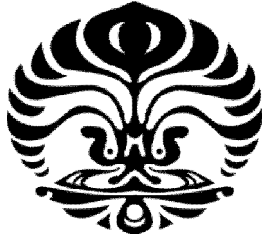


**FORMULASI DEMULSIFIER UNTUK MENGOPTIMALKAN
PROSES DEMULSIFIKASI *HEAVY CRUDE OIL* JATIBARANG**

SKRIPSI

**YOMI FERNANDO
0706263561**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



**FORMULASI DEMULSIFIER UNTUK MENGOPTIMALKAN
PROSES DEMULSIFIKASI *HEAVY CRUDE OIL* JATIBARANG**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**YOMI FERNANDO
0706263561**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Yomi Fernando

NPM : 0706263561

Tanda Tangan :



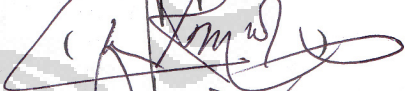


Tanggal : Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Yomi Fernando
NPM : 0706163275
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Formulasi Demulsifier Untuk Mengoptimalkan
Proses Demulsifikasi *Heavy Crude Oil* Jatibarang

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dra. Yusniati, M. si ()
Pembimbing II : Dra. Tresye Utari, M. Si ()
Penguji : Drs. Ismunaryo, M, M.Phil ()
Penguji : Ir. Widyastuti Samad, M.Si ()
Penguji : Prof. Dr. Soleh Kosela, M. Sc ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Januari 2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yomi Fernando
NPM : 0706263561
Program Studi : S1 Reguler Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Formulasi Demulsifier Untuk Mengoptimalkan Proses Demulsifikasi Heavy Crude Oil Jatibarang


beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 7 Januari 2012

Yang menyatakan



(Yomi Fernando)

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah Yang Maha Esa, hanya karena kasih dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Departemen Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Dr. Ridla Bakri, M.Phil selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang bisa menjadi pemimpin, orang tua sekaligus sahabat bagi saya di Departemen Kimia.
- (2) Dra. Yusniati M.si, selaku pembimbing I yang telah menyediakan waktu, tenaga, pikiran dan jiwa untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
- (3) Dra. Tresye Utari M.Si, selaku dosen pembimbing II yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
- (4) Dr. Endang Saepudin Ph.D selaku pembimbing akademis yang selalu memberikan banyak masukan dan bimbingan.
- (5) Emak, Bapak dan Keluarga yang selalu memberikan roh dan jiwa untuk menyelesaikan tugas ini.
- (6) Bapak Usman Lasibunga dan Ibu Sri Mujiati yang memberikan masukan, ilmu dan kesempatan untuk melakukan penelitian di Pertamina RnD Pulogadung.
- (7) Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang telah memberi bekal ilmu dan pemahaman yang sangat berguna bagi penulis.
- (8) Sahabat sekampung semimpi dan seperjuangan Andika Putra, Zeski Phagra dan Dika Alrahman yang sangat membantu selama penelitian ini.
- (9) Narimaningsih, Agus permana, Paulina tiffani, dita, Fety habsari, mega dwiariani, anggi dan togu yang sangat membantu dalam proses pelaksanaan penelitian ini di RnD Pertamina Pulogadung .

- (10) Echi, Sapi, Mita, Ikor, Hesti, Widya, Yuliga, Zetri, Rafi, Sabil, Tegar, Santi, Riri, Rosa, Putri dan teman-teman kimia yang sangat membantu secara teknis proses penelitian, yang senasib, sama-sama sial, sepejuangan, yang lebih beruntung dan yang hampir menyerah.
- (11) Terima kasih kepada printer Canon iP2770 punya Echi dan ASUS "Inspiring Innovation Persistent Perfection" berperan aktif dalam menyelesaikan penelitian ini.
- (12) Tyas, Mega, Evi, Ina dan teman-teman 2007 yang membantu dalam memberikan ide pada penelitian ini.
- (13) Rara, Ares dan Maris yang telah berjuang datang pagi untuk membantu presentasi seminar penelitian.
- (13) Teman-teman dari Asgard Tio, ketua Widi, Ibu dan Bapak Nyoto, Tri Mas Getir (Dipta, Lugie dan Ilham) yang sangat membantu pada proses perkuliahan dan proses kehidupan di Depok.
- (14) Pak Mardji, Pak Hadi, Pak Kiri, Pak Amin yang sangat membantu dalam proses penelitian dan birokrasi di Departemen Kimia.
- (15) Bapak Sutrisno "Babe" Perpustakaan, Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Tri, Mbak Emma, dan seluruh staf Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.

Akhir kata, saya berharap segala kebaikan dari semua pihak yang telah membantu dibalas oleh Allah SWT. Semoga skripsi ini dapat membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 7 Januari 2012

Penulis

ABSTRAK

Nama : Yomi Fernando
Program Studi : Kimia
Judul : Formulasi Demulsifier Untuk Mengoptimalkan Proses Demulsifikasi *Heavy Crude oil* Jatibarang

Pada penelitian ini diformulasikan demulsifier untuk destabilisasi emulsi *crude oil* Jatibarang, agar diperoleh nilai % *basic sediment and water* (%BS&W) kecil dari 0,5 %. Karakterisasi fisik (Densitas, *Spesific gravity*, API gravity, pour point, dan viskositas kinematik) menunjukkan bahwa *crude oil* Jatibarang adalah *heavy crude oil*. Karakterisasi kimia didapatkan *asphaltene content* adalah 10,263 % (w/w), nilai % BS&W 59,8 % dan emulsi yang sangat stabil dengan jenis emulsi air dalam minyak W/O. Seleksi demulsifier didapatkan 3 demulsifier terbaik yaitu, EO PO kopolimer blok RSN 15,5, triol Polyeter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dan tetrol polyether EO PO kopolimer blok RSN 11. Campuran 2 demulsifier terbaik adalah triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok RSN 11. Campuran 3 demulsifier diperoleh formula Mix 29-3 dengan perbandingan komposisi 60:20:20 (triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 : tetrol polieter EO PO kopolimer blok RSN 11: EO PO kopolimer blok RSN 15,5), volume injeksi pada 60 μ L/100 mL, suhu pemisahan optimal 80° C dengan toluen sebagai pelarut dan pada pH 7 sebagai kondisi optimal untuk memisahkan air dalam minyak hingga didapatkan nilai %BS&W 0,5 %. Pada beberapa formulasi ini bisa menurunkan nilai BS&W *crude oil* Jatibarang dari 59,8 % hingga 0,2 %.

Kata Kunci : *Relative Solubility Number*, EO PO kopolimer blok,
xvii +79 halaman : 32 gambar; 15 tabel; 7 lampiran
Daftar Pustaka : 93 (1985 – 2011)

ABSTRACT

Name : Yomi Fernando
Program Study : Chemistry
Title : Formulation of Demulsifiers to Optimizing Demulsification Processes for Heavy Crude oil Jatibarang.

This research was formulated some demulsifiers to destabilization emulsion of Jatibarang *crude oil*, a purpose to getting *crude oil* with %BS&W less than 0,5 %. Physics characterization (Density, Spesific gravity, API gravity, pour point, and kinematics viscosity) showed which Jatibarang crude oil is heavy *crude oil*. Chemistry characterization was getting 10,263 % (w/w) the asphaltene content, % BS&W is 59,8 % and stabil emulsion which the kind of emulsion is water in oil W/O. Selection of demulsifiers showed three best demulsifiers, EO PO copolymer block RSN 15,5, triol Polyether EO PO copolymer block RSN 9,4 and tetrol polyether EO PO copolymer block RSN 9,4. Best mixture for two demulsifier is triol poliether EO PO copolymer block RSN 9,4 and tetrol polyether EO PO copolymer block RSN 11. Best mixture for three demulsifier is Mix 29-3, formula 60:20:20 (triol polyether EO PO copolymer block RSN 9,4 : tetrol polyether EO PO copolymer block RSN 11 : EO PO copolymer block RSN 15,5), injection concentration is 60 $\mu\text{L}/100\text{ mL}$, optimal temperature separation is 80° C with toluen as solvent delivery and pH 7 are optimal conditional to separates water from *crude oil* till %BS&W less than 0,5%. Some formulation could decrease % BS&W Jatibarang *crude oil* from 59,8 % to 0,2 %.

Key word : *Relative Solubility Number*, EO PO copolymer block.
xvii + 70 pages : 25 pictures; 17 tables; 7 appendix
Bibliography : 93 (1913 – 2011)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	v
KATA PENGANTAR	vi
ABSTRAK	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Hipotesis Penelitian.....	2
1.4 Tujuan Penelitian.....	2
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	3
2.1 <i>Crude oil</i>	3
2.2 Emulsi Dalam <i>Crude oil</i>	5
2.3 <i>Asphaltene</i> dan Resin Sebagai Emulsifier Alami.....	7
2.4 Mekanisme Stabilisasi Emulsi <i>Crude oil</i>	8
2.4.1 Gaya Elektrostatik.....	9
2.4.2 Tolakan Sterik (<i>Steric Repulsion</i>).....	9
2.4.3 Efek Marangoni Gibbs.....	10
2.4.4 Stabilisasi lapisan tipis film.....	10
2.5 Destabilisasi Emulsi Pada <i>Crude oil</i>	11
2.5.1 Demulsifikasi.....	11
2.5.2 Mekanisme Demulsifikasi.....	12
2.5.3 Metoda Demulsifikasi.....	14
2.6 Instrumentasi.....	17
2.6.1 <i>Pyrolizer GC MS</i>	17
2.6.2 <i>X- ray Fluorescence</i>	18
BAB 3 METODA PENELITIAN	19
3.1 Alat dan Bahan.....	19
3.1.1 Alat.....	19
3.1.2 Bahan.....	19
3.2 Lokasi Penelitian.....	19
3.3 Prosedur Kerja.....	20
3.3.1 Persiapan Awal.....	20
3.3.1.1 Preparasi <i>Crude oil</i>	20
3.3.1.2 Pengaruh pelarut.....	20
3.3.1.3 Pengaruh suhu.....	20
3.3.2 Karakterisasi Fisik <i>Crude oil</i>	20

3.3.2.1 Specific Gravity.....	20
3.3.2.2 Pour Point.....	21
3.3.2.3 Viskositas Kinematik.....	21
3.3.2.4 Analisis <i>Thermal Crude oil</i> Dengan TGA.....	21
3.3.3 Karakterisasi Kimia <i>Crude oil</i>	22
3.3.3.1 Penentuan <i>Water Content</i> dan BS&W.....	22
3.3.3.2. Penentuan <i>Salt Content</i>	22
3.3.3.3 Penentuan Kandungan <i>Asphaltene</i>	23
3.3.3.4 Penentuan Kandungan Logam dan Sulfur	23
3.3.3.5 Penentuan Tipe dan Stabilitas Emulsi.....	23
3.3.4 Demulsifikasi dan Formulasi Demulsifier.....	24
3.3.4 Karakterisasi Demulsifier.....	25
3.3.4.1 Analisis FTIR	25
3.3.4.2 Analisis Struktur dengan Py-GCMS.....	26
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1 Preparasi Awal.....	27
4.1.1 Pengaruh Suhu Pada Demulsifikasi.....	27
4.1.2 Preparasi <i>Crude oil</i>	28
4.1.3 Efek Pelarut Pada Demulsifikasi.....	28
4.2 Karakterisasi Fisik <i>Crude oil</i>	30
4.2.1 <i>Spesific Gravity</i>	30
4.2.2 Pour point.....	30
4.2.3 Viskositas kinematik.....	31
4.2.4 Karakterisasi <i>Thermal Crude oil</i> Jatibarang.....	32
4.3 Karakterisasi Kimia <i>Crude oil</i>	34
4.3.1 <i>Water Content</i> dan <i>Basic Sediment and Water</i> (BS&W).	34
4.3.2 Kandungan Garam Klorida Dalam <i>Crude oil</i>	34
4.3.3 <i>Asphaltene</i> Dalam Emulsi <i>Crude oil</i> Jatibarang.....	35
4.3.4 Penentuan Kandungan Logam dan Sulfur.....	36
4.3.5 Penentuan Tipe dan Stabilitas Emulsi.....	37
4.4 Karakterisasi Demulsifier.....	39
4.4.1 Analisis Gugus Fungsi Demulsifier dengan FTIR.....	39
4.4.2 Analisis Struktur dengan Py-GCMS.	41
4.5 Demulsifikasi dan Formulasi Demulsifier.....	44
4.5.1 Formulasi Demulsifier.....	44
4.6 Pengaruh pH.....	50
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	53
5.1 Kesimpulan	53
5.2 Saran	53
DAFTAR PUSTAKA	54
LAMPIRAN	61

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Gambar fraksi saturated pada <i>crude oil</i>	3
Gambar 2.2	Gambar resin pada <i>crude oil</i>	4
Gambar 2.3	Gambar struktur hipotetis <i>asphaltene</i>	5
Gambar 2.4	Gambar emulsi dan jenis emulsi.....	6
Gambar 2.5	Mekanisme pembentukan agregat <i>asphaltene</i> resin...	7
Gambar 2.6	Ilustrasi lapisan tipis film agregat resin <i>asphaltene</i>	7
Gambar 2.7	Pengaruh konsentrasi <i>Asphaltene</i> terhadap droplet...	8
Gambar 2.8	Mekanisme stabilisasi Emulsi.....	8
Gambar 2.9	Efek rantai samping pada gugus <i>asphaltene</i>	9
Gambar 2.10	Mekanisme lapisan tipis agregat <i>asphaltene</i>	10
Gambar 2.11	Tahapan demulsifikasi <i>crude oil</i>	12
Gambar 2.12	Demulsifier teradsorpsi dalam antarasa.....	16
Gambar 2.13	Mekanisme koalesen pada demulsifikasi.....	16
Gambar 2.14	Skema Instrumentasi <i>Pyrolizer</i> GC-MS.....	17
Gambar 4.1	Demulsifikasi triol polyeter EO PO kopolimer blok..	27
Gambar 4.2.	Gambar pengaruh pelarut.....	29
Gambar 4.3	Data TGA/DTA <i>Crude oil</i> Jatibarang.....	33
Gambar 4.4	Gambar emulsi <i>Crude oil</i>	38
Gambar 4.5.	Peak Transmission dan Backscattering Turbiscan.....	38
Gambar 4.6	Data FTIR EO PO kopolimer blok, Triol, Tetrol.....	40
Gambar 4.7	Kromatogram EO PO kopolimer blok RSN 15,5.....	41
Gambar 4.8	MS dan struktur molekul EO PO kopolimer blok.....	42
Gambar 4.9	Kromatogram Triol.....	42
Gambar 4.10	Ms dan struktur molekul Triol.....	43
Gambar 4.11	Kromatogram Tetrol.....	43
Gambar 4.12	MS dan struktur Tetrol.....	44
Gambar 4.13	Variasi Formula Mix-29 dengan pemisahan air.....	48
Gambar 4.14	Variasi Formula Mix-29 dengan persen BS&W.....	49
Gambar 4.15	Variasi konsentrasi Mix 29-3 dan pemisahan air.....	50
Gambar 4.16	PH terhadap <i>water removal</i> pada MIX -29-03.....	51

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Kondisi Sistem GCMS.....	26
Tabel 3.2 Kondisi Sistem Pyrolizer.....	26
Tabel 4.1 Pemisahan Air Dengan Berbagai Pelarut.....	29
Tabel 4.2 Sifat Fisik <i>Crude oil</i> Jatibarang.....	32
Tabel 4.3 Karakterisasi Kimia Pada <i>Crude oil</i> jatibarang.....	37
Tabel 4.4 Spektrum FTIR demulsifier EO PO ,Tetrol dan Triol.....	40
Tabel 4.5 Data Uji 2 Demulsifier Pada <i>Crude oil</i> Jatibarang.....	45
Tabel 4.6 Data Uji Sinergi Demulsifier.....	47
Tabel 4.7 Data Uji Sinergi 3 Demulsifier.....	48
Tabel 4.8 Variasi konsentrasi injeksi pada Formula Mix 29-03.....	49
Tabel 4.9 PH Terhadap Pemisahan Air pada <i>Crude oil</i> Jatibarang..	51



DAFTAR LAMPIRAN

Tabel 7.1 Demulsifikasi dengan Resin Alkoxylated.....	61
Tabel 7.2 Demulsifikasi dengan EO/PO Copolymer Blok.....	61
Tabel 7.3 Demulsifikasi Tetrol EO/PO Copolymer Blok.....	62
Tabel 7.4 Demulsifikasi pada PEI Alkoxylated.....	62
Tabel 7.5 Demulsifikasi pada Triol.....	62
Foto 7.1 Demulsifikasi demulsifier formula MIX -29-03 pada pH	63
Tabel 7.6 Pengaruh pH terhadap Formula Mix 29-03.....	64



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Adanya air dalam minyak mentah menyebabkan terbentuknya emulsi karena adanya material kimia yang berperan sebagai emulsifier alami yaitu asphaltene, resin dan asam naftenat. Pembentukan emulsi dalam minyak mentah sangat tidak diharapkan karena tetesan air (*water droplet*) dan garam-garam (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl) yang terperangkap pada minyak mentah dapat menyebabkan korosi pada pipa dan peralatan kilang minyak bumi.

Perubahan yang sangat signifikan juga terjadi pada viskositas, dimana umumnya viskositas akan meningkat akibat terbentuknya emulsi (Fingas et al, 2003). Kerugian yang diakibatkan oleh peningkatan viskositas ini adalah minyak mentah sulit untuk dialirkan, sehingga biaya produksi dan transportasi akan meningkat. Oleh karena itu, air yang terdispersi dalam emulsi minyak mentah harus dipisahkan.

Pemisahan air dari emulsi minyak mentah dapat dilakukan dengan metode mekanik, termal, elektrik dan proses kimiawi (Grace, 1992). Diantara keempat metode tersebut, perlakuan secara kimiawi menggunakan demulsifier dapat menghasilkan efisiensi pemisahan yang paling baik dibandingkan metode lainnya. Oleh karena itu metode secara kimia banyak diaplikasikan di Industri. Dengan mengintegrasikan beberapa metode, seperti metode pemisahan secara kimia dikombinasikan dengan metode termal dapat meningkatkan efisiensi pemisahan air pada minyak mentah (Schramm, 2010). Penelitian sebelumnya telah dikembangkan surfaktan nonionik berbasis gugus etilen oksida dan propilen oksida, yaitu kopolimer blok pada EO PO sebagai demulsier yang telah menunjukkan hasil pemisahan air yang signifikan.

Penelitian lain mengemukakan bahwa efisiensi demulsifikasi oleh demulsifier berbasis surfaktan non ionik berbanding lurus dengan nilai *hydrophilic-lipophilic balance* (HLB) surfaktan (Cooper et al, 1980; Averyard et al, 1983; Wu et al, 2003), dimana nilai HLB berkorelasi dengan nilai *relative solubility number* (RSN). Surfaktan yang paling baik untuk memecah emulsi air

dalam minyak adalah surfaktan yang memiliki sifat hidrofilisitas yang tidak terlalu besar dan konsentrasi yang tidak terlalu sedikit (Rondo´n et al, 2006).

1.2 Perumusan Masalah

Untuk mendemulsikasi *crude oil* Jatibarang yang berupa *Heavy crude oil*,

1. Apakah dengan memformulasikan demulsifier yang terdiri dari campuran surfaktan nonionik berbasis etilen oksida (EO) dan propilen oksida (PO) dapat menghasilkan pemisahan air yang tinggi dan nilai BS&W yang lebih kecil dari 0,5%?
2. Apakah pelarut, suhu, konsentrasi dan pH dapat mempengaruhi proses demulsifikasi?

1.3 Hipotesis Penelitian

Formulasi demulsifier berbasis surfaktan nonionik dapat meningkatkan kualitas minyak dengan mendestabilisasi emulsi, meningkatkan pemisahan air, hingga didapatkan minyak dengan nilai BS&W dibawah 0,5 %. Pelarut, suhu, konsentrasi dan pH dapat mempengaruhi kondisi optimum proses demulsifikasi.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menyeleksi 3 demulsifier unggulan dari 43 demulsifier yang tersedia berdasarkan nilai persen pemisahan air dan nilai BS&W.
2. Membuat Campuran dua demulsifier dan tiga demulsifier untuk mendapatkan pemisahan air yang tinggi dan nilai BS&W yang rendah dari 0,5%.
3. Menentukan pH, suhu, konsentrasi dan pelarut yang bekerja optimum pada proses demulsifikasi.

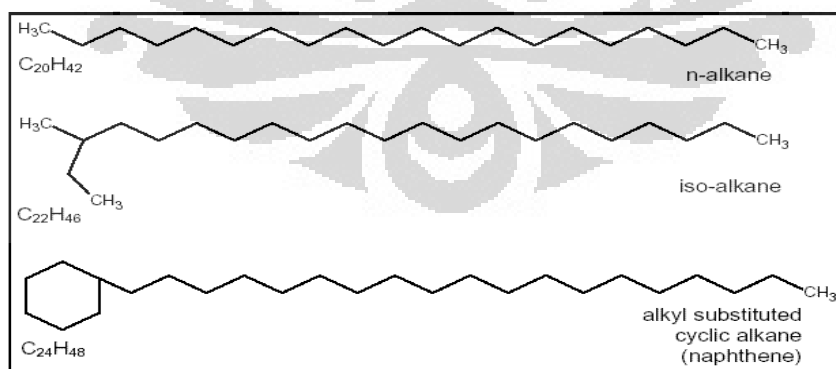
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Crude oil*

Crude oil atau minyak mentah terdiri dari campuran molekul hidrokarbon mulai dari rantai C1 sampai dengan C60. Molekul hidrokarbon rantai C1 sampai C4 berupa fasa gas, rantai C5 sampai C19 cair, dan C19 sampai C60 padat. Senyawa selain hidrokarbon yang terdapat dalam *crude oil* adalah sulfur, nitrogen, oksigen, *trace metal* (Ni, Fe, V, Hg, As, Ag, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Zn Cu, dan Si), *kaolinite*, *montmorillonite*, garam (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl, MgCl₂.6H₂O,) dan CO₂. Umumnya persentase atom di dalam *crude oil* tersusun atas 83-87% karbon, 11-15% hidrogen, nitrogen 0,1-2%, oksigen 0,05-1,5 %, dan logam 0,05-6.0 % (Speight. 1999).

