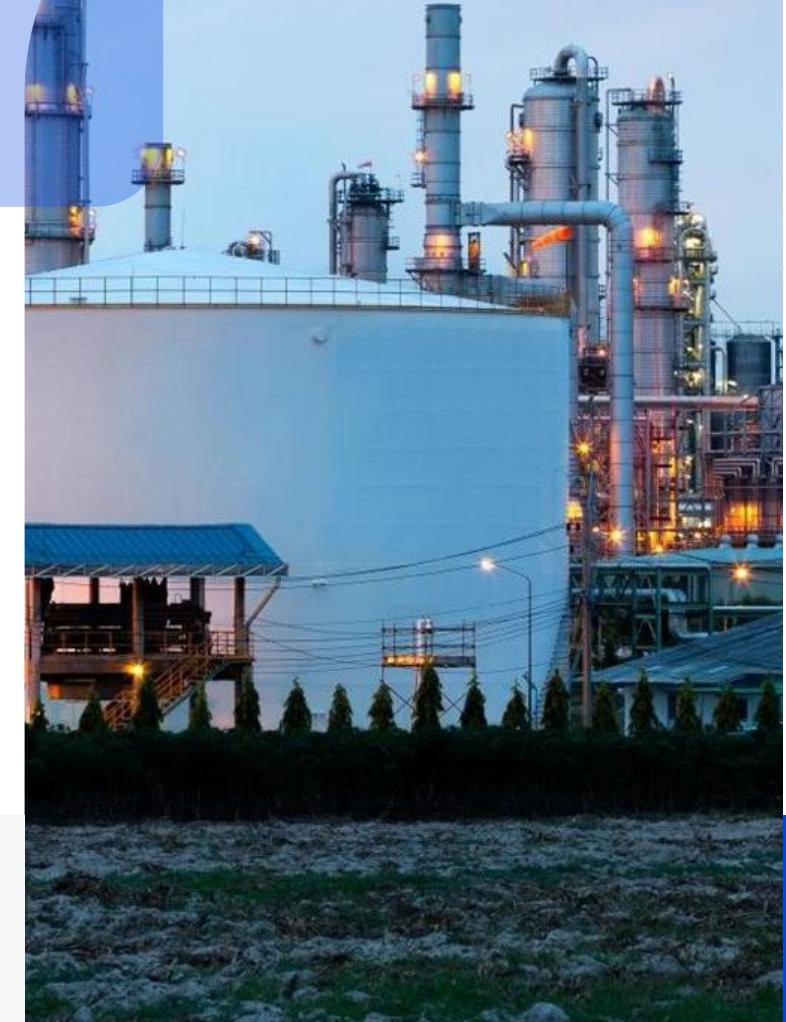


ALKYLASI

Teknologi Minyak Bumi dan Gas Alam



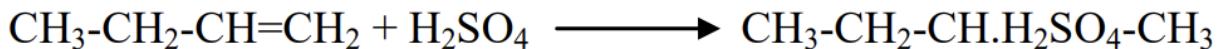
Pengantar Alkylasi

- Alyklasi adalah pemasukan gugus alkyl radikal kedalam suatu molekul. Dalam petroleum industri adalah proses penambahan olefin sebagai gugus alkyl dalam iso butane.
- Hasil Alkylasi dari olefin dalam iso butane disebut alkylat yaitu campuran isomer senyawa octane
- Alkylate mempunyai angka oktan 90 – 95, dipakai sebagai component utama dalam avigas untuk reciprocating engine.
- Proses alkylasi dan produk alkylat pada puncaknya pada perang dunia ke II dan mulai berkurang pada tahun 1950 an dimana mesin jet dan turbo propeler berkembang pesat dalam penerbangan. Tetapi proses ini berkembang kembali pada tahun 1970 an yang ditunjukkan untuk menghasilkan alkylat sebagai mogas component berhubung meningkatnya senyawa aromatic sebagai bahan baku petrokimia dan berhubungan dengan adanya undang-undang anti polusi

