

# Proses Polimerisasi Olefin dan Peranannya dalam Pembuatan Bensin Ramah Lingkungan

Oleh:

A.S. Nasution, Morina dan Oberlin Sidjabat

## I. PENDAHULUAN

Dalam era tahun 2000an persyaratan lingkungan tentang gas buang kendaraan bermotor akan semakin ditingkatkan. Sehubungan dengan hal tersebut, motor bakar dan bahan bakar telah berkembang secara bersamaan sehingga motor bakar memerlukan suatu bahan bakar yang mempunyai persyaratan tinggi. Persyaratan lingkungan dan tekanan untuk menurunkan polusi dari gas buang telah menyebabkan penyempurnaan desain motor bakar, antara lain pemakaian *catalytic converter* yang berakibat pula pada peningkatan mutu bahan bakarnya.

Peningkatan *compression ratio* motor bahan bensin akan membutuhkan bahan bakar bensin berangka oktana tinggi dan penurunan polusi gas buang kendaraan bermotor akan membatasi baik komponen hidrokarbon tak jenuh bensin (aromatik, benzena dan olefin) maupun kadar non-hidrokarbonnya (*organic sulfur*)<sup>[2,3]</sup>. Hubungan antara perubahan komposisi hidrokarbon bensin pada tingkat polusi dari gas buangnya disajikan pada Tabel 1.

Bensin mempunyai trayek didih 40°-225°C yang mengandung empat jenis hidrokarbon: parafin, ole-

fin, naftena dan aromatik. Bensin ramah lingkungan adalah campuran beberapa jenis komponen bensin bermutu tinggi (*high octane mogas components-HOMC*) yaitu bensin rengkahan katalitik, isomerat, reformat, alkilat dan bensin polimer. Kadar hidrokarbon tak jenuh (aromatik dan olefin) dan sulfur dibatasi di dalam bensin ramah lingkungan<sup>[10,11,12]</sup>. Komposisi komponen bensin dalam pembuatan bensin ramah lingkungan dari beberapa negara disajikan pada Tabel 2.

Proses polimerisasi olefin rendah ( $C_3/C_4$ ) dengan katalis asam ditujukan untuk pembuatan komponen bensin polimer. Unjuk kerja proses polimerisasi olefin, karakteristik produknya serta pemakaian proses tersebut di kilang Pertamina disajikan dalam tulisan ini.

## II. PROSES POLIMERISASI OLEFIN

Proses polimerisasi/proses kondensasi katalitik umpan olefin rendah dengan katalis asam akan menghasilkan produk oligomer olefin (bensin polimer atau *polygasoline*) berangka oktana tinggi RON 93-100 dengan trayek titik didih mendekati trayek didih bensin. Umpan olefin adalah propilena ( $C_3$ ) dan butilena ( $C_4$ ) yang dihasilkan dari proses perengkahan baik termal maupun katalitik, dan produk bensin polimer yang di hasilkan mengandung olefin  $C_6$ ,  $C_7$ , dan  $C_8$  (bensin polimer)<sup>[5,9]</sup>.

Proses *UOP Catalytic Condensation Olefin  $C_3/C_4$*  memakai katalis asam fosfat *kieselguhr* (katalis padat) menjadi produk bensin polimer. Proses ini adalah proses polimerisasi no-selektif yang

Tabel 1  
Pengaruh komposisi bensin pada emisi gas buang

Parameter	CO	HC	NOs	Ozone
Aromatik 45% vol → 20% vol	-13%	-6%	=	=
Olefin 20% vol → 15% vol	=	6%	-10%	-10%
MTBE 0% vol → 15% vol	-11%	-5%	=	=
T <sub>90</sub> 455 → 411 K	=	-22%	5%	-

Catatan: (=) = tetap; (-) = berkurang; dan (+) = bertambah

**Tabel 2**  
**Komposisi komponen bensin untuk pembuatan bensin ramah lingkungan**

Komposisi komponen bensin	1	2	3	4	5	6	7
Campuran butana	5.5	-	7.2	-	-	-	-
Nafta ringan distilasi	-	2	-	-	-	16	-
Bensin rengkahan termal	-	1	-	-	-	-	-
Bensin rengkahan katalitik	34.5	40	68.4	-	38	-	23.7
Nafta hidrorengkahan	1.5	-	-	-	-	-	-
Reformat	33.5	30	-	65	37	76	69.3
Isomerat	10	12	-	35	11	-	4.7
Alkilat	12.5	12	17.7	-	14	-	1.4
Bensin polimer	-	3	-	-	-	-	0.9
MTBE	2.5	-	6.7	-	-	8	-

