

# PROSES INDUSTRI KIMIA 2

## ALKILASI DALAM INDUSTRI PETROELUM





# ALKILASI DALAM INDUSTRI PETROLEUM

## PENDAHULUAN

Sejarah alkilasi di industri petroleum

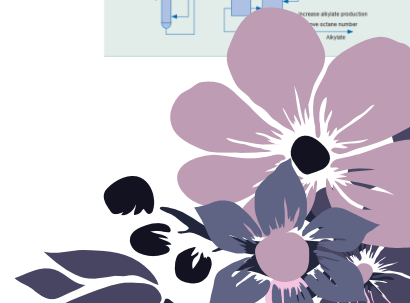
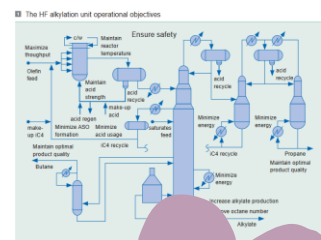
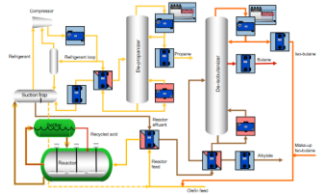
Mekanisme reaksi

Katalis

Alkilasi dengan katalis HF

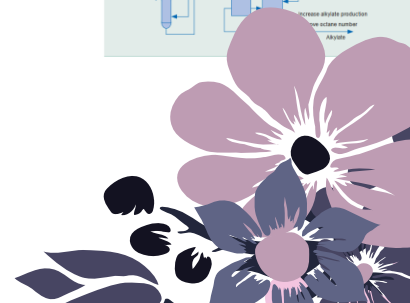
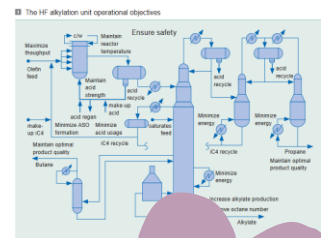
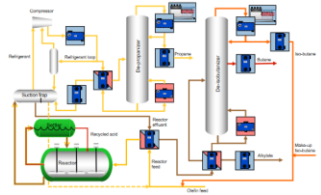
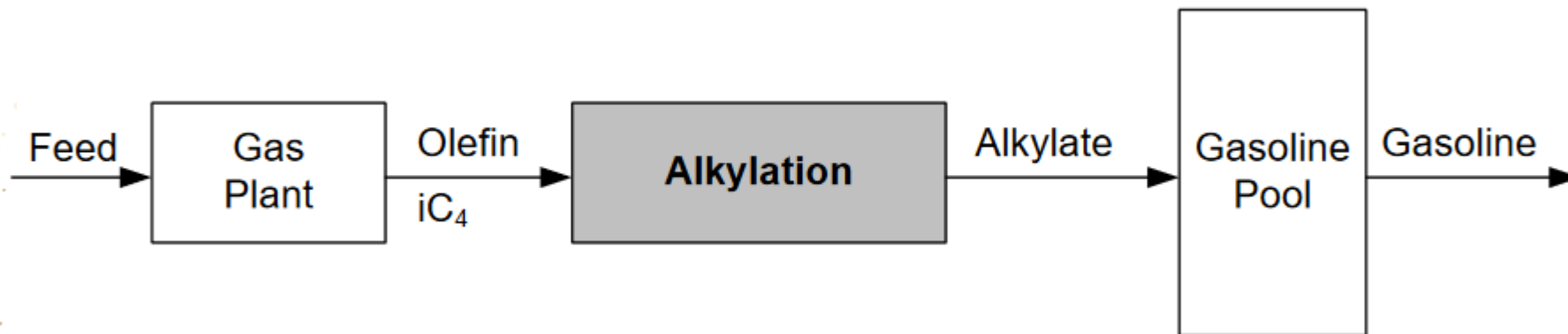


Alkilasi dengan katalis Asam sulfat



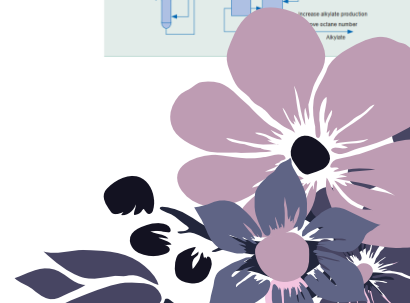
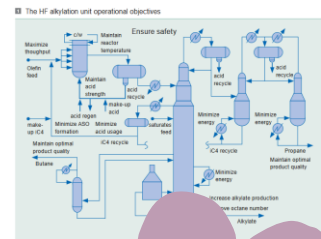
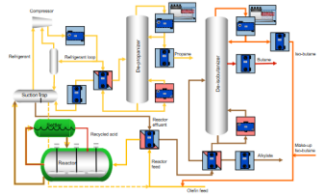
# PENDAHULUAN

- ❖ Di Industri petroleum, alkilasi merupakan proses reaksi antara light iso-paraffin (umumnya isobutane) dengan olefin  $C_3-C_4$  untuk menghasilkan weight iso-paraffin (alkilate) sebagai komponen beroktan tinggi untuk campuran gasoline.
- ❖ Kandungan alkilat adalah 2,2,4-trimetil pentana yang didefinisikan sebagai 100 pada skala oktan.
- ❖ Isobutane dan olefin  $C_3-C_4$  merupakan produk samping dari FCC dan proses konversi katalitik dan termal lainnya di kilang.

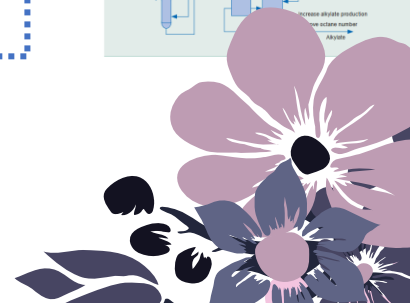
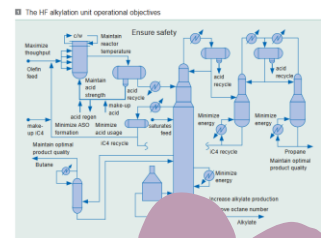
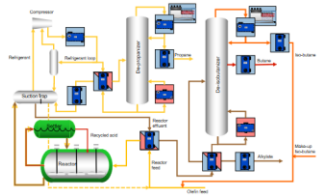




- ❖ Pada tahun 1932, alkilasi ditemukan secara independen oleh UOP, Shell, Anglo Iran Oil Company (AIOC), dan Texaco.
- ❖ Jerman Pines menceritakan kisah penemuan UOP tentang alkilasi etilen oleh pentana di tahun 1932.
- ❖ Pada saat itu universitas-universitas terkemuka mengajarkan bahwa isoparafin bersifat inert kecuali pada suhu dan tekanan tinggi.