Feedstock Alkylasi

- Pada unit alkylasi kilang minyak, feed stock utama terdiri dari **isoparafin C₄**, khususnya **isobutana**, serta **olefin C₄** yang berasal dari unit FCC atau coking. Olefin tersebut umumnya berupa campuran **isobutilena, 1-butena, dan 2-butena (cis dan trans)**. Selain komponen utama tersebut, feed juga dapat mengandung **n-butana**, serta sejumlah kecil **komponen C₃** seperti **propana dan propilena**
- Dalam kondisi operasi normal, olefin C₄ akan bereaksi dengan isobutana di hadapan **katalis asam kuat** (asam sulfat atau asam fluorida). Reaksi berlangsung melalui mekanisme **karbokation**, di mana olefin terlebih dahulu terprotonasi oleh katalis asam, membentuk ion karbonium yang sangat reaktif. Ion ini kemudian bereaksi dengan isobutana melalui reaksi alkilasi untuk membentuk **parafin bercabang (branched paraffins)** dengan jumlah atom karbon lebih besar.
- Seluruh isomer butilena bersifat reaktif dan berkontribusi terhadap pembentukan alkylat. Produk utama alkylat didominasi oleh **isoparafin C₈**, terutama: **2,2,4-trimetilpentana (isooktana), 2,2,3-trimetilpentana, 2,3,4-trimetilpentana**
- Komponen C₈ ini menyusun sekitar **85–90% fraksi alkylat**, dan memiliki **Research Octane Number (RON)** tinggi, menjadikannya sangat bernilai sebagai blending component bensin.
- Sisa produk, sekitar **10–15%**, terdiri dari **isoparafin C₅–C₇** seperti isopentana, berbagai isomer heksana dan heptana, serta sejumlah kecil **hidrokarbon C₉+** yang terbentuk akibat reaksi samping seperti **polimerisasi olefin** dan **reaksi cracking terbatas**.
- Secara operasional, rasio **isobutana terhadap olefin** dijaga cukup tinggi untuk meminimalkan reaksi samping dan meningkatkan selektivitas terhadap pembentukan isoparafin C₈. Kondisi temperatur yang rendah dan waktu tinggal singkat juga berperan penting dalam mengontrol distribusi produk dan menjaga stabilitas katalis.

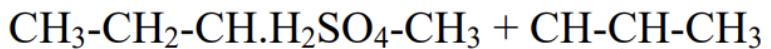
Reaksi Alkylasi



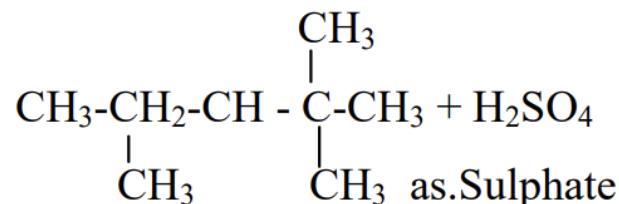
Butena I

as. Sulphate

Butil Sulphate



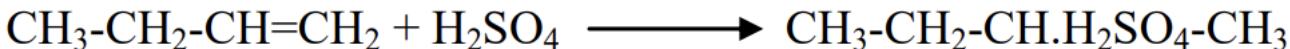
Butil Sulphate



as. Sulphate

2,2,4 trimethyl Pentane

ON = 100

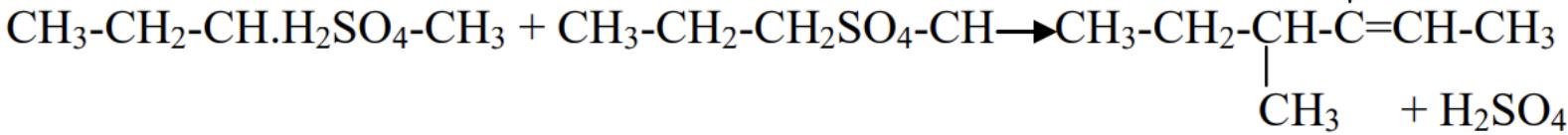


Butena I

as. Sulphate

Butil Sulphate

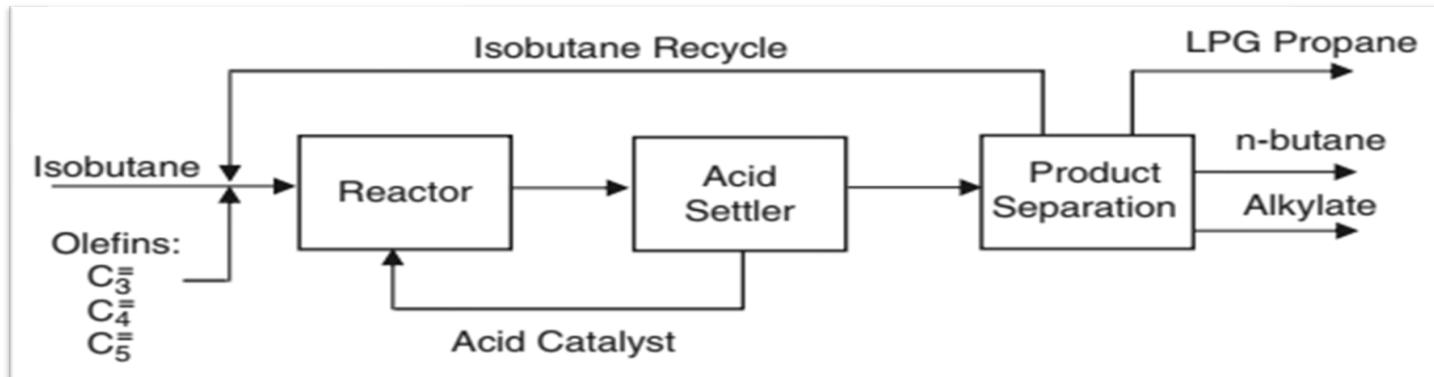
CH_3



3,4 dimetil Hexane

Alkylation Processes

- Tanpa katalis, reaksi alkilasi antara isobutana dan olefin harus dilakukan pada kondisi ekstrem seperti $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $P = 200\text{--}400 \text{ bar}$
- Kehadiran katalis asam, suhu reaksi akan lebih rendah dari $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan akan lebih rendah dari 30 bar



