

MINYAK BUMI

Minyak bumi (petroleum) secara alami berbentuk cairan bisa-terbakar berwarna coklat hingga hitam. Minyak bumi secara prinsip ditemukan dalam cadangan minyak yang tersimpan di endapan batu dalam perut bumi. Meskipun bagaimana cara terbentuknya minyak bumi tidak diketahui secara pasti, namun umumnya disetujui bahwa minyak bumi berasal dari binatang laut dan serpihan tanaman yang mengalami tekanan dan temperatur tinggi. Diperkirakan juga bahwa perubahan ini mungkin dikatalisa oleh bahan dalam bebatuan. Apapun asalnya, semua minyak bumi terutama berisi campuran hidrokarbon yang bercampur dengan sejumlah bervariasi senyawa sulfur, nitrogen, dan oksigen.

Logam dalam bentuk garam inorganik atau senyawa organometalik terdapat dalam campuran minyak bumi dalam jumlah sangat sedikit. Bagaimanapun, perbandingan bahan berbeda dalam campuran minyak bumi, sangat bervariasi dari satu cadangan ke cadangan lainnya.

Normalnya, minyak bumi tidak digunakan langsung sebagai bahan bakar atau sebagai bahan baku untuk produksi bahan kimia. Ini karena kerumitan alami dari campuran minyak bumi dan karena adanya beberapa zat pengotor yang korosif atau beracun bagi katalis pemroses.

Minyak bumi dikilang untuk memisahkan campuran itu menjadi bagian yang lebih sederhana sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar, pelumas, atau sebagai bahan baku-antara bagi industri petrokimia. Pengetahuan umum tentang campuran senyawa ini sangat penting untuk menentukan strategi pemrosesannya.

KOMPOSISI MINYAK BUMI

Campuran minyak bumi dikelompokkan sebagai berikut:

1. Senyawa hidrokarbon (senyawa yang terbentuk dari karbon dan hidrogen).
2. Senyawa non-hidrokarbon.
3. Senyawa organometalik dan garam inorganik (senyawa metalik).

Senyawa Hidrokarbon

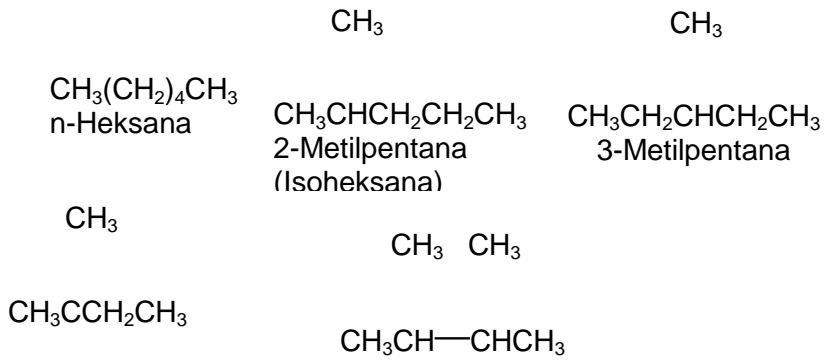
Komponen utama dari kebanyakan minyak bumi adalah senyawa hidrokarbon. Semua kelas hidrokarbon terdapat dalam minyak bumi, kecuali alkena dan alkina. Ini mungkin mengisyaratkan bahwa minyak bumi berasal dari atmosfer yang berkurang. Berikut ini adalah uraian ringkas kelas hidrokarbon yang ditemukan dalam minyak bumi.

Alkana (Parafin)

Alkana adalah hidrokarbon jenuh dengan formula umum C_nH_{2n+2} . Alkana paling sederhana adalah metana (CH_4), yang merupakan komponen utama gas alam. Metana, etana, propana, dan butana adalah gas-gas hidrokarbon pada temperatur

kamar dan tekanan atmosfer. Mereka biasa ditemukan bersama minyak bumi dalam keadaan terlarut.

