

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

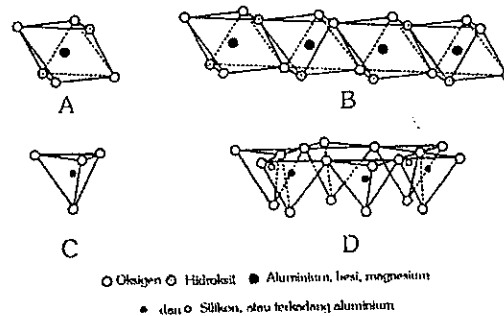
2.1 Lempung

Lempung merupakan material yang berbentuk kristal dengan ukuran partikel kurang dari 0,002 mm, bersifat plastis pada keadaan basah dan keras pada keadaan kering. Hampir semua lempung bertipe koloid anorganik dengan butiran individu berbentuk lembaran dan berlapis. Butiran lempung merupakan sistem koloid yang terdiri dari dua bagian yaitu misel, bagian yang relatif besar dan tidak larut dalam air dan kumpulan kation yang dapat dipertukarkan melalui pertukaran kation (Tan, 1991).

2.1.1 Struktur Lempung

Struktur dasar lempung tersusun dari lembaran silika tetrahedral dan alumina oktahedral, sehingga digolongkan dalam golongan filosilikat. Lapisan silika dibangun melingkari suatu tetrahedral silika dengan tiap atom oksigen menerima satu valensi dari atom silikon. Untuk memenuhi syarat divalensinya, atom oksigen dapat dihubungkan dengan atom silikon tetrahedral terdekat. Dalam lembar silika-oksigen atom silikon terkoordinasi dengan atom oksigen yang terletak pada empat sudut tetrahedral dan berada di tengahnya. Sedangkan lembar oktahedral terbentuk dari atom Al yang mengikat empat atom oksigen dan dua gugus hidroksida yang terletak di sekeliling Al, yaitu pada enam sudut oktahedral yang teratur (Tan, 1991). Atom-atom oksigen oktahedral dipakai bersama-sama

dengan oktahedral tetangganya untuk membangun lembaran oktahedral (gambar 2.1).



Gambar 2.1 : Struktur oktahedral alumunium (A,B) dan struktur tetrahedral silika (C,D)

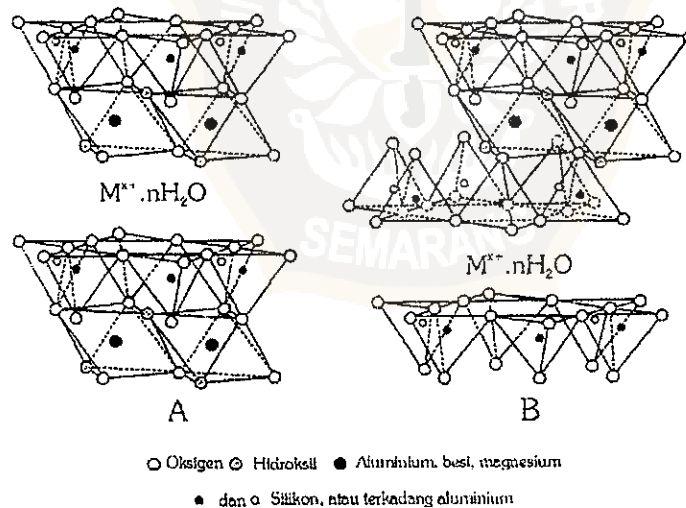
Dalam jaringan tetrahedral silika, satu atom oksigen dalam tiap tetrahedral tidak terimbangi secara listrik. Oksigen tetrahedral silikon ini berikatan dengan Al dalam koordinasi oktahedral untuk memenuhi persyaratannya. Melalui pengepakan lembaran-lembaran tetrahedral silika dan oktahedral alumunium semacam ini terbentuk struktur lempung yang berlapis. Lapisan-lapisan alumina-silika tersebut dianggap sebagai unit yang bebas. Ikatan antar lapisnya sebagian bersifat kuat seperti dalam kaolinit dan lemah dalam montmorilonit (Tan, 1991).

Adanya substitusi isomorfis menyebabkan muatan negatif pada lempung. Substitusi isomorfis terjadi karena sebagian atom silikon dalam lapisan tetrahedral dapat digantikan oleh ion yang berukuran sama, seperti Al^{3+} . Dengan cara yang sama sebagian dari alumunium dalam lembaran oktahedral juga dapat digantikan oleh Mg^{2+} tanpa mengganggu struktur kristal (Tan, 1991).

berfungsi untuk menyeimbangkan muatan negatif tersebut. Adanya interaksi elektrostatik ini menyebabkan ilit sukar untuk mengembang.

