

Proses Alkilasi dan Peranannya dalam Pembuatan Bahan Bakar Bensin Ramah Lingkungan

Oleh:

A. S. Nasution, E. Jasjfi dan Morina

I. PENDAHULUAN

Dalam proses industrialisasi yang berwawasan lingkungan bahan bakar minyak haruslah memenuhi persyaratan ramah lingkungan yang kian meningkat ketat. Masalahnya, kualitas dan jumlah produksi minyak bumi cenderung menurun sedangkan kebutuhan dan persyaratan bahan bakar minyak (bensin dan solar) ramah lingkungan semakin meningkat.

Minyak bumi yang tersedia cenderung semakin berat dengan kadar sulfur tinggi yang pengolahannya membutuhkan proses berteknologi tinggi. Peningkatan kebutuhan bahan bakar ringan (bensin, kerosin dan solar) dengan penurunan kebutuhan bahan bakar berat (minyak bakar) akan menuntut agar kelebihan produksi residu harus dimanfaatkan dengan menerapkan konversi lebih lanjut.

Bahan bakar bensin harus berangka oktana tinggi dengan pembatasan kadar hidrokarbon tak-jenuh dan juga kadar sulfurnya. Persyaratan bahan bakar solar

adalah antara lain berangka setana tinggi dan kadar hidrokarbon tak jenuh dan sulfur rendah. Pembatasan kadar hidrokarbon tersebut dan sulfur dapat menurunkan emisi gas buangnya (Tabel 1).

Bensin mempunyai kisaran titik didih antara 40°C sampai dengan 225°C yang mengandung gugus hidrokarbon parafin, olefin, naftena dan aromatik dengan variasi harga angka oktannya cukup besar. Proses pembuatan komponen bensin terdiri atas^[1,2,8]: (1) proses separasi/distilasi (*straight-run naphtha*), (2) proses konversi yaitu (a) proses konversi termal: proses *visbreaking* (*visbroken naphtha*) dan proses *coking* (*coker naphtha*); dan (b) proses katalitik: proses perengkahan katalitik (*catalytic cracked gasoline*), proses penghidrorengkahan (*hydrocracked naphtha*); proses hidroisomerisasi (isomerat); proses katalitik reforming (reformat); proses alkilasi (alkilat) dan proses polimerisasi (*poly gasoline*). Komponen bensin berangka oktana tinggi (*High Octane Mogas Component*; *HOMC*) adalah cata-

Tabel 1
Pengaruh Komposisi Bensin dan Solar pada Emisi Gas Buang

BBM	Parameter	Emisi Gas Buang				
		CO	HC	NO _x	Ozon	Partikulat
1. Bensin	Aromatik (45% vol → 20% vol)	-13%	-6%	-	-	-
	Olefin (20 % vol → 5% vol)	-	6%	-10%	-10%	-
	MTBE (0% vol → 5% vol)	-11%	-5%	-	-	-
	T90 (455 → 411 K)	-	-22%	5%	Turun	-
2. Solar	Aromatik (30% vol → 20% vol)	-	-	0,118	-	0,0037
	Aromatik (30 % vol → 10% vol)	-	-	0,237	-	0,0074
	Angka Setana (40 → 50)	0,779	0,2	0,274	-	0,003

lytic cracked gasoline, isomerat, reformat, alkilat dan *polygasoline* dan komponen bensin lainnya berangka oktana rendah (*low octane mogas component; LOMC*). *Cat. cracked gasoline*, reformat dan *polygasoline* mengandung hidrokarbon tak jenuh

(aromatik dan olefin) sedang isomerat dan alkilat bebas dari kedua jenis hidrokarbon tersebut. Spesifikasi bensin Indonesia dan bensin ramah lingkungan dari berbagai negara disajikan pada Tabel 2^[9,10,12].

