

PROSES KONVERSI

Proses konversi di industri umumnya digunakan untuk:

1. Meningkatkan bahan bernilai-rendah seperti residu berat menjadi produk yang berharga seperti nafta dan LPG. Nafta terutama digunakan untuk campuran bensin, sedangkan LPG digunakan sebagai bahan bakar atau sebagai bahan baku petrokimia.
2. Memperbaiki karakteristik suatu bahan bakar. Sebagai contoh, fraksi nafta beroktana lebih rendah direforming menjadi produk reformata beroktana lebih tinggi. Reformata ini biasanya dicampur dengan nafta untuk mengatur campuran bensin atau diekstraksi untuk mendapatkan aromatik yang diperlukan bagi produksi petrokimia.
3. Mengurangi pengotor yang merusak dalam fraksi minyak dan residu untuk mengendalikan pencemaran lingkungan dan untuk menghindarkan peracunan katalis pada proses tertentu. Sebagai contoh, hidrotreating nafta yang akan diumpankan ke reformer katalitik sangatlah penting karena pengotor sulfur dan nitrogennya akan meracuni katalis.

Proses konversi bisa dilakukan secara termal, yaitu hanya panas yang dipakai untuk mempengaruhi perubahan yang diinginkan, atau secara katalitik yaitu dengan memakai katalis yang menurunkan energi aktifasinya. Katalis ini juga akan mengarahkan reaksi ke arah produk atau produk-produk yang diinginkan (katalis selektif).

PROSES KONVERSI TERMAL

Perengkahan termal adalah proses pertama yang digunakan untuk menaikkan produksi bensin. Setelah perkembangan perengkahan katalitik yang memperbaiki tingkat hasil dan mutu produknya, perengkahan termal mendapat peran lain dalam operasi pengilangan. Tiga teknik perengkahan termal penting adalah coking, pemecahan viskositas (viscosity breaking), dan perengkahan kukus.

Perengkahan kukus memiliki arti penting khusus sebagai proses utama yang dirancang khusus untuk produksi olefin ringan. Proses ini akan didiskusikan terpisah nanti dalam bab ini.

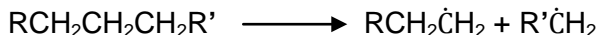
Proses-proses Coking

Coking adalah proses perengkahan termal berat yang dirancang untuk mengolah residu berat dengan kadar aspaltena dan logam yang tinggi. Residu ini tidak bisa diumpankan ke unit perengkahan katalitik karena pengotornya akan mentidak-aktifkan dan meracuni katalisnya.

Produk dari proses coking sangat beragam tergantung jenis umpan dan kondisi operasi. Produk proses ini adalah gas-gas hidrokarbon, nafta terengkahkan, distilat-tengah, dan kokas. Produk gas dan cairannya ditandai dengan tingginya persentasi senyawa tak-jenuh. Hidrotreating biasanya diperlukan untuk menjenuhkan senyawa olefinik dan menghilangkan sulfur dari produk unit coking.

Reaksi Perengkahan Termal

Tahap pertama perengkahan adalah dekomposisi termal dari molekul hidrokarbon menjadi dua fragmen radikal bebas. Tahap inisiasi ini dapat terjadi melalui pemotongan ikatan karbon-karbon homolitik pada sembarang posisi sepanjang rantai hidrokarbon. Berikut ini adalah reaksi inisiasi ini:

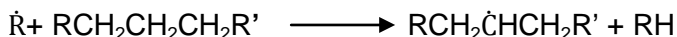


Radikal-radikal ini mungkin terengkahkan lebih lanjut, menghasilkan satu olefin dan satu radikal bebas baru. Perengkahan biasanya terjadi pada ikatan beta menjadi karbon yang membawa elektron tak berpasangan.

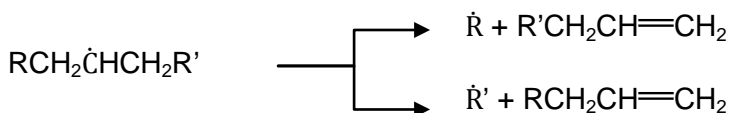


Pemotongan ikatan β lebih lanjut dari radikal bebas baru $\dot{\text{R}}$ dapat terus berlanjut untuk memproduksi etilena hingga radikal bebas itu berakhir.

Radikal bebas mungkin juga bereaksi dengan suatu molekul hidrokarbon dari umpan dengan mengambil satu atom hidrogen. Pada kasus ini, radikal yang diserang ini menjadi berakhir, dan satu radikal bebas baru terbentuk. Pengambilan satu atom hidrogen ini dapat terjadi pada sembarang posisi sepanjang rantai molekul. Namun, laju pengambilan hidrogen akan lebih cepat bila terjadi pada posisi tersier daripada posisi sekunder, yang lebih cepat dari posisi primer.



Radikal bebas sekunder ini dapat merengkahkan pada kedua sisi dari karbon yang membawa elektron tak-berpasangan ini sesuai dengan hukum pemotongan beta, sehingga olefin akhir akan dihasilkan.



Radikal bebas, tidak seperti karbokasi, biasanya tidak mengalami isomerisasi melalui migrasi metil atau hidrogen. Namun, perpindahan hidrogen (perpindahan rantai) terjadi bila satu radikal bebas bereaksi dengan hidrokarbon lain.

Ada dua proses perengkahan termal komersial utama, coking delayed dan coking fluida. Flexicoking adalah proses coking fluida dengan kokasnya digasifikasi oleh udara dan kukus. Campuran gas yang dihasilkan akan memberikan sebagian panas untuk proses.

Coking Delayed

Pada coking delayed, sistem reaktornya terdiri dari satu pemanas dengan waktu-kontak singkat berpasangan dengan satu drum besar yang "merendam" umpan yang telah dipanaskan-awal ini pada suatu basis batch. Kokas perlahan

terbentuk di drum ini. Suatu unit coking delayed memiliki paling tidak sepasang drum. Bila kokas mencapai tingkat yang telah ditentukan dalam satu drum, aliran dipindahkan ke drum yang satunya sehingga prosesnya sinambung.

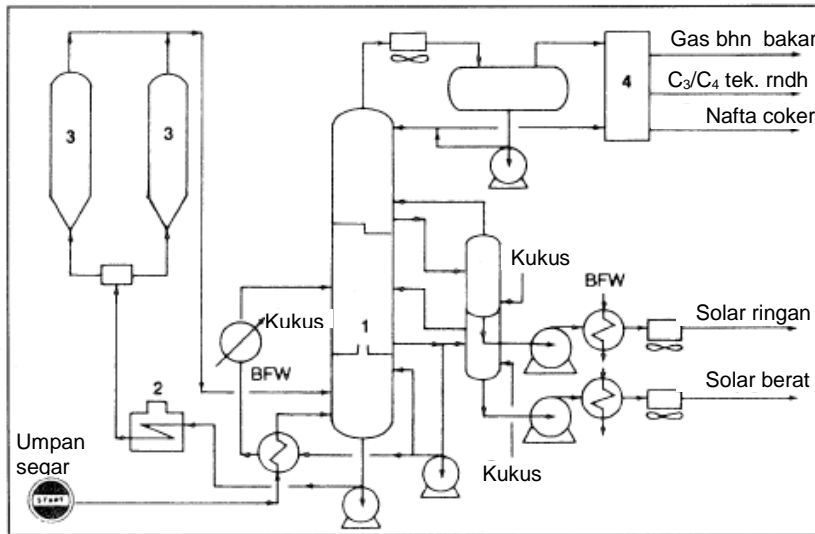
Uap dari atas drum diarahkan ke fraksionator untuk memisahkannya menjadi gas-gas, nafta, minyak-tanah, dan solar. Tabel 3-3 memperlihatkan produk dari unit coker delayed yang memakai umpan berbeda.⁵

Pengambilan kokas dari drum yang telah terisi dapat dilakukan memakai suatu sistem hidrolik dengan penyemprotan air bertekanan gauge paling kurang 204 atm.

Kondisi operasi untuk coking delayed adalah 1,7-2,0 atm pada 480-500°C, dengan rasio daur ulang sekitar 0,25 dari umpan equivalen. Hasil cairannya dapat ditingkatkan dengan pengoperasian pada tekanan lebih rendah. Coking pada 1 atm dengan daur ulang sangat rendah akan menghasilkan solar sekitar 10% lebih banyak.⁶ Operasi pada temperatur terlalu rendah akan menghasilkan kokas yang lunak. Pada sisi lain, operasi pada temperatur lebih tinggi akan menghasilkan kokas dan gas lebih banyak tetapi sedikit produk cair. Mochida dkk. menelaah sifat kimiawi dan beberapa pilihan berbeda untuk produksi kokas delayed.⁷ Sifat kimiawi sistem pirolisalah yang menentukan sifat-sifat dari struktur kokas semi dan akhir. Faktor yang menentukan reaksi adalah ukuran drum, laju pemanasan, waktu perendaman, tekanan, dan temperatur reaksi akhir.⁸ Namun, jika semuanya sama (temperatur, tekanan, waktu perendaman, dsb.), mutu kokas yang dihasilkan dari coking delayed terutama akan merupakan fungsi dari mutu umpannya. Gambar 3-3 memperlihatkan salah satu unit coking delayed.⁵

Tabel 3-3
Umpan dan produk untuk/dari unit coking delayed
(yang memakai umpan berbeda)⁵

Kondisi Operasi:			
Temperatur keluar pemanas, °C			482-510
Tekanan drum kokas, atm g			1-6
Rasio daur ulang, vol/vol umpan, %			10-100
Hasil:			
	Residu vak. Timur Tengah	Residu vakum dari produk bawah hidrotreating	Tar batubara lapangan
Bahan Baku			
Graviti, °API	7,4	1,3	-11,0
Sulfur, %-brt	4,2	2,3	0,5
Karbon Conradson, %-brt	20,0	27,6	-
Produk, %-brt			
Gas + LPG	7,9	9,0	3,9
Nafta	12,6	11,1	-
Solar	50,8	44,0	31,0
Kokas	28,7	35,9	65,1



Gambar 3-3. Diagram alir dari unit coking delayed:⁵ (1) fraksionator coker, (2) pemanas coker, (3) drum kokas, (4) kolom pengambilan uap.

Kokas yang dihasilkan dari coking delayed dikelompokkan sebagai kokas sponge, shot, atau jarum delayed tergantung pada struktur fisiknya. Kokas shot adalah yang paling umum bila menjalankan unit pada kondisi yang berat dengan residu minyak bumi yang asam. Kokas jarum dihasilkan dari bahan baku aromatik tertentu. Kokas sponge lebih porous dan memiliki luas permukaan lebih besar. Sifat dan pasar untuk kokas petroleum telah ditelaah oleh Dymond.⁹ Tabel 3-4 memperlihatkan jenis kokas petroleum dan kegunaannya.⁹

Tabel-3-4
Jenis-jenis kokas petroleum dan kegunaan-akhirnya⁹

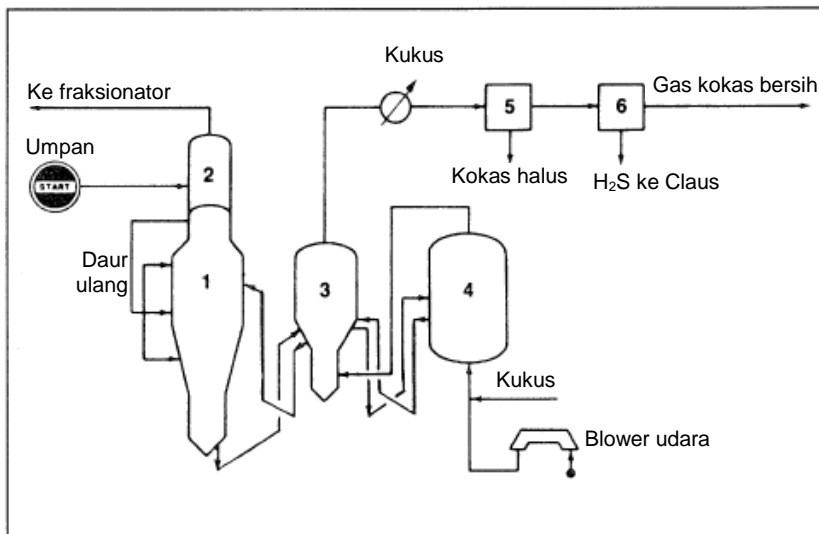
Penggunaan	Jenis kokas	Keadaan	Pemakai-akhir
Sumber karbon	Jarum	Terkalsinasi	Elektroda
	Sponge	Terkalsinasi	Grafita buatan
			Anoda aluminium
Bahan bakar	Sponge	Hijau	Pewarna TiO ₂
			Raiser karbon
	Sponge	Gumpalan hijau	Karbida silikon
			Foundries
			Arang tungku
			Pemanas ruangan di Eropa/Jepang
			Ketel uap industri
Shot	Hijau	Utilitas	
		Fluida	Kogenerasi
			Lime
			Semen
Flexicoke	Hijau		

Coking Fluida

Pada proses coking fluida, sebagian kokas yang dihasilkan akan digunakan untuk memberikan panas proses. Reaksi perengkahan terjadi dalam pemanas dan reaktor unggun-terfluidakan. Kokas fluida ini sebagian akan terbentuk dalam pemanas. Lumpur kokas panas dari pemanas ini akan didaur ulang ke reaktor-terfluidakan untuk memberikan panas yang diperlukan bagi reaksi perengkahan. Kokas fluida diperoleh dengan menyemprotkan umpan panas pada partikel kokas yang sudah-terbentuk. Temperatur reaktor sekitar 520°C , sehingga perubahan menjadi kokas terjadi seketika, dengan disorientasi sempurna pada kristal kokas produk. Proses pembakaran pada coking fluida cenderung untuk memekatkan logamnya, tetapi pembakaran ini tidak mengurangi kadar sulfur dalam kokas.