3. Golongan smektit

Mineral lempung golongan smektit juga sering disebut montmorilonit, memiliki kemampuan mengembang, dan kation-kation yang dapat dipertukarkan serta diinterkalasi. Strukturnya terdiri dari dua lembar tetrahedral dan satu lembar oktahedral (gambar 2.2). Mineral ini memiliki komposisi yang bermacam-macam. Namun demikian rumusnya sering dinyatakan sebagai $\text{Al}_3\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$. Adanya muatan negatif disebabkan oleh substitusi isomorfis. Muatan negatif ini diseimbangkan oleh kation antar lapis serta molekul air yang dapat bergerak keluar masuk dalam ruang antar lapis yang menyebabkan lempung mengembang (Tan, 1991).



Gambar 2.2 : Struktur 1:1 pada kaolinit (A) dan struktur 2:1 pada smektit (B)

2.1.2 Klasifikasi Lempung

Lempung dapat diklasifikasikan berdasarkan struktur dan komposisinya. Berdasarkan strukturnya lempung dibedakan menjadi tiga kelompok yaitu kristalin (*crystalline minerals*), struktur tidak teratur (*amorphous*) dan campuran (*mixed layered*) (Theng, 1974). Sedangkan berdasarkan komposisi lembar tetrahedral dan oktahedral dalam satu lapisan dikenal tipe-tipe struktur berikut :

1. Golongan kaolinit

Mineral kaolinit adalah alumina-silika terhidrat dengan komposisi kimia secara umum $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:2$ per unit sel. Lempung ini memiliki struktur yang tersusun atas satu lembar tetrahedral dan satu lembar oktahedral. Kristalnya terdiri dari mineral yang dikenal metahalosit. Mineral kaolinit ini dapat membentuk ikatan hidrogen antara atom hidrogen dari Al oktahedral (gugus hidroksi) dengan atom oksigen dari rantai Si-O. Ikatan hidrogen ini memberikan sifat rigid pada struktur kaolinit tersebut. Kuat ikatan strukturnya menyebabkan partikel kaolinit sukar dihancurkan dan memiliki plastisitas serta daya mengkerut dan mengembang sangat rendah. Nilai KTK-nya (kapasitas tukar kation) hanya berkisar antara 1-10 meq/100 gram. Struktur lapisan lempung kaolinit terlihat seperti gambar 2.2.

2. Golongan ilit

Mineral ini adalah tipe mineral lempung bermika dengan komposisi SiO_2 lebih besar dibandingkan ion kaliumnya. Adanya substitusi isomorfis yang terjadi pada lembaran tetrahedral dimana atom Si digantikan oleh Al menyebabkan muatan negatif. Kation-kation seperti kalium yang berada di ruang antar lapis

2.2 Lempung Terpillar

Lempung terpillar merupakan lempung yang kation-kationnya telah ditukarkan dengan kation-kation yang berukuran meruah dan kation-kation tersebut berperan sebagai pilar. Sintesis lempung terpillar didasarkan pada fenomena mengembang lempung tersebut. Pengembangan lempung terjadi karena struktur lapis paralel lempung hanya diikat oleh gaya elektrostatik saja, sehingga jarak antar lapis dapat diperbesar dengan penetrasi senyawa polar di daerah antar lapis dengan interkalasi melalui pertukaran kation yang terjadi di daerah antar lapis lempung (Figueras, 1996).

2.2.1 Pertukaran Kation

Lempung mengandung muatan elektronegatif yang memungkinkan terjadinya pertukaran kation. Muatan negatif lempung berasal dari reaksi substitusi isomorfik dan disosiasi gugus hidroksil yang terbuka. Substitusi isomorfik dianggap sebagai penyebab utama muatan negatif dari lempung. Substitusi isomorfik terjadi antara ion-ion yang berukuran sebanding. Kemudahan substitusi isomorfik dipengaruhi oleh ukuran dan valensi ion yang terlibat (Tan, 1991).

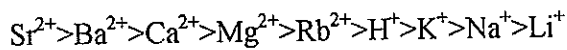
Oleh karena koloid lempung bermuatan negatif, kation-kation dapat tertarik oleh partikel lempung. Kation-kation tersebut ditarik secara elektrostatik pada permukaan lempung. Kation-kation ini disebut kation terjerap. Kation-kation terjerap ini dapat dipertukarkan dengan kation lainnya (Tan, 1991). Kation yang berbeda memiliki kemampuan yang berbeda untuk menukar kation terjerap. Efisiensi pertukaran kation dipengaruhi oleh beberapa faktor :

1. Valensi ion

Kation bervalensi tiga memiliki interaksi yang lebih kuat dengan lempung dibandingkan kation bervalensi dua dan kation bervalensi dua lebih kuat terikat dibandingkan kation bervalensi satu.

2. Aktivitas ion

Aktivitas ion dipengaruhi oleh keadaan hidrasi ion. Semakin besar ukuran kation, semakin rendah aktivitas pergerakannya. Ukuran aktivitas ion yang berhidrasi menurut seri Ostwald sebagai berikut:



3. Kepekatan ion

Semakin tinggi konsentrasi suatu kation dalam tanah, efisiensi perpindahannya semakin bertambah.

