

HIDROKARBON AROMATIK

Benzena, toluena, xilena (BTX), dan etilbenzena adalah hidrokarbon aromatik dengan pemakaian sangat luas untuk produksi bahan petrokimia. Bahan aromatik ini sangat penting sebagai pemicu banyak bahan kimia dan polimer komersial seperti fenol, trinitrotoluena (TNT), nilon, dan plastik. Senyawa aromatik ditandai oleh adanya satu struktur cincin yang stabil sebagai akibat saling tumpang-tindihnya orbital- π (resonansi).

Jadi, senyawa aromatik tidak gampang ditambahkan ke reagen seperti halogen dan asam seperti alkena. Namun, hidrokarbon aromatik dapat bereaksi substitusi dengan bantuan katalis.

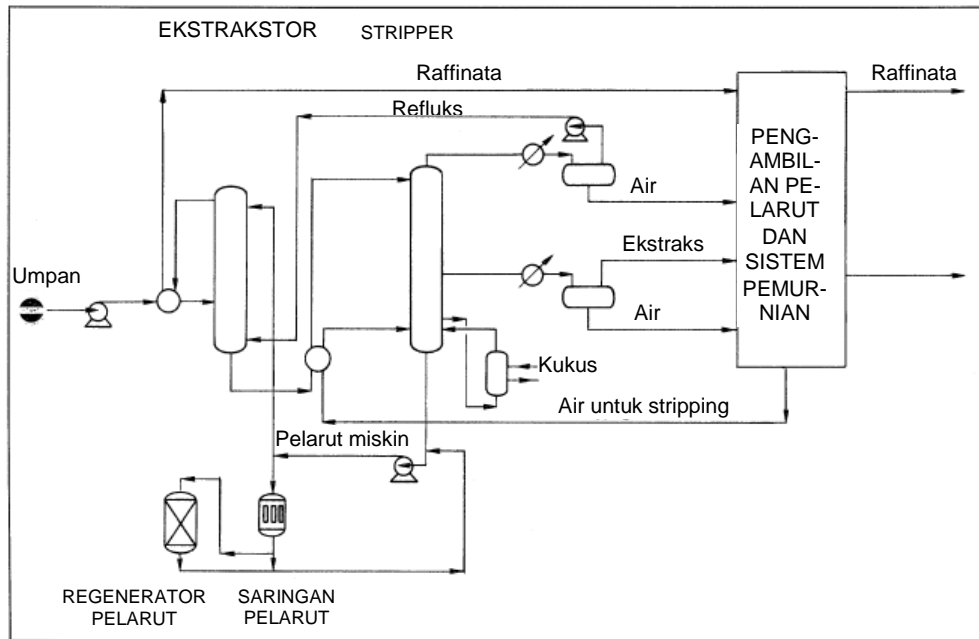
Hidrokarbon aromatik umumnya non-polar. Hidrokarbon ini tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik seperti heksana, dietil eter, dan karbon tetraklorida.

EKSTRAKSI AROMATIK

Benzena, toluena, xilena (BTX), dan etilbenzena terutama dihasilkan melalui reforming katalitik dari nafta berat. Produk reformatanya kaya dengan aromatik C_6 , C_7 , dan C_8 , yang bisa diekstraksi oleh pelarut yang cocok seperti sulfolana atau etilena glikol.

Pelarut ini ditandai oleh afinitas tinggi pada aromatik, stabilitas termal yang baik, dan pemisahan fasa yang cepat. Proses ekstraksi Tetra dari Union Carbide (Gambar 2-2) memakai tetraetilena glikol sebagai pelarut.⁹ Umpannya (reformat) yang berisi campuran aromatik, parafin, dan naftena, setelah pertukaran panas dengan raffinata panas, dikontakkan secara berlawanan arah dengan larutan tetraetilena glikol aqueous dalam kolom ekstraksi. Pelarut kaya dan panas ini yang mengandung aromatik BTX kemudian didinginkan dan dimasukkan ke dalam bagian atas kolom stripper. Ekstrak aromatik ini lalu dimurnikan dengan distilasi ekstraksi dan diambil dari pelarutnya dengan stripping kukus. Distilasi ekstraksi telah dibahas oleh Gentry dan Kumar.¹⁰ Raffinata (komponen utamanya adalah parafin, isoparafin dan sikloparafin) dicuci dengan air untuk mengambil sedikit pelarutnya dan kemudian dikirim ke penyimpanan. Pelarut ini didaur-ulang ke menara ekstraksi.

Ekstraknya yang mengandung BTX dan etilbenzena, selanjutnya difraksionasi. Benzena dan toluena diambil secara terpisah, sedangkan etilbenzena dan xilena diambil sebagai satu campuran (aromatik C_8).



