

Submitted : 14 Maret 2020

Revised : 20 April 2020

Accepted : 15 Juni 2020

## KONVERSI HIDROKARBON MENJADI OLEFIN MELALUI PERENGAHAN TERMAL DAN KATALITIK

**Septian Arief Nur Rahman<sup>1</sup>, Anton Irawan<sup>1,2</sup>, Teguh Kurniawan<sup>\*1,2</sup>**

<sup>1</sup>Program Studi Magister Teknik Kimia, Pascasarjana, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Raya Jakarta Km.4 Pakupatan, Serang, 42122, Indonesia

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Jenderal Sudirman km.3, Cilegon, 42435, Indonesia

\*Email: [teguh@untirta.ac.id](mailto:teguh@untirta.ac.id)

### Abstrak

Proses produksi olefin ( $C_nH_{2n}$ ) dengan proses perengkahan hidrokarbon dapat dibagi menjadi empat bagian utama yaitu perengkahan, pendinginan, kompresi dan pemisahan. Dua jenis produk utama olefin yang sangat dikenal, yaitu etilena dan propilena. Pada bagian awal proses produksi yaitu perengkahan yang terjadi di dalam tungku pembakaran yang merupakan tempat terjadinya pembakaran untuk mengkonversi bahan baku hidrokarbon menjadi olefin dengan bantuan uap air panas. Tungku pembakaran dibagi lagi menjadi dua bagian yaitu area radiasi dan area konveksi. Reaksi utama terjadi di area radiasi. Bahan baku yang utama, yaitu etana, propana dan nafta. Masing-masing bahan baku mempunyai rendemen produk olefin yang berbeda-beda. Di sisi lain dari perengkahan hidrokarbon ini terbentuknya residu karbon. Beberapa cara untuk mengontrol pembentukan residu karbon yaitu dengan pemilihan material pipa, seperti campuran Cr-Si dengan komposisi tinggi, atau dengan pelapisan Al, Cr, Si, kemudian dengan penambahan sulfur di umpan hidrokarbon, peningkatan rasio uap air panas terhadap hidrokarbon dan dengan penambahan additif. Perengkahan secara katalitik berpotensi dikembangkan lebih lanjut karena mempunyai konsumsi energi yang lebih rendah dan selektivitas olefin yang lebih fleksibel, meskipun demikian penelitian lebih jauh perlu dilakukan untuk memperoleh katalis yang sesuai dengan kebutuhan.

**Kata kunci:** Perengkahan Hidrokarbon, Tungku Api, Olefin, Residu Karbon, Termal dan Katalitik

### Abstract

*Olefin ( $C_nH_{2n}$ ) production with steam cracking thermal process can be divided into four main processes such as cracking, cooling, compression and separation. The two main types of olefin product well known are ethylene and propylene. In the beginning process production, thermal steam cracking occurs in the furnace which is the place of combustion process to convert the raw material of hydrocarbons into olefins product. The furnace is divided into two areas, the radiation area and the convection area. The main reaction takes place in the radiation area. The main raw materials are ethane, propane and naphtha. Each raw material has a different olefin product yield. On the other side of the hydrocarbon cracking is the coke formation. Some ways to control the coke formation by choosing pipe material, such as Cr-Si mixtures with high composition pipe or by coating Al, Cr, Si, then by adding sulfur in the hydrocarbon feed, increasing the diluent steam to hydrocarbons ratio and by adding additives. Catalytic cracking has the potential to be further developed because it has lower energy consumption and more flexible for olefin selectivity although more effort is needed to obtain catalysts that were meet to the functional use.*

**Keywords:** Hydrocarbon Cracking, Furnace, Olefin, Coke Formation, Thermal & Catalytic

## 1. PENDAHULUAN

Perkembangan industri kimia bisa dijadikan salah satu indikator kemajuan suatu negara. Produk yang dihasilkan dari industri kimia sangat erat kaitannya dengan kemanfaatannya untuk menopang pertumbuhan ekonomi suatu negara. Industri kimia masih terbagi lagi dalam beberapa sektor seperti farmasi, agrokimia, oleokimia dan petrokimia. Untuk mengembangkan industri kimia, diperlukan industri pionir untuk menghasilkan produk yang dipakai untuk industri turunannya. Industri petrokimia merupakan salah satu industri yang mempunyai rantai industri cukup panjang dari hulu sampai hilir. Industri ini berbasis dari hidrokarbon hasil turunan minyak bumi kemudian diproses sedemikian rupa sehingga berhilir pada produk yang langsung dipakai oleh konsumen seperti kimia pembersih, cat, serat benang, karet dan plastik.

Bagian hulu industri petrokimia berperan sebagai industri pionir untuk menghasilkan produk berupa olefin. Olefin merupakan produk rantai hidrokarbon alifatik tak jenuh dengan rumus molekul umumnya  $C_nH_{2n}$ . Olefin merupakan komponen kunci dalam industri kimia, dua jenis olefin yang umum dikenal adalah etilena dan propilena dengan total produksi mencapai 150 juta ton dan 80 juta ton per tahun dan sebagian besar teknologi yang dipakai adalah dengan perengkahan hidrokarbon dengan menggunakan uap panas (Amghizar et al., 2017).

Bahan baku untuk produksi olefin berupa gas seperti etana, propana dan butana atau minyak seperti nafta dan kondensat. Proses produksi dapat dibagi menjadi empat bagian utama yaitu perengkahan, pendinginan, kompresi dan pemisahan. Seperti industri pada umumnya, produksi olefin memerlukan energi yang cukup besar. Dalam praktiknya hampir sekitar 65%-70% konsumsi energi berada di area perengkahan hidrokarbon dengan uap air panas (Ren et al., 2006). Alternatif lain untuk memproduksi olefin selain dengan perengkahan termal/perengkahan uap air panas yaitu perengkahan katalitik. Dalam perkembangannya, perengkahan katalitik dengan bahan baku nafta melalui katalis padat (ZSM-5 zeolit) dapat memperoleh rasio propilena/etilena lebih tinggi pada temperatur rendah dengan mekanisme carbenium ion/ $\beta$ -scission (Konno et al., 2012). Perengkahan katalitik yang beroperasi pada suhu rendah, berimplikasi pada energi yang dikonsumsi juga lebih rendah, selain itu potensi gas rumah kaca yang dihasilkan juga lebih rendah.