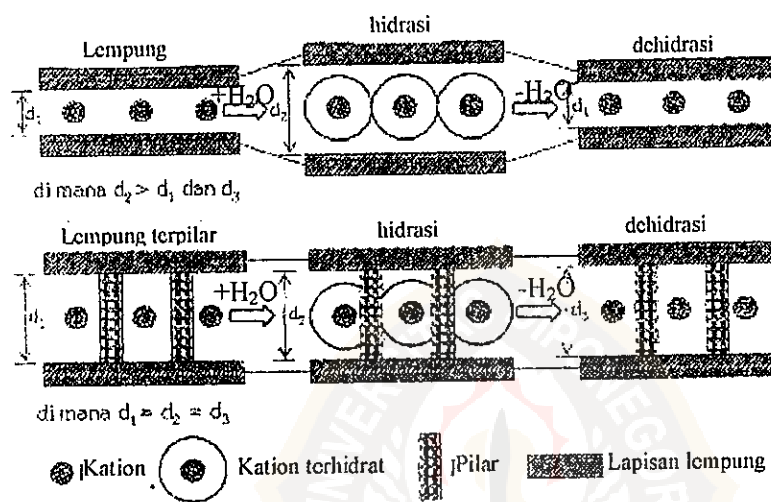
4. Jenis mineral lempung

Untuk montmorilonit, kemudahan tukar kationnya adalah: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Rb}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Menurut urutan kemampuan melakukan pertukaran kation, Na^+ memiliki kemampuan menukar paling rendah dibandingkan kation lainnya. Namun dengan membuat larutan NaCl jenuh dimungkinkan adanya pertukaran kation valensi rendah. Produk pertukaran ini disebut Na-montmorilonit.

2.2.2 Pemiliran Antar Lapis Lempung

Walaupun lempung cukup bermanfaat sebagai material pengadsorpsi, pengemban katalis dan penukar ion namun terdapat beberapa kendala, yang

disebabkan karena tidak memiliki pori permanen. Lempung akan mengembang jika terjadi hidrasi dan akan mengkerut jika dipanaskan (dehidrasi). Proses hidrasi dan dehidrasi lempung terlihat seperti gambar 2.3. Sintesis lempung terpillar merupakan solusi dari permasalahan tersebut. Lempung terpillar memiliki pori yang stabil dan dapat dipertahankan selama hidrasi maupun dehidrasi (pemanasan) (Vansant dan Cool, 1997). Lihat gambar 2.3.

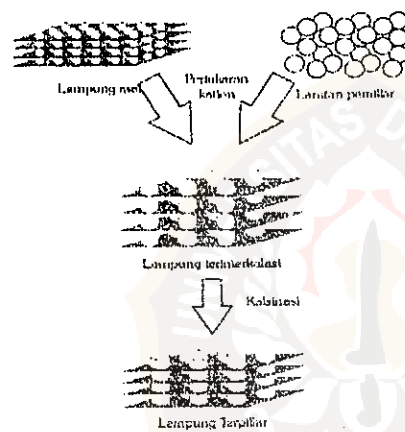


Gambar 2.3 : Perilaku hidrasi dan dehidrasi pada lempung dan lempung terpillar

Pilarisasi antar lapis silika lempung terdiri dari dua tahap yaitu: pertukaran kation dan kalsinasi. Secara skematik pemiliran daerah antar lapis terlihat dalam gambar 2.4. Pertukaran kation antar lapis silika-alumina dapat terjadi karena kation-kation daerah antar lapis silika-alumina tersebut tidak terikat secara kuat dan relatif berukuran kecil. Kation penukar yang lazim digunakan adalah polihidroksikation atau polioksikation dalam bentuk oligomer, seperti ion *Keggin*,

$[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{7-x}$. Pertukaran kation antar lapis dengan ion polioksikation yang *bulky* akan meningkatkan jarak antar lapis lempung.

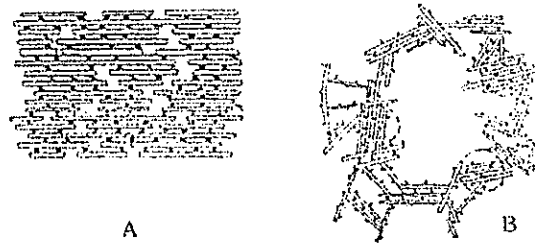
Kalsinasi atau pemanasan temperatur tinggi bertujuan untuk merubah polioksikation menjadi oksida logam yang stabil, rigid dan berikatan kuat dengan lapisan silika-alumina dari lempung (Vansant dan Cool, 1997). Temperatur kalsinasi yang digunakan bergantung pada stabilitas termal pemilarnya. Untuk pilarisasi yang melibatkan senyawa-senyawa organik membutuhkan temperatur kalsinasi relatif lebih tinggi. Misal pilarisasi menggunakan TEOS, kalsinasi dilakukan pada temperatur 538°C (Han dkk., 1997).