Coking fluida memiliki beberapa karakteristik yang membuatnya tak begitu diminati oleh kebanyakan pasar kokas petroleum. Karakteristik ini adalah kadar sulfur tinggi, volatilitas rendah, struktur kristal yang jelek, dan indeks tergerinda yang rendah.¹⁰

Pada sisi lain, flexicoking menyatukan coking fluida dengan gasifikasi kokas. Kebanyakan kokasnya akan digasifikasi. Gasifikasi flexicoking akan menghasilkan suatu konsentrasi cukup besar dari logam-logam dalam produk kokas. Gambar 3-4 memperlihatkan suatu proses flexicoking Exxon.⁵



Gambar 3-4. Diagram alir unit flexicoking Exxon.⁵ (1) reaktor, (2) penyerap, (3) pemanas, (4) gasifier, (5) pengambilan partikel halus kokas, (6) pengambilan H_2S .

Pemecahan Viskositas (Vis-breaking)

Pemecahan viskositas bertujuan merengkahkan secara termal molekul umpan rantai-panjang menjadi rantai lebih pendek, sehingga akan mengurangi viskositas dan titik pour produknya.

Pada proses ini, umpan biasanya adalah bahan bakar minyak yang memiliki viskositas tinggi dan titik pour tinggi yang tidak bisa dipergunakan atau ditransportasikan, terutama pada cuaca dingin, karena adanya bahan seperti lilin. Lilin adalah campuran rumit parafin rantai-panjang yang bercampur dengan senyawa aromatik yang memiliki rantai-samping parafinik panjang. Vis-breaking adalah suatu proses perengkahan ringan yang beroperasi pada 450°C dengan memakai waktu tinggal singkat. Rantai parafinik panjang terbelah menjadi rantai lebih pendek, dan terjadi dealkilasi rantai-samping aromatik. Tabel 3-5 memperlihatkan analisa umpan dan produk dari/ke unit vis-breaking.¹¹

PROSES KONVERSI KATALITIK

Proses konversi katalitik meliputi reforming katalitik nafta, perengkahan katalitik, perengkahan-hidro, hidrodalkilasi, isomerisasi, alkilasi, dan polimerisasi. Pada proses-proses ini, satu atau beberapa katalis dipergunakan. Faktor umum pada proses ini adalah bahwa kebanyakan reaksinya dimulai oleh suatu katalis jenis-asam yang memicu pembentukan ion karbonium.

Tabel 3-5
Analisa umpan dan produk untuk/dari proses pemecahan viskositas¹¹

Analisa yang dilakukan	Residu Libya
Graviti, °API	24,4
Engler vakum, °C dikoreksi	
IBP	266
5%	306
10%	320
20%	343
Titik pour (maks.), °C	24
Visk. SUS @ 50°C	175,8
Hasil produk, %-vol	
Bensin, C ₄ 100%, EP 166°C	10,8
Minyak tungku, EP 429°C	42,7
Bahan bakar minyak	46,3
Gas, C ₃ & lebih ringan (%-brt)	2,1
Sifat produk	
Minyak tungku	
Titik pour (maks.), °C	-15
Flash (PMCO), °C	66
Bahan bakar minyak	
Titik pour (maks.) °C	4,4
Flash (PMCC), °C	66
Visk., SFS @ 50°C	67,5
Stabilitas (ASTM D-1661)	No. 1

Proses katalitik penting lain adalah proses yang mengarah ke perbaikan mutu produk melalui hidrotreating. Proses ini menggunakan katalis hidrogenasi heterogen.

Reforming Katalitik

Tujuan proses ini adalah untuk memperbaiki bilangan oktana dari bahan baku nafta dengan merubah komposisi kimianya. Senyawa hidrokarbon memiliki tingkat oktana yang sangat beragam akibat adanya perbedaan struktur. Pada umumnya, aromatik memiliki tingkat oktana lebih tinggi daripada parafin dan sikloparafin. Serupa dengan aromatik, parafin bercabang memiliki tingkat oktana lebih tinggi. Bilangan oktana suatu campuran hidrokarbon adalah fungsi bilangan oktana dari komponen-komponen berbeda dan pada rasionya dalam campuran. (Lihat tingkat oktana dari hidrokarbon berbeda di Bab 2.)

Kenaikan bilangan oktana dari fraksi nafta beroktana-rendah dilakukan dengan mengubah struktur molekul dari komponen dengan bilangan oktana rendah. Banyak reaksi yang terlibat pada perubahan ini, seperti dehidrogenasi naftena dan dehidrosiklikisasi parafin menjadi aromatik. Reforming katalitik dianggap sebagai proses kunci untuk mendapatkan benzena, toluena, dan xilena (BTX). Aromatik merupakan bahan-antara penting untuk produksi banyak bahan kimia.¹²

Umpan Reformer

Umpan ke reformer katalitik normalnya adalah fraksi nafta berat yang dihasilkan dari unit distilasi atmosferik. Nafta dari sumber lain seperti yang dihasilkan dari perengkahan dan coking delayed mungkin juga digunakan. Sebelum memakai nafta sebagai umpan untuk unit reforming katalitik, nafta harus dihidrotreating untuk menjenuhkan olefin dan untuk melakukan hidrodessulfurisasi dan hidrogenitrogenasi senyawa sulfur dan nitrogen. Senyawa olefinik tidak diinginkan karena mereka merupakan pemicu kokas, yang mentidak-aktifkan katalis. Senyawa sulfur dan nitrogen akan meracuni katalis reforming. Penurunan atmosfer pada reforming katalitik memicu pembentukan hidrogen sulfida dan amonia. Amonia akan mengurangi titik-titik asam pada katalis, sedangkan platinum menjadi tersulfidasi oleh H₂S.

Jenis hidrokarbon dalam umpan memiliki efek berarti pada tingkat kesulitan operasi. Umpan dengan kadar naftena tinggi akan lebih gampang teraromatisasi daripada umpan dengan rasio parafin tinggi (lihat "reaksi Reforming"). Rentang pendidihan umpan adalah juga parameter yang efektif. Umpan dengan titik akhir lebih tinggi ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) lebih disukai karena beberapa molekul rantai-panjangnya akan mengalami perengkahan-hidro menjadi molekul dalam rentang bensin. Molekul ini dapat terisomer dan terdehidrosiklisasi menjadi secara berurutan parafin bercabang dan menjadi aromatik.

Katalis Reforming

Katalis yang umumnya digunakan pada reforming katalitik adalah yang berfungsi ganda dengan memberikan dua jenis titik katalitik, yaitu titik-titik hidrogenasi-dehidrogenasi dan titik-titik asam. Titik-titik pertama ini akan diberikan oleh platinum, yang merupakan katalis hidrogenasi-dehidrogenasi paling terkenal sedangkan titik-titik kedua (titik-titik asam) yang memicu pembentukan ion

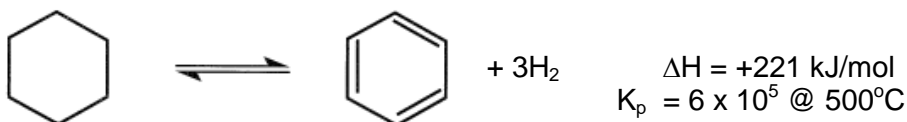
karbonium akan diberikan oleh suatu bahan pembawa yaitu alumina. Kedua jenis titik-titik ini diperlukan untuk reaksi aromatisasi dan isomerisasi.

Katalis bimetalik seperti Pt/Re diketahui memiliki stabilitas lebih baik, meningkatkan aktifitas dan selektifitas katalis. Katalis trimetalik dari paduan logam mulia juga dipakai untuk maksud yang sama. Peningkatan stabilitas katalis ini memungkinkan operasi pada tekanan lebih rendah. Penelaahan katalis reforming oleh Al-Kabbani menyimpulkan pengaruh rasio komponen metalik dari katalis. Rasio 0,5 atau kurang untuk Pt/Re dalam katalis generasi baru dibandingkan dengan rasio 1,0 dalam katalis lebih tua dapat lebih menoleransi tingkat kokas yang lebih tinggi. Unit reforming dapat berunjuk kerja serupa pada tingkat kokas yang lebih tinggi (20-25% dibandingkan 15-20%). Katalis ini dapat menoleransi umpan nafta bersulfur lebih tinggi (>1 ppm). Keuntungan lebih besar mungkin diperoleh karena meningkatnya panjang siklus.¹³

Reaksi Reforming

Banyak reaksi terjadi dalam reaktor pada kondisi reforming. Reaksi ini adalah reaksi aromatisasi, yang menghasilkan aromatik; reaksi isomerisasi, yang menghasilkan parafin bercabang; dan reaksi lain, yang tidak secara langsung terlibat dalam pembentukan aromatik (perengkahan-hidro dan hidrodealkilasi).

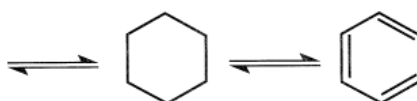
Aromatisasi. Dua reaksi yang secara langsung bertanggung jawab dalam memperkaya nafta dengan aromatik adalah dehidrogenasi naftena dan dehidrosiklisasi parafin. Reaksi pertama dapat diwakilkan dengan dehidrogenasi sikloheksana menjadi benzena.

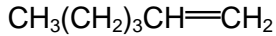


Reaksi ini berlangsung cepat; dan mencapai kesetimbangan seketika. Reaksi ini juga reversibel, sangat endotermik, dan konstanta kesetimbangannya agak besar (6×10^5 @ 500°C).

Ini dibuktikan dengan hasil aromatiknya (benzena) yang lebih menguntungkan bila dilakukan pada temperatur tinggi dan tekanan rendah. Pengaruh penurunan tekanan parsial H₂ bahkan lebih berpengaruh dalam menggeser kesetimbangan ini ke kanan.

Reaksi aromatisasi kedua adalah dehidrosiklisasi parafin menjadi aromatik. Sebagai contoh, jika n-heksana mewakili reaksi ini, tahap pertamanya adalah dehidrogenasi molekul heksana pada permukaan platinum, menghasilkan 1-heksena (2- atau 3-heksena adalah juga isomer yang mungkin terbentuk, namun siklisasinya menjadi cincin sikloheksana mungkin terjadi melalui mekanisme berbeda). Sikloheksana ini kemudian terdehidrogenasi menjadi benzena.





$$\Delta H = +226 \text{ kJ/mol}$$

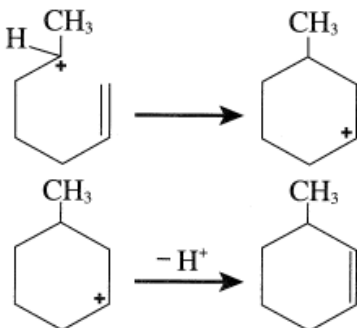
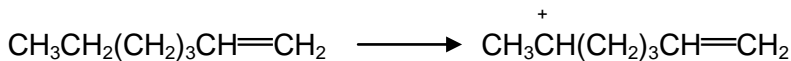
$$K_p = 7,8 \times 10^4 @ 500^\circ\text{C}$$

Ini juga reaksi endotermik, dan kesetimbangan produksi aromatik lebih menguntungkan pada temperatur lebih tinggi dan tekanan lebih rendah. Namun, laju relatif reaksi ini jauh lebih rendah daripada dehidrogenasi sikloheksana. Tabel 3-6 memperlihatkan pengaruh temperatur terhadap selektivitas benzena pada reforming n-heksana yang menggunakan katalis platinum.¹⁴