Pada artikel ini membahas ulasan tentang tungku pembakaran beserta proses yang menyertainya. Jenis-jenis bahan baku untuk perengkahan termal seperti etana, propana dan nafta juga dijelaskan dengan disertai model kinetiknya. Proses samping yang terjadi yaitu deposisi karbon yang mungkin terbentuk dijelaskan melalui beberapa pendekatan mekanisme. Ulasan bagian akhir mengenai potensi perengkahan secara katalitik untuk memproduksi olefin.

## 2. TUNGKU PEMBAKARAN

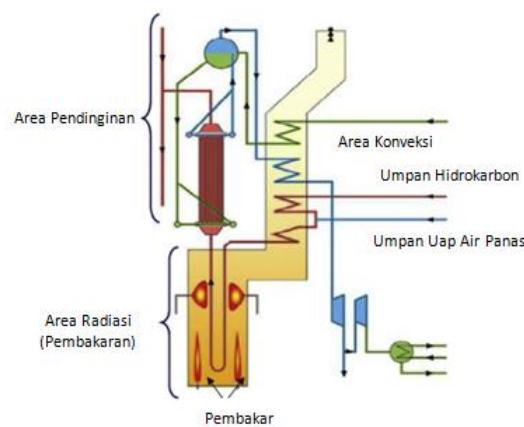
Tungku pembakaran merupakan tempat terjadinya pembakaran untuk mengonversi bahan baku hidrokarbon menjadi olefin. Bahan baku hidrokarbon ini umumnya berupa gas yaitu etana dan propana, butana atau campurannya dan bahan baku berupa cairan minyak bumi seperti nafta. Berikut jenis bahan baku dan karakteristiknya:

**Tabel 1.** Karakteristik bahan baku

Bahan Baku	Etana	Propana	Nafta
Massa Jenis ( $kg/m^3$ )	-	-	699
Alkana (%b)	99.9	99.7	66.0
Alkena (%b)	0.1	0.3	-
Sikloalkana (%b)	-	-	28.0
Aromatis (%b)	-	-	6.0

Sumber: Sadrameli et al., 2015; Froment et al., 1977

Bahan baku tersebut kemudian dikonversi menjadi olefin di tungku pembakaran. Tungku pembakaran dibagi lagi menjadi dua bagian yaitu area radiasi dan area konveksi. Berikut skema tungku pembakaran:



**Gambar 1.** Skema tungku pembakaran

Proses perengkahan terjadi di reaktor pipa alir yang mempunyai posisi bergantung secara vertikal di bagian radiasi yang dilengkapi dengan pembakar yang berada di lantai, atap dan atau dinding samping pada tekanan rendah dan kisaran temperatur 600-850°C tergantung umpan yang dipakai. Umpan hidrokarbon dan uap air panas di panaskan terlebih dahulu di area konveksi dari tungku. Uap air panas digunakan untuk meningkatkan temperatur umpan, mengencerkan nafta yang berat dan menurunkan penurunan tekanan karena pembentukan residu karbon di dalam reaktor pipa selama proses. Gas yang telah dipanaskan terlebih dahulu kemudian masuk ke area radiasi pada temperatur 500-650°C, selanjutnya secara cepat temperatur naik ke 750-900°C sesuai temperatur perengkahan gas dengan proses radiasi gas pembakaran dari pembakar. Produk perengkahan dari area radiasi berupa kombinasi olefin, aromatik, bahan bakar minyak pirolisis dan produk berat lainnya. Temperatur proses dikontrol dengan termokopel pada

keluaran reaktor pipa yang dikenal dengan istilah COT (*Coil Outlet Temperature*) (Sadrameli et al., 2015).

Reaksi perengkahan hidrokarbon merupakan reaksi endotermis yang berlangsung di dalam suatu reaktor pipa. Tujuan utama reaksi adalah pembentukan olefin. Beberapa pemodelan dan simulasi telah dilakukan untuk reaksi perengkahan di dalam tungku. Reaktor pipa untuk simulasi model 1-D mempunyai perbedaan cukup besar dengan data referensi/aktual karena perbedaan pemakaian konsentrasi untuk prekursor residu karbon, sedangkan simulasi model 2-D lebih merepresentasikan pembentukan residu karbon pada proses perengkahan etana menggunakan uap air panas (Geem et al., 2004). Pada prosesnya, reaksi pembentukan olefin diperlukan riset untuk memperoleh kondisi operasi yang optimal. Optimasi dengan simulasi model dari program gPROMS dengan tujuan memaksimalkan keuntungan diperoleh pada kondisi temperatur keluaran pipa (COT) pada 864°C, rasio uap/nafta (S/N) pada 0.682 kg/kg dengan nilai keuntungan mencapai 237585 USD/tahun (Jarullah et al., 2014).

Optimasi profil temperatur terhadap uap air panas/nafta (S/N) juga telah disimulasikan dengan menggunakan perangkat lunak HYSYS untuk memaksimalkan keuntungan (Gao et al., 2009). Kenaikan rasio uap/nafta (S/N) akan meningkatkan rendemen etilena dan menurunkan pembentukan residu karbon, sedangkan pada konstan temperatur keluaran pipa (COT), variasi rasio uap air panas/nafta (S/N) dan laju umpan tidak menunjukkan efek yang signifikan terhadap profil temperatur gas (Shahrokhi et al., 2003). Optimum profil temperatur untuk perengkahan nafta di peroleh dengan COT diantara 800-900°C (Masoumi et al., 2006).