Table 2
Spesifikasi bensin ramah lingkungan dari berbagai negara dan Indonesia

Items	Unit	WWFC				California			Eropa	Indonesia
		Cat. 1	Cat. 2	Cat. 3	Cat. 4	Fase 1	Fase 2	Fase 3	2005	
RVP	kPa	60	60	60.00	60.00	7.8*	7.0*	7.0*	7	62
T50	°C	100	100	100.00	100.00	100.00	99.00	100.50	-	125
T90	°C	175	175	175.00	175.00	165.00	149.00	152.00	-	180
Benzena	% vol	5	2.5	1.00	1.00	1.70	1.00	0.80	1	-
Aromatik	% vol	50	40.0	35.00	35.00	32.00	25.00	25.00	42	-
Olefin	% vol	-	20.0	10.00	10.00	15.00	6.00	6.00	18	-
Sulfur	ppmw	1	200.0	30.0	Bebas sulfur	300.00	40.00	20.00	150	2000
Oksigen	% brt	2.7	2.70	2.70	2.70	-	1.8-2.0	-	2.7	2
Timbel		0.01	-	-	-	-		-	-	0.3

Cat. : Katalitik

Tabel 3
Komposisi komponen bensin untuk pembuatan bensin ramah lingkungan dari berbagai negara

(dalam %-Vol)

Komposisi komponen bensin	A*	B*	C*	D*	E*	F*	G*
Blending Butane	3	-	7.2	-	-	-	-
Straight Run Light Naphtha	4	2	-	-	-	16	-
Coker Gasoline	-	1	-	-	-	-	-
Cat. Cracked Gasoline	33	40	68.4	-	38	-	23.7
Hvdrocracked Naphtha	6	-	-	-	-	-	-
Reformate	19	30	-	65	37	76	69.3
Isomerate	4	12	-	35	11	-	47-
Alkylate	15	12	17.7	-	14	-	1.4
Poly-gasoline	-	3	-	-	-	-	0.9
MTBE	1	-	6.7	-	-	8	-

Catatan: A* = Potential U.S. Gasoline Pool 2000

B* = Average U.S. Gasoline Pool

C* = Olefins Mode FCC with MTBE

D* = Unleaded Gasoline in Riyads Refinery

E* = Reformulated Gasoline

F* = Average ASEAN Gasoline Component with Catalytic Process.

Tabel 4
Karakteristik alkilat dan berbagai jenis umpan olefin

Umpan (% vol)	Propilena	Butilena	Amilena
Olefin	100	100	100
Isobutana	160	120	140
Total umpan	240	220	240
Produk (% vol)			
Propana	29,80	-	-
N-Butana	-	12,71	-
Pentana	7,17	8,80	45,20
Alkilat C ₆ ⁺	159,40	151,10	145,60
Alkilat Berat	12,60	11,90	14,40
Residu (Tar), 20° API	1,7	0,96	2,11
Total	210,67	183,47	207,31
Total Umpan			
Total Produk	1,234	1,199	1,158

Bahan bakar bensin ramah lingkungan dengan spesifikasi pada Tabel 2 tersebut diperoleh dari hasil pencampuran lima komponen bensin utama (HOMC) tersebut, dan sebagian kecil komponen bensin bermutu rendah (LOMC). Pembatasan kadar benzena, total aromatik dan olefin di dalam bensin ramah lingkungan maka akan dibatasi pula komposisi *catalytic cracked gasoline*, reformat dan *polygasoline* dalam pembuatan bensin tersebut. Komposisi komponen bensin pada pembuatan bahan bakar bensin ramah lingkungan dari berbagai negara disajikan pada Tabel 3^[1,2,3].

Unjuk kerja proses alkilasi dan karakteristik produk alkilatnya serta peranan alkilat pada pembuatan bensin ramah lingkungan tersebut dan pemakaian proses alkilasi di unit pengolahan PERTAMINA akan disajikan pada tulisan ini.

II. PROSES ALKILASI

Proses alkilasi adalah kombinasi antara molekul olefin dan isoparafin dengan bantuan katalis asam untuk pembuatan produk alkilat berangka oktana tinggi yang merupakan salah satu komponen utama bensin.

Umpan olefin yaitu propilena, butilena dan amilena

diperoleh dari proses rengkahan baik termal (*coking* dan *visbreaker*) maupun katalitik (rengkahan katalitik). Sumber isoparafin seperti isobutana dan isopentana dihasilkan dari proses rengkahan katalitik, reformasi katalitik, hidrorengkahan dan proses isomerisasi butana. Isobutana banyak dipakai pada proses alkilasi daripada isopentana yang sebagai komponen bensin.

