

WAX CRYSTAL MODIFIER

I. Efektivitas wax Crystal Modifier

Oleh : Hawiek Chriswanto B.Sc (PTPA)

dengan bantuan

Dr. Ir. Anwar K. Joesoef (PTPA)

PPTMGB "Lemigas" – Jakarta

1. PENDAHULUAN.

Terjadinya pemisahan lilin dalam minyak bumi dan hasil-hasilnya pada temperatur rendah telah lama diketahui. Hal ini menimbulkan berbagai kesulitan khususnya bagi mereka yang berkecimpung dalam lapangan produksi minyak bumi. Penelitian dan pembahasan mengenai hal ini telah banyak dilakukan, tetapi hasilnya masih tetap belum memuaskan.

Kesukaran-kesukaran karena terjadinya pemisahan lilin itu disebabkan antara lain oleh¹ :

1. proses pertumbuhan deposit lilin langsung pada permukaan pipa dan
2. akumulasi kristal-kristal lilin dalam minyak, melekat satu sama lain serta melekat pada permukaan logam.

Masalah-masalah yang timbul kemudian biasanya terjadi pada peralatan-peralatan "down-hole", seperti pipa-pipa, pompa dan lain-lain. Peralatan permukaan tanahpun tidak terhindar dari kesulitan-kesulitan itu seperti terjadi pada "valves", separator, tangki penyimpanan dan pipa-pipa aliran². Akibat selanjutnya yang amat merugikan dapat disebutkan di sini antara lain³:

- (1). produksi minyak bumi menurun
- (2). kapasitas pipa aliran berkurang
- (3). sistim produksi terhenti sementara atau terhenti sama sekali
- (4). terjadi kerusakan pada peralatan dan
- (5). biaya produksi serta pemeliharaan meningkat.

Beberapa cara untuk mengatasi kesukaran-kesukaran itu sudah cukup banyak dilakukan, misalnya cara mekanis yaitu dengan metoda "running-pigs". Tetapi metoda ini masih kurang memuaskan karena selain menghamburkan waktu dan tenaga manusia, masalah pengendapan lilin pada dasar tangki penyimpanan dan bagian-bagian lain yang sukar dicapai belum terpecahkan.

Metoda lain pernah dicoba pula. Tetapi kadang-kadang masih dipandang kurang ekonomis antara lain ialah^{4,5}:

- (1). emulsi minyak dalam air
- (2). mengalirkan minyak padat dalam air dan
- (3). pemanasan dinding pipa serta sumur dengan listrik

Ada sebuah metoda yang cukup murah dan sederhana yaitu dengan mencampurnya dengan minyak bumi berkadar lilin rendah. Tetapi kesukarannya ialah jenis minyak yang terakhir ini harus cukup banyak tersedia di tempat yang berdekatan.

Pendekatan secara kimia akhirnya dipandang dapat memenuhi syarat dan diterapkan dengan menambahkan aditif ke dalam minyak bumi. Aditif ini akan merubah sifat-sifat pertumbuhan kristal-kristal lilin sehingga risiko pemisahan dan pengendapannya dapat dikurangi. Di samping itu, aditif ini tidak banyak dipengaruhi oleh proses pengolahan sehingga dapat memperbaiki sifat aliran hasil minyak bumi terutama fuel oils⁵.

TINJAUAN UMUM

Penggunaan aditif wax crystal modifier (WCM) untuk meringankan atau mengatasi pengendapan/pemisahan lilin pertama kali ditetapkan terhadap minyak pelumas pada tahun 1930-an. Kemudian meluas kepada minyak pemanas (heating oil), minyak disel dan lain-lain, terutama setelah problema-problema pada temperatur rendah mulai timbul⁶.

Dengan meningkatnya produksi minyak bumi di seluruh dunia dan ditemukannya sumber-sumber minyak bumi berkadar lilin tinggi, maka masalah temperatur rendah ikut menimbulkan problema tersendiri. Untuk mengatasi hal ini pemakaian WCM dicoba untuk diterapkan pula pada minyak bumi.

Ditinjau dari kejadiannya WCM dapat digolongkan menjadi dua yaitu WCM non-sintetis dan WCM sintetis. Cara yang paling mudah untuk menguji potensi atau efektifitas aditif ini ialah dengan mengukur titik tuang (pour point) bahan yang diberi aditif, sebelum dan sesudah penambahan. Disamping titik tuang, sifat-sifat minyak bumi yang dipengaruhi pula oleh WCM ini adalah kekentalan (viscosity) dan yield value.