Macam-Macam Alkylasi

Alkylasi Thermis

Saat ini tidak banyak, alasannya kondisi operasinya pada tekanan tinggi 200 sampai dengan 300 kg/cm². Sebagai umpan adalah etilen yang baik untuk penambahan gugus alkyl, shg menimbulkan kesulitan karena produksi terbatas dibanding propeline (butilen). Sedangkan permintaan akan etilen untuk feed industri kimia sangat besar.

Alkylasi Katalis

Proses ini dilakukan pada tekanan 2 sampai dengan 7 kg/cm² dengan temperatur 0 sampai dengan 10 C. Alkylasi ini ada dua macam alkylasi katalis yang terpenting :

- a.HF Alkylasi.
- b.H₂SO₄ Alkylasi

Sebagai reaksi alkylasi ada bermacam-macam olefine yang dapat dipakai untuk menambah gugus alkyl pada iso butane antara lain : - Propilen - Butilen– Pentilen

Tapi umumnya butiline yang dipakai untuk alkylasi iso butiline karena hasil alkylasi mempunyai ON yang tertinggi

Perbedaan Proses Alkylasi

Parameter	Alkylasi H_2SO_4	Alkylasi HF
Jenis katalis	Asam sulfat cair	Asam fluorida cair
Konsentrasi katalis	88–96 wt%	± 85–90 wt%
Temperatur operasi	5 – 10 °C	25 – 40 °C
Rasio $i\text{-}C_4$ /olefin	Tinggi (8–12)	Lebih rendah (5–8)
Konsumsi katalis	Tinggi	Lebih rendah
Angka oktan alkylat	RON: ~ 94–98 MON: ~ 92–96	RON: ~ 95–99 MON: ~ 93–97
Keselamatan	Lebih aman	Risiko tinggi (HF sangat toksik)

RON adalah angka oktan yang menunjukkan kemampuan bensin menahan knocking (ngelitik) pada kondisi mesin ringan–sedang.

MON adalah angka oktan yang menunjukkan ketahanan bensin terhadap knocking (ngelitik) pada kondisi mesin berat.

Sulphuric Acid Alkylation Process

Licensed by Exxon

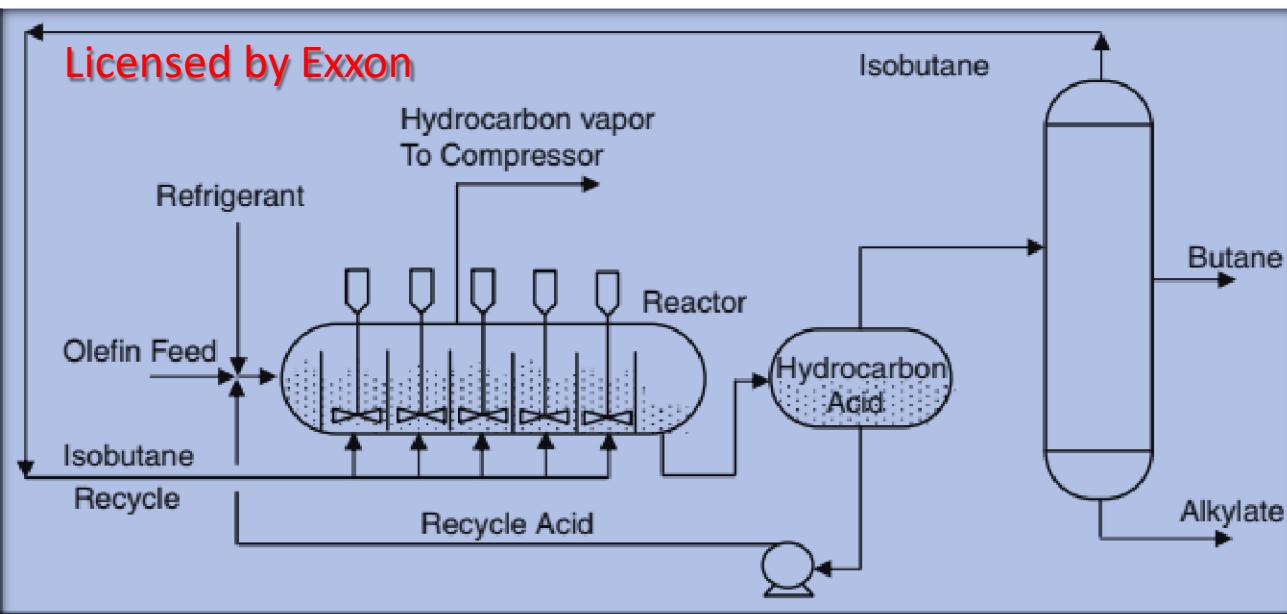


Figure 10.3 Auto-refrigerated sulphuric acid alkylation process

Pada proses auto-refrigeration, penguapan isobutana ($i\text{-C}_4$) dan butena (C_4) secara alami menyerap panas, sehingga mendinginkan campuran reaksi (emulsi) di dalam reaktor tanpa pendingin eksternal.