Umpan olefin dan isoparafin harus kering dengan kandungan sulfur rendah untuk mengurangi kebutuhan katalis asam dan menjaga mutu produknya. Rasio tinggi antara isobutana dan olefin menghasilkan produk alkilat kerangka oktana tinggi dengan titik didih akhir rendah. Angka oktana (RON) produk alkilat

dari berbagai jenis umpan olefin propilena, butilena, iso butilena, amilena dan propilena/butilena adalah sekitar 88 - 97. Karakteristik produk alkilat dari berbagai jenis umpan olefin disajikan pada Tabel 4.

Pada temperatur tinggi, reaksi akan menghasilkan produk alkilat berangka oktana tinggi dengan titik didih akhir rendah, tetapi reaksi alkilasi tidak berjalan baik pada temperatur < 35°C. Proses alkilasi dengan katalis asam sulfat lebih sensitif terhadap temperatur reaktor dari pada dengan katalis fluorida. Tekanan operasi harus cukup untuk menjaga hidrokarbon umpan dan katalis asam dalam keadaan cair. Pada kondisi operasi yang sama, karakteristik produk alkilat tidak berbeda banyak dengan pemakaian katalis asam baik asam sulfat maupun asam fluorida.

A. Reaksi Alkilasi

Reaksi alkilasi dengan katalis asam dimulai dengan pembentukan ion karbonium (C₄⁺H₉) dengan mentransfer proton (H⁺) dari katalis asam ke molekul umpan olefin, dan kemudian ion karbonium tersebut berkombinasi dengan molekul umpan isobutana untuk menghasilkan kation tertier butil (iso C₈⁺H₉).

Reaksi antara kation tertier butil tersebut dengan

umpan butilena-1 dan butilena-2 akan membentuk masing-masing ion karbonium oktil (iso C₈H₁₇⁺) dengan dua cabang (dimetil) dan tiga cabang (trimetil) yang selanjutnya akan bereaksi dengan molekul umpan isobutana untuk menghasilkan produk alkilat isooktana yaitu masing-masing bercabang dua dan tiga metil [4,6]. (Gambar 1).

