



Simulasi Proses Dehidrasi Etanol dengan Kolom Distilasi Azeotrop Menggunakan Isooktan

Budi H. Bisowarno, Buana Girisuta, Philip Wijaya, Anggraeni Yunita

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan
Jalan Ciumbuleuit No. 94, Bandung 40141 Telp 022 2032700

Abstract

Sustainable and more environmentally friendly energy resources are necessary for the industry and transportation development. Bio-ethanol has several advantages compared to the fossil fuel. For the production of fuel grade bio-ethanol, its characteristic is mainly determined by the dehydration process. Azeotropic distillation can be employed to separate azeotrop mixture of ethanol-water by adding extraneous mass-separating agent called entrainer. In this research, the selection of operating condition of distillation column for ethanol dehydration process with isooctane is simulated using ChemCad Simulation Software. Reboiler duty and reflux ratio are varied to obtain fuel grade bio-ethanol. Based on the steady state simulation results, output multiplicity is revealed in this azeotropic distillation process. It is found that the alternation of feed condition can trigger steady state transition. In addition, the optimum operating condition should be optimized to obtain the fuel grade bioethanol.

Keywords: azeotropic distillation; dehydration; isooctane; reboiler duty; reflux ratio.

Pendahuluan

Seiring kemajuan bidang industri dan transportasi, konsumsi bahan bakar minyak bumi semakin meningkat. Akibatnya, persediaan minyak bumi di dunia makin lama makin menipis. Perkiraan tentang penurunan produk minyak bumi pada masa yang akan datang dan ketergantungan yang besar terhadap sumber energi minyak bumi, mendorong penelitian dan pengembangan sumber energi alternatif dari bahan-bahan alam yang jumlahnya melimpah dan bersifat terbarukan (*renewable natural resources*).

Bioetanol merupakan salah satu sumber energi alternatif yang sangat prospektif untuk dikembangkan di Indonesia sebagai bahan bakar substitutif ataupun aditif bahan bakar fosil yang digunakan selama ini, yaitu bensin, karena terbuat dari bahan baku alam yang dapat diperbarui dan bersifat lebih ramah lingkungan.

Salah satu persoalan dalam proses pembuatan bioetanol berkaitan dengan pemurniannya, karena terbentuk campuran azeotrop etanol-air yang tidak dapat dipisahkan dengan proses distilasi biasa. Oleh karena itu, metode lain diperlukan untuk memisahkan campuran azeotrop etanol-air. Pada penelitian ini, distilasi azeotrop digunakan untuk mendapatkan bio-ethanol murni dari campuran azeotropnya. Dalam distilasi azeotrop, pemisahan dapat terjadi dengan penambahan *entrainer*, yaitu suatu zat yang berperan mengubah volatilitas relatif komponen kunci. Pada penelitian ini, *entrainer* yang digunakan adalah isooktan.

Penelitian dilakukan dengan konstruksi model, validasi model, dan simulasi proses distilasi azeotrop

dengan bantuan *ChemCad Simulation Software* sehingga dapat diketahui konfigurasi kolom dan kondisi operasi optimum untuk menghasilkan etanol yang memenuhi standar bahan bakar (*fuel grade ethanol*), yaitu etanol dengan kemurnian 99,5%.

Landasan Teori

Etanol dapat diperoleh dari berbagai cara, yakni hidrasi etilen, fermentasi glukosa atau sebagai hasil samping dari kegiatan industri. Namun, kadar etanol yang dihasilkan dari proses ini belum memenuhi syarat sebagai bahan bakar kendaraan bermotor, yakni 99,5% sehingga diperlukan suatu proses untuk meningkatkan kemurnian etanol tersebut. Masalah yang timbul pada proses pemurnian ini adalah etanol akan membentuk azeotrop dengan air pada temperatur 78,15°C pada konsentrasi 95,6% berat (97,2% volume) sehingga tidak dapat dipisahkan melalui proses distilasi biasa.