2.1. WCM Non-Sintetis^{1,7}.

Yang dimaksud dengan WCM non-sintetis ialah bahan yang sudah ada di alam atau bahan yang dapat diperoleh setelah melalui proses-proses tertentu tanpa atau hanya sedikit mengalami perubahan-perubahan pada sifat dasarnya.

Salah satu contoh yang dikenal sebagai aditif WCM non-sintetis ini ialah senyawa-senyawa asfaltis dalam minyak bumi. Minyak pelumas yang mengandung lilin dan aspal pada umumnya titik tuangnya akan turun apabila kandungan lilin dikurangi. Tetapi hal yang sebaliknya akan terjadi apabila bahan aspal yang dihilangkan dari campuran. Peristiwa yang sama terjadi pula pada minyak bumi. Apabila sebagian besar senyawa asfaltis dihilangkan dari minyak bumi, pembentukan kristal-kristal lilin meningkat dan akan terbentuk jaringan-jaringan kristal yang kasar. Tetapi bila senyawa-senyawa itu terdapat dalam campuran dengan konsentrasi tertentu, kristal-kristal lilin yang terbentuk akan berupa partikel-partikel yang terpisah.

Sebagai bahan penurun titik tuang (pour point depressant), fraksi asfaltis dengan berat molekul tertinggi mempunyai efektifitas yang terbesar. Tetapi amat disayangkan bahwa bahan ini tidak dikehendaki terdapat dalam hasil jadi, karena sifat ketahanan oksidasinya rendah, tendensi membentuk karbon tinggi, dan memberikan warna yang kurang baik.

2.2 WCM Sintetis^{8,9,10}

WCM yang terbuat dari bahan sintetis pada umumnya memiliki efektifitas yang lebih baik daripada WCM non-sintetis. Selain itu bebas pula dari kekurangan-kekurangan yang ada pada WCM jenis pertama. Kekurangan yang mungkin sukar untuk dihindarkan ialah bahwa pada beberapa WCM jenis ini efektifitasnya akan berkurang bila minyak mengandung senyawa asfaltis dan residus. Berikut ini ditunjukkan beberapa contoh WCM sintetis beserta contoh kemampuannya.

Paraflow yang berupa polyalkylnaphthalene merupakan hasil kondensasi naphthalene dengan paraffin terklorinasi. Bahan ini sudah cukup dikenal untuk menurunkan titik tuang minyak pelumas. Senyawa tidak jenuh naphthalene-ester dan kopolimer ethylene-vinyl-acetate memiliki kemampuan untuk menurunkan titik tuang minyak solar sebesar 25 - 35 °C. Demikian pula senyawa polimer ethylene mempunyai efektifitas yang baik untuk merubah tekstur lilin dalam fraksi minyak pelumas berat (heavy lube distillate) dan dalam minyak bumi.

2.3. Titik Tuang^{11,12}

Titik tuang didefinisikan sebagai temperatur terendah, di bawah temperatur ini minyak tidak dapat mengalir lagi. Sehubungan dengan batasan ini, titik tuang ini menunjukkan tingkat kristalisasi yang telah terjadi sehingga bila temperatur terus diturunkan minyak akan berhenti mengalir. Titik tuang dengan kondisi seperti ini disebut "wax pour point". Selain itu dikenal pula "viscosity pour point", yaitu titik tuang yang dicapai karena pada proses penurunan suhu kekentalan bahan sudah sedemikian tinggi sehingga tidak dapat mengalir.

Titik tuang (wax pour point) menurut Zuidema dipengaruhi oleh cara pendinginan berlangsung (cooling rate), derajat agitasi (degree of agitation), jenis lilin dan adanya aditif (WCM/pour point depressant). Selanjutnya Nikolaeva dan kawan-kawan, dari hasil pengamatannya terhadap minyak bumi asal Siberia, menambahkan bahwa titik tuang dipengaruhi pula oleh besarnya kandungan lilin, air, garam-garam khlorida dan oleh proses pemanasan yang telah dialaminya (thermal history). (Tabel 1).

