (E-524)	3.977.578,829	Q (E-514)	20.107.683,747
Q (E-538)	25.428.755,809	Q (E-521)	2.112.432,685
Q (L-327)	10.078.111,641	Q (E-531)	12.371.142,738
Q (R-410)	-171.221.771,412	Q (E-535)	13.824.549,604
W (G-111)	2.008.299,273	Q (E-542)	3.589.984,878
W (G-313)	27.835.280,484	Q (E-611)	101.486.894,843
W (G-329)	31.484.515,937		
W (G-412)	261.113,789		
W (G-541)	374,725		
W (G-610)	68.584.985,695		
W (L-222)	490.114,132		
W (L-223)	0,000		
W (L-513)	498,296		
W (L-518)	52,944		
W (L-534)	840,467		

Berdasarkan literatur, hasil optimasi recycle CO₂ adalah sebagai berikut:

1. Menghasilkan H₂/CO = 1 dengan CO₂ recycle pada 2.3Mpa.
2. Di bawah kondisi m = 0,34, S/C = 0,10, outlet suhu reformer 1.200°C :
 - Formasi jelaga: 0,004g / Nm³ (Target: 0,01g / Nm³)
 - Residu Metana: 0,03%

Dikarenakan jumlah formasi jelaga atau karbon yang terbentuk sangat sedikit sekali jumlahnya, maka Boudard reaction (reaksi disproporsionasi karbon monoksida menjadi karbon dioksida dan grafit) diasumsi tidak terjadi.

B. Heat Recovery Steam Generator (HRSG)

Merupakan tahapan untuk memanfaatkan panas keluaran Autothermal Reformer sebagai pemanas boiler feed water, sehingga dapat dihasilkan steam untuk kebutuhan proses produksi. Adapun spesifikasi steam yang dihasilkan adalah steam bertekanan 23 bar. Sistem aliran pada HRSG diatur secara counter current, mula-mula Boiling Feed Water (BFW) dipanaskan melalui economizer, untuk menaikkan suhu BFW hingga suhu saturated, kemudian keluaran dari economizer dialirkan menuju vaporizer sehingga terbentuk steam sesuai dengan spesifikasi diatas.

C. Purifikasi Syngas

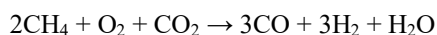
Proses purifikasi *syngas* ini berfungsi untuk mengurangi kadar CO₂ yang merupakan hasil dari proses *reforming*. Kadar CO₂ ini harus dikurangi agar pada reaksi sintesa DME didapatkan konversi yang lebih besar (bergeser pada produk DME). Selain itu sektor ini juga diperuntukkan untuk mengabsorb CO₂ yang terbawa oleh *unreacted syngas* keluaran reaktor DME yang nantinya akan di-*recycle* menuju reaktor kembali [1].

Adapun pelarut yang digunakan untuk mengabsorb CO₂ adalah MDEA (*Methyl diethanolamine*). MDEA digunakan untuk menghilangkan CO₂ dalam jumlah besar dari gas konsentrasi tinggi karena kebutuhan energi untuk regenerasi lebih rendah daripada kebutuhan untuk amina lainnya.

D. Sintesa DME

Syngas yang telah diproduksi oleh *Auto-thermal Reformer* (ATR) kemudian dialirkan menuju reaktor DME. Berdasarkan kajian yang telah dilakukan oleh Lisensor JFE, konversi DME paling optimal didapat pada kondisi operasi tekanan 5 MPa dan suhu 260°C dengan rasio *syngas* H₂/CO = 1,0. Pada gambar berikut disajikan data kesetimbangan konversi DME terhadap rasio *syngas*.

Untuk mendapatkan rasio *syngas* yang optimal, maka dapat dilakukan optimasi pada proses *reforming* gas alam, yaitu dengan cara *me-recycle* gas CO₂ yang terbentuk sebagai produk samping sintesa DME menuju ke ATR. Sehingga didapatkan reaksi berikut:



Reaksi sintesa DME adalah sangat eksotermik, sedangkan katalis Cu-Zn/Al₂O₃ akan terdeaktivasi pada temperatur 300°C, sehingga diperlukannya kontrol terhadap suhu reaksi. Semakin tinggi konversi sintesa DME maka akan semakin besar pula panas reaksi yang dihasilkan, dan *hot spot* pada reaktor dapat menyebabkan kerusakan pada katalis.

Kontrol terhadap suhu reaksi dapat dilakukan dengan menggunakan pendingin pada bagian *shell* reaktor. Reaktor tersebut berisi solven *inert* dan mengandung partikel-partikel katalis halus, kemudian gas reaktan akan membentuk gelembung dan berdifusi kedalam solven, sehingga akan terjadi reaksi sintesa DME. Panas yang dihasilkan dari reaksi akan secara cepat diserap oleh solven, yang berkapasitas panas tinggi, dan konduktivitas thermal yang efektif, sehingga distribusi suhu pada slurry akan menjadi homogen/ menyeluruh. Panas yang terproduksi dari reaktor kemudian diserap oleh air pendingin yang dialirkan melalui bagian *shell* reaktor. Sintesis DME pada *multitube tubular reactor* ini akan menghasilkan produk berfasa gas sehingga pemisahan liquid dan katalis tidak diperlukan.