Bioetanol merupakan etanol yang dihasilkan melalui proses fermentasi glukosa yang berasal dari biomassa yang mengandung komponen pati atau selulosa, seperti singkong, molase (tetes tebu), jagung, sagu, atau gliserol (Hambali dkk., 2007)

Bioetanol dapat dimanfaatkan sebagai substitusi bahan bakar minyak untuk motor berbahan bakar bensin. Sebagai bahan pensubstitusi bensin, bioetanol dapat diaplikasikan dalam bentuk murni (E100) atau campuran (gasohol), misalnya 10% bioetanol dicampur dengan 90% bensin (disebut E10).

Beberapa keunggulan bioetanol dari bensin, antara lain: terbuat dari bahan alami yang jumlahnya melimpah dan oleh karenanya bersifat terbarukan,

lebih ramah lingkungan dan tingkat emisi gas rumah kaca yang dihasilkan lebih rendah, karena bioetanol memiliki *research octane number* (RON) yang lebih tinggi (108,6) daripada bensin (88), yang berarti bahwa efisiensi pembakaran yang dihasilkan lebih tinggi.

Meskipun proses pembuatan bioetanol relatif mudah, namun kemurnian bioetanol yang dihasilkan dari proses fermentasi pada umumnya hanya berkisar antara 11,5-12,5% (Elders, 2008). Kemurnian dapat ditingkatkan hingga 95% melalui proses distilasi bertahap. Namun, bahan bakar bioetanol (*fuel grade ethanol*) harus memiliki kemurnian tidak kurang dari 99,5% sehingga diperlukan proses pemurnian alternatif, antara lain: distilasi azeotrop, distilasi ekstraktif, atau adsorpsi dengan *molecular sieve*. Pada penelitian ini, distilasi azeotrop akan dipelajari.

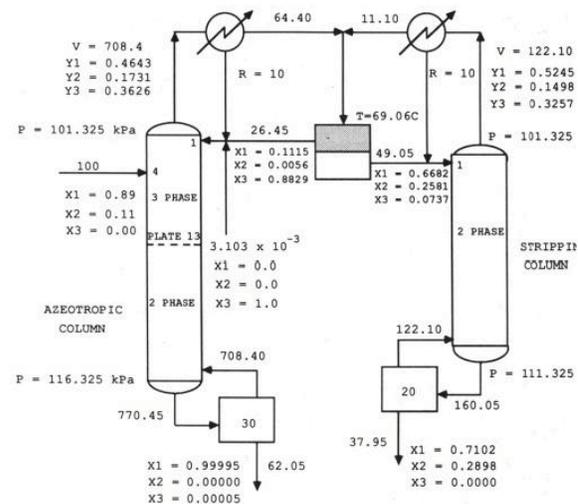
Distilasi azeotrop digunakan untuk campuran yang sulit dipisahkan melalui proses distilasi biasa, karena membentuk azeotrop, di mana komposisi komponen di fasa uap maupun cair tidak berubah lagi oleh pemanasan (Widagdo dan Seader, 1996). Prosesnya dilakukan dengan penambahan *extraneous mass-separating agent* yang dikenal sebagai *entrainer* ke dalam campuran azeotrop sehingga *entrainer* akan membentuk azeotrop terner dengan kedua komponen kunci tersebut. *Entrainer* harus memenuhi syarat: murah dan mudah diperoleh, stabil secara kimia (tidak reaktif selama pemisahan berlangsung), tidak korosif, tidak beracun, memiliki panas penguapan yang rendah, viskositas rendah untuk memberikan efisiensi tinggi pada *tray* (Treybal, 1981). Pada penelitian ini, *entrainer* yang digunakan adalah isooktan. Dengan penambahan isooktan, etanol-air-isooktan akan membentuk satu *heteroazeotrop* tiga komponen dan tiga azeotrop biner (2 homogen dan 1 heterogen) lainnya. Keberadaan isooktan ini akan menyebabkan air menjadi lebih volatil sehingga dapat dipisahkan dari etanol, karena terbentuk azeotrop terner dengan titik didih rendah (68,72°C). Azeotrop terner (etanol-air-isooktan) keluar sebagai produk atas, sedangkan etanol yang lebih murni keluar sebagai produk bawah (Gomis, 2003).