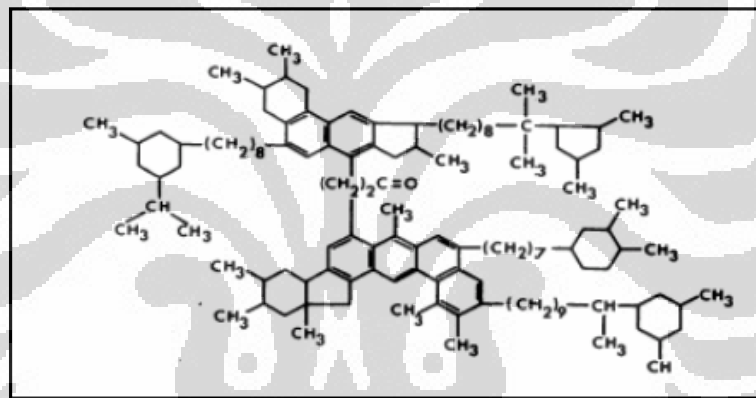
Berdasarkan perbedaan sifat kelarutan atau kepolarannya, senyawaan hidrokarbon dalam *crude oil* terbagi atas empat kelompok yaitu saturates, aromatik, resin dan asphaltene (SARA) (Auflem, 2002). Pemisahan senyawa ini dilakukan berdasarkan kelarutan dalam berbagai pelarut organik. Kelompok pertama adalah kelompok senyawa *saturated* (hidrokarbon jenuh) yang merupakan kelompok senyawa hidrokarbon parafinik berupa alkana rantai lurus atau bercabang dan alkana siklis (Gambar 2.1). Fraksi ini merupakan fraksi terbesar dalam *crude oil*, contohnya metana, propana, n-heptana, siklopentana, dan wax.



Gambar 2.1 Struktur senyawa hidrokarbon jenuh pada *crude oil*

Kelompok kedua adalah senyawa aromatis. Kelompok senyawa aromatis merupakan senyawa hidrokarbon yang memiliki cincin aromatis atau cincin benzen. Fraksi ini dalam *crude oil* relatif berada dalam jumlah kecil namun terkandung di dalam semua jenis *crude oil* seperti benzena dan naftalena (Ari purnomo 2010).

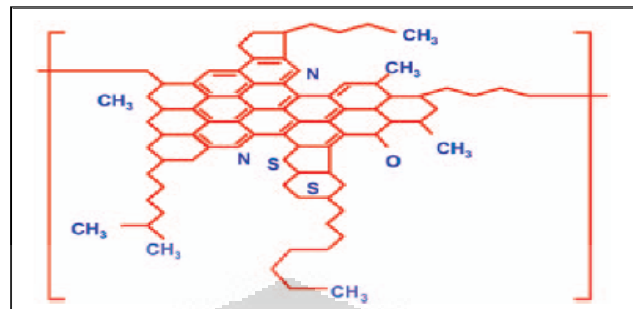
Senyawa resin merupakan senyawa hidrokarbon kompleks yang terdiri dari gugus alkil rantai panjang, cincin aromatik yang rapat dan cincin naftenik (Gambar 2.2). Resin memiliki berat molekul tinggi (antara 500 – 1000 gram/mol) tidak larut dalam etil asetat, propana dan n-heptana, mengandung beberapa komponen seperti oksigen, nitrogen, sulfur dan beberapa gugus aromatik mirip dengan aspalten dan rantai pendek seperti heptana dan pentana (Sunil L. Kokal, 2007).



Gambar 2.2 Struktur resin pada *crude oil*

Asphaltene merupakan fraksi *crude oil* yang mengandung molekul polar serupa dengan resin tetapi memiliki berat molekul yang lebih besar biasanya antara 500–1500 g/mol. *Asphaltene* tidak larut dalam alkana rantai pendek seperti pentana, heksana atau heptana, tetapi larut dalam pelarut aromatis seperti toluen dan benzena. Fraksi *asphaltene* mengandung persentase heteroatom lebih besar dibandingkan resin, dimana *asphaltene* mengandung O, S, N dan konstituen organometalik Ni, V, Fe. Struktur molekul *asphaltene* mengandung kluster polisiklik aromatik yang tersubstitusi rantai alkil samping. Struktur *asphaltene* berbentuk lembaran datar (*flat sheets*) poliaromatik hidrokarbon terkondensasi dengan sulfida, eter, nitrogen dan rantai alifatik (Gambar 2.3). *Asphaltene*

didalam *crude oil* dapat bersifat sebagai emulsifier alami sehingga dapat membentuk emulsi dalam *crude oil*.



Sumber : J.G. Speight and S.E. Moschopedi (2006)

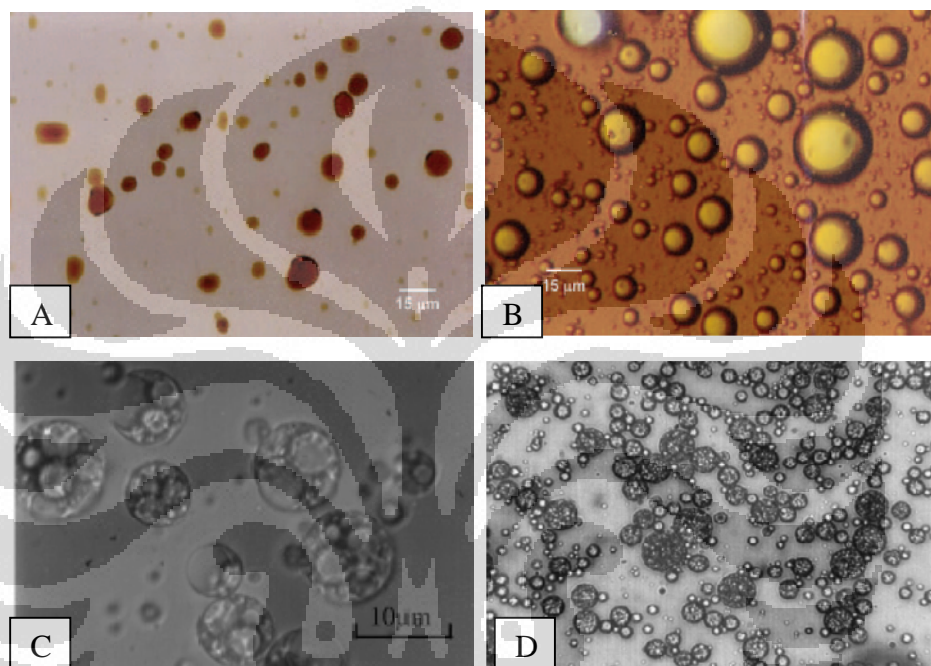
Gambar 2.3 Struktur hipotetis asphaltene

2.2 Emulsi Dalam *Crude oil*

Beberapa senyawa yang terdapat dalam *crude oil*, seperti asphaltene dan resin memiliki sifat aktif permukaan seperti surfaktan. Dalam molekul surfaktan terdapat gugus hidrofilik dan lipofilik. Gugus hidrofilik merupakan bagian dari molekul surfaktan yang berinteraksi dengan air, sedangkan gugus lipofilik merupakan bagian dari surfaktan yang cenderung suka untuk berinteraksi dengan minyak. Adanya gugus hidrofilik dan hidrofobik pada molekul ini akan menurunkan tegangan antarmuka atau *interfacial tension* ketika berada dalam antarmuka suatu sistem dispersi minyak dan air. Selain menurunkan tegangan antarmuka Asphaltene-resin ini akan teradsorpsi dan terakumulasi pada antarmuka membentuk lapisan film yang rigid dan viskoelastis, sehingga asphaltene dan resin dapat berlaku sebagai emulsifier alami.

Aktifitas emulsifier alami yang terkandung dalam *crude oil* ini akan mengakibatkan terbentuknya emulsi pada *crude oil*. Dalam produksi minyak bumi ada beberapa kemungkinan jenis emulsi yang terbentuk, yaitu air dalam minyak (W/O), minyak dalam air (O/W), emulsi ganda (O/W/O dan W/O/W) (Gambar 2.4). Jenis emulsi yang terbentuk ini salah satunya dipengaruhi oleh nilai HLB (Hydrophilic Liophilic Balance) atau RSN (Relative Solubility Number) dari emulsifier.

Emulsi juga diklasifikasikan berdasarkan ukuran tetesan (droplet) dalam fasanya. Ketika ukuran tetesannya lebih besar dari $0,1 \mu\text{m}$ dinamakan makroemulsi. Secara termodinamik tetesan ini cenderung tidak stabil karena adanya kecenderungan emulsi akan terpisah membentuk dua fasa cara dengan cara flokulasi dan koalesen. Jenis kedua adalah mikroemulsi dengan ukuran tetesan lebih kecil dari 10 nm , cenderung lebih stabil secara termodinamika dibandingkan dengan makromemulsi.



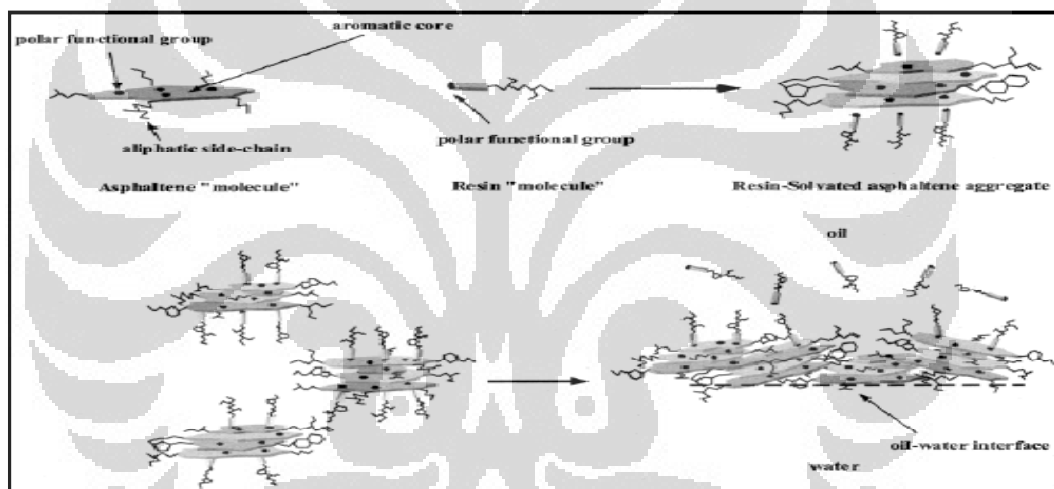
Sumber (A,B) Kokal (2002) (C) Mugueta, et al (1997) (D) L. Rosano (2000)

Gambar 2.4 Jenis emulsi (A). O/W (B). W/O (C). W/O/W (D). O/W/O

Warna emulsi dalam *crude oil*, berkaitan dengan ukuran tetesan. Kebanyakan emulsi berwarna merah kegelapan, abu abu, cokelat dan hitam kecoklatan. Ukuran tetesan emulsi lebih kecil memiliki luas permukaan yang besar, sehingga akan membentuk warna yang lebih terang. Sebaliknya, tetesan berukuran lebih besar akan menyebabkan terbentuknya emulsi yang lebih gelap. Ukuran tetesan dalam emulsi *crude oil* biasanya berada pada diameter $0,1 \mu\text{m}$ hingga $100 \mu\text{m}$.

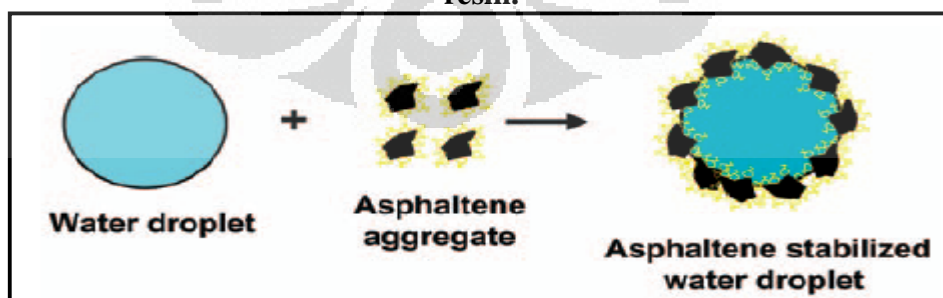
2.3 *Asphaltene* dan Resin Sebagai Emulsifier Alami

Dalam *crude oil* terdapatnya senyawa *asphaltene* dan resin diyakini bertindak sebagai emulsifier alami pembentuk tetesan emulsi air dalam minyak. Dalam medium non polar, gugus polar resin berinteraksi dengan inti struktur *asphaltene* yang mengandung kluster aromatis dan gugus non polarnya berinteraksi dengan fasa minyak. Gugus polar pada inti *asphaltene* dapat berinteraksi dengan gugus polar molekul *asphaltene* lain membentuk agregat *asphaltene* yang disolvasi oleh resin sesuai Gambar 2.5 (Sullivan dan Kilpatrick, 2002). Selanjutnya agregat *asphaltene*-resin ini akan teradsorpsi dan terakumulasi pada antarmuka membentuk lapisan film emulsi yang rigid dan viskoelastis, sehingga dapat mencegah terjadinya koalesen (Gambar 2.6).



Sumber :Sullivan dan Kilpatrick (2002)

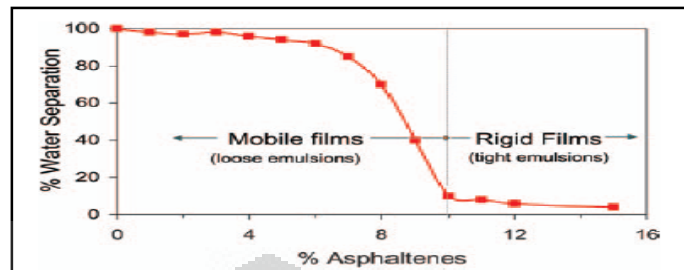
Gambar 2.5 Mekanisme pembentukan agregat antara *asphaltene* dengan resin.



Sumber : Kokal (2002)

Gambar 2.6. Lapisan film aggregate asphaltene-resin pada tetesan *crude oil*

Semakin banyak asphaltene yang terkandung dalam *crude oil*, lapisan film yang terbentuk semakin rigid, sehingga emulsi semakin stabil dan air semakin sulit dipisahkan (Gambar 2.7).

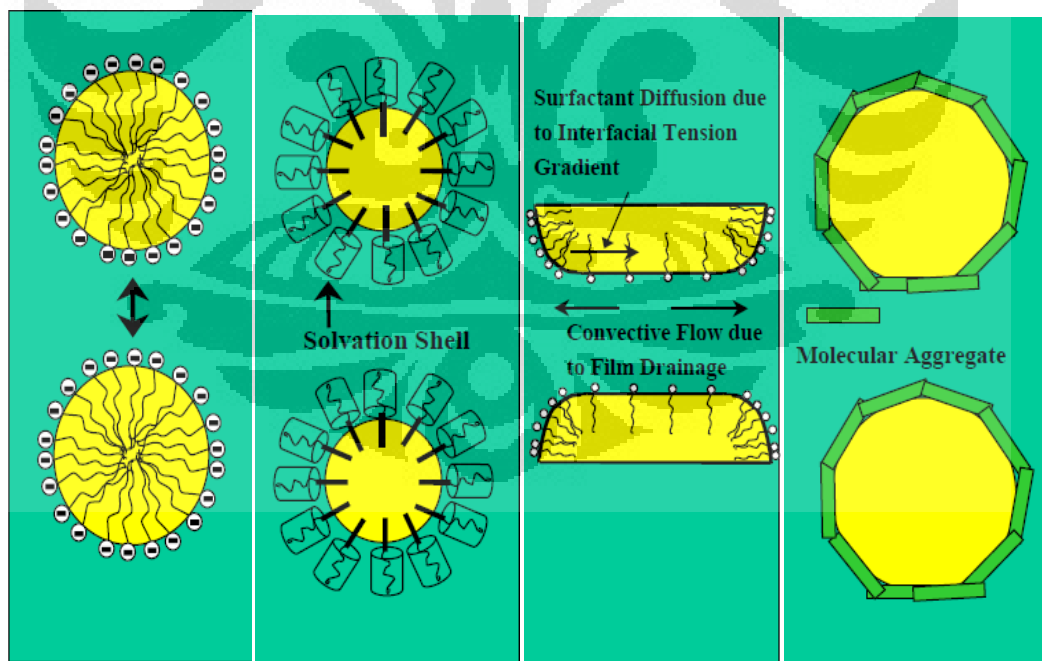


Sumber : Salager, J.L. (1990)

Gambar 2.7. Pengaruh konsentrasi Asphaltene terhadap % pemisahan

2.4 Mekanisme Stabilisasi Emulsi *Crude oil*

Emulsi akan stabil ketika tetesan tetesan yang terbentuk tidak mengalami koalesen, creaming, sedimentasi dan inversi fasa. Sullivan dan Kilpatrick menjelaskan ada empat mekanisme dalam menstabilisasi emulsi minyak bumi, yaitu adanya gaya elektrostatis, gaya sterik, efek marangoni dan stabilisasi lapisan film tipis (Gambar 2.8).



Sumber : Marit-Helen Ese, Keith L. Gawrys and Peter K. Kilpatrick (2003)

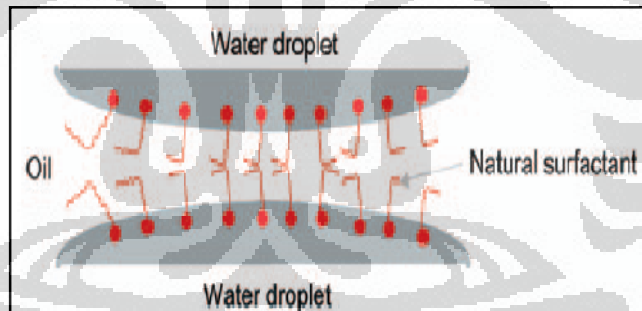
Gambar 2.8 Mekanisme stabilisasi Emulsi (A) Efek elektrostatis (B) Efek sterik (C) Efek Marangoni (D) Stabilisasi lapisan film tipis

2.4.1 Gaya Elektrostatik

Efek tolakan elektrostatik terjadi karena adanya gaya tolakan coulomb antara dua atau lebih tetesan emulsi. Efek elektrostatik ini tidak memberikan peranan signifikan terhadap emulsi *crude oil* air dalam minyak, tetapi terbentuk pada emulsi minyak dalam air, dimana emulsifier pada pH basa akan terionisasi sehingga terjadi tolak menolak tetesan (Gambar 2.8 A).

2.4.2 Tolakan Sterik (*Steric Repulsion*)

Mackor dan van der waals telah menjelaskan mekanisme tahanan sterik pada antarfasa tetesan ketika terjadi adsorpsi molekul dengan adanya efek tahanan sterik, ini terjadi ketika pelarut yang teradsorpsi pada antarfasa mengelilingi tetesan emulsi. Dalam emulsi air dalam minyak agregat resin dan *asphaltene* yang mengenkapsulasi tetesan air akan dikelilingi oleh pelarut sehingga terbentuk tahanan sterik (Gambar 2.8 B). Tahanan sterik ini penyebab utama kestabilan emulsi air dalam minyak pada *crude oil* karena interaksi antara resin dan *asphaltene* punya energi yang tinggi (Sullivan dan Killpatrick 2002).



Sumber : Eley, D.D., Hey, M.J., and Symonds, J.D (1998)

Gambar 2.9. Efek rantai samping pada gugus *asphaltene* yang menimbulkan tahanan sterik.

Efek sterik juga karena adanya resistensi dari gugus alkil dari *asphaltene* dan resin pada antarmuka tetesan lainnya dalam sistem emulsi yang sama sehingga menghalangi proses flokulasi (Sullivan dan Killpatrick 2002). Rantai alkil yang panjang pada agregat resin-*asphaltene* dapat mereduksi tegangan antarmuka air-minyak dan menginduksi gaya tolakan sterik antar tetesan (Gambar 2.9).

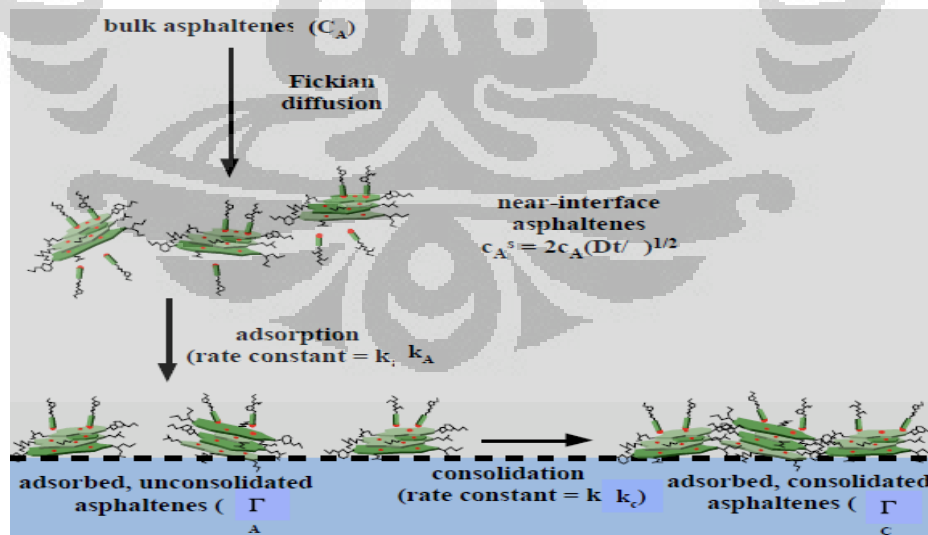
2.4.3 Efek Marangoni Gibbs

Marangoni efek merupakan tranfer massa pada lapisan antarfasa karena adanya perbedaan tegangan antarmuka, ini sangat bergantung pada pengaruh temperatur (Bernard, Marangoni, Yangjun Cai). Ketika lapisan film pada antarfasa mengalami pemutusan agregat *asphaltene* dan resin hingga terjadi *drainase* atau kehilangan emulsifier yang terbawa keluar dari antarfasa, terjadinya medan difusi yang melawan gerakan drainase pada film tetesan di tetesan emulsi karena adanya efek marangoni (Wayan D.T. 2003).