Gambar 2.4 : Skema tahap-tahap pemiliran daerah antar lapis lempung

Pemiliran daerah antar lapis lempung menyebabkan perubahan struktur daerah antar lapis lempung, yang juga menyebabkan perubahan sifat fisika dan kimia meliputi *basal spacing*, luas permukaan spesifik, volume total pori, distribusi ukuran pori, serta keasaman lempung. Perubahan struktur lempung tidak selamanya menghasilkan lapisan-lapisan dengan dimensi mikropori. Proses pemiliran memungkinkan terbentuknya struktur dua dimensi yang diskontinyu

dengan karakter mikropori dan mesopori. Bentuk karakter ini dikenal sebagai *hause of card* (gambar 2.5). Struktur ini memiliki luas permukaan yang besar (Figures, 1996).



Gambar 2.5 : (A) Lempung terpillar berlapis (*face to face arrangement*)
(B) lempung terpillar acak (*house of card*)

Untuk memperoleh lempung terpillar yang sesuai, dua faktor penting yang harus diperhatikan adalah jenis lempung dan larutan pemilar yang digunakan. Montmorilonit sering digunakan dalam pilarisasi karena lebih mudah mengembang dan memiliki kapasitas tukar kation yang besar. Jenis larutan pemilar yang berbeda akan memberikan ukuran *basal spacing* yang berbeda pula (Vansant dan Cool, 1997).

2.2.3 Interkalasi dan Mekanisme Pembentukan Pilar

Interkalasi didefinisikan sebagai penyisipan spesies di dalam ruang antar lapis suatu senyawa anorganik berstruktur lapis tanpa merusak struktur lapisan dan bersifat reversibel. Produk interkalasi disebut lempung terinterkalasi. Interkalasi menyebabkan kenaikan jarak antar lapis bahan induk yang bersifat rigid yang disertai pertukaran kation antara kation tamu dengan kation induknya.

Keberhasilan proses interkalasi dibuktikan dengan XRD yang memperlihatkan kenaikan jarak antar lapis, misal kenaikan *basal spacing* (Pinnavaia dkk., 1999). Untuk menginterkalasikan *precursor* pilar di daerah antar lapis lempung dan menghasilkan lempung terpillar yang stabil, jumlah *precursor* pilar yang digunakan umumnya adalah berlebihan (Vansant dkk., 1997).

Sintesis lempung terpillar melalui interkalasi larutan polioksikation, seperti $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ dengan metode pertukaran kation serta kalsinasi pada temperatur tertentu akan menghasilkan lempung terpillar Al_2O_3 (Vansant dan Cool, 1997). Teknik pemiliran di atas merupakan cara yang populer dilakukan, namun memiliki kekurangan, yakni kecilnya *basal spacing* yang dihasilkan dan kurang stabil pada temperatur tinggi (Polvcrejan dkk., 2000). Larutan polioksikation yang meruah dan bermuatan tinggi diperoleh dengan menghidrolisis garam-garam logam, seperti AlCl_3 atau $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pada pH tertentu (Vansant dan Cool, 1997). Tabel 2.1 mencantumkan jenis-jenis larutan *precursor* pilar dan beberapa contohnya.

Tabel 2.1: Jenis-jenis agen pemilar lempung

Jenis Pilar	Contoh
Kation Organik	Alkilamonium, dialkil ammonium
Kation Organologam	$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, M(2,2-bipiridin) kompleks, $\text{Si}(\text{acac})_3^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{CH}_3\text{COOH}^1$
Kompleks Cluster logam	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Mo}_8\text{Cl}_8^{4+}$
Polioksikation	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$, $(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{4+}$
Sol oksida	TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol, $\text{Si}_2\text{Al}_4(\text{OH})_8$
Gabungan oksida logam	Al/Fe, Fe/Cr, Fe/Zr, La/Al, Cr/Al, LaNiO_x

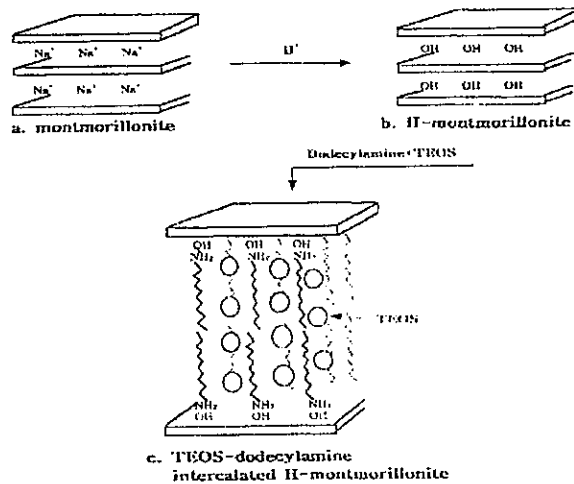
Interkalasi larutan pilar di daerah antar lapis silika dibedakan menjadi: proses langsung, tak langsung dan interkalasi dengan senyawa cetakan (*templating agent*). Interkalasi langsung digunakan untuk larutan *precursor* dalam bentuk kation meruah dan bermuatan seperti larutan logam polihidroksi, ion kompleks logam-*chelate*, *cluster* ion logam kompleks, partikel koloid bermuatan. Sedangkan proses tak langsung digunakan untuk jenis lempung yang sukar mengembang. Lempung dengan kemampuan mengembang kecil dalam larutan sulit melakukan pertukaran ion, sehingga daerah antar lapis lempung terlebih dahulu diekspansi oleh senyawa amina. Amina dapat terinterkalasi secara spontan dan menghasilkan derivat alkil-ammonium terinterkalasi yang lebih memungkinkan terjadinya pertukaran kation.