Metodologi

Penelitian ini diawali dengan mempelajari pustaka tentang bioetanol serta *ChemCAD simulator software* yang digunakan. Selanjutnya, pembuatan model dilakukan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan oleh Cairns dan Furzer (1990) yang melakukan pemisahan etanol dan air dengan menambahkan suatu campuran yang terdiri dari 11 isomer oktan. Data yang digunakan untuk memvalidasi model disajikan pada Tabel 1, dengan diagram alir proses ditampilkan pada Gambar 1.

Tabel 1. Kondisi Operasi dan Konfigurasi Kolom Proses Dehidrasi Etanol Cairns dan Furzer (1990)

Kondisi Operasi		Konfigurasi Kolom	
<i>Reflux ratio</i>	10	Jumlah tahap pada <i>azeotropic column</i>	30
<i>Pressure drop per stage</i> (kPa)	0.5	Jumlah tahap pada <i>stripping column</i>	20
		Tray umpan masuk pada <i>azeotropic column</i>	4



Gambar 1. Diagram alir proses dehidrasi etanol dengan isooktan

Setelah model divalidasi dengan data literatur, simulasi dilakukan dengan memvariasikan beberapa variabel proses, yaitu:

1. Variasi kondisi operasi, dalam hal ini tekanan, rasio refluks, beban *reboiler* pada kolom distilasi azeotrop, dengan kondisi umpan tetap.
2. Variasi kondisi umpan, dalam hal ini temperatur dan komposisi umpan.
3. Variasi konfigurasi kolom, yaitu posisi umpan masuk campuran azeotrop pada kolom distilasi azeotrop.

Dari berbagai variasi tersebut, kondisi operasi optimum kolom distilasi azeotrop ditentukan, di mana dihasilkan etanol dengan kemurnian yang memenuhi syarat sebagai bahan bakar (99,5%).

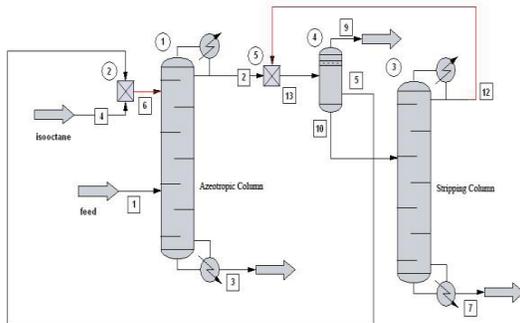
Hasil dan Pembahasan

Penelitian diawali dengan pembuatan model berdasarkan model yang telah oleh Cairns dan Furzer (1990). Data-data termodinamik semua komponen murni dan campuran biner yang terlibat dalam reaksi tersebut telah tersedia di ChemCad 6.0.1, sedangkan data kondisi operasi dan konfigurasi kedua kolom distilasi

mengikuti data dari literatur. Model termodinamika yang digunakan dalam proses ini adalah UNIFAC. Konsep rancangan kolom distilasi untuk model proses diperlihatkan pada Gambar 2. Ada 2 kolom distilasi dalam rancangan proses tersebut, yakni *azeotropic column* dan *stripping column*. Konfigurasi kolom dan kondisi operasi kedua kolom tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

Umpan yang berupa campuran etanol-air masuk ke *azeotropic column* pada tahap ke-4. Produk atas dari *azeotropic column* dicampur dengan produk atas dari *stripping column*, kemudian dilakukan pemisahan antara fasa yang banyak mengandung *entrainer* dengan fasa yang sedikit mengandung *entrainer*. Fasa yang banyak mengandung *entrainer* diumpungkan kembali ke *azeotropic column* dengan penambahan *make-up* isooktan murni, sementara fasa yang sedikit mengandung *entrainer* diumpungkan ke *stripping column*. Produk bawah *azeotropic column* diharapkan berupa etanol murni, sedangkan produk bawah *stripping column* diharapkan mengandung sedikit isooktan.