Pada effluent refrigeration process, pendinginan reaktor tidak terjadi secara alami, melainkan dilakukan oleh unit refrigerasi eksternal yang mendinginkan aliran keluar reaktor (effluent), lalu fluida dingin tersebut digunakan untuk menyerap panas dari reaktor

Licensed by Stratford

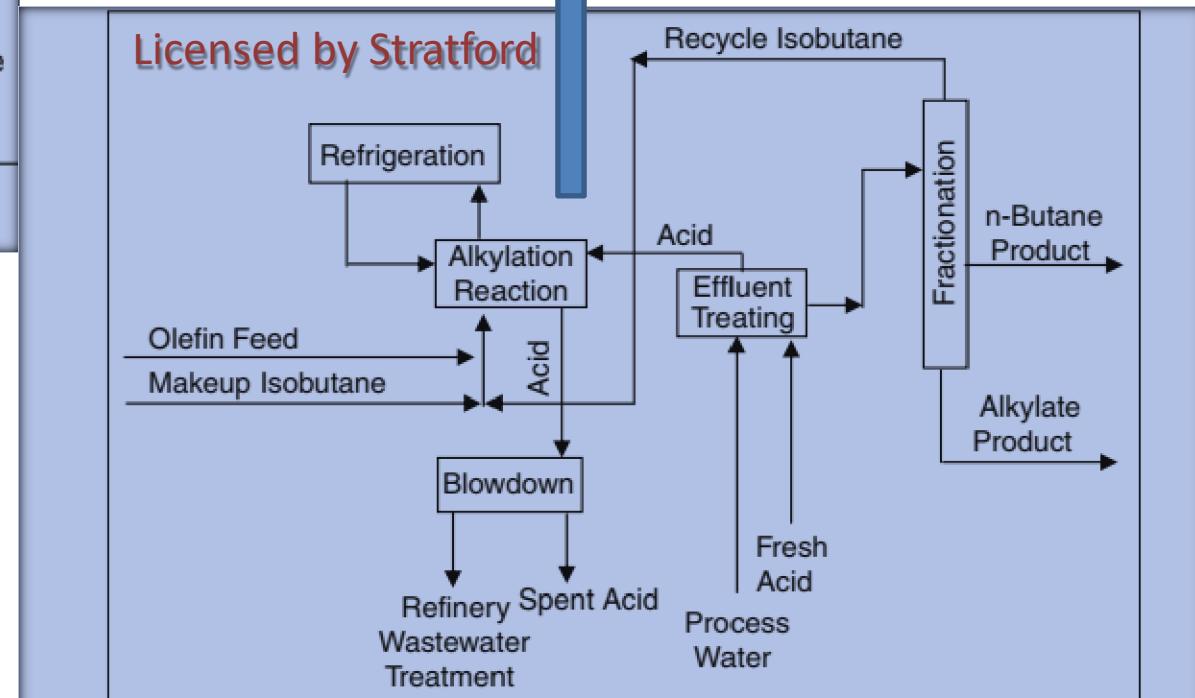
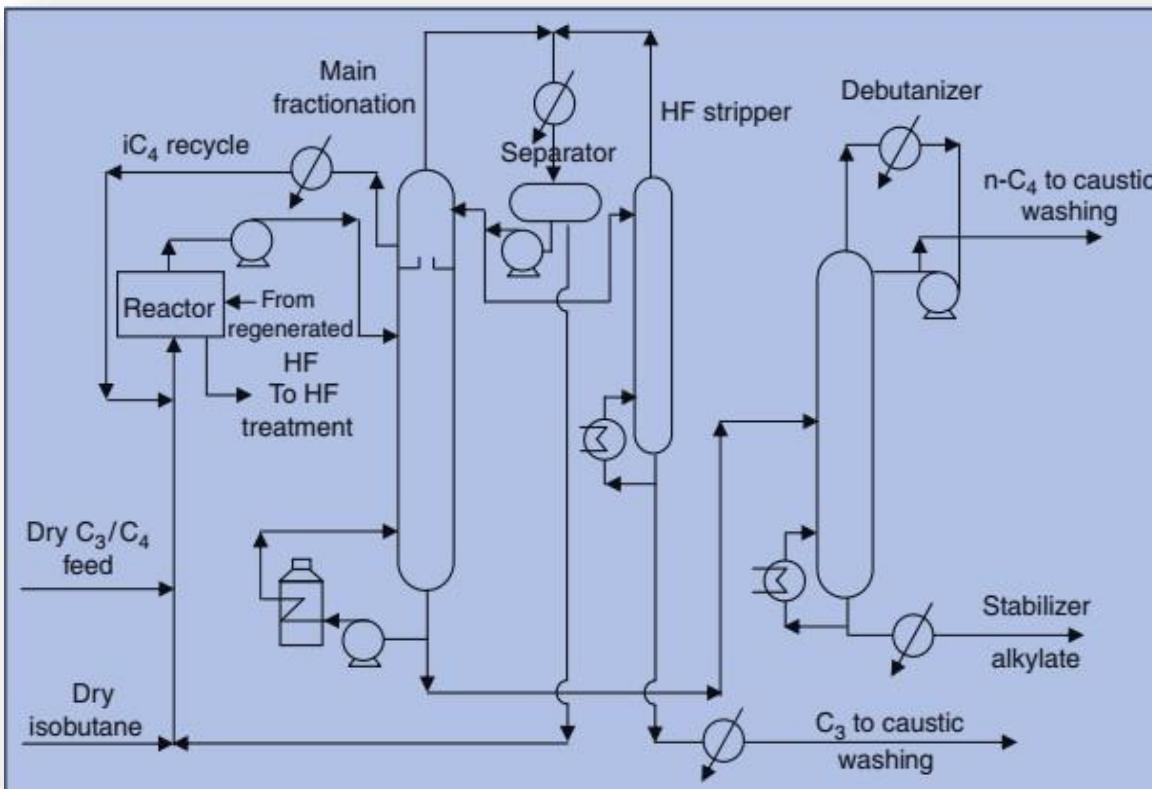