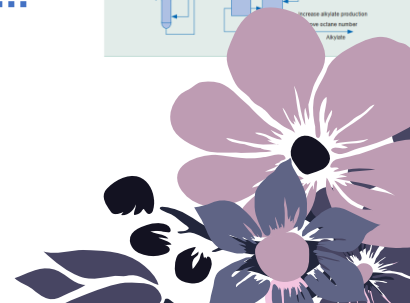
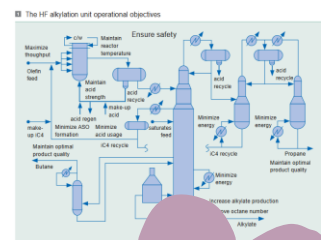
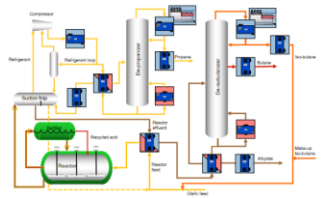


- ❖ Setelah menemukan anomali dalam uji berbasis olefin setelah ekstraksi  $H_2SO_4$ , Pines dan mentornya V. I. Ipatieff berhipotesis bahwa parafin mungkin tidak inert terhadap asam.
- ❖ Mereka menguji hipotesis tersebut dengan menggelembungkan etilen menjadi pentana dingin di atas  $AlCl_3$ . Mereka mendapati bahwa semua etilen diubah menjadi hidrokarbon jenuh.
- ❖ Selama beberapa tahun berikutnya mereka menguji  $AlCl_3-HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$ , dan  $HF-BF_3$  sebagai katalis alkilasi





- ❖ Reaksi alkilasi dikatalisis oleh asam cair dan padat.
- ❖ Alkilasi HF dan alkilasi asam sulfat adalah proses alkilasi bahan bakar motor komersial yang paling banyak dilakukan.
- ❖ Dalam beberapa tahun terakhir, upaya pengembangan yang besar telah dilakukan pada katalis asam padat dan proses yang mengurangi bahaya yang terkait dengan HF dan  $H_2SO_4$ .
- ❖ Beberapa dari proses ini telah ditawarkan secara komersial, namun belum dimanfaatkan karena tingginya kebutuhan isobutana daur ulang dan tingginya biaya modal yang terkait dengan regenerasi katalis.
- ❖ Gelombang baru katalis cair ionik saat ini mendekati komersialisasi





- ❑ Umpan olefin dan iso-parafin harus kering dengan
- ❑ kandungan sulfur rendah untuk mengurangi kebutuhan katalis asam dan menjaga mutu produknya.
- ❑ Rasio tinggi antara iso-butana dan olefin menghasilkan produk alkilat kerangka oktana tinggi dengan titik didih akhir rendah.
- ❑ Angka oktana (RON) produk alkilat dari berbagai jenis umpan olefin propilena, butilena, iso butilena, amilena dan propilena/butilena adalah sekitar 88 - 97.

**Karakteristik alkilat dan berbagai jenis umpan olefin**

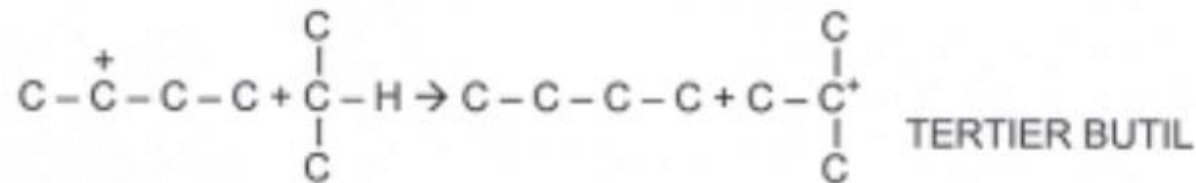
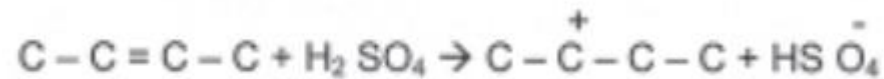
<b>Umpan (% vol)</b>	<b>Propilena</b>	<b>Butilena</b>	<b>Amilena</b>
Olefin	100	100	100
Isobutana	160	120	140
Total umpan	240	220	240
<b>Produk (% vol)</b>			
Propana	29,80	-	-
N-Butana	-	12,71	-
Pentana	7,17	8,80	45,20
Alkilat C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	159,40	151,10	145,60
Alkilat Berat	12,60	11,90	14,40
Residu (Tar), 20° API	1,7	0,96	2,11
Total	210,67	183,47	207,31
<b>Total Umpan</b>			
Total Produk	1,234	1,199	1,158



## MEKANISME ALKILASI

- ❑ Reaksi alkilasi dengan katalis asam dimulai dengan pembentukan ion karbonium ( $C_4^+ H_9$ ) dengan mentransfer proton ( $H^+$ ) dari katalis asam ke molekul umpan olefin, dan kemudian ion karbonium tersebut berkombinasi dengan molekul umpan isobutana untuk menghasilkan kation tertier butil (iso  $C_8^+ H_9$ ).

KATION TERTIER BUTIL

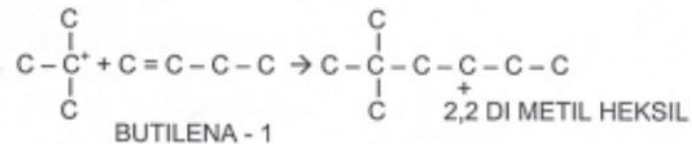




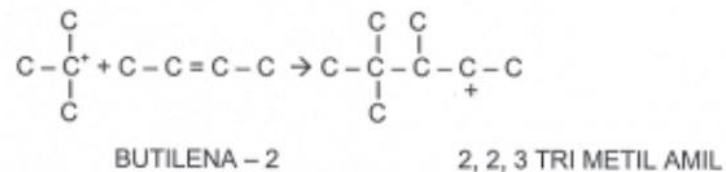
❑ Reaksi antara kation tertier butil tersebut dengan umpan butilena-1 dan butilena-2 akan membentuk masing-masing ion karbonium oktil (iso C+8 H17 ) dengan dua cabang (dimetil) dan tiga cabang (trimetil) yang selanjutnya akan bereaksi dengan molekul umpan isobutana untuk menghasilkan produk alkilat isooktana yaitu masing-masing bercabang dua dan tiga metil

