

# Reformasi Katalitik Parafin Rendah Menjadi Aromatik dengan Katalis Bifungsional

Oleh:

A.S. Nasution, E. Jasjfi, dan Evita H. Legowo

## SARI

Untuk meneliti mekanisme reaksi aromatisasi parafin rendah yang merupakan komponen rendah hidrokarbon utama di dalam umpan fraksi, suatu penelitian dilakukan tentang reaksi dehidrosiklisasi n-heksana, n-heptana, n-oktana dengan memakai katalis  $H_2/HC = 6$  mol/mol pada alat Catatest mini yang dioperasikan secara kontinu. Komposisi hidrokarbon produk dianalisa dengan memakai alat kromatografi.

Kenaikan suhu dari  $470^\circ C$  sampai  $510^\circ C$ , selektivitas reaksi dehidrosiklisasi parafin naik sebagai berikut : untuk umpan n-heksana naik dari 2,55 sampai 7,33 % mole, untuk umpan n-heptana naik dari 3,15 sampai 9,26 % mol dan untuk umpan n-oktana naik dari 8,40 sampai 20,02 % mol. Reaksi aromatisasi dan reaksi hidrogenolisis parafin rendah diamati naik dengan bertambahnya jumlah atom karbon umpan parafin.

Peranan inti-inti aktif dari katalis reforming bifungsional dalam mekanisme reaksi dehidrosiklisasi, hidroisomerisasi, dan hidrogenolisis dari parafin rendah disajikan dalam tulisan ini.

## ABSTRACT

To study the aromatization reaction of low paraffin as the dominant hydrocarbon component in naphtha feeds, an experimental work was made concerning dehydrocyclization of n-hexane, n-heptane, and n-octane with bifunctional reforming catalyst at the following operating conditions: temperature from  $470^\circ C$  to  $510^\circ C$ , pressure  $20\text{kg/cm}^2$  and  $H_2/HC$  ratio = 6 mole/mole using a catatest unit operated in a continuous system.

Increasing operating temperature from  $470^\circ C$  to  $510^\circ C$ , selectivity of dehydrocyclization reactions increase as follows : 2.55 to 7.33 % mol, for n-hexane feed; from 3.15 to 9.26 % mole for hydrocracking of the low paraffin increased with the operating temperature.

The role of active-sites of bifunctional reforming catalysts in the mechanism of both dehydrocyclization and hydrocracking of paraffin is briefly described in this paper.

## 1. PENDAHULUAN

Minyak bumi sebagai bahan alam merupakan bahan dasar utama dalam pembuatan bahan bakar, bahan pelumas dan bahan baku untuk industri petrokimia. Untuk industri petrokimia, aromatik rendah (benzena, toluena dan xilena) merupakan salah satu bahan baku yang dihasilkan pada unit pusat aromatik. Dengan reformasi katalitik, umpan fraksi nafta berat dari minyak bumi dikonversi menjadi aromatik dengan bantuan katalis re-

forming bifungsional (Nasution, 1999)

Katalis reforming bifungsional terdiri atas inti aktif logam dan inti aktif asam yang masing-masing membantu pembentukan olefin dari umpan parafin, dan membentuk senyawa antara ion karbonium dari olefin tersebut. Inti aktif logam dapat tunggal (Pt) atau lebih dari satu (Pt, Rh, Pt, Ge dan Pt-Sn) yang masing-masing dikenal dengan nama komersial katalis reforming mono

metal dan katalis reforming bimetal (Thomas, 1970; Parera 1986).

Untuk meneliti mekanisme reaksi aromatisasi parafin rendah yang merupakan komponen hidrokarbon utama di dalam umpan fraksi nafta, suatu penelitian dilakukan tentang reaksi dehidrosiklisasi n-heksana, n-heptana dan n-oktana dengan memakai katalis reforming bifungsional pada suhu dari  $470^\circ C$  sampai  $510^\circ C$ , tekanan  $20\text{kg/cm}^2$  dan perbandingan  $H_2/HC = 6\text{mol/mol}$  pada



Catatest mini yang dioperasikan secara kontinu. Komposisi hidrokarbon produk dianalisis dengan memakai alat kromatografi gas.

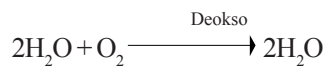
Reaksi-reaksi yang timbul pada reformasi katalitik parafin rendah menjadi aromatik terdiri atas reaksi utama dehidrosiklisasi dan dua reaksi samping hidrosisomerisasi dan hidrorengek. Peranan inti-inti aktif dari katalis reforming bifungsional dalam mekanisme reaksi dehidrosiklisasi, hidrosisomerisasi dan hidrorengek. Dari parafin rendah disajikan dalam tulisan ini.