Metode cetakan (*templating*) menggunakan senyawa-senyawa organik bertujuan untuk memperbesar ukuran pilar yang akan dihasilkan. Interkalasi TEOS di daerah antar lapis lempung dilakukan dengan *preswelling* menggunakan alkilamonium kuarterner. *Preswelling* oleh alkilamonium kuarterner dapat meningkatkan sifat organofilik daerah antar lapis, sehingga TEOS atau *precursor* pilar organik dapat masuk. Alkilamonium kuarterner berperan sebagai cetakan surfaktan. Hidrolisis dan polimerisasi TEOS menghasilkan pilar siloksan. Kalsinasi akan menghilangkan senyawa-senyawa organik dan menyempurnakan dehidrosilasi pilar siloksan. Metode cetakan merupakan teknik pemiliran yang lebih baik untuk memperoleh struktur pilar oksida logam yang sama (Ohtsuka, 1997). Surfaktan amina netral rantai panjang seperti, dodesilamin dan oktilamin

juga membentuk cetakan misel selama proses polikondensasi TEOS di daerah antar lapis H^+ -montmorilonit (Kwon dkk., 1998).

Interkalasi amina netral rantai panjang di daerah antar lapis lempung digunakan untuk mempermudah interkalasi organologam, seperti TEOS. Surfaktan berukuran meruah dapat memperbesar daerah antar lapis lempung dengan membentuk bilayer di daerah antar lapis lempung tersebut. Bertambahnya *basal spacing* dipengaruhi oleh faktor sterik, seperti penataan dan ukuran molekul terlarut yang berada dalam pelarut yang terinterkalasi di daerah antar lapis lempung (Kwon dkk., 1998).

Dodesilamin telah digunakan sebagai cetakan misel dalam sintesis lempung terpillar silika (SiO_2). Interkalasi TEOS di daerah antar lapis H^+ -montmorilonit dan H^+ -magadiit dipermudah oleh dodesilamin. Dodesilamin yang terlarut dalam daerah antar lapis H^+ -montmorilonit dan H^+ -magadiit memperbesar jarak antar lapis lempung tersebut. Penambahan dodesilamin mampu memperbesar jarak antar lapis menjadi $\sim 26 \text{ \AA}$. Hidrolisis TEOS di daerah antar lapis lempung yang dikatalis dodesilamin menghasilkan pilar siloksan dan meningkatkan *basal spacing* menjadi $36,5 \text{ \AA}$. Kalsinasi pada temperatur $538^\circ C$ akan merubah H^+ -montmorilonit terpillar siloksan menjadi H^+ -montmorilonit terpillar silika serta menurunkan *basal spacing* sebesar $\sim 2 \text{ \AA}$. Ukuran *basal spacing* dan distribusi pori yang dihasilkannya dipengaruhi oleh perbandingan molar dodesilamin dan TEOS. Tahap interkalasi TEOS-dodesilamin di daerah antar lapis lempung montmorilonit dijelaskan dalam gambar 2.6 (Kwon dkk., 2000).



Gambar 2.6 : Mekanisme interkalasi spontan TEOS-dodesilamin di daerah antar lapis lempung

Selain sebagai surfaktan, dodesilamin (Pinnavaia dkk., 2000) dan heksadesilamin (Vansant dkk., 2000) juga berfungsi sebagai kosurfaktan dari surfaktan alkilamonium kuarterner (CTMA-Br) dalam interkalasi TEOS di daerah antar lapis lempung saponit dan montmorilonit. Interkalasi TEOS, CTMA-Br (setiltrimetilamonium bromida) dan kosurfaktan dodesilamin di daerah antar lapis terbagi menjadi dua tahap yakni : pemisahan daerah antar lapis oleh ion CTMA dan interkalasi dodesilamin dan TEOS di daerah antar lapis yang telah diperlebar tersebut. Metode interkalasi TEOS seperti diatas akan membentuk misel yang menyerupai *liquid crystal template* pada sintesis MCM-41 (Ahenach dkk., 2000). Kalsinasi lempung terinterkalasi CTMA, dodesilamin dan TEOS menghasilkan material berpori dengan luas permukaan $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{gr}$ dan volume pori $0,4-0,7 \text{ gr/cm}^3$, stabil pada temperatur 750°C , memiliki keasaman yang tinggi serta memiliki struktur mikropori dan mesopori. Sifat-sifat tersebut memiliki

kemungkinan untuk dimanfaatkan sebagai katalis (Pinnavaia dalam Polverjan, 2000).