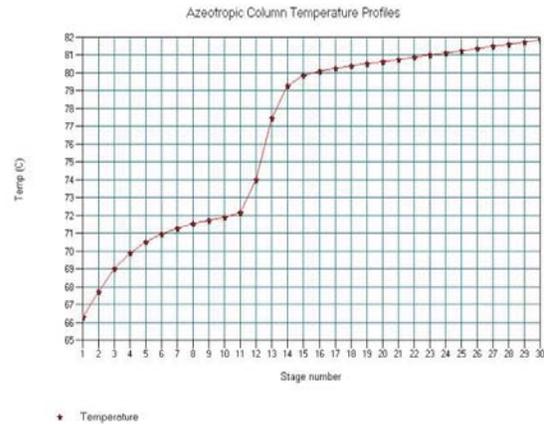
Selanjutnya, model proses yang telah dibuat divalidasi dengan menggunakan data kondisi operasi, konfigurasi kolom dan umpan yang berasal dari literatur. Hasil yang diperoleh dari tahap validasi ini berupa profil temperatur serta profil komposisi komponen di fasa cair (dapat dilihat pada Gambar 3(a) dan 4(a)). Kedua profil tersebut dibandingkan dengan profil pada literatur (dapat dilihat pada Gambar 3(b) dan 4(b)).



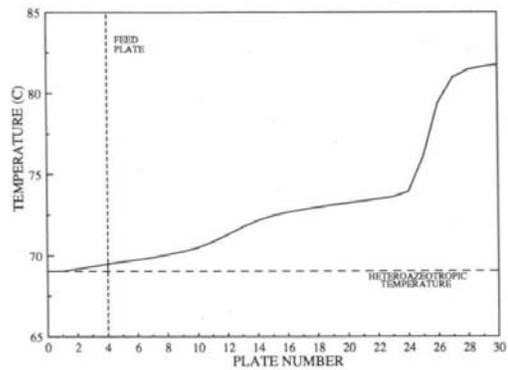
Gambar 2. Rancangan kolom distilasi untuk model proses dari literatur

Tabel 2. Konfigurasi Kolom dan Kondisi Operasi Kolom Distilasi pada Model Proses Literatur

Kolom	<i>Azeotropic</i>	<i>Stripping</i>
Jumlah tahap	30	20
Rasio refluks	10	10
Tekanan atas kolom (kPa)	101,325	101,325
Pressure drop (kPa)	15	10

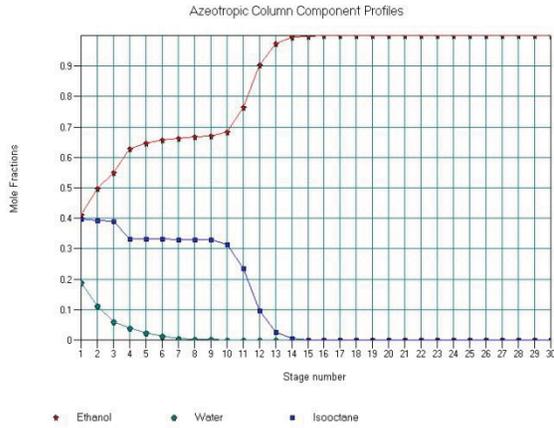


Gambar 3(a). Profil temperatur sepanjang kolom azeotrop (validasi)