Gambar 2-2. Proses ekstraksi aromatik Union Carbide yang memakai tetraetilena glikol.⁹

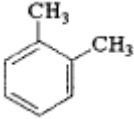

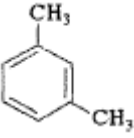
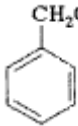
Karena rentang titik didih aromatik C_8 yang sempit (Tabel 2-4), pemisahan dengan distilasi fraksional menjadi sulit. Teknik superfraksinasi dipakai untuk memisahkan etilbenzena dari campuran xilena.

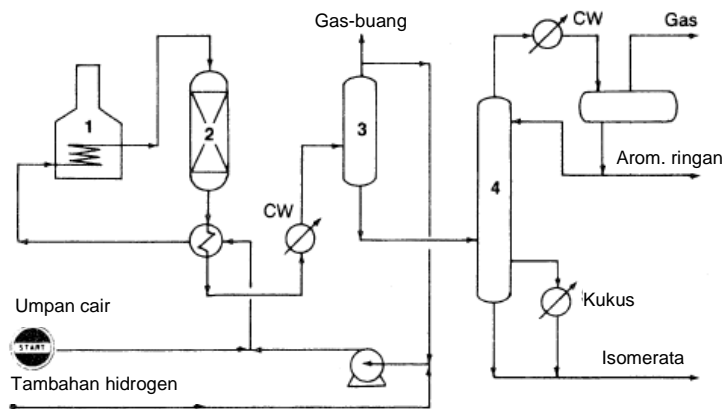
Karena *p*-xilena adalah isomer yang paling berharga untuk memproduksi serat buatan, maka *p*-xilena biasanya dipisahkan dari campuran xilena. Kristalisasi fraksional adalah cara yang dahulu banyak dipakai untuk memisahkan isomer ini, tetapi hasilnya hanya 60%. Saat ini, industri menggunakan proses pemisahan adsorpsi fasa-cair sinambung.¹¹ Hasil keseluruhan *p*-xilena bisa dinaikkan dengan menambahkan unit isomerisasi untuk mengisomerkan *o*- dan *m*-xilena menjadi *p*-xilena. Hasil keseluruhan 90% *p*-xilena dapat dicapai. Gambar 2-3 adalah diagram alir proses isomerisasi Mobil. Pada proses ini, perubahan sebagian etilbenzena menjadi benzena juga terjadi. Katalis yang dipakai adalah yang selektif dan mengandung zeolita ZSM-5.¹²

Benzena

Benzena (C_6H_6) adalah hidrokarbon aromatik paling sederhana dan sejauh ini merupakan yang paling luas digunakan. Sebelum tahun 1940, sumber utama benzena dan benzena tersubstitusi adalah tar batubara. Saat ini, benzena terutama dihasilkan dari reforming katalitik. Sumber lain adalah bensin pirolisa dan cairan batubara.

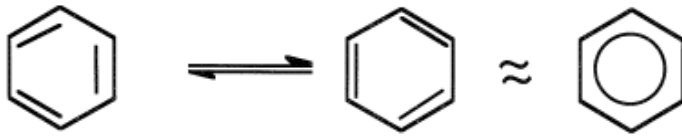
Tabel 2-4
Titik didih dan beku aromatik C_8

Nama	Struktur	Titik didih, °C	Titik beku, °C
<i>o</i> -Xilena		144,4	-25,2
<i>p</i> -Xilena		138,4	+13.3
<i>m</i> -Xilena		139,1	-46,8
Etilbenzena		136,2	-94,9



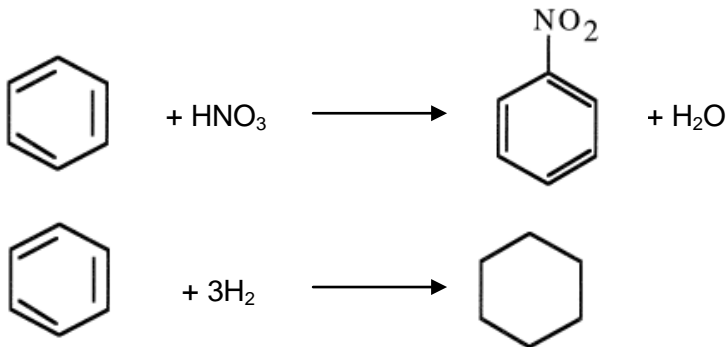
Gambar 2-3. Diagram alir proses isomerisasi xilena Mobil.¹²

Benzena memiliki struktur unik karena adanya enam elektron π ter-delokalisasi yang melingkupi enam atom karbon pada cincin heksagonal.



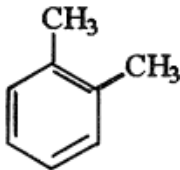
Benzena dapat digambarkan dengan dua struktur resonansi Kekule.