2.3 Minyak Bumi

Minyak bumi atau *petroleum* berasal dari bahasa latin, *petra* = batuan, *oleum* = minyak. Gas alam dan minyak bumi berasal dari dekomposisi material organik yang berada di laut, terjadi dalam kantong pada bagian atas kerak bumi yang tertangkap oleh tumpang tindih struktur batuan. Minyak merupakan sumber energi utama. Pengolahan minyak akan menghasilkan berbagai jenis bahan bakar kendaraan dan beberapa produk samping seperti aspal dan wax.

2.3.1 Komposisi Minyak Bumi

Minyak bumi dominan tersusun atas senyawa-senyawa hidrokarbon selain juga belerang, nitrogen, oksigen yang berada dalam bentuk senyawa-senyawa organik. Beberapa logam seperti vanadium, nikel juga dijumpai dalam jumlah yang relatif kecil pada minyak bumi. Senyawa hidrokarbon dalam minyak bumi terdiri dari senyawa parafin berantai lurus maupun bercabang, cincin aromatik, dan nafta (cincin jenuh dengan lima atau enam atom C). Minyak bumi tidak mengandung olefin dan asetilen. Konsentrasi parafin pada fraksi-fraksi minyak bumi semakin menurun dengan meningkatnya temperatur dan umumnya merupakan rantai bercabang (Satterfield, 1979). Senyawa cincin tunggal dalam fraksi ringan biasanya memiliki satu, dua atau tiga rantai alkil. Pada fraksi yang lebih berat lebih banyak dijumpai senyawa multi cincin. Dalam struktur multi cincin beberapa cincin berupa cincin aromatik dan lainnya berupa cincin jenuh.

Senyawa aromatik selain secara alami terdapat dalam minyak mentah, juga ditambahkan selama proses pengolahan untuk meningkatkan kualitasnya.

Pengotor yang dominan dari minyak bumi adalah sulfur dan nitrogen. Organosulfur hampir sering dijumpai pada minyak bumi dengan kisaran antara 0,05%-5% w. Hidrogen sulfida juga sering dijumpai, meskipun dalam jumlah yang lebih kecil. Pada fraksi ringan, sulfur berada dalam wujud sulfida, disulfida, merkapto dan tiopen. Pada fraksi berat, sulfur dalam wujud turunan tiopen, seperti benzo- dan dibenzotiopen. Senyawa nonheterosiklik sulfur kurang stabil dan dapat bereaksi dan terdekomposisi selama destilasi.

Hampir seluruh minyak bumi mengandung nitrogen 0,1% w atau lebih kecil. Jumlah nitrogen semakin bertambah dengan bertambahnya berat molekul fraksi minyak. Struktur nitrogen dalam minyak bumi belum dikarakterisasi secara baik seperti dalam senyawa sulfur. Oksigen juga terdapat pada fraksi minyak titik didih rendah-sedang dalam bentuk asam karboksilat maupun dalam bentuk fenol. Logam seperti, vanadium dan nikel dalam minyak bumi ditemukan sekitar 3 ppm sampai 500 ppm. Perbandingan berat antara vanadium dengan nikel adalah bermacam-macam, yang lazim dijumpai adalah 5 : 1 sampai 10 : 1 (Satterfield, 1979).

2.3.2 Pengolahan Minyak Bumi

Tahap awal pengolahan minyak bumi adalah pemisahan minyak bumi menjadi fraksi-fraksinya berdasarkan perbedaan titik didihnya (tabel 2.2). Masing-masing fraksi diolah lebih lanjut agar diperoleh produk dengan spesifikasi tertentu.

Beberapa metode pengolahan lanjut yang sering dilakukan seperti : perengkahan, alkilasi, polimerisasi dan isomerisasi. Beberapa zat pengotor dapat dihilangkan dengan cara-cara tertentu, seperti dehidrasi, desalting, dan *hydrotreating*. Kandungan nafta dalam minyak terlebih dahulu didesulfurisasi agar ramah lingkungan atau mengalami perubahan katalitik untuk meningkatkan angka oktannya. Fraksi ringan C₅₋₆ biasanya diisomerisasi untuk meningkatkan angka oktannya. Fraksi tengah seperti kerosen dan minyak diesel didesulfurisasi agar ramah lingkungan, sementara minyak gas biasanya didewaksasi untuk memperbaiki viskositasnya.

Tabel 2.2: Fraksi-fraksi destilat minyak bumi

Fraksi	Jumlah C/Range Suhu	Pemanfaatan
Gas	C ₁ -C ₄	Bahan bakar (LPG mengandung gas Metana sebagai bahan bakar)
Gasolin/bensin	C ₄ -C ₅	Bahan bakar kendaraan
Nafta ringan	C ₅ -C ₁₅ (300°C)	Umpan Katalis reformer dan Zat tambahan pada bensin
Nafta berat/kerosin	C ₁₅ -C ₂₀ (250-400°C)	Bahan bakar
Minyak gas	C ₂₀ -C ₂₅ (400-600°C)	Bahan bakar diesel/jet, zat aditif pada bensin
Minyak gas berat	lebih C ₂₅ (650°C)	Bahan bakar.