Mekanisme reaksi untuk beberapa umpan tunggal ketika perengkahan akan melibatkan lebih dari satu mekanisme reaksi radikal seperti etana melibatkan 49 reaksi, propana 80 reaksi, n-butana 86 reaksi dan isobutana 86 reaksi. Etana sebagian besar akan menjadi etilena. Untuk propana/n-butana/isobutana akan menjadi etilena, propilena, metana dan beberapa sebagian kecil jenis hidrokarbon yang lain (Sundaram et al., 1978). Bahan baku berupa jenis minyak yaitu nafta disederhanakan menjadi hanya 22 reaksi melalui mekanisme reaksi biasa yang kemudian diobservasi pengaruh suhu, uap air panas/hidrokarbon (S/C) dan waktu ruang terhadap rendemen produk utama melalui mekanisme reaksi berorde-1 (Kumar et al., 1985). Simulasi model lebih detail dengan menggunakan perangkat lunak CRACKER – IBM PC dikembangkan untuk membuat model di area radiasi, konveksi, perengkahan dan penukar panas jalur transfer untuk 3 jenis nafta (*light, middle* dan *heavy naphtha*) yang juga bisa digunakan untuk referensi desain and efisiensi operasi tungku pembakaran (Joo et al., 2000).

### 3. PERENGAHAN ETANA

Etana merupakan salah satu jenis umpan untuk menghasilkan olefin melalui reaksi perengkahan termal di dalam tungku pembakaran. Reaksi terjadi di

area radiasi dalam reaktor pipa yang telah melewati area konveksi sebagai pemanasan awal yang berfungsi untuk menaikkan suhu sebelum masuk ke area radiasi. Berikut turunan rendemen dari beberapa jenis umpan:

**Tabel 2.** Rendemen olefin dengan berbagai jenis umpan

Rendemen	Etana (%b)	Propana (%b)	Nafta (%b)
H <sub>2</sub> & CH <sub>4</sub>	13	28	26
Etilena	80	45	30
Propilena	2	15	13
Butadiena	1	2	5
Campuran C4	2	1	8
C5+	2	9	8
Benzena	0	0	5
Toluena	0	0	4
Minyak Bakar	0	0	2

Sumber: Akah et al., 2015

Pemodelan untuk perengkahan etana dilakukan dengan model 1-dimensi (1-D) di reaktor alir pipa, menggunakan perangkat lunak Aspen Plus menghasilkan beberapa kesimpulan (i) Rendemen etilena akan maksimum pada coil outlet temperature (COT) 1173 K (ii) Maksimum konversi etana diperoleh pada waktu tinggal sekitar 0.3-0.4 detik, selebihnya tidak berpengaruh signifikan (iii) Etilena dan Hidrogen akan maksimum saat uap/etana (S/C) berada diantara 0.3-0.35 (Ranjan et al., 2012). Berikut reaksi molekuler yang diusulkan oleh Sundaram dan Froment dan disempurnakan oleh Ranjan:

**Tabel 3.** Reaksi molekuler untuk perengkahan etana

Reaksi	konstanta [s <sup>-1</sup> ] atau <sup>b</sup> [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E [J mol <sup>-1</sup> ]	Konstanta reaksi kebalikan [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]; E [kJ mol <sup>-1</sup> ]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	4.6 10 <sup>13</sup>	272838	8.49 10 <sup>8</sup> ; 10 <sup>(-136.5/RT)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	7.2 10 <sup>12</sup>	274178	3.81 10 <sup>8</sup> ; 10 <sup>(-147.2/RT)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.0 10 <sup>15</sup> <sup>b</sup>	172632	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 2H <sub>2</sub>	8.3 10 <sup>12</sup> <sup>b</sup>	144599	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>	5.8 10 <sup>10</sup>	214597	9.03 10 <sup>5</sup> ; 10 <sup>(-93.5/RT)</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.5 10 <sup>16</sup> <sup>b</sup>	247107	
2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → 3C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.3 10 <sup>12</sup>	268487	
2C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>4</sub>	3.8 10 <sup>11</sup>	273006	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub>	1.6 10 <sup>12</sup>	260914	1.78 10 <sup>7</sup> ; 10 <sup>(-135.1/RT)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>4</sub>	7.0 10 <sup>16</sup> <sup>b</sup>	252839	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>4</sub>	1.0 10 <sup>17</sup> <sup>b</sup>	251082	

Sumber: Ranjan et al., 2012

Pendekatan reaksi lain juga diobservasi melalui reaksi radikal dan melalui langkah inisiasi, propagasi dan terminasi melibatkan 49 reaksi radikal untuk perengkahan etana dan 80 reaksi radikal untuk perengkahan propana (Sundaram et. al, 1978). Reaksi molekuler seperti pada skema reaksi di atas lebih dianjurkan dalam keperluan untuk simulasi proses karena relatif lebih sederhana jika dibandingkan reaksi radikal.

Pemodelan dan simulasi untuk mengoptimalkan rendemen etilena telah diobservasi oleh van Goethem

et al., melalui *flexible reactor synthesis model* (d-Rmix) dan *fundamental kinetic scheme* (dari SPYRO). menghasilkan bahwa maksimum rendemen etilena sekitar 67%-b dengan temperatur mencapai 1200-1300 K (van Goethem et al., 2013). Observasi hubungan radial temperatur dan rendemen olefin dilakukan oleh van Geem et al., melalui dua jenis pendekatan simulasi yaitu model 1-D dan 2-D. Rendemen etilena menunjukkan penurunan sepanjang arah radial menghasilkan produk olefin yang lebih berat seperti propilena dan butadiena (van Geem et al., 2004). Tetapi disini tidak dijelaskan secara spesifik perangkat lunak untuk simulasi yang dipakai dan detail reaksi yang diasumsikan, hanya ada keterangan bahwa reaksi melibatkan reaksi radikal.