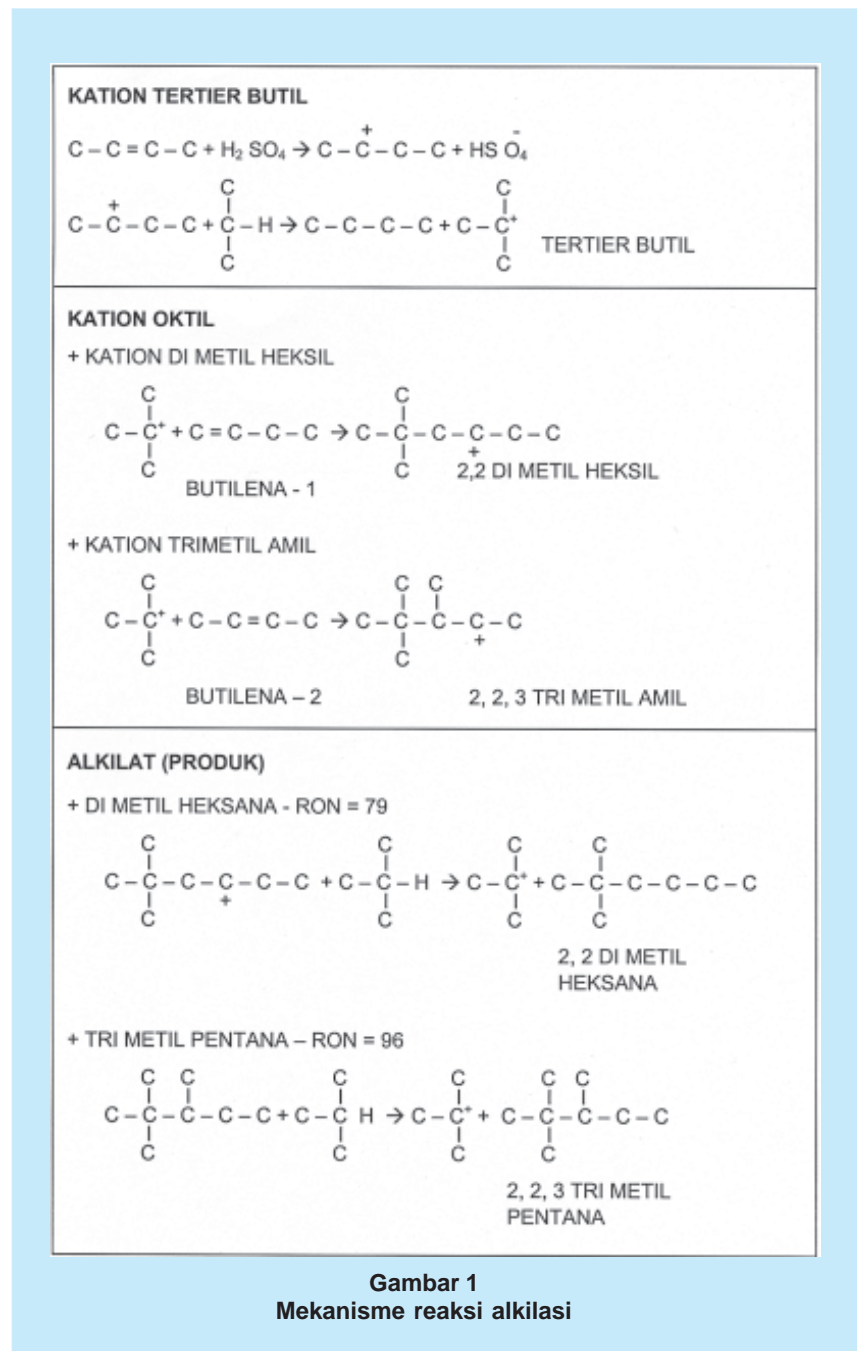
Dengan isomerisasi umpan butilena -1 menjadi butilena -2 yang kemudian berkombinasi dengan umpan isobutana, maka produk alkilasi akan menghasilkan isooktana bercabang tiga metil berangka oktana tinggi. Salah satu reaksi penting dalam proses alkilasi propilena adalah terbentuknya isobutilena dari hasil kombinasi kedua molekul umpan propilena dan isobutana, dan berkombinasi molekul isobutilena tersebut dengan umpan isobutana akan dihasilkan produk isooktana bercabang tiga metil. Isobutilena tersebut terbentuk dengan timbulnya transfer hidrogen dari isobutana ke propilena. Reaksi alkilasi adalah eksotermis dengan pelepasan panas reaksi sekitar 124.000 – 140.000 BTU per barel isobutana bereaksi [7].

B. Katalis

Katalis asam sulfat dan asam fluorida kuat dipakai pada proses alkilasi umpan olefin dan isoparafin. Kekuatan asam kedua katalis tersebut harus dijaga di atas 88% berat agar supaya tidak terbentuk reaksi polimerisasi. Asam sulfat mengandung SO₃ bebas atau berkonsentrasi di atas 99,3% berat dapat menimbulkan reaksi samping polimerisasi. Kekuatan optimal asam fluorida sekitar 82-93% berat dengan kadar air 1% volume. Untuk menjaga kekuatan asam sulfat >88% berat, maka sebagian katalis bekas diganti dengan katalis baru asam sulfat 99,3% berat. Pemakaian katalis asam fluorida adalah sekitar 18-30 lb per barel produk alkilat [11].

Kelarutan isobutana di dalam fase asam hanya sekitar 0,1% berat di dalam katalis asam sulfat dan 3% berat di dalam katalis fluorida. Terlarutnya sebagian kecil polimer bersama olefin di dalam asam akan dapat menaikkan kelarutan isobutana di dalam katalis asam tersebut. Olefin lebih mudah larut daripada isobutana di dalam fase asam.

Rasio antara katalis asam dan umpan hidrokarbon dapat mengontrol derajat kontak antara katalis dan hidrokarbon. Rasio rendah akan dihasilkan produk



Gambar 1
Mekanisme reaksi alkilasi

alkilat berangka oktana rendah dengan titik didih akhir tinggi, sedang kelebihan katalis asam di dalam reaktor akan terjadi pada rasio tinggi. Berdasarkan hasil penelitian pada suatu kondisi proses alkilasi tertentu dapat diperoleh ratio optimal antara katalis asam dan hidrokarbon umpan. Karakteristik produk alkilat dengan katalis asam sulfat dan asam fluorida disajikan pada Tabel 5.