KATION OKTIL

+ KATION DI METIL HEKSIL



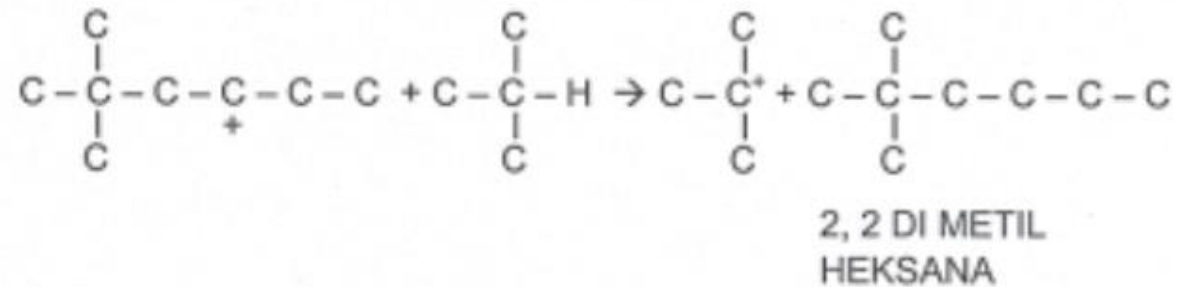
+ KATION TRIMETIL AMIL



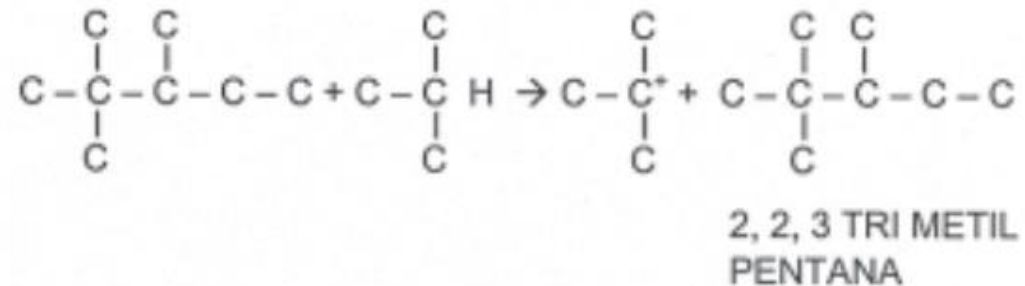
- Dengan isomerisasi umpan butilena –1 menjadi butilena –2 yang kemudian berkombinasi dengan umpan isobutana, maka produk alkilasi akan menghasilkan isooktana bercabang tiga metil berangka oktana tinggi.




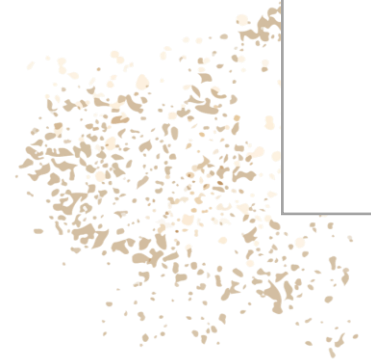
ALKILAT (PRODUK)

+ DI METIL HEKSANA - RON = 79

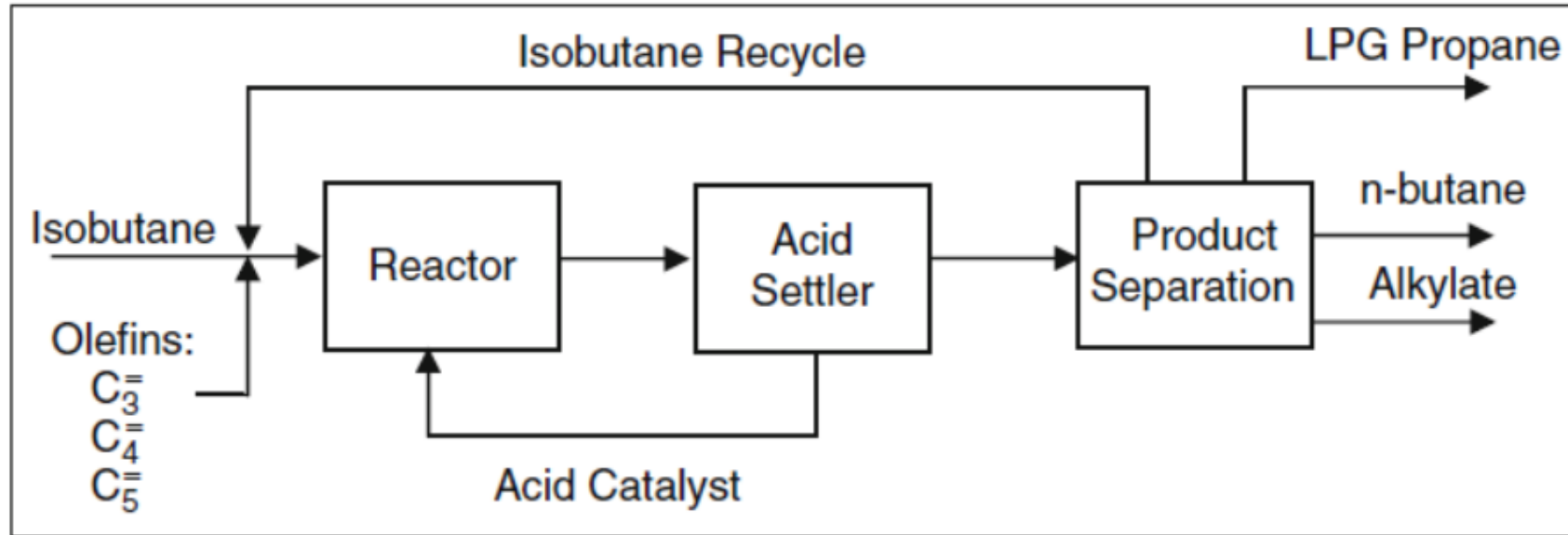


+ TRI METIL PENTANA - RON = 96



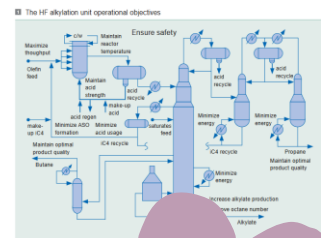
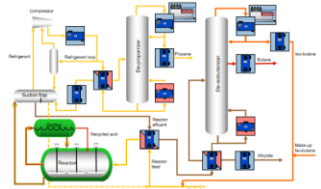
- 
- 
- ❖ Salah satu reaksi penting dalam proses alkilasi propilena adalah terbentuknya isobutilena dari hasil kombinasi kedua molekul umpan propilena dan isobutana, dan berkombinasi molekul isobutilena tersebut dengan umpan isobutana akan dihasilkan produk isooktana bercabang tiga metil.
  - ❖ Isobutilena tersebut terbentuk dengan timbulnya transfer hidrogen dari isobutana ke propilena. Reaksi alkilasi adalah eksotermis dengan pelepasan panas reaksi sekitar 124.000 – 140.000 BTU per barel isobutana bereaksi
- 
- 

# DIAGRAM PROSES ALKILASI

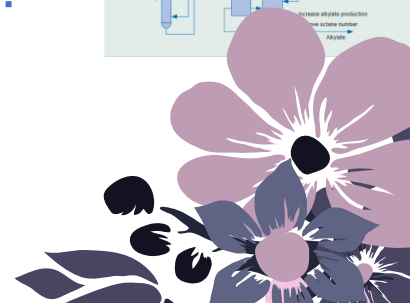
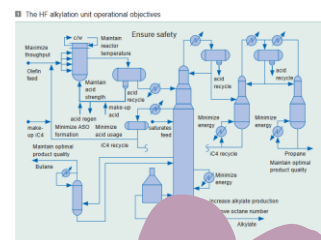
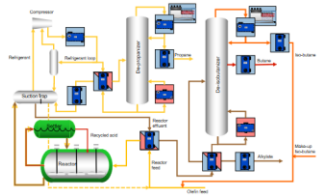


Gambar. Blok Diagram Proses Alkilasi

- ❖ Produk reaksinya dikirim ke acid settler di mana asam berada didaur ulang kembali ke reaktor. Produk kemudian dipisahkan menjadi gas LPG propana dan n-butana serta produk alkilat yang diinginkan

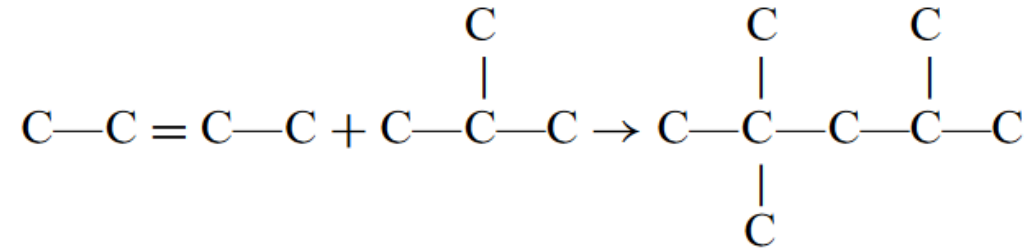


- ❖ Reaksi yang terjadi dalam reaktor alkilasi relatif kompleks.
- ❖ Pertama, olefin bereaksi dengan asam membentuk ester; kemudian ester dialkilasi dengan mekanisme rantai ion t-butyl karbenium.
- ❖ Sebagian besar produk alkilat dibuat melalui reaksi alkilasi primer.
- ❖ Dalam reaksi-reaksi ini satu mol olefin bereaksi dengan satu mol isobutana membentuk isoparafin secara tepat 4 angka karbon lebih berat.



