



Studi Kinetika Reaksi Metanolisis Pembuatan Metil Ester Sulfonat (MES) Menggunakan Reaktor *Batch* Berpengaduk

Abdul Chalim*, Agung Ari Wibowo, Ade Sonya Suryandari, Muhammad Muhajjir Syarifuddin, Moh. Tohir

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Jl. Soekarno-Hatta No.9, 65141, Malang, Indonesia

*E-mail: ariani.chalim@gmail.com

ABSTRAK

Surfaktan merupakan *surface active agent* yang banyak diaplikasikan dalam bidang industri kimia berkaitan dengan kemampuannya menstabilkan emulsi antara fasa minyak dan fasa air. Surfaktan berbasis minyak nabati merupakan pengembangan teknologi di bidang surfaktan yang selama ini didominasi oleh surfaktan berbahan baku minyak bumi. Metil ester sulfonat (MES) adalah surfaktan anionik yang dihasilkan melalui reaksi antara metil ester asam lemak dengan agen pensulfonasi atau yang lebih dikenal dengan reaksi sulfonasi. MES mengalami proses lanjutan yang disebut dengan reaksi metanolisis dan netralisasi. Penelitian ini mempelajari pengaruh rasio mol reaktan, waktu reaksi dan suhu reaksi terhadap *yield* MES pada reaksi metanolisis. *Yield* MES tertinggi yaitu 49,71% dicapai pada suhu reaksi 120°C, waktu reaksi 120 menit dan rasio mol MES terhadap metanol 1:3. Konstanta laju reaksi metanolisis ditentukan dengan mereaksikan reaktan di dalam reaktor *batch* berpengaduk pada kondisi operasi tersebut.

Kata kunci: kinetika reaksi, metanolisis, metil ester sulfonat, reaktor *batch*, surfaktan

ABSTRACT

Surfactant is a surface active agent which is widely applied in chemical industry related to its ability to stabilize the emulsion between the oil phase and the water phase. Surfactant-based on vegetable oil is a technology developed in the field of surfactant which has been dominated by surfactants made from petroleum. Methyl ester sulfonate (MES) is an anionic surfactant produced by the reaction between fatty acid methyl ester with a sulfonating agent or called as sulfonation reaction. MES undergoes an advanced process called methanolysis and neutralization reactions. This study investigated the effect of reactant molar ratio, reaction time and reaction temperature on MES yield on methanolysis reaction. The highest MES yield of 49.71% was achieved at a reaction temperature of 120°C, the reaction time of 120 minutes and the molar ratio between MES and methanol of 1:3. The rate constants of methanolysis reactions are determined by reacting the reactants in the stirred batch reactor under those operating conditions.

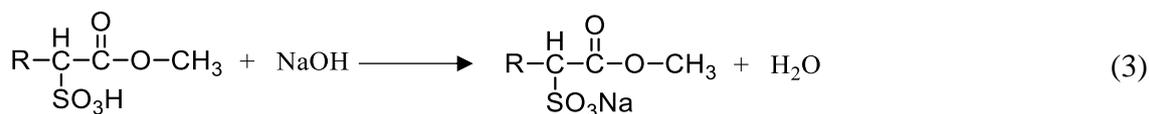
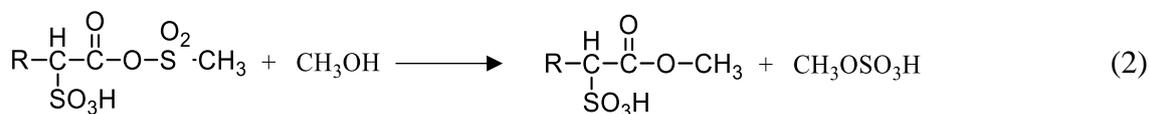
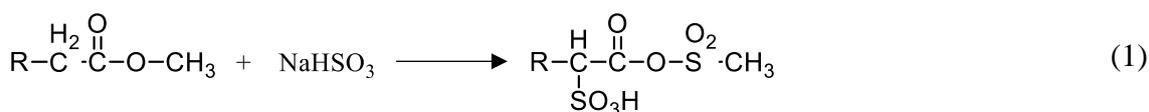
Keywords: reaction kinetics, methanolysis, methyl ester sulfonate, batch reactor, surfactant