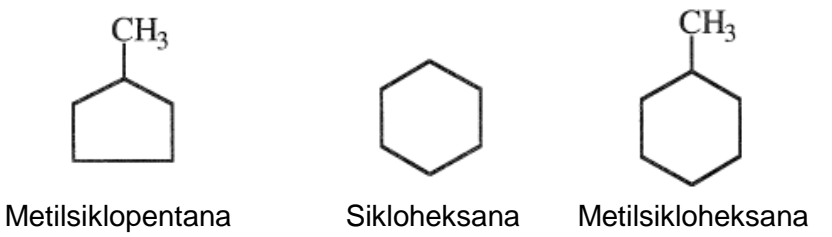
Alkana normal (n-alkana, n-parafin) adalah hidrokarbon rantai-lurus tanpa cabang. Alkana bercabang merupakan hidrokarbon jenuh dengan satu gugus alkil atau satu cabang samping pada cabang utamanya. Sebuah alkana bercabang dengan jumlah karbon dan hidrogen yang sama dengan n-alkana disebut isomer. Sebagai contoh, butana (C₄H₁₀) memiliki dua isomer, n-butana dan 2-metil propana (isobutana). Bila berat molekul hidrokarbon bertambah, jumlah isomernya juga bertambah. Pentana (C₅H₁₂) memiliki tiga isomer; heksana (C₆H₁₄) memiliki lima. Berikut ini diperlihatkan isomer-isomer heksana:



2,3-Dimetilbutana memiliki dua isomer yang masing-masing mengandung banyak parafin rantai pendek, medium, dan panjang normal serta bercabang. Suatu fraksi nafta (yang diambil sebagai aliran cairan ringan dari fraksionasi minyak bumi) dengan rentang didih sempit mungkin mengandung isomer dalam jumlah terbatas tetapi masih dalam jumlah yang cukup banyak.

Sikloparafin (Naftena)

Hidrokarbon melingkar jenuh biasanya disebut dengan naftena, adalah juga bagian dari komponen hidrokarbon dalam minyak bumi. Namun, perbandingannya tergantung pada jenis minyaknya. Anggota naftena rendah adalah siklopentana, sikloheksana, dan senyawa mono-substitusinya. Mereka biasanya ada dalam fraksi nafta ringan dan berat. Sikloheksana, siklopentana tersubstitusi, dan sikloheksana tersubstitusi merupakan pemacu penting untuk pembuatan hidrokarbon aromatik.



Contoh di atas memperlihatkan tiga naftena khusus yang penting. Jika suatu fraksi nafta berisi senyawa ini, dua yang pertama dapat diubah menjadi benzena,

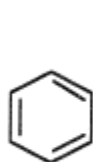
dan senyawa terakhir dapat dihidrogenasi menjadi toluena melalui pemrosesan tertentu (lihat "Xilena" nanti di bagian ini).

Fraksi petroleum lebih berat seperti minyak-tanah (kerosine) dan solar mungkin mengandung dua atau beberapa cincin sikloheksana yang berikatan pada dua karbon vicinalnya.

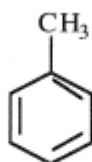
Senyawa Aromatik

Anggota senyawa aromatik rendah terkandung dalam jumlah sedikit dalam minyak bumi dan fraksi petroleum ringan. Senyawa aromatik berinti tunggal paling sederhana adalah benzena (C_6H_6). Toluena (C_7H_8) dan xilena (C_8H_{10}) adalah juga senyawa aromatik berinti tunggal yang didapati dalam jumlah bervariasi dalam minyak bumi. Benzena, toluena, xilena (BTX) merupakan bahan petrokimia-antara yang penting, juga sebagai komponen bensin yang penting. Pemisahan aromatik BTX dari distilat minyak bumi tidaklah layak karena mereka ada dalam konsentrasi rendah. Memperkaya fraksi nafta dengan aromatik ini mungkin dilakukan melalui proses reforming katalitik. Bab 3 mendiskusikan reforming katalitik ini.