C. Unit Proses Alkilasi

Umpan olefin dan isobutana harus kering dengan kadar sulfur rendah untuk mengurangi kelebihan katalis asam dan menjaga mutu produk alkilat. Umpan kering olefin dan isobutana bersama sirkulasi isobutana dimasukkan ke dalam reaktor melalui beberapa pipa untuk menjaga temperatur sepanjang reaktor. Reaksi adalah eksotermik dan panas reaksi tersebut dibuang dengan penukaran panas dengan sejumlah besar air bertemperatur rendah untuk menjaga temperatur optimal reaksi sekitar 35°C. Keluaran dari reaktor masuk ke pengendapan (*settler*) dari mana endapan asam (S.G = 1, alkilat S.G = 0,7) di sirkulasi ke reaktor. Fase hidrokarbon berkadar HF 1-2% mengalir melalui penukar panas ke isostripper.

Butana jenuh (*make up*) juga dimasukkan ke isostripper. Produk alkilat dikeluarkan dari bawah isostripper. Isobutana yang belum bereaksi di tampung dari samping isostripper dan disirkulasi kembali ke reaktor. Semua produk di bebaskan dari HF dengan pemurnian KOH sebelum meninggalkan unit.

Pada bagian atas isostripper keluar isobutana, propana dan HF dikirim ke dalam depropanizer. Keluaran dari atas depropanizer dihilangkan HF, dan akan dihasilkan produk propana bermutu tinggi dari bawah stripper. Bagian bawah depropanizer dihasilkan isobutana untuk disirkulasikan kembali ke reaktor.

Sirkulasi HF diregenerasi secara kontinu pada suatu tingkat yang diinginkan untuk mengontrol mutu alkilat dan menurunkan

Tabel 5
Karakteristik produk alkilat dengan umpan butilena

Karakteristik produk alkilat	Katalis	
	HF	H ₂ SO ₄
Alkilat		
- RON	91,1	92,3
- Molekul trimetil pentana (%vol)	64,0	62,3
2,2,4	41,7	26,8
2,2,3	2,9	1,6
2,3,4	9,4	19,2
2,3,3	10,0	14,9

Tabel 6
Angka oktana alkilat dari berbagai jenis umpan olefin

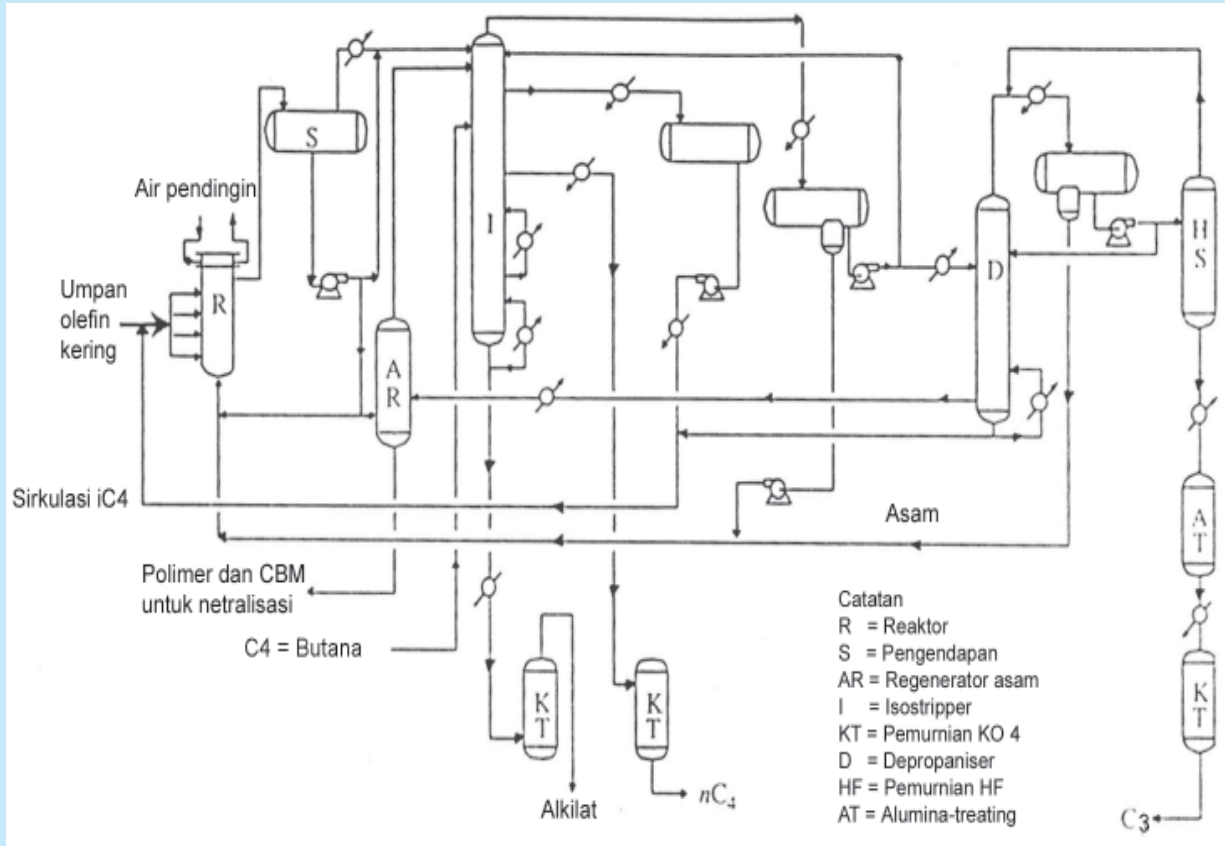
	Jenis umpan olefin			
	Propilena	Butilena	Propilena/ Butilena	Amilena
Angka oktana RON	90,5	95,5	93,5	91,5
MON	88,5	93,0	91,5	90,5
Sentivitas (RON-MON)	2,0	1,5	2,0	1,0