1. PENDAHULUAN

Surfaktan adalah *surface active agent* yang banyak diaplikasikan dalam industri kimia karena mampu meningkatkan kestabilan emulsi antara fasa minyak dan fasa air. Pertumbuhan populasi penduduk mengakibatkan adanya peningkatan kebutuhan akan produk industri kimia seperti deterjen, farmasi, tekstil, kosmetik, makanan dan sebagainya. Kapasitas produksi surfaktan dalam negeri tidak mampu lagi memenuhi kebutuhan surfaktan untuk kegiatan industri di Indonesia sehingga harus dilakukan impor

surfaktan dengan jumlah yang cukup besar. Sebagian besar surfaktan diproduksi dari minyak bumi yang ketersediaannya semakin menurun karena tidak dapat diperbaharui [1]. Surfaktan berbasis minyak nabati memberikan beberapa keunggulan diantaranya bahan baku yang dapat diperbaharui, mudah terdegradasi dan bebas dari hidrokarbon aromatik sehingga lebih ramah lingkungan [2]. Panjang rantai karbon pada asam lemak memberikan peran yang berbeda tergantung dari panjang rantai karbon tersebut. Asam lemak dengan rantai karbon C₁₂–C₁₄ memiliki kemampuan pembusaan, sedangkan asam lemak dengan rantai C₁₆–C₁₈ mempengaruhi tingkat kekerasan dan kemampuan deterjensi [3].

Minyak nabati seperti minyak kelapa sawit, inti sawit dan kedelai dapat dikonversi menjadi *fatty acid methyl ester* (biodiesel) yang kemudian menjadi bahan baku surfaktan berbasis minyak nabati. *Fatty acid methyl ester* dari minyak kelapa sawit berpotensi untuk dijadikan bahan baku pembuatan surfaktan karena mengandung metil ester C₁₆ yang cukup tinggi.



Gambar 1. Mekanisme reaksi pembuatan MES

Metil ester sulfonat (MES) adalah surfaktan anionik yang memiliki muatan negatif pada gugus hidrofiliknya. Proses pembuatan MES terdiri dari 3 tahapan proses yaitu tahap sulfonasi, tahap metanolisis dan tahap netralisasi. Proses sulfonasi merupakan reaksi antara *fatty acid methyl ester* dengan reaktan yang mengandung gugus sulfat atau sulfit seperti SO₃, NaHSO₃, dan H₂SO₄ yang berperan sebagai agen pensulfonasi. Proses metanolisis bertujuan memurnikan MES dengan menghilangkan *di-salt* di dalam produk. Tahapan ini akan mengurangi pembentukan garam disodium karboksi sulfonat sehingga warna gelap dan viskositas produk akan berkurang. Tahap netralisasi bertujuan mengurangi keasaman produk MES dengan penambahan NaOH 40% disertai pemanasan pada suhu 40°C dan pengadukan hingga pH produk mencapai 8-9 [4].

Penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Rachmawati [2] menunjukkan kondisi operasi optimum reaksi sulfonasi dapat dicapai pada rasio mol biodiesel minyak kelapa sawit terhadap natrium bisulfit sebesar 1:2,169 pada suhu reaksi 105°C dengan waktu reaksi 4 jam. Sedangkan Hariani [5] mendapatkan hasil optimum pada suhu reaksi 100°C dan waktu reaksi 4,5 jam menggunakan metil ester yang diperoleh dari biji ketapang dan disulfonasi dengan NaHSO₃ pada perbandingan mol 1:1,5. Penelitian kami bertujuan untuk mempelajari pengaruh rasio mol reaktan pada tahap metanolisis, waktu dan suhu

reaksi terhadap *yield* MES. Waktu yang digunakan untuk reaksi ditentukan selama 120 menit. Dari data yang diperoleh akan ditentukan konstanta laju reaksi metanolisis yang dilangsungkan pada reaktor *batch* berpengaduk.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan

Biodiesel dari minyak kelapa sawit, natrium bisulfit (NaHSO_3), kalsium oksida (CaO), metanol (CH_3OH) 90%, natrium hidroksida (NaOH) dan aquadest. Semua bahan digunakan tanpa dilakukan pemurnian terlebih dahulu.