## II. PERCOBAAN

### A. Bahan-bahan

Molekul hidrokarbon n-heksana, n-heptana dan n-oktana yang kemurniannya 99,5% volume telah dipakai pada penelitian ini sebagai umpan model.

Gas hidrogen yang diperoleh dari elektrolisa air telah dimurnikan lebih dulu dari kotoran gas oksigen dengan memakai katalis deokso sebagai berikut :



Dan H<sub>2</sub>O yang terbentuk dihilangkan dengan melewati gas hidrogen tersebut melalui zeolite kemurnian gas hidrogen tersebut cukup tinggi yaitu sekitar 99,8% volume.

Katalis reforming bifungsional yang dipakai pada percobaan ini adalah katalis industri.

### B. Peralatan

Percobaan telah dilakukan dengan memakai alat Catatest unit yang dapat dioperasikan secara kontinu. Diameter dalam reaktor dan volume reaktor adalah masing-masing 19mm dan 200ml. Suhu di dalam reaktor ditentukan pada 3 (tiga) tempat, yaitu zone preheater, zone katalis dan zone produk yang dapat dibuat konstan dengan bantuan alat instrumentasi.

Skema alat catates Unit ini disajikan pada Gambar 1.

### C. Analisis produk

Komposisi hidrokarbon produk dianalisis dengan memakai alat kromatografi gas.

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Reformasi Katalitik Parafin Rendah

Reformasi katalitik n-heksana n-heptana dan n-oktana dengan katalis reforming bifungsional pada kondisi operasi : suhu dari 470 sampai 510°C, tekanan 20kg/cm<sup>2</sup> dan H<sub>2</sub>/HC = 4 mol/mol disajikan pada Tabel 1.

Reaksi dehidrosiklisasi dan hidrorengek naik dengan bertambahnya jumlah atom karbon umpan parafin. Kenaikan suhu operasi dari 470 sampai 510°C, selektivitas reaksi dehidrosiklisasi parafin naik sebagai berikut :

- Umpan n-heksana dari 2,55 sampai 7,33 % mol

- Umpan n-heptana dari 3,15 sampai 9,26 % mol
- Umpan n-oktana dari 3,15 sampai 20,02 % mol

Peningkatan selektivitas kedua reaksi hidrorengek, dan penurunan selektivitas reaksi hidrosisomerisasi dengan meningkatnya konversi umpan parafin.

Reaksi dehidrosiklisasi parafin naik 0,11, 0,12 dan 0,39 % mol umpan untuk masing masing umpan n-heksana, n-heptana, dan n-oktana.

### A. Mekanisme Reaksi Reformasi Katalitik Parafin

Katalis reforming bifungsional terdiri atas inti aktif logam dan inti aktif asam yang masing-masing membantu pembentukan olefin dari umpan parafin dan mengkonversi olefin tersebut menjadi ion karbonium yang merupakan senyawa antara reaksi-reaksi utama dari proses reformasi katalitik parafin (Germain, 1969)

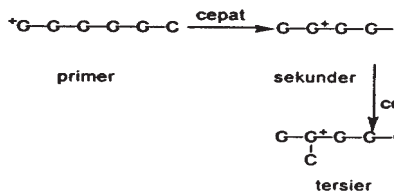
Reaksi hidrosisomerisasi dan reaksi dehidrosiklisasi berjalan

Table  
Reformasi katalitik parafin rendah

Hail Reaksi, % mol			
Dehidrosiklisasi	Hidrosisomerisasi	Hidrorengek	Konversi umpan
Umpan n-Heksana			
0,75	21,52	7,18	29,45
1,04	28,98	9,27	39,29
2,03	35,55	11,76	49,34
3,15	40,41	14,53	58,09
5,07	42,67	21,43	69,17
Umpan n-Heptana			
1,05	23,78	8,46	33,29
2,87	30,73	10,73	44,33
3,79	37,72	13,81	55,32
4,57	43,30	17,16	65,03
6,94	40,91	27,09	69,17
Umpan n-Oktana			
4,63	39,79	10,73	55,15
6,63	35,75	21,91	64,29
10,92	34,14	31,13	76,19
14,31	29,49	44,52	88,32
18,55	25,04	47,82	91,41

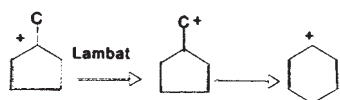


### Reaksi Hidroisomerisasi

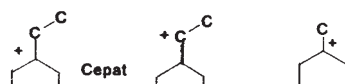


### Reaksi Dehidrosiklisasi

#### - Umpan n. heksana



#### - Umpan n. heptana



masing-masing melalui ion alkil dan ion alkilisoamil, sedang semua jenis ion karbonium merupakan senyawa antara reaksi hidrogenolisis. Kestabilan ion karbonium meningkat dalam bentuk iso ion karbonium (tertier > sekunder > primer), bentuk siklis dan penurunan jumlah atom karbon dari ion karbonium (Germain, 1969).