#### 4. PERENGAHAN PROPANA

Umpam yang lebih berat dari etana yaitu propana. Secara rendemen, etilena hasil perengahan propana mempunyai %wt lebih rendah dibandingkan etilena hasil perengahan etana. Reaksi yang terjadi merupakan reaksi endotermis. Reaksi molekuler untuk perengahan propana diajukan oleh Sundaram dan Froment (1977) sebagai berikut :

**Tabel 4.** Reaksi molekuler untuk perengahan propana

Reaksi	konstanta [ $s^{-1}$ ] atau <sup>b</sup> [ $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$ ]	E [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Konstanta reaksi kebalikan [ $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$ ]; E [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$4.692 \cdot 10^{10}$	211.7	$9.04 \cdot 10^5$ ; 95.3
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	$5.888 \cdot 10^{10}$	214.6	
$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2.536 \cdot 10^{13}$ <sup>b</sup>	247.1	
$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$1.514 \cdot 10^{11}$	233.5	
$2C_3H_6 \rightarrow 0.5C_6 + 3CH_4$	$1.423 \cdot 10^9$	190.4	
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$3.794 \cdot 10^{11}$	248.5	$2.32 \cdot 10^7$ ; 123.7
$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$5.553 \cdot 10^{14}$ <sup>b</sup>	251.1	
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4.652 \cdot 10^{13}$	272.8	$9.97 \cdot 10^8$ ; 138.0
$C_3H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	$1.026 \cdot 10^{12}$ <sup>b</sup>	172.6	

Sumber: Sundaram et al., 1977

Pemodelan untuk perengahan propana diobservasi melalui perangkat lunak gPROMS dengan simulasi model 1-D *pseudo-dynamic* untuk area radiasi. Hasil dari model berupa komposisi %b, konversi propana, tekanan dan temperatur dinding tabung pipa divalidasi dengan data lapangan menunjukkan hasil yang memuaskan (Berreni et al., 2011). Percobaan lain dilakukan oleh Buekens dengan laju aparat pada temperatur 625-850°C, menggunakan teori reaksi radikal cukup cocok dengan mengasumsikan kinetika reaksi bekerja pada orde-1 (Buekens et al., 1968). Pemodelan lebih komprehensif dengan menggunakan *Computational Fluids Dynamics* (CFD) menggunakan pendekatan reaksi radikal perengahan propana dan konsep aliran *Eddy-Dissipation Concept* (EDC) untuk memodelkan interaksi secara turbulen menghasilkan semakin tinggi laju umpan sekitar 10% dari rancangan lebih baik untuk indeks selektivitasnya, selain laju umpan, temperatur juga sangat mempengaruhi perolehan rendemen olefin (Zhang et al., 2013).

#### 5. PERENGAHAN NAFTA

Bahan baku untuk memproduksi olefin yang lebih umum dan banyak digunakan yaitu nafta. Nafta mengandung banyak komponen hidrokarbon yang ketika melalui proses perengahan dengan temperatur tinggi akan menghasilkan produk utama berupa etilena, propilena dan butadiena yang merupakan bahan baku dasar untuk rantai industri petrokimia lainnya. Nafta secara umum mengandung n-parafin (42%), iso-parafin (48%), naphthene (7%) dan aromatis (3%) (Sadrameli et al., 2015). Indikator untuk rendemen olefin biasanya dari kandungan parafin yang terdapat pada nafta. Reaksi molekuler dalam perengahan nafta pernah di ajukan oleh Kumar and Kunzru (1985) sebagai berikut:

**Tabel 5.** Reaksi molekuler untuk perengahan nafta

Reaksi	konstanta [ $s^{-1}$ ] atau <sup>b</sup> [ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ ]	E [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$Nafta \rightarrow 0.58H_2 + 0.68CH_4 + 0.88C_2H_4 + 0.1C_2H_6 + 0.6C_3H_6 + 0.02C_3H_8 + 0.035C_4H_{10} + 0.2C_4H_8 + 0.07C_4H_6 + 0.09C_4's$	$6.565 \cdot 10^{11}$	220.1
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4.652 \cdot 10^{11}$	273.0
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$7.284 \cdot 10^{12}$	273.5
$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	$1.026 \cdot 10^{15}$ <sup>b</sup>	172.7
$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$3.75 \cdot 10^{12}$	273.2
$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$7.083 \cdot 10^{16}$ <sup>b</sup>	253.0
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	$5.888 \cdot 10^{10}$	214.7
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$4.692 \cdot 10^{10}$	211.9
$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2.536 \cdot 10^{16}$ <sup>b</sup>	247.3
$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$7.386 \cdot 10^{12}$	268.7
$2C_3H_6 \rightarrow 0.3C_nH_{2n-6} + 0.14C_6^+$ + $C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow 1-C_4H_8 + CH_4$	$2.424 \cdot 10^{11}$	238.2
$n-C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$1.0 \cdot 10^{17}$ <sup>b</sup>	251.3
$n-C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2$	$1.0 \cdot 10^{12}$	249.7
$n-C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$7.0 \cdot 10^{14}$	295.9
$n-C_4H_{10} \leftrightarrow 1-C_4H_8 + H_2$	$4.099 \cdot 10^{12}$	256.7
$1-C_4H_8 \rightarrow 0.41C_nH_{2n-6} + 0.19C_6^+$	$1.637 \cdot 10^{12}$	261.1
$1-C_4H_8 \rightarrow 0.41C_nH_{2n-6} + 0.19C_6^+$	$2.075 \cdot 10^{11}$	212.4
$1-C_4H_8 \leftrightarrow C_4H_6 + H_2$	$1.0 \cdot 10^{10}$	209.3
$C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow B + 2H_2$	$8.385 \cdot 10^{12}$	144.7
$C_4H_6 + C_3H_6 \rightarrow T + 2H_2$	$9.74 \cdot 10^{11}$ <sup>b</sup>	149.2
$C_4H_6 + 1-C_4H_8 \rightarrow EB + 2H_2$	$6.4 \cdot 10^{17}$ <sup>b</sup>	242.7
$C_4H_6 + C_4H_6 \rightarrow ST + 2H_2$	$1.51 \cdot 10^{12}$ <sup>b</sup>	124.6