2.2 Tahap Sulfonasi

Reaksi sulfonasi dilakukan dalam reaktor *batch* berpengaduk dengan mereaksikan biodiesel dan NaHSO_3 pada rasio mol 1:2.16. Massa katalis CaO yang digunakan adalah 6% dari massa biodiesel yang diumpankan. Reaksi dilakukan pada suhu 105°C dan waktu reaksi 4 jam. Kadar *fatty acid methyl ester* setelah reaksi dianalisa dengan *Gas Chromatography* (GC).

2.3 Tahap Metanolisis

Tahap metanolisis dilakukan dalam reaktor *batch* berpengaduk dengan sistem refluks. Reaktor diisi dengan campuran MES hasil reaksi sulfonasi dan metanol dengan rasio mol tertentu. Reaksi dilakukan pada suhu reaksi yang bervariasi yaitu 50°C , 55°C dan 60°C dengan waktu reaksi 60, 90 dan 120 menit. *Fatty acid methyl ester* yang dihasilkan dalam reaksi dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Analisa kadar *fatty acid methyl ester* dapat digunakan untuk menentukan *yield* reaksi metanolisis.

2.4 Tahap Netralisasi

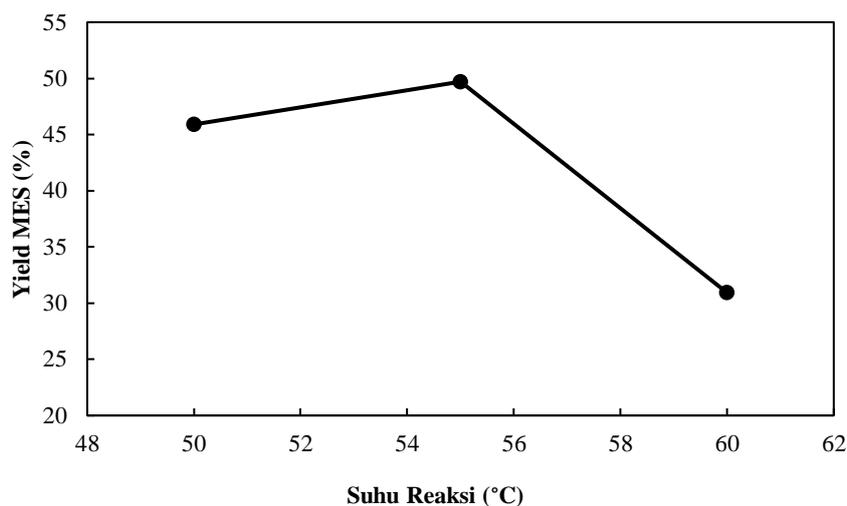
Reaksi netralisasi dilakukan dengan penambahan NaOH 40% ke dalam larutan hingga pH larutan mencapai 8-9. Reaksi netralisasi dilakukan dengan pemanasan pada suhu 40°C dan disertai pengadukan.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengaruh Suhu Reaksi

Pengaruh suhu reaksi terhadap *yield* MES dipelajari dengan melakukan reaksi pada suhu 50°C , 55°C dan 60°C , waktu reaksi 120 menit dan rasio mol MES terhadap metanol adalah 1:3. Gambar 2 menunjukkan pengaruh suhu reaksi terhadap *yield* MES. *Yield* MES tertinggi sebesar 49,71% dicapai pada suhu reaksi 55°C . Hasil tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan *yield* MES yang dicapai pada suhu 50°C yaitu 45,91%. *Yield* MES tertinggi dicapai pada suhu 55°C mengindikasikan bahwa kenaikan suhu reaksi menyebabkan energi kinetik reaktan lebih besar dibanding energi aktivasi reaksi sehingga laju reaksi pada suhu tersebut lebih besar dibandingkan laju reaksi pada suhu reaksi 50°C [6]. *Yield* MES mengalami penurunan pada suhu reaksi yang lebih tinggi yaitu sebesar 30,92% pada suhu reaksi 60°C . Hasil tersebut berkaitan dengan suhu reaksi mendekati titik didih metanol yaitu $64,7^\circ\text{C}$ pada tekanan atmosferik. Sebagian metanol menguap sehingga konsentrasi metanol didalam larutan menurun. Larutan dengan konsentrasi yang lebih tinggi mengandung molekul lebih banyak dibandingkan larutan encer. Semakin tinggi konsentrasi molekul reaktan maka frekuensi terjadinya tumbukan antar molekul reaktan meningkat dan mempercepat laju reaksinya. Pada konsentrasi metanol yang