Adanya efek marangoni ini akan menghambat laju koalesen (Mukherjee and Kushnick, 1988). Semakin tinggi tegangan antarmuka semakin mempengaruhi meningkatkan gerakan surfaktan yang terdifusi ke antarfasa melawan penipisan lapisan tipis yang mengenkapsulasi tetesan air (Gambar 2.8).

2.4.4 Stabilisasi lapisan tipis film

Terbentuknya lapisan film viskoelastis dan rigid yang mengelilingi tetesan emulsi *crude oil* (Gambar 2.10) akan menghasilkan rintangan fisik (physical barrier) dan menghambat terjadi koalesen. Lapisan film tersebut terbentuk karena adanya agregat asphaltene dengan beberapa molekul resin.



Sumber : Marit-Helen Ese, Keith L. Gawrys and Peter K. Kilpatrick (2003)
Gambar 2.10. Mekanisme terbentuknya lapisan tipis agregat *asphaltene* dan resin.

2.5 Destabilisasi Emulsi Pada *Crude oil*

2.5.1 Demulsifikasi

Terbentuknya emulsi dalam *crude oil* menimbulkan banyak kerugian dalam industri minyak bumi. Semakin banyak *asphaltene* yang terkandung akan meningkatkan konsentrasi air yang terkandung dalam *crude oil*, meningkatkan viskositas *crude oil*, menurunkan kualitas minyak bumi dan mengganggu proses produksi. Proses destabilisasi emulsi atau demulsifikasi ini bertujuan untuk memecahkan emulsi pada *crude oil* sehingga fasa air dan minyaknya terpisah. Pemisahan yang baik pada *crude oil* adalah pemisahan yang dapat memisahkan air dari minyak mentah secara cepat hingga didapatkan nilai BS&W yang rendah di bawah 0,5 %.

Untuk memisahkan air dan minyak pada emulsi ini, lapisan film antar fasa ini harus dirusak dan dihancurkan. Menurut Sunil L. Kokal, dalam skala industri ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi kecepatan proses demulsifikasi, yaitu:

1. Temperatur

Meningkatnya temperatur akan:

- Menurunkan viskositas air, minyak, dan lapisan film tipis pada antarmuka air- oil.
- Meningkatkan *collision* atau tumbukan antar tetesan
- Meningkatkan laju koalesen
- Merusak lapisan film pada antarfasa
- Meningkatkan perbedaan densitas minyak dan air sehingga memudahkan pemisahan

2. Agitasi atau *Shear*, tahanan terhadap tumbukan dan gesekan tetesan emulsi

3. Waktu pemanasan

4. *Solid Removal* (Penghilangan padatan)

Padatan yang terkandung dalam *crude oil* cenderung meningkatkan kestabilan emulsi sehingga sulit untuk dipisahkan.

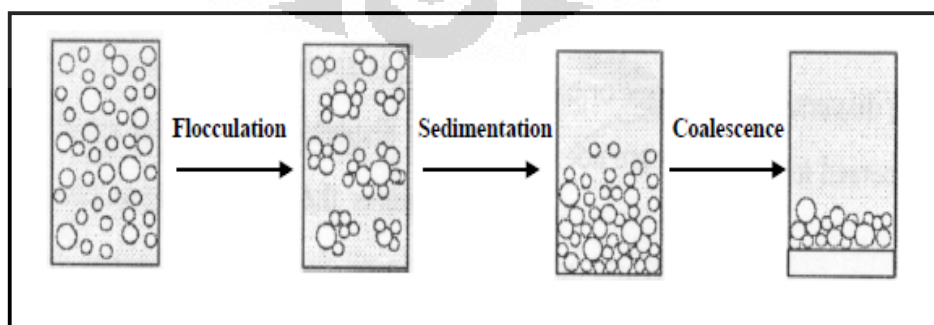
5. Pengontrolan Emulsifying agent (emulsifier),

Emulsifier merupakan molekul yang berperan dalam stabilisasi emulsi, semakin meningkatkan konsentrasinya akan meningkatkan kestabilan emulsinya.

2.5.2 Mekanisme Demulsifikasi

Menurut Trond Erik Havre proses demulsifikasi memiliki beberapa tahapan, yaitu flokulasi, sedimentasi dan koalesen (Gambar 2.11). Flokulasi adalah proses mendekatnya dua atau lebih tetesan emulsi tanpa ada gaya interaksi diantara keduanya. Flokulasi merupakan tahap awal dalam demulsifikasi. Selama demulsifikasi, tetesan tetesan menggumpal membentuk agregasi. Laju flokulasi bergantung pada faktor berikut (Bobra M 1990, L.L. Schramm 1992) :

- Air yang terkandung dalam emulsi, laju flokulasi akan meningkat ketika pemisahan air meningkat.
- Temperatur, meningkatnya temperatur akan meningkatkan *collision probability*, gerakan molekul yang juga mengarah pada peningkatan laju flokulasi.
- Viskositas minyak yang rendah akan menurunkan waktu *settling*, meningkatkan laju flokulasi.
- Perbedaan densitas, semakin tinggi perbedaan densitas minyak dan air semakin meningkatkan laju sedimentasi tetapi didahului dengan laju flokulasi.
- Adanya medan elektrostatis, meningkatnya medan elektrostatis akan meningkatkan gerakan tetesan tetesan menuju elektroda dimana tetesan tetesan ini beragregasi.



Gambar 2.11. Tahapan demulsifikasi crude oil

Creaming adalah proses pengambangan, sedangkan sedimentasi merupakan proses pengendapan. *Creaming* dan sedimentasi dihasilkan dari perbedaan densitas antara dua fasa cairan dimana sedimentasi terjadi jika $\Delta\rho > 0$ sedangkan *creaming* terjadi saat $\Delta\rho < 0$. *Creaming* tetesan pada emulsi dapat ditentukan dengan persamaan Stokes (Pena,2003)

$$v_s = \frac{g\Delta\rho d^2}{18\eta_c}$$

V_s adalah kecepatan sedimentasi/*creaming*, d diameter partikel tetesan, $\Delta\rho$ selisih densitas antara fase pendispersi dan fase terdispersi, g percepatan gravitasi dan η_c viskositas fasa pendispersi. Berdasarkan persamaan tersebut dapat diketahui bahwa laju sedimentasi dan *creaming* tetesan semakin besar jika partikel yang terdispersi berukuran besar, mempunyai perbedaan yang besar antara densitas fasa terdispersi dengan fasa pendispersinya dan viskositas fase pendispersinya yang rendah.

Koalesen adalah proses penggabungan tetesan emulsi menjadi tetesan yang lebih besar akibat tumbukan antara tetesan – tetesan emulsi tersebut. Adanya koalesen akan mereduksi luas permukaan total tetesan, sehingga koalesen bertendensi pada terpisahnya fasa air dan minyak.

Koalesen sering terjadi setelah proses flokulasi pada demulsifikasi.

Peningkatan koalesen dipengaruhi oleh faktor faktor berikut (Bobra, M 1990):

- Peningkatan laju flokulasi akan meningkatkan frekuensi tumbukan dari tetesan sehingga meningkatkan laju koalesen.
- Adanya lapisan film pada antarfasa minyak *crude oil*, semakin kuat secara mekanika film terbentuk semakin lambat laju koalesen yang terjadi
- Tingginya tegangan antarmuka pada sistem akan mengakibatkan proses koalesen menurun
- Meningkatnya air yang dipisahkan akan meningkatkan laju koalesen.

- Nilai viskositas antarfasa yang rendah akan memudahkan proses koalesen.
- Demulsifier yang menggantikan film rigid menjadi lapisan demulsifier yang lemah akan memudahkan terjadinya proses koalesen.
- Temperatur yang tinggi akan mereduksi viskositas film antarmuka, dan meningkatkan tumbukan antar tetesan, sehingga meningkatkan proses koalesen.

2.5.3 Metoda Demulsifikasi

Dalam industri minyak telah dikembangkan beberapa metode mendestabilkan emulsi untuk memisahkan air dan minyak pada *crude oil*, yaitu metode thermal, mekanika, listrik dan kimia. Pertama adalah metoda termal, contohnya metode Freeze thaw, yaitu proses demulsifikasi dengan menurunkan suhu hingga air menjadi es dan minyak membentuk kristal, lalu dipanaskan pada suhu tinggi, proses demulsifikasi terjadi hingga pemisahan air mencapai 90 %. (Chang Lin et al 2008).

Kedua adalah metoda mekanika dengan menggunakan peralatan mekaik untuk memecah emulsi, seperti *knockout drums, two- and three-phase separators, desalter, settling tanks*, dan lain lain.

Metode ketiga adalah metoda elektrik dengan memberikan listrik dengan voltage yang tinggi, tetesan air akan bergerak dengan cepat saling berlawanan menuju kutub elektrodanya. Medan listrik juga mengganggu kestabilan film antarfasa dengan mengatur kembali molekul molekul berdasarkan kepolarannya hingga meningkatkan proses koalesen.

Metoda keempat adalah metode kimia dengan menggunakan surfaktan. Sarat demulsifier harus mempunyai sifat terlarut dalam fasa organik, mempunyai konsentrasi tinggi yang terdifusi di antarfasa, partisi molekul ada didalam fasa air dan fasa minyak, laju adsropsinya tinggi ke antarfasa dan menurunkan tegangan antarmuka.

Surfaktan yang ditambahkan dan teradsorpsi dalam antarfasa, menggantikan fungsi emulsifier alami dengan menurunkan tegangan antarmuka, melemahkan lapisan rigid antarfasa dan meningkatkan proses flokulasi dan koalesen. Pemilihan demulsifier sangat penting dilakukan untuk optimalisasi pemisahan air pada emulsi *crude oil*.

Demulsifier yang sering digunakan biasanya adalah surfaktan nonionik. Surfaktan nonionik lebih menguntungkan dibandingkan dengan kationik, anionik dan zwitterion. Surfaktan nonionik juga mengurangi interaksi elektrostatik dengan garam atau adanya pengaruh pH. Surfaktan nonionik yang sering digunakan adalah polimer berbentuk kopolimer blok yang terdiri monomer etilen oksida dan propilen oksida.

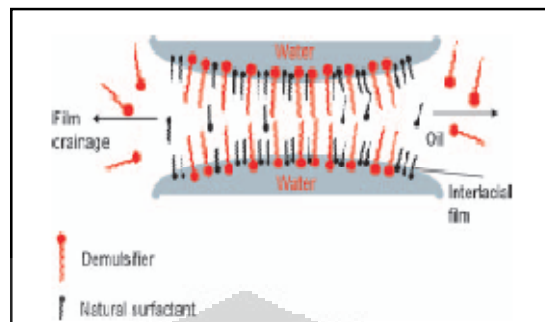
Pada kopolimer blok ini etilen oksida bersifat hidrofilik sehingga berada di fasa air, propilen oksida bersifat hidrofobik yang bersifat non polar sehingga cenderung berinteraksi dengan fasa minyak (Yuming Xu et al 20-5).

Nilai *hydrophile-lipophile balance* (HLB) menjadi rujukan awal terhadap demulsifier yang akan digunakan, akan tetapi konsep HLB sulit digunakan pada surfaktan dengan struktur rumit sehingga dilakukan pendekatan menggunakan nilai *relative solubility numbers* (RSN). RSN dapat digunakan untuk merepresentasikan sifat hidrofobitas suatu demulsifier. Demulsifier yang digunakan pada penelitian adalah kopolimer blok Etilen oksida dan propilen oksida, kopolimer EO PO berbasis Gliserol dan Kopolimer EO PO berbasis pentaerythritol.

Demulsifier akan menggantikan gugus demulsifier alami pada *crude oil* yaitu agregat *asphaltene* dan resin sebagai penstabil dalam antarfasa tetesan minyak dan air (gambar 2.12). Penggantian ini ditandai dengan adsorpsi demulsifier pada antarfasa sehingga mempengaruhi proses koalesen, semakin meningkatnya adsorpsi kepermukaan akan meningkatkan proses *drainage* atau *dewatering* atau penghilangan air dari tetesan emulsi.

Setelah demulsifier menggantikan gugus aktif *asphaltene*, selanjutnya demulsifier akan mengganggu agregat dari resin dan *asphaltene* sehingga menyebabkan berkurangnya kestabilan tetesan emulsi karena lapisan tipis.

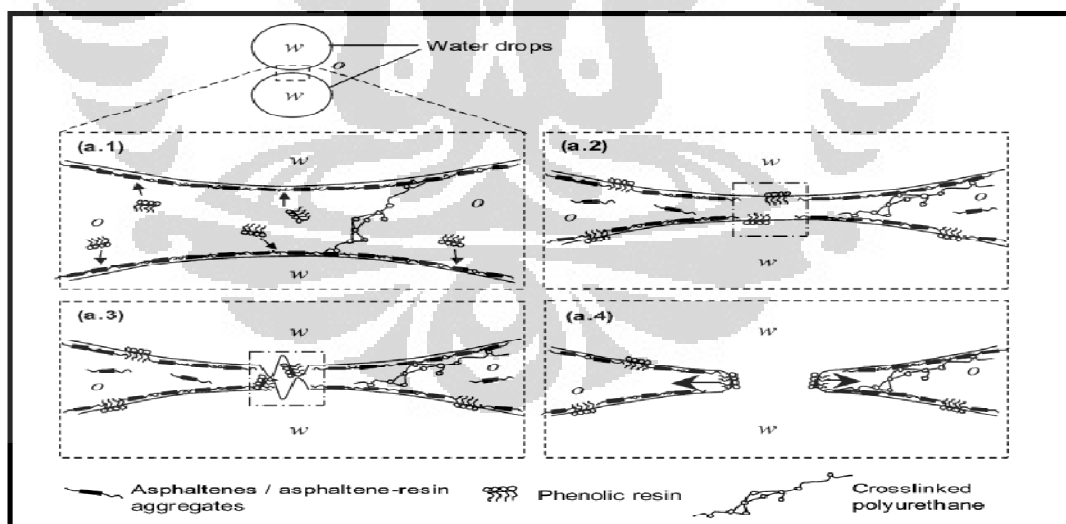
Surfaktan yang berbentuk kopolimer blok akan bekerja optimal dalam mengganggu interaksi ini.



Sumber Sunil L. Kokal, 2006, Juan Carlos Pereira (2010)

Gambar 2.12 Demulsifier akan teradsorpsi dalam antarsasa dan menggantikan gugus aktif pada *asphaltene*.

Setelah lapisan tetesan emulsi minyak mentah yang berkurang tingginya temperatur akan mempercepat terjadinya proses koalesen. Pada proses koalesen tetesan yang mendekat dengan lapisan rigidnya yang mulai terdegradasi, adanya demulsifier akan menghubungkan tetesan yang satu dengan lainnya sehingga proses pemecahan tetesan dapat berlangsung (Gambar 2.13)



.Sumber : Alejandro A. Pen a, George J. Hirasaki, dan Clarence A. (Miller 2005)

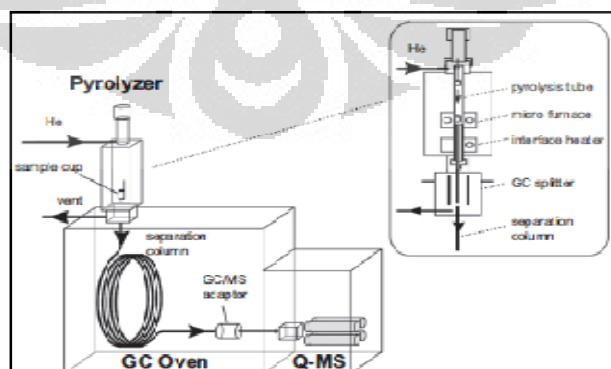
Gambar 2.13. Mekanisme koalesen pada demulsifikasi dengan demulsifier

2.6. Instrumentasi

2.6.1 *Pyrolizer GC MS*

Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GCMS) adalah instrument yang digunakan untuk mengkarakterisasi senyawa yang kental, makromolekul yang bersifat tidak volatile dan makromolekul yang kompleks. Py GC-MS digunakan untuk menganalisa molekul kompleks seperti polimer, senyawa organik yang punya berat molekul tinggi. Prinsip karakterisasi Py-GC MS dengan mempyrolisis sampel lalu dipisahkan dalam kolom kromatografi, lalu diukur spektrum massanya pada quadropole (gambar 2.14). Hasil fragmentasi sampel dikarakterisasi sehingga senyawa yang diperoleh dapat diidentifikasi, baik dengan metode scanning atau analisis pada spektrum massa spesifik.

Beberapa metode telah dikembangkan pada GC-MS untuk mengkarakterisasi polimer. Pada tahun 1948 analisis polimer telah dipublikasikan oleh Madorsky and Straus dan Wall menggunakan Py-GCMS. Resolusi yang tinggi pada kolom kapiler telah dikenalkan oleh Golay pada tahun 1958 dan memiliki pengaruh yang penting pada pengembangan teknologi py-GCMS. Sifat inert suatu bahan kimia dan kestabilan pada suhu tinggi akan menentukan akurasi dari analisis menggunakan Py-GC/MS. Terdapat empat metoda dalam menganalisis sampel polymer pada Py-GCMS, single shot analysis, double shot analysis, direct EGA analysis dan Heart cut EGA analysis. Pada penelitian ini digunakan metode single shot analysis untuk mengkarakterisasi demulsifier yang digunakan dalam proses analisis.

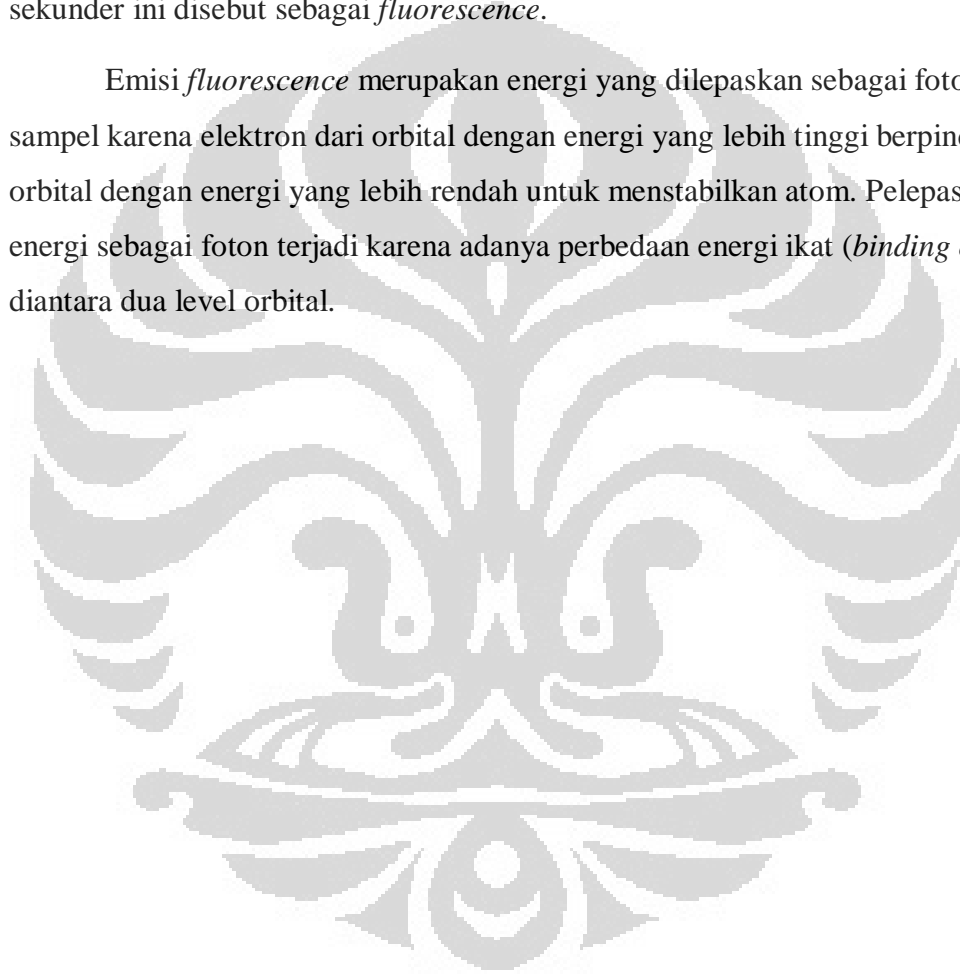


Gambar 2.14. Skema Instrumentasi *Pyrolizer GC-MS*

2.6.2 *X-ray Fluorescence*

Dalam peristiwa *fluorescence*, ketika sampel ditembak dengan sinar x, energi radiasi sinar x yang mengenai sampel akan mengeksitasi sampel dan mengeluarkan elektron orbital paling dalam. Peristiwa ini menyebabkan orbital tersebut kosong (kehilangan elektron). Ketika orbital paling dalam tersebut kosong, maka elektron dari orbital yang lebih tinggi akan mengisi orbital kosong tersebut sehingga menghasilkan emisi sekunder. Peristiwa terjadinya emisi sekunder ini disebut sebagai *fluorescence*.

Emisi *fluorescence* merupakan energi yang dilepaskan sebagai foton dari sampel karena elektron dari orbital dengan energi yang lebih tinggi berpindah ke orbital dengan energi yang lebih rendah untuk menstabilkan atom. Pelepasan energi sebagai foton terjadi karena adanya perbedaan energi ikat (*binding energy*) diantara dua level orbital.



BAB 3

METODA PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Waterbath* (Stanhope-Seta 18200 2), botol *petrolite* ukuran 100 mL untuk uji *Bottle Test*, *Sentrifuge* (Hettich Zentrifugen Rotanta 460R), *Tube Sentrifuge* (ASTM D 95) untuk uji % BS&W, pipet mikro (socorex Acura 825 Autoclavable), Viskometer (*Precision Kinematic Viscosity Bath & Cannon RR5 size 5/4*), *magnetic stirrer*, peralatan gelas (labu ukur 50 mL dan 100 mL, beaker glass 250 mL dan 500 mL, gelas ukur 500 mL, pipet ukur 10 mL, 2 mL dan 5 mL), kertas saring, stop watch.