Isomerisasi ion alkilsikloamil menjadi ion alkilsikloamil berjalan melalui isomerisasi ion karbonium tertier alkilsikloamil menjadi ion karbonium sekunder (untuk umpan n. heptana dan n. oktana) dan atau ion karbonium primer (untuk umpan n. heksana). Ion alkil sikloheksil menjadi siklo heksana dengan melepas protonnya kembali ke katalis yang merupakan tahapan akhir mekanisme reaksi dehidrosiklisasi parafin. Pada tahapan mekanisme hidroisomerisasi, ion karbonium primer berisomerisasi menjadi ion karbonium sekunder dan atau ion karbonium tertier. Perengkahan ion karbonium non siklis yang berenergi ikatan rendah menjadi ion karbonium berjumlah atom karbon rendah ( $C > 4$ ) yang lebih stabil.

Mengingat spontanitas kedua jenis mekanisme isomerisasi yaitu ion

karbonium primer  $\rightarrow$  sekunder tertier  $\rightarrow$  dan perengkahan ion karbonium dalam menuju kenaikan stabilitas ion karbonium tersebut, maka kedua reaksi hidroisomerisasi dan reaksi hidrogenolisis adalah lebih cepat dari reaksi dehidrosiklisasi parafin (Nasution, 1983; Sinfelt, 1961; Beltrain, 1983). Kenaikan jumlah atom karbon dari umpan parafin tersebut yaitu umpan n-heksana < n-heptana < n-oktana.

### Reaksi Hidrogenolisis



Optimalisasi komposisi kedua jenis inti aktif katalis reforming bifungsional diarahkan kepada penyempurnaan komposisi inti aktif logam dari mono metal (Pt) menjadi baik bimetal (Pt-Rh, Pt-Ge dan Pt-Sn) maupun polimetal dapat meningkatkan selektivitas reaksi dehidrosiklisasi parafin menjadi aromatik dengan meminimalkan reaksi samping hidrogenolisis (Thomas, 1970; Parera, 1986)

## IV. KESIMPULAN

Reaksi dehidrosiklisasi parafin menjadi aromatik pada proses reformasi katalitik dengan katalis reforming bifungsional meningkat dengan bertambahnya jumlah atom karbon umpan dan konversi umpan parafin tersebut. Kecepatan ketiga jenis reaksi pada proses reformasi parafin menurun sebagai berikut: reaksi hidroisomerisasi > reaksi hidrogenolisis > reaksi dehidrosiklisasi.

Mekanisme reaksi dehidrosiklisasi parafin berjalan melalui senyawa antara ion karbonium alkilsikloamil yang berisomerisasi menjadi alkilsikloheksil.

Penyempurnaan katalis reforming bifungsional dengan penambahan logam lain ke inti aktif logam Pt, dapat meningkatkan selektivitas reaksi utama dehidrosiklisasi parafin menjadi aromatik dan menurunkan reaksi samping hidrogenolisis.

## KEPUSTAKAAN

1. Beltrain, J.N., Martinelli, E.E., Churin, E.J., Figoli, N.S., and Parera, J.M., 1983, Pt/A1203-Cl in pure Hydrocarbons Reforming, *Applied Catalyst*, 7, 43.
2. Germain, J.E., 1969, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press.
3. Nasution, A.S., 1983, Conversion of N. Hexane and methylcyclopentane into benzene using Reforming Catalyst, *3rd Pachec*, Seoul South Korea, October 8-11.
4. Nasution, A.S., 1999, Peranan reformasi katalitik untuk pembuatan bensin di kilang ASEAN 1999, *FT-UI Seminar*, Depok, 3-6 Agustus.
5. Parera, J.M., Beltramini, J.N., Quenini, C.A., Martinelli, E.E., Churin, E.J., Aloe, P.E and Figoli, N.S., 1961, The Role of Re and S in the Pt- Re-S/A1203 Catalysts, *Journal of Catalysis*, 99, 39.
6. Sinfelt, J.H., and Rohmen, J.C., 1961, Kinetics of the Catalytic Isomerization Dehydroisomerization of Methylcyclopentane, *J. Phys.* 65, pp 978-981, (1961).
7. Thomas, C.L., 1970, *Catalytic reforming of Naphthas*, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic Press, 1970. •