rendah maka frekuensi tumbukan antar reaktan akan menurun sehingga *yield* MES akan mengalami penurunan [6].

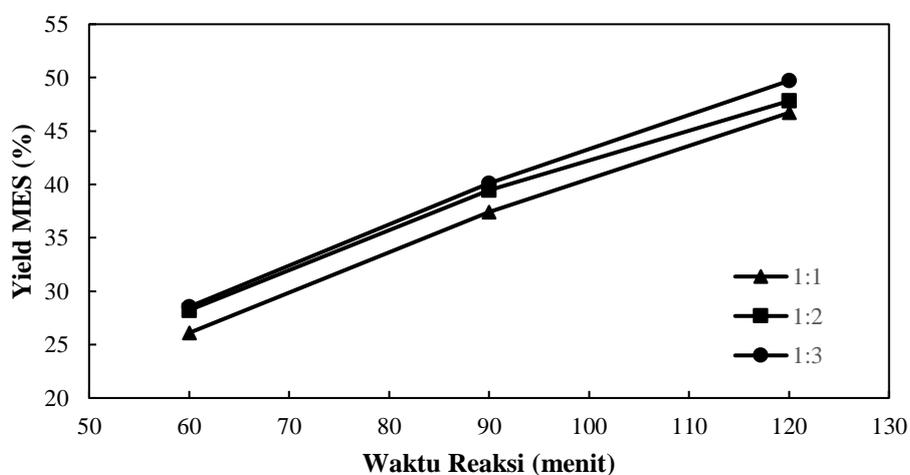


Gambar 2. *Yield* MES sebagai fungsi suhu reaksi pada waktu reaksi 120 menit dan rasio mol MES terhadap metanol 1:3

3.2 Pengaruh Rasio Mol Reaktan dan Waktu Reaksi

Rasio mol antara MES dengan metanol pada reaksi metanolisis merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi *yield* MES. Reaksi metanolisis melibatkan satu mol MES yang mengandung disodium karboksi sulfonat dengan satu mol metanol. Secara teori, penambahan jumlah salah satu reaktan akan meningkatkan jumlah produk.

Rasio mol MES terhadap metanol dengan perbandingan 1:1, 1:2, dan 1:3 dan variasi waktu reaksi 60, 90 dan 120 menit digunakan untuk mengetahui pengaruh perubahan konsentrasi reaktan dan lama waktu reaksi terhadap *yield* MES. Reaksi dilakukan pada reaktor *batch* berpengaduk pada suhu reaksi 55°C.

