



Pengaruh Proses *Swelling* dengan *Supercritical* Gas CO₂ terhadap Penurunan Energi Ikatan Senyawa Hidrokarbon *Vacuum Residue*

Deby Ansyory*, Aditya Retno Utami, Sri Haryati, Muhammad Djoni Bustan*

Jurusan Magister Teknik Kimia, Program Pascasarjana, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
Jl. Padang Selasa No. 524, Bukit Lama, Ilir Barat I, Kota Palembang 30121

* Corresponding author: debyansyory22@gmail.com (DA); djajashanta@yahoo.co.id (MDB)

(**Submisi:** 6 April 2019; **Revisi:** 19 September 2019; **Penerimaan:** 17 Oktober 2019)

ABSTRACT

The present study aims to develop technology to utilize a vacuum residue by reducing its density, viscosity and energy bonding, using a batch reactor equipped with CO₂ injection gas in the form of a swelling process. The study was conducted by applying temperature varied between 60 and 100 °C and CO₂ flux pressure varied between 1 and 5 MPa, respectively. The study of applying temperature and CO₂ flux pressure are used to decrease the bond energy of hydrocarbon compounds in the form of solid vacuum residue. Furthermore, a series of reaction time was carried out started in the range of 10-30 minutes to obtain the optimum reaction time. The result showed that at temperature of 100°C, pressure of 5 MPa and variation of time, the density, viscosity, and decrease in energy bonding (ΔG) were in the range of 0.919-0.902 g/cm³, 495-166 cSt, and 8.627–6.436 J.s, respectively.

Keywords: CO₂; hydrocarbon; supercritical; swelling; vacuum residue

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknologi pemanfaatan *vacuum residue* dengan mengurangi densitas, viskositas dan energi ikatan. Pada penelitian ini digunakan reaktor *batch* yang dilengkapi dengan gas injeksi CO₂ dalam bentuk proses *swelling*. Penelitian dilakukan dengan menerapkan variasi temperatur antara 60-100 °C dan tekanan fluks CO₂ bervariasi antara 1-5 MPa. Rentang temperatur dan tekanan fluks CO₂ yang digunakan dalam penelitian ini dimaksudkan untuk mengurangi energi ikatan senyawa hidrokarbon dalam bentuk padatan *vacuum residue*. Selanjutnya, serangkaian waktu reaksi dilakukan mulai dari 10, 15, 20, 25, dan 30 menit untuk mendapatkan waktu reaksi yang optimum. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada temperatur konstan (100 °C), tekanan konstan (5 MPa) dan variasi waktu diperoleh penurunan densitas (0,919–0,902 g/cm³), viskositas (495-166 cSt), dan penurunan energi ikatan (ΔG) menjadi 8,627–6,436 Js.

Kata kunci: CO₂; hidrokarbon; *supercritical*; *swelling*; *vacuum residue*

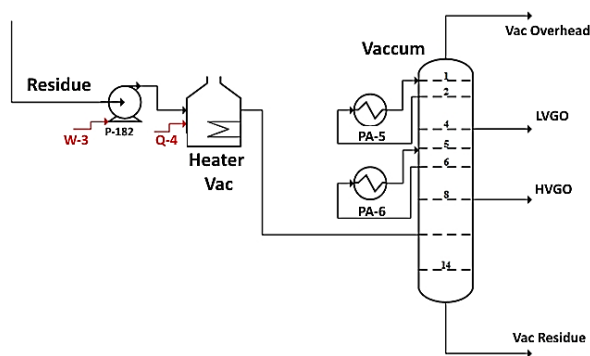
1. Pendahuluan

Vacuum residue (VR) merupakan *sludge* yang memiliki energi maksimum dan merupakan senyawa kompleks serta keadaannya disebut dengan keadaan transisi. Selain memiliki energi maksimum, ikatan C–H, C–C, C=C, H–H,

senyawa hidrokarbon yang mencakup parafin, olefin, nafta, aromatik, dan juga non hidrokarbon, *vacuum residue* juga mengandung beberapa molekul kompleks. Beberapa molekul kompleks yang terkandung dalam *vacuum residue* terdiri dari *saturated*, *asphaltene*, resin dan aromatik