Note: 1. *Potential U.S. gasoline pool 1995*  
 2. *Average U.S. gasoline pool*  
 3. *Olefins mode FCC with MTBE*  
 4. *Unleaded gasoline in Riyadh Refinery*  
 5. *Reformulated gasoline*  
 6. *Unleaded gasoline in Brunei Refinery*  
 7. *Average ASEAN gasoline component with catalytic processes*

**Tabel 3**  
**Angka oktana bensin polimer**

Bensin Polimer	Umpan						
	Propilena	Butilena	Propilena/Butilena				
Angka oktana							
RON	93,5	99,0	96,0	96,8	97,5	100	99
MON	80,5	81,0	82,5	86,0	83	82,5	81
Sensitivitas (RON-MON)	7,0	18,0	13,5	10,8	13,5	17,5	18

dapat juga dipakai untuk polimerisasi olefin  $C_3/C_4$  menjadi produk olefin berat bertrayek titik didih tinggi seperti bahan bakar avtur dan solar, yang produknya ini masih perlu dihidrogenasi untuk menjenuhkan hidrokarbon olefin<sup>[8]</sup>.

Proses IFP dimersol olefin propilena ( $C_3$ ) memakai katalis asam fosfat dan juga katalis alkil alumina untuk pembuatan produk dimer (heksena) yang dipakai sebagai komponen bensin dimate. Proses dimersol ini adalah proses polimerisasi selektif yang dapat juga dipakai untuk dimerisasi olefin  $C_3/C_4$  khusus untuk pabrik alkohol<sup>[5]</sup>.

Polimerisasi etilena akan menghasilkan produk polimer berat, sedang pentena sudah dapat langsung

dipakai sebagai komponen bensin. Proses polimerisasi propilena berjalan lebih lambat dari pada butilena. Pada temperatur rendah, tekanan tinggi dengan konversi umpan rendah, proses polimerisasi olefin tersebut dapat menghasilkan produk bensin polimer berangka oktana tinggi.

Produk polimer berat dihasilkan pada proses polimerisasi olefin pada temperatur dan tekanan tinggi. Kondisi operasi proses polimerisasi olefin adalah temperatur sekitar 170-225°C dan tekanan sekitar 28-80 kg/cm<sup>2</sup> <sup>[6]</sup>.

Bensin polimer dengan kandungan olefin tinggi >90% vol mempunyai angka oktana tinggi dengan selektivitas tinggi (RON-MON) pada Tabel 3.

Selektivitas tinggi dari bensin polimer tersebut merupakan suatu kelemahannya dibanding komponen bensin alkilat tetapi kedua bensin polimer dan alkilat mempunyai distribusi angka oktana homogen (baik). Keuntungan proses polimerisasi ini tidak memerlukan umpan iso-butana seperti halnya proses alkilasi.

### A. Reaksi Polimerisasi

Reaksi polimerisasi olefin dengan katalis asam berjalan dengan pembentukan senyawa antara ion karbonium dari umpan olefin dan proton ( $H^+$ ) dari katalis asam<sup>[6,7]</sup>.

Ion karbonium memberikan beberapa reaksi, di antaranya;

- membentuk ion karbonium besar dengan bergabung dengan umpan olefin,
- pecah menjadi ion karbonium kecil dan olefin,
- berisomerisasi dengan perpindahan posisi proton ( $H^+$ ) dan atau gugus metil ( $CH_3$ ) menjadi isomer ion karbonium,
- mengikat anion hidrogen ( $H^-$ ) dari olefin umpan dan terbentuk parafin dan atau melepas proton ( $H^+$ ) menjadi olefin.

Reaksi antara senyawa antara ion karbonium dan umpan olefin akan menghasilkan produk polimer olefin (bensin polimer) dan proton (Gambar 1).

Proses polimerisasi propilena non-selektif menghasilkan produk dimer (iso-heksena) sekitar 2-5% volume dari umpan propilena dan sisanya produk teriner (isononena) dengan kadar dimetil heptena

sekitar 60% volume. Pada temperatur tinggi dengan kekuatan asam katalis tinggi yaitu:  $H_2SO_4 > 90\%$  berat, reaksi polimerisasi lanjut dapat terjadi antara ion karbonium dan produk dimer yang menghasilkan produk parafin dan ion karbonium olefin, pelepasan proton dari ion karbonium olefinik akan terbentuk diolefin berpotensi untuk membentuk polimer tinggi (kokas) yang dapat merusak katalis polimer (1) (Gambar 2).