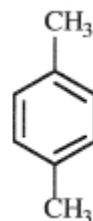
Hidrokarbon aromatik berinti dua didapati dalam fraksi lebih berat dari nafta. Hidrokarbon aromatik berinti tiga dan berinti-banyak, dalam campurannya dengan senyawa heterosiklik, merupakan komponen utama dari minyak berat dan residu minyak. Aspaltena adalah campuran rumit senyawa aromatik dan heterosiklik. Sifat alami dan struktur beberapa senyawa ini telah diteliti.¹⁶ Berikut ini adalah contoh beberapa senyawa aromatik yang ditemukan dalam minyak bumi:



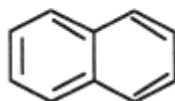
Benzena



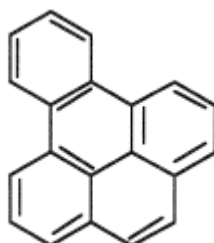
Toluena



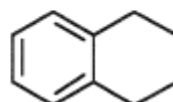
p-Xilena



Naftalena



1,2-Benzopirena



Tetralin

Hanya sedikit senyawa aromatik-sikloparafin yang bisa dipisahkan dan telah diidentifikasi. Contohnya adalah tetralin.

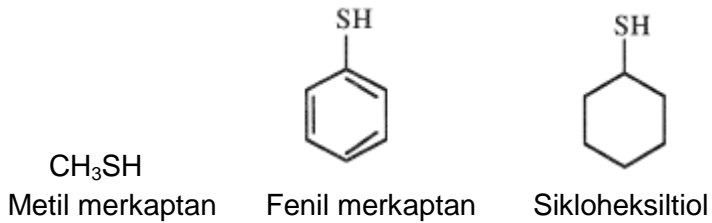
Senyawa Non-hidrokarbon

Berbagai jenis senyawa non-hidrokarbon ada dalam minyak bumi dan aliran kilang. Yang paling penting adalah senyawa sulfur organik, nitrogen, dan oksigen. Adanya zat pengotor ini berakibat merusak dan mungkin menyebabkan masalah pada proses katalitik tertentu. Bahan bakar yang mengandung tingkat nitrogen dan sulfur tinggi akan menimbulkan masalah polusi dan juga masalah karena sifat korosi dari produk oksidasinya.

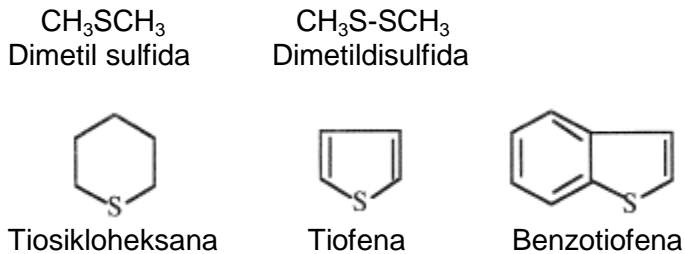
Senyawa Sulfur

Sulfur dalam minyak bumi terutama ada dalam bentuk senyawa organosulfur. Hidrogen sulfida adalah satu-satunya senyawa sulfur inorganik penting yang didapati dalam minyak bumi. Namun keberadaannya berakibat merusak karena sifat korosifnya. Senyawa organosulfur bisa secara umum dikelompokkan sebagai asam dan non-asam. Senyawa sulfur asam adalah tiol (merkaptan). Tiofena, sulfida-sulfida, dan disulfida-disulfida adalah contoh senyawa sulfur non-asam yang didapati dalam fraksi minyak bumi. Penelitian luas telah dilakukan untuk mengenal beberapa senyawa sulfur dalam fraksi petroleum ringan sempit.¹⁷ Contoh beberapa senyawa sulfur dari kedua jenis ini adalah:

Senyawa Sulfur Asam



Senyawa Sulfur Non-asam

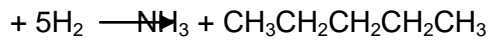
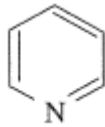


Minyak bumi asam mengandung persentasi hidrogen sulfida tinggi. Karena banyak senyawa sulfur organik yang tidak stabil secara termal, hidrogen sulfida sering dihasilkan saat pengolahan minyak bumi. Minyak bumi dengan sulfur-tinggi kurang disukai karena memerlukan pengolahan aliran kilang yang tersendiri untuk mengambil asam hidrogen sulfida sehingga akan meningkatkan biaya produksi.