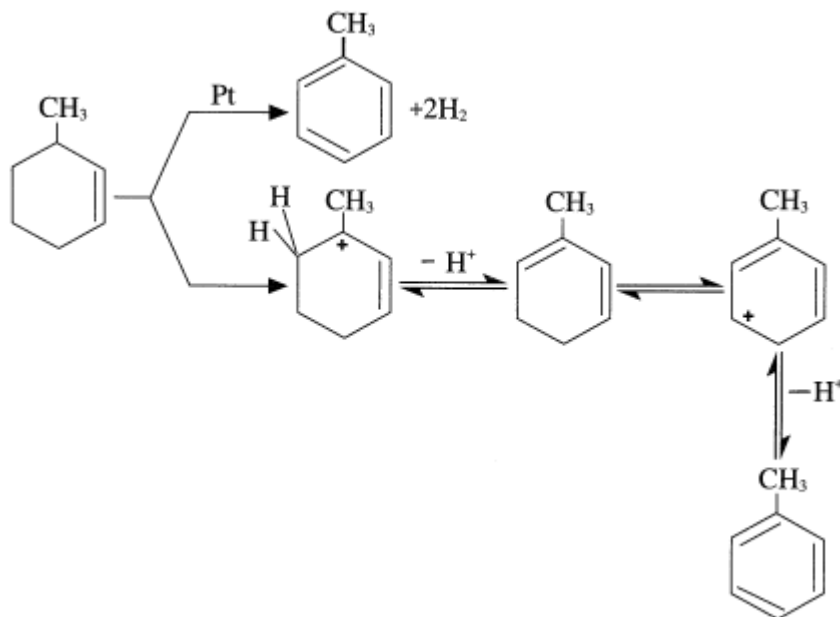
Tabel 3-6
Reforming n-heksana dengan selektivitas ke arah benzena pada katalis platinum¹⁴

LHSV	Temp., °C	Konversi, %	Selektivitas terhadap benzena	Selektivitas terhadap isoheksana
2	474	80,2	16,6	58
2	500	86,8	24,1	36,9
2	525	90,4	27,4	23,4

Lebih sering terjadi daripada apa yang baru saja dijelaskan di atas berkenaan siklisasi parafin pada katalis platinum, adalah spesi olefin yang terbentuk akan bereaksi dengan katalis asam membentuk suatu karbokasi. Pembentukan karbokasi mungkin terjadi melalui pengambilan suatu ion hidrida dari sembarang posisi sepanjang rantai hidrokarbon. Namun, jika karbokasi-antara ini memiliki konfigurasi yang tepat, maka akan terjadi siklisasi. Sebagai contoh, siklisasi 1-heptena pada katalis alumina dapat terjadi melalui tahap-tahap berikut secara berurutan:



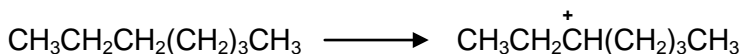
Karbokasi metilsikloheksana yang terbentuk ini akan kehilangan satu proton, sehingga menghasilkan 3-metilsikloheksena. 3-Metilsikloheksena dapat terdehidrogenasi pada permukaan platinum atau dapat juga membentuk karbokasi baru dengan kehilangan H⁺ pada permukaan katalis asam. Tahap ini terjadi cepat, karena ion karbonium alilik terbentuk. Penghilangan satu proton pada titik basa Lewis akan membentuk metil sikloheksadiena. Rangkaian pembentukan karbokasi ini, yang diikuti dengan hilangnya sebuah proton, akan berlanjut hingga pembentukan akhir toluena.



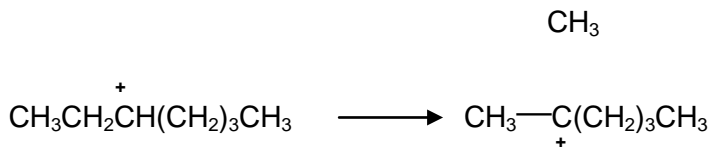
Harus dicatat bahwa kedua reaksi menuju aromatik (dehidrogenasi naftena dan dehidrosiklisasi parafin) akan menghasilkan hidrogen dan lebih menyukai tekanan parsial hidrogen lebih rendah.

Isomerisasi Reaksi. Reaksi-reaksi yang menuju ke penataan ulang kerangka parafin dan sikloparafin pada reaktor katalitik adalah reaksi yang juga penting dalam menaikkan bilangan oktana dari produk reformata. Reaksi isomerisasi mungkin terjadi pada permukaan katalis platinum atau pada titik-titik katalis asam. Pada katalis platinum, reaksinya lambat. Namun, kebanyakan reaksi isomerisasi terjadi melalui pembentukan suatu karbokasi. Karbokasi yang terbentuk ini dapat disusun ulang melalui pergeseran hidrida-metida yang akan mengarah ke isomer-isomer bercabang. Contoh berikut mengilustrasikan tahap-tahap isomerisasi n-heptana menjadi 2-metilheksana melalui pergeseran 1,2-metida-hidrida:

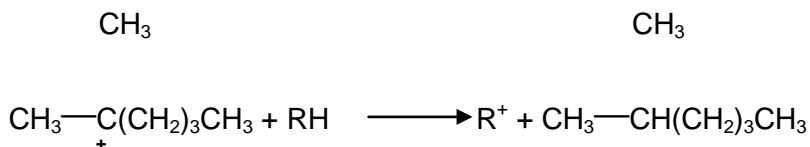
Pembentukan Karbokasi:



Pergeseran 1,2-Metida-Hidrida:

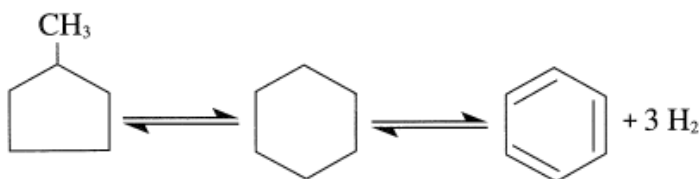


Pengambilan Hidrida:



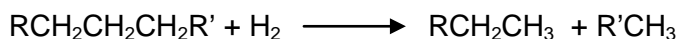
RH = Molekul hidrokarbon asiklik atau siklik

Isomerisasi alkilsiklopentana mungkin terjadi pada permukaan katalis platinum atau pada silika/alumina. Sebagai contoh, metilsiklopentana terisomer menjadi sikloheksana:



Sikloheksana yang terbentuk dapat terdehidrogenasi menjadi benzena.

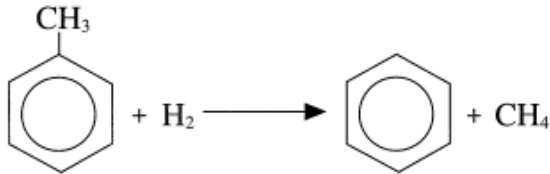
Perengkahan-hidro. Perengkahan-hidro adalah reaksi yang mengkonsumsi hidrogen yang mengarah pada hasil produksi gas lebih tinggi dan cairan lebih rendah. Reaksi ini lebih berlangsung baik pada temperatur tinggi dan tekanan parsial hidrogen yang tinggi. Berikut ini mewakili suatu reaksi perengkahan-hidro:



Pemutusan ikatan dapat terjadi pada sembarang posisi sepanjang rantai hidrokarbon. Karena reaksi aromatisasi seperti dibahas sebelumnya menghasilkan hidrogen dan lebih menyukai temperatur tinggi, maka beberapa reaksi perengkahan-hidro mungkin juga terjadi pada kondisi ini. Namun sebenarnya, perengkahan-hidro molekul rantai-panjang ini memang diinginkan karena dapat menghasilkan hidrokarbon C₆, C₇, dan C₈ yang cocok untuk hidrodessikulasi menjadi aromatik.

Untuk hasil aromatik yang lebih banyak, titik-akhir umpan mungkin dinaikkan untuk memasukkan juga hidrokarbon berberat molekul lebih tinggi dengan tujuan melakukan proses perengkahan-hidro dan dehidrosikulasi. Namun, perengkahan-hidro berlebihan tidak diinginkan karena akan memperendah hasil cairan.

Hidrodealkilasi. Hidrodealkilasi adalah reaksi perengkahan suatu rantai-samping aromatik dengan bantuan hidrogen. Seperti pada perengkahan-hidro, reaksi ini juga mengkonsumsi hidrogen dan lebih menyukai tekanan parsial hidrogen lebih tinggi. Reaksi ini terutama penting untuk menaikkan hasil benzena bila metilbenzena dan etilbenzena didealkilasi. Meskipun reaksi keseluruhannya sedikit eksotermik, namun tahap perengkahannya lebih menyukai temperatur lebih tinggi. Hidrodealkilasi bisa diwakili dengan reaksi toluena dan hidrogen.



Seperti pada perengkahan-hidro, reaksi ini akan menaikkan hasil gas dan merubah distribusi kesetimbangan relatif aromatik yang lebih mengarah ke benzena. Tabel 3-7 memperlihatkan sifat-sifat umpan dan produk dari proses Chevron Rheiniforming.¹⁵

Tabel 3-7
Sifat-sifat umpan dan produk dari proses
Chevron Rheiniforming¹⁵

Hasil: Contoh hasil dari reforming berat:

Umpan nafta	Hidrotreating	Perengkahan-hidro	
Jenis umpan	Parafinik	Naftenik	
Rentang didih, °C	93-166	93-199	
Parafin, % LV	68,6	32,6	
Naftena, % LV	23,4	55,5	
Aromatik, % LV	8,0	11,9	
Sulfur, ppm	<0,2	<0,2	
Nitrogen, ppm	<0,5	<0,5	
Tekanan keluaran reaktor, atm g	6,1	13,6	13,6
Produk			
Hidrogen, sm ³ /m ³ umpan	268,9	214,6	249,4
C ₁ -C ₃ , sm ³ /m ³ umpan	28,5	63,2	28,5
Reformata C ₅ ⁺			
Hasil, % LV	80,1	73,5	84,7
Oktana reset bersih	98	99	100
Parafin, % LV	32,4	31,2	27,5
Naftena, % LV	1,1	0,9	2,6
Aromatik, % LV	66,5	67,9	69,9

Proses Reforming

Reformer katalitik normalnya dirancang dengan serangkaian unggun katalis (biasanya tiga unggun). Unggun pertama biasanya berisi katalis lebih sedikit daripada unggun lain. Pengaturan seperti ini penting karena dehidrogenasi naftena menjadi aromatik bisa mencapai kesetimbangan lebih cepat daripada reaksi-reaksi reforming lainnya. Dehidrosiklisasi adalah suatu reaksi yang lebih pelan dan mungkin hanya mencapai kesetimbangan pada keluaran reaktor ketiga. Reaksi isomerisasi dan perengkahan-hidro berlangsung lambat. Reaksi ini memiliki konstanta kesetimbangan rendah dan mungkin tidak mencapai kesetimbangan sebelum keluar reaktor ini.

Reaktor kedua dan ketiga mengandung katalis lebih banyak daripada reaktor pertama untuk memperbaiki reaksi-reaksi yang lambat dan memungkinkan waktu lebih lama untuk mendapatkan lebih banyak hasil aromatik dan parafin bercabang. Karena dehidrogenasi naftena dan dehidrosiklisasi parafin berlangsung dengan sangat endotermik, maka keluaran reaktor dipanaskan-kembali untuk mengganti panas yang hilang.

Normalnya, reformer katalitik beroperasi pada 500-525°C dan 6,8-20,4 atm g, dan kecepatan ruang per jam cairan 2-4 jam⁻¹. Kecepatan ruang per jam cairan (LHSV = liquid hourly space velocity) adalah parameter operasi penting yang dinyatakan sebagai volume umpan hidrokarbon per jam per satuan volume katalis. Operasi pada LHSV lebih rendah akan memberikan umpan berkontak lebih lama dengan katalis.

Regenerasi katalis mungkin berlangsung sinambung pada proses-proses tertentu yang dirancang untuk memungkinkan pengambilan dan penggantian katalis saat beroperasi. Pada proses tertentu lainnya, reaktor tambahan diperlukan (reaktor Swing). Bila aktifitas katalis turun pada salah satu dari alur reaktor tersebut, maka reaktornya diganti dengan reaktor siaga (Swing).