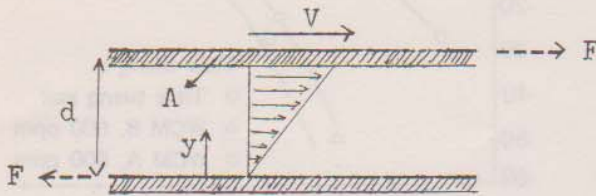
Tabel 1. Pengaruh penambahan lilin terhadap Solid Point minyak bumi. *)

Minyak bumi	Wax content (%)	Solid point (°C)/lilin yang ditambahkan					
		1%	2%	3%	4%	8%	10%
Pervomaiskaya	1,01	-10	0	6	10	16	27
Ledovaya	3,80	- 6	3	7	13	19	25
Zapadnonazinskaya	6,20	-11	-4	2	7	17	40
Tipovaya	1,0	- 2	4	9	11	20	25

*) Nikolaeva, N.V., *et al.* "The Influence of Various Factors on Solid Point of West Siberian Crude Oils", Chem. Technol. of Fuels and Oils, vol.11, 9, (Sept. 1975), p.692.

2.4. Kekentalan^{13,14,15}.

Kekentalan dibatasi sebagai ketahanan bahan cair (fluida) terhadap gaya geser (shear forces). Jadi kekentalan ini merupakan suatu ukuran fisik yang timbul karena adanya gerakan-gerakan relatif (relative motions) dari bagian-bagian bahan itu. Dengan perkataan lain tahanan itu timbul karena adanya gesekan dalam (internal friction) dari molekul-molekul yang bergerak, satu melewati yang lain. Hubungan antara shear forces, shear stress, rate of shear dan kekentalan dapat ditunjukkan pada gambar berikut ini (gambar 1)



$$\text{Shear Stress} = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$\text{Rate of Shear} = \frac{dV}{dy} \left[\frac{\text{sec}^{-1}}{\text{cm}} \right]$$

$$\text{Kekentalan} = \eta = \frac{\text{Shear Stress}}{\text{Rate of Shear}}$$

$$= \frac{F/A}{V/d} \left[\frac{\text{dyne} \cdot \text{sec}}{\text{cm}^2} \right]$$

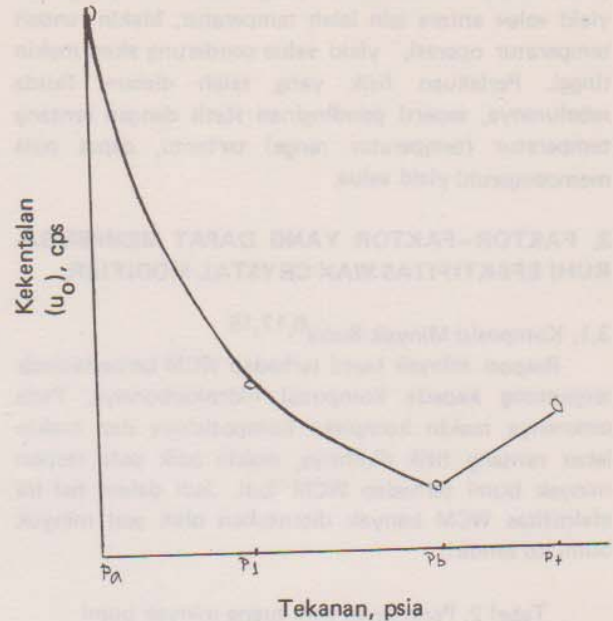
$$F = \text{Shear Forces} = \eta A \frac{V}{d}$$

$$= \eta A \frac{dV}{dy}$$

Gambar 1 : Hubungan Matematik antara shear forces, shear stress, rate of shear dan kekentalan.

Faktor-faktor dasar yang dapat mempengaruhi kekentalan adalah temperatur dan tekanan. Apabila temperatur dinaikkan, kekentalan akan turun dan apabila tekanan dinaikkan, kekentalan akan meningkat lebih tinggi. Menurut Zuidema pengaruh temperatur dan tekanan terhadap kekentalan terutama berkaitan dengan jarak antar molekul (molecular distances). Turunnya temperatur atau naiknya tekanan mengakibatkan jarak antar molekul mengecil. Hal ini dapat ditunjukkan dengan naiknya kerapatan (density). Sehubungan dengan ini Bretsznyder mengemukakan bahwa efek kekentalan (viscous forces) dapat terjadi karena adanya gaya tarik menarik antara molekul-molekul. Pada temperatur yang tinggi jarak antar molekul ini melebar sehingga gaya tarik menarik tadi tidak akan berarti lagi bila dibandingkan dengan energi kinetik molekul.