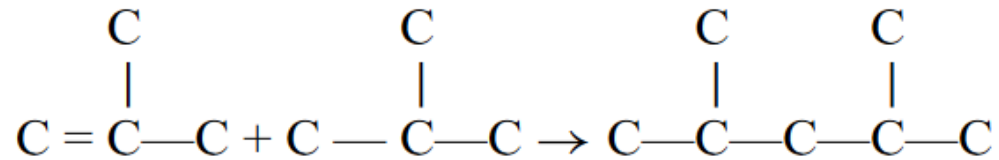


## ALKYLATION OF BUTENE-2

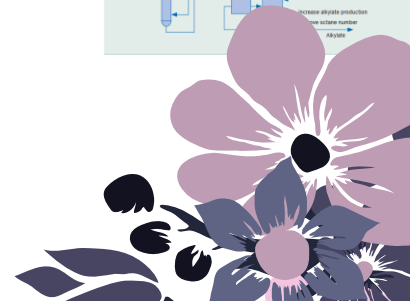
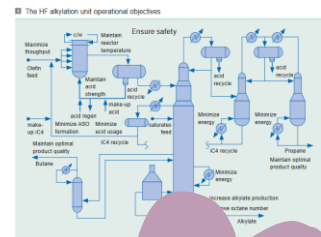
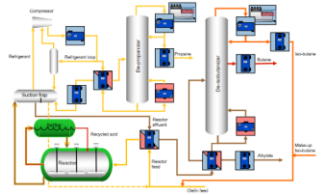


*cis*-Butene-2 + Isobutane → 2,2,4-Trimethylpentane  
(100 RON)

## ALKYLATION OF ISOBUTYLENE (I-BUTENE)

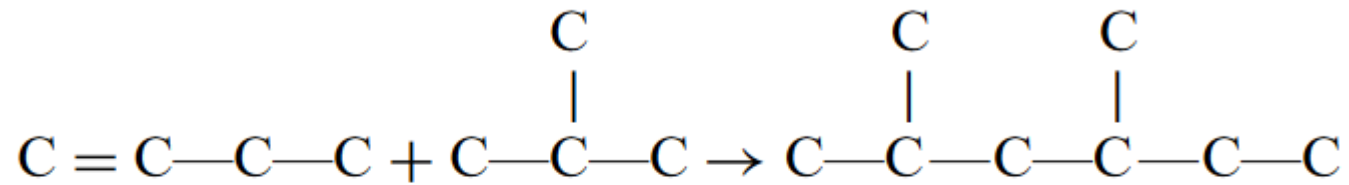


Isobutylene + Isobutane → 2,2,4-Trimethylpentane  
(100 RON)

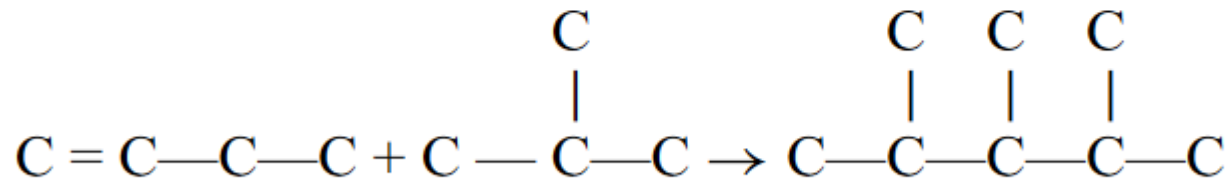




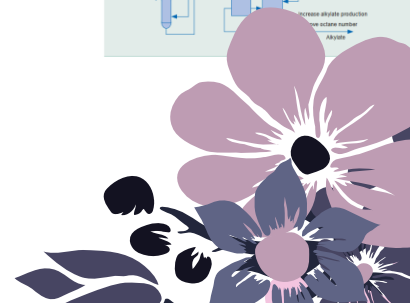
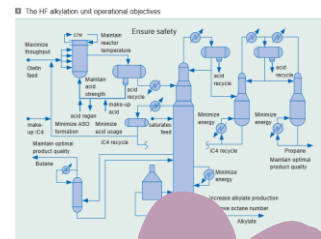
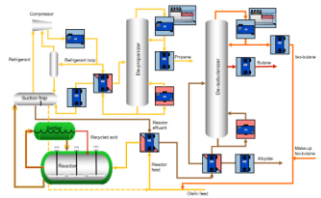
## ALKYLATION OF BUTENE-1



Butene-1 + Isobutane  $\rightarrow$  2,3-Dimethylhexane  
(71.3 RON)

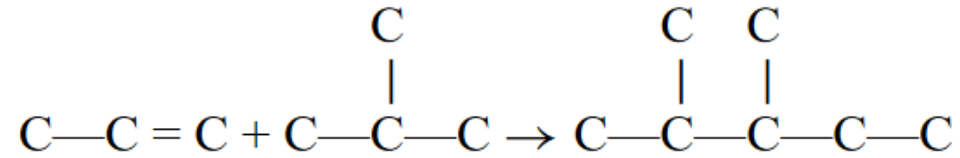


Butene-1 + Isobutane  $\rightarrow$  2,3,4-Trimethylpentane  
(102.7 RON)





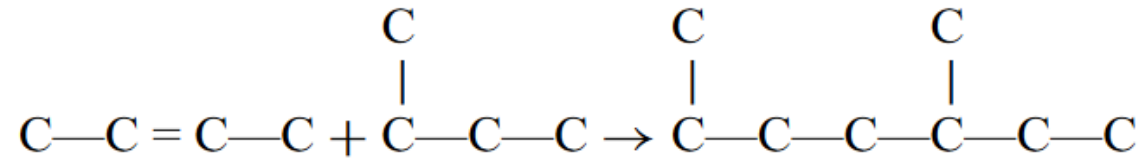
## ALKYLATION OF PROPYLENE



Propylene + Isobutane → 2,3-Dimethylpentane

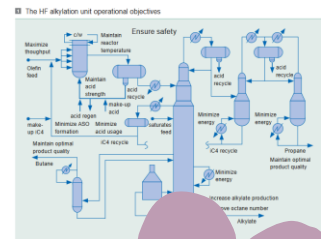
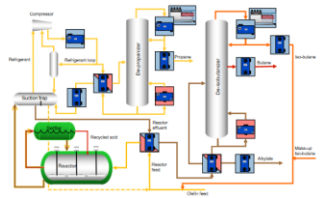
(91.1 RON)