Kebanyakan senyawa sulfur bisa diambil dari aliran petroleum melalui proses hidrotreatment, yang menghasilkan hidrogen sulfida dan melepaskan hidrokarbon bersangkutan. Hidrogen sulfida kemudian diserap dengan bahan penyerap tertentu dan diambil sebagai sulfur (Bab 4).

Senyawa Nitrogen

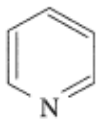
Senyawa nitrogen organik ada dalam minyak bumi baik dalam bentuk heterosiklik sederhana seperti piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) dan pirrola ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), atau dalam bentuk struktur rumit seperti porfirin. Kandungan nitrogen dalam kebanyakan minyak bumi adalah sangat rendah dan tidak melebihi 0,1%-brt. Namun dalam beberapa minyak bumi berat, kandungan nitrogen bisa mencapai hingga 0,9%-brt.¹⁸ Senyawa nitrogen secara termal lebih stabil daripada senyawa sulfur dan karenanya akan terkonsentrasi dalam fraksi petroleum lebih berat dan residu. Aliran petroleum ringan mungkin mengandung sedikit sekali senyawa nitrogen, yang harus juga diambil karena meracuni banyak katalis pemrosesan. Saat hidrotreatment fraksi petroleum, senyawa nitrogen didenitrogenasi menjadi amonia dan hidrokarbon bersangkutan. Sebagai contoh, piridina didenitrogenasi menjadi amonia dan pentana:



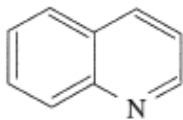
Senyawa nitrogen dalam minyak bumi umumnya dikelompokkan ke dalam kategori dasar dan non-dasar. Senyawa nitrogen dasar terutama adalah yang memiliki cincin piridina, dan senyawa non-dasar yang memiliki struktur pirrola. Baik piridina maupun pirrola merupakan senyawa stabil karena sifat alami aromatiknya.

Berikut ini adalah contoh senyawa nitrogen organik.

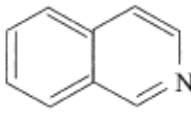
Senyawa Nitrogen Dasar



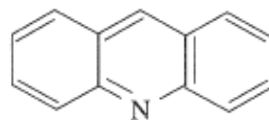
Piridina



Quinolina



Isoquinolina

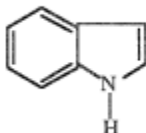


Akridina

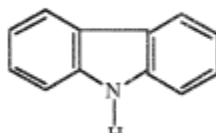
Senyawa Nitrogen Non-Dasar



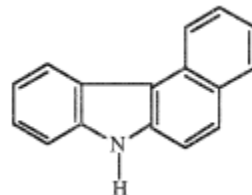
Pirolla



Indola

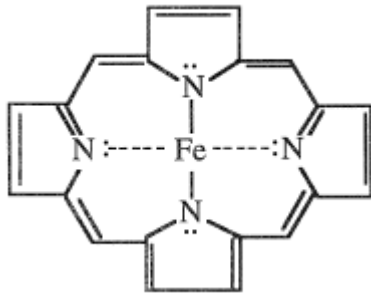


Karbazola



Benzokarbazola

Porfirin adalah senyawa nitrogen non-dasar. Sistem cincin porfirin terdiri atas empat cincin pirrola yang diikat oleh gugus —CH= . Sistem cincin keseluruhannya adalah aromatik. Banyak ion logam bisa menggantikan hidrogen pirrola dan membentuk chelata. Chelata ini berbentuk datar di sekitar ion logam dan resonansinya menghasilkan empat ikatan ekuivalen dari atom nitrogen ke logam.¹⁹ Hampir semua minyak bumi dan bitumen mengandung porfirin nikel dan vanadil yang jumlahnya bisa dideteksi. Berikut ini diperlihatkan satu struktur porfirin:



Pemisahan senyawa nitrogen sangatlah sulit, dan senyawa ini mudah berubah dan hilang saat pengolahan. Namun senyawa dasar berberat molekul rendah bisa diekstraksi dengan asam mineral encer.