Sumber: Kumar et al., 1985

Eksperimen beberapa variabel seperti pengaruh temperatur dilakukan antara 993-1073 K, rasio uap air panas/nafta (S/N) 0.71-1.43 kg/kg dan *space time* 0.024-0.76 detik terhadap rendemen produk utama perengahan nafta diperoleh bahwa pendekatan model kinetika reaksi molekuler dengan orde-1 mempunyai validitas cukup baik jika dibandingkan data kalkulasi dan data eksperimen (Kumar et al., 1985). Dalam perkembangannya, untuk reaksi utama nafta dimodelkan dengan senyawa normal parafin, isoparafin dan sikloalkana (*naphthenes*) sebagaimana berikut:

**Tabel 6.** Reaksi molekuler untuk perengkahan nafta penambahan reaksi utama.

Reaksi	konstanta [s <sup>-1</sup> ]	E [kJ mol <sup>-1</sup> ]
np → 0.462H <sub>2</sub> + 0.498CH <sub>4</sub> + 1.437C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.332C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + 0.09C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + 0.245C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.066 10 <sup>12</sup>	219.7
ip → 0.336H <sub>2</sub> + 0.515CH <sub>4</sub> + 0.663C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.498C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + 0.56C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.066 10 <sup>11</sup>	219.7
naphthenes → 0.462H <sub>2</sub> + 1.323CH <sub>4</sub> + 0.837C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.396C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + 0.331C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.02 10 <sup>13</sup>	211.4

Sumber: Parmar et al., 2018

Observasi dilakukan dengan memodelkan perengkahan nafta sebagai reaktor alir pipa dengan mempertimbangkan tiga reaksi molekuler utama seperti di Tabel 6 diikuti dengan 21 reaksi tambahan seperti Tabel 5 kecuali reaksi pertama, hasil hitungan diperoleh data temperatur, konsentrasi, tekanan dan fluks panas sebagai fungsi panjang reaktor. Hasil perbandingan antara data hitungan dan data lapangan untuk variabel yang di observasi mempunyai kesesuaian yang cukup tinggi (Parmar et al., 2018). Pemodelan untuk memprediksi umur koil dengan menggabungkan antara kinetika pembentukan residu karbon dan kinetika reaksi radikal perengkahan nafta menunjukkan bahwa data hasil hitungan berupa umur koil mempunyai akurasi yang tinggi dengan membanding data lapangan sehingga bisa dipakai untuk petunjuk operator di lapangan (Niae et al., 2004).

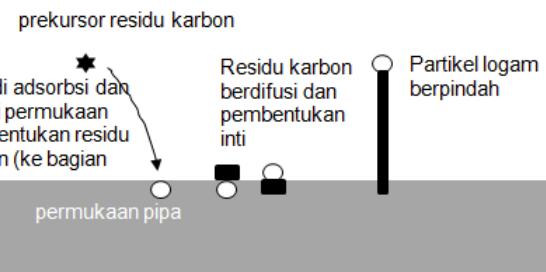
Investigasi untuk meningkatkan umur koil/tabung pipa dilakukan dengan menambahkan CO<sub>2</sub> pada saat injeksi uap air panas, penambahan CO<sub>2</sub> ini menghasilkan pembentukan residu karbon yang turun secara signifikan dan menambah umur koil/tabung tungku pembakaran sekitar 25% dibandingkan hanya dengan uap air panas tanpa CO<sub>2</sub> (Haghghi et al., 2013). Hidrokarbon minyak fase berat di observasi secara eksperimen skala lab dengan menggunakan reaktor alir pipa dengan metode *Central Composite Design* (CCD). Variabel yang digunakan yaitu COT, laju umpan, rasio uap air panas menghasilkan maksimum rendemen etilena 30.37% dengan COT, waktu tinggal dan rasio uap air panas masing-masing 869°C, 0.208 detik, 1.22 g/g, dan maksimum rendemen propilena diperoleh 15.37% dengan COT, waktu tinggal dan rasio uap air panas masing-masing 825°C, 0.147 detik dan 0.95 g/g (Mehdi et al., 2010).

## 6. PEMBENTUKAN RESIDU KARBON

Residu karbon merupakan salah satu masalah utama yang ada di perengkahan hidrokarbon dengan suhu tinggi. Residu karbon ini membentuk lapisan di permukaan dalam pipa sehingga menambah hambatan dan mengurangi distribusi fluks panas ke gas proses. Karakteristik bahan baku menjadi salah satu faktor pembentukan residu karbon yaitu tergantung dengan berat molekul, komposisi parafin/olefin/naphthene/aromatis (PONA) dan kandungan sulfur, kenaikan berat molekul akan meningkatkan laju pembentukan residu karbon, kenaikan laju pembentukan residu karbon seiring dari komponen parafin-naphthalene-aromatis, penambahan sulfur juga akan mengurangi laju pembentukan residu karbon (Towfighi et al., 2002).

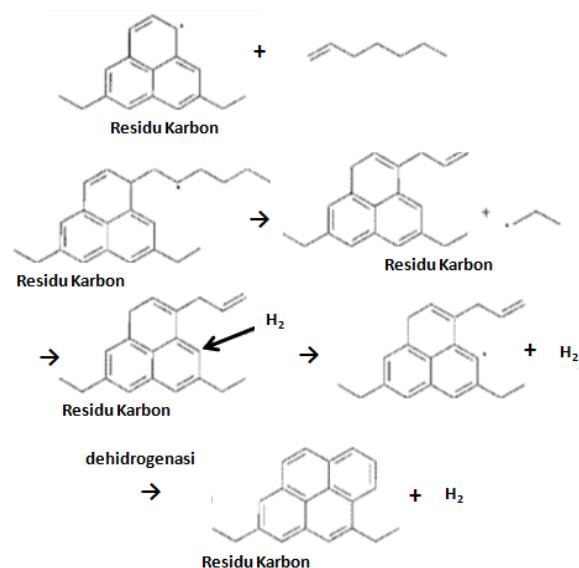
Berbagai cara dilakukan untuk menghambat terbentuknya residu karbon seperti meningkatkan waktu tinggal, memperbanyak umpan uap air panas, penambahan penghambat pembentukan residu karbon dan pelapisan pipa tetapi masih belum bisa menghilangkan secara menyeluruh untuk pembentukan residu karbon ini. Proses dekomposisi residu karbon diperlukan secara berkala untuk menjaga performa transfer panas tetap efisien, disisi lain selama proses ini berlangsung kesempatan untuk menghasilkan produk menjadi berkurang.