yaitu senyawa siklik organik berupa struktur benzena yang merupakan struktur molekul yang mendominasi dalam *vacuum residue*, dan disebut SARA (Huy, 2015). *Vacuum residue* adalah produk bawah dan fraksi berat dari distilasi bertingkat minyak mentah dari proses distilasi atmosfer dan distilasi vakum. Menurut Sotelo (2017) distilasi atmosfer bertujuan untuk memisahkan minyak mentah berdasarkan titik didihnya pada tekanan atmosfer. Kondisi operasional dalam proses penyulingan minyak mentah dipengaruhi oleh temperatur, misalnya temperatur tinggi dapat menyebabkan pembentukan kokas yang kurang bermanfaat.

Lebih lanjut, distilasi vakum memiliki prinsip kerja yang sama dengan proses distilasi atmosfer, tetapi memiliki kondisi operasi yang berbeda. Metode distilasi ini bekerja berdasarkan prinsip pendidihan, terjadi ketika tekanan uap dari cairan melebihi tekanan sekitar. Dalam distilasi vakum, proses pemisahan diproduksi dalam kisaran tekanan vakum (25-40 mmHg). Produk yang dihasilkan dari distilasi vakum meliputi produk atas, produk bawah (*bottom product*), *light vacuum gas oil* (LVGO), *heavy vacuum gas oil* (HVGO) dan *vacuum residue*. Proses distilasi vakum tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Unit proses distilasi vakum

Vacuum residue memiliki harga jual rendah, densitas tinggi dan juga resistensi fluida (viskositas) yang tinggi. Untuk meningkatkan kualitas *vacuum residue*, perlu dilakukan penurunan densitas. Penelitian ini dilakukan untuk mengurangi densitas dan viskositas *vacuum residue* menggunakan proses *swelling*. Proses *swelling* berfungsi untuk mengurangi beban kerja katalis pada perengkahan termal

dengan mendegradasi senyawa hidrokarbon dengan berat molekul tinggi sehingga terbentuk minyak mentah sintetis yang memiliki berat molekul lebih kecil dengan titik didih lebih rendah (kurang dari 525 °C).

Vacuum residue merupakan senyawa hidrokarbon kompleks, azeotrop dan dalam keadaan transisi. *Vacuum residue* bersifat basa dengan *carbon number* (CN) mencapai lebih dari 40 (Jechura, 2018). Selain bersifat asam dan nilai *carbon number* yang tinggi, *vacuum residue* memiliki komponen yang sulit dipisahkan, sehingga pada proses biasanya digunakan senyawa lain berupa pelarut gas CO₂ atau dengan menggunakan tekanan (MPa). Gas CO₂ berfungsi untuk memecah ikatan azeotrop dalam *vacuum residue*.

Abedini (2014) melaporkan bahwa proses *swelling* menggunakan injeksi gas CO₂ dapat meningkatkan volume produk dari proses minyak mentah. Namun, penelitian ini menggunakan temperatur cukup rendah yaitu 21–40 °C. Berdasarkan masalah yang ditemukan dalam penelitian sebelumnya pada temperatur rendah (21–40°C), reaksi memerlukan waktu yang lama, metode yang rumit, dan tekanan terlalu tinggi (30 MPa).

Pada penelitian lain yang dilakukan oleh Norodin (2017), ditemukan bahwa proses *swelling* pada titik superkritis CO₂ dapat mengurangi ukuran partikel minyak atsiri. Proses ini memberikan informasi yang menarik, tetapi berbanding terbalik dengan teori litetaratur yang digunakan peneliti sebelumnya, karena penggunaan temperatur rendah dan tekanan tinggi (30 MPa). Kombinasi antara temperatur dan tekanan berperan penting dalam penentuan proses yang sesuai untuk meningkatkan kualitas *vacuum residue*.

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan *vacuum residue* dengan densitas dan energi ikatan viskositas yang rendah pada kondisi operasi proses pirolisis yang optimum (temperatur, tekanan dan waktu reaksi). Dari tujuan tersebut dapat diketahui pengaruh *swelling* dengan injeksi gas CO₂ terhadap penurunan energi ikatan dalam bentuk fase *vacuum residue* yang dihasilkan.