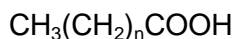
Senyawa Oksigen

Senyawa oksigen dalam minyak bumi lebih rumit daripada senyawa sulfur. Namun, keberadaannya dalam aliran petroleum tidak meracuni katalis pemroses. Banyak senyawa oksigen didapati dalam minyak bumi berupa asam lemah. Di antaranya adalah asam karboksilik, asam kresilik, fenol, dan asam naftenik. Asam naftenik terutama berupa turunan siklopentana dan sikloheksana yang memiliki satu rantai-samping karboksialkil.

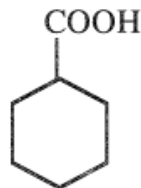
Asam naftenik dalam fraksi nafta mempunyai nilai komersial khusus dan bisa diekstraksi dengan memakai larutan kaustik encer. Kandungan asam total dari kebanyakan minyak bumi biasanya rendah, tetapi bisa mencapai hingga 3%, seperti dalam beberapa minyak bumi California.

Senyawa oksigen non-asam seperti ester, ketona, dan amida berjumlah lebih sedikit daripada senyawa asam. Senyawa ini tak memiliki nilai komersial. Berikut adalah beberapa senyawa oksigen yang umum ditemukan dalam minyak bumi:

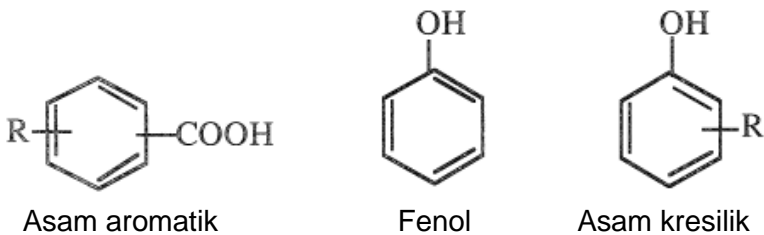
Senyawa Oksigen yang Bersifat Asam



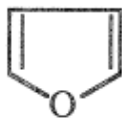
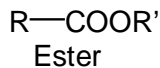
Suatu asam karboksilik alifatik



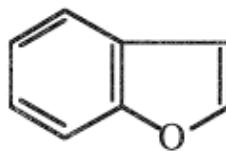
Asam karboksilik sikloheksana



Senyawa Oksigen yang Bersifat Non-Asam



Furan



Benzofuran

Senyawa Metalik

Banyak logam terdapat dalam minyak bumi. Beberapa yang biasa didapati dalam jumlah yang sangat banyak adalah natrium, kalsium, aluminum, besi, vanadium, dan nikel. Logam ini dapat berbentuk garam inorganik, seperti natrium dan magnesium klorida, atau dalam bentuk senyawa organometalik, seperti senyawa nikel dan vanadium (dalam porfirin). Senyawa ini bertindak sebagai pengemulsi, dan keberadaannya tidak diingini.

Meskipun logam dalam minyak bumi ditemukan dalam jumlah sangat sedikit, keberadaannya merusak dan harus diambil. Bila minyak bumi diolah, natrium dan magnesium klorida akan menghasilkan asam hidroklorik, yang sangat korosif. Penghilangan garam dalam minyak bumi merupakan satu tahap yang diperlukan untuk mengurangi garam-garam ini.

Vanadium dan nikel meracuni banyak katalis dan harus dikurangi hingga tingkat sangat rendah. Kebanyakan senyawa vanadium dan nikel terkonsentrasi dalam residu berat. Proses ekstraksi pelarut digunakan untuk mengurangi konsentrasi logam berat ini dari residu petroleum.