E. Pemurnian

Produk dari reaktor DME kemudian dialirkan menuju unit pemisahan yang terdiri atas dua buah separator dan tiga buah kolom distilasi. Mula-mula produk dari reaktor DME didinginkan dan terkondensasi, sehingga terbentuk komponen cair yang merupakan campuran DME, *methanol*, dan *water* serta terdapat komponen uap yaitu *syngas* yang tidak bereaksi, CO₂, dan sebagian merupakan DME yang tidak terkondensasi.

Kemudian produk atas separator pertama didinginkan kembali untuk mengondensasi DME, selanjutnya aliran

tersebut dipisah fase uap dan liquidnya di separator kedua. Produk atas separator kedua mengandung *syngas* dan CO₂ yang kemudian akan dialirkan menuju *absorber* untuk mengurangi kadar CO₂ nya, sedangkan produk bawahnya mengandung sebagian besar DME yang selanjutnya akan dimurnikan melalui kolom distilasi.

Adapun produk bawah *separator* pertama yang mengandung DME, *methanol* dan *water* mula-mula didistilasi sehingga didapatkan DME sebagai distilat dan campuran *methanol water* sebagai *bottom product*. Distilat tersebut kemudian dialirkan menuju kolom distilasi untuk pemurnian DME. Untuk aliran yang mengandung *methanol* dan *water* akan didistilasi kembali sehingga terbentuk distilat berupa *methanol* berfasa gas yang kemudian akan di-*recycle* menuju reaktor, dan *water* sebagai produk bawah distilasi dialirkan menuju *waste water treatment*.

F. Propane Refrigeration Cycle

Sektor ini merupakan unit penyediaan *propane* pendingin yang disebut sebagai siklus *refrigerasi*. Siklus ini adalah sebuah sistem yang memanfaatkan prinsip kompresi uap/gas (*vapor compression*). Sistem ini terdiri dari sebuah kompresor, sebuah kondenser, sebuah *expansion valve* dan *heat exchanger* yang akan menukar panas antara *propane* pendingin dan aliran yang akan didinginkan. Dalam siklus ini terdapat sisi jalur tekanan tinggi dan rendah, "*Compressor-delivery head*", "*discharge line*", "kondenser" dan "*liquid line*" membentuk sisi jalur tekanan tinggi (*high-pressure side*), sedangkan "*Expansion line*", "*evaporator*", "*suction line*" dan "*compressor-suction head*" membentuk sisi jalur tekanan rendah (*low-pressure side*) dari sistem ini.

Refrigeran yang ideal akan memiliki sifat termodinamika yang baik, non-korosif terhadap komponen mekanis, dan aman, termasuk kebebasan dari toksisitas dan mudah terbakar. Ia tidak akan menyebabkan penipisan ozon atau perubahan iklim. Sifat termodinamika yang diinginkan adalah suatu titik didih yang agak di bawah suhu target, panas penguapan yang tinggi, massa jenis yang moderat dalam bentuk cair, massa jenis relatif yang relatif tinggi dalam bentuk gas, dan suhu kritis yang tinggi. Oleh karenanya digunakan senyawa *propane* sebagai zat pendingin.

III. MATERIAL AND ENERGY BALANCE

Berdasarkan hasil penghitungan *material balance* pada pabrik DME ini, maka dibutuhkan bahan baku gas alam sebesar 265.843 ton gas alam/tahun untuk kapasitas 240.000 ton DME/tahun. Berikut ini adalah tabulasi *overall material balance* pabrik ini.

IV. ANALISA EKONOMI

Dari hasil perhitungan neraca ekonomi, dengan harga jual DME sebesar \$1.549 per ton, diperoleh *Internal Rate Return* (IRR) sebesar 26,99%. Dengan IRR tersebut mengindikasikan bahwa pabrik layak untuk didirikan dengan suku bunga 10,5% dan waktu pengembalian modal (*Pay Out Period*) selama 3,5 tahun. Perhitungan analisa ekonomi didasarkan pada *discounted cash flow*. Modal untuk pendirian pabrik menggunakan rasio 60% modal sendiri dan 40% modal pinjaman. Modal total yang dibutuhkan untuk mendirikan pabrik adalah sebesar Rp 2.625.320.880.865,13

Sedangkan *Break Event Point* (BEP) yang diperoleh adalah sebesar 31,98%. Dengan perkiraan pabrik bisa beroperasi selama 10 tahun, dan beroperasi kontinyu 24 jam per hari selama 330 hari.

V. KESIMPULAN

Dari hasil yang telah diuraikan pada bab-bab sebelumnya, maka didapat parameter teknis dan ekonomi sebagai berikut:

1. Proses terpilih : Langsung (*Direct Process*)
2. Perencanaan operasi : Kontinyu, 24 jam/hari, selama 330 hari
3. Kapasitas produksi : 240.000 Ton DME/Tahun
4. Bahan baku : 265.843 Ton gas alam/Th

5. Masa konstruksi : 2 Tahun
6. Analisa ekonomi :
 - IRR (Internal Rate of Return): 26,99%
 - POT (Pay Out Time) : 3,5 Tahun
 - BEP(Break Even Point) : 31,98%

Dari hasil uraian diatas, segi teknis dan ekonomis Pabrik DME dari gas alam dengan Proses Langsung layak untuk didirikan.

REFERENCES

- [1] A. J. Kidnay and W. Parrish, *Fundamentals of Natural Gas Processing*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2006.