Tabel 1. Karakteristik *vacuum residue*

Uji	Unit	Metode uji	Typical specification
<i>Specific gravity</i> 60/60°F		ASTM D-1298	Max 0.98
<i>Conradson carbon residue</i>	% wt	ASTM D-189	Max 12.5
<i>Vanadium</i> (V)	ppm	AAS	Max 2.0
<i>Sodium</i> (Na)	ppm	AAS	Max 90.0
<i>Pour point</i>	°F	ASTM D-97	Max 120
<i>Sulphur content</i>	% wt	ASTM D-4294	Max 0.35
<i>Water content</i>	% vol	ASTM D-95	Max 0.5
<i>Flash point</i> PMCC	°F	ASTM D-93	Min 190
<i>Kinematic viscosity</i> at 170°F	cSt	ASTM D-445	Max 360.0
<i>Paraffin</i>	% wt		12.00
<i>Naphtalene</i>	% wt		4.50
<i>Aromatic</i>	% wt		26.00
<i>Asphaltene</i>	% wt		57.50

Sumber: PT. Pertamina RU III, Sei Gerong, Plaju Palembang

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan Penelitian

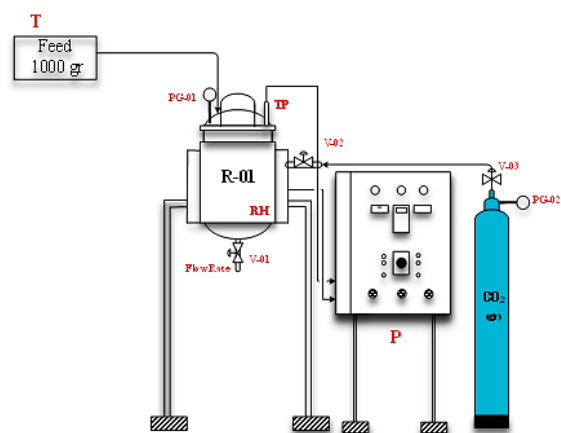
Vacuum residue sebagai bahan baku dalam penelitian ini diperoleh dari PT. Pertamina Unit III, Sungai Gerong Plaju Palembang, Sumatera Selatan. Gas CO₂ yang digunakan tidak diperlakukan secara khusus dan diperoleh dari PT. Samator Gas Indonesia, Tanjung Api-Api, Talang Kelapa Banyuasin, Sumatra Selatan. Karakteristik *vacuum residue* tersaji pada Tabel 1.

2.2 Cara Penelitian

Seribu gram *vacuum residue* dimasukkan ke dalam reaktor *batch* dengan temperatur 60, 70, 80, 90 dan 100 °C, kemudian proses *swelling* diberikan dalam bentuk injeksi gas CO₂ dengan variasi tekanan 0 hingga 5 MPa, dan variasi waktu reaksi 10 hingga 30 menit. Selama proses tersebut, melemahnya energi ikatan hidrokarbon *vacuum residue* diamati dan dianalisis dengan densitas *vacuum residue* (densitas, g/cm³) dan resistensi mengalir *vacuum residue* dalam pipa laju aliran (viskositas, cSt).

Melemahnya ikatan yang terjadi dalam *vacuum residue* adalah hasil dari proses *swelling* dengan sifat asam superkritis gas CO₂, sehingga memecah beban kerja yang melemahkan ikatan struktur molekul *vacuum residue* dalam proses

perengkahan termal dan katalitik. Tahapan proses penelitian *swelling* tersaji pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema peralatan proses *swelling*

Informasi dari Gambar 2 adalah sebagai berikut.

- BH : Pemanas
- CO₂ : Tabung gas CO₂(g)
- PG (01-02) : *Pressure gauge*
- P : Panel kontrol
- TP : Termokopel
- T : Penyimpan bahan baku
- R(01) : *Reactor batch* untuk *Proses Swelling*
- V(01-03) : *Valve*

2.3 Perhitungan penurunan energi ikatan (ΔG) hasil proses *swelling*

Pada reaktor *batch*, penurunan energi ikatan (ΔG) dapat diperoleh dari penjabaran persamaan densitas, viskositas yang terdiri *dynamic* dan *kinematic* (Stratiev, 2015), dan korelasi

persamaan *chemical potential* (Sorensen, 2013) terhadap energi ikatan (ΔG) (Alam, 2019). Persamaan viskositas kinematic dan persamaan untuk menghitung penurunan energi ikatan (ΔG) ditunjukkan pada Persamaan (1) dan (2).