Instrument yang digunakan adalah *Turbiscan Heavy Fuel Classic 2000*, *Micrograph dino digital* dengan perbesaran 600 kali, *X Ray Fluorescence*, *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectroscopy*, *Thermal Gravimetry Analysis* dan *Fourier Transform Infa Red*.

3.1.2 Bahan

Sampel adalah *Crude oil* dari sumur dan kilang pengolahan Jatibarang . Demulsifier EO PO kopolimer blok, Triol Polyeter EO PO kopolimer blok dan Tetrol EO PO kopolimer blok. Pelarut n-heptana dan toluen digunakan untuk uji % BS&W, analisis turbiscan dan analisis kandungan *asphaltene* digunakan. Pelarut xilena, mixed alkohol (butanol, propanol dan metanol) untuk uji *salt content*. bahan kimia tersebut diperoleh dari *Merck*. NaOH (12 M, 001 M, 0,0001 M) dan HCL (9 M, 0,01 M, 0,0001) digunakan untuk pengaturan pH.

3.2 Lokasi Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium *Research and Development* PT. Pertamina

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Persiapan Awal

3.3.1.1 Preparasi *Crude oil*

Sampel *crude oil* diambil dari sumber tangki pengolahan sementara Pertamina SPU A dan SPU B wilayah Jatibarang. Homogenisasi *crude oil* dilakukan dengan pemanasan pada suhu 80° C selama 1 jam dengan sedikit pengocokan, agar didapatkan sampel yang lebih homogen.

3.3.1.2 Pengaruh pelarut

Larutan demulsifier dibuat konsentrasi 10% (v/v). Demulsifier yang akan diujikan adalah EO PO kopolimer blok, triol polieter EO PO kopolimer blok, tetrol polieter EO PO kopolimer blok. Demulsifier dilarutkan dalam berbagai macam pelarut. Pelarut yang digunakan adalah metanol, propanol, sikloheksana, xilena, toluen, pentana dan heptana. Sampel 100 µL diinjeksikan ke dalam botol test yang berisi 100 mL *crude oil* Jatibarang, dikocok lalu dipanaskan pada suhu 80° C selama 1 jam. Pemilihan pelarut untuk seleksi demulsifier didasarkan pada nilai pemisahan air atau *water removal* yang tertinggi

3.3.1.3 Pengaruh suhu

Pengaruh suhu terhadap proses demulsifikasi dilakukan dengan bervariasi suhu pemanasan. Sampel *crude oil* Jatibarang yang telah homogen diambil 100 mL ke dalam botol test, diinjeksikan demulsifier sebanyak 100 µL, dikocok lalu dipanaskan dengan variasi suhu 50° C, 60° C, 70° C, 80° C dan 90° C selama 2 jam. Pemilihan suhu terbaik berdasarkan % pemisahan air tertinggi.

3.3.2 Karakterisasi Fisik *Crude oil*

3.3.2.1 Specific Gravity

Penentuan densitas *crude oil* dilakukan berdasarkan metode ASTM D 1217-93. Piknometer yang sudah bersih dan kering ditimbang berat kosongnya. Piknometer diisi *Crude oil*, kemudian berat piknometer berisi sampel ditimbang kembali pada suhu ruang. Densitas *crude oil* ditentukan berdasarkan rumus

$$\text{Densitas (gr/mL)} = \frac{\text{Massa Sampel}}{\text{Volume piknometer}}$$

Nilai *specific gravity* 60/60° F dan *API Gravity* 60° F *crude oil* ditentukan berdasarkan hasil konversi dari densitas *crude oil* menggunakan tabel konversi densitas.

3.3.2.2 Pour Point

Pengukuran pour point dilakukan dengan *Pour Point Tester PPT* 45150 sesuai dengan ASTM D 5949. Sampel yang diuji ditempatkan dalam wadah hingga batas yang ditandai, lalu dimasukkan ke dalam *Pour Point Tester*. Setelah dimasukkan sampel didinginkan, pada *crude oil* Jatibarang tidak dilakukan pendinginan, ditunggu hingga *crude oil*nya membeku dan tidak mengalir.

3.3.2.3 Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik ditentukan berdasarkan metode ASTM D 445-06 dengan menggunakan *viscosity bath* dan kapiler cannon R. *Crude oil* Jatibarang berbentuk padat, sehingga sampel diukur pada suhu 100° C. Ditentukan waktu alir sampel pada pipa kapiler, selanjutnya viskositas kinematik *crude oil* pada suhu ditentukan berdasarkan persamaan.

$$\text{Viskositas Kinematik (cSt)} = \text{Tetapan viskometer (cSt/s)} \times \text{waktu alir (s)}$$

3.3.2.4 Analisis Thermal Crude oil Dengan TGA

Analisis thermal crudeoil Jatibarang diuji menggunakan *Thermal Gravimetry Analysis*, TGA digunakan untuk menunjukkan karakteristik deposisi *thermal* pada *crude oil* Jatibarang. Tujuan analisis *thermal* ini untuk melihat *thermal* fraksi berat yang terkandung pada *crude oil* Jatibarang dan kemungkinan adanya fraksi berat seperti *asphaltene*, *wax* dan padatan anorganik.

Sampel *crude oil* Jatibarang diambil sebanyak 15 µg kedalam *tube* sampel, dilakukan pemanasan pada suhu 40° C hingga 800° C dengan kecepatan kenaikan suhu adalah 10° C/menit. Digunakan gas helium untuk mengatur aliran sampel yang menjadi gas keluar tempat pemanasan.

3.3.3 Karakterisasi Kimia *Crude oil*

3.3.3.1 Penentuan *Water Content* dan (BS&W)

Water Content ditentukan dengan cara penyulingan menggunakan pelarut yang tidak larut dalam air yaitu toluen. Labu bulat diisi dengan 100 mL sampel dan ditambahkan 100 mL toluen, kemudian labu bulat dihubungkan dengan kondensor dan alat pengukur *water content*. Labu dipanaskan sampai volumenya stabil, lalu diukur hingga kenaikan air menjadi konstan. Persen air dihitung berdasarkan rumus

$$\% \text{ Air} = \frac{V \text{ Air tertampung}}{V \text{ sampel}} \times 100 \%$$

Basic sediment and water content ditentukan berdasarkan metode ASTM D 1796-04. Air dan sedimen ditentukan dengan cara mengisi sampel *crude oil* ke dalam tabung *sentrifuge* ukuran 100 mL dengan sampel yang akan dianalisis dan 100 mL toluen perbandingan volume 50 : 50. Campuran sampel dan toluena tersebut disentrifuge selama 10 menit pada suhu 60 °C dengan kecepatan putaran 600 rcf (*relative centrifugal force*) atau setara dengan 3270 rpm. Sentrifugasi diulang kembali hingga nilai pemisahan air yang diberikan konstan. Nilai persentase air dan sedimen ditentukan dengan rumus.

$$\% \text{ BS\&W} = \frac{\text{Volume water \& sediment}}{\text{Volume sampel}} \times 100\%$$

3.3.3.2. Penentuan *Salt Content*

Pengujian *salt content* ditentukan berdasarkan metode ASTM D323-06M menggunakan 848 *Titrino* salt analyzer. Pengukuran *salt content* berdasarkan konduktivitas larutan sampel *crude oil* dalam pelarut alkohol yang ditambahkan. *Salt content* yang diuji adalah garam klorida NaCl, MgCl₂ dan CaCl₂.

Uji *salt content* dilakukan dengan menambahkan 15 mL xilena ke dalam 10 mL *crude oil* di dalam labu ukur, kemudian ditambahkan lagi 25 mL xilena dan dikocok selama 60 detik. Selanjutnya ditambahkan *mixed alcohol* (Metanol, Propanol dan butanol) hingga 100 mL. Setelah dikocok selama 30 detik, larutan

dimasukkan ke dalam wadah sampel elektroda *titrino salt analyzer*, kemudian di baca nilai *salt content*-nya.

3.3.3.3 Penentuan Kandungan *Asphaltene*

Penentuan kandungan *asphaltene* dalam *Crude oil* dilakukan berdasarkan metode ASTM D 6560-00 atau IP 143/01. Sebanyak 1 gram sampel *crude oil* dicampur dengan 30 mL n-heptana dalam labu bulat 250 mL. Campuran tersebut direfluks selama 1 jam. Campuran tersebut didinginkan ditempat gelap selama 90 – 150 menit pada suhu ruang. Endapan *asphaltene* yang terbentuk disaring dengan kertas saring sambil dicuci dengan n-heptana panas, setelah itu endapan dikeringkan untuk menguapkan n-heptana. Endapan yang telah kering, ditimbang dan kandungan *asphaltene* yang diperoleh dihitung sebagai % *asphaltene* (w/w) berdasarkan rumus.

$$\% \text{ Asphaltene} = \frac{\text{Massa Endapan}}{\text{Massa Sampel}} \times 100\%$$

3.3.3.4 Penentuan Kandungan Logam dan Sulfur

Penentuan kandungan logam dan sulfur dilakukan dengan analisis *X-Ray Fluorescence* (XRF). Untuk penentuan kadar logam terlebih dahulu XRF dikalibrasi dengan larutan standar yang mengandung logam vanadium, nikel, aluminium, silika dan sulfur. Setelah alat dikalibrasi sampel *crude oil* sebanyak 5 gram ditempatkan pada kompartemen sampel, kemudian dimulai analisis dengan menekan tombol start pada instrumen XRF. Lalu dibaca pada PC kandungan logam dan sulfur dalam *crude oil*nya.

3.3.3.5 Penentuan Tipe dan Stabilitas Emulsi

Foto gambar tipe emulsi *crude oil* O/W atau W/O dilakukan menggunakan Dino Digital Microscope AM 451 dengan perbesaran 600 kali. Penentuan tipe emulsi *crude oil* dilakukan dengan cara meneteskan sampel yang telah ditambahkan zat warna eosin pada kaca *micro slide* yang telah dibersihkan. Sampel ditempatkan di kompartemen sampel tepat di atas sumber cahaya. Selanjutnya fokus lensa diatur sedemikian rupa agar diperoleh gambar foto dengan kualitas yang tepat.

Stabilitas emulsi dianalisis dengan *Turbiscan Heavy Fuel Classic 2000*, untuk mengetahui tingkat kestabilan emulsi *crude oil*. Analisis turbiscan dilakukan berdasarkan metode ASTM D 7061. Sebanyak 15 mL sampel yang akan dianalisis ditambahkan dengan 135 mL toluena dalam *beaker glass* 500 mL. Campuran dikocok dengan stirer selama 2 jam. Setelah itu, campuran tersebut diambil 2 mL dan ditambahkan dengan 23 mL n-heptana dalam beaker glass 250 mL. Campuran ini dikocok dengan stirer kembali selama 6 detik, kemudian dari campuran tersebut diambil 7 mL lalu dimasukkan ke dalam kompartemen sampel *turbiscan* untuk dianalisis. Analisis *turbiscan* dilakukan selama 15 menit. Hasil analisis turbiscan ini adalah nilai angka pemisahan (*separability number*), peak *backscattering* dan *transmission*.

3.3.4 Demulsifikasi dan Formulasi Demulsifier *Crude oil* Jatibarang

Pengujian demulsifikasi dilakukan dengan metode *bottle test*. Botol diisi dengan 100 mL sampel *crude oil*, lalu panaskan pada suhu 80°C di dalam water bath selama 1 jam. Selanjutnya ke dalam *bottle test* diinjeksikan demulsifier dan dikocok selama 20 detik, diletakkan dalam *waterbath* kembali pada suhu 80°C selama 2 jam. Hal yang sama juga dilakukan terhadap sampel tanpa diinjeksikan demulsifier sebagai pembanding. Parameter yang ditentukan adalah pemisahan air pada 15 menit (*fast water drop*), total pemisahan air (*total water drop*) dan nilai kualitas minyak (BS&W).

Penentuan formulasi demulsifier dilakukan melalui beberapa tahap :

1. Seleksi Demulsifier

Dari 43 jenis demulsifier akan dipilih 3 demulsifier terbaik.

Masing – masing larutan demulsifier dalam toluen 10% (v/v), dilakukan uji *bottle test* untuk mendapatkan nilai kualitas minyak (BS&W), kecepatan pemisahan air (*Fast Water Drop*), total pemisahan air (*total water drop*). Berdasarkan hasil pengujian ini, diseleksi 3 jenis demulsifier unggulan yang bekerja optimal pada konsentrasi tertentu.

2. Uji campuran 2 demulsifier

Uji sinergi 2 demulsifier dilakukan untuk mencari pasangan demulsifier yang dapat membentuk sinergi, sehingga dapat meningkatkan daya kerja pada proses demulsifikasi. Uji sinergi ini dilakukan dengan membuat kombinasi dari 3 demulsifier unggulan dengan perbandingan volume 70 : 30, lalu diukur nilai *BS&W* sebagai ukuran kualitas minyak.

3. Uji Sinergi Lanjutan

Uji sinergi lanjutan ini dilakukan dengan mengkombinasikan 3 demulsifier dengan perbandingan volume 50:30:20. Berdasarkan nilai % *BS&W* ditentukan kombinasi terbaik. Selanjutnya dari kombinasi terbaik tersebut dilakukan optimasi dengan bervariasi perbandingan volume campuran 60: 30:10, 60: 20: 20, 70:20:10, dan 70: 15: 15. Selanjutnya ditentukan formula terbaik.

4. Uji Variasi Volume Demulsifier

Setelah Formula terbaik didapatkan, lalu dilakukan pengujian variasi volume demulsifier yang diinjeksikan pada *crude oil* Jatibarang., yaitu 10, 20, 40, 60, 80,100, 150 dan 200 mL. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan volume optimum dari proses demulsifikasi *crude oil*.

5. Uji Variasi pH

Setelah didapatkan formula terbaik dilakukan uji variasi pH terhadap proses demulsifikasi. Demulsifikasi dilakukan dengan variasi pH pada 1, 3, 5, 7, 9, 11 dan 13.

3.3.5 Karakterisasi Demulsifier

3.3.5.1 Analisis Gugus Fungsi Demulsifier dengan FTIR

Pengujian dengan *fourier transform infra red* (FTIR) dilakukan untuk menentukan gugus gugus fungsi yang terdapat pada demulsifier. Sebanyak 3 tetes demulsifier diletakkan ke dalam tube kompartemen pada FTIR, dihasilkan spektrogramnya.

3.3.5.2 Analisis Struktur dengan Py-GCMS

Identifikasi senyawa yang digunakan sebagai demulsifier juga dilakukan menggunakan *pyrolysis* GCMS. Pengujian dilakukan dengan mengambil 1 μ l demulsifier untuk mendapatkan data kromatogram dan spektrum massa dari demulsifier yang diujikan.

Tabel 3.1 Kondisi Sistem GC MS

Kondisi GC MS		
1	Suhu <i>Injector</i>	300° C
2	Temperatur awal Oven	40° C for 2 min
3	<i>Ramp</i> (kecepatan kenaikan suhu)	6° C/min
4	<i>Column</i>	Elite-5 30 m, 0,25 mm I.D., 1.0 μ m film
5	<i>Carrier Gas</i>	He (split ratio 100:1)
6	<i>Mass Range</i>	30 - 550 m/z
7	Waktu <i>Scan</i>	0,39 detik
8	<i>Transfer Line</i>	250° C
9	Temperatur Sumber ion	350° C
10	<i>Multiplier Voltage</i>	350 V
11	<i>Trap Emmissions</i>	100 mA
12	Energi ion	70 eV

Tabel 3.2 Kondisi Sistem Pyrolizer

Kondisi Pyrolyzer		
1	Oven	320° C
2	<i>Transfer Line</i>	320° C
3	Suhu <i>Pyrolysis</i>	400° C
4	Waktu <i>Pyrolysis</i>	15 detik
5	Kecepatan Pemanasan	10° C/ms

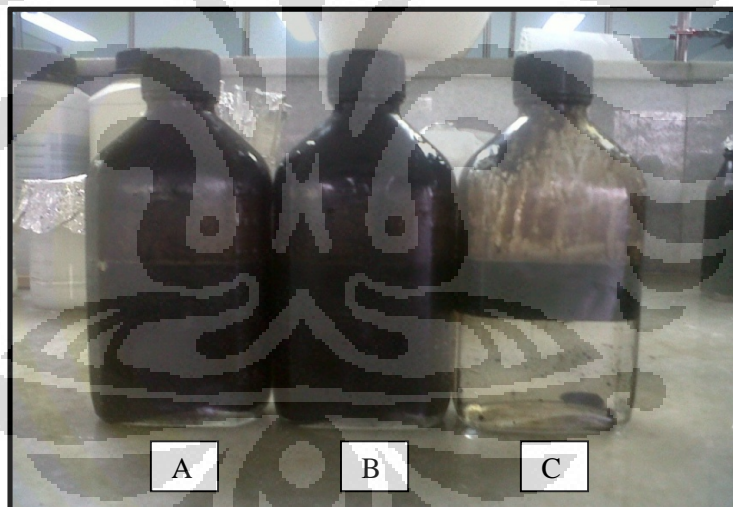
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi awal

4.1.1 Pengaruh Suhu Pada Demulsifikasi

Variasi pemanasan pada suhu 60°C, 70°C dan 80°C, ini dilakukan untuk melihat kondisi optimal pemisahan air pada proses demulsifikasi dan melihat pengaruh suhu terhadap mekanisme destabilisasi emulsi. *Crude oil* Jatibarang dipanaskan agar fisiknya berubah membentuk cairan, karena proses demulsifikasi akan berlangsung optimal pada fasa cair. Hasil yang optimal didapatkan pada suhu 80°C (Gambar 4.1). Temperatur yang tinggi akan menurunkan viskositas *crude oil* (M. s. Alwadani, 2009) dan viskositas antarfasa (wanli kang et al 2005) pada emulsi *crude oil*.



Gambar 4.1 Demulsifikasi triol polieter EO PO kopolimer blok pada (A) 60 °C (B) 70 °C (C) 80°C

Temperatur memberikan pengaruh signifikan terhadap proses demulsifikasi, sifat fisik dan kimia dari *crude oil* akan berubah ketika terjadi peningkatan temperatur. Meningkatnya suhu pemanasan pada *crude oil* Jatibarang akan meningkatnya frekuensi tumbukan antar tetesan tetesan emulsi, menurunkan viskositas, dan meningkatkan kelarutan senyawa yang terkandung

sistem emulsi. Kenaikan temperatur juga melemahkan solvasi resin terhadap *asphaltene* dan melemahkan interaksi van der Waals agregat resin *asphaltene*, tetapi degradasi lapisan filmnya yang rigid dan viskoelastisnya tidak terlalu berubah signifikan. Oleh karena itu dibutuhkan demulsifier untuk mengoptimalkan proses pemisahan air pada tetesan emulsi *crude oil* Jatibarang.

4.1.2 Preparasi *Crude oil*

Pada pengambilan sampel di Jatibarang, pompa steam pada sumur minyak harus menggunakan suhu tinggi yaitu 80° C, tujuan pemanasan pada pompa *steam* ini adalah untuk mengubah fasa minyak yang berbentuk padat menjadi fasa cair, sehingga didapatkan viskositas minyak yang lebih rendah, agar dapat dialirkan dan dieksplorasi. Tingginya suhu yang dibutuhkan menunjukkan bahwa minyak dalam bentuk padatan ini memiliki fraksi berat seperti *asphaltene*, *wax*.

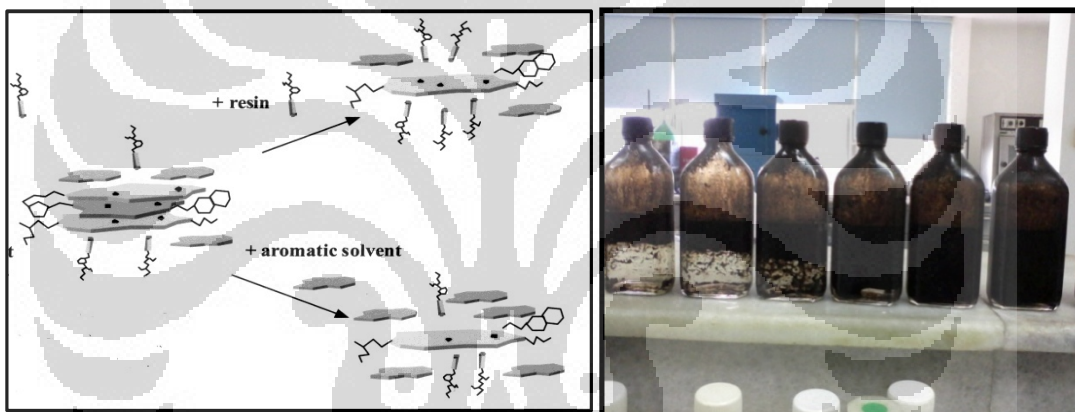
Agar sampel *crude oil*nya memiliki distribusi emulsi dan komposisinya yang merata dilakukan homogenisasi dengan pemanasan pada suhu 80 °C selama 1 jam. Pemanasan ini akan meningkatkan laju *collision probability* atau kemungkinan tumbukan antara molekul (Trautz, Max, 1916). Pengocokan dilakukan untuk membuat distribusi emulsi lebih merata pada skala makro, sehingga secara fisik akan terbentuk minyak yang lebih cair. Saat minyak dalam fasa cair proses demulsifikasi bisa dilakukan.

4.1.3 Efek Pelarut Pada Demulsifikasi

Pada percobaan ini diujikan beberapa pelarut untuk proses demulsifikasi. Pelarut yang diuji adalah metanol, propanol, sikloheksana, xylene, toluen dan pentana. Proses demulsifikasi bertujuan untuk mendestabilisasi emulsi, adanya lapisan film viskoelastis pada tetesan merupakan faktor utama yang menyebabkan emulsi yang terbentuk sangat stabil. Lapisan film ini terbentuk karena adanya interaksi Van der Waals gugus-gugus aromatik dan interaksi hidrogen antara resin dan *asphaltene* (Fordedal et al. 1996), sehingga untuk mendestabilkan emulsi yang terbentuk dibutuhkan bantuan pelarut yang dapat

mengganggu interaksi antara *asphaltene* - resin dan untuk melarutkan demulsifiernya. Dari 6 pelarut yang diujikan terhadap demulsifier triol polieter EO PO kopolimer blok didapatkan persen pemisahan tertinggi pada toluen (Tabel 4.1).