Proses destilasi minyak bumi dibagi menjadi dua yakni : destilasi atmosfer dan destilasi vakum. Destilasi atmosfer dilakukan pada kolom destilasi dengan tekanan yang tetap dan temperatur 350°C-400°C. Fraksi minyak berat akan terkondensasi lebih cepat dan fraksi yang lebih ringan akan berada dalam wujud gas. Destilasi vakum digunakan untuk pemisahan fraksi-fraksi berat dengan titik

dididih diatas 450°C tanpa merengkah sebagian atau seluruh fraksi tersebut menjadi produk yang tidak diinginkan.

Proses *reforming* adalah proses yang menggunakan panas, tekanan dan katalis untuk mengurangi kandungan nafta dan meningkatkan bilangan oktan. Nafta dapat berasal dari minyak itu sendiri maupun dari proses perengkahan berkatalis. Nafta dalam proses *reforming* mengalami perubahan menjadi isoparafin dan senyawa aromatik. Proses alkilasi juga bertujuan untuk meningkatkan bilangan oktan dengan merubah parafin rantai lurus menjadi rantai bercabang (Weitkamp, 1999).

2.3.3 Perengkahan Minyak Bumi

Proses perengkahan minyak bumi merupakan reaksi pemutusan ikatan C-C untuk memperoleh fraksi ringan minyak. Secara termodinamik reaksi perengkahan adalah reaksi endotermik, sehingga memerlukan temperatur tinggi agar dapat berlangsung. Proses perengkahan terbagi atas perengkahan katalis dan perengkahan non katalis. Dalam proses non katalis nafta dari minyak bumi diolah menjadi olefin dan berlangsung pada temperatur tinggi. Proses ini juga dikenal perengkahan termal. Perengkahan yang berlangsung pada temperatur lebih rendah memerlukan katalis atau disebut perengkahan berkatalis. Perengkahan berkatalis berlangsung pada permukaan katalis asam dan melalui pembentukan ion karbonium sebagai zat antara (Gates dkk., 1979).

Salah satu proses perengkahan yang banyak digunakan dalam industri petrokimia adalah FCC (*Fluid Catalyst Cracking*) atau perengkahan mengalir

berkatalis. FCC adalah proses konversi residu destilat vakum minyak bumi menjadi material yang lebih bermanfaat, olefin, dan gas dengan bilangan oktan yang tinggi. Katalis zeolit banyak dimanfaatkan dalam proses FCC tersebut. Zeolit banyak dimanfaatkan sebagai katalis dalam industri petrokimia karena : memiliki luas permukaan besar, kapasitas adsorpsi tinggi, dan memiliki situs asam serta waktu retensi yang panjang (Weitkamp, 1999).

Selain FCC, proses perengkahan yang juga banyak dilakukan dalam industri pengolahan minyak bumi adalah hidrorengkah. Hidrorengkah adalah perengkahan menggunakan gas hidrogen dengan tekanan tertentu. Hidrogen menghidrogenasi pembentukan *coke* pada katalis, sehingga waktu aktif katalis dapat diperpanjang. Reaksi hidrorengkah dapat berlangsung dalam temperatur 200-400°C dan tekanan gas hidrogen yang digunakan bervariasi dari 1-10 MPa, bergantung pada jenis umpan dan zat yang ingin dihasilkan. Penggunaan hidrogen sekecil mungkin diperlukan untuk memperkecil pembentukan *coke*. Sebaliknya, penggunaan hidrogen bertekanan tinggi menimbulkan konsumsi hidrogen menjadi berlebihan. Tekanan gas hidrogen yang tinggi juga menyebabkan produk yang dihasilkan berkulitas rendah karena senyawa aromatik yang terbentuk dikonversi menjadi nafta (Weitkamp, 1999).

2.4 Katalis Hidrorengkah Minyak Bumi

Katalis merupakan zat yang ditambahkan dalam jumlah yang relatif sedikit namun dapat memberikan pengaruh yang cukup signifikan dalam mempercepat dan mengoptimalkan suatu reaksi kimia. Katalis biasanya digunakan

dalam reaksi-reaksi yang berlangsung pada temperatur tinggi. Penggunaan katalis dapat disesuaikan dengan kebutuhan. Katalis yang sering digunakan adalah katalis heterogen seperti logam transisi, yang dalam penggunaannya memiliki beberapa kendala, seperti luas permukaan yang relatif kecil dan kurang retensi terhadap deaktivasi. Usaha-usaha untuk mengoptimalkan faktor di atas dilakukan dengan mendispersikan logam-logam transisi pada permukaan yang tidak aktif yang disebut sebagai penyangga (Anderson, 1976).