## ALKYLATION OF 2-METHYL-BUTENE-2




2-methylbutene-2 + Isobutane → 2,2,4-Trimethylhexane

(92 RON)

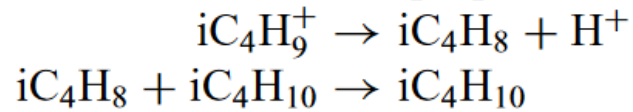
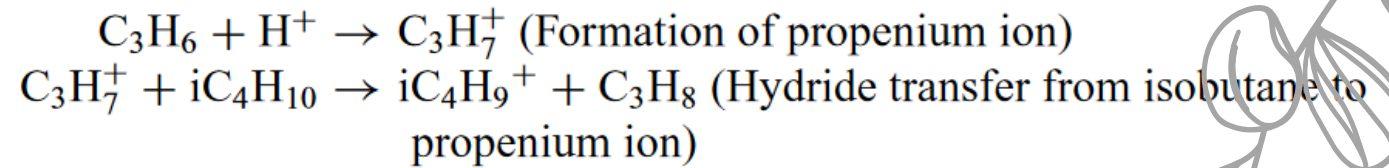




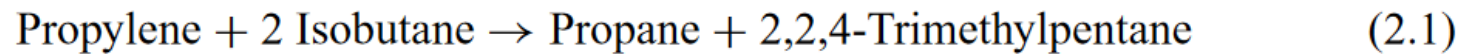
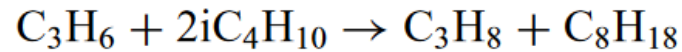


Reaksi alkilasi kompleks  
Keseimbangan alkilat  
dan sejumlah kecil  
produk sampingan  
yang tidak diinginkan  
polimer dibentuk oleh  
reaksi yang lebih  
kompleks dari zat  
antara ionik.

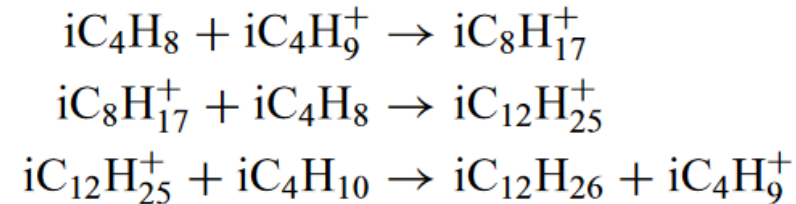
### HYDRIDE TRANSFER (PROPYLENE EXAMPLE)



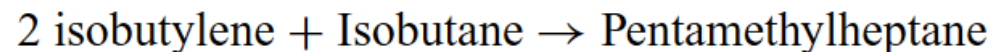
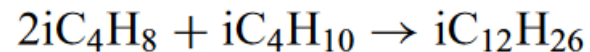
Overall



### POLYMERIZATION (ISOBUTYLENE EXAMPLE)

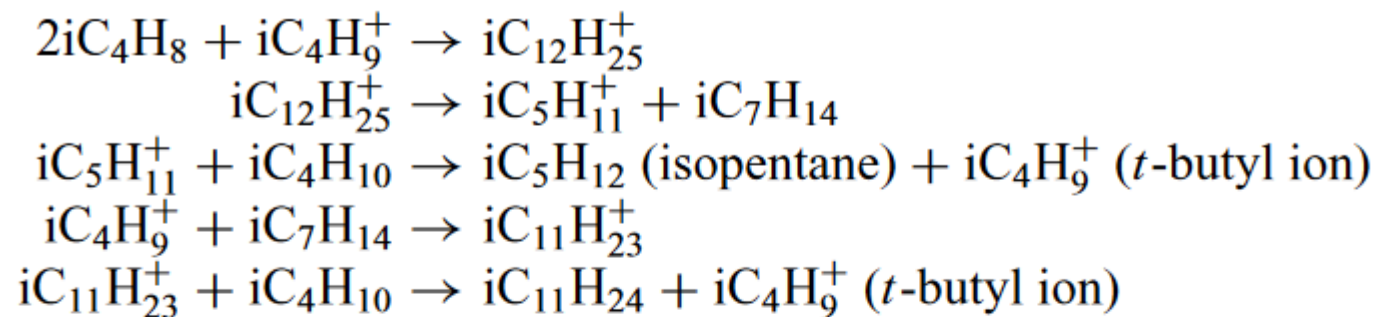


Overall

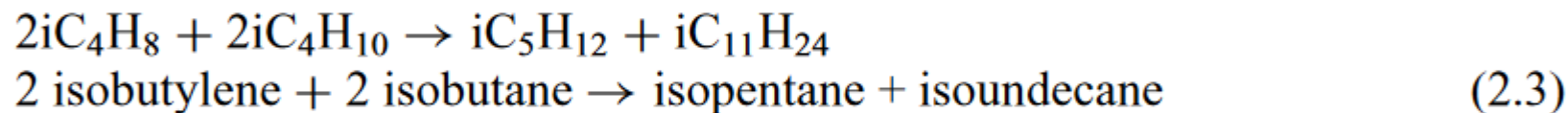




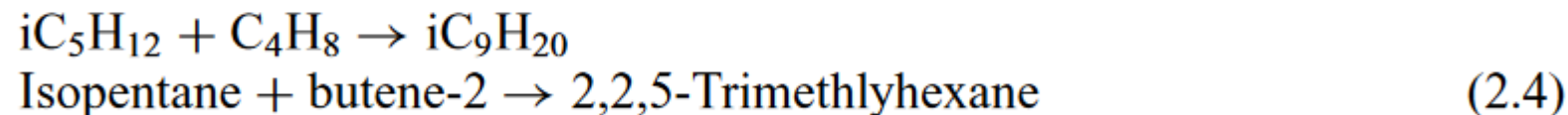
## CRACKING (CRACKING OF HEAVY ENDS FROM ISOBUTYLENE)



