

# Proses Isomerisasi Katalitik dan Peranannya dalam Pembuatan Bensin Ramah Lingkungan

Oleh:

A. S. Nasution dan Dessy Yoerdiartiny

## I. PENDAHULUAN

Minyak bumi yang diolah untuk menghasilkan bahan bakar minyak akhir-akhir ini semakin merosot mutunya baik dilihat dari segi kebutuhan energi untuk pengolahannya maupun dari limbah dan pencemaran yang dihasilkannya. Minyak bumi yang tersedia cenderung meningkat kadar belerang dan masa jenisnya. Bersamaan dengan itu kebutuhan akan bakar ringan (bensin, kerosin, dan solar) yang tampaknya akan tetap lebih tinggi daripada bakar bakar berat (minyak bakar) menuntut agar kelebihan produksi residu dimanfaatkan dengan mengolah lebih lanjut residu tersebut dengan proses perengkahan termal dan katalitik<sup>[1,2,6]</sup>

Sementara itu dunia menuntut bahan bakar yang ramah lingkungan dengan persyaratan yang kian ketat

sebagaimana dicontohkan di Amerika Serikat oleh California Air Resources Board (CARB), sasaran Asia Pasifik, ketentuan European Commission yang jauh lebih ketat dari yang berlaku di banyak negara ASEAN dewasa ini, termasuk di Indonesia (Tabel 1)<sup>(3,4)</sup>. Dalam rangka penggalakan program langit biru, semua komponen racun dalam gas buang dari kendaraan bermotor harus ditekan, terutama buangan hidrokarbon, gas racun (NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>) dan bahan butiran (partikulat).

Bensin adalah campuran hidrokarbon dengan trayek didih 40-220°C, terdiri atas komponen dari C<sub>5</sub> sampai C<sub>12</sub> yang diperoleh dari distilasi minyak bumi dan juga konversi fraksi minyak bumi antara lain perengkahan, reforming, isomerisasi, alkilasi dan polimerisasi. Komponen bensin: reformat meng-

Tabel 1  
Spesifikasi bensin di Indonesia dan lain negara

	Satuan	Indonesia	ASEAN	Amerika Serikat	Eropa
Teruap pada 100°C	% Vol	-	-	-	45-70
Teruap pada 180°C	% Vol	-	-	-	85
Teruap 50% vol	°C	88-125	70-125	98	-
Teruap 90 vol	°C	180	170-190	148	-
Tekanan Uap (RVP)	kPa	62	62-83	49	-
Oksigen	% Berat	2,0	2,0-2,7	2,0	2,0-2,7
Aromatik	% Vol	-	50-55	25,0	30,0
Benzena	% Vol	-	3,5-5,0	1,0	1,0
Total Olefin	% Vol	-	-	6,0	11,0
C <sub>4</sub> /C <sub>9</sub> Olefiin	% Vol	-	-	1,0	-
Sulfur	ppm	1000	1000-2000	40	30

Tabel 2  
Angka oktana berbagai jenis umpan proses isomerisasi dan produknya

	Umpan C <sub>5</sub>	Produk	Umpan C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	Produk	Umpan C <sub>6</sub>	Produk
Angka Oktana (RON)	74	92	64	79	60	68
Kenaikan Angka Oktana	-	18	-	15	-	8

andung aromatik tinggi, *cat cracked gasoline* dan bensin polimer mengandung hidrokarbon aromatik dan olefin tinggi. Pemakaian ketiga jenis komponen bensin tersebut pada pembuatan bensin ramah lingkungan harus dibatasi.

Angka oktana produk isomerat dari proses hidroisomerisasi fraksi nafta ringan dipengaruhi oleh berbagai kondisi operasi, antara lain jenis dan mutu umpan, dan mutu katalis yang digunakan. Produk isomerat mempunyai angka oktana riset RON 83-84 (tanpa sirkulasi umpan) dan RON 92-93 (dengan sirkulasi umpan) dan tidak mengandung hidrokarbon tak jenuh (aromatik dan olefin)<sup>[5]</sup>.