Katalis berpenyangga biasanya dibuat dengan mendispersikan logam-logam transisi ke permukaan penyangga berpori yang memiliki luas permukaan besar. Logam-logam golongan transisi sangat aktif untuk katalis, tetapi dalam penggunaannya memerlukan keadaan murni, sehingga memerlukan biaya yang relatif lebih mahal untuk memperoleh luas permukaan dan volume yang besar. Usaha untuk mengoptimalkan faktor ini dilakukan dengan mendispersikan logam-logam transisi tersebut ke seluruh pori penyangga dengan baik sehingga permukaan katalis logam menjadi lebih besar dibandingkan katalis tanpa penyangga (Anderson, 1976). Misalnya dengan mendispersikan logam yang memiliki aktivitas sebagai katalis ke dalam zeolit. Molekul yang memiliki ukuran dan bentuk hampir sama dengan pori zeolit dapat masuk dan mengalami proses katalis oleh logam tersebut (Weitkamp, 1999). Cara ini tidak hanya menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, memperbesar luas permukaan spesifik logam, meningkatkan stabilitas termal dan waktu hidup katalis tapi juga menghasilkan katalis yang mudah diregenerasi (Anderson, 1976).

Katalis hidrorengkah merupakan gabungan dari katalis perengkahan dan hidrogen dengan tekanan tertentu. Pada awalnya logam sulfida digunakan sebagai katalis hidrorengkah. Katalis berpengemban logam sulfida lebih bersifat asam, namun lemah terhadap aktivitas hidrogenasi. Distribusi hasil yang diperoleh mengidentifikasi bahwa mekanisme reaksi hidrorengkah serupa dengan proses perengkahan berkatalis, dengan disertai hidrogenasi dan hidroisomerisasi. Hasil proses katalis secara umum adalah senyawa aromatik dan hidrokarbon bercabang, yang merupakan produk yang diinginkan dalam pengolahan bensin, namun tidak sesuai untuk bahan bakar destilasi (Satterfield, 1979).

Katalis dengan aktivitas hidrogenasi yang tinggi menghasilkan produk senyawa jenuh yang sesuai untuk bahan bakar destilasi. Misal platina, palladium, atau nikel berpengemban silika-alumina. Pada pengemban yang bersifat non-asam tidak terjadi proses isomerisasi dan hidrogenolisis merupakan satu-satunya reaksi perengkahan yang terjadi pada parafin. Dengan pengemban yang bersifat asam terjadi isomerisasi dengan keseimbangan termodinamika yang signifikan, terutama dengan logam transisi. Termodinamika perbandingan iso/normal lebih kecil dibandingkan katalis perengkahan tanpa dan dengan katalis hidrogenasi lemah. Perbandingan gas (C_1 - C_4) dan produk cair (C_5 ke atas) yang dihasilkan lebih kecil disebabkan karena spesies intermediet terkonversi secara cepat ke bentuk parafin yang stabil. Keseimbangan antara aktivitas hidrogenasi dengan asam perlu diatur untuk memperoleh reaksi optimum. Perbandingan aktivitas hidrogenasi dan keasaman yang tinggi menghasilkan banyak produk liquid (C_5), lebih sedikit produk dengan bilangan oktan tinggi (Satterfield, 1979).

Logam golongan VII seperti Ni atau Pd berperan sebagai fungsi hidrogenasi yang baik untuk tahap kedua dari reaksi hidrorengkah dua tahap. Katalis teremban logam transisi atau sulfida logam transisi memiliki aktivitas hidrogenasi yang lebih baik, sehingga produk yang dihasilkan dihidrogenasi dengan baik. Fungsi asam disebabkan oleh alumina amorf, silika-alumina, zeolit, lempung maupun lempung terpillar. Selain berperan sebagai fungsi asam alumina juga merupakan pengemban yang baik untuk katalis *hydrotreating*, sehingga katalis tersebut juga memiliki kemampuan sebagai katalis hidrorengkah (Weitkamp, 1999).

Lempung yang telah mengalami beberapa perlakuan memiliki aktivitas katalisis terhadap hidrokarbon. Pengasaman lempung montmorilonit akan meningkatkan sifat katalisnya (Gates dkk., 1967). Lempung terpillar juga telah dimanfaatkan sebagai katalis hidrorengkah (Weitkamp, 1999).

Pemiliran antar lapis lempung meningkatkan sifat asam lempung tersebut, baik asam Bronsted maupun asam Lewisnya. Sifat asam Bronsted berasal dari lempung itu sendiri, sedangkan sifat asam Lewis berasal dari oksida pemilarnya. Peningkatan asam Bronsted dikarenakan proton yang berasal dari dehidroksilasi polihidroksikation menjadi oksida logam pemilar selama proses kalsinasi berlangsung (Vaughan, 1997). Asam Lewis pada tempertur tinggi diyakini mempercepat pembentukan *coke* yang akan memperpendek umur katalis pada reaksi dengan hidrokarbon (Ocelli dalam Ohtsuka, 1997). Sifat deaktivasi yang disebabkan asam Lewis dapat diperkecil oleh gas hidrogen (Matsuda dalam Ohstuka, 1997).