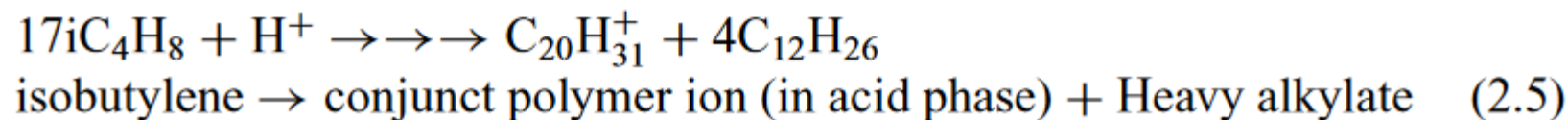
Overall

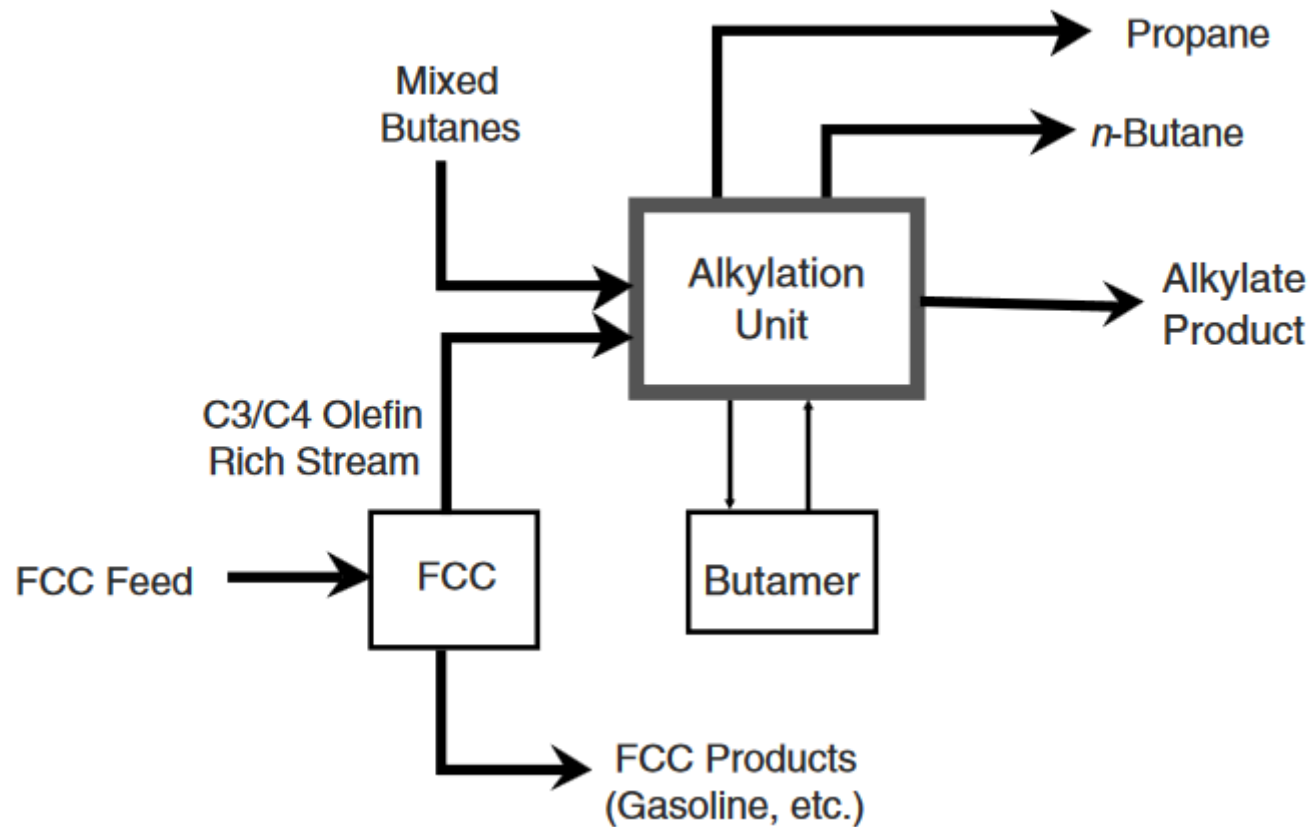


## COMPETITION (ISOPENTANE ALKYLATION)



## CONJUNCT POLYMERIZATION





Gambar diatas mengilustrasikan bagaimana unit alkilasi berada didalam suatu kilang dalam FCC-Alkilasi. Lokasi unit isomerisasi butana (dalam hal ini contohnya adalah Butamer™) juga diindikasikan karena banyak perusahaan pengilangan petroleum menerapkan pengaturan ini

## KATALIS REAKSI ALKILASI

- Katalis asam sulfat dan asam fluorida kuat dipakai pada proses alkilasi umpan olefin dan isoparafin.
- Kekuatan asam kedua katalis tersebut harus dijaga di atas 88% berat agar supaya tidak terbentuk reaksi polimerisasi.
- Asam sulfat mengandung  $\text{SO}_3$  bebas atau berkonsentrasi di atas 99,3% berat dapat menimbulkan reaksi samping polimerisasi.
- Kekuatan optimal asam fluorida sekitar 82-93% berat dengan kadar air 1% volume.

# KATALIS REAKSI ALKILASI

- Untuk menjaga kekuatan asam sulfat >88% berat, maka sebagian katalis bekas diganti dengan katalis baru asam sulfat 99,3% berat.
- Pemakaian katalis asam fluorida adalah sekitar 18-30 lb per barel produk alkilat
- Kelarutan isobutana di dalam fase asam hanya sekitar 0,1% berat di dalam katalis asam sulfat dan 3% berat di dalam katalis fluorida.
- Terlarutnya sebagian kecil polimer bersama olefin di dalam asam akan dapat menaikkan kelarutan isobutana di dalam katalis asam tersebut.
- Olefin lebih mudah larut daripada isobutana di dalam fase asam



- Rasio antara katalis asam dan umpan hidrokarbon dapat mengontrol derajat kontak antara katalis dan hidrokarbon.
- Rasio rendah akan dihasilkan produk alkilat berangka oktana rendah dengan titik didih akhir tinggi, sedang kelebihan katalis asam di dalam reaktor akan terjadi pada rasio tinggi.
- Berdasarkan hasil penelitian pada suatu kondisi proses alkilasi tertentu dapat diperoleh ratio optimal antara katalis asam dan hidrokarbon umpan

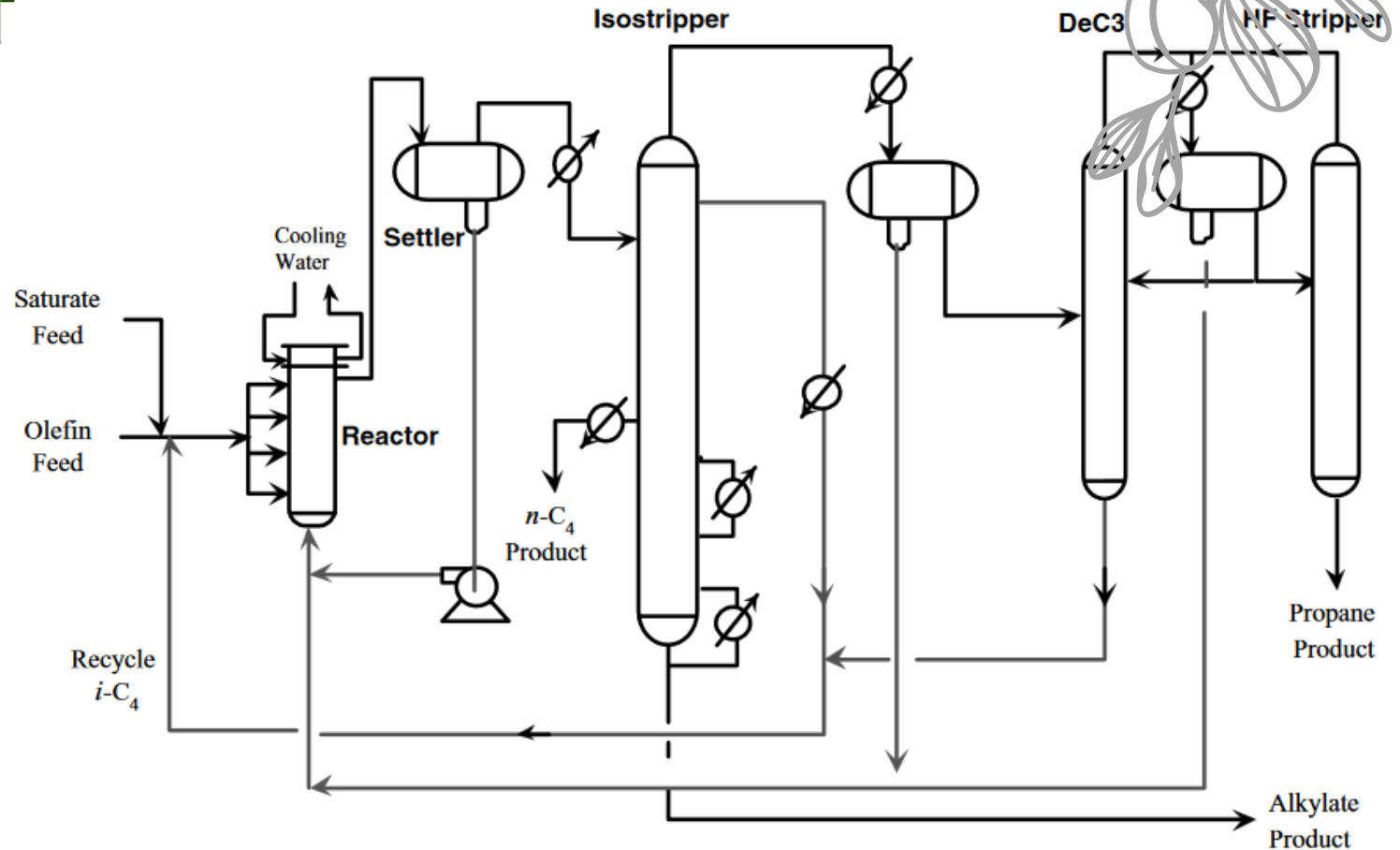
### Karakteristik produk alkilat dengan umpan butilena