Bensin ramah lingkungan dari campuran komponen-komponen utama bensin tersebut harus mempunyai kadar aromatik, olefin, tekanan uap, dan suhu teruap 90 vol. (T<sub>90</sub>) rendah, dan angka oktana tinggi<sup>[3]</sup>. Pemakaian komponen isomerat tersebut pada pembuatan bensin ramah lingkungan akan menaikkan distribusi angka oktana, dan juga menurunkan kadar hidrokarbon tak jenuh dari bensin tersebut.

## II. PROSES ISOMERISASI KATALITIK

Proses isomerisasi katalitik ditujukan untuk mengkonversi umpan nafta ringan (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) berangka oktana rendah (RON 65-70) menjadi produk isoparafin berangka oktana tinggi RON 87-92 dengan sensitivitas (RON-MON) rendah dengan bantuan katalis bifungsional. Umpan normal parafin dan isoparafin bercabang tunggal di-isomerisasi menjadi isoparafin bercabang banyak, berangka oktana tinggi.

Angka oktana produk isomerat dengan proses isomerisasi langsung (satu tahap) hanya mencapai RON 82-84, tetapi dengan pemisahan normal parafin dan isoparafin bercabang satu dari produk campuran isomerat dan mensirkulasikannya kembali bersama umpan nafta ringan (proses isomerisasi dua tahap) akan diperoleh kenaikan angka oktana produk

isomerat sekitar 6-8 angka, yaitu RON 92<sup>(1,3,5)</sup>. Proses isomerisasi dapat pula dipakai untuk pembuatan produk isobutana yang merupakan salah satu umpan proses alkilasi dengan penambahan satu kolom deisobutanizer pada unit proses tersebut. Katalis isomerisasi adalah identik dengan katalis reformasi bifungsional yang mengandung inti aktif logam platina dan inti aktif asam alumina klor dan/atau zeolit yang juga berfungsi sebagai penyangga katalis.

Proses isomerisasi pentana (C<sub>5</sub>) dengan sirkulasi umpan dapat menaikkan angka oktana dari umpan RON 70-75 menjadi produk isomerat RON 92. Peningkatan angka oktana dari proses isomerisasi heksana (C<sub>6</sub>) adalah lebih rendah daripada proses isomerisasi pertama tersebut, yaitu sekitar 10-15 saja. Kenaikan angka oktana dari proses isomerisasi C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> dipengaruhi oleh komposisi C<sub>5</sub> dan C<sub>6</sub> dari umpan nafta ringan. Isomerisasi heptana hanya memberikan isoparafin rendah bercabang satu yang angka oktannya tidak begitu besar. Pada isomerisasi C<sub>6</sub> dan C<sub>7</sub> dapat terjadi reaksi samping hidrogenkrah. Angka oktana produk isomerat dari berbagai jenis umpan disajikan pada Tabel 2.

Dapat dicatat bahwa isomerat berkadar parafin tinggi dengan angka oktana tinggi yang sensitivitas sangat rendah (RON ≈ MON). Sehubungan dengan dua komponen utama bensin lainnya (bensin perengkahan katalitik dan reformat) berkadar aromatik tinggi mempunyai sensitivitas yang lebih tinggi, (MON << RON) hal ini membuat isomerat menjadi suatu komponen bensin berharga di dalam pembuatan bensin ramah lingkungan di negara Eropa yang mempersyaratkan MON. (1, 3).

### A. Reaksi Isomerisasi Parafin

Reaksi isomerisasi parafin dengan bantuan katalis bifungsional yang terdiri atas inti aktif logam dan inti aktif asam mempunyai mekanisme reaksi berikut (Gambar 1)<sup>[3]</sup>.