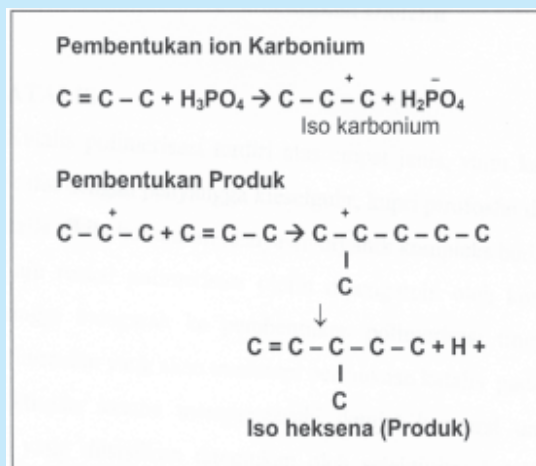
### B. Katalis

Katalis polimerisasi terdiri atas empat jenis, yaitu katalis asam fosfat cair, katalis padat asam fosfat dengan penyangga kieselguhr, kupri pirofosfat dengan penyangga supor karbon aktif dan katalis alkil aluminium (senyawa organik kompleks berbasis pada Raney nicel)<sup>(4,7,11)</sup>.

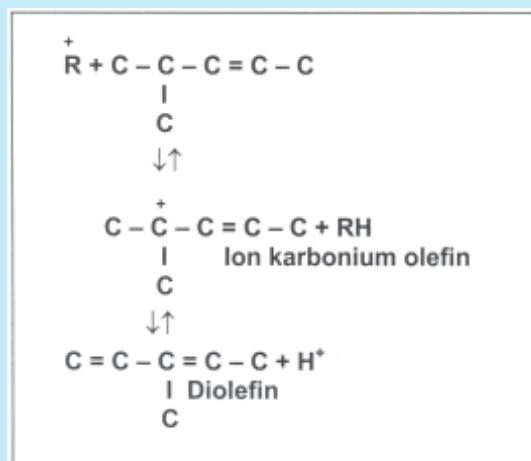
Laju reaksi polimerisasi olefin dipengaruhi oleh konsentrasi katalis asam. Konsentrasi asam tinggi mengarah ke pembentukan polimerisasi tinggi yang akan membentuk produk poliolefin/residu yang akan menutupi permukaan katalis padat.

Aktivitas katalis mempengaruhi derajat konversi umpan olefin, dan kualitas produk polimer yang dihasilkan ditentukan oleh selektivitas katalis. Derajat hidratisasi optimum dari katalis padat dapat menghasilkan katalis beraktivitas tinggi. Makin tinggi temperatur operasi diperlukan derajat hidratisasi katalis lebih tinggi lagi. Derajat hidratisasi katalis harus dijaga tetap dengan injeksi air ke dalam umpan olefin.

**Gambar 1**  
Mekanisme reaksi polimerisasi olefin



**Gambar 2**  
Pembentukan diolefin



Racun katalis asam fosfat adalah senyawa sulfur, basa, amoniak, senyawa nitrogen organik. Oksigen dapat mempercepat reaksi polimerisasi tinggi yang produknya yang akan mengendap pada permukaan katalis padat. Umpan olefin yang mengandung kadar butadiena > 3% vol akan terpolimerisasi menjadi kokas.