Kharakteristik produk alkilat	Katalis	
	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Alkilat		
- RON	91,1	92,3
- Molekul trimetil pentana (%vol)	64,0	62,3
2,2,4	41,7	26,8
2,2,3	2,9	1,6
2,3,4	9,4	19,2
2,3,3	10,0	14,9

# UOP HF ALKYLATION

## FEED PRETREATMENT

- Dalam proses alkilasi UOP HF, umpan kaya olefin dari pabrik gas FCC biasanya dide-tanisasi, Merox diolah untuk menghilangkan  $H_2S$  dan merkaptan dan dikeringkan.
- Beberapa Pabrik penyulingan juga menambahkan pabrik MTBE atau Selective Hydrogenation (SHP) di bagian hulu.






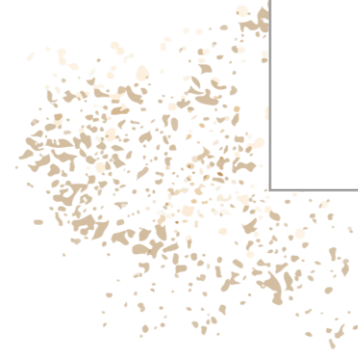
# REAKSI

- ✓ Setelah pra-perlakuan, umpan olefin digabungkan dengan recycle isobutane untuk menghasilkan rasio molar isobutana:olefin 6–14 dan umpankan ke dalam sistem reaksi alkilasi berkatalis HF melalui saluran masuk sisi cangkang ke reaktor berpendingin air.
- ✓ Air pendingin mengalir melalui tabung reaktor untuk menghilangkan panas reaksi yang sangat eksotermik dan untuk mempertahankan kondisi reaksi pada 80–100°F.
- ✓ Reaksi alkilasi sangat cepat dengan konversi olefin 100%.
- ✓ Kelebihan isobutana, produk alkilat, non-reaktif hidrokarbon (propana, n-butana) dalam umpan dan katalis asam dialirkan ke dalam “setler vessel”.
- ✓ Fase asam padat terpisah dari hidrokarbon dengan cepat karena gravitasi dan kemudian dipompa kembali ke reaktor.
- ✓ Hidrokarbon yang mengandung HF terlarut mengalir dari bagian atas setler ke isostripper.




# FRAKSINASI

- ✓ Terdiri dari isostripper, depropanizer, dan HF Stripper.
- ✓ Isostrippernya adalah sebuah menara besar dengan dua sisi dengan fungsi utama mendaur ulang isobutana agar dapat memastikan umpan ber rasio molar isobutana:olefin yang tinggi dapat terumpankan reaktor.
- ✓ Menara biasanya memiliki dua reboiler; reboiler atas biasanya memaksimalkan penggunaan biaya rendah yang relatif rendah atau steam bertekanan sedang dan reboiler bawah menggunakan media pemanas yang dapat memberikan suhu proses 400–450°F.
- ✓ Alkilat diambil dari dasar menara, didinginkan di penukar, dan dikirim ke penyimpanan produk.
- ✓ Pada sebagian besar unit UOP penarikan isobutana terletak di bawah baki umpan untuk meminimalkan HF dalam daur ulang isobutana

- 
- 
- ✓ Uap atas isostripper adalah aliran isobutana yang diperkaya propana dan HF yang dikondensasikan dan dipisahkan ke dalam drum pengendap.
  - ✓ Fase HF dipompa kembali ke bagian reaktor.
  - ✓ Fase hidrokarbon jenuh HF dibebankan ke depropanizer.
  - ✓ Depropanizer dan pengupas HF terkait menghilangkan propana dari isobutana mendaur ulang.
  - ✓ Bagian bawah depropanizer dikembalikan ke reaktor sebagai bagian dari proses recycle isobutana.
  - ✓ Overhead depropanizer yang mengandung produk propana dan HF dikondensasi dan dipisahkan di penerima overhead.
  - ✓ Fase asam dikembalikan ke bagian reaktor dan propana jenuh asam dihilangkan asamnya di HF Kolom stripper.
  - ✓ Bagian bawah pengupas HF adalah produk propana bebas asam diolah dengan alumina panas untuk menghilangkan fluorida organik, didinginkan dan diolah dengan KOH pelet untuk menghilangkan sisa HF dan air
- 
- 



## REGENERASI ASAM

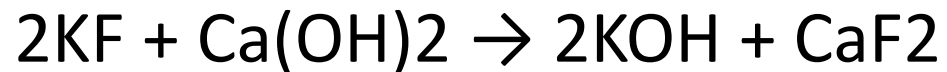
- ✓ Keuntungan utama alkilasi HF dibandingkan alkilasi sulfat adalah kemampuannya untuk memperoleh kembali asam, polimer, air, dan kontaminan lainnya.
  - ✓ Dalam Alkilasi HF proses UOP, aliran kecil asam yang bersirkulasi dihilangkan dengan isobutana super panas menggunakan menara monel kecil yang disebut Acid Regenerator.
  - ✓ Overhead regenerator adalah HF dan isobutana yang didaur ulang ke reaktor; bagian bawah regenerator adalah polimer dan azeotrop HF-air yang dinetralkan dengan larutan KOH .
- 





## REGENERASI KOH

- ✓ Proses UOP meminimalkan biaya bahan kimia dengan meregenerasi KOH yang digunakan.
- ✓ Regenerasi KOH ini dilakukan dengan menggunakan kapur.
- ✓ Saat kapur dicampur ke dalam KOH, regenerasi KOH terjadi oleh reaksi berikut:




- ✓ Kalsium fluorida membentuk endapan dan dapat dengan mudah dipisahkan dari KOH yang teregenerasi.