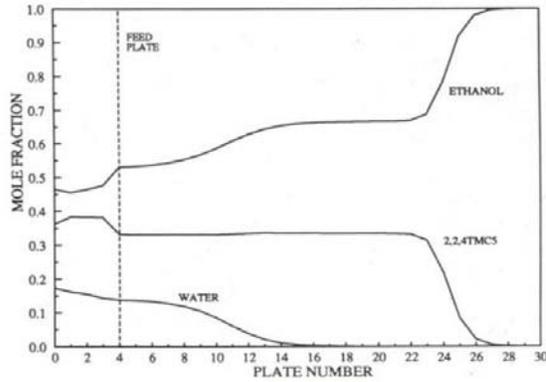


Gambar 3(b). Profil temperatur sepanjang kolom azeotrop (literatur)

Etanol pada produk bawah hasil validasi model sama dengan hasil yang diperoleh dari literatur ($x_{EtOH} = 0,99995$). Tetapi, profil komposisi terdapat perbedaan pada tahap 11 (hasil validasi) dengan tahap 24 (literatur) dihitung dari bagian atas kolom. Perbedaan ini disebabkan oleh harga *reboiler duty* yang tidak diketahui pasti dari literatur sehingga pada setiap tahap di dalam kolom terdapat perbedaan jumlah *vapor* dan *liquid*-nya. Kemungkinan lain adalah adanya *internal-state multiplicity* dimana nilai input dan *output* yang sama tetapi dengan nilai internal yang berbeda, seperti ditunjukkan dengan profil temperatur sepanjang kolom distilasi azeotrop.

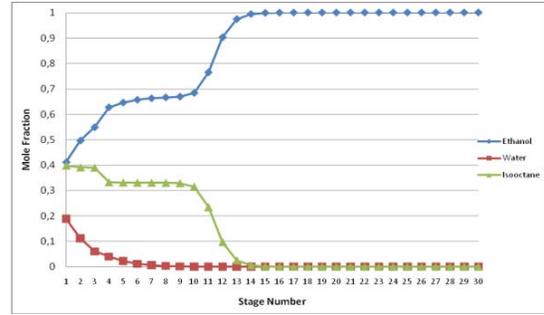


Gambar 4(a). Profil komposisi komponen di fasa cair sepanjang kolom (validasi)

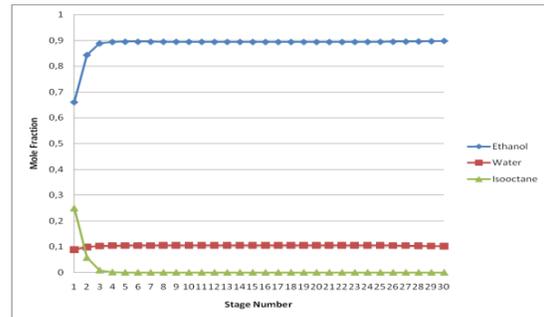


Gambar 4(b). Profil komposisi komponen di fasa cair sepanjang kolom (literatur)

Di tahap validasi, pada kondisi operasi (tekanan dan temperatur) dan laju umpan yang sama, kolom distilasi azeotrop menghasilkan produk bawah etanol dengan dua harga kemurnian yang berbeda. Untuk solusi pertama, fraksi mol etanol ditetapkan sehingga dapat diperoleh etanol dengan kemurnian yang sangat tinggi (99,995%). Akan tetapi, untuk solusi kedua, saat harga *reboiler duty* dispesifikasi sama dengan harga pada solusi pertama, etanol yang diperoleh hanya memiliki kemurnian 89,83%. Fenomena ini disebut *output multiplicity*. Perbedaan hasil ini dipengaruhi oleh estimasi kondisi awal pada saat melakukan simulasi, yang ditunjukkan pada profil komposisi komponen di fasa cair sepanjang kolom (Gambar 5(a) dan 5(b)). Hal ini menunjukkan bahwa cara mencapai kondisi input (dalam hal ini, *reboiler duty*) menentukan hasil kemurnian etanol.