Tabel 7
Kadar atom karbon iso-parafin dari alkilat

Total atom karbon	Titik didih °C	Perolehan Distilat % vol	Kadar Olefin % vol
C ₆	40-77	12,8	-
C ₇	77-95	7,1	-
C ₈	95-120	15,7	-
C ₉	120-125	17,9	-
C ₉	125-152	11,0	-
C ₁₀	152-180	25,8	-
C ₁₁ -C ₁₂	180-210	5,3	1,3
Residu	-	4,4	19,0

Tabel 8
 Potensi pembuatan umpan proses alkilasi di unit Pengolahan PERTAMINA

Unit Pengolahan	Jenis Proses							
	Isome- risasi	Reformasi Katalitik	Hidro- rengkah	Pereng- kahan Katalitik	Visbre- aking	Alki-lasi	Coking	Polime- risasi
UP I Pangkalan Brandan	-	-	-	-	-	-	-	-
UP II Dumai/S. Pakning	-	2	2	-	-	-	1	-
UP III Plaju/S. Gerong	-	-	-	1	-	1	-	-
UP IV Cilacap	-	3	-	-	1	-	-	-
UP VI Balongan	1	1	-	1	-	-	-	1
UP VII Kasim	-	1	-	-	-	-	-	-



Gambar 2
 Proses Alkilasi HF - UOP

konsumsi HF. Bagian kecil dari polimer dan azeotrop HF (*constant boiling mixture - CBM*) dikeluarkan dari regenerasi HF untuk dinetralkan (Gambar 2).

Alkilat berangka oktana tinggi dengan distribusi angka oktana baik dan sensitivitas rendah memberikan keuntungan di negara-negara Eropa yang mensyaratkan angka oktana motor (MON) dan Amerika Serikat dengan persyaratan *knock performance* = $(RON + MON)/2$. Angka alkilat dari berbagai jenis umpan olefin disajikan pada Tabel 6.

Alkilat mengandung iso parafin dan bebas dari hidrokarbon tak jenuh (olefin dan aromatik). Pemakaian alkilat pada pembuatan bensin ramah lingkungan di Amerika Serikat pada tahun 2000(3) sekitar 15% volume. Komposisi molekul isoparafin dari alkilat disajikan pada Tabel 7.

Sehubungan dengan katalis asam bekas dapat mencemari lingkungan, maka beberapa industri katalis sedang mengembangkan katalis baru yaitu suatu butir padat identik dengan katalis heterogen industri lainnya, tetapi belum ada informasi lengkap yang dipublikasikan. Kondisi operasi identik dengan proses alkilasi dengan memakai katalis HF, yaitu: temperatur reaktor 10 – 40°C, dan rasio isobutana/olefin sekitar 10/15:1.