$$v = \eta / \rho \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{\eta V}{h NA} \right) = \Delta G \quad (2)$$

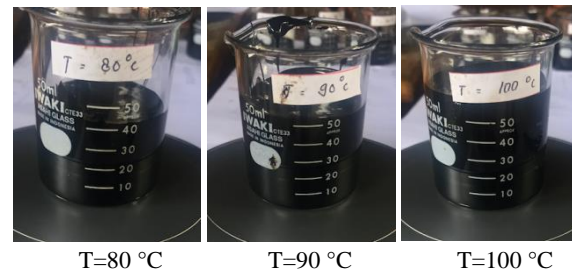
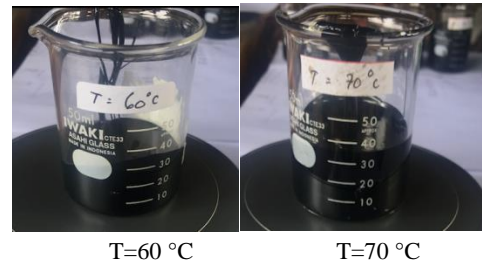
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh *swelling* injeksi gas CO₂ terhadap penurunan energi ikatan (ΔG)

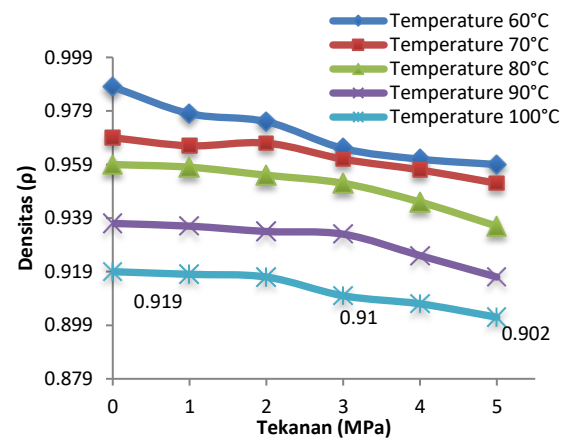
Eksperimen dilakukan pada variasi temperatur (60, 70, 80, 90 dan 100 °C), variasi tekanan (0, 1, 2, 3, 4 dan 5 MPa), dan variasi waktu reaksi (10, 15, 20, 25 dan 30 menit). Pada eksperimen awal dalam menentukan densitas digunakan variabel bebas yaitu variasi temperatur (60–100 °C), variasi tekanan (1–5 MPa) dengan waktu reaksi konstan selama 15 menit. Viskositas diperoleh dari eksperimen sebelumnya dengan mengetahui temperatur dan tekanan yang berpengaruh optimal dalam menentukan densitas. Temperatur yang berpengaruh optimal adalah 100 °C, tekanan optimum 5 MPa dan waktu reaksi yang divariasikan 10–30 menit. Setelah diketahui nilai densitas, *dynamic viscosity* dan *kinematic viscosity*, pada temperatur, tekanan dan waktu reaksi yang berpengaruh, tahap selanjutnya adalah menentukan penurunan energi ikatan (ΔG), dengan merujuk data densitas dan viskositas sebelumnya. Gambar 3 menunjukkan *vacuum residue* hasil *swelling* pada berbagai perlakuan suhu.

Gambar 4 menerangkan pengaruh temperatur dan beberapa tekanan pada setiap nilai massa jenis yang diberikan. Dengan meningkatnya temperatur dan tekanan maka semakin menurun pula massa jenis atau densitas *vacuum residue*. Penurunan densitas pada *vacuum residue* disebabkan oleh adanya sifat superkritik yang bersifat asam pada pelarut CO₂, sehingga mempengaruhi pelemahan dan pemutusan struktur senyawa kompleks pada molekul *vacuum residue* yang bersifat basa. Pada temperatur

optimum 100 °C dan tekanan 5 MPa dihasilkan densitas di antara 0,919 – 0,902 g/cm³.