Pengaruh tekanan terhadap kekentalan minyak bumi dijelaskan oleh Gatlin sebagai berikut: (gambar 2)

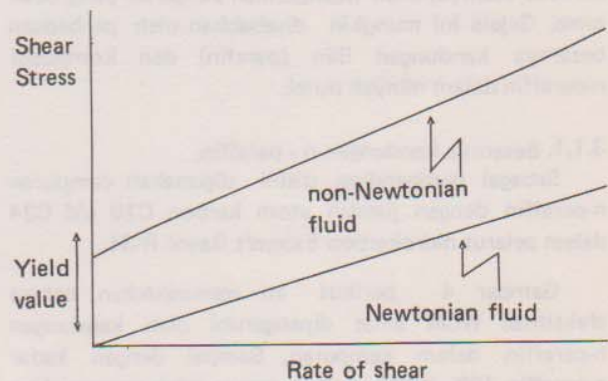


Gambar 2 : Kekentalan vs Tekanan.

Kekentalan menurun bila tekanan diturunkan dari Pa ke Pb. Penurunan kekentalan ini terjadi karena adanya pengembangan isi cairan (liquid expansion) yang memungkinkan pergerakan molekul meningkat dan gesekan dalam berkurang. Tetapi penurunan tekanan lebih lanjut dari Pb ke Pt mengakibatkan kekentalan naik. Hal ini terjadi karena komponen-komponen dengan kekentalan rendah hilang dari campuran.

2.5. Yield Value^{13,15,16}

Yield value adalah tekanan atau gaya minimal yang diperlukan untuk menggerakkan materi/fluida dari kedudukan diam-relatifnya. Apabila batas ini diterapkan kepada fluida yang bersifat non-Newtonian, maka yield value cenderung akan memberikan harga positif. Dan bila diterapkan terhadap fluida yang bersifat Newtonian, harga itu akan sama dengan nol (gambar 3).



Gambar 3 Karakteristik Newtonian dan non-Newtonian fluid terhadap Shear Stress dan Rate of Shear.

Fluida yang mengandung suspensi partikel-partikel teflokulasi dalam jumlah besar akan menunjukkan efek yield value. Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi yield value antara lain ialah temperatur. Makin rendah temperatur operasi, yield value cenderung akan makin tinggi. Perlakuan fisik yang telah dialami fluida sebelumnya, seperti pendinginan statis dengan rentang temperatur (temperatur range) tertentu, dapat pula mempengaruhi yield value.

3. FAKTOR-FAKTOR YANG DAPAT MEMPENGARUHI EFEKTIFITAS WAX CRYSTAL MODIFIER.

3.1. Komposisi Minyak Bumi^{6,17,18}

Respon minyak bumi terhadap WCM berbeda-beda tergantung kepada komposisi hidrokarbonnya. Pada umumnya makin kompleks komposisinya dan makin lebar rentang titik didihnya, makin baik pula respon minyak bumi terhadap WCM tadi. Jadi dalam hal ini efektifitas WCM banyak ditentukan oleh asal minyak bumi itu sendiri.

Tabel 2. Penurunan titik tuang minyak bumi karena penambahan WCM. *)

WCM	Konsentrasi (wt %)	Asal minyak bumi (upper,	Titik tuang (upper, °C)
		Libia	26
a	0,05	Libia	18
b	0,05	Libia	10
		Afrika Barat	36
a	0,05	Afrika Barat	35
b	0,05	Afrika Barat	13

*) Price, R.C. "Flow Improvers for Waxy Crudes", J. Inst. Petrol., vol.57, 554, (March 1971), p.107.