Pembentukan residu karbon diajukan Towfighi et al., melalui tiga mekanisme yaitu (i) Pembentukan residu karbon secara katalitik (ii) Pembentukan residu karbon secara radikal dan (iii) Kondensasi poliaromatik.



Sumber: Towfighi et al., 2002  
**Gambar 2.** Mekanisme Katalitik Residu Karbon

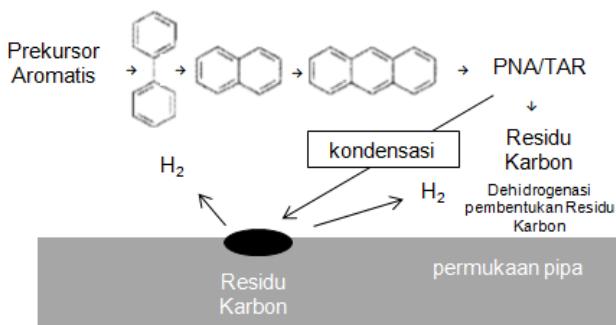
Pembentukan residu karbon secara katalitik terjadi saat di pipa reaktor terdapat perbedaan komposisi antara krom, nikel dan besi, selama *startup* campuran gas proses mengalami kontak dengan dinding koil/reaktor. Mulanya molekul hidrokarbon mengalami absorpsi secara kimia pada lapisan logam di permukaan dan membentuk residu karbon.



Sumber: Towfighi et al., 2002  
**Gambar 3.** Mekanisme Radikal Residu Karbon

Pembentukan residu karbon secara radikal, di dalam lapisan pipa tidak semua poliaromatik terdehidrogenasi sempurna, dalam permukaan pipa, hidrogen mengalami reaksi radikal. Selain hidrogen,

juga terbentuk metil dan etil radikal sebagai spesies aktif. Semakin banyak spesies aktif berbentuk radikal, maka akan semakin berpotensi untuk terbentuknya residu karbon.



Sumber: Towfighi et al., 2002

**Gambar 4.** Mekanisme Kondensasi Poliaromatik

Polaromatik kondensasi dimulai dengan pembentukan aromatik poli nukleat melalui reaksi radikal. Kondensasi dan dehidrogenasi terjadi untuk membentuk *tar droplet* yang bisa berupa padatan atau cairan. Cairan atau padatan inilah yang kemudian lebih lanjut bisa tumbuh menjadi lapisan residu karbon.

Banyak faktor yang mempengaruhi laju pembentukan residu karbon seperti jenis bahan baku, tekanan operasi, temperatur operasi, konversi dan material alat. Dari observasi ini, beberapa hal yang bisa diusahakan untuk mengontrol pembentukan residu karbon yaitu, pembentukan residu karbon secara katalitik bisa di kontrol dengan pemilihan material pipa, seperti campuran Cr-Si dengan komposisi tinggi, atau dengan pelapisan Al, Cr, Si. Pembentukan residu karbon secara radikal dapat dikontrol dengan penambahan sulfur di umpan hidrokarbon, meningkatkan rasio uap air panas terhadap hidrokarbon. Kondensasi polaromatik bisa di kontrol dengan penambahan additif (Towfighi et al., 2002).

## 7. PERENGKAHAN KATALITIK HIDROKARBON

Alternatif untuk produksi olefin melalui perengkahan katalitik, beberapa keunggulannya yaitu (Sadrameli et al., 2016):

- Beroperasi pada suhu lebih rendah sehingga mempunyai konsumsi energi yang lebih rendah.
- Gas rumah kaca yang dihasilkan juga lebih rendah.
- Menghasilkan rasio propilena/etilena lebih tinggi dan relatif lebih fleksibel untuk selektivitas produk propilena/etilena.

Kelemahannya tentu saja adanya tambahan material, yaitu katalis, tidak mudah menemukan katalis yang sesuai spesifikasi untuk perengkahan katalitik dalam produksi olefin yang tentunya harapannya mempunyai produktivitas tinggi, aktivitas lama serta biaya yang murah.

Observasi dilakukan untuk mengetahui efektivitas katalis. Perengkahan n-heksana melalui nano katalis ZSM-5 zeolit pada suhu 823-923 K dan tekanan atmosfer diperoleh hitungan pendekatan energi aktifasi 123-128 kJ/mol dan efektif untuk mendapatkan olefin dengan rendemen yang tinggi

(Konno et al., 2012). Observasi dilanjutkan dengan kehadiran uap air dalam proses perengkahan katalitik dengan katalis ZSM-5 zeolit, uap air berperan dalam meningkatkan dispersi umpan pada perengkahan katalitik konvensional, uap air tidak mempengaruhi selektivitas olefin tetapi memberikan efek negatif terhadap stabilitas katalis (Corma et al., 2012).