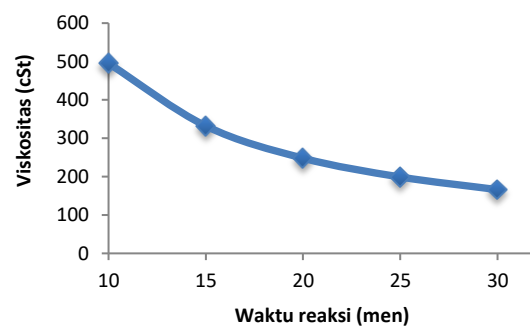


Gambar 3. *Vacuum residue* hasil *swelling*



Gambar 4. Pengaruh temperatur dan tekanan terhadap densitas *vacuum residue*

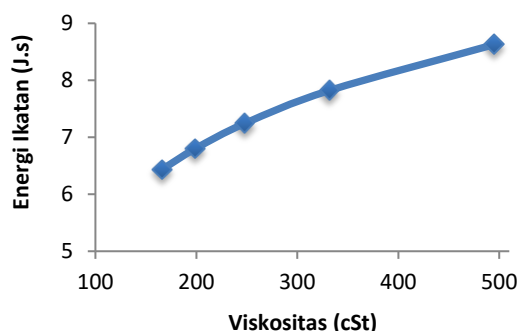
Nilai *kinematic viscosity* diperoleh dari beberapa rangkaian eksperimen dan evaluasi menggunakan Persamaan (1) dan (2). Hasil ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh waktu reaksi terhadap viskositas

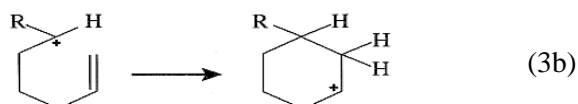
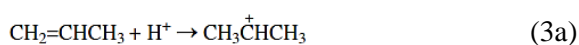
Pada waktu reaksi 10 hingga 30 menit didapatkan penurunan viskositas (ν) dari 495 cSt menjadi 166 cSt, karena pengaruh temperatur, tekanan, waktu reaksi dan sifat superkritis dari pelarut gas CO₂ yang dimiliki.

Hasil perhitungan energi ikat ditunjukkan pada Gambar 6. Hasil yang diperoleh pada temperatur konstan (100 °C), tekanan konstan (5 MPa) dan variasi waktu reaksi didapatkan penurunan densitas (0,919–0,902 g/cm³), penurunan viskositas (495–166 cSt), dan penurunan energi ikatan (ΔG) yaitu (8,627 – 6,436 J.s). Pengaruh proses *swelling* yang diberikan dengan sifat gas CO₂ yaitu sifat superkritis yang dimiliki dan juga variabel bebas yang berkontribusi pada pelemahan pada densitas, viskositas dan juga energi ikatan.



Gambar 6. Nilai energi ikatan (ΔG) sebagai fungsi viskositas

Struktur aromatik dalam ikatan rangkap berupa molekul benzena pada senyawa *asphaltene vacuum residue* menyebabkan ikatan ini kaya akan elektron dan bersifat basa yang sulit diputuskan dan dilemahkan. Untuk itu pada proses *swelling* dengan injeksi gas CO₂ yang bersifat asam (H⁺) dan superkritis yang dimiliki menyerang ikatan kovalen rangkap ganda, selanjutnya densitas mengalami penurunan (η : 450–150 cP), viskositas (ν : 495–166 cSt) dan penurunan energi ikatan (ΔG : 8.627–6.436 cSt). Mekanisme reaksi karbonium/karbokation ditunjukkan pada Persamaan (3a) dan (3b).



Mekanisme reaksi pada Persamaan 3(a) menunjukkan bahwa struktur rantai terbuka senyawa parafin dengan ikatan rangkap pada *vacuum residue* yang kaya akan elektron, sehingga *vacuum residue* selaku akseptor mendapatkan serangan elektrofilik berupa donor (H⁺) dari pelarut yang bersifat asam pada CO₂, serta adanya perbedaan densitas elektron antara CO₂ dan *vacuum residue*. Demikian juga pada struktur siklik aromatik senyawa benzena (Persamaan 3b). *Chemical potential* merupakan energi yang terkandung dalam suatu ikatan kimia, yang mencakup entalpi (H) dan juga entropi (S) (Sorensen, 2013). *Vacuum residue* adalah senyawa kompleks dipastikan memiliki energi internal berupa entalpi (H) yang besar, sehingga sangat sulit diketahui nilai (H) dan (S)-nya.