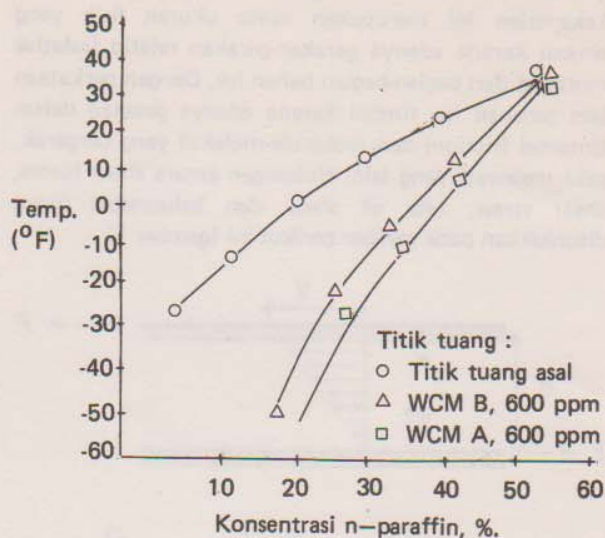
Tabel 2 di atas menunjukkan bahwa penambahan WCM dengan konsentrasi yang sama kepada minyak bumi yang berbeda asalnya, akan memberikan pengaruh yang tidak sama. Gejala ini mungkin disebabkan oleh perbedaan besarnya kandungan lilin (parafin) dan komposisi n-paraffin dalam minyak bumi.

3.1.1. Besarnya kandungan n - paraffin.

Sebagai pembanding disini digunakan campuran n-paraffin dengan jumlah atom karbon C10 s/d C24 dalam pelarut hidrokarbon Exxon's Bayol R-34.

Gambar 4 berikut ini menunjukkan bahwa efektifitas WCM amat dipengaruhi oleh kandungan n-paraffin dalam campuran. Sampai dengan kadar n-paraffin 10%, WCM masih sanggup untuk menurunkan titik tuang campuran sebesar 50 - 60 °F. Lebih besar dari itu kemampuan ini makin menurun dan pada konsentrasi

n-paraffin ± 50%, WCM praktis hanya mampu menurunkan titik tuang campuran tidak lebih dari 5° F.



Gambar 4 : Hubungan antara konsentrasi n-paraffin dengan efektifitas WCM.

3.1.2. Komposisi n-paraffin.

Lebedev dan kawan-kawan dari percobaannya dengan "diesel fuel" menarik kesimpulan bahwa respon bahan bakar ini terhadap WCM selain dipengaruhi oleh besarnya kandungan n-paraffin, dipengaruhi pula oleh komposisinya.

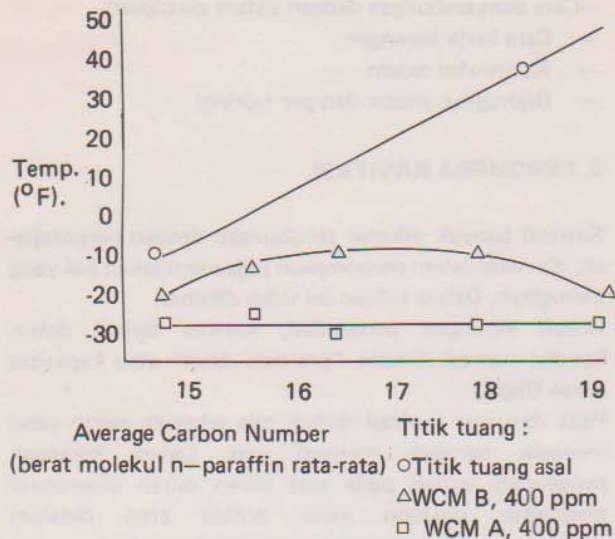
Tabel 3 dibawah ini menunjukkan bahwa komposisi n-paraffin amat mempengaruhi efektifitas WCM. Makin bervariasi komposisi n-paraffin dalam campuran, pengaruh WCM cenderung akan makin besar. Sementara itu titik awal kristalisasi (cloud point) sendiri tidak dipengaruhi oleh perubahan komposisi campuran.

Tabel 3. Pengaruh komposisi n-paraffin atas respon bahan bakar terhadap Pardyne 25 (0,1%). *)

Komposisi bahan bakar	Penurunan temp. (°C)	
	Cloud Point	Solid Point
DA (100%)	0	0
DA (80%)+n-C ₁₃ (20%)	1	2
DA (80%)+n-C ₁₃ (10%)+n-C ₁₆ (10%)	2	13
DA (80%)+n-C ₁₃ (6,3%)+n-C ₁₆ (6,3%) +n-C ₁₉ (6,3%)	0	18
DA (80%)+n-C ₁₃ (5%)+n-C ₁₆ (5%) +n-C ₁₉ (5%)+n-C ₂₂ (5%)	0	27
DA (80%)+n-C ₂₂ (20%)	1	29

*) Lebedev, S.R., et al, "Increasing The Effectiveness of Pour-Depressant Additives in Diesel Fuels", Chem. Technol. of Fuels and Oils, vol13, 12, (Dec., 1977), p.876.