Figure 10.4 Block diagram for Stratco effluent refrigerated sulphuric acid alkylation unit

Hydrofluoric Acid Alkylation



- Emulsi terbentuk dengan **menyemprotkan umpan hidrokarbon** ke dalam **fase HF cair yang bersifat kontinu**, menggunakan **nozzle** yang terpasang di **bagian bawah reaktor tubular**. Penyemprotan ini menyebabkan hidrokarbon terdispersi halus di dalam HF sehingga reaksi dapat berlangsung efektif.
- Reaksi alkilasi dijalankan pada **suhu sekitar 30 °C** dan campuran reaksi (emulsi) berada di dalam reaktor hanya selama **20–40 detik**, karena reaksi berlangsung **sangat cepat** dan suhu harus dijaga agar kualitas produk tetap tinggi

Solid Catalyst Alkylation

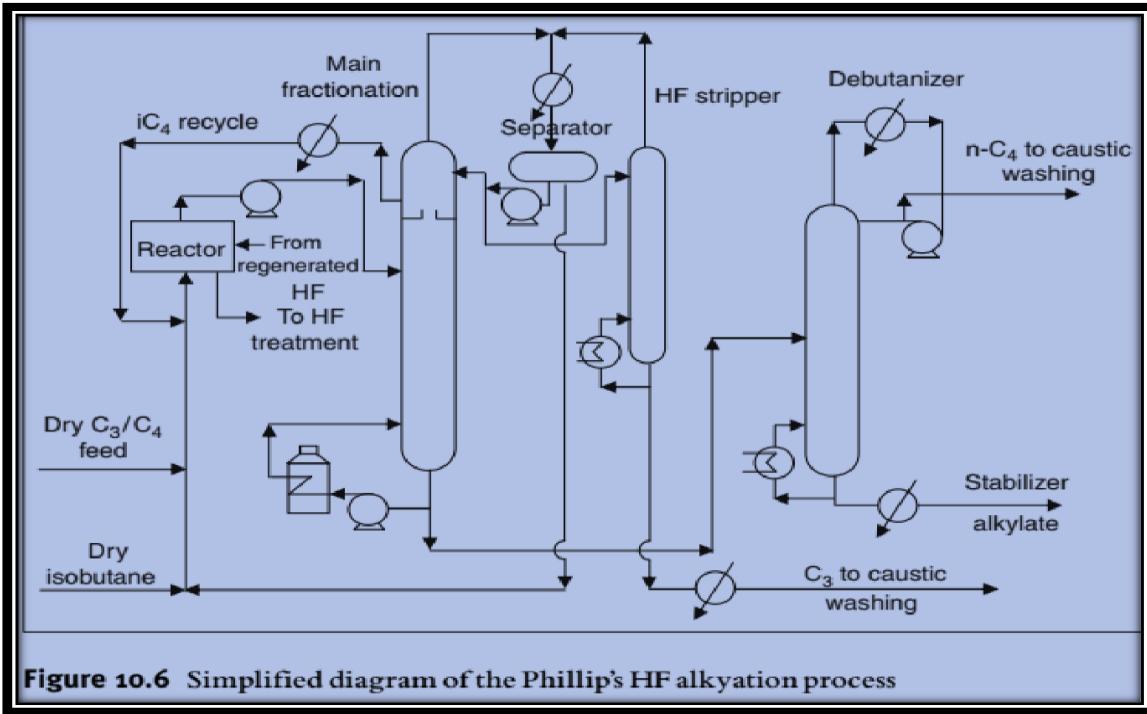


Figure 10.6 Simplified diagram of the Phillip's HF alkylation process

Table 10.2 Solid acid alkylation processes

Process	Reaction temperature (°C)	iC ₄ /olefin	Catalyst
UOP alkylene	10–40	6–15	HAL-100
Lurgi Eurofuel	50–100	6–12	Faujasite-derived
Haldor Topsoes FBA	0–20		CF ₃ SO ₃ H/SiO ₂
ABB Lummus AlkyClean	50–90	8–15	Zeolite-derived (SAC)