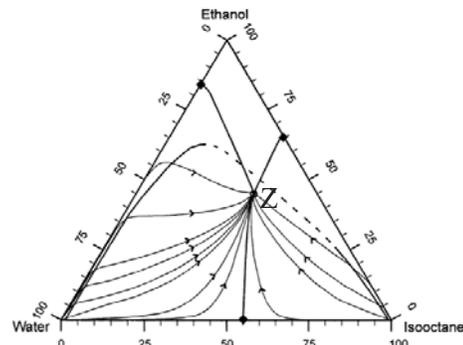


Gambar 5(a). Profil komposisi koempn di fasa cair sepanjang kolom (solusi pertama)



Gambar 5(b). Profil komposisi koempn di fasa cair sepanjang kolom (solusi kedua)

Fenomena *output multiplicity* ini disebabkan pada solusi kedua, fasa cair di dekanter tidak terpisah menjadi 2 lapisan sebagaimana mestinya sehingga tidak dapat memecah azeotrop. Berdasarkan hasil simulasi tersebut, diperkirakan adanya pengaruh temperatur pada produk atas dari *azeotropic column* dan *stripping column* yang berada di atas *heteroazeotropic temperature*. Hal ini dapat dijelaskan dengan bantuan kurva residu seperti diperlihatkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva residu untuk etanol-air-isooktan (Gomis, 2003)

Titik Z merupakan titik *ternary azeotrope*. Apabila titik tersebut tidak berada di dalam *binodial plot* (garis melengkung), maka campuran tidak dapat terpisah menjadi dua fasa. Dengan demikian, akan ada salah satu alur yang tidak memiliki laju alir sehingga distilasi tidak berjalan dengan baik. Oleh karena itu, diperlukan strategi *start-up* sehingga *heteroazeotropic temperature* dapat tercapai.

Berdasarkan hasil simulasi, *process design* dan program simulasi untuk menemukan *multiple solutions* sangat sulit, karena:

1. *Azeotropic column* sulit *converge* bahkan untuk satu solusi.
2. *Multiple solutions* hanya muncul pada daerah yang terbatas.
3. *Multiple solutions* dapat ditemukan pada program dengan mengganti perkiraan awal dari profil komposisi.
4. Pemilihan koefisien aktifitas dan parameter yang berinteraksi menjadi sangat penting.

Multiplicity tidak hanya terjadi dalam simulasi, namun juga nyata terjadi dalam skala industri. Peristiwa ini dapat dimanfaatkan oleh praktisi pabrik untuk memperoleh produk dengan kemurnian lebih tinggi dengan kondisi operasi yang lebih menguntungkan. Dalam prakteknya, telah diketahui bahwa beberapa fluktuasi tinggi di profil suhu dapat terjadi dan mempengaruhi variasi konsentrasi di produk bawah.

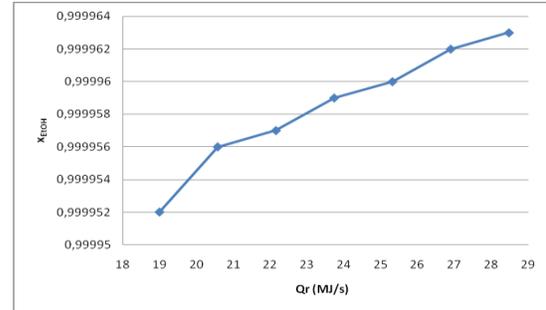
Proses simulasi selanjutnya dilakukan dengan *flowsheet* di mana dihasilkan etanol dengan kemurnian 99,995%. Variasi yang dilakukan, antara lain:

1. Kondisi operasi: *reboiler duty* dan *reflux ratio*.
2. Kondisi umpan: laju alir dan temperatur.
3. Konfigurasi kolom: *feed tray location*.