Berikut ringkasan tambahan untuk perengkahan katalitik dalam produksi olefin dan katalis yang digunakan:

**Tabel 7.** Katalis yang dipakai untuk perengkahan katalitik hidrokarbon

Bahan baku/ Katalis	oleh	Hasil
Alumina yang dimodifikasi	Mjukhopadhyay & Kunzru., 1993	Deposi karbon berkurang, tetapi rendemen metana, etilena dan propilena juga turun
Nafta dengan katalis $\text{KVO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Jeong et. al., 2001	Deposi karbon naik seiring suhu operasi yang turun
n-Heksana dengan katalis $\text{MoO}_2$	Song et al., 2002	Selektivitas olefin naik dan selektivitas alkana turun
n-Heptana dengan katalis $\text{K}_2\text{CO}_3$	Pant & Kunzru., 2002	Deposi karbon turun, tetapi hanya sedikit berimplikasi ke distribusi produk olefin
n-Heksana dengan nano/mikro ZSM-5 crystal	Alipour et al., 2016	Ukuran nano ZSM-5 lebih stabil dalam konversi dan selektivitas olefin serta meningkatkan umur katalis dibandingkan ukuran mikro ZSM-5
Nafta dengan Fe-Cr/ZSM-5 katalis	Mohiuddin et al., 2018	Penambahan Fe berpengaruh secara dominan terhadap rasio propilena/etilena, sedang Cr mendorong selektivitas produk ke arah BTX (benzena, toluena, xylene)
Metanol/Nafta dengan modifikasi $\text{Zn/HZSM-5}$ zeolit katalis	Cheng et al., 2019	Penambahan Zn menambah situs aktif katalis baru dibandingkan jenis campuran HZSM-5 lainnya, rendemen olefin ringan (etilena & propilena) bisa mencapai 51.7%

Untuk aplikasi skala industri sangat dimungkinkan dengan metode perengkahan katalitik. Beberapa teknologi reaktor konvensional yang sudah ada yaitu *Fluidized Catalytic Cracking* (FCC) dengan zeolit, *Deep Catalytic Cracking* (DCC). Selain itu, pengembangan rute dari bahan baku metanol untuk menghasilkan olefin juga dikembangkan untuk mengantisipasi terbatasnya bahan baku nafta.

## 8. KESIMPULAN

Proses produksi Olefin dengan proses perengkahan hidrokarbon dapat dibagi menjadi empat bagian utama yaitu perengkahan, pendinginan, kompresi dan pemisahan. Pada bagian awal proses,

yaitu perengkahan yang terjadi di dalam tungku pembakaran yang merupakan tempat terjadinya pembakaran untuk mengkonversi bahan baku hidrokarbon menjadi olefin dengan bantuan uap air panas. Tungku pembakaran dibagi lagi menjadi dua bagian yaitu area radiasi dan area konveksi. Reaksi utama terjadi di area radiasi. Bahan baku yang utama yaitu etana, propana dan nafta. Masing-masing bahan baku mempunyai rendemen produk olefin yang berbeda beda.

Pada sisi lain dari perengkahan hidrokarbon ini terbentuknya residu karbon. Beberapa cara untuk mengontrol pembentukan residu karbon yaitu, dengan pemilihan material pipa, seperti campuran Cr-Si dengan komposisi tinggi, atau dengan pelapisan Al, Cr, Si, kemudian dengan penambahan sulfur di umpan hidrokarbon, meningkatkan rasio uap air panas terhadap hidrokarbon dan dengan penambahan additif. Perengkahan secara katalitik berpotensi dikembangkan lebih lanjut karena mempunyai konsumsi energi yang lebih rendah dan selektivitas olefin yang lebih fleksibel meskipun demikian penelitian lebih jauh perlu dilakukan untuk memperoleh katalis yang sesuai dengan kebutuhan.

## 9. DAFTAR SINGKATAN

- 1-D: 1-dimensi
- 2-D: 2-dimensi
- CCD: *Central Composite Design*
- CFD: *Computational Fluid Dinamic*
- COP: *Coil Outlet Pressure*
- COT: *Coil Outlet Temperature*
- DCC: *Deep Catalitic Cracking*
- EDC: *Eddy-Dissipation Concept*
- FCC: *Fluidized Catalytic Cracking*
- gPROMS: *Modelling platform*
- IBM: *International Business Machines Corporation*
- PC: *Personal Computer*
- S/C: *Steam/Hydrocarbon*
- S/N: *Steam/Naphtha*