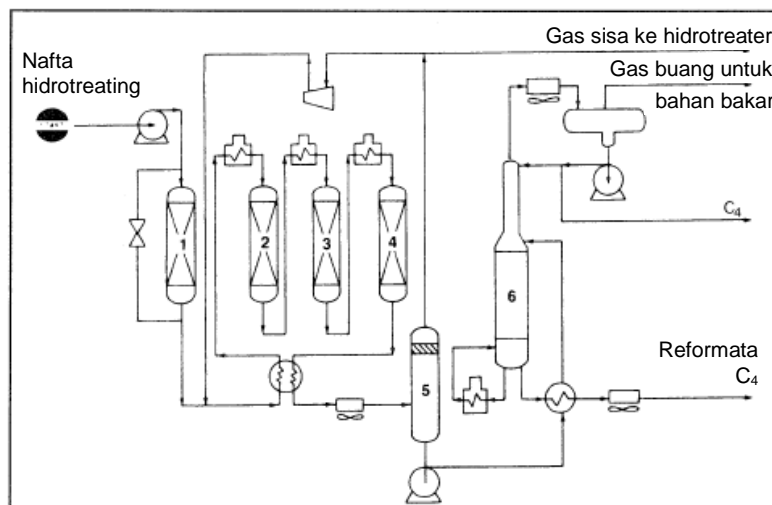
Pada banyak proses, regenerasi dilakukan dengan mematikan unit dan meregenerasi katalis (Semi-regeneratif). Gambar 3-5 memperlihatkan suatu proses tiga-unggun tetap semiregeneratif dari Chevron Rheiniforming.¹⁵

Produk dari reformer katalitik (reformata) adalah suatu campuran aromatik, parafin dan sikloparafin dalam rentang C₆-C₈. Campuran ini memiliki tingkat oktana tinggi akibat adanya aromatik dan parafin bercabang dalam persentasi yang tinggi. Ekstraksi campuran ini dengan pelarut yang cocok akan menghasilkan ekstrak kaya-aromatik, yang difraksionasi lebih lanjut untuk memisahkan komponen-komponen BTX-nya. Ekstraksi dan distilasi ekstraktif reformata ini telah ditelaah oleh Gentry dan Kumar.¹⁶

Perengkahan Katalitik

Perengkahan katalitik (cat-cracking) adalah proses yang luar biasa fleksibel dan serbaguna. Tujuan utamanya adalah untuk merengkahkan bahan bernilai lebih rendah dan menghasilkan distilat ringan dan tengah yang bernilai lebih tinggi. Proses ini juga menghasilkan gas-gas hidrokarbon ringan, yang merupakan bahan baku penting untuk petrokimia. Perengkahan katalitik menghasilkan lebih banyak bensin beroktana lebih tinggi daripada perengkahan termal. Ini adalah akibat pengaruh katalis, yang memicu reaksi isomerisasi dan dehidrosiklisasi.

Produk dari unit perengkahan katalitik juga lebih stabil karena kadar olefin lebih rendah dalam produk cairnya. Ini mencerminkan aktifitas perpindahan hidrogen yang besar, yang mengarah pada pembentukan lebih banyak hidrokarbon jenuh dibandingkan produk perengkahan termal dari unit coking delayed, sebagai contoh.



Gambar 3-5. Diagram alir dari unit Chevron Rheinforming:¹⁵ (1) penyerap sulfur, (2-4) reaktor, (5) separator, (6) stabilizer.

Umpan ke unit perengkahan katalitik bervariasi dari solar hingga residu petroleum. Umpan lebih berat mengandung konsentrasi lebih tinggi molekul-molekul dasar dan polar dan juga aspaltena. Contohnya adalah senyawa nitrogen dasar, yang siap teradsorpsi pada titik-titik asam katalis sehingga menjadikan pentidaktifan seketika tetapi bersifat sementara. Aromatik polisiklik dan aspaltena berperan besar pada pembentukan kokas. Katalis FCC (fluid catalytic cracking = perengkahan katalitik terfluidakan) akan terdeaktivasi dalam pemrosesan residu telah ditelaah oleh O'Connor dkk.¹⁷ dan Ocelli.¹⁸ Bahan baku ini sering diolah-awal untuk mengurangi kadar metalik dan aspaltenanya. Hidrotreating, ekstraksi pelarut, dan deaspalting propana adalah beberapa proses pengolahan yang penting. Aspaltena dan aromatik berlebihan dalam umpan adalah pemicu pembentukan karbon pada permukaan katalis, yang akan mengurangi secara drastis keaktifannya sehingga bensin yang dihasilkan bermutu lebih rendah.

RFCC (residuum fluid catalytic cracking) telah luas diterima karena produksi bensinnya yang lebih besar dari hanya sejumlah kecil produk bernilai-rendah. Pengolahan-awal umpan pada desulfurisasi residu (RDS = residue desulfurization) dengan severitas-rendah akan meningkatkan hasil bensin sekitar 7,4%.¹⁹ Tabel 3-8 membandingkan pengaruh pengolahan-awal RDS pada hasil produk dari RFCC (dengan dan tanpa RDS).¹⁹ Pengolahan residu lainnya memakai pendekatan pasifasi logam berat dalam umpan perengkahan katalitik dibahas pada bagian berikut dengan judul "Katalis Perengkahan."

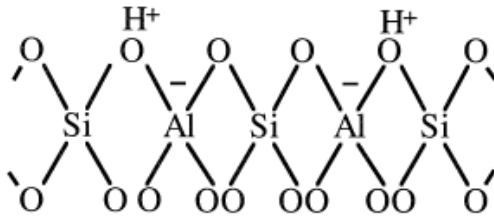
Tabel 3-8
Pengaruh pengolahan-awal RDS terhadap hasil produk dari RFCC
(dengan dan tanpa RDS)¹⁹

	Umpan RDS Arabian ringan	Produk RDS Arabian ringan
Sifat umpan RFCC		
Rentang didih, °C	370+	370+
API	15,1	20,1
CCR, %-brt	8,9	4,9
Sulfur, %-brt	3,30	0,48
Nitrogen, %-brt	0,17	0,13
Nikel + vanadium, ppm	51	7
Hasil RFCC, %		
H ₂ S, brt	1,7	0,2
C ₂ , brt	4,0	4,0
C ₃ , LV	8,4	10,1
C ₄ , LV	12,4	15,2
Bensin (C ₅ -221°C), LV	50,6	58,0
LCO (221°C hingga 360°C), LV	21,4	18,2
Produk bawah (360°C ⁺), LV	9,7	7,2
Kokas, brt	10,3	7,0
Tambahan katalis, kg/m ³	4,91	0,66
Pendingin katalis diperlukan	Ya	Tidak

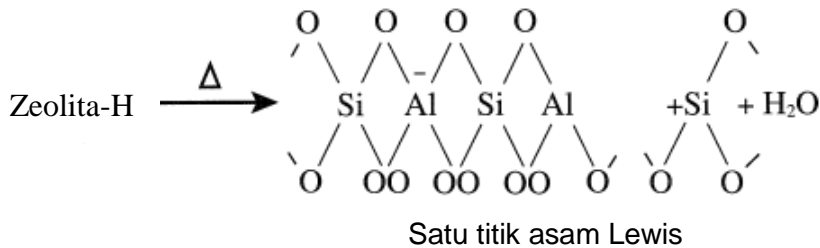
Katalis Perengkahan

Lempung (clay) yang diolah-asam merupakan katalis pertama yang digunakan dalam proses perengkahan katalitik, tetapi kedudukannya telah digantikan oleh silika-alumina amorphous buatan, yang lebih aktif dan stabil. Penambahan zeolita (kristal alumina-silika) pada katalis silika/alumina bisa memperbaiki selektifitas ke arah aromatik. Katalis-katalis ini memiliki titik-titik asam Lewis dan juga Bronsted yang memicu pembentukan ion karbonium. Satu sifat struktural penting dari zeolita adalah adanya lubang-lubang dalam kerangka kristalnya yang tersusun dalam tetrahedra silika-alumina. Setiap tetrahedron ini tersusun dari empat anion oksigen dengan pusatnya berupa satu kation aluminium atau silikon. Setiap anion oksigen ini dengan keadaan oksidasi -2 akan memakai-bersama kation dari dua silikon, dua aluminium, atau satu aluminium dan satu silikon.

Keempat anion oksigen dalam tetrahedron berkesetimbangan dengan keadaan oksidasi +4 dari kation silikon, sedangkan keempat anion yang tersambungkan ke kation aluminium tidak berkesetimbangan. Ini menghasilkan muatan bersih -1, yang harus disetarakan. Kation logam seperti Na⁺, Mg²⁺, atau proton (H⁺) akan menyeimbangkan muatan tetrahedra alumina ini. Suatu gambaran dua-dimensi dari tetrahedra zeolita-H digambarkan dengan:



Titik-titik asam Bronsted dalam zeolita-HY terutama berasal dari proton-proton yang menetralkan tetrahedra alumina. Bila zeolita-HY (zeolita-X dan -Y merupakan katalis perengkahan) dipanaskan hingga temperatur dalam rentang 400-500°C, maka akan terbentuk titik-titik asam Lewis.



Zeolita sebagai katalis perengkahan ditandai oleh aktifitasnya yang lebih tinggi dan selektifitas yang lebih baik untuk mengarah ke distilat-tengah daripada katalis silika-alumina amorphous. Ini dikarenakan densitas titik-titik asamnya yang lebih besar dan tenaga adsorpsinya pada permukaan katalis yang lebih tinggi terhadap reaktan.

Selektifitas zeolita yang lebih tinggi dikarenakan pori-porinya lebih kecil yang hanya memungkinkan difusi molekul lebih kecil melalui pori-pori tersebut, dan dikarenakan laju reaksi perpindahan hidrogennya yang lebih tinggi. Jadi, matriks silika-alumina ini memiliki kemampuan untuk merengkahkan molekul yang lebih besar. Baru-baru ini Hayward dan Winkler mendemonstrasikan pentingnya interaksi antara zeolita dengan matriks silika-alumina. Pada serangkaian percobaan dengan memakai solar dan silika-alumina/zeolita bumi-jarang, hasil bensinnya meningkat bila matriks digunakan daripada zeolita. Ini dijelaskan dengan mekanisme perengkahan matriks awal dari molekul bahan baku besar menjadi molekul kecil dan diikuti perengkahan zeolita dari molekul lebih kecil itu menjadi produk-produk.²⁰

Distribusi aluminium dalam zeolita juga penting bagi aktifitas katalitik. Ketidakseimbangan muatan antara atom silikon dalam kerangka zeolita akan membentuk titik-titik aktif, yang menentukan reaktifitas dan selektifitas dominan dari katalis FCC. Unjuk kerja selektifitas dan oktannya akan tergantung pada ukuran sel unit, yang pada gilirannya bergantung pada bilangan atom aluminium dalam kerangka zeolita.²¹

Deaktifasi katalis zeolita terjadi karena pembentukan kokas dan karena teracuni oleh logam berat. Secara umum, ada dua jenis pentidakaktifan katalis yang terjadi pada sistem FCC, reversibel dan irreversibel. Deaktifasi reversibel terjadi karena pengendapan kokas. Ini dikembalikan dengan pembakaran kokas dalam regenerator. Deaktifasi irreversibel disebabkan oleh kombinasi empat

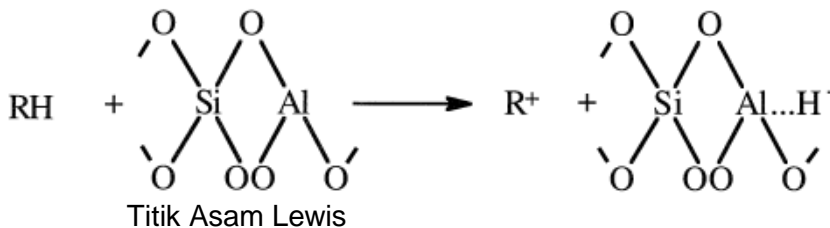
mekanisme terpisah tetapi saling berhubungan: dealuminasi zeolita, penguraian zeolita, runtuhnya permukaan matriks, dan pencemaran oleh logam-logam seperti vanadium dan natrium.²²

Pengolahan-awal bahan baku dengan hidrogen tidak selalu efektif untuk mengurangi logam berat, dan juga mahal. Cara lain yang terbukti sukses adalah dengan merubah komposisi dan struktur mikroporous dari katalis ini atau dengan penambahan logam seperti Sb, Bi atau Sn, atau kombinasi Sb-Sn.²³ Organik antimoni telah terbukti menurunkan sekitar 50% pembentukan gas akibat logam-logam pencemar, terutama nikel.²⁴

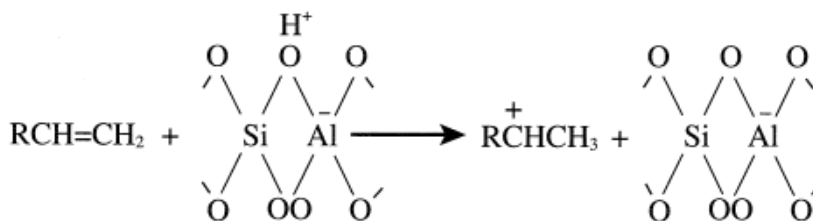
Reaksi Perengkahan

Perbedaan utama antara perengkahan katalitik dan termal adalah reaksi pada perengkahan katalitik terjadi melalui perantara karbokasi, bandingkan dengan perantara radikal bebas pada perengkahan termal. Karbokasi lebih berusia lama sehingga lebih selektif daripada radikal bebas. Katalis asam seperti silika-alumina amorphous dan kristal zeolita akan memicu pembentukan karbokasi. Ilustrasi berikut memperlihatkan cara-cara berbeda dalam pembentukan karbokasi di reaktor:

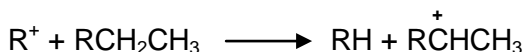
1. Pengambilan ion hidrida oleh satu titik asam Lewis dari suatu hidrokarbon



2. Reaksi antara satu titik asam Bronsted (H⁺) dan satu olefin



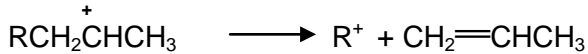
3. Reaksi satu ion karbonium yang terbentuk dari tahap 1 atau 2 dengan hidrokarbon lain melalui pengambilan satu ion hidrida.