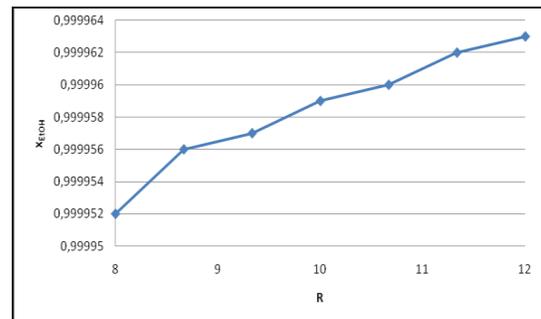
Pengaruh kondisi operasi terhadap kemurnian etanol

Hasil simulasi yang menunjukkan profil pengaruh *reboiler duty* dan *reflux ratio* terhadap kemurnian etanol diperlihatkan pada Gambar 7-8.

Kedua Gambar menunjukkan bahwa kemurnian etanol akan semakin tinggi, seiring dengan semakin besarnya *reboiler duty* dan *reflux ratio*. Terlihat pula bahwa pada harga *reboiler duty* dan *reflux ratio* yang paling kecil pun, kemurnian etanol yang dihasilkan sudah memenuhi standar untuk digunakan sebagai bahan bakar. Dengan demikian, tidak diperlukan utilitas panas yang terlalu besar, sehingga dapat menghemat biaya modal (*capital cost*).



Gambar 7. Pengaruh *reboiler duty* terhadap kemurnian etanol

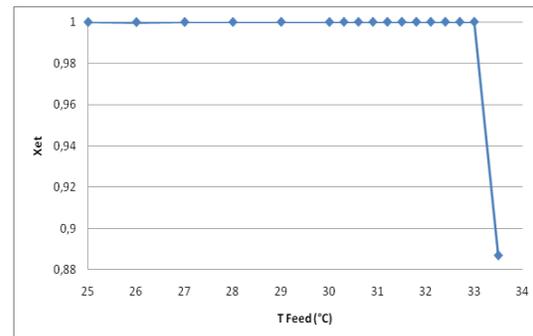


Gambar 8. Pengaruh *reflux ratio* terhadap kemurnian etanol

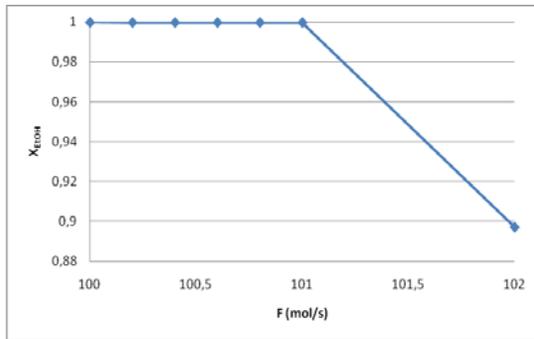
Pengaruh kondisi umpan terhadap kemurnian etanol

Hasil simulasi pengaruh temperatur dan laju alir umpan diperlihatkan pada Gambar 9 dan 10.

Hasil simulasi memperlihatkan kecenderungan semakin meningkatnya kemurnian etanol seiring dengan semakin tinggi temperatur umpan. Namun pada batas tertentu, yakni di atas 33°C, hasil simulasi menunjukkan fraksi mol etanol yang diperoleh menurun secara drastis dan berpindah ke solusi kedua. Sebenarnya, pada temperatur kamar (25°C) pun, kemurnian etanol yang dihasilkan sudah memenuhi standar bahan bakar sehingga tidak diperlukan proses pemanasan awal (*preheating*) umpan dan biaya operasi pun dapat ditekan.



Gambar 9. Pengaruh temperatur umpan terhadap kemurnian etanol



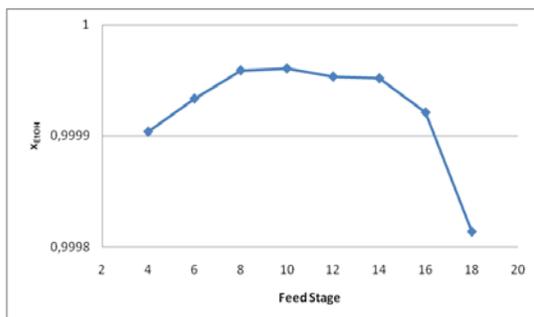
Gambar 10. Pengaruh laju alir umpan terhadap kemurnian etanol