Inti aktif logam katalis mempercepat reaksi dehidrogenasi umpan parafin menjadi olefin; dengan pemberian proton ( $H^+$ ) dari inti asam katalis dibentuk senyawa antara molekul ion karbonium. Selanjutnya senyawa antara iso-karbonium tersebut berisomerisasi menjadi isomer ion karbonium dan dengan melepas kembali proton ( $H^+$ ) ke inti asam katalis sehingga terbentuk iso-olefin yang kemudian dihidrogenasi dengan bantuan inti aktif logam menjadi produk iso-parafin.

**B. Umpan**

Umpan proses isomerisasi adalah nafta ringan  $30^{\circ}$ - $75^{\circ}$  C yang mengandung sebagian besar pentana ( $C_5$ ) dan heksana ( $C_6$ ) dengan sedikit campuran siklopentana dan metil siklopentana. Umumnya parafin adalah normal parafin dan sedikit iso-parafin bercabang satu sehingga angka oktana umpan nafta ringan ini adalah rendah, yaitu sekitar RON 65-70. Karakteristik hidrokarbon  $C_5 / C_6$  yang dijumpai di dalam umpan nafta ringan disajikan pada Tabel 3.

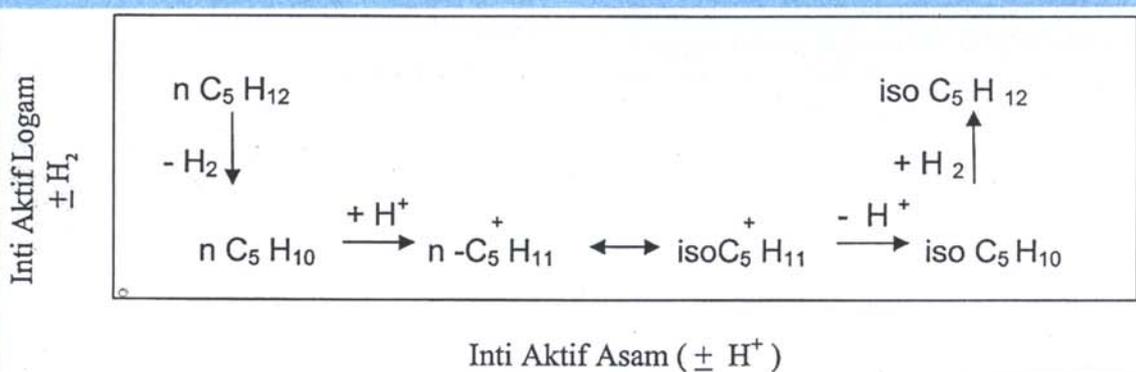
**C. Katalis**

Katalis isomerisasi adalah bifungsional yang identik dengan katalis proses reformasi katalitik, yaitu terdiri atas dua jenis inti aktif: inti aktif logam (platina) dan inti aktif asam ( $Al_2O_3$ -Cl dan  $Al_2O_3$ -Si  $O_2$ ), yaitu antara lain <sup>[7,8]</sup>.

- Platina - Klor alumina -  $Pt/Al_2O_3 - Cl$
- Platina - Zeolit -  $Pt/Al_2O_3 - Si O_2$
- Sulfated metal oxide - Platina - Alumina ( $Al_2O_3$ )

**Tabel 3**  
Karakteristik molekul hidrokarbon  $C_5$ - $C_7$

Total atom karbon	Molekul	Titik Didih <sup>o</sup> C	RON	MON
$C_5$	Neo pentana	9,4	116	-
	Iso pentana	27,9	93	90
	N. Pentana	36,1	62	61
	Siklopentana	49,3	102	85
$C_6$	2,2 Dimetil butana	49,7	94	95
	2,3 Dimetil butana	58	105	104
	2 Metil pentana	60,3	74	75
	3 Metil pentana	66,3	75	76
	N. Heksana	68,7	25	24
	Metilsiklopentana	71,8	96	85
	Sikloheksana	80,7	83	77
	Benzena	80,1	120	115



**Gambar 1**  
Mekanisme reaksi isomerisasi pentana dengan katalis bifungsional

Katalis  $Pt/Al_2O_3 - Cl$  dapat bekerja pada temperatur operasi rendah sekitar  $120 - 180^\circ C$  yaitu suatu kondisi operasi baik dalam pembentukan produk isomerisasi bercabang banyak. Kadar klor katalis harus dijaga konstan dengan pemberian senyawa klor organik bersama umpan.