Pengambilan satu ion hidrida dari satu karbon tersier akan lebih gampang daripada dari satu karbon sekunder, yang lebih gampang daripada dari satu karbon primer. Karbokasi yang terbentuk dapat tersusun ulang melalui pergeseran metilda-hidrida serupa dengan apa yang telah dijelaskan pada reforming katalitik. Reaksi

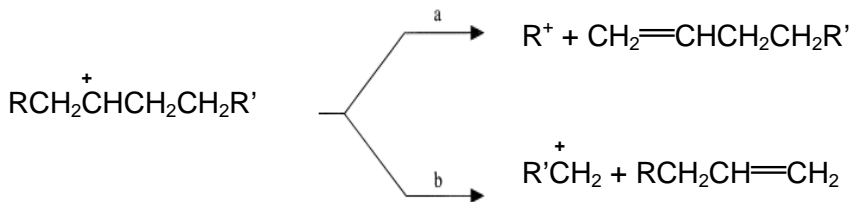
isomerisasi ini bertanggung jawab terhadap tingginya rasio isomer bercabang dalam produk.

Namun, reaksi perengkahan paling penting adalah pengguntingan ikatan beta karbon-karbon. Satu ikatan pada posisi beta ke karbon termuati-positif akan putus secara heterolitik, dengan menghasilkan satu olefin dan karbokasi lain. Ini dapat digambarkan dengan contoh berikut:

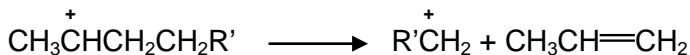


Karbokasi baru ini mungkin akan mengalami pemotongan beta lain, tersusun ulang menjadi satu ion karbonium stabil, atau bereaksi dengan satu molekul hidrokarbon dalam campuran dan menghasilkan parafin.

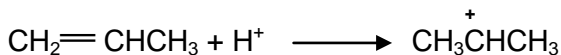
Pengguntingan beta karbon-karbon mungkin terjadi pada kedua sisi karbokasi, dengan potongan terkecil biasanya memiliki paling tidak tiga atom karbon. Sebagai contoh, perengkahan satu karbokasi sekunder yang terbentuk dari satu parafin rantai panjang dapat digambarkan sebagai berikut:



Jika R = H pada contoh di atas, maka sesuai dengan hukum pengguntingan beta (suatu hukum empirik) hanya jalur b yang mungkin, sehingga propilena adalah produknya:

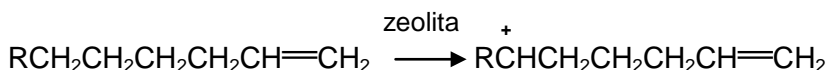


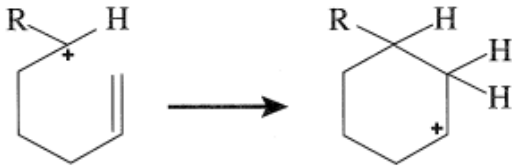
Propena ini mungkin terprotonasi menjadi karbokasi isopropil:



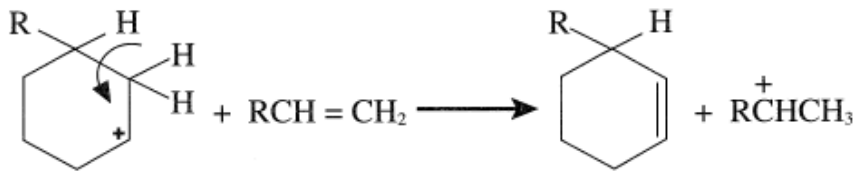
Satu karbokasi isopropil tidak bisa mengalami penggabungan beta (tak ada ikatan beta C-C ke karbon dengan muatan positif).²⁵ Karbokasi ini mungkin mengambil satu ion hidrida dari hidrokarbon lain sehingga menghasilkan propana, atau berubah kembali menjadi propena dengan melepaskan satu proton. Ini dapat menjadi penjelasan relatif lebih tingginya hasil propena dari unit perengkahan katalitik daripada unit perengkahan termal.

Aromatisasi parafin dapat terjadi melalui reaksi dehidrosiklisasi. Senyawa olefinik yang terbentuk oleh pengguntingan beta dapat membentuk satu perantara karbokasi dengan konfigurasi yang tepat untuk siklisasi. Sebagai contoh, jika satu karbokasi seperti yang diperlihatkan di bawah ini terbentuk (dengan cara apa pun seperti disebutkan sebelum ini), maka kemungkinan besar akan terjadi siklisasi.

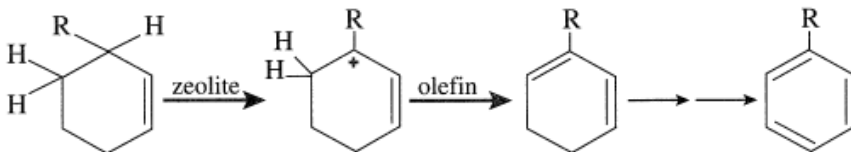




Begitu siklisasi terjadi, karbokasi yang terbentuk dapat kehilangan satu proton sehingga satu turunan sikloheksena dihasilkan. Reaksi ini dibantu oleh adanya satu olefin di dekatnya ($R-CH=CH_2$).



Tahap berikutnya adalah pengambilan satu ion hidrida oleh satu titik asam Lewis dari permukaan zeolita untuk membentuk karbokasi alilik lebih stabil. Ini sekali lagi diikuti oleh lepasnya satu proton untuk membentuk satu perantara sikloheksadiena. Kejadian yang sama terus berlangsung hingga cincin teraromatisasi secara sempurna.



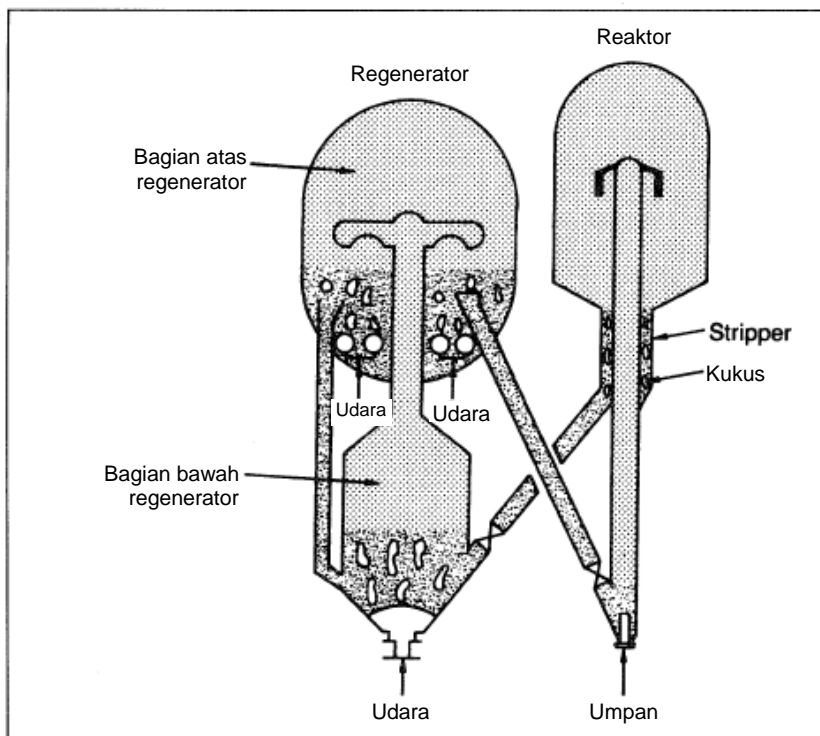
Selama proses perengkahan, pemecahan senyawa siklik polinuklir rumit mungkin juga terjadi, yang mengarah ke pembentukan sikloparafin sederhana. Senyawa ini dapat menjadi sumber aromatik C_6 , C_7 , dan C_8 melalui reaksi isomerisasi dan perpindahan hidrogen.

Kokas yang terbentuk pada permukaan katalis diperkirakan terjadi karena polikondensasi inti aromatik. Reaksi ini dapat juga terjadi melalui satu perantara ion karbonium dari cincin benzena. Struktur aromatik polinuklir memiliki rasio C/H yang tinggi.

Proses Perengkahan

Kebanyakan reaktor perengkahan katalitik berupa unggun-terfluidakan atau unggun-bergerak. Pada proses unggun-terfluidakan yang lebih umum (FCC), katalisnya berupa bubuk yang sangat porous dengan ukuran partikel rata-rata 60 mikron. Ukuran katalis sangatlah penting, karena katalis ini bertindak seperti suatu cairan dalam campuran reaksi hidrokarbon. Pada proses ini, umpan yang dipanaskan-awal memasuki bagian reaktor bersama-sama katalis teregenerasi

panas melalui satu atau beberapa riser yang merupakan tempat terjadinya perengkahan. Satu riser adalah satu unggun-terfluidakan yang merupakan tempat aliran searah dari gas reaktan dan partikel katalis yang bergerak ke atas. Temperatur reaktor biasanya dijaga sekitar 450-520°C, dan tekanan gauge mendekati 0,7-1,4 atm. Gas meninggalkan reaktor melalui siklon untuk mengambil bubuk katalis, dan melewati satu fraksionator untuk pemisahan aliran produknya. Regenerasi katalis dilakukan dengan pembakaran lapisan karbon menjadi karbon dioksida dan katalis teregenerasi ini kemudian dikembalikan ke bagian bawah riser. Gambar 3-6 adalah contoh sistem reaktor/regenerasi FCC.²⁶



Gambar 3-6. Contoh reaktor/regenerator FCC.²⁶

Perengkahan katalitik fluida akan menghasilkan senyawa tak jenuh, terutama hidrokarbon ringan rentang C_3 - C_5 , yang dipergunakan sebagai bahan baku petrokimia dan untuk produksi alkilata. Selain gas-gas hidrokarbon, unit FCC juga menghasilkan bensin dengan bilangan oktana tinggi (karena kadar aromatik, olefin dan parafin bercabang yang tinggi), solar, dan tar. Rasio produk ini sangat tergantung pada variabel prosesnya yang berbeda. Secara umum, konversi lebih tinggi akan meningkatkan hasil bensin dan gas. Konversi yang lebih tinggi juga meningkatkan pembentukan kokas. Variabel proses yang meningkatkan konversi adalah temperatur yang lebih tinggi, waktu tinggal lebih lama, dan rasio katalis/minyak lebih tinggi. Tabel 3-9 memperlihatkan analisa umpan dan produk dari unit FCC.²⁷

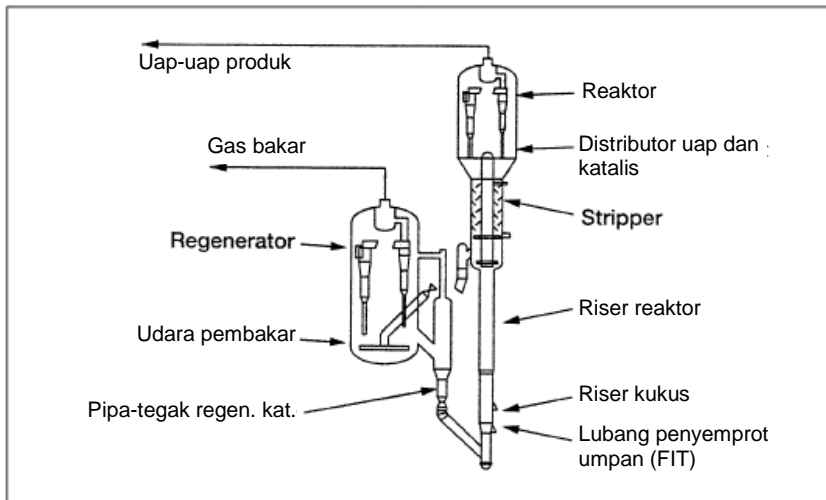
Tabel 3-9
Analisa umpan dan produk dari proses perengkahan
katalitik terfluidakan²⁷

Hasil: Contoh umum	Residu vakum slope Utara	Minyak bumi Maya	Bitumen P.R. Springs
Umpan			
Graviti, °API	10,7	23,5	2,1
Sulfur, %-brt	2,0	3,0	1,0
Nitrogen, %-brt	0,48	0,3	0,76
Residu karbon con, %-brt	11,8	11,2	18,0
Ni + V, ppm	73	264	89
Hasil-hasil produk			
H ₂ S, brt	0,3	0,3	0,8
Ringan-C ₂ , %-brt	5,1	2,9	1,6
LPG, %-vol	7,8	4,2	3,0
Nafta, keseluruhan, %-vol	18,7	26,5	14,0
Solar ringan, %-vol	13,7	29,1	17,9
Solar berat, %-vol	54,3	34,9	55,4
Kokas, dibakar, %-brt	9,5	8,7	17,1
Produk solar berat			
Graviti, °API	11,5	17,0	14,9
Sulfur, %-brt	2,2	3,1	0,5
Nitrogen, %-brt	0,44	0,22	0,48
Ni + V, ppm	3,0	20,7	12,0
Visk., cSt @ 99°C	18	12	--

Pada proses unggun-bergerak, umpan yang telah dipanaskan-awal bertemu dengan katalis panas berbentuk butiran yang mengalir turun secara gravitasi ke zona regenerasi. Seperti pada perengkahan unggun-terfluidakan, konversi aromatiknya rendah, dan satu campuran gas hidrokarbon ringan jenuh dan tak jenuh akan dihasilkan. Produk bensinnya juga kaya aromatik dan parafin bercabang.