Toluen pada proses demulsifikasi berfungsi sebagai pelarut dari surfaktan nonionik dan mengganggu agregasi *asphaltene*-resin dengan berinteraksi dengan gugus aromatik pada agregasi resin dan *asphaltene* (Gambar 4.2). Surfaktan nonionik berfungsi untuk mengganggu kestabilan emulsi dengan menggantikan fungsi gugus aktif pada *asphaltene* dengan menutupi gugus polar *asphaltene* melalui interaksi *overlap* $\pi - \pi$ dan ikatan hidrogen, sehingga agregasi *asphaltene*-resin kehilangan sifat antarmukanya.



Gambar 4.2. (a) Pengaruh pelarut aromatik pada solvasi resin terhadap *asphaltene*, (b) Foto perbandingan pengaruh pelarut

Tabel 4.1 Pemisahan Air Dengan Berbagai Pelarut

No	Pelarut	Pemisahan Air (%)
1	Metanol	0
2	Propanol	0
3	Pentana	8
4	Xilena	55
5	Sikloheksana	60
6	Toluen	65

4.2 Karakterisasi Fisik *Crude oil*

4.2.1 *Specific gravity*

Densitas, *specific gravity* dan *API gravity* merupakan data untuk menentukan jenis *crude oil*. Densitas merupakan nilai berat molekul persatuan volumenya, secara tidak langsung ini juga menunjukkan nilai kerapatan molekul penyusun pada *crude oil* Jatibarang. Hasil menunjukkan bahwa *crude oil* mempunyai nilai densitas 0,906 mg/mL pada suhu 60 ° C atau 140 ° F, hasil konversi pada *specific gravity* adalah 0,9215 mg/mL dan *API gravity* adalah 13,167. Berdasarkan jenis *crude oil*nya ini termasuk *heavy crude oil* karena nilai *API Gravity*nya adalah kecil dari 22,3°*API*, mendekati nilai *extra heavy crude oil* dengan nilai *API Gravity*nya pada 10,0 °*API*.

Beberapa minyak terbaik dunia seperti *light crude oil* Iran nilai *specific gravity* 0,5545 dan 31-33 °*API*, *light crude oil* saudi nilai *API gravity*nya adalah 33-34°*API*, minyak dari nigeria 35-37 °*API* dan rusia punya nilai 32 °*API*. Kualitas minyak terbaik dunia biasanya memiliki nilai *specific gravity* yang kecil dari 0,8 mg/mL, ini menunjukkan fraksi alkana berantai pendek dalam minyak lebih banyak sehingga kerapatan molekul cenderung kurang tinggi. Pada *crude oil* Jatibarang memiliki nilai *specific gravity* 0,9215 mg/mL dan *API gravity* adalah 13, 167. Secara fisik menunjukkan bahwa minyak ini mendekati nilai air yang punya nilai densitas dan *specific gravity* mendekati 1. Dalam minyak Jatibarang ini dicurigai terdapat senyawa dengan berat molekul yang tinggi seperti *asphaltene* dan konsentrasi air, secara tidak langsung ini akan mengakibatkan terbentuknya emulsi. Ini akan dibuktikan pada karakterisasi kimia *Heavy crude oil* Jatibarang. Densitas minyak akan semakin tinggi ketika sifat molekul volatil dalam minyak berkurang, *specific gravity* meningkat, dan *API gravity* menurun (Cormack, 1999; Doerffer, 1992).

4.2.2 *Pour point*

Pour point merupakan temperatur dimana suatu material mulai bisa mengalir, *pour point* juga menunjukkan temperatur dimana fluida atau sampel yang diuji yaitu minyak Jatibarang mulai membentuk struktur semi padat atau

plastik ini juga menunjukkan titik dimana *crude oil* mulai bisa mengalir (Cormack, 1999; Doerffer, 1992). Biasanya *light oil* seperti minyak dari Iran, Arab Saudi dan Nigeria memiliki nilai *pour point* dibawah suhu 0°C. Biasanya suhu *pour point* suatu minyak berkisar -57 °C hingga 32 °C (Doerffer, 1992). Pada minyak Jatibarang adalah 108,5° F atau 42,5° C, ini menunjukkan bahwa fisik *crude oil* Jatibarang memiliki fraksi berat seperti wax dan *asphaltene*. Suhu *pour point* temperatur akan tinggi ketika mengandung molekul wax dan *asphaltene* yang tinggi (Cormack, 1999).

Nilai *Pour point* dan jenis kekerasan suatu minyak menunjukkan komposisi campurannya minyaknya. Semakin tinggi nilai *pour point* suatu *crude oil*, semakin banyak molekul dengan berat molekul yang tinggi, semakin tinggi komposisi parafin atau *wax*, semakin rendah komponen yang berberat molekul rendah, semakin rendah tingkat volatilitas, semakin tinggi kandungan *asphaltenenya* (Chevron Phillips).

4.2.3 Viskositas kinematik

Viskositas merupakan ukuran aliran dan tahanan suatu fluida. Viskositas yang rendah menyebabkan tahanan suatu larutan juga rendah dan diidentifikasi sebagai kekentalan yang rendah (Cormack, 1999). Minyak bumi biasanya memiliki viskositas 5 hingga 25000 centistokes pada suhu 15°C (Nordvik et al., 1996).

Nilai viskositas kinematik *crude oil* Jatibarang bisa diukur pada suhu 100 °C karena bentuk minyak mentah Jatibarang adalah padatan, sehingga perlu suhu tinggi untuk mengukur nilai tahanan aliran *crude oil* ini. Nilai viskositas kinematiknya adalah 23,36013 Cs atau 23,36013 1 mm²·s⁻¹ pada suhu 100° C. Ini menunjukkan nilai tahanan pada *crude oil* Jatibarang sangat tinggi karena *crude oil* sering diukur pada suhu 40° C, 50° C dan 60° C dan hanya fraksi berat dengan kandungan molekul volatilnya sangat rendah diukur pada suhu 100° C.

Nilai *pour point* dan viskositas kinematik pada *crude oil* menunjukkan sifat *rheology* suatu emulsi *crude oil*. Hal ini menunjukkan sampel mengandung

padatan, kristal dan makromolekul. Untuk menguji daya pemisahan air dari demulsifier pada *crude oil* Jatibarang harus dilakukan pada suhu tinggi, karena disuhu ruang dan suhu rendah demulsifier tidak akan bekerja dan sistem emulsi masih berbentuk padatan.

Ada banyak faktor yang mempengaruhi viskositas tetesan emulsi yaitu viskositas fase pendispersi dan terdispersi emulsi, volume fase yang terdispersi, temperatur, ukuran droplet, keberadaan padatan organik dan anorganik serta adanya emulsifier alami (Johnsen and Ronningsen, 2003). Meningkatnya nilai stabilitas emulsi ditandai dengan meningkatkan viskositas suatu *crude oil*, juga ditandai dengan keberadaan *asphaltene* dan resin yang tinggi.

Karakterisasi fisik yang dilakukan adalah *specific gravity*, *Pour point*, viskositas kinematik sesuai Tabel 4.2. Pengujian ini akan memudahkan dalam menentukan stabilitas emulsi berdasarkan faktor fisik minyak mentah. *Crude oil* Jatibarang berwarna hitam dan berbentuk padatan hingga suhu 40° C, ini menunjukkan *crude oil* memiliki banyak fraksi berat yang dominan. Sifat fisik ini menyebabkan *crude oil* Jatibarang membutuhkan suhu tinggi untuk mengoptimalkan proses demulsifikasi.

Tabel 4.2 Sifat Fisik *Crude oil* Jatibarang

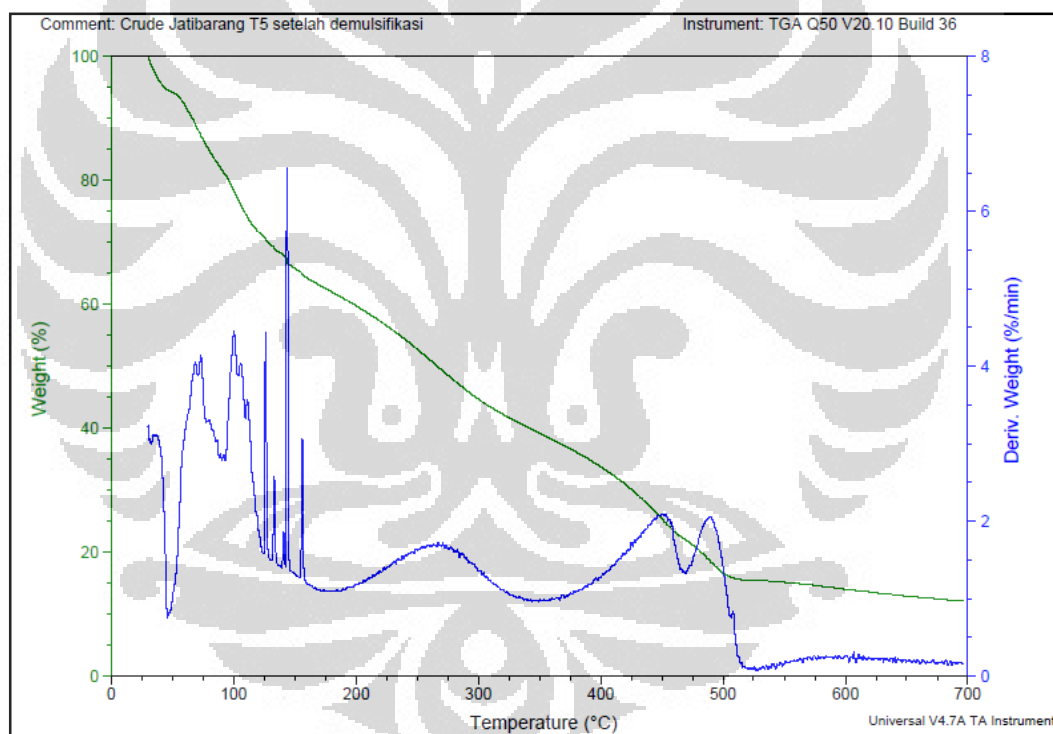
No	Parameter	Nilai
1	<i>Specific Gravity</i> (140° F)	0,9215 (mg/ml)
2	<i>Density</i> (140° F)	0,906
3	<i>API Gravity</i> (140° F)	13.167
4	<i>Pour Point</i>	108,5° F
5	<i>Viscosity kinematic</i> (100° C)	23,36013 Cs

4.2.4 Karakterisasi Thermal *Crude oil* Jatibarang

Pengujian *Thermal Gravimetry Analysis* pada *crude oil* Jatibarang untuk melihat sifat *thermal* dari *crude oil* sehingga bisa dijadikan rujukan untuk proses pengolahan dan produksi selanjutnya, data *thermal* ini juga untuk menentukan

kandungan *solid content* pada *crude oil* Jatibarang juga degradasi air ketika pemanasan.

Pemanasan pada temperatur 90-110° C menunjukkan kandungan air pada *crude oil* Jatibarang, pada rentang suhu ini terjadi degradasi atau penguapan air hingga 50% dari *crude oil*. *Solid content* pada *crude oil* Jatibarang diidentifikasi sebagai senyawa yang tersisa ketika pemanasan di atas suhu 600° C (Abdel-Azim A et al 2011). Pada data TGA, menunjukkan pemanasan suhu di atas 600 ° C terdapat 15% *solid content* pada *crude oil* Jatibarang (Gambar 4.3). 15 % fraksi pada *crude oil* ini akan menyebabkan pemisahan air dengan demulsifikasi emulsi ini akan semakin sulit dilakukan.



Gambar 4.3 Data TGA/DTA *Crude oil* Jatibarang

Solid content pada *crude oil* diidentifikasi sebagai kandungan *asphaltene* dengan berat molekul yang lebih tinggi dan garam-garam anorganik yang punya titik didih di atas 600 ° C. Penelitian yang dilakukan Andrew P. Sullivan dan Peter K. Kilpatrick menunjukkan adanya pengaruh dari padatan anorganik dan organik terhadap kestabilan emulsi, meningkatnya konsentrasi partikel kecil anorganik

akan memperkuat stabilitas emulsi air dan *crude oil* dengan interaksi dari *asphaltene* yang mengadsorpsi pada antarfasa air dan minyak.

4.3 Karakterisasi Kimia *Crude oil*

4.3.1 *Water Content* dan *Basic Sediment and Water (BS&W)*

Air yang terkandung dalam *crude oil* adalah 58,3 %, kandungan air ini sangat tinggi, stabilitas emulsi dari *crude oil* akan juga dipengaruhi oleh konsentrasi. Semakin tinggi konsentrasi air dalam tetesan emulsi minyak akan membutuhkan *asphaltene* dan resin yang juga tinggi untuk menstabilkan emulsinya. Kondisi normal air ada dalam reservoir *crude oil*, saat minyak dieksplorasi air yang terkandung dalam tetesan emulsi *crude oil* juga akan terbawa, campuran *crude oil* dan air cenderung membentuk emulsi W/O (dispersi air dalam minyak). Kualitas *crude oil* akan sangat bergantung pada kandungan air di dalam minyak, sehingga penting untuk dilakukan pemisahan air dengan cara demulsifikasi atau destabilisasi emulsi *crude oil* (Yanru Fan et al 2009).

Nilai % BS&W *crude oil* Jatibarang adalah 59,8 %, didapatkan nilai air yang terkandung adalah 58,3 % dan kandungan sedimen adalah 1,5 %. Sedimen ini merupakan komponen yang berbentuk lumpur. Semakin tinggi persentase sedimen dan air dalam *crude oil*, semakin jelek kualitas minyaknya. Pada *crude oil* Jatibarang ini perlu dilakukan demulsifikasi untuk memisahkan air dari tetesan emulsi hingga didapatkan kualitas minyak yang baik, yaitu *crude oil* yang punya nilai BS&W yang rendah dari 0.5 %. Untuk pemilihan demulsifikasi demulsifier nilai BS&W dijadikan standar penentuan kualitas minyak dan kerja demulsifier.

4.3.2. *Kandungan Garam Klorida Dalam Crude oil*

Menggunakan ASTM D3230-06 didapatkan konsentrasi garam klorida dengan metode elektrometrik, pada *crude oil* Jatibarang terdapat garam dalam minyak mentah 762 mg/kg. Garam klorida dalam bentuk magnesium klorida, natrium klorida dan kalsium klorida akan memberikan efek elektrostatik pada tetesan emulsi. Keberadaan Ca^{2+} Mg^{2+} yang tinggi bisa mengganggu kestabilan

emulsi, metal dengan valensi dua ini cenderung membentuk emulsi dalam minyak (O/W). Semakin tinggi konsentrasi garam klorida ini akan cenderung membentuk emulsi O/W, garam ini akan memperkuat interaksi elektrostatik antar tetesan emulsi (Yixing Philip Zhao et al). Lapisan elektrik yang tinggi akan menyebabkan interaksi antar tetesan menjadi lebih kuat, sehingga minyak cenderung terdispersi dalam air. Meningkatnya konsentrasi garam anorganik akan meningkatkan konduktifitas elektrik emulsi sehingga efek elektrostatik meningkat, penggunaan demulsifier berbasis kation, anion maupun zwitterion akan kurang efektif pada emulsi ini.

Crude oil Jatibarang memiliki kandungan garam klorida yang rendah $786,3 \text{ mg/m}^3$, emulsi yang terbentuk karena interaksi garam adalah O/W. Mekanisme pembentukan emulsi pada *crude oil* adalah air dalam minyak W/O. Garam klorida tidak memberikan pengaruh signifikan pada emulsi *crude oil* Jatibarang, tetapi garam dalam minyak ini harus dihilangkan karena sifatnya yang menyebabkan korosi (Russ Turay dan Loyd Hundley)

4.3.3 *Asphaltene* Dalam Emulsi *Crude oil* Jatibarang

Asphaltene yang terkandung dalam *crude oil* Jatibarang adalah 10,283 %. *Asphaltene* merupakan *emulsifying agent* pembentukan tetesan emulsi pada *crude oil*. Data *pour point* yang tinggi, viskositas yang tinggi, dan *specific gravity* yang lebih tinggi dari *crude oil* biasanya, menunjukkan sifat fisik yang terbentuk karena adanya *asphaltene* dalam sistem dispersi minyak dan air. Dengan konsentrasi 10,283 % dalam minyak bumi akan menyebabkan emulsi akan membentuk lapisan film yang rigid (Salager, J.L,1990. Tambe, D.E. dan Sharma, M.M.1993). Tingginya konsentrasi *asphaltene* juga menyebabkan gugus gugus aromatik dalam *crude oil* tinggi, polaritas yang meningkat ini dapat membentuk tetesan tetesan air hingga 58,3 % (v/v).

Asphaltene dengan konsentrasi tinggi akan memiliki lapisan rigid pada tetesan emulsi, meningkatkan *stability barrier* yang disebabkan efek sterik pada emulsi heavy *crude oil* (Pasquarelli dan Wasan (1981). Agregasi *asphaltene* dengan resin menjadi gugus aktif permukaan yang akan membentuk lapisan film

yang mengenkapsulasi tetesan air pada *crude oil* Jatibarang (Pasquarelli dan Wasan, 1981). Tingginya konsentrasi *asphaltene* dan air yang terkandung dalam *crude oil* Jatibarang menyebabkan viskositas air sangat tinggi, juga menyebabkan *crude oil* ini berbentuk padatan hingga suhu sekitar 60° C. Optimalisasi proses demulsifikasi dengan destabilisasi tetesan *crude oil* Jatibarang yang mengandung *asphaltene* tinggi membutuhkan kondisi demulsifier yang punya sifat permukaan yang tinggi dan mampu teradsorpsi mengganggu lapisan film pada antarfasa yang dibentuk oleh resin dan *Asphaltene*.

4.3.4 Penentuan Kandungan Logam dan Sulfur .

Adanya logam dalam *crude oil* dianalisis menggunakan *x ray fluorescence*. Analisis kadar sulfur, alumunium, vanadium, nikel dan silika. Hasil komposisi kimia menunjukkan adanya kandungan logam vanadium, alumunium dan silika dalam *crude oil*. Stabilisasi dari emulsi pada *crude oil* juga dipengaruhi oleh kandungan logam dan *solid content* yang terkandung dalam *crude oil* (Sullivan dan Kilpatrick, 2002). Partikel-partikel anorganik dalam reservoir *crude oil* bisa menjadi gugus hidrofobik karena adanya kestabilan dari partikel anorganik terlarut dalam fraksi air. Adanya konsentrasi Alumunium dan Silika yang terdapat dalam *crude oil* memungkinkan terbentuknya Montmorillonite dan kaolin, kedua senyawa ini akan menstabilkan emulsi (Richard W. Cloud et al).

Vanadium stabil dalam fasa minyak pada *crude oil*, terutama dalam bentuk vanadium Porphyrins (Pavle I. Premovic, Mirjana S. Pavlovis 1986). Vanadium merupakan logam yang merugikan dalam proses petroleum, vanadium dan nikel bisa menjadi racun katalis karena dapat mendeaktifkan katalis *cracking* pada proses petroleum. Vanadium menyebabkan korosi pada turbin turbin di pabrik petrokimia dan menjadi polutan di lingkungan. Sulfur dalam *crude oil* Jatibarang adalah 623, 05 ppm, persentasi ini cukup tinggi. Sulfur ini ada dalam bentuk sulfur organik yang ada dalam *asphaltene* dan resin, sulfur anorganik akan terdifusi dalam air. Sulfur sangat mengganggu pada proses produksi petroleum, sulfur juga menyebabkan korosi pada metal dan menjadi polutan ketika konsentrasinya tinggi di lingkungan (M. Carrales, Jr. R. W. Martin. 1975).