Katalis  $Pt/Al_2O_3 - SiO_2$  memerlukan temperatur operasi yang lebih tinggi, yaitu sekitar  $260^\circ C$  yang pada temperatur operasi ini tidak banyak terbentuk produk iso-parafin bercabang banyak. Rasio optimal  $SiO_2/Al_2O_3$  dari zeolit (zeolit - y dan modernit) akan

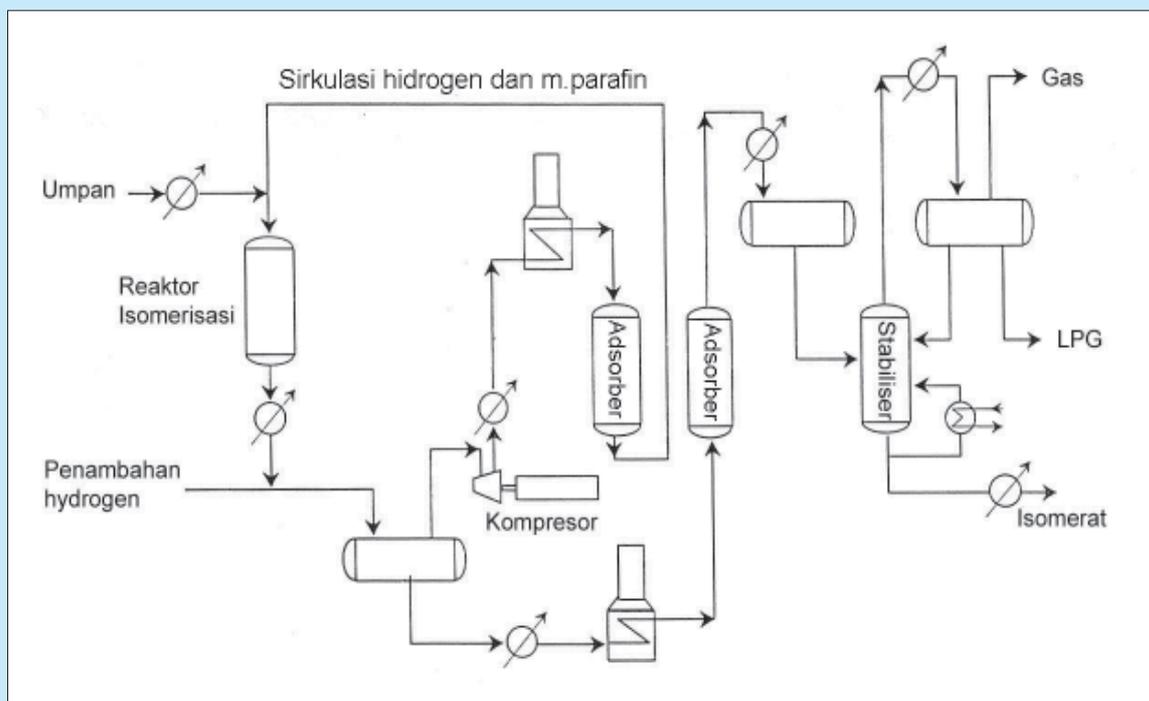
memberikan suatu aktivitas katalis tinggi sehingga dapat dioperasikan pada temperatur operasi rendah. Regenerasi katalis dilakukan sekitar 2-3 tahun dengan umur total katalis sekitar 10-15 tahun.

Katalis *sulfated metal oxide* - platina - alumina memerlukan temperatur operasi antara katalis alumina dan katalis zeolit, dan katalis ini tidak memerlukan penambahan klor sebagai promotor inti aktif asam katalis seperti halnya  $Pt/Al_2O_3 - Cl$ .