Perengkahan Katalitik Dalam

Perengkahan katalitik dalam (DCC = deep catalytic cracking) adalah salah satu proses perengkahan katalitik yang merengkahkan secara selektif berbagai variasi bahan baku menjadi olefin ringan. Namun, inovasi pada pengembangan katalis, severitas, dan pemilihan variabel proses memungkinkan DCC untuk menghasilkan lebih banyak olefin daripada FCC. Pada modus operasi ini, hasil propilena ditambah etilena dapat mencapai lebih dari 25%. Tambahan lagi, hasil tinggi amilena (olefin C₅) dimungkinkan. Gambar 3-7 memperlihatkan proses DCC dan Tabel 3-10 membandingkan olefin yang dihasilkan dari proses DCC dan FCC.²⁸



Gambar 3-7. Proses perengkahan katalitik dalam.²⁸

Tabel 3-10
Perbandingan produk dari DCC dengan produk dari FCC²⁸

Produk: FF %-brt	DCC Jenis I	DCC Jenis II	FCC
Etilena	6,1	2,3	0,9
Propilena	20,5	14,3	6,8
Butilena	14,3	14,6	11,0
termasuk IC ₄ ⁼	5,4	6,1	3,3
Amilena	-	9,8	8,5
termasuk IC ₅ ⁼	-	6,5	4,3

Proses Perengkahan-hidro

Perengkahan-hidro pada dasarnya adalah perengkahan katalitik dengan keberadaan hidrogen. Ini adalah salah satu skema proses pengilangan minyak yang paling lentur yang sesuai untuk memroses bahan dengan nilai rendah. Umumnya, bahan baku ini tidak cocok untuk perengkahan katalitik karena kadar logam, sulfur, nitrogen, dan aspaltena yang tinggi. Proses ini dapat juga memakai umpan dengan kadar aromatik tinggi.

Produk dari proses perengkahan-hidro tak mengandung hidrokarbon olefinik. Rentang produknya meliputi mulai dari gas hidrokarbon hingga bensin dan residu. Tergantung pada variabel operasinya, proses ini dapat disesuaikan untuk memaksimalkan pembuatan bensin, bahan bakar jet, atau diesel. Tabel 3-11 memperlihatkan umpan dan produk dari unit perengkahan-hidro.²⁹

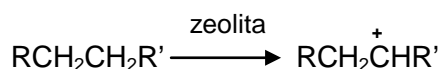
Tabel 3-11
Analisa umpan dan produk dari proses perengkahan-hidro²⁹

Umpan	Nafta	LCCO	VGO	VGO
Tahap-tahap katalis	1	2	2	2
Graviti, °API	72,5	24,6	25,8	21,6
Titik anilina, °C	63	33	82	82
ASTM 10%/EP, °C	68/143	248/333	393/566	593
Sulfur, %-brt	0,005	0,6	1,0	2,5
Nitrogen, ppm	0,1	500	1.000	900
Hasil, %-vol				
Propana	55	3,4	-	-
iso-Butana	29	9,1	3,0	2,5
n-Butana	19	4,5	3,0	2,5
Nafta ringan	23	30,0	11,9	7,0
Nafta berat	-	78,7	14,2	7,0
Minyak-tanah	-	-	86,8	48,0
Diesel	-	-	-	50,0
Mutu produk				
Nafta rgn RON cl	85	76	77	76
Nafta brt RON cl	-	65	61	61
Ttk beku minyak-tanah, °C	-	-	-54	-59
Ttk pour diesel, °C	-	-	-	-23

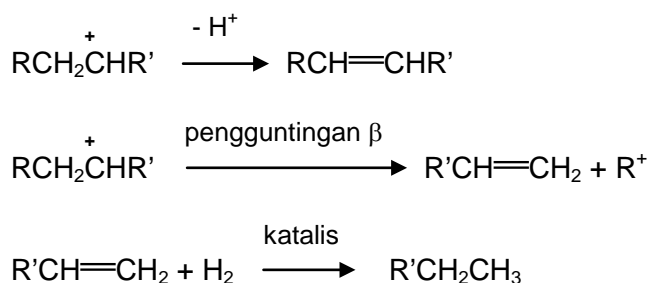
Reaksi dan Katalis Perengkahan-hidro

Katalis dwi-fungsi dipergunakan pada perengkahan-hidro yang memiliki titik perengkahan dan titik hidrogenasi-dehidrogenasi dengan luas permukaan tinggi. Silika-alumina amorphous, zeolita, atau campuran bahan tersebut yang akan memicu pembentukan ion karbonium. Katalis-katalis dengan aktifitas keasaman kuat akan memicu isomerisasi, sehingga akan mengarah ke rasio iso/normal yang tinggi.³⁰ Pada sisi lain, aktifitas hidrogenasi-dehidrogenasi diberikan oleh katalis

seperti kobalt, molibdenum, tungsten, vanadium, palladium, atau elemen tanah jarang. Seperti pada perengkahan katalitik, reaksi utama terjadi antara ion karbonium dan pengguntingan beta, yang menghasilkan dua potongan yang bisa dihidrogenasi pada permukaan katalis. Reaksi perengkahan-hidro utama ini dapat diilustrasikan sebagai tahap-pertama berupa pembentukan satu karbokasi pada permukaan katalis:



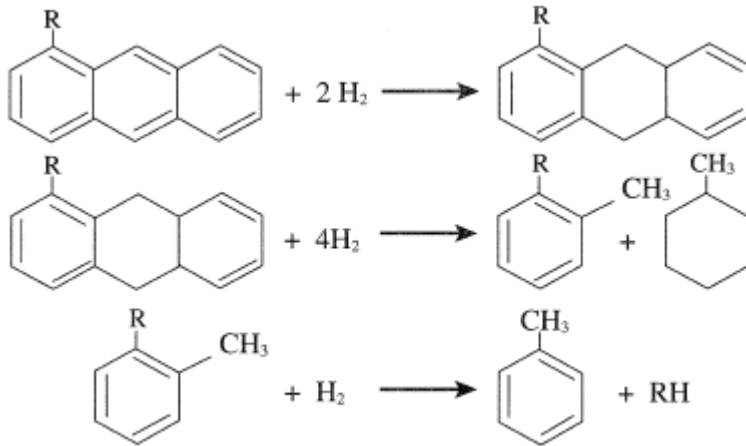
Karbokasi ini mungkin tersusun ulang, dengan menghilangkan satu proton untuk menghasilkan satu olefin, atau dengan perengkahan pada satu posisi beta untuk menghasilkan satu olefin dan satu karbokasi baru. Dalam atmosfer hidrogen dan keberadaan katalis dengan aktifitas hidrogenasi-dehidrogenasi, olefin ini akan dihidrogenasi menjadi senyawa parafinik. Runtutan reaksi ini dapat digambarkan sebagai berikut:



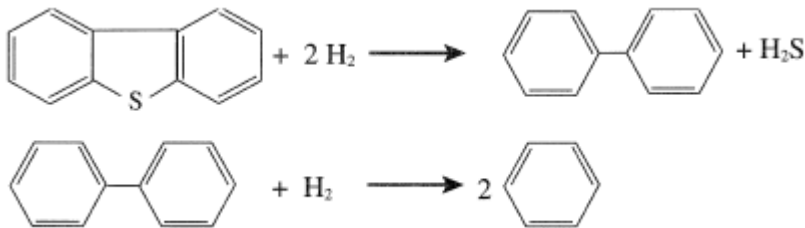
Seperti perkiraan, kebanyakan produk dari perengkahan-hidro adalah jenuh. Karena alasan ini, bensin dari unit perengkahan-hidro memiliki tingkat oktana yang rendah daripada bensin dari unit perengkahan katalitik; bensin ini memiliki kadar aromatik lebih rendah karena aktifitas hidrogenasinya yang tinggi. Produk dari unit perengkahan-hidro cocok untuk pemakaian bahan bakar jet. Perengkahan-hidro juga menghasilkan gas hidrokarbon ringan (LPG) yang cocok sebagai bahan baku petrokimia.

Reaksi lain yang terjadi saat perengkahan-hidro adalah pemecahan yang diikuti dengan hidrogenasi (hidrogenolisa) senyawa aspaltena kompleks dan heterosiklik yang normalnya ada dalam umpannya.

Dealkilasi, pemecahan, dan hidrogenasi pada aromatik polinuklir tersubstitusi mungkin juga terjadi. Berikut ini adalah contoh perengkahan-hidro pada antrasena tersubstitusi.



Namun harus dicatat, bahwa rangkaian reaksi ini mungkin berbeda dari apa yang mungkin sebenarnya terjadi dalam reaktor. Reaksi-reaksi ini berlangsung dengan laju berbeda tergantung pada variabel prosesnya. Hidrodesulfurisasi senyawa sulfur rumit seperti dibenzotiofena juga terjadi pada kondisi ini. Produk terdesulfurasinya mungkin terengkahkan untuk menghasilkan dua molekul benzena:



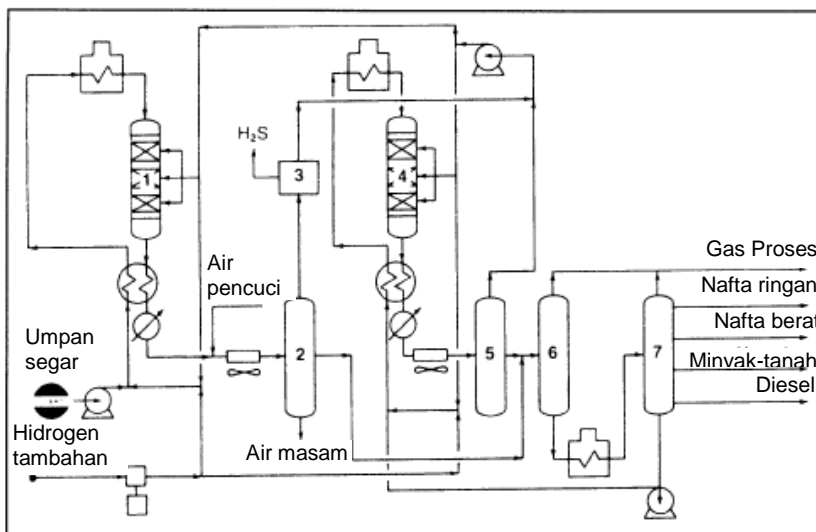
Proses

Kebanyakan operasi perengkahan-hidro komersial menggunakan satu tahap tunggal untuk optimisasi distilat-tengah maksimum meskipun reaktor dengan tahap lebih dari satu akan memberikan fleksibilitas yang lebih baik dari pada satu reaktor. Pada proses bertahap tunggal dimungkinkan dua mode operasi, mode aliran-sekali dan mode konversi total dengan mendaur ulang produk bawah fraksionator.

Pada mode operasi aliran-sekali akan dihasilkan bahan bakar bersulfur rendah dan produk bawah fraksionatornya tidak didaur ulang. Pada mode konversi total produk bawah fraksionator ini didaur ulang ke aliran masuk reaktor untuk mendapatkan lebih banyak distilat-tengah.

Pada operasi dua-tahap, umpannya dihidrodesulfurisasi dalam reaktor dengan perengkahan-hidro parsial. Keluaran reaktor akan menuju ke separator bertekanan-tinggi untuk memisahkan gas kaya-hidrogennya yang akan didaur ulang dan dicampur dengan umpan segar. Bagian cairan dari separator ini akan difraksionasi, dan produk bawah fraksionator ini dikirim ke reaktor tahap kedua.