Efektifitas WCM yang tidak tetap dan sejalan dengan variasi komposisi n-paraffin tersebut di atas, menurut Knepper dan Hutton, agaknya berhubungan erat dengan distribusi n-paraffin serta berat molekul rata-rata (average molecular weight) n-paraffin dalam campuran. Modifikasi pembentukan kristal-kristal lebih nyata terjadi pada campuran yang mengandung n-paraffin dengan distribusi lebih lebar.



Gambar 5 : Hubungan antara b.m. rata-rata n-paraffin dengan efektifitas WCM.

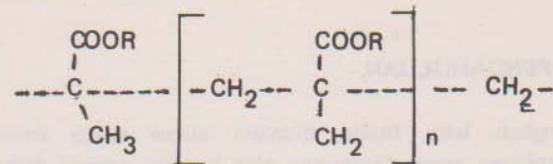
Penurunan titik tuang terlihat makin nyata seiring dengan naiknya berat molekul. Pada campuran dengan ACN 15, respon maksimum hanya mencapai 10 - 15°F dengan konsentrasi WCM 400 ppm. Dengan konsentrasi aditif yang sama, campuran dengan ACN 19 memberikan respon yang jauh lebih baik yaitu hingga 50°F. Jadi jelas di sini bahwa respon n-paraffin terhadap WCM makin nyata pada berat molekul yang lebih besar.

3.2. Sifat Kelarutan dan Struktur WCM^{1,8,10}.

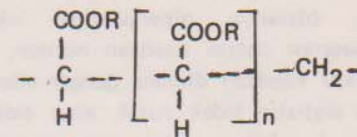
Yang dimaksud dengan sifat kelarutan di sini ialah derajat kesamaan (degree of similarity) dari struktur aditif terhadap struktur parafin (paraffin waxes) yang bersangkutan. Kalichevsky, yang berbicara mengenai polymethacrylate, menyatakan bahwa kesamaan yang terbentuk karena adanya rantai samping dan dengan derajat polimerisasi yang tertentu menentukan efektifitas aditif tersebut.

Microwaxes merupakan aditif alami yang cukup efektif untuk mencegah pengendapan lilin dengan berat molekul rendah. Senyawa-senyawa lain dengan struktur yang identik dengan microwaxes tersebut, tetapi dengan berat molekul lebih tinggi, akan menunjukkan efektifitas yang baik terhadap lilin dengan berat molekul yang juga lebih tinggi. Karena adanya kesamaan inilah polyethylene memiliki potensi yang baik sebagai WCM.

Adanya kesamaan ini membantu polyethylene untuk "menyatukan diri" dengan kristal-kristal lilin yang tumbuh. Lorensen dan Hewit selanjutnya menambahkan bahwa efektifitas WCM itu disebabkan oleh karena mempunyai rantai samping yang banyak dan bermacam-macam yang mampu melakukan kokristalisasi dengan kristal-kristal lilin.



polymethacrylate



polyacrylate

Struktur R dalam polymethacrylate dan polyacrylate memegang peranan penting dalam menentukan efektifitas aditif tersebut. Radikal substitusi ini pada umumnya merupakan rantai n-paraffin yang cukup panjang (sekurang-kurangnya 12 atom C).

Oil	Titik tuang, °C	Depresi titik tuang, °C			
		polymethacrylate R = C ₁₂	R = C ₁₄	polyacrylate R = C ₁₂	R = C ₁₄
A	- 8	nil	38	16,5	11
B	+ 13	nil	6	nil	23,6

*) Schilling A Motor Oil and Engine Lubrication, Scientific Publications, Broseley, 1968.

Tabel 4 di atas menunjukkan bahwa perbedaan struktur mengakibatkan perbedaan efektifitas kedua aditif tersebut. Struktur radikal R yang berbeda walaupun tetap pada aditif yang sama ternyata juga mengakibatkan efektifitas yang berlainan.

Apabila polyethylene diambil sebagai model WCM, maka akan ditunjukkan bahwa derajat kristalinitas (degree of crystallinity) polimer merupakan faktor yang menentukan pula bagi efektifitas aditif. Dengan turunnya derajat kristalinitas, efektifitas cenderung akan makin tinggi. Demikian pula agaknya ada hubungan yang cukup kuat antara efektifitas aditif, berat molekul aditif dan distribusi paraffin pada campuran (minyak bumi).