Racun inti aktif logam katalis temporer adalah senyawa sulfur organik sedang racun permanennya adalah logam timbel (plumbum) dan arsen. Sedang nitrogen organik merupakan racun temporer inti aktif asam katalis. Uap air di dalam sirkulasi gas hidrogen dapat melarutkan/menghilangkan klor dari penyangga katalis  $Al_2O_3 - Cl$ . Untuk menjaga unjuk kerja katalis

Tabel 4  
Kondisi operasi proses isomerisasi

Kondisi operasi	Satuan	
- Laju umpan (satu tahap)	vol/jam/vol	1,5 - 2,5
- Temperatur	$^\circ F$	250 - 350
- Tekanan	psi	250 - 400
- Rasio $H_2/HC$	mol/mol	2/1



Gambar 2  
Proses isomerisasi TIP

Tabel 5  
Umpan dan produk isomerat dari proses zeolite /TIP

Komposisi, % vol	Umpan	Produk	
		Satu tahap	Sirkulasi Umpan
C <sub>4</sub>	0,7	3,9	4,3
n – C <sub>5</sub>	29,1	16,2	1,4
i – C <sub>5</sub>	16,8	30,4	45,2
n – C <sub>6</sub>	19,4	8,2	0,2
i – C <sub>6</sub>	23,3	35,6	42,7
Siklo pentana	1,7	1,2	1,2
Metil Siklo pentana	2,0	3,4	3,4
Siklo heksana	3,7	1,0	1,0
Benzana	1,7	0,0	0,0
C <sub>7</sub>	1,9	1,0	1,0
<b>Total</b>	100,0	100,9	100,4
Produk C <sub>4</sub> <sup>+</sup>			
S.G	0,659	0,648	0,640
Rvp, psi	10,8	14,2	19,2
RON	68	80	88
MON	60	78	86
Selektivitas	2	2	2

isomerisasi maka umpan perlu dimurnikan lebih dahulu untuk menghilangkan kotoran sulfur, nitrogen dan logam pada proses hidropemurnian.

#### D. Unit Proses Isomerisasi

Proses isomerisasi umpan nafta dengan katalis bifungsional terdiri atas dua jenis, yaitu:

- Proses isomerisasi satu tahap (langsung/tanpa sirkulasi umpan),
- Proses isomerisasi dua tahap (sirkulasi umpan) yang kondisi operasinya disajikan pada Tabel 4 [1,3].

#### 1. Proses Isomerisasi TIP

Umpan digabung dengan sirkulasi gas hidrogen dan dipanasi di dapur sampai pada temperatur reaksi lalu dimasukkan ke dalam reaktor. Produk ke luar dari bawah reaktor, didinginkan dan dilewatkan pada suatu separator, dan dari atas separator keluar gas hidrogen yang disirkulasikan kembali ke unit. Isomerat

cair yang keluar dari bawah separator dimasukkan ke kolom stabilizer untuk menghilangkan produk gas LPG dari produk isomerat tersebut.

Benzena di dalam umpan naphta ringan dihidrogenasi menjadi siklo-heksana yang selanjutnya terkonversi sebagian menjadi parafin. Jika proses zeolit satu tahap ini digabung dengan sistem Iso Sio Moleculer diperoleh proses isomerisasi dua tahap Zeolitic Process/TIP. Pada proses ini normal parafin (yang tidak terkonversi) dari produk isomerat dipisahkan dalam kolom absorben berisi *molecular sieve* berukuran pori tertentu, yang selanjutnya normal-parafin tersebut disirkulasikan kembali ke dalam reaktor. Proses isomerisasi dua tahap ini dapat menghasilkan produk isomerat berangka oktana tinggi RON 88 yaitu lebih tinggi sekitar 8 angka daripada proses zeolit satu tahap tersebut (Gambar 2).

Karakteristik umpan dan produk dari proses isomerisasi dengan proses satu dan dua tahap (sirkulasi umpan) disajikan pada Tabel 5.