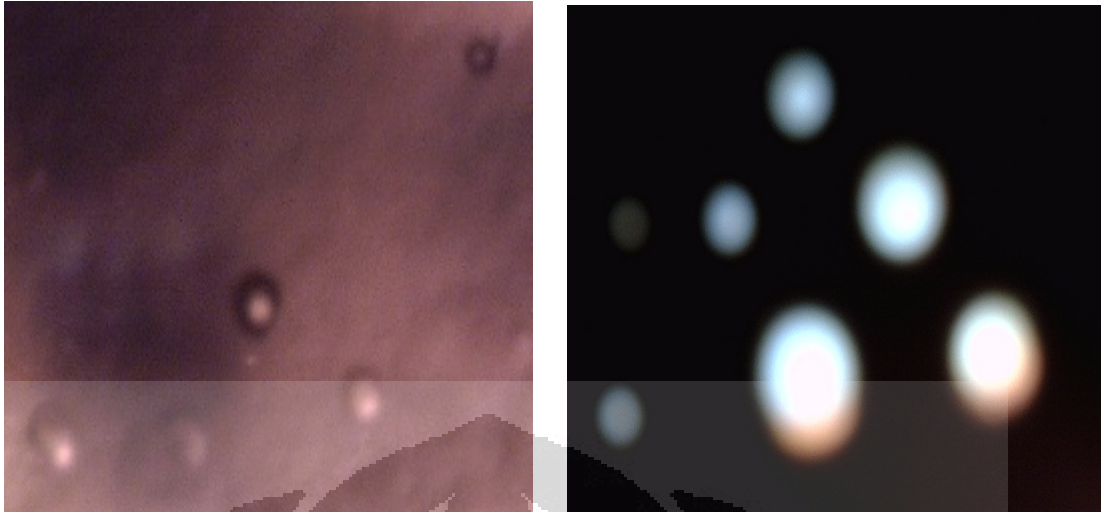
Secara keseluruhan karakterisasi kimia pada *crude oil* Jatibarang dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Karakterisasi Kimia Pada *Crude oil* Jatibarang

No	Parameter yang Diuji	Konsentrasi
1	Sulfur Content (ppm)	623.05
2	Aluminium content (ppm)	8.62
3	Vanadium Content (ppm)	5.89
4	Nikel Content (ppm)	0.00
5	Silika Content (ppm)	12.59
6	<i>Asphaltene</i> Content %	10,283
7	Water Content %	58,3
8	Sediment Content %	1,5
9	Garam Klorida NaCl Mg Cl ₂ CaCl ₂ mg/ m ³	786,3

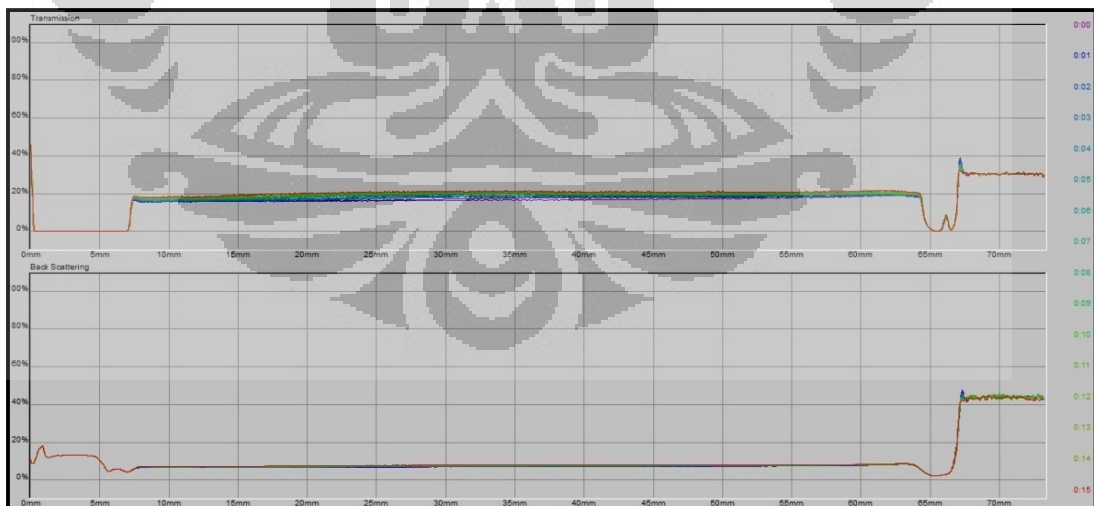
4.3.5 Penentuan Tipe dan Stabilitas Emulsi

Tipe emulsi minyak mentah sangat dipengaruhi oleh sifat emulsifier alamiah yang menstabilkan emulsi dan rasio fasa air dengan fasa minyak yang membentuk sistem emulsi. Tipe emulsi minyak mentah biasanya membentuk emulsi air dalam minyak (W/O), karena kandungan fasa minyak yang lebih dominan dibandingkan fasa air. Diameter tetesan emulsi w/o biasanya berukuran antara 0,1 – 100 μm (Schramm dan Kutay, 2010). Sedangkan pada penelitian tipe emulsi minyak mentah asal Norwegia diketahui bahwa tipe emulsinya adalah w/o dengan ukuran tetesan air antara 10-30 μm sedangkan ketika terjadi koalesen akan menghasilkan ukuran tetesan air yang lebih besar dan akhirnya akan mendestabilisasi emulsi W/O (Sjöblom et al, 2003). Menurut Pena (2004), fasa terdispersi dalam emulsi minyak mentah umumnya membentuk tetesan berbentuk bulatan seperti bola (*spherical drop*).



Gambar 4.4 Gambar emulsi *Crude oil* Jatibarang (a) Emulsi dengan Eosin (b) Gambar emulsi dengan sinar UV.

Hasil gambar *micrograph dino digital* menunjukkan emulsi *crude oil* Jatibarang adalah sistem dispersi air dalam minyak (gambar 4). Dengan kandungan *asphaltene* 10,263 % ini dapat membentuk agregasi dengan resin menjadi tetesan emulsi. Gambar 4.3 a menunjukkan adanya interaksi antara resin dan *asphaltene* yang dapat membentuk tetesan emulsi *crude oil*.



Gambar 4.5. Data transmisi dan *backscattering* turbiscan

Stabilitas emulsi diukur dengan turbiscan, sehingga didapatkan nilai *separating number* dan peak transmisi dan *backscattering* turbiscan. Dari data turbiscan didapatkan nilai *separating number* *crude oil* Jatibarang adalah 1, ini

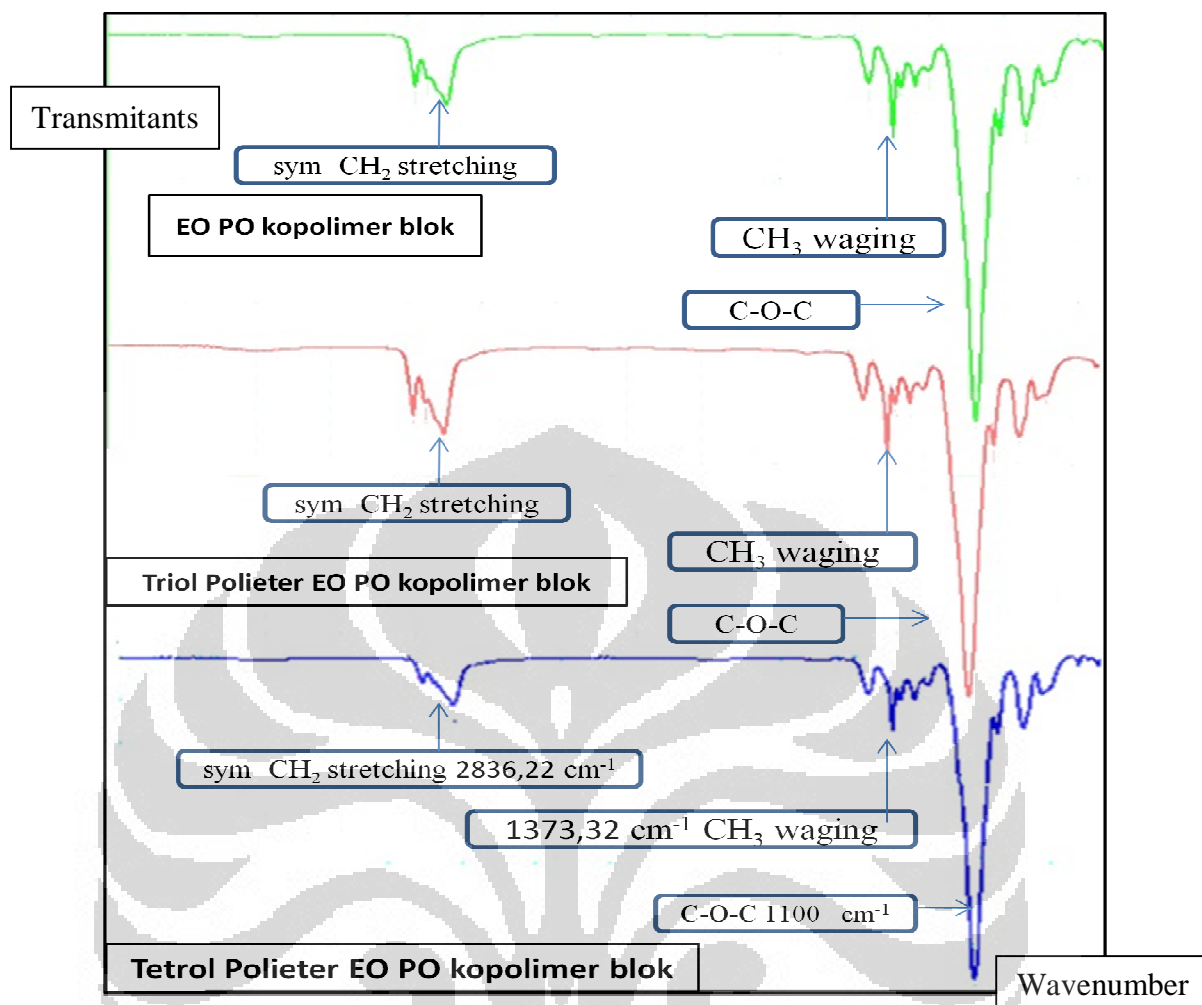
menunjukkan bahwa emulsi yang terbentuk sangat stabil. Turbiscan digunakan untuk memonitor fenomena destabilisasi emulsi seperti migrasi partikel (sedimentasi/creaming) dan perubahan ukuran dan distribusi tetesan pada sistem emulsi (koalesen/flokulasi).

Turbiscan adalah mengukur fenomena destabilisasi emulsi berdasarkan perubahan intensitas transmisi dan backscattering karena efek migrasi partikel terdispersi. Migrasi tetesan emulsi Jatibarang dalam fasa pendispersi akan mempengaruhi transmisi dan *backscattering* foton yang mengenainya karena adanya perbedaan indeks refraktif diantara matrik tetesan dan medium pendispersi, tetapi pada pengujian didapatkan peak transmisi dan *backscattering* yang tidak menunjukkan terjadi proses sedimentasi, creaming dan koalesen. Ini diidentifikasi sebagai emulsi yang sangat stabil.

4.4 Karakterisasi Demulsifier

4.4.1 Analisis Gugus Fungsi Demulsifier dengan FTIR

Demulsifikasi *crude oil* Jatibarang menggunakan demulsifier berbasis nonionik surfaktan, untuk *crude oil* dengan kadar garam yang tinggi surfaktan ionik dan surfaktan zwitterion tidak bekerja maksimal. Pada penelitian ini digunakan Etilen oksida (EO) Propilen oksida (PO) kopolimer blok, Triol EO PO kopolimer blok dan Tetrol EO PO kopolimer blok. Jumlah molekul PO dan EO menunjukkan sifat demulsifikasi dari demulsifier, pada percobaan didapatkan 3 demulsifier ini dengan berat molekul yang berbeda-beda. Berat molekul yang berbeda ini ditandai dengan viskositas dari demulsifier yang berbeda, juga nilai *relative solubility number* demulsifier yang berbeda. Data FTIR (Tabel 4.4 dan Gambar 4.6) menunjukkan sulit untuk membedakan membedakan spektrum dari Tetrol, Triol dan EO PO kopolimer blok, karena mereka sama menunjukkan spektrum sesuai demulsifier EO PO Kopolimer blok, triol atau tetrol.



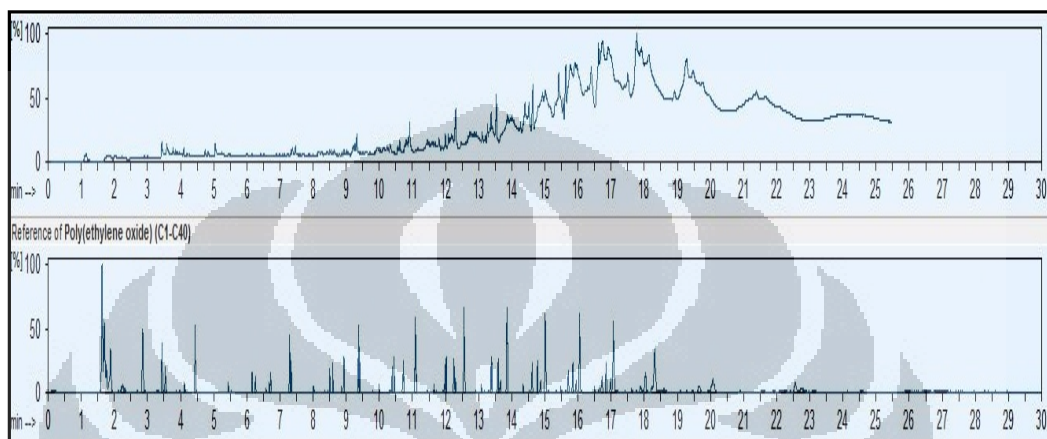
Gambar 4.6. Data FTIR EO PO kopolimer blok, Triol Polieter EO PO kopolimer blok, Tetrol Polieter EO Po kopolimer blok.

Tabel 4.4 Spektrum FTIR pada demulsifier EO PO ,Tetrol dan Triol

No	Bilangan Gelombang	Mode Vibrasi
1	2970,38 cm^{-1}	<i>n(C-O-C)a stretching</i>
2	2909,87 cm^{-1}	<i>stretching CH₂</i>
3	2836,22 cm^{-1}	<i>twisting CH₂</i>
4	1454,33 cm^{-1}	<i>sym CH₂ wagging</i>
5	1344,38 cm^{-1}	<i>asym CH₂ bending</i>
6	1296,16 cm^{-1}	<i>sym CH₂ stretching</i>
7	1253,73 cm^{-1}	<i>asym CH₂ stretching</i>
8	1100 cm^{-1}	<i>C-H stretching</i>
9	1373,32 cm^{-1}	<i>CH₃ waging</i>

4.4.2 Analisis Struktur dengan Py-GCMS.

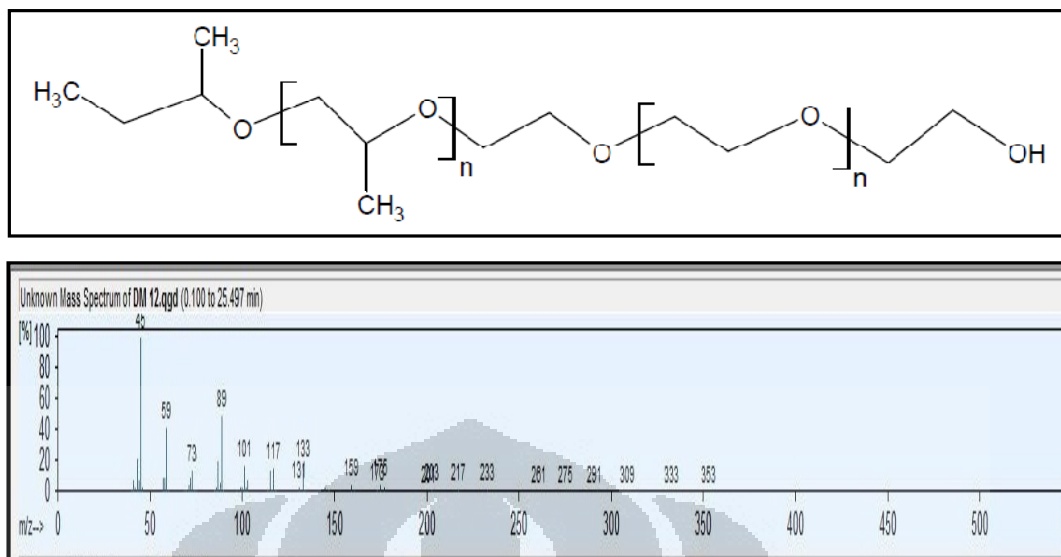
Karakterisasi selanjutnya menggunakan *Pyrolysis GC MS* untuk mengidentifikasi senyawa EO/PO kopolimer blok, triol EO PO kopolimer blok dan Tetrol EO PO kopolimer blok. Data Kromatogram menunjukkan retensi waktu dari demulsifier yang diujikan.



Gambar 4.7 Kromatogram EO PO kopolimer blok RSN 15,5

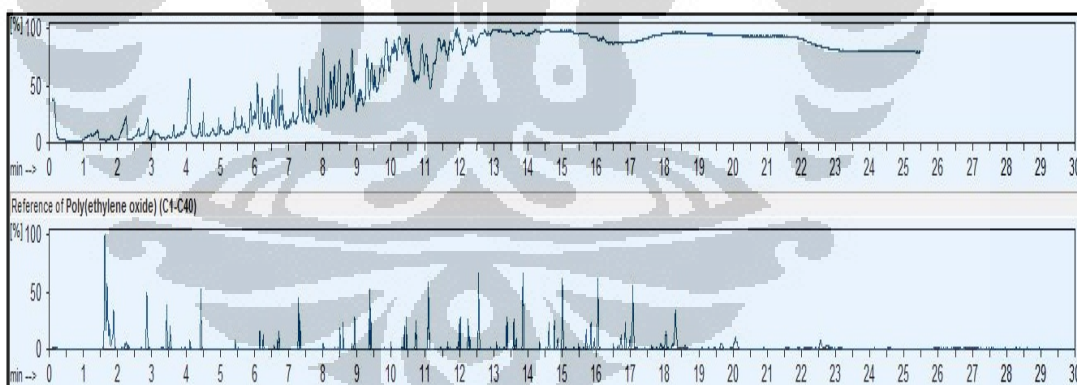
Library dari GCMS menunjukkan bahwa waktu retensi yang paling mendekati dengan kromatogram EO PO kopolimer blok adalah polietilen oksida (Gambar 4.7). Hal ini menunjukkan bahwa dalam EO PO kopolimer oksida dengan RSN 15,5 memiliki gugus molekul etilen oksida yang lebih tinggi dibandingkan dengan gugus molekul propilen oksida, ini menunjukkan bahwa demulsifier ini bersifat lebih hidrofilik, juga didukung dengan data RSN demulsifier adalah 15,5.

Data spektrometri massa dari EO PO kopolimer blok juga diuji untuk mendapatkan hasil yang lebih meyakinkan menentukan kandungan dari demulsifiernya mengandung gugus etilen oksida dan propilen oksida (Gambar 4.8). Berdasarkan hasil MS dari EO PO kopolimer blok, etilen oksida memiliki spektrum massa spesifik pada 45 m/z dan 89 m/z, ini menunjukkan adanya pecahan dari molekul ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) dan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Data spektrum massa pada 59 m/z dan 117 m/z ini menunjukkan adanya gugus propilen $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ dan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$.



Gambar 4.8 MS dan struktur molekul EO PO kopolimer blok

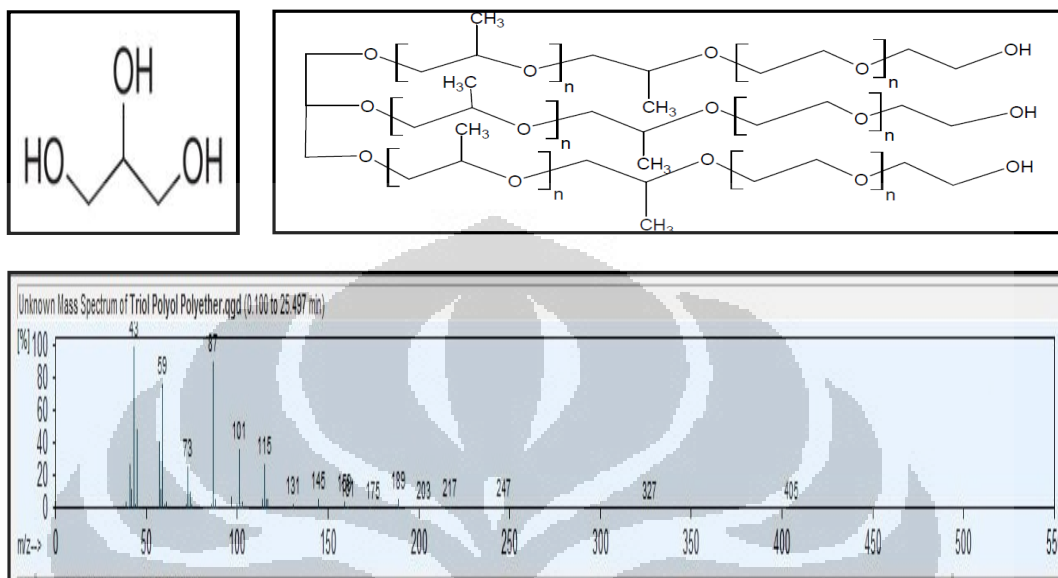
Pengukuran pada demulsifier Triol Polieter EO PO kopolimer blok untuk mendapatkan data kromatogram dan spektrum massanya. Kromatogram Triol EO PO kopolimer blok mempunyai data kemiripan tertinggi dengan kromatogram polietilen oksida (Gambar 4.9), hasil ini belum bisa dijadikan data kualitatif bahwa senyawa ini adalah Triol EO PO kopolimer blok.



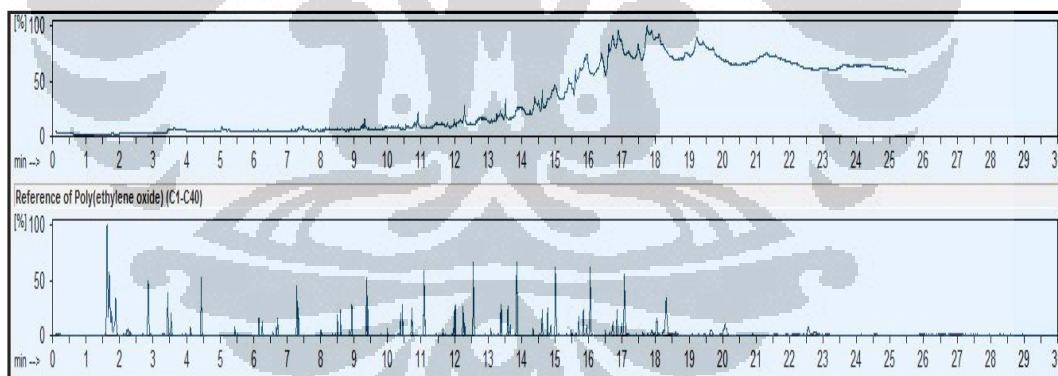
Gambar 4.9 Kromatogram Triol Polieter EO PO kopolimer blok RSN 9.4

Triol Polieter EO PO kopolimer blok juga diuji untuk mendapatkan hasil m/z spesifik pada demulsifier ini (Gambar 4.10). Massa spesifik pada 45 m/z 89 m/z , 59 m/z dan 117 m/z , ini menunjukkan adanya pecahan dari molekul (CH_3CH_2OH) , $(CH_3CH_2OCH_2CH_2OH)$, $CH_3C(CH_3)OH$ dan $CH_3CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3)OH$. Data ini menunjukkan bahwa di Triol Polieter memang terdapat gugus etilen oksida dan propilen oksida, yang menjadi data

spesifik adalah spektrum massa pada 87 m/z, yang menunjukkan adanya senyawa gliserol, karena pada Triol Polieter EO PO kopolimer blok, gliserol merupakan polimer inisiatornya.