SIFAT-SIFAT MINYAK BUMI

Minyak bumi sangat beragam dalam sifatnya tergantung dari asal dan perbandingan komponen berbeda dalam campurannya. Minyak lebih ringan umumnya menghasilkan lebih banyak distilat ringan dan medium yang bernilai tinggi sehingga dijual dengan harga lebih tinggi. Minyak bumi yang mengandung persentase tinggi zat pengotor, seperti senyawa sulfur, biasanya kurang disukai daripada minyak mentah bersulfur-rendah karena sifat karatnya dan biaya pengolahan tambahannya. Korosifitas minyak bumi merupakan fungsi dari banyak

parameter di antaranya adalah jenis senyawa sulfur dan temperatur penguraiannya, total bilangan asam, jenis asam karboksilik dan naftenik dalam minyak bumi dan temperatur penguraiannya. Diketahui bahwa asam naftenik mulai terurai pada 316°C. Pengalaman pengilangan memperlihatkan bahwa di atas 399°C tidak ada korosi asam naftenik. Masalah ini telah ditelaah oleh Kane dan Cayard.²⁰ Bagi pengilangan, diperlukan adanya kriteria untuk menghubungkan satu minyak bumi dengan yang lainnya sehingga mutu minyak bumi itu bisa ditentukan dan skema proses terbaik bisa dipilih. Berikut ini adalah beberapa uji penting yang dipakai untuk menentukan sifat minyak bumi.

Densitas, Graviti Spesifik dan Graviti API

Densitas didefinisikan sebagai massa per satuan volume bahan pada temperatur tertentu. Satuan yang banyak dipakai dalam industri petroleum adalah graviti spesifik, yaitu perbandingan berat satu volume bahan terhadap berat air pada volume sama dan diukur pada temperatur sama.

Graviti spesifik digunakan untuk menghitung massa minyak bumi dan produknya. Biasanya, minyak bumi dan produk cairnya mula-mula diukur pada suatu basis volume, kemudian diubah menurut masa dengan memakai graviti spesifik.

Graviti API (American Petroleum Institute) adalah cara lain untuk menunjukkan massa relatif minyak bumi. Graviti API bisa dihitung secara matematika dengan persamaan berikut:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Gr. sp. } 60/60^{\circ}} - 131,5$$

Graviti API rendah menunjukkan minyak bumi atau produk petroleum lebih berat, sedangkan graviti API lebih tinggi berarti minyak bumi atau produk lebih ringan. Graviti spesifik minyak bumi secara kasar berada dalam rentang 0,82 untuk minyak bumi lebih ringan hingga 1,0 untuk minyak bumi lebih berat (skala °API 41 - 10).

Kadar Garam

Kandungan garam yang dinyatakan dalam miligram natrium klorida per liter minyak (atau dalam pound/barrel) menunjukkan jumlah garam terlarut dalam air. Air dalam minyak bumi terutama ada dalam bentuk emulsi. Kandungan garam tinggi dalam minyak bumi memberikan masalah korosi serius saat proses pengilangan. Tambahan lagi, kandungan garam tinggi merupakan penyebab utama mampetnya alat penukar panas dan pipa pemanas. Kandungan garam lebih tinggi dari 10 lb/1.000 barrel (4,5 kg/159 m³, dinyatakan sebagai NaCl) akan memerlukan proses penghilangan garam.

Kadar Sulfur

Mengetahui kandungan sulfur dalam minyak mentah sangat penting karena jumlah sulfur menentukan jenis pengolahan yang diperlukan untuk distilat itu. Untuk

menentukan kandungan sulfur, beberapa contoh minyak mentah (atau fraksinya) dibakar dalam aliran udara. Semua senyawa sulfur akan teroksidasi menjadi sulfur dioksida, yang dioksidasi lebih lanjut menjadi sulfur trioksida dan akhirnya dititrasi dengan alkali standar.

Penentuan senyawa sulfur dalam minyak bumi dan produknya hanya sedikit kegunaannya bagi pengilangan karena semua senyawa sulfur dapat mudah dihidrodesulfurisasi menjadi hidrogen sulfida dan hidrokarbon bersangkutan. Namun, kandungan sulfur dalam minyak bumi sangat penting dan biasanya diperhitungkan dalam penentuan nilai komersialnya.