Solid Catalyst Alkylation (SCA) adalah proses alkilasi olefin (C₃–C₄) dengan isobutana menggunakan katalis padat (biasanya zeolit) untuk menghasilkan alkylate berkualitas tinggi tanpa menggunakan HF atau H₂SO₄ sebagai katalis cair

Katalis

- **Jenis:** Zeolit (aluminosilikat berpori)
- **Fungsi utama:**
 - Memberikan **situs asam kuat** untuk mengaktifkan reaksi alkilasi
 - Menentukan **selektivitas** → lebih banyak alkylate bercabang
- **Keunggulan:**
 - Tidak korosif (lebih aman dari HF/H₂SO₄)
 - Tidak volatil → risiko uap beracun minimal
 - Dapat diregenerasi in-situ

AlkyClean Process

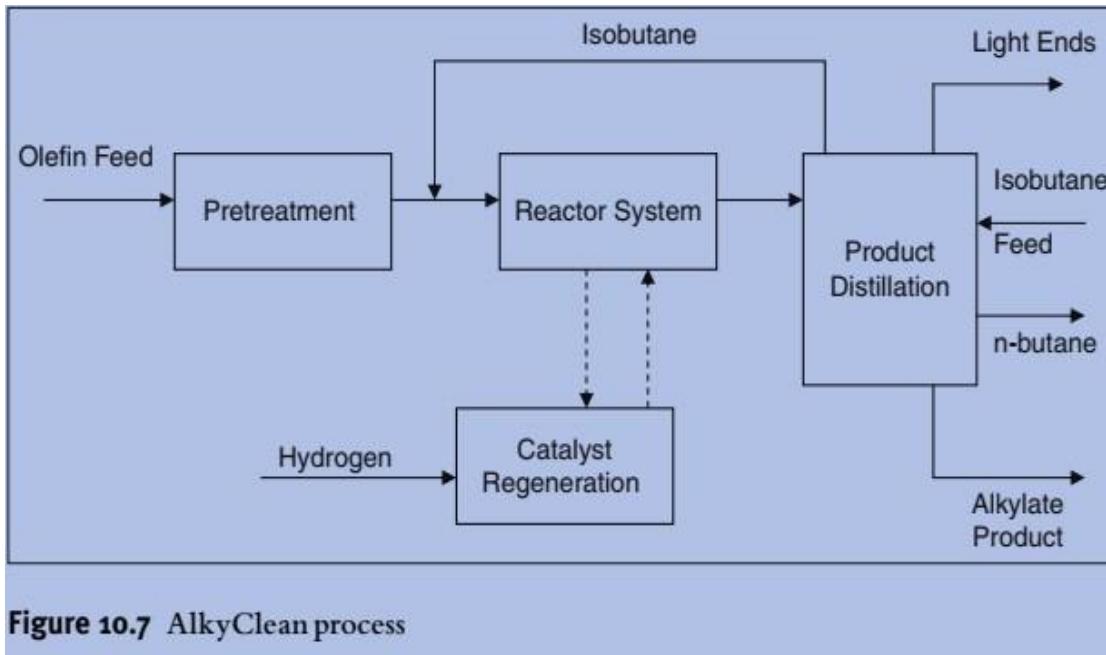


Figure 10.7 AlkyClean process

Proses alkilasi ini menggunakan **katalis zeolit** dan **desain reaktor baru**, sehingga dapat menghasilkan **alkylate berkualitas tinggi** dengan efisiensi dan keamanan yang lebih baik dibandingkan metode tradisional (HF atau H_2SO_4).

- Sebelum masuk ke reaktor alkilasi, **umpan olefin dipanaskan** dan dicampur dengan **isobutana yang didaur ulang**. Tujuannya adalah **menjaga rasio i-C₄/olefin tinggi**, sehingga reaksi alkilasi lebih selektif dan efisien
- Reaktor alkilasi dijalankan **dalam kondisi fase cair** pada suhu **50–90 °C**, sehingga **olefin dan isobutana tetap dalam bentuk cair** dan reaksi alkilasi berlangsung **efisien, selektif, dan terkontrol**
- Beberapa reaktor digunakan agar **sistem tetap beroperasi kontinu** sambil **meregenerasi katalis**. Artinya, ketika satu reaktor sedang menjalani regenerasi, reaktor lain tetap aktif menghasilkan alkylate
- Saat **katalis diregenerasi**, aliran **olefin dihentikan** agar tidak terjadi reaksi alkilasi. **Hidrogen ditambahkan** untuk membantu membersihkan katalis dari coke dan senyawa berat, tetapi kondisi **fase cair tetap dipertahankan** agar katalis tidak rusak dan sistem tetap stabil.