## 2. Proses Penex UOP

Proses Penex UOP memakai katalis yang lebih aktif yang dioperasikan pada temperatur lebih rendah (120–180°C) dengan dua reaktor, dan temperatur reaktor kedua lebih rendah daripada reaktor pertama yang akan meningkatkan derajat isomerisasi umpan parafin. Untuk temperatur operasi rendah ini tidak diperlukan suatu pemanasan khusus dan begitu juga dengan kebutuhan yang hidrogen rendah tidak diperlukan suatu sistem sirkulasi gas hidrogen. Proses Penex satu tahap ini dapat menghasilkan produk isomerat berangka oktana 82 – 85 dengan perolehan mencapai 100% volume.

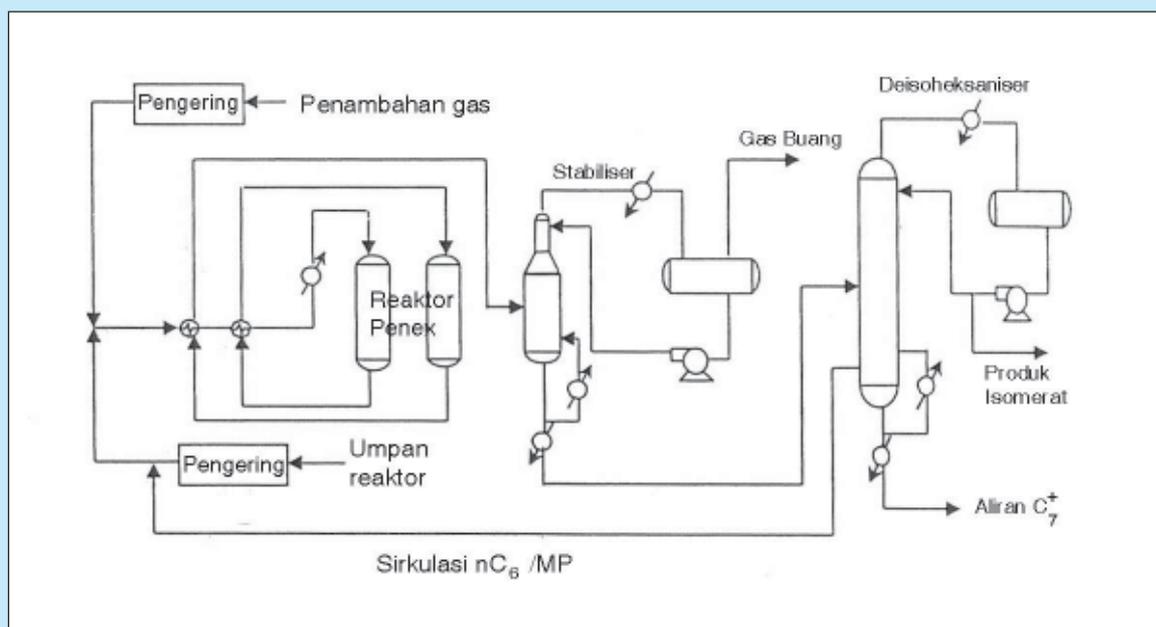
Proses Penex dapat pula dioperasikan dengan sirkulasi umpan, yaitu (Gambar 3)

- Penex With – De-Isohexanizer (DIH) Recycle. Pada proses ini molekul 2- dan 3-metil pentana serta normal heksana dari produk isomerat dipisahkan di dalam kolom deisohexanizer, lalu molekul tersebut disirkulasikan kembali bersama umpan ke dalam reactor. Maka dihasilkan produk isomerat dengan kenaikan sekitar 4 angka dengan perolehan sekitar 98 – 99 % volume,
- Penex / DHI / Pentana PSA. Pada proses ini dilakukan penambahan sirkulasi normal pentana

ke reaktor yang dipisahkan dari produk cair isomerat pada *Pentane Pressure Swing Adsorption* (PSA), maka diperoleh produk isomerat dengan kenaikan angka oktana lagi sekitar 3 – 4 angka dengan perolehan sekitar 90 – 92 % volume.