## 10. DAFTAR PUSTAKA

- Akah, A., & Al-Ghamri M. (2015). Maximizing Propylene Production via FCC Technology. *Appl. Petrochem Res.* DOI 10.1007/s13203-015-0104-3.
- Alipour, S. M. (2016). Recent Advances in Naphtha Catalytic Cracking by Nano ZSM-5: Review. *Chinese Journal of Catalysis* 37, 671-680.
- Amghizar, I., Vandewalle, L. A., Geem, M. V., Marin, G. B. (2017). New Trends in Olefin Production. *Engineering* 3, 171-178.
- Berreni, M., & Wang, M. (2011). Modelling and Dynamic Optimization of Thermal Cracking of Propane for Ethylene Manufacturing: Computers and Chemical Engineering 35, 2876-2885.
- Buekens, A., & Froment, G.F. (1968). Thermal Cracking of Propane. *I&C Process Design and Development*, Vol 7 no 3, 435-446.
- Chen, Q., Shen, B., Sun, H., Zhao, J., & Liu, J. (2019). Methanol Promoted Naphtha Catalytic Pyrolysis to light olefin on Zn-modified high silicon HZSM-5
- Zeolite Catalyst. *The Royal Society of Chemistry* 9, 20818-20828.
- Corma, A., Mengual, J., & Miguel, P. J. (2012). Steam Catalytic Cracking of Naphtha over ZSM-5 zeolite for Production of Propene and Ethene: Micro and Macroscopic Implications of the Presense of Steam. *Applied Catalysis A; General* 417-418, 220-235.
- Froment, G. F., Steene B.O., & Van Damme P.S. (1976). Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Ind. End. Chem. Process Des. Dev.* Vol 15 no 4.
- Gao, G. Y., Wang, M., Ramshaw, C., Li, X.G., & Yeung, H. (2009). Optimal Operation of Tubular Reactors for Naphtha Cracking by Numerical Simulation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Volume 4, Isuue 6, 885-892.
- Geem, M. V., Heynderickx, G. J., & Marin, B.G. (2004). Effect of Radial Temperatur Profiles on Yields in Steam Cracking. *AIChE Journal*, Vol. 50, No. 1.
- Goethem, M. W. M., Barendregt, S., Grevink, J., Verheijen, P.J.T., Dente, M., & Ranzi, E. (2013). A Kinetic Modelling Study of Ethane Cracking for Optimal Ethylene Yield. *Chemical Engineering Research and Design* 91, 1106-1110.
- Gujarathi, A. M., Patle, D.S., Agarwal, P., Karemire, A.L., & Babu B.V. (2009). Simulation and Analysis of Ethane Cracking Process. *Proceedings of International Symposium & 62nd Annual Session of IICHE in association with International Partners*. Andhra University, Visakhapatnam.
- Haghghi, S. S., Rahimpour, M. R., Raeissi, S., & Dehghani, O. (2013). Investigation of Ethylene Production in Naphtha Thermal Cracking in presence of steam and Carbon Dioxide. *Chemical Engineering Journal* 228, 1158-1167.
- Jarullah, A. T., Hadi, A. J., & Hameed S.A. (2015). Optimal Design of Industrial Reactor for Naphtha Thermal Cracking Process. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, Vol.08, No. 03, 139-161.
- Jeong, S. M., Byun, Y. C., Chae, J. H., & Lee, W. H. (2001). Coke formation on the surface of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the catalytic pyrolysis of naphtha. *Korean J Chem Eng* 18(6), 842-7.
- Joo, E., Lee, K., Lee, M., & Park S. (2000). CRACKER – a PC based simulator for Industrial Cracking Furnace. *Computers and Chemical Engineering* 24, 1523-1528.
- Konno, H., Okamura, T., Kawahara, T., Nakasaka, Y., Tago, T., & Masuda, T. (2012). Kinetics of n-Hexane Cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of Crystal Size on Effectiveness Factor and Catalyst Lifetime. *Chemical Engineering Journal* 207-208, 490-496.
- Kumar, P., & Kunzru, D. (1985). Modeling of Naphtha Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 774-782.
- Masoumi, M. E., Sadrameli, S. M., Towfighi, J., & Niaci A. (2006). Simulation, Optimization and Control of Thermal Cracking Furnace. *Energy* 31, 516-527.
- Mehdi, S., Kamyar, K., Towfighi, D., & Jafar. (2010). Olefin Production from Liquid Hydrocarbon Thermal Cracking: Kinetics and Product Distribution. *Iran J. Chem. Eng.* Vol 29 no 4, 135-147.

- Mjukhopadhyay, R., & Kunzru, D. (1993). Catalytic Pyrolysis of Naphtha on Calcium Aluminate Catalyst, Effect of Potassium Carbonate Impregnation. *Ind. Eng. Chem. Res* 32(9), 1914-20.
- Mohiuddin, E., Mdleleni, M. M., & Key, D. (2018). Catalytic cracking of naphtha: The effect of Fe and Cr impregnated ZSM-5 on olefin selectivity. *Applied Petrochemical Research*, <https://doi.org/10.1007/s13203-018-0200-2>.
- Niae, A., Towfighi, J., Sadrameli, S. M., & Karimzadeh, R. (2004). The Combined Simulation of Heat Transfer and Pyrolysis Reactions in Industrial Cracking Furnace. *Applied Thermal Engineering* 24, 2251-2265.
- Pant, K. K., & Kunzru, D., Catalytic Pyrolysis on n-heptane on Unpromoted and Potassium Promoted Calcium Aluminates. *Chem Eng J* 87, 219-25.
- Parmar, K. K., Padmavathi, G., & Dash, S. K. (2018). Modelling and Simulation of Naphtha Cracker. *Indian Chemical Engineer*, 1-13.
- Ren, T., Patel, M., & Blok, K. (2006). Olefins from Conventional and heavy feedstock: Energy use in steam Cracking and alternative process. *Energy* 31, 425-451.
- Rosli, M., & Aziz, N. (2018). Steady state Modelling of Steam Cracking Furnace Radiant Section using Aspen PLUS. *Material Today: Proceedings* 5, 21780-21789.
- Sadrameli, S. M. (2015). Thermal/catalytic Cracking of Hydrocarbons for the Production of Olefins: A state-of-the-art review I: Thermal Cracking review. *Fuel* 140, 102-115.
- Sadrameli, S. M. (2016). Thermal/catalytic Cracking of Hydrocarbons for the Production of Olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic Cracking review. *Fuel* 173, 285-297.
- Shahrokhi, M., Masoumi, Esmaeil, M., Sadrameli, Mojtaba, Towfighi, & Jafar. (2003). Simulation and Optimization of Naphtha Thermal Cracking Pilot Plant. *Iran J Chem & Chem Eng*, Vol. 22 No. 1.
- Song, J. H., Chen, P., Kim, S. H., Somorjai, G. A., Gartside, R. J., & Dautzenberg, F. M. (2002). Catalytic cracking of n-Hexane over MoO<sub>2</sub>. *J Mol Catal A: Chem* 184, 197-202.
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1977). Modeling of Thermal Cracking Kinetics-1. Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures. *Chemical Engineering Science*, Vol 32, 601-608.
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1978). Modeling of Thermal Cracking Kinetics. 3. Radical Mechanisms for The Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins and Their Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol 17 No. 3.
- Tarafder, A., Lee, B. C. S., Ray, A. K., & Rangaiah, G.P. (2005). Multiobjective optimization of an Industrial Ethylene Reactor Using a nondominated Sorting Genetic Algorithm. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol 44, 124-141.
- Towfighi, J., Sadrameli, M., & Niae A. (2002). Coke Formation Mechanism and Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnace. *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol 35 No. 10, 923-937.
- Zhang, N., Qiu, T., Chen, B. (2013). CFD Simulation of Propane Cracking Tube Using Detailed Radical Kinetic Mechanism. *Fluid Dynamics and Transport Phenomena Chinese Journal of Chemical Engineering* 21(12), 1319-1331.