4. Kesimpulan

Penurunan energi ikatan berupa densitas dan viskositas *vacuum residue* yang terjadi pada penelitian dikarenakan adanya superkritis (Sc-CO₂) dari gas CO₂ yang bersifat asam. Pada proses *swelling* injeksi gas CO₂ memutuskan dan melemahkan ikatan kovalen pada struktur molekul benzena *vacuum residue* yang bersifat basa. Gas CO₂ merupakan gas asam dengan temperatur dan tekanan di atas titik kritis (304,1 K), (7,38 MPa/72,8 atm) dengan titik kritis H₂O (647,3 K), (22,12 MPa/218,3 atm) sehingga dapat menurunkan energi ikatan senyawa hidrokarbon serta memutuskan dan melemahkan orbital molekul *vacuum residue*. *Kinematic viscosity* menurun dari keadaan semula (951 hingga mencapai 3,67 cSt), kemudian dalam proses *swelling* dengan sifat superkritis gas CO₂ menjadi (495-166 cSt). Penurunan energi ikatan (ΔG) yang terdiri dari energi, entalpi dan entropi berkurang karena sifat superkritis gas CO₂ dengan penurunan energi dari (8,627 J.s) menjadi (6,436 J.s).

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Samator Gas Indonesia untuk mendukung penelitian ini dan juga untuk Program Pascasarjana, Jurusan Magister Teknik Kimia,

Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Palembang, Sumatera Selatan, untuk semua dukungan selama penelitian ini hingga dapat terlaksana dan terselesaikan.

Daftar Notasi

ρ = massa jenis (g/cm^3)
 η = *Dynamic viscosity* (cP),
 ν = *Kinematic viscosity* (cSt),
 h = Konstanta Planck (6.625×10^{-34}),
 N_A = Bilangan Avogadro (6.02×10^{23}),
 ΔH = Entalpi, J/mol
 ΔS = Entropi, J/mol/K
 ΔG = Energi, J/mol
 R = Tetapan Gas (0.082 L atm/mol/K),
 μ = *Chemical potential*

Daftar Pustaka

- Abedini, A., Mosavat, N., Torabi, F., 2014, Determination of minimum miscibility pressure of crude oil – CO₂ system by oil swelling/extraction test, *Energy Technol.*, 2, 431 – 439.
- Alam, Md. S., Ashokkumar, A. B., Siddiq, M., 2019, The density, dynamic viscosity and kinematic viscosity of protic and aprotic polar solvent (pure and mixed) systems: An experimental and theoretical insight of thermophysical properties, *J. Mol. Liq.*, 18, 322 - 350.
- Jechura, J, 2018, Refinery Feedstocks & Products Properties & Specification. https://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/02_Feedstocks_&_Products.pdf
- Huy, N. C., Shin, W. E., 2015, Hierarchical macro–mesoporous Al₂O₃-supported NiK catalyst for steam catalytic cracking of vacuum residue, *Fuel*, 169, 1 – 6
- Noroodin, NSM., Salleh, LM., Hartati, M, NM., 2017, Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of essential oil from *Swietenia mahagoni* seeds, *Materials Science of Engineering*, 162, 1757 – 899X.
- Sorensen, M, A., 2013, Chemical Potential and Gibbs Distribution. <https://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/FYS2160/h13/book/thermal-lecture-07.pdf>
- Sotelo, D., Contreras, F. A., Sotelo, C., Jimenez, G., Canales. C. L., 2017, Design and implementation of a control structures for quality products in crude oil atmospheric distillation column, *ISA Transaction*, 17, 10 - 16
- Stratiev, D., Nedelchev, A., Shishkova, I., Ivanov, A., Sharafutdinov, I., Nikolova, R., Mitkova, M., Yordanov, D., Rudnev, N., Belchev, Z., Atanassova, V., Atanassov, K., 2015, Dependence of visbroken residue viscosity and vacuum residue conversion in a commercial visbreaker unit on feedstock quality, *Fuel Process. Technol.*, 138, 595 - 604.