Titik Pour

Titik pour minyak bumi atau produknya adalah temperatur terendah dari suatu minyak terlihat mengalir pada kondisi percobaan. Data titik pour menunjukkan jumlah parafin rantai panjang (lilin petroleum) yang ada dalam minyak bumi. Minyak bumi parafinik biasanya memiliki kandungan lilin lebih tinggi daripada jenis minyak bumi lain. Pengolahan dan pengangkutan minyak bumi dan bahan bakar berat sangat sulit pada temperatur di bawah titik pournya. Sering, aditif kimia yang bisa menurunkan titik pour dipakai untuk memperbaiki sifat alir bahan bakar. n-Parafin rantai-panjang terutama dalam rentang 16-60 atom karbon, bertanggung jawab atas pengendapan pada temperatur mendekati temperatur-kamar. Pada distilat medium, kurang dari 1% lilin bisa cukup untuk menyebabkan pematatan bahan bakar.²¹

Kadar Abu

Uji ini memperlihatkan jumlah zat metalik dalam minyak bumi. Abu tertinggal setelah pembakaran contoh minyak biasanya mengandung garam metalik stabil, oksida metal, dan oksida silikon. Abu ini bisa dianalisa lebih lanjut untuk mengetahui elemen individualnya memakai teknik spektroskopik.

PENGELOMPOKAN MINYAK BUMI

Perbedaan sifat pada minyak bumi adalah akibat perbedaan perbandingan antar komponen-komponen dalam minyak bumi. Untuk pengilangan yang menangani minyak bumi dari sumber berbeda, kriteria sederhana mungkin diterapkan pada sekelompok minyak bumi dengan sifat mirip. Minyak bumi dapat secara sederhana dikelompokkan dalam tiga atau empat grup tergantung pada perbandingan relatif dari kelas-kelas hidrokarbon yang dominan dalam campurannya. Berikut ini adalah jenis minyak bumi:

1. Parafinik--kadar hidrokarbon parafinik lebih tinggi dibandingkan aromatik dan naftena.
2. Naftenik--kadar hidrokarbon naftenik dan aromatiknya relatif lebih tinggi dari-pada minyak bumi parafinik.

3. Asfaltik--mengandung relatif lebih banyak aromatik berinti-banyak, kandungan asfaltena tinggi, dan relatif kurang parafin daripada minyak bumi parafinik.

Indeks korelasi merupakan kriteria yang berguna untuk menunjukkan kelas atau jenis minyak bumi. Berikut ini adalah hubungan antara titik didih-tengah dalam derajat Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) dengan graviti spesifik suatu minyak bumi atau fraksinya yang berupa indeks korelasi (Bureau of Mines Correlation index).²²

$$\text{BMCI} = 48.640 / K + (473,6d - 456,8)$$

K = titik didih-tengah dalam derajat Kelvin (titik didih-tengah adalah temperatur di mana 50%-vol minyak bumi didistilasi.)

d = graviti spesifik pada 60/60 $^{\circ}\text{F}$

Nilai nol dianggap sebagai n-parafin, 100 untuk aromatik. Nilai BMCI rendah menunjukkan konsentrasi parafin lebih tinggi dalam fraksi petroleum.

Persamaan lain yang digunakan untuk menunjukkan jenis minyak bumi adalah faktor karakteristik Watson. Faktor ini juga berkaitan dengan titik didih-tengah minyak bumi atau fraksinya terhadap graviti spesifik.

$$\text{Faktor karakteristik Watson} = \frac{T^{1/3}}{d}$$

dengan T = titik didih-tengah dalam $^{\circ}\text{R}$ ($^{\circ}\text{R}$ adalah temperatur absolut dari $^{\circ}\text{F}$, yang sama dengan $^{\circ}\text{F} + 460$)

Nilai lebih besar dari 10 menunjukkan dominannya parafin sedangkan nilai sekitar 10 berarti dominannya aromatik.

Sifat minyak bumi berbeda-beda sesuai dengan jenisnya. Tabel 1-5 mendaftarkan analisa beberapa minyak bumi dari sumber berbeda.