Kinetics and Thermodynamics of Alkylation

Pertimbangkan reaksi fase cair sederhana antara isobutena (A) dan isobutana (B) yang menghasilkan isooctana (A1).



$$K_{\text{xeq}} = \frac{x_{A1}}{(x_A)(x_B)} = \frac{\gamma(1 + \delta - \gamma)}{(1 - \gamma)(\delta - \gamma)} \quad K_p = K_{\text{xeq}} K_p^{\circ} \quad K_p^{\circ} = \frac{P_{A1}^{\circ}}{P_A^{\circ} P_B^{\circ}}$$

Table 10.3 Equilibrium constant K_p for alkylation reactions at 1 bar in ideal gas phase (Zhorov, 1987)

Reaction	K_p (MPa ⁻¹)					Equations
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
Ethylene + isobutane \leftrightarrow 2,3-dimethylpentane	7.7×10^9	5.4×10^5	170.0	39	0.4	(10.8)
Propene + isobutane \leftrightarrow 2,3-dimethylpentane	1.3×10^8	2.6×10^5	168.0	6.0	0.1	(10.9)
<i>n</i> -Butene + isobutane \leftrightarrow 2,2,4-trimethylpentane	21.7×10^6	2.82×10^3	14.0	0.40	5.2×10^{-3}	(10.10)
1-Pentene + isobutane \leftrightarrow 2,2,5-trimethylhexane	55.5×10^6	2.9×10^4	85.0	2.0	1.7×10^{-2}	(10.11)
Isobutene + isobutane \leftrightarrow 2,2,4-trimethylpentane	0.11×10^6	76.0	1.0	0.06	1.7×10^{-3}	(10.12)
<i>cis</i> -2-Butene + isobutane \leftrightarrow 2,2,4-trimethylpentane	2.4×10^6	662.0	4.0	0.2	4.5×10^{-3}	(10.13)
<i>trans</i> -2-Butene + isobutane \leftrightarrow 2,2,4-trimethylpentane	0.77×10^6	303.0	3.0	0.1	3.0×10^{-3}	(10.14)
2-Methyl-2-butene + isobutane \leftrightarrow 2,2,5-trimethylhexane	0.23×10^6	105.0	1.0	0.06	1.9×10^{-3}	(10.15)

Effect of Operating Conditions

Kondisi proses yang mempengaruhi kualitas produk alkylate dan laju konsumsi asam:

- Olefin Type 
- Isobutane Concentration

- Perbandingan iC₄/olefin C₄ dalam operasi dijaga antara 5:1 dan 15:1 sebagai perbandingan isobutana eksternal terhadap olefin (I/O).
- Di dalam reaktor dengan sirkulasi tinggi, perbandingan ini menjadi 100–1000:1.

- Acid Strength

- Pada konsentrasi asam yang lebih rendah, polimerisasi terjadi dan kondisi “runaway” berlaku.
- Untuk memberikan margin keamanan yang cukup, konsentrasi asam dijaga sekitar 90% berat.

- Degree of Agitation

- Space Velocity

- Reaction Temperature → low temperature

Table 10.4 Effect of type of olefin on alkylate octane number

Types of Olefin	RON		MON	
	HF	H ₂ SO ₄	HF	H ₂ SO ₄
Propylene	91–93	91–92	89–91	90–92
Butene-1	90–91	97–98	88–89	93–94
Butene-2	96–97	97–98	92–93	93–94
Isobutene	94–95	90–91	91–92	88–89
Amylene	90–92	91–92	88–89	89–91

$$(SV)_o = \frac{\text{Olefin volumetric rate (bbl/h)}}{\text{Acid volume in contactor (bbl)}}$$

SV meningkat, RON cenderung menurun sementara konsumsi asam cenderung meningkat. Waktu tinggal H₂SO₄ biasanya berkisar antara 5 hingga 40 menit, dan untuk HF, berkisar antara 5 hingga 25 menit.

$$\frac{R_{iC_8}}{R_{\text{heavy alkylate}}} = \frac{(\text{Const})[iC_4]_h N^{0.75} (1 - H_a)}{(SV)_o}$$