### C. Unit Polimerisasi

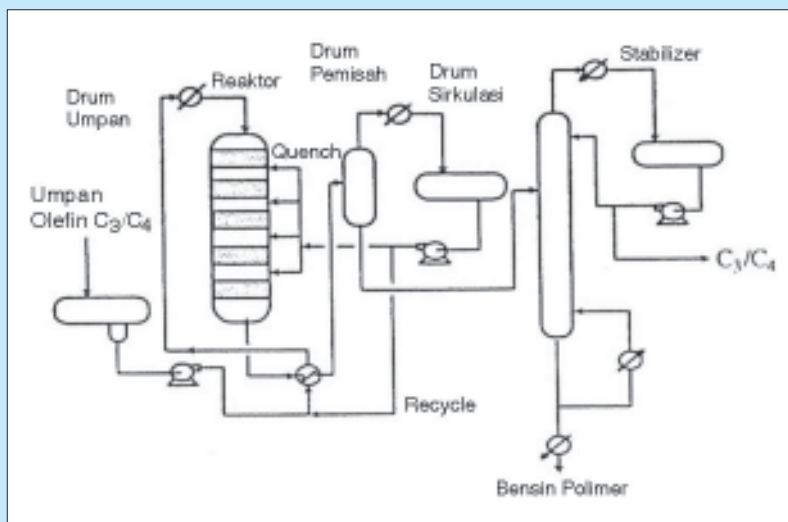
#### 1. Proses Kondensasi UOP

Umpan olefin  $C_3/C_4$  dimasukkan ke dalam *reactor feed surge drum* dan dicampur dengan propana dan atau butana sebagai pengencer umpan olefin  $\leq 30\%$  volume untuk membatasi panas reaksi polimerisasi [6], dan kemudian campuran tersebut dimasukkan ke dalam reaktor yang berisi beberapa lapisan katalis padat dan juga diinjeksikan sebagian campuran umpan di antara lapisan katalis tersebut untuk menjaga kenaikan temperatur tinggi lapisan katalis tersebut (2).

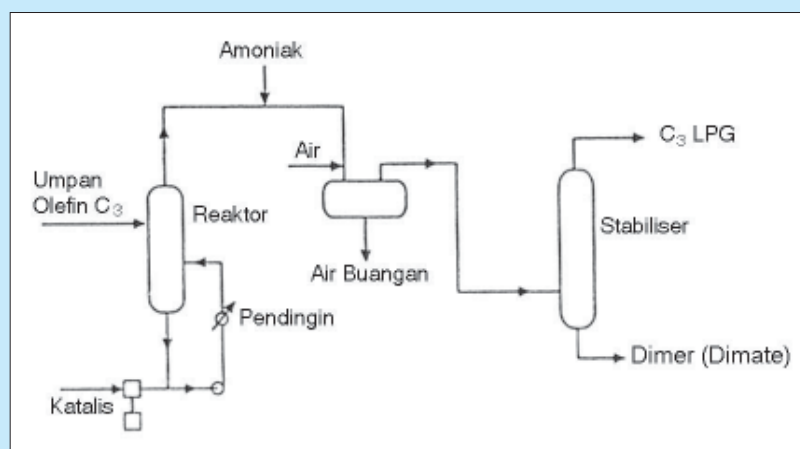
Produk polimer dimasukkan ke dalam *flash drum* setelah didinginkan pada penukar panas oleh campuran umpan, dan uap dari atas *flash drum* didinginkan dan lalu disirkulasikan ke umpan dan juga sebagai injeksi umpan ke samping reaktor. Produk cair dari bawah *flash drum* dimasukkan ke dalam kolom stabilizer untuk mendapatkan produk bensin polimer dengan tekanan uap (RVP) yang diinginkan dan produk LPG keluar dari atas kolom stabilizer. Kondisi operasi adalah temperatur sekitar 150-200°C dan tekanan sekitar 3,45-6,9 Mpa (500-1000 psi) pada Gambar 3 [11].

Air diinjeksikan ke dalam umpan hidrokarbon untuk menjaga derajat hidratisasi katalis. Katalis kekurangan air dapat menimbulkan ke pembentukan produk polimer tinggi dan kokas, sedang katalis yang

Gambar 3  
Proses kondensasi katalitik UOP



Gambar 4  
Unit dimersol IFP



terlalu basah mengakibatkan katalis menjadi lembut yang akan menyumbat reaktor. Dengan menjaga derajat katalis optimal dan mengontrol kotoran umpan, akan diperoleh umur optimal katalis. Karakteristik produk bensin polimer disajikan pada Tabel 2.

#### 2. Proses Dimersol IFP

Proses dimersol olefin propilena dengan katalis alkil aluminium menjadi produk dimer (heksena) atau dimat berangka oktana RON 97 yang dipakai sebagai komponen bensin. Proses berjalan pada temperatur

kamar dan tekanan yang cukup membuat umpan propilena dalam fase cair. Umpan propilena harus berkadar tinggi, karena campuran hidrokarbon etilena dan butilena akan meracuni katalis. Kotoran umpan yaitu air, asetilena, sulfur, propadiena dan butadiena harus dibatasi, sehingga diperlukan pemurnian umpan propilena sebelum diolah (Gambar 4)<sup>[4]</sup>.

Katalis diinjeksikan ke dalam umpan yang disirkulasi sekitar reaktor yang dikelilingi pendingin untuk pengontrolan temperatur reaktor. Produk dimat diinjeksikan dengan amonia untuk merusak katalis dengan pembentukan garam yang dapat dihilangkan dengan pencucian air sekitar 15 gpm per 1000 BSD produk dimat. Dimat yang sudah dicuci dimasukkan kedalam kolom *stabilizer* untuk pemisahan produk propana/LPG dari produk utama dimat. Karakteristik produk dimat ditunjukkan pada Tabel 5.