Unit proses isomerisasi dengan sirkulasi umpan dapat menghasilkan isomerat berangka oktana RON 91 dan MON 90 yang mendekati angka oktana dari komponen utama bensin alkilat; kedua komponen bensin tersebut sama-sama bebas dari kandungan olefin dan aromatik. Peranan isomerat ini dalam pembuatan bensin ramah lingkungan cukup penting, yaitu sekitar 11% vol pada pembuatan bensin ramah lingkungan. Produk isomerat dari proses isomerisasi satu tahap dan dua tahap disajikan pada Tabel 5.

PERTAMINA mengolah berbagai jenis minyak bumi sebesar 1063 MBCD pada tujuh unit pengolahan yang memakai 24 jenis proses katalitik. Proses isomerisasi katalitik dioperasikan baru pada UP VI Balongan saja. Unit pengolahan yang telah mengoperasikan proses reformasi katalitik mempunyai potensi untuk memenuhi kebutuhan gas hidrogen pada unit pemurnian umpan nafta ringan dan proses isomerisasi sehingga memungkinkan untuk dibangun



Gambar 3  
Proses Penex dengan sirkulasi deisohexaniser

suatu unit proses isomerisasi, yaitu pada UP II Dumai, UP IV Cilacap, UP V Balikpapan dan UP VII Kasim, agar supaya dapat ditingkatkan potensi untuk pembuatan bensin ramah lingkungan.

### III. KESIMPULAN

Komposisi komponen bensin perlu disempurnakan dalam pembuatan bensin ramah lingkungan, antara lain dengan menaikkan proporsi isomerat dan membatasi pemakaian reformat, bensin perengkahan katalitik, dan bensin polimer.

Katalis isomerisasi bifungsional perlu dikembangkan formulasinya baik dari Dupont Zeolite maupun konsentrasi logam aktifnya, agar proses isomerisasi tersebut dapat dioperasikan pada temperatur rendah yang menaikkan potensi pembentukan produk isomerat bercabang banyak berangka oktana tinggi.

Kilang PERTAMINA baru mengoperasikan satu unit proses isomerisasi di Unit Pengolahan VI Balongan, sedang unit pengolahan lainnya berpotensi untuk dibangun proses isomerisasi yang akan menaikkan pula potensi kilang dalam pembuatan bensin ramah lingkungan.

### KEPUSTAKAAN

1. Cluer, A., Gasoline Process, (2000). Modern Petroleum Technology, vol 2, Downstream Pubs, In-

stitute of Petroleum New York, p 86 – 91.

2. IFP, (1976). A New Answer to A New Gasoline Market, Technical Presentation.
3. Thonon, C., (1965) Isomerisation, Raffinage et Genie Chimique, Tom 1, edn Technip, Paris, p 848 - 864.
4. Bour, G., Schwoerev, C.P, and Asselin, G. F, (1970), *Oil Gas Journal*, 68 (43), 57 – 61.
5. Nasution, A.S., (1971), Proses Isomerisasi Katalitik, *Majalah Lembaran Publikasi Lemigas*, No 1, vol X.
6. Nasution, A.S., and Jasjfi, E, (1998). Production of Unleaded Gasoline in ASEAN Countries, 56<sup>th</sup> ASCOPE Technical Committee Meeting, Bangkok, Thailand, October 29-30,1998.
7. Rabo, J.A., (1976). Catalytic Properties of Metal Containing Zeolites, *Zeolite Chmistry and Catalytic*, American Chemical, Washington, D. C, 592-595.
8. Riberio, F.R., et al., (1984), “Use of Platinum Hy Zeolite and Platinum H Mordenite in the Hydroisomerization of n-Hexane”, *Zeolite: Science and Techonolgy*, Martinus Nijhoff Publishers, the Hague/Boston/Lamcater, 545-569. •