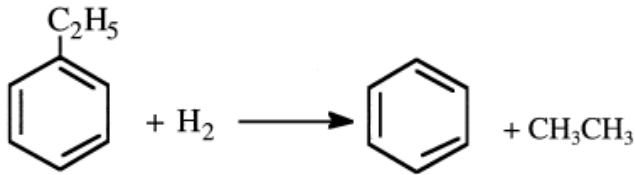
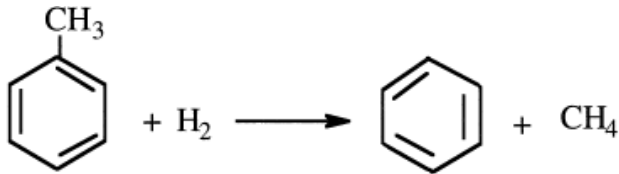
Kondisi reaksi perengkahan-hidro sangat bervariasi, tergantung pada umpan dan produk yang diinginkan. Rentang temperatur dan tekanan dari 400 hingga 480°C dan 35 hingga 170 atmosfer. Kecepatan ruang yang dipakai adalah pada rentang 0,5 hingga 2,0 jam⁻¹. Gambar 3-8 memperlihatkan proses perengkahan-hidro dua-tahap Chevron.²⁹



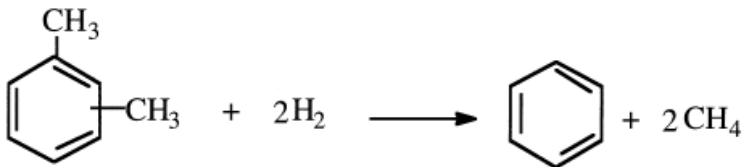
Gambar 3-8. Diagram alir unit perengkahan-hidro Chevron:²⁹ (1,4) reaktor, (2,5) HP separator, (3) scrubber daur ulang (opsional), (6) LP separator, (7) fraksiator.

Proses Hidrodealkilasi

Proses ini dirancang untuk menghidrodealkilasi metilbenzena, etilbenzena dan aromatik C₉⁺ menjadi benzena. Kebutuhan petrokimia terhadap benzena adalah lebih besar daripada terhadap toluena dan xilena. Setelah pemisahan benzena dari reformata, aromatiknya yang lebih tinggi diumpukan ke unit hidrodealkilasi. Reaksinya adalah reaksi perengkahan-hidro, dengan rantai sisi alkilnya terputus dan selanjutnya dihidrogenasi. Sebagai contoh, toluena terdealkilasi menjadi metana dan benzena, sedangkan etilbenzena akan menghasilkan etana dan benzena. Pada setiap kasus ini satu mol H₂ akan dikonsumsi:



Pemakaian hidrogen terutama merupakan fungsi dari jumlah substituen benzena. Dealkilasi benzena polisubstitusi akan meningkatkan pemakaian hidrogen dan produksi gas (metana). Sebagai contoh, dealkilasi satu mol campuran xilena akan menghasilkan dua mol metana dan satu mol benzena; dan memakai dua mol hidrogen.



Toluena dan xilena yang tak terkonversi akan didaur ulang.

Proses Hidrotreating

Hidrotreating adalah proses yang mengkonsumsi hidrogen yang dipakai untuk mengurangi atau menghilangkan zat pengotor seperti sulfur, nitrogen, dan beberapa jenis logam dari umpan. Proses ini juga menyetabilkan umpan dengan menjenuhkan senyawa olefiniknya.

Umpan ke unit hidrotreating sangat beragam; umpannya bisa dari sembarang fraksi petroleum, dari nafta hingga residu minyak bumi. Proses ini relatif sederhana: pemilihan proses desulfurisasi sangat tergantung pada jenis umpan, tingkat zat pengotor yang ada, dan seberapa jauh pengolahan yang diperlukan untuk memenuhi permintaan pasar. Tabel 3-12 memperlihatkan sifat umpan dan produk ke/dari unit hidrotreating.³¹

Pada proses ini, umpan dicampur dengan hidrogen, dipanaskan hingga ke temperatur yang tepat, dan dimasukkan ke reaktor yang berisi katalis. Kondisi biasanya diatur untuk meminimalkan perengkahan-hidro. Rentang temperatur biasanya dari 260 hingga 425°C. Tekanan parsial hidrogen dan kecepatan ruang merupakan variabel proses yang penting. Menaikkan temperatur dan tekanan parsial hidrogen akan meningkatkan reaksi hidrogenasi dan hidrodessulfurisasi. Kecepatan ruang lebih rendah dipakai untuk umpan yang kaya poliaromatik. Tekanan total sangat bervariasi, dari 6,8 hingga 204 atm, tergantung pada jenis

umpan, tingkat zat pengotor, dan seberapa jauh hidrotreating yang diperlukan. Gambar 3-9 memperlihatkan unit hidrotreating Exxon.³²

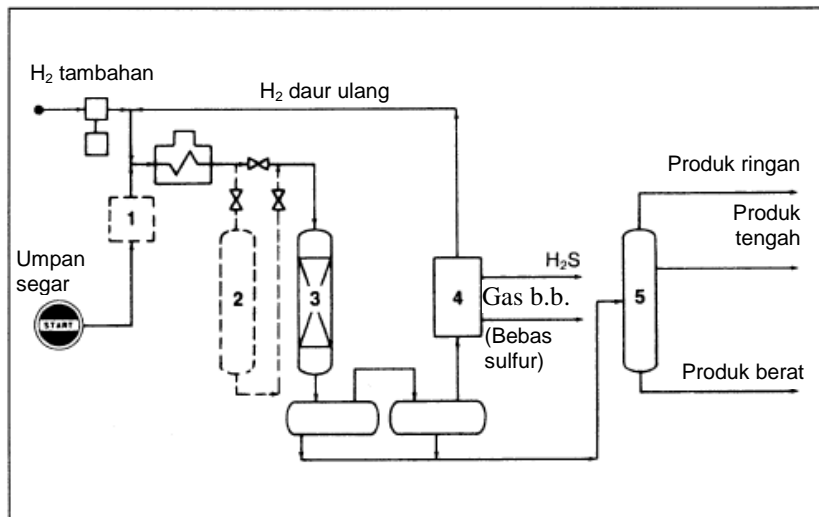
Tabel 3-12
Produk dari hidrodesulfurisasi yang umpannya
memiliki tingkat sulfur berbeda³¹

Proses	VGO*	VRDS**	VGO+ VRDS	RDS***
Sulfur umpan, %-brt	2,3	4,1	2,9	2,9
Sulfur produk, %-brt	0,1	1,28	0,5	0,5
Hasil produk				
C ₁ -C ₄ , %-brt	0,59	0,56	0,58	0,58
H ₂ S, NH ₃ , %-brt	2,44	3,00	2,55	2,55
C ₅ ⁺ , %-brt	97,51	97,34	97,46	97,67
C ₅ ⁺ , LV	100,6	102,0	101,0	101,5
Konsumsi hidrogen				
sm ³ /m ³	58,8	128,2	80,1	98,0
sm ³ /kg sulfur	2,93	4,43	3,50	4,30

* Vacuum gas oil hydrotreater (solar hidrotreating)

** Vacuum residuum hydrotreater (residu vakum hidrotreating)

*** Atmospheric residuum desulfurization hydrotreating (residu atmosferik hidrotreating desulfurisasi)



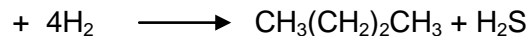
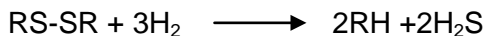
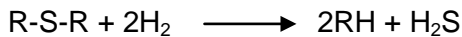
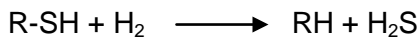
Gambar 3-9. Diagram alir unit hidrotreating Exxon³²: (1) filter, (2) bejana pelindung untuk melindungi reaktor, (3) reaktor utama, (4) pengolahan gas, (5) fraksionator.

Reaksi dan Katalis Hidrotreating

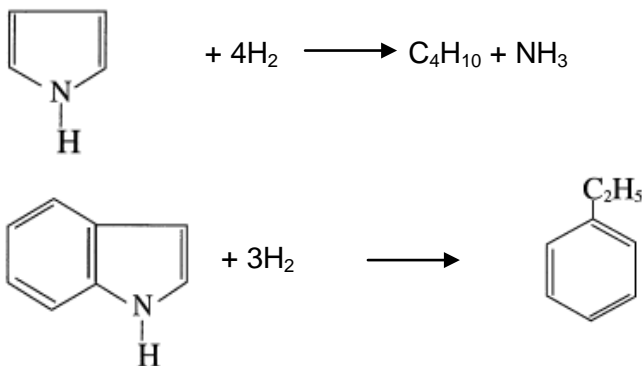
Katalis yang digunakan pada proses hidrotreating (hidrodesulfurisasi, HDS) adalah sama seperti yang dikembangkan di Jerman untuk hidrogenasi batubara selama Perang Dunia II. Katalisnya harus tahan-sulfur. Sistem kobalt-molibdenum yang ditopang pada alumina diketahui sebagai katalis yang efektif.

Katalis ini harus direduksi dan disulfidasi pada tahap awal operasi sebelum digunakan. Sistem katalis lain yang dipergunakan pada HDS adalah NiO/MoO₃ dan NiO/WO₃. Karena perpindahan massa memberikan pengaruh berarti pada laju reaksi, maka unjuk kerja katalis secara berarti dipengaruhi oleh ukuran partikel dan diameter pori-pori.

Reaksi yang terjadi pada unit hidrotreating terutama adalah reaksi hidrodesulfurisasi dan hidrogenitrogenasi senyawa sulfur dan nitrogen. Pada kasus pertama H₂S akan dihasilkan bersama hidrokarbonnya. Pada kasus berikutnya, amonia akan dilepaskan. Contoh berikut adalah reaksi hidrodesulfurisasi dari beberapa senyawa sulfur yang terdapat dalam fraksi petroleum dan cairan batubara.



Contoh hidrogenitrogenasi dari dua jenis senyawa nitrogen yang biasa terdapat dalam beberapa distilat minyak bumi ringan dan tengah diperlihatkan berikut ini:



Senyawa sulfur dan nitrogen yang lebih rumit juga ada dalam residu berat. Senyawa-senyawa ini akan juga dihidrodesulfurisasi dan dihidrogenitrogenasi, tetapi reaksinya hanya berlangsung pada kondisi lebih berat daripada yang biasa dipergunakan untuk distilat lebih ringan. Sebagai contoh, untuk distilat petroleum

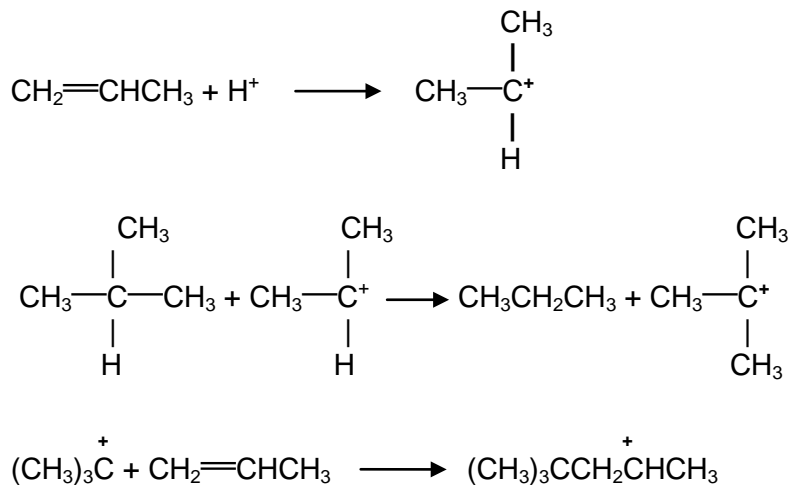
ringan dipergunakan rentang temperatur dan tekanan sekitar 300-400°C dan 35-70 atm, dibandingkan dengan 340-425°C dan 55-170 atm untuk residu petroleum berat. Kecepatan ruang per jam cairan (LHSV) pada rentang 2-10 jam⁻¹ dipakai untuk produk ringan, sedangkan 0,2-10 jam⁻¹ untuk residu berat.³³

Proses Alkilasi

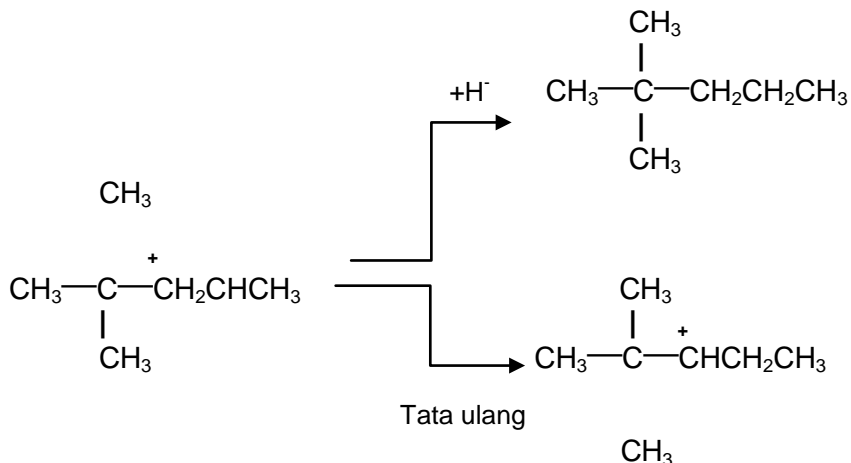
Alkilasi dalam pemroses petroleum akan menghasilkan molekul hidrokarbon lebih besar dalam rentang bensin dari molekul lebih kecil. Produknya adalah hidrokarbon bercabang yang memiliki tingkat oktana tinggi.