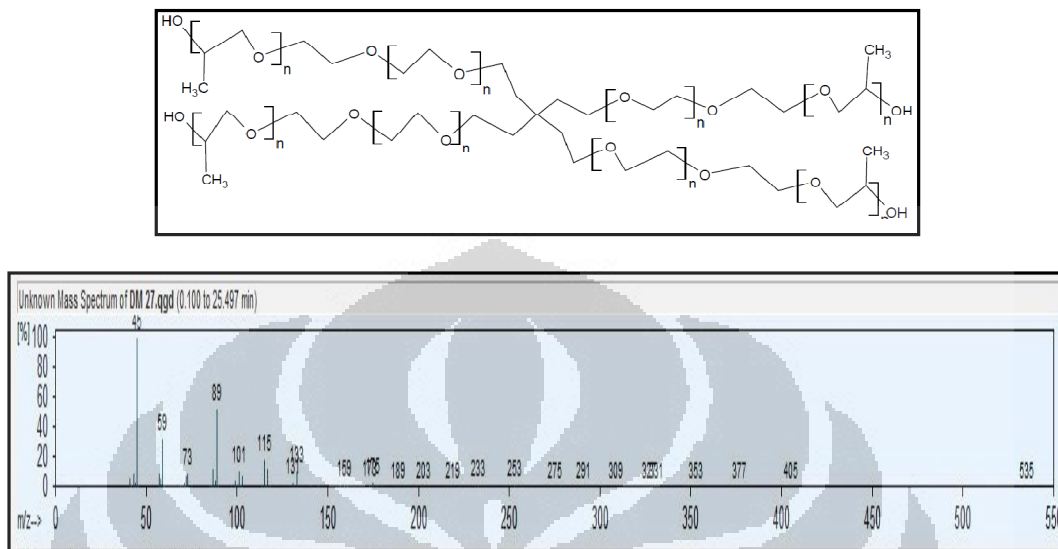
Gambar 4.10 Mass Spektrometri dan struktur molekul Triol Polieter EO PO kopolimer blok.



Gambar 4.11 Kromatogram Tetrol Polieter EO PO kopolimer blok RSN 11

Demulsifier ketiga adalah Tetrol Polieter EO PO kopolimer blok dengan menggunakan data GCMS untuk mendapat data kromatogram dan spektroskopi masanya. Dari data kromatogram didapatkan juga senyawa ini memiliki kromatogram yang mirip dengan polietilen dan polipropilen, sehingga dipastikan senyawa ini mengandung gugus poli etilen dan poli propilen (Gambar 4.11). Pengujian data MS menjadi rujukan untuk menentukan struktur senyawa ini adalah Tetrol polieter.

Nilai spektrum massa pada 134 m/z menunjukkan keberadaan dari pentaerythritol, sehingga secara kualitatif diketahui bahwa struktur dari polimer ini adalah tetrol polieter EO PO kopolimer blok (Gambar 4.12).



Gambar 4.12. Mass Spektrometri dan struktur molekul Tetrol Polieter EO PO kopolimer blok

4.5 Demulsifikasi dan Formulasi Demulsifier *Crude oil* Jatibaran

4.5.1 Formulasi Demulsifier

Formulasi demulsifier merupakan sebuah metode pembuatan formula atau campuran bahan kimia untuk mendapatkan sebuah demulsifier yang memiliki sifat pemisahan yang baik, dilihat dari BS&W, pemisahan air pada 15 menit (*Fast Water Drop*), dan total air yang di pisahkan (*Total Water Drop*). Metoda formulasi demulsifier ini mempunyai beberapa tahapan, diantaranya.

A. Seleksi Demulsifier

Setelah didapatkan konsentrasi 6 $\mu\text{l}/100\text{mL}$ atau 0,006 % sebagai rujukan standar, dilakukan pengujian demulsifikasi terhadap 43 demulsifier (lampiran), lalu dihitung nilai FWD, TWD dan BS&Wnya. Didapatkan data utama, 3 demulsifier yang mempunyai nilai TWD, BSW, dan FWD paling bagus.

Tabel 4.5 Data Seleksi Demulsifier Pada *Crude oil* Jatibarang

Data BS&W Demulsifier Pada <i>Crude oil</i> Jatibarang						
No	Tipe Bahan Kimia	RSN	%	BS&W	FWD	TWD
1	EO PO kopolimer Blok (dm 15)	15,5	0,006	0,5	25	65
2	Tetrol EO PO kopolimer blok (dm 27)	11	0,006	4	50	60
3	Triol EO PO Kopolimerblok (dm 21)	9,4	0,006	0,5	60	65

Berdasarkan seleksi demulsifier didapatkan bahwa pada struktur

demulsifier yang berbeda diketahui optimal pada nilai RSN yang juga berbeda. Tiga demulsifier yang bekerja optimal yaitu EO PO kopolimer blok, Triol polieter EO PO kopolimer blok dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok terdapat pengaruh nilai *Relative Solubility Number* (RSN) dengan kerja demulsifier untuk mendestabilisasi demulsifier.

Mekanisme demulsifikasi diawali dengan adsorpsi demulsifier kedalam agregat *asphaltene* dan resin yang menghasilkan efek tolakan sterik, agregat ini yang melindungi film antarfasa dari coalescence (Sjoblom et al, 1992). Demulsifier berbasis polimer etilen oksida dan propilen oksida akan teradsorpsi pada antarfasa minyak air pada *crude oil*. Nilai RSN pada demulsifier juga menunjukkan panjangnya rantai polietilen oksida atau polipropilen oksida (Yuming Xu et al 2005). Demulsifier berbasis EO PO kopolimer, triol dan tetrol akan memutuskan interaksi agregat resin *asphaltene* yang satu dengan lainnya, Interaksi hidrogen dan kovalen pada gregat berkurang sehingga lapisan tipis yang mengenkapsulasi air akan menipis. Lapisan film tetesan terdegradasi, emulsi tidak stabil. Laju yang flokulasi meningkat dengan pengocokan dan panas,. Laju flokulasi yang meningkat dan lapisan film tetesan yang berkurang akan menyebabkan terjadinya koalesen dan tetesan pecah.

Dari data 43 demulsifier yang diujikan didapatkan 3 demulsifier terbaik berdasarkan nilai pemisahan air dan BS&Wnya (Tabel 4.5) yaitu EO PO kopolimer dengan nilai RSN 15,5, triol polieter EO PO kopolimer blok 9,4, tetrol polieter EO PO kopolimer blok 11. Data RSN, konsentrasi yang diinjeksikan, nilai BS&W, pemisahan pada 15 menit (FWD), dan total pemisahan air (TWD). Demulsifier yang terbaik adalah triol polieter EO PO kopolimer blok dengan nilai

RSN 9,4, karena memiliki kecepatan pemisahan yang tinggi dapat memisahkan 60% air pada 15 menit waktu pemanasan setelah demulsifikasi, dengan nilai total pemisahan tertinggi yaitu 65%, dan nilai BS&W yang rendah yaitu 0,5 %.

B. Formula 2 Demulsifier

Dari ketiga demulsifier yang didapatkan dari percobaan sebelumnya dilakukan uji sinergi, yaitu campuran dua jenis demulsifier dengan perbandingan volume yang divariasikan. Data uji 2 demulsifier hasil yang diperoleh terdapat pada Tabel 4.6. Dari pengujian sinergi sudah mulai didapatkan demulsifier yang memiliki kecepatan pemisahan tinggi dan total air yang dipisahkan juga tinggi, tetapi hanya dua sinergi yang mempunyai kualitas minyak paling baik, yaitu sinergi dari demulsifier triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dengan Tetrol EO/PO kopolimer blok RSN 11 dan triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 11 dan triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4. Kedua ini telah memenuhi standar untuk diujikan pada sampel *crude oil* Jatibarang dalam mendestabilisasi emulsi sehingga didapatkan minyak dengan kualitas minyak yang baik, yaitu minyak dengan nilai BS&W dibawah 0,5 %, sinergi pertama bisa mencapai 0,2 % dan sinergi kedua mencapai 0,4 %.

Pada pengujian demulsifier dengan EO PO kopolimer blok RSN 15,5 (dm 15) dilakukan uji sinergi dengan dua demulsifier terbaik lainnya, dimana EO PO kopolimer blok memiliki konsentrasi volume lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi lainnya. Hasil menunjukkan bahwa sinergi ini tidak menghasilkan % pemisahan air yang optimal (50%) dengan nilai BS&W yang jauh lebih tinggi dari 10 %, ini menunjukkan kualitas minyak yang dihasilkan masih jelek dengan konsentrasi air lebih banyak. Nilai RSN campuran demulsifier antara EO PO kopolimer blok dengan demulsifier terbaik lainnya masih tinggi mendekati nilai EO PO kopolimer blok 15,5, disini diduga nilai RSN (lebih hidrofilik) yang terlalu tinggi menyebabkan persen pemisahan kurang optimal.

Tabel 4.6 Data Uji Sinergi 2 Demulsifier

No	Demulsifier		Ratio (v:v)	Total Pemisahan air	% BS&W
1	dm 15	dm 21	70 : 30	50	> 10
2	dm 15	dm 27	70 : 30	55	> 10
3	dm 21	dm 15	70 : 30	50	5
4	dm 21	dm 27	70 : 30	70	0,2
5	dm 27	dm 15	70 : 30	47	1,4
6	dm 27	dm 21	70 : 30	67	0,4

Dari Uji sinergi pasangan demulsifier didapatkan sinergi antara triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,5 memiliki nilai yang sangat bagus, dengan konsentrasi triol polieter EO PO kopolimer blok yang dominan (70% volume) ataupun dengan injeksikan campuran tetrol polieter EO PO kopolimer blok menunjukkan nilai pemisahan yang tinggi dan BS&W yang sangat rendah, nilai BS&W yang rendah inipun menunjukkan bahwa kualitas minyak yang didapatkan sudah bagus. Nilai RSN berdasarkan perbandingan volume menunjukkan bahwa pemisahan *heavy crude oil* Jatibarang bekerja optimal pada campuran demulsifier berbasis nonionik surfaktan dengan nilai RSN antara 9.4 – 11.

C. Formula 3 Demulsifier

Pada uji 2 demulsifier didapatkan nilai tertinggi pemisahan air dan kualitas minyak terbaik pada campuran demulsifier triol polieter EO PO kopolimer blok dengan RSN 9,4 dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok dengan nilai RSN 11 pada perbandingan volume 70 : 30. Selanjutnya penambahan demulsifier EO PO kopolimer blok pada dua campuran demulsifier ini dengan persentasi volume 50 : 30 : 20. Ini dilakukan untuk menambahkan EO PO kopolimer blok diharapkan akan memberikan dampak ekonomis karena harga EO PO kopolimer blok yang relatif lebih rendah dibandingkan triol dan tetrol.

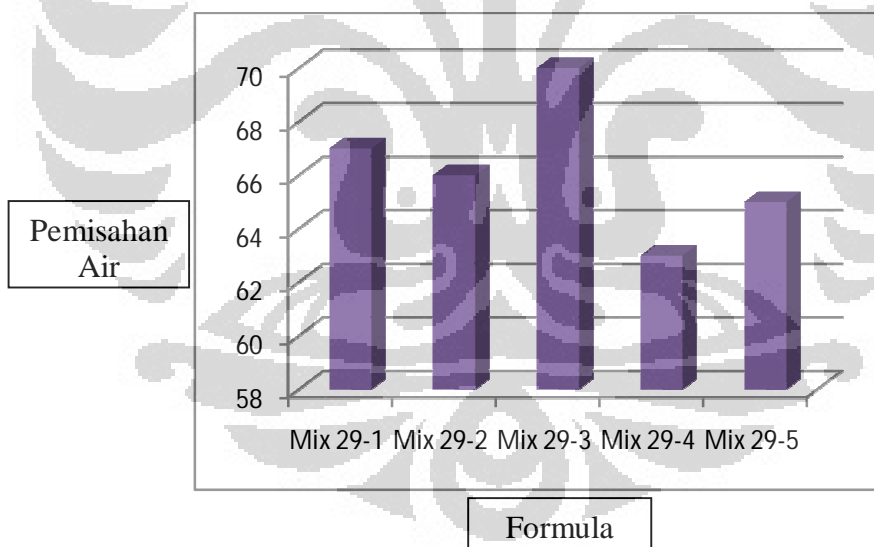
Data pemisahan air menunjukkan bahwa campuran 3 demulsifier ini juga memiliki pemisahan air yang baik dengan % BS&W yang kecil dibawah 0,5 %, yaitu destabilisasi emulsi pada perbandingan volume triol : tetrol : EO PO adalah 60 : 20 : 20 (v : v : v) didapatkan data pemisahan air mencapai 71 % dan nilai

BS&W adalah 0,4 %. Nilai pemisahan terbaik adalah pada campuran 3 demulsifier triol : tetrol : EO PO adaah 70 : 15 : 15 (Tabel 4.7) didapatkan persen BS&W dengan nilai 0,2 % (Gambar 4.7).

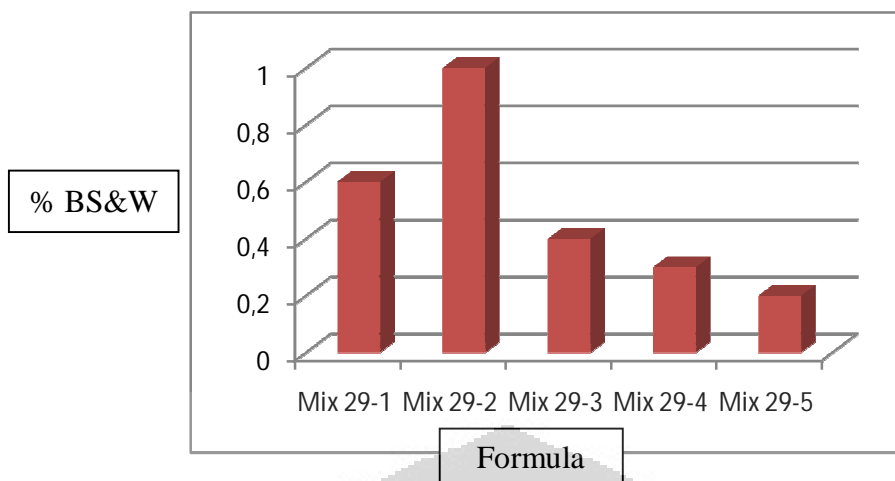
Tabel 4.7 Data Uji Sinergi 3 Demulsifier

No	Kode	Formula			total pemisahan	BS&W
		dm 21	dm 27	dm 15		
1	Mix 29-1	50	30	20	67	0,6
2	Mix 29-2	60	30	10	66	1
3	Mix 29-3	60	20	20	70	0,4
4	Mix 29-4	70	20	10	63	0,3
5	Mix 29-5	70	15	15	65	0,2

Persentasi EO PO yang lebih tinggi ada pada campuran Mix 29-1 dan Mix 29-3 dengan nilai konsentrasi EO PO kopolimer blok adalah 20 % volume. Pada formula Mix 29-03 didapatkan nilai pemisahan yang lebih tinggi dan nilai BS&W 0,4. Ini menjadi formula yang lebih ekonomis.



Gambar 4.13. Grafik Perbedaan Variasi Komposisi Formula Mix-29 dan pengaruhnya terhadap persen pemisahan air.



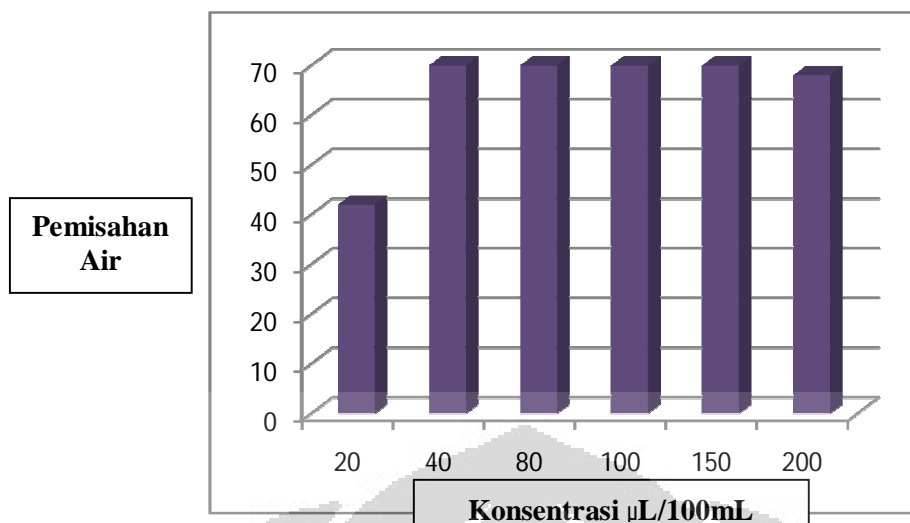
Gambar 4.14. Grafik Perbedaan Variasi Komposisi Formula Mix-29 dan pengaruhnya terhadap nilai BS&W

D. Variasi Konsentrasi

Formula Mix 29-03 yang didapatkan selanjutnya diberikan variasi konsentrasi untuk melihat titik jenuh dari demulsifier dan titik maksimum dari demulsifier bekerja. Dari kelima formula didapatkan bahwa nilai pemisahan air baik FWD atau TWD meningkat seiring meningkatnya konsentrasi. Formula demulsifier ternyata sudah memberikan hasil optimal pada 40 μL (Gambar 4.14), sehingga pengujian dalam kilang minyak Jatibarang bisa menggunakan 40 $\mu\text{L}/100$ mL atau 0,004% demulsifier kedalam *crude oil* Jatibarang.

Tabel 4.8 Variasi konsentrasi injeksi pada Formula Mix 29-03

Formula Mix 29-03			
volume injeksi	% volume	BS&W	Total Pemisahan
20	0,001	22	42
40	0,002	0,6	70
60	0,006	0,2	70
80	0,008	0,2	70
100	0,01	0,2	68



Gambar 4.15. Grafik variasi konsentrasi demulsifier formula Mix 29-3 yang diinjeksikan terhadap % pemisahan air

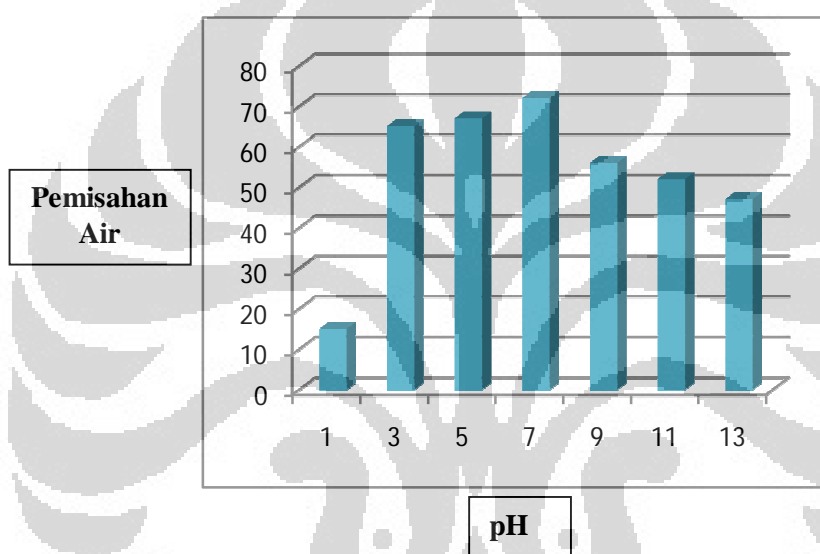
4.6 Pengaruh pH

Pengaruh pH terhadap proses pemisahan air diuji pada demulsifier Mix - 29-03. Efektifitas demulsifikasi pada minyak Jatibarang pada kondisi pH yang berbeda akan memberikan pengaruh tertentu terhadap kestabilan emulsi yang terbentuk (Gambar 4.15). PH memberikan efek elektrostatik dan ionisasi pada campuran minyak dan demulsifier. Uji pengaruh pH dilakukan karena pH mempunyai pengaruh yang kuat terhadap stabilitas emulsi minyak mentah (Abdurahman, Hassan & Yunus, 2007; Abdurahman, Yunus & Jemaat, 2007; Abduramhan, Yunus & Anwarudidin, 2007).

Adanya asam dan basa yang ditambahkan dapat bereaksi dengan gugus asam karboksilat pada agregat *asphaltene*-resin. Penambahan asam menyebabkan interaksi agregat dengan molekul air pada antarmuka semakin kuat karena efek protonasi molekul nitrogen dan sulfur pada molekul *asphaltene*. Pemisahan air dengan pengaruh pH free water Penambahan basa akan meningkatkan kestabilan emulsi karena gugus hidrofilik agregat *asphaltene*-resin dalam bentuk ion karboksilat berinteraksi lebih kuat dengan molekul air.