## VARIABEL PROSES ALKILASI HF

- ✓ Variabel kuncinya adalah suhu reaktor, rasio molar isobutana terhadap olefin, kekuatan asam, dan rasio volume asam terhadap hidrokarbon.
  - ✓ Suhu reaksi adalah salah satu variabel proses yang lebih penting karena memiliki pengaruh yang signifikan terhadap angka oktan produk.
  - ✓ Hampir semua alkilasi HF reaktor dioperasikan di bawah 100°F.
  - ✓ Pada suhu yang lebih tinggi terjadi penurunan alkilat angka oktan akan terjadi.
  - ✓ Polimerisasi di atas 120°F dan reaksi samping perengkahan menjadi berlebihan mengurangi kualitas alkilat.
- 




## VARIABEL PROSES ALKILASI HF

- ✓ Dalam banyak kasus, kapasitas regenerasi asam unit alkilasi HF tidak akan mampu mempertahankan kontrol asam yang tepat kekuatan pada suhu di atas 110°F.
  - ✓ Suhu reaksi yang sangat rendah dapat menyebabkan alkilasi tidak lengkap.
  - ✓ Oleh karena itu, suhu reaksi di bawah 80°F biasanya tidak digunakan.
- 




## VARIABEL PROSES ALKILASI HF

- ✓ Rasio molar isobutana terhadap olefin umumnya merupakan variabel terpenting dalam penyulingan serta memiliki kendali paling besar dalam batasan pemuatan fraksinasi isostripper.
  - ✓ Ketika rasio molar isobutana terhadap olefin meningkat, oktan meningkat
  - ✓ Demikian alirannya daur ulang isobutana biasanya dijaga pada kondisi maksimum setiap saat, hingga mencapai batas kapasitas isostripper.
- 




## VARIABEL PROSES ALKILASI HF

- Kekuatan asam biasanya dijaga antara 85 dan 95% massa HF.
  - Aksi asam pada reaksi alkilasi adalah fenomena yang kompleks dan bergantung pada jenis serta jumlah pengencer.
  - Asam segar dipasok oleh produsen asam dengan kadar 99,0+% berat HF.
  - Kemurnian ini juga tinggi untuk kinerja optimal proses alkilasi HF.
  - Seperti kandungan airnya dari peningkatan asam yang bersirkulasi, baja karbon yang tidak diserang oleh HF anhidrat, menjadi kurang tahan terhadap serangan asam
- 





## VARIABEL PROSES ALKILASI HF

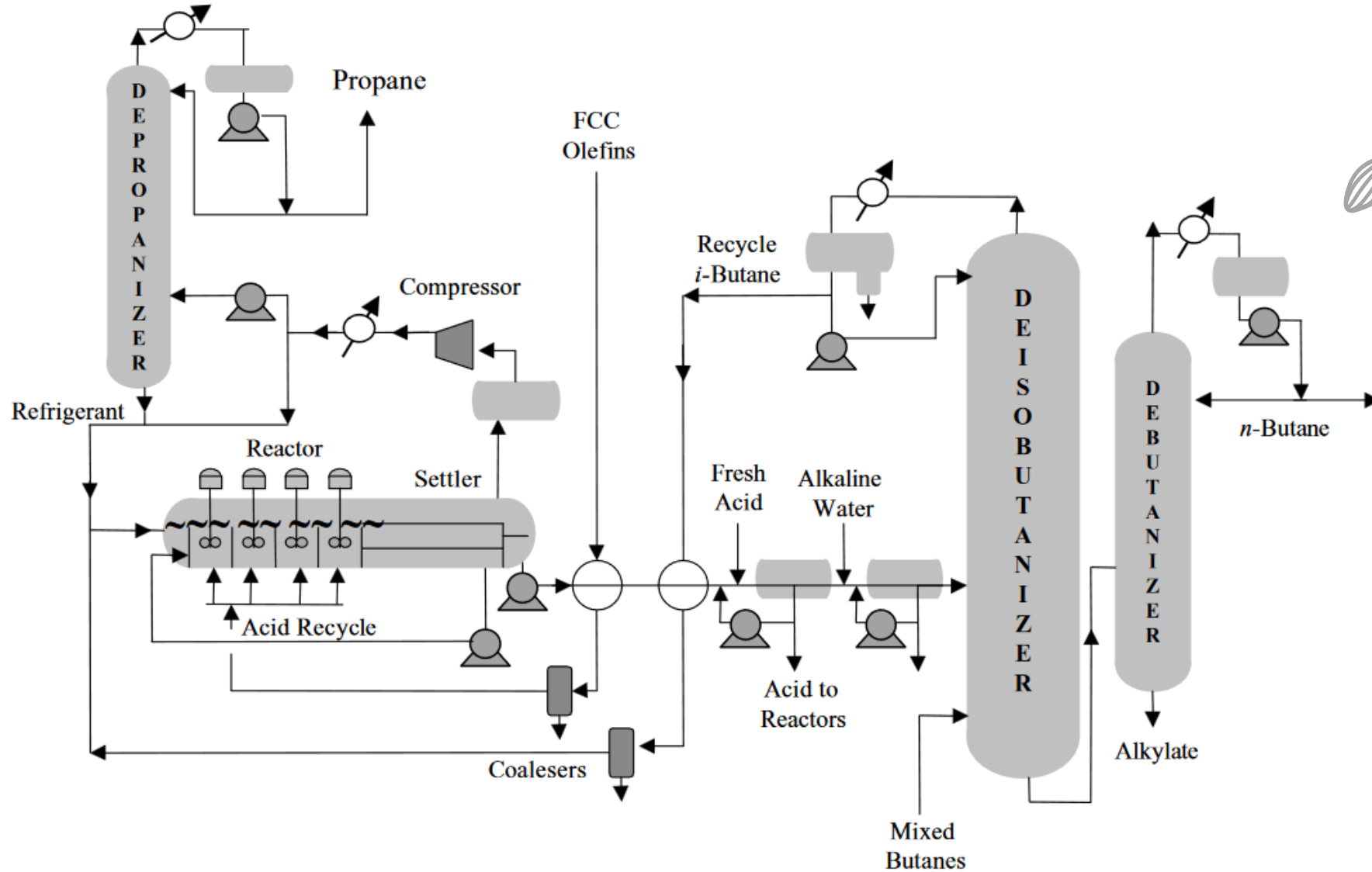
- ❖ Rasio volume asam terhadap hidrokarbon yang digunakan dalam reaktor proses UOP adalah umumnya sekitar 1:1.
  - ❖ Pada titik tertentu di bawah 0,8–1, terjadi polimerisasi berlebih.
  - ❖ Di dalam dalam kasus yang paling ekstrim, produksi alkilat dapat terhenti.
- 

## ALKILASI ASAM SULFAT

Saat ini ada dua proses untuk alkilasi asam sulfat:

- ❖ Proses Cascade yang dilisensikan oleh Exxon Mobil dan MW Kellogg serta proses pendingin limbah Stratco

# ALKILASI ASAM SULFAT





THANK YOU