Benzena dapat juga digambarkan sebagai heksagon dengan sebuah lingkaran di tengahnya. Lingkaran ini adalah lambang dari awan π yang mengelilingi cincin benzena. Elektron ter-delokalisasi pada cincin benzena memainkan peranan sangat khusus pada hidrokarbon aromatik. Elektron ini memiliki sifat-sifat senyawa ikatan-tunggal seperti hidrokarbon parafin dan sifat-sifat senyawa ikatan-ganda seperti olefin, dan juga banyak sifat-sifat mereka tersendiri. Hidrokarbon aromatik, seperti hidrokarbon parafin, bereaksi secara substitusi, tetapi dengan mekanisme reaksi yang berbeda dan pada kondisi yang lebih ringan. Senyawa aromatik bereaksi secara adisi hanya pada kondisi yang lebih berat. Sebagai contoh, substitusi elektrofilik benzena dengan memakai asam nitrik akan menghasilkan nitrobenzena pada kondisi normal, sedangkan adisi hidrogen ke benzena terjadi dengan bantuan katalis hanya pada tekanan tinggi untuk menghasilkan sikloheksana:

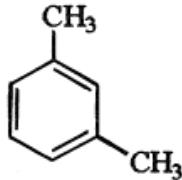


Monosubstitusi dapat terjadi pada salah satu dari enam karbon ekuivalen pada cincin benzena. Kebanyakan benzena monosubstitusi memiliki nama umum seperti toluena (metilbenzena), fenol (hidroksibenzena), dan anilina (aminobenzena).

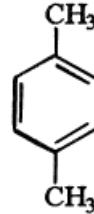
Bila dua hidrogen pada cincin disubstitusi oleh reagen yang sama, maka mungkin akan terbentuk tiga isomer. Awalan *orto*, *meta*, dan *para* dipakai untuk menunjukkan lokasi substituen pada posisi 1,2-; 1,3-; atau 1,4-. Sebagai contoh, ada tiga isomer xilena:



o-Xilena
(1,2-Dimetil-
benzena)



m-Xilena
(1,3-Dimetil-
benzena)



p-Xilena
(1,4- Dimetil-
benzena)

Benzena adalah bahan kimia antara penting dan merupakan pemicu untuk banyak bahan kimia dan polimer komersial seperti fenol, stirena untuk polistirenik, dan kaprolaktam untuk nilon-6. Bab 10 mendiskusikan bahan kimia yang didasarkan pada benzena. Produksi benzena A.S. hampir mencapai 6,8 milyar kg di tahun 1994.

Etilbenzena

Etilbenzena ($C_6H_5CH_2CH_3$) adalah salah satu dari bahan aromatik C_8 yang terdapat dalam reformata dan bensin pirolisa. Senyawa ini bisa dihasilkan dengan fraksinasi intensif dari ekstrak aromatik, tetapi hanya sejumlah kecil dari kebutuhan etilbenzena diproduksi melalui rute ini. Kebanyakan etilbenzena dihasilkan dari alkilasi benzena dengan etilena. Bab 10 membahas kondisi untuk memproduksi etilbenzena dari bahan kimia benzena. Produksi etilbenzena A.S. hampir mendekati 5,8 milyar di tahun 1997. Pada dasarnya, semua produk ini diarahkan untuk produksi stirena.

Metilbenzena (Toluena dan Xilena)

Metilbenzena ada dengan jumlah kecil dalam nafta dan fraksi-fraksi petroleum bertitik didid lebih tinggi. Saat ini yang paling penting secara komersial adalah toluena, *o*-xilena, *p*-xilena dan jauh kurang penting adalah *m*-xilena.

Sumber utama toluena dan xilena adalah reformata dari unit reforming katalitik, bensin dari perengkahan katalitik, dan bensin pirolisa dari perengkahan kukus dari nafta dan solar. Seperti disebutkan sebelumnya, ekstraksi pelarut dipakai untuk memisahkan aromatik ini dari campuran reformata.

Hanya sejumlah kecil dari total toluena dan xilena yang ada dari sumber ini dipisahkan dan dipakai untuk produksi petrokimia.

Toluena dan xilena memiliki karakteristik kimia serupa dengan benzena, tetapi karakteristik ini termodifikasi karena adanya substituen metil. Meskipun modifikasi seperti ini menyebabkan cincinnya menjadi lebih aktif, namun bahan kimia yang diproduksi dari toluena dan xilena kurang banyak dibandingkan dengan yang dihasilkan dari benzena. Saat ini, pemakaian tunggal terbesar toluena adalah untuk merubahnya menjadi benzena.

para-Xilena terutama dipakai dalam produksi asam tereftalik untuk poliester. *o*-Xilena terutama dipakai untuk produksi anhidrida ftalik untuk plastisizer.

Pada tahun 1977, produksi A.S. mendekati 3,5 milyar kilogram *p*-xilena dan hanya 0,5 milyar kilogram *o*-xilena.⁵