Tabel 4.9 Pengaruh pH Terhadap Pemisahan Air pada *Crude oil* Jatibarang

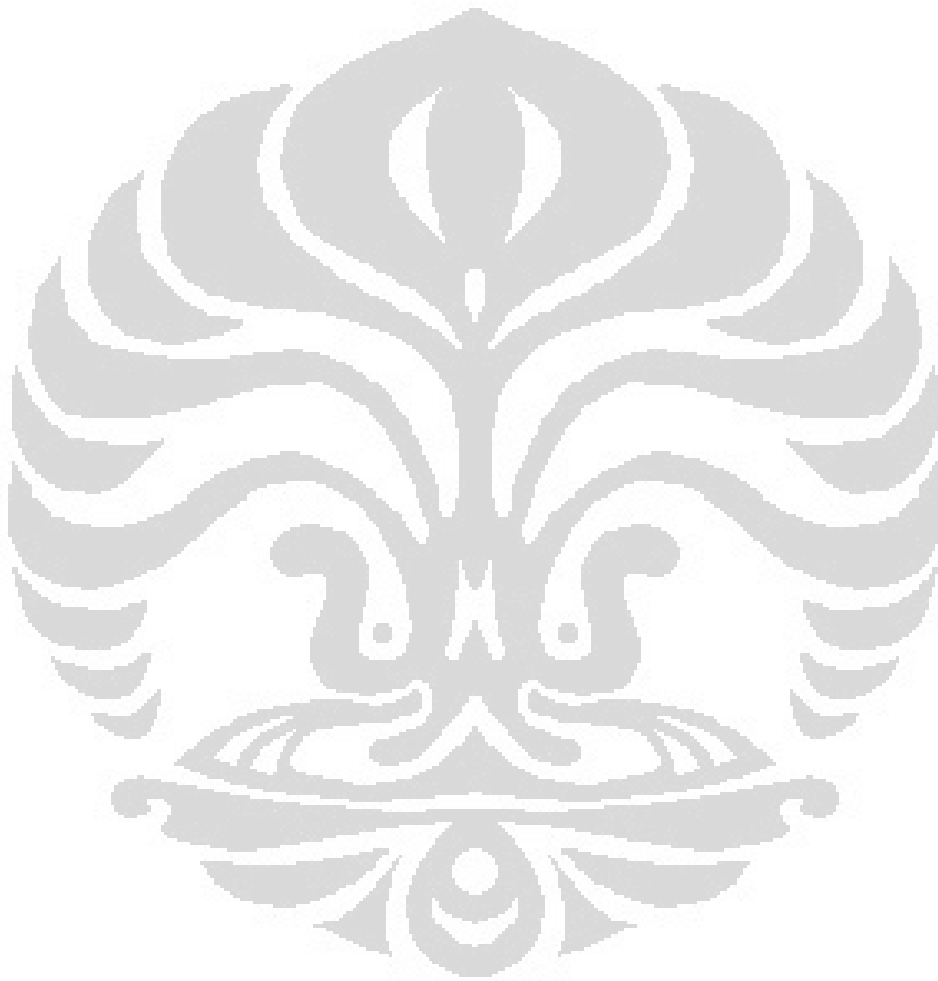
Formula MIX -29-03		
No	pH	Pemisahan Air (%)
1	1	15
2	3	65
3	5	67
4	7	72
5	9	56
6	11	52
7	13	47

**Gambar 16.** Grafik pengaruh pH terhadap *water removal* pada MIX -29-03

Pada pH kritis akan menyebabkan air akan lebih terikat kuat pada bentuk ion karboksilat dibandingkan bentuk asamnya, sehingga emulsi yang terbentuk lebih stabil (Anggareni, 2007). Hasil penelitian ini mirip dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Arla et al (2007) yang menyatakan bahwa emulsi minyak mentah stabil pada rentang pH 9 – 14. Pada demulsifikasi minyak mentah jati barang pengaruh pH tidak terlalu signifikan dalam demulsifikasi, hasil menunjukkan bahwa bahwa demulsifikasi dengan triol polieter EO PO kopolimer blok dan formula Mix 29-03 menunjukkan pola yang sama, pada pH 3, 5, 7, 9 pemisahan *crude oil* tidak berubah signifikan.

Penambahan asam menyebabkan interaksi agregat dengan molekul air pada antarmuka semakin kuat karena efek protonasi molekul nitrogen dan sulfur

pada molekul *asphaltene*. Protonasi molekul nitrogen dan sulfur tersebut menyebabkan penambahan gugus hidrofilik pada agregat *asphaltene*-resin, sehingga agregat *asphaltene*-resin dapat berinteraksi lebih kuat dengan molekul air melalui ikatan hidrogen. Sedangkan pada penambahan basa, gugus asam karboksilat pada agregat *asphaltene*-resin terionisasi menghasilkan garam karboksilat (RCOO^-) yang dapat menambah kestabilan emulsi w/o dalam minyak mentah sehingga pemisahannya lebih sulit untuk dipisahkan.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa :

1. Berdasarkan uji karakterisasi fisik (*Densitas, Specific gravity, API gravity, pour point*, dan viskositas kinematik) didapatkan bahwa *crude oil* Jatibarang adalah *Heavy crude oil*.
2. Berdasarkan karakterisasi kimia didapatkan kandungan asphaltene BS&W 59,8 %, air 10,263 % dan didaptakn emulsi air dalam minyak (W/O) yang sangat stabil.
3. Pada *heavy crude oil* Jatibarang destabilisasi emulsi optimal menggunakan demulsifier berbasis nonionik surfaktan EO PO kopolimer blok RSN 15,5, triol Polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok RSN 11.
4. Campuran 2 demulsifier terbaik adalah triol polieter EO PO kopolimer blok RSN 9,4 dan tetrol polieter EO PO kopolimer blok RSN 11.
5. Campuran 3 demulsifier diperoleh formula Mix 29-3 dengan perbandingan komposisi volume 60:20:20, pada konsentrasi injeksi 60 μ L/100 mL, Suhu 80° C, pelarut toluen dan pH 7 untuk adalah kondisi optimal untuk memisahkan air dalam minyak hingga didapatkan nilai % BS&W dibawah 0,5 %.

5.2 Saran

Dibutuhkan penelitian lebih lanjut terhadap kestabilan dan perubahan komposisi kimia pada proses demulsifikasi *heavy crude oil*, terutama pengaruh garam organik, garam anorganik dan *solid content* terhadap stabilitas emulsi *crude oil*.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdurahman, H.N., M.A.A. Hassan & R.M. Yunus. (2007a). Characterization & demulsification of water-in-oil emulsions. *J. Applied Sci.*, 7: 1437-1441
- Abdurahman, H.N., R.M. Yunus & Z. Jemaat. (2007b). Chemical demulsification of water-in-oil emulsions. *J. Applied Sci.*, 7: 196-201
- Abduramhan, H.N., R.M Yunus & H. Anwarudidin. (2007c). Water-in-crude oil emulsions : Its stabilization & demulsification. *J. Applied Sci.*, 7:3512-3517
- Andersen, S.I. dan Speight, J. G. (2001). Petroleum Resins: Separation, Character, and Role in Petroleum. *Petrol. Sci. Technol.* 19(1-2), 1-34
- Andersen, S.I. dan K.S. Birdi. (1991). Aggregation of asphaltene as determined by calorimetry. *J. Colloid Interface Sci.*, 142: 497-502
- Anggraeni, Dian. (2007). Uji Kinerja Demulsifier pada berbagai kondisi operasi yang digunakan dalam proses pemisahan air dari minyak mentah duri. Karya utama Sarjana Kimia. Departmen Kimia FMIPA UI
- Arla, David., Anne Siquin, Thierry Palermo, Christian Hurtevent, Alain Graciaa, dan Christophe Dicharry. (2007). Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 21, 1337-1342
- Aske, Nerve. (2002). Characterisation of crude oil components, Asphaltene Aggregation & Emulsion Stability by Means of Near Infrared Spectroscopy & Multivariate Analysis. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science & Technology, Trondheim. Halaman : 2- 10
- Auflem, I. H. (2002). Influence of Asphaltene Aggregation & Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. Norwegian Upniversity of Science & Technology.
- Averyard, R., Binks, B. P., Fletcher, P. D. I., dan Lu, J. R. (1983). The resolution of water-in-crude oil emulsions by the additive of low molar mass demulsifiers. *J. Colloid Interface Sci.*, 39, (1), 128-138.

- Bardon, C., Barre, L., Espinat, D., Guille, V., Li, M. H., Lambard, J., Ravey, J.C., Rosenrurg, E., dan Zemb, T. (1996). The Colloidal Structure of Crude Oils & Suspensions of Asphaltenes & Resins. *Fuel Sci. Technol. Int.*, 14, 203
- Bennett, LE., S. Sudharmarajan, K.J. De Silva, J.L. Barnett, M.A. Johnson, R. Stockmann, & Smithers, G.W. (2009). Use of the Turbiscan for Measuring Foam Stability Properties of Food Ingredients. *Food Science Australia*, Highett, Victoria 3190 Australia
- Bhardwaj, A. dan Hartland, S. (1998). Studies on Build up of Interfacial Film at the Crude Oil/Water Interface. *J. Dis. Sci. Tech.*, 19(4):465-473
- Carbognani, L., M. Orea, dan M. Fonseca. (1999). Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils. *Energy Fuels*, 13 (2), pp 351–358
- Colwell, Ronald. (2009). *Oil Refinery Processes : A Brief Overview*. Process Engineering Associates, LLC.
- Cooper, D. G., Zajig, J. E., Cannel, E. J., dan Wood, J. W. (1980). The Relevance of “HLB” to De-Emulsification of a Mixture of Heavy Oil Water & Clay. *Can. J. Chem. Eng.*, 58, Oct, 576-579
- Delvigne, GAL. (2002). Physical appearance of oil in oilcontaminated sediment. *Spill Sci Technol B* 8:55–63 Oil in the Refinery, Baker Petrolite 12645 West Airport Blvd Sugar L&, TX 77478
- Djuve, X. Yang, I.J. Fjellanger, J. Sjoblom, dan E. Pelizzetti. (2001). Chemical destabilization of crude oil based emulsions & asphaltene stabilized emulsions. *Colloid Polym Sci* 279:232-239
- Ekott, E.J & Akpabio. (2010). A Review of water-in-crude emulsion stability, destabilization & interfacial rheology. *J. Engg. Applied Sci.*, 5: 447-452 Ekott, E.J & Akpabio. (2011). Influence of Asphaltene Content on Demulsifiers Performance in Crude Oil Emulsions, *J. Eng. Applied Sci.*, 6 (3): 200-2004
- Elektorowicz, Maria., Shiva Habibi, dan Rozalia Chifrina. (2006). Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oily sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 535–541

- Ese, Marit-Helen dan Kilpatrick, Peter K. (2004). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), 253-261
- Fingas, M., B. Fieldhouse & J. Mullin. (1994). Studies of water in oil emulsions & techniques to measure emulsion treating agents. In : Proceedings of the Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, Ontario, halaman 213-244
- Fingas, M., Field house, B., Bobra, M., & Tennyson, E. (2003). The Physics & Chemistry of Emulsions. Proceed Workshop on Emulsion, Marine Spill Response Corporation, Washington DC.
- Gerrard, D.(2010). Surfactant & Their Solutions : Basic Principles. In Schramm, L.L. Fundamentals & Applications in the Petroleum Industry. Cambridge University Press
- Goldszal, Alexandre & Bourrel, Maurice. (2000). Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2746-2751
- Grace, R. (1992), Commercial Emulsion Breaking. In Schramm, L.L. Emulsions Fundamentals & Applications in the Petroleum Industry. American Chemical Society, Washington DC. 313-338
- Groenzin, H dan Mullins, O. C. (2007). Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Eds. Springer Science + Business Media LLC: New York
- Gu, G., Xu, Z., Nandakumar, K., & Masliyah, J. H. (2002). Influence of water-soluble & water-insoluble natural surface active components on the stability of water-in-toluene-diluted bitumen emulsion. *Fuel*, 81 (14), 1859
- Fordedal, H., Midttun, O., Sjoblom, J., Kvalheim, O. K., Schildberg, Y., dan Volle, J.-L. (1996). A Multivariate Screening Analysis of W/O Emulsions in High

- External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy, *II. J. Colloid Interface Sci.* 182, 117.
- Isaacs, E.E.& Chow, R.S. (1992). Practical Aspects of Emulsion Stability. In.: Schramm, L.L. *Emulsions Fundamentals & Applications in the Petroleum Industry (51-77)*. Washington DC : American Chemical Society
- Ivanov, I. B., &ov, K. D., & Kralchevsky, P. A. (1999). Flocculation & Coalescence of Micron-Size Emulsion Droplets. *Colloids Surf. A*, 152, 161
- Jing Wang, Jun Yin, Lei Ge, Jiahui Shao, & Jianzhong Zheng. (2010). Characterization of Oil Sludges from Two Oil Fields in China. *Energy Fuels*, 24, 973–978
- Kanicky, James R., Juan-Carlos Lopez-Montilla, Samir Pandey and Dinesh O. Shah. (2001). *Surface Chemistry in the Petroleum Industry*, Center for Surface Science and Engineering, Departments of Chemical Engineering and Anesthesiology, University of Florida, Gainesville, Florida, USA
- Kilpatrick, P. K.; Spiecker, P. M. (2001). In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*; Sjöblom, J., Ed.; Marcel Dekker: New York
- Kim, Y. H., Wasan, D. T., dan Breen, P. J. (1995). A Study of Dynamic Interfacial Mechanisms for Demulsification of Water-in-Oil Emulsions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 95, 235
- Kremer, Lawrence & Byers, Kerlin. (2000). *Tutorial on Handling Slop Oil in the Refinery*, Baker Petrolite 12645 West Airport Blvd Sugar L&, TX 77478, 200
- Kriipsalu, Mait., Marcia Marques, Aleks&er Maastik. (2008). Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation–flotation unit in a petroleum refinery & its treatment implications, *J Mater Cycles Waste Manag* 10:79–86
- Kuriakose, A. P. dan Manjooran, S. Kochu Baby. (1994). Utilization of Refinery Sludge for Lighter Oils and Industrial Bitumen. *Energy Fuels*, 8 (3), pp 788–792

- Lazar, I., Dobrota, S., Voicu, A., Stefanescu, M., Sulescu, & Petrisor, I.G. (1999). Microbial degradation of waste hydrocarbons in oily sludge from some Romanian oil fields, *Journal of Petroleum Science & Engineering* 22, 151–160.
- Shie, Je-Lueng., Lin, Jyh-Ping., Chang, Ching-Yuan., Wu, Chao-Hsiung Wu., Lee, Duu-Jong., Chang, Chiung-Fen, dan Yi-Hung Chen. (2004). Oxidative Thermal Treatment of Oil Sludge at Low Heating Rates. *Energy & Fuels*, 18, 1272-1281
- Sjoblom, J., Mingyuan, L., Christy, A.A., & Ronningsen, H.P. (1992). Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf - 7. Interfacial Pressure & Emulsion Stability. *Coll. Int. Sci.* 66: 55-62.
- Sjoblom, J., Mingyuan, L., Hoiland, H dan Johansen, J.E. (1990). Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf, Part III. A Comparative Destabilization of Model Systems. *Colloid and Surfaces.* 46:127-139.
- Sjoblom, E.E. Johnsen, A. Westvik., (2001). in: J. Sjoblom (Ed.), *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York
- Sjooblom, j, Narve Aske, Inge Harald Auflem, Oystein Brandal, Trond Erik Havre, Oystein Sæther, Arild Westvik, Einar Eng Johnsen, Harald Kallevik.(2003). Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid & Interface Science.* 100 –102, 399–473.
- Speight, J. G & Moschopedis, S. E. (1981). In *Chemistry of Asphaltenes*; Bunger, J. W., Li, N. C., Eds.; *Advances in Chemistry* 195; American Chemical Society: Washington, D.C.
- Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Trail, C. B., Kilpatrick, P. K. (2003). Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation & water-in-oil emulsion formation. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220 (1-3)

- Strausz, O. P. (1997). Personal communication; 5th Chemical Congress of North America, Symposium on Advances in the Chemistry of Asphaltenes and Related Substances, Cancun, Mexico, Nov. 11-17
- Strausz, Otto P., Ping'an Peng, dan Juan Murgich. (2002). About the Colloidal Nature of Asphaltenes and the MW of Covalent Monomeric Units. *Energy & Fuels*, 16, 809-822
- Sullivan, Andrew P. & Peter K. Kilpatrick. (2002). The Effects of Inorganic Solid Particles on Water & Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 3389-3404
- Taylor SD, Czarnecki J, Masliyah J. (2005). Stepwise thickening in aqueous foam films stabilized by sodium naphthenates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2), pp.499-502
- Ting, P., Gonzalez, D., Hirasaki, & Chapman, W. (2007). Application of the PCSAFT Equation of State to Asphaltene Phase Behavior, in *Asphaltenes, Heavy Oils, & Petroleomics*, Mullins O., Sheu E., Hammai A. & Marshall A., Editors. New York : Springer
- Williams, Joel M. (1991). High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. *Langmuir*, 7 (7), pp 1370–1377
- Wu, J., Xu, Y., Dabros, T dan Hamza. (2003). Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion, *Energy & Fuels*, 17, 1554-1559
- Xiaoli Yang, Vincent J. Verruto, & Peter K. Kilpatrick. (2007). Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, 21, 1343-1349
- Yarranton, H.W. (2005). Asphaltene Self-Association. *J. Dispersion Sci. Technol*, 26(1), 5-8
- Yarranton, H. W.; Hussein, H.; Masliyah, J. H. (2000). Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *J. Colloid Interface Sci*, 228 (1), 52.,

- Yen, T. F. (1992). The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. *Fuel Sci. Technol. Int.*, 10, 723 - 733
- Young H. Kim & Darsh T. Wasan. (1996). Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 1141-1149
- Yuming Xu, Jiangying Wu, Dabros, T & Hamza. (2005). Optimizing the Polyethylene Oxide & Polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels* 2005, 19, 916-921
- Zapryanov, Z., Malhotra, A. K., Aderangi, N., dan Wasan, D.T. (1983). Emulsion Stability: An Analysis of the Effects of Bulk & Interfacial Properties On Film Mobility & Drainage Rate. *Int. J. Multiphase Flow*, 9, 105
- Zhong J, Sun X, & Wang C. (2003). Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation & ceramic membrane filtration. *Sep Purif Technol* 32:93-98
- Zilles, J.U. (2005). Determination of the instability of disperse systems & its causes, KRÜSS GmbH, Wissenschaftliche Laborgeräte, 22453 Hamburg



Tabel 7.1 Demulsifikasi berdasarkan gugus fungsi Resin Alkoxyated

Demulsifikasi Berdasarkan Group Fungsi dari Struktur Kimia						
Resin Alkoxyated						
No	Demulsifier	Tipe Bahan Kimia	RSN (ml)	Water Cut (%)		Kesimpulan
				15 Menit	2 Jam	
1	DM 01	Resin Alkoxyated	11,9	10	25	kurang bagus
2	DM 02	Resin Alkoxyated	14 – 16	15	30	kurang bagus
3	DM 03	Resin Alkoxyated	17 – 20	25	35	kurang bagus
4	DM 04	Resin Alkoxyated	8 – 9	25	40	Bagus
5	DM 05	Resin Alkoxyated	8 – 10	15	25	kurang bagus
6	DM 06	Resin Alkoxyated	10 – 12	15	20	kurang bagus
7	DM 07	Resin Alkoxyated	12 – 14	25	40	Bagus
8	DM 08	Resin Alkoxyated	11 – 13	20	40	Bagus
9	DM 09	Resin Alkoxyated	10 – 12	5	15	Jelek
10	DM 10	Resin Alkoxyated	13,5 - 15,5	15	30	kurang bagus
11	DM 11	Resin Alkoxyated	14 – 16	30	55	Bagus

Tabel 7.2 Demulsifikasi pada Demulsifier EO/PO Copolymer Blok

EO/PO Copolymer Blok						
No	Demulsifier	Tipe Bahan Kimia	RSN	Water Cut (%)		Kesimpulan
				15 menit	2 jam	
1	DM 12	EO/PO Copolymer Blok	9,4	20	30	kurang bagus
2	DM 13	EO/PO Copolymer Blok	29,6	15	45	Bagus
3	DM 14	EO/PO Copolymer Blok	19,6	30	40	Bagus
4	DM 15	EO/PO Copolymer Blok	15,5	25	65	Sangat Bagus
5	DM 16	EO/PO Copolymer Blok	16,1	5	10	Jelek
6	DM 17	EO/PO Copolymer Blok	20,1	20	45	Bagus
7	DM 18	EO/PO Copolymer Blok	18,5	30	50	Bagus
8	DM 19	EO/PO Copolymer Blok	9,7	0	0	Jelek

Tabel 7.3 Demulsifikasi Pada Tetrol EO/PO Copolymer Blok

Tetrol EO/PO Kopolimer blok						
No	Demulsifier	Tipe Bahan Kimia	RSN	Water Cut (%)		Kesimpulan
				15 Menit	2 Jam	
1	DM 22	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	7,6	10	30	kurang bagus
2	DM 23	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	33,8	5	25	kurang bagus
3	DM 24	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	9,9	35	60	Sangat Bagus
4	DM 25	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	13,5	0	0	Jelek
5	DM 26	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	23,6	20	40	Bagus
6	DM 27	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	11	48	60	Sangat Bagus
7	DM 28	Tetrol EO/PO Kopolimer blok	11,3-13,3	15	20	kurang bagus

Tabel 7.4 Demulsifikasi pada PEI Alkoxyated

Triol polyol Polyether						
No	Demulsifier	Tipe Bahan Kimia	RSN	Water Cut (%)		Kesimpulan
				15 Menit	2 Jam	
1	DM 29	PEI Alkoxyated	7	15	25	kurang bagus
2	DM 30	PEI Alkoxyated	13,4	20	50	bagus
3	DM 31	PEI Alkoxyated	8,3	20	25	kurang bagus
4	DM 32	PEI Alkoxyated	5 - 7	10	10	jelek

Tabel 7.5 demulsifikasi pada Triol Polyol Polyether

Triol Polyol Polyether						
No	Demulsifier	Tipe Bahan Kimia	RSN	Water Cut (%)		Kesimpulan
				15 Menit	2 Jam	
1	DM 33	Triol Polyol Polyether	10,6	30	30	kurang bagus
2	DM 34	Triol Polyol Polyether	22,2	10	10	Jelek
3	DM 35	Triol Polyol Polyether	9,5	35	50	Bagus
4	DM 36	Triol Polyol Polyether	10	30	38	kurang bagus
5	DM 37	Triol Polyol Polyether	18,2	5	10	Jelek
6	DM 38	Triol Polyol Polyether	7,8	20	25	kurang bagus
7	DM 39	Triol Polyol Polyether	11,7	45	73	Sangat Bagus
8	DM 40	Triol Polyol Polyether	7,9	10	15	Jelek
9	DM 41	Triol Polyol Polyether	13,9	5	23	kurang bagus
10	DM 42	Triol Polyol Polyether	5 - 7	25	30	kurang bagus
11	DM 20	Triol polyol Polyether	15,3	5	5	Jelek
12	DM 21	Triol polyol Polyether	9,4	60	65	Sangat Bagus
13	DM 20	Triol polyol Polyether	15,3	5	5	Jelek
14	DM 21	Triol polyol Polyether	9,4	60	65	Sangat Bagus



Foto 7.1. Demulsifikasi demulsifier formula MIX -29-03 pada pH 1, 3, 5, 7, 9, 11, 11.

Tabel 7.6 Pengaruh pH terhadap Formula Mix 29-03

Formula MIX -29-03		
No	pH	Water Removal (%)
1	1	15
2	3	65
3	5	67
4	7	72
5	9	56
6	11	52
7	13	47