Gambar 10 menunjukkan bahwa apabila laju alir umpan semakin besar maka etanol yang diperoleh semakin berkurang kemurniannya. Hal ini disebabkan penambahan laju alir dilakukan pada harga *reboiler duty* yang konstan. Selain itu, jumlah *make-up entrainer* kurang mencukupi sehingga terjadi peningkatan jumlah *liquid* maupun *vapor* yang berada dalam kolom. Apabila laju alir umpan diperbesar melebihi 1%, maka fraksi mol akan turun drastis. Hasil yang didapat akan berpindah ke solusi kedua, yakni fraksi mol etanol hanya berkisar 0,88 – 0,9.

Hasil simulasi menunjukkan bahwa perubahan kondisi umpan sangat berpengaruh terhadap kemurnian etanol yang diperoleh. Kemurnian etanol bisa menurun drastis karena dekanter tidak mampu membagi cairan menjadi dua fasa.

Pengaruh konfigurasi kolom terhadap kemurnian etanol

Sebelum kolom distilasi direalisasikan, posisi umpan masuk sebaiknya diketahui terlebih dahulu untuk menghemat biaya. Dari hasil simulasi, yang ditunjukkan oleh Gambar 11, terlihat bahwa posisi umpan masuk berpengaruh terhadap kemurnian etanol yang dihasilkan.



Gambar 11. Pengaruh *feed location* terhadap kemurnian etanol

Kemurnian etanol yang diperoleh pada tahap 4-18 menunjukkan standar minimum sebagai *biofuel* dapat tercapai. Simulasi dilanjutkan untuk melihat pengaruh posisi masuk umpan yang semakin dekat dengan produk, yakni di atas tahap 20, dan menunjukkan hasil bahwa *feed location* yang semakin dekat dengan posisi keluar produk akan menyebabkan simulasi menjadi *error*. Hal ini juga terjadi apabila posisi umpan masuk tersebut berdekatan dengan tempat masuk *entrainer* (tahap 1 dari atas kolom). Hasil tersebut menunjukkan bahwa posisi umpan masuk terbaik adalah pada tahap ke 10 agar diperoleh etanol yang paling murni.

Kesimpulan

1. Pemurnian etanol dapat dilakukan dengan distilasi azeotrop.
2. Fenomena *output multiplicity* ditemukan dalam proses pemurnian etanol dengan distilasi azeotrop.
3. Pencapaian temperatur heteroazeotrop menjadi hal yang sangat penting.
4. Kemurnian etanol optimum dapat dicapai dengan nilai *reboiler duty* 19 MJ/s dan *reflux ratio* 8.
5. Perubahan kecil pada kondisi umpan sangat berpengaruh terhadap kemurnian etanol.
6. Untuk kolom distilasi azeotrop 20 tahap, posisi umpan masuk terbaik adalah pada tahap ke-10.

Daftar Pustaka

1. Cairns, B.P., Furzer, I. A., 1990, Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3. Modern Thermodynamic Models and Multiple Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1383-1395.
2. Elvers, B., 2008, *Handbook of Fuels Energy Sources for Transportation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
3. Gomis, V., Ruiz, F., Asensi, J.C., Font, A., 2003, Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol. Design of a Column Sequence To Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotropic Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 140-144.
4. Hambali, E., Mujdalipah, S., Tambunan, A.H., Pattiwiri, A.W., Hendroko, R., 2007, *Teknologi Bioenergi*, AgroMedia Pustaka, Jakarta.
5. Seader, J.D., Henley, E.J., 2006, *Separation Process Principles*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., USA.
6. Widagdo, S., Seader, W.D., 1996, Azeotropic Distillation, *AIChE Journal*, 42, 1, 96-130.
7. Treybal, R.E., 1981, *Mass Transfer Operation*, 3rd ed., Mc. Graw-Hill Book Company, USA.