Kilang minyak Pertamina mengolah berbagai jenis minyak bumi sebesar 1063 MBCA pada 7 tujuh unit pengolahan dengan mengoperasikan sekitar 33 unit proses katalitik. Pada saat ini proses polimerisasi kondensasi olefin untuk pembuatan komponen bensin polimer baru dioperasikan pada UP VI balongan. Unit pengolahan yang mengoperasikan proses perengkahan ternal dan katalitik mempunyai potensi dalam pembuatan umpan olefin rendah yaitu UP II Dumai/S. Pakning (Proses *Delayed Coking*), UP III Plaju/S. Genong (Proses Katalitik Kraming) dan UP IV Cilacap (Proses *Visbreaker*).

Tabel 4  
Karakteristik produk bensin polimer

	Dimate	
	Propilena	Butilena
Gravitasi spesifik Api	0,69	-
RVP kPa (psia)	4,5 (6,5)	-
Perolehan per propilena % berat	90-95	-
Distilasi ASTM °C		
TDM	56	99
10%	58	106
50%	60	109
90%	71	112
TDA	188	-
Komposisi hidrokarbon % berat		
on % berat	85	-
Isoheksena	11	-
Nonena	4	-
Dekena +		
Angka oktana		
RON	97	95,1
MON	82	-
Selektivitas (RON-MON)	15	-

Tabel 5  
Karakteristik Produk Dimate

	Satuan	Umpan C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>		
		0.716	0.712	0.742
Gravitasi spesifik		0.716	0.712	0.742
RVP	kg/cm <sup>2</sup>	0.65	-	-
Distilasi ASTM				
TDM		36	32	55.5
10%		65	62	97
50%		109	107	132
90%		176	186	189
TDA		216	217	227
Komposisi hidrokarbon % vol				
Parafin + naftena		-	5.1	-
Aromatik		-	0.8	-
Olefin		-	94.1	-
Angka oktana				
RON		96	97	96.8
MON		82.5	82.5	86
Selektivitas (RON-MON)		13.5	14.5	8.8

### III. PENUTUP

Dalam pembuatan bensin ramah lingkungan diperlukan komponen bensin bermutu tinggi, di antaranya bensin polimer berangka oktana tinggi dengan sensitivitas tinggi (RON-MON) tinggi tetapi distribusi angka oktana baik (homogen).

Unjuk kerja proses polimerisasi olefin dalam pembuatan komponen bensin bermutu tinggi masih perlu ditingkatkan antara lain pengembangan katalis padat.

Unit pengolahan Pertamina berpotensi untuk pemakaian proses polimerisasi tetapi saat ini baru mengoperasikan satu unit proses polimerisasi (kondensasi) pada UP IV Balongan.

### KEPUSTAKAAN

1. AL-Mutez, I. S., 1996, *How to implement a Gasolin Pool Lead Phase-Down*, Hydrocarbon Processing, 63-69.
2. Courtes, J.D., *Lead Phase-Out and the Challenges of Developing Future Gasoline Specifications*, (2000), 6<sup>th</sup> Annual Fuels & Lubes Conference, January 25-28 Singapore.
3. Donand, A., (1995), *Tomorrow's Engines and Fuels*, Hydrocarbon Processing, February, 55-61.
4. IFP, (1976), *A New Answer to a New Gasoline Market*, Technical Presentation.
5. Modern Petroleum Technology, (1984), Institute of Petroleum, 5th ed. London, 497.
6. Jones. E. IC. *Polimerization of Olefins from Cracked Gases*, (1956), *Advances in Catalysis*, III, P 219 Academic Press, Inc. New York.
7. Mc Mahon C., and Solomon E. *Polimerization of Olefins as a Refining Process*, (1963), *Advances in Petroleum Chemistry and Refining Intersciencescience Publishers*, New York, 284-32.
8. Meyer. R. A., (1996), *Handbook of Petroleum Refining Process*, 2nd edn, Mc Graw Hill, New York 177.
9. Nasution, A. S., and Jasifi E., (1995), *Production of Gasoline and Impact of More Stringent Specification on Catalyst Performance*, 4<sup>th</sup> ASCOPE Refining Workshopo, Bangkok, Thailand, November.
10. Special report, *Fuel Quality Standards for Year 2000 Proposed by the European Commission*, (1996), Fuels and Lubes International, vol. 2 No. 12, 10-11.
11. UOP, (1998), *Catalytic Condensation Process-Motor Fuel*, Leaflet.
12. ...., 1999, *World-wide Fuel Charter*. (1999), *5<sup>th</sup> Annual Fuels of Lubes Asia Conference*, Singapore, January 25-28. •