Material Balance of Alkylation

Table 10.5 Volume and mass factors for alkylation conversions

	$C_3^=$	$C_4^=$	$C_5^=$			
lb iC_4 consumed/lb olefin consumed	1.7132	1.1256	1.2025			
bbl iC_4 consumed/bbl olefin consumed	1.6	1.2	1.4			
Total volume of feed/total volume product	1.234	1.2	1.158			
Product composition %	vol%	wt%	vol%	wt%	vol%	wt%
C_3	14.15	10.71	—	—	—	—
nC_4	—	—	6.93	5.83	—	—
nC_5	3.40	3.14	3.71	3.33	21.80	19.74
Alkylate	75.66	78.34	82.36	83.06	70.23	71.81
Heavy alkylate	5.98	6.70	6.48	7.07	6.95	7.98
Tar	0.811	1.11	0.52	0.71	1.02	1.36

Performance Factor of Alkylation Process

Material Balance Calculations
Using Yield Factors

Example 1

Example E10.2

Find alkylate yield and MON for an alkylate unit having a C_4^- feed of 2000 BPD and an (I/O) ratio = 10. The acid make-up rate is 54,000 lb/day and the acid dilution ratio = 1.5. Assume volume shrinkage = 22% and an olefin residence time of 40 min. Find the reactor volume (ft^3).

Solution

$x_4 = 1.5$ = dilution ratio lb acid/lb alkylate

$$\begin{aligned}V_4 &= V_1(1.12 + 0.13167(I/O)_F - 0.0067(I/O)_F^2) \\&= 2000(1.12 + 0.13167(10) - 0.0067(100)) = 3533 \text{ BPD}\end{aligned}$$

Make-up iC_4 is:

$$V_5 = 1.22 V_4 - V_1$$

$$V_5 = 1.22(3533) - 2000 = 2310 \text{ BPD}$$

$$I/O = (V_2 + V_5)/V_1 = (V_2 + 2310)/2000 = 10$$

$$V_2 = 17,690 \text{ BPD}$$

$$\text{Acid strength} = x_2 = \frac{0.98m}{V_4x_4 + m} \times 100 = \frac{0.98(54,000)}{3533(1.5) + 54,000} \times 100 = 89.24$$

$$\begin{aligned}\text{MON} &= 86.35 + 1.098(I/O)_F - 0.038(I/O)_F^2 + 0.325(x_2 - 89) \\&= 86.35 + 1.098(10) - 0.038(100) + 0.325(89.24 - 89)\end{aligned}$$

$$\text{MON} = 93.6$$

The performance factor F is defined as:

$$F = -133 + 3(93.6) = 147.8$$

Residence time = 40 min. Therefore,

$$(SV)_o = \frac{60}{40} = 1.5 \text{ h}^{-1}$$

The reactor volume (V_R) can be calculated from the space velocity as:

$$(SV)_o = 1.5 \text{ h}^{-1} = \frac{2000 \text{ bbl/day}}{V_R} = \frac{2000 \text{ bbl/day} \times 1 \text{ day}/24 \text{ h}}{V_R} = \frac{2000}{24 V_R}$$

$$V_R = \frac{2000 \text{ bbl}}{1.5(24)} \times \frac{5.6 \text{ ft}^3}{1 \text{ bbl}} = 311 \text{ ft}^3 \text{ (note 1 bbl} = 5.6 \text{ ft}^3\text{)}$$

Example 2

Example E10.3

A feed stream composed of 3600 BPD isobutane and 4000 BPD butene is introduced into a sulphuric acid alkylation unit. Assuming that all isobutane is consumed in the reaction, calculate the effluent rates. The liquid densities (lb/h/BPD) of components involved in this example are given in [Table E10.3](#).

Solution

Solution:

Using the empirical factor for C_4^- listed in **Table 10.5** on volume basis,

Amount of C_4^- consumed = $3600/1.2 = 3000$ BPD (all iC_4 consumed)

Remaining $C_4^- = 4000 - 3000 = 1000$ BPD

Volume of products = volume of feed/1.2 = $(3600 + 3000)/1.2 = 5500$ BPD (volume basis)

If we use mass factors

iC_4 consumed = 3600 (BPD) $\times 8.22$ (lb/h BPD) = $29,592$ lb/h

C_4^- consumed = $29592/1.1256 = 26,290$ lb/h

C_4^- remaining = 4000 (BPD) $\times 8.78$ (lb/h BPD) - $26,290 = 8750$ lb/h

Table E10.3 Summary of component material balance

Feed	BPD	Lb/h	Density Lb/h/BPD
iC_4	3600	29,592	8.22
C_4^-	4000	35,040	8.76
Total	7600	64,632	
Products			
nC_4	381.2	3258.0	8.51
nC_5	204.0	1860.8	9.12
Alkylate	4529.8	46,415.6	10.25
Heavy alkylate	356.4	3950.9	11.09
Tar	28.6	396.7	13.87
Remaining C_4^-	1000	8750	
Total	6500	64,632	

Total feed consumed = $29,592 + 26,290 = 55,882$ lb/h (mass basis)

Total feed consumed = total weight of product

Using composition data of the products in Table 10.5 the effluent flow rates are calculated as shown in Table E10.3.



<https://www.youtube.com/watch?v=tIXvHjP4Aog>

TERIMA KASIH

FOR YOUR ATTENTION

December 2025