D. Unit Pengolahan PERTAMINA

Unit pengolahan PERTAMINA mengolah berbagai jenis minyak bumi sebesar 1.063 MBCD pada 7 (tujuh) unit yang mengoperasikan 13 unit proses konversi yang berpotensi dalam pembuatan umpan proses alkilasi isobutana dan olefin (propilena dan butilena) Tabel 8.

Unit pengolahan PERTAMINA mengoperasikan baru satu unit proses alkilasi dengan katalis asam sulfat di UP III Plaju/S. Gerong. UP VI Balongan memakai produk gas olefin dari proses perengkahan katalitik untuk proses polimerisasi (kondensasi) untuk pembuatan komponen bensin polimer. UP II Dumai/S. Pakning dan UP IV Cilacap mempunyai potensi untuk pembangunan suatu proses alkilasi agar supaya dapat ditingkatkan potensi kadar kilang tersebut dalam pembuatan bensin ramah lingkungan.

III. KESIMPULAN

Dalam rangka peningkatan program langit biru maka persyaratan bahan-bahan bensin diperketat sehingga diperlukan pembuatan komponen bensin berangka oktana tinggi (HOMC) dengan bantuan

proses-proses katalitik.

Alkilat berangka oktana tinggi dengan distribusi angka oktana homogen dan sensitivitas rendah dan bebas dari olefin dan aromatik sehingga peranan alkilat tersebut cukup besar dalam pembuatan bensin bersyaratkan spesifikasi angka oktana motor (MON) di Eropa dan *knock performance* $(RON + MON)/2$ di Amerika Serikat.

Proses alkilasi adalah salah satu proses katalitik dalam pembuatan komponen bensin alkilat terbesar ketiga setelah komponen *catalytic cracker gasoline* dan reformat. Peranan alkilat menjadi lebih penting lagi dengan adanya pembatasan kadar olefin dan aromatik di dalam bensin ramah lingkungan. Katalis alkilasi padat sedang dikembangkan untuk mengurangi kerusakan lingkungan atas pembuangan katalis asam bekas.

Unit pengolahan PERTAMINA mempunyai potensi cukup besar unit proses konversi yang memungkinkan dioperasikannya proses alkilasi, tetapi baru satu unit proses alkilasi dioperasikan pada UP III Plaju/S. Pakning.

KEPUSTAKAAN

1. Al-Mute, I. S., 1996, How to Implement a Gasoline Pool Lead Phase-Down, Hydrocarbon Processing ; Feb , p 63-69.
2. Cluer, A., 2000, Gasoline Process, 6 th Edition, Modern Petroleum Technology; p 83-112.
3. Bannet, E., and Pollitt, T., (A-D Little) 1993 Modifying European Gasoline Composition To Meet Enhanced Environmental Standarts, November.
4. Gruse,W.A and Stevens D.R , Chemical Technology of Petroleum; 3rd edn (Mc Graw _ Hill Book Company, New York 1960), pp. 153-163.
5. Institute of Petroleum, 1984, Modern Petroleum Technology, 5 edn. London.
6. Advanced in Petroleum Chemistry and Reforming I, 1956, p. 337-385 Intensive Publishers, Inc, New York 1956.
7. Mistik, A.V., Smith, K.A., and Pinkerton R.D., 1957, Adv.Chem. Ser, 5 (97).
8. Nasution, A.S., and Jasjfi, E., 1998 Production of Unleaded Gasoline in ASEAN Countries, Presented at 7 th ASCOPE Refining Workshop, Bangkok, Thailand, October 26.
9. News, 1994, California Refiners Face Handle in

- Federal State Rf 6 Rules, Oil and Gas journal, October 10, p 23-28.
10. *Special Report*, 1996, Fuell Quality Standards for Year 2000 Proposed by the European Commission, Fuels and Lubes International, Dec., vol 2, No.12, p 10-11
 11. Thomas, C.L., 1970, Catalytic Process and Proven Catalytic Proccrous Mc Graw-Rill Book Company , New York, p 87-96.
 12. World-Wide Fuel Charter 2001, 5 th Annual Fuells & Lubes ASIA Conferences, Singapore Jan. 25-28. •