Istilah alkilasi umumnya diterapkan untuk reaksi berkatalis asam antara isobutana dan berbagai olefin ringan, dan produknya disebut dengan alkilata. Alkilata merupakan bahan bakar motor yang paling baik, yang memiliki stabilitas luar biasa dan bilangan oktana tinggi.

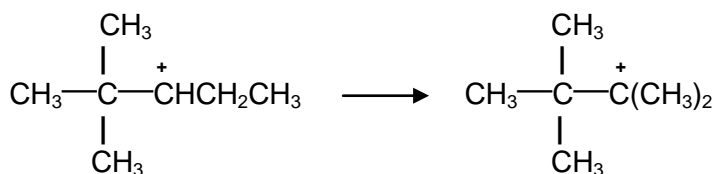
Asam sulfurik pekat atau asam hidrofluorik anhidrous bisa digunakan sebagai katalis untuk reaksi alkilasi. Katalis asam ini mampu memberikan satu proton yang akan bereaksi dengan olefin membentuk satu karbokasi. Sebagai contoh, bila propena dipakai dengan isobutana, maka satu campuran isomer C₅ akan dihasilkan. Berikut ini diperlihatkan tahap reaksi ini:



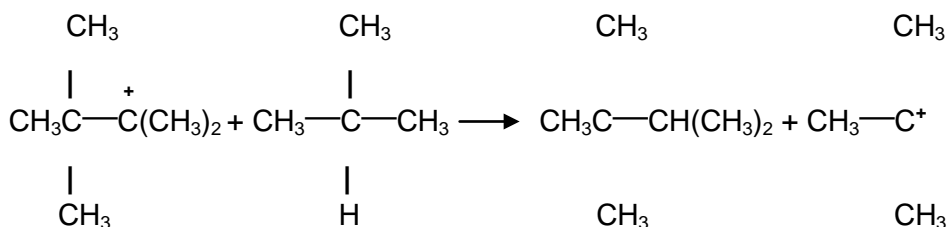
Karbokasi yang terbentuk dari tahap terakhir ini mungkin akan mengambil satu ion hidrida dari satu molekul isobutana dan menghasilkan 2,2-dimetilpentana, atau mungkin juga tertata ulang menjadi karbokasi lain melalui pergeseran hidrida.



Karbokasi baru ini dapat tertata ulang lagi melalui pergeseran metida/hidrida seperti diperlihatkan persamaan berikut:



Karbokasi hasil tata ulang ini akhirnya bereaksi dengan isobutana untuk membentuk 2,2,3-trimetilbutana.



Produk akhir ini akan mengandung hampir 60-80% 2,2-dimetilpentana dan sejumlah bervariasi 2,2,3-trimetilbutana dan 2-metilheksana.

Variabel proses utama yang mempengaruhi keekonomisan alkilasi asam sulfurik adalah temperatur reaksi, laju daur ulang isobutana, kecepatan ruang reaktor, dan konsentrasi asam buangan. Untuk mengendalikan tambahan asam segar, maka asam buangan dapat dimonitor dengan mengukur densitas, laju alir, dan temperaturnya secara sinambung. Ini dapat mengurangi pemakaian asam di unit alkilasi.³⁴

Adanya zat pengotor seperti butadiena akan mempengaruhi hasil dan sifat produk. Butadiena cenderung terpolimerisasi dan membentuk minyak terlarut-asam, yang akan meningkatkan kebutuhan tambahan asam. Untuk setiap kilogram butadiena dalam umpan, dibutuhkan sepuluh kilogram tambahan asam.³⁵

Olefin lain yang dialkilasi secara komersial adalah isobutena serta 1- dan 2-butena. Alkilasi isobutena menghasilkan terutama 2,2,4-trimetilpentana (isooktana).

Alkilasi berkatalis asam sulfurik dan asam hidroflokurik keduanya merupakan proses bertemperatur rendah. Tabel 3-13 memberikan kondisi alkilasi untuk proses HF dan H₂SO₄.³⁶ Satu kejelekan pemakaian H₂SO₄ dan HF pada alkilasi adalah bahaya yang berhubungan dengan bahan kimia ini. Banyak usaha telah dicoba untuk memakai katalis padat seperti zeolita, alumina dan resin penukar ion. Juga telah dicoba asam padat kuat seperti zirkonia sulfat dan SbF₅/resin asam sulfonik. Meskipun bahan kimia ini aktif, namun mereka tidak stabil.³⁷ Belum ada proses yang terbukti sukses akibat cepatnya katalis menjadi tidak aktif. Satu proses baru yang mungkin memiliki kemungkinan komersial, adalah proses yang memakai asam trifilik cair (CF₃-SO₂OH) pada unggun-padat porous. Dengan memakai isobutana dan olefin ringan, bahan-antaranya adalah: isopropil, sek-butil, 2-pentil, dan 3-pentil ester dari asam trifilik.³⁸

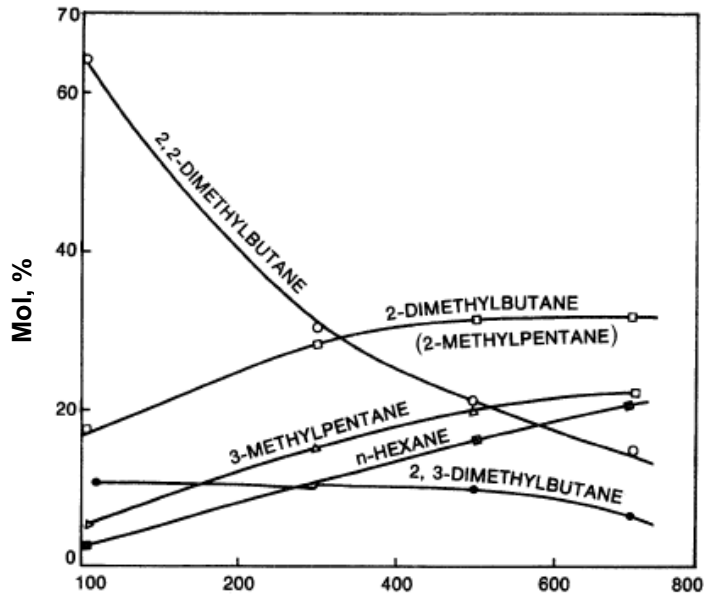
Tabel 3-13
Rentang kondisi operasi untuk alkilasi H₂SO₄ dan HF³⁶

Katalis proses	H₂SO₄	HF
Temperatur, °C	2-16	16-52
Umpan isobutana/olefin	3-12	3-12
Kecepatan ruang olefin, vol/jam/vol	0,1-0,6	-
Waktu kontak olefin, menit	20-30	8-20
Keasaman katalis, %-brt	88-95	80-95
Asam dalam emulsi, %-vol	40-60	25-80

Proses Isomerisasi

Isomerisasi adalah proses pengilangan minyak bervolume-kecil tetapi penting. Seperti alkilasi, ini dikatalisasi asam dan dimaksudkan untuk menghasilkan campuran hidrokarbon sangat-bercabang. Fraksi C₅/C₆ beroktana rendah yang didapat dari bensin alami atau dari fraksi nafta ringan mungkin diisomerisasi menjadi produk beroktana tinggi.

Katalis dwi-fungsi teraktifasi dari klorida organik atau inorganik merupakan katalis isomerisasi yang lebih disukai. Katalis yang umum adalah platinum dengan basis zeolita. Katalis ini bertindak dengan fungsi ganda untuk memicu pembentukan ion karbonium dan untuk reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi. Reaksinya mungkin dimulai dengan pembentukan satu karbokasi melalui pengambilan satu ion hidrida oleh satu titik asam katalis. Atau, satu olefin yang terbentuk pada permukaan katalis dapat terprotonasi membentuk karbokasi tersebut. Karbokasi ini terisomerisasi melalui pergeseran 1,2-hidrida/metida seperti yang dibahas terdahulu (lihat di bab ini, dengan judul "Reaksi Reforming"). Gambar 3-10 memperlihatkan kesetimbangan fasa-uap dari isomer heksana.³⁹



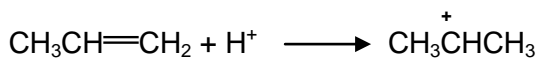
Gambar 3-10. Keseimbangan fasa-uap heksana.³⁹

Oligomerisasi Olefin (Dimerisasi)

Proses ini menghasilkan bensin polimer dengan oktana tinggi. Dimerisasi pertama kali digunakan (1935) untuk mendimerisasi isobutilena menjadi diisobutilena, yang terdiri dari 2,4,4-trimetil-1-pentena (80%) dan 2,4,4-trimetil-2-pentena (20%). Asam fosforik dan sulfurik keduanya bisa digunakan sebagai katalis.

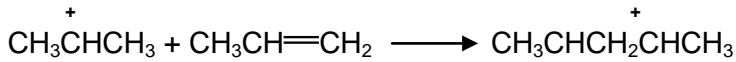
Saat ini, bahan bakunya bisa berupa campuran propilena-propana atau campuran propilena-butana dengan memakai propana dan butana bertindak sebagai pelarut. Produknya adalah olefin yang memiliki bilangan oktana tinggi. Bila propilena digunakan, maka akan terbentuk trimer atau tetramer. Reaksi polimerisasi ini sangat eksotermik, sehingga temperaturnya harus dikendalikan. Adanya propana dan butana dalam campuran bertindak sebagai penurun panas untuk menyerap sebagian panas reaksi. Kondisi operasi biasanya berkisar 170-250°C dan 25-100 atm.

Reaksi polimerisasi ini dimulai dengan protonasi olefin dan pembentukan satu karbokasi. Sebagai contoh, protonasi propena akan menghasilkan karbokasi isopropil. Proton ini dihasilkan dari ionisasi asam fosforik:

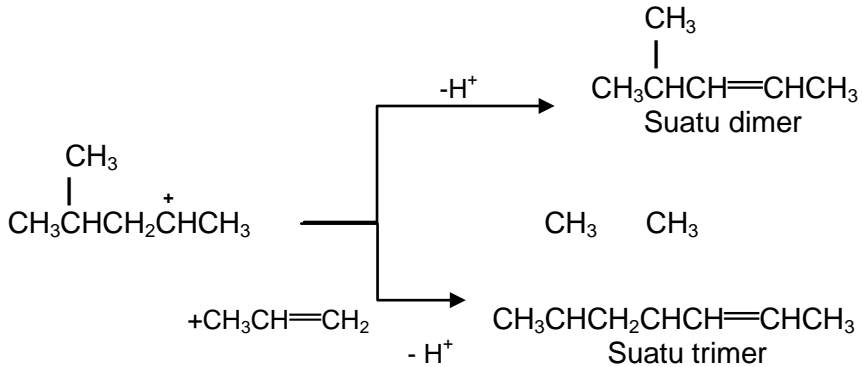


Tahap berikutnya adalah reaksi karbokasi ini dengan olefin (propena atau butena).





Karbokasi yang baru terbentuk ini mungkin kehilangan satu proton dan membentuk satu dimer atau menyerang molekul propena lain dan kehilangan satu proton sehingga menghasilkan trimer.



Protonasi lebih lanjut pada trimer ini akan menghasilkan satu karbokasi C₉ yang mungkin bereaksi lebih lanjut dengan molekul propena lain dan akhirnya menghasilkan tetramer propilena.

Produknya adalah satu campuran dimer, trimer, tetramer, dan pentamer yang memiliki RON (Research Octane Number = Bilangan Oktana reset) rata-rata = 95. Tabel 3-14 memperlihatkan analisa umpan dan produk ke/dari dimerisasi propilena.⁴⁰

Tabel 3-14
Umpan dan produk ke/dari dimerisasi propilena⁴⁰

		%-vol.	Total	%-brt	Total
Umpan					
Propilena		71	-	-	-
Propana		29	100	-	-
Produk					
LPG					
Propilena		4,2	-	-	-
Propana		34,6	-	-	-
Isoheksana*		61,2	100	-	-
Isoheksena		-	-	92,0	-
Isononena		-	-	6,5	-
Lebih berat		-	-	1,5	100
Distilasi ASTM (°C)	IBP	56,1			
	10	57,8			
	50	60,0			
	90	71,1			
	95	160,0			
	EP	187,8			

* "Dimersol isoheksena"