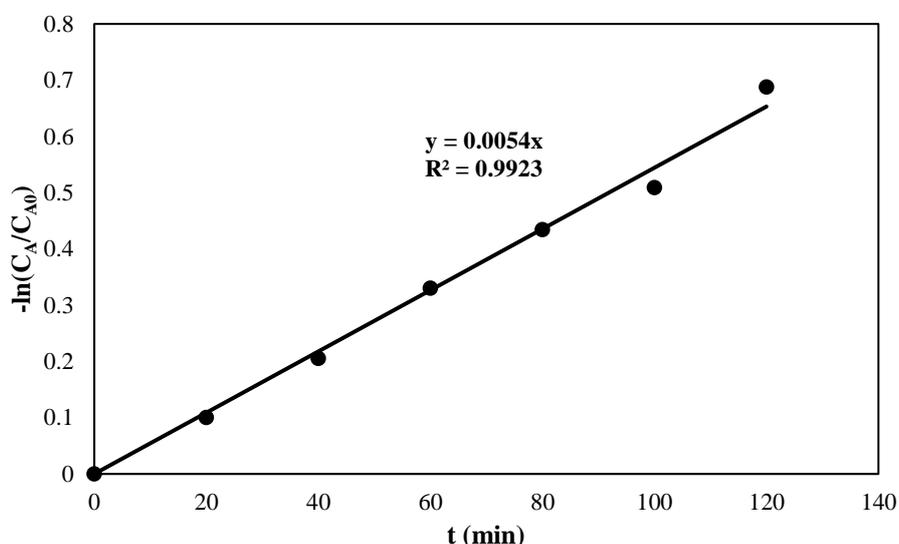


Gambar 3. *Yield* MES sebagai fungsi waktu reaksi pada berbagai rasio MES kasar terhadap metanol (1:1, 1:2, dan 1:3) dengan suhu reaksi 55°C

Gambar 3 menunjukkan *yield* MES meningkat dengan kenaikan waktu reaksi pada berbagai rasio mol MES terhadap metanol. Dengan rasio mol 1:1 tercapai *yield* MES tertinggi pada waktu reaksi 120 menit yaitu sebesar 46,71%, Pada rasio mol 1:2 dan 1:3 tercapai *yield* MES tertinggi pada waktu reaksi yang sama yaitu 47.82% dan 49.71%. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa semakin lama waktu reaksi, interaksi antar molekul reaktan akan meningkat sehingga menghasilkan *yield* produk yang lebih tinggi [6]. Dengan kenaikan rasio antara MES dan methanol, *yield* MES juga meningkat. Hal ini menunjukkan penambahan jumlah salah satu reaktan mampu menggeser kesetimbangan reaksi kearah pembentukan produk [7].

3.3 Penetapan Konstanta Laju Reaksi Metanolisis

Terdapat 2 metode analisa data kinetika reaksi yaitu metode diferensial dan metode integral. Metode integral lebih mudah diaplikasikan untuk mekanisme reaksi yang spesifik dan laju reaksi yang sederhana [8]. Data penelitian reaksi metanolisis pada reaktor *batch* berpengaduk pada rasio mol 1:3, suhu reaksi 55°C dan waktu reaksi 120 menit dianalisa dengan metode integral. Grafik linier pada Gambar 4 menunjukkan kinetika reaksi mengikuti reaksi orde pertama berkaitan dengan hubungan linier antara $-\ln(C_A/C_{A0})$ dengan waktu reaksi. Kondisi metanol reaktan yang berlebih dapat menyebabkan reaksi mengikuti kinetika reaksi *pseudo*-orde pertama [7].



Gambar 4. Plot hasil uji reaksi orde pertama untuk reaksi metanolisis pada rasio mol reaktan 1:3, suhu reaksi 55°C dan waktu reaksi 120 menit

Berdasarkan persamaan laju reaksi orde pertama maka harga konstanta laju reaksi didapatkan dari hubungan persamaan berikut ini:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (4)$$

Hasil integrasi dari persamaan diatas yaitu

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{dt} = k \int_0^t dt \quad (5)$$

Diperoleh persamaan akhir

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (6)$$

Sehingga didapatkan harga konstanta laju reaksi (k) merupakan nilai *slope* grafik linier hasil uji orde pertama. Gambar 4 menunjukkan konstanta laju reaksi metanolisis mengikuti kinetika reaksi *pseudo*-orde pertama sebesar 0.0054 min^{-1} yang merupakan nilai *slope* dari persamaan grafik.

4. KESIMPULAN

Metil ester sulfonat (MES) dihasilkan melalui 3 tahapan proses yaitu reaksi sulfonasi, reaksi metanolisis, dan netralisasi. Penelitian ini mempelajari pengaruh suhu reaksi, waktu reaksi, dan rasio mol MES terhadap metanol. *Yield* MES tertinggi dicapai pada suhu 55°C . *Yield* MES menurun pada suhu reaksi 60°C berkaitan dengan suhu operasi mendekati titik didih dari metanol. *Yield* MES meningkat dengan kenaikan waktu reaksi pada berbagai rasio mol. *Yield* MES meningkat dengan kenaikan rasio mol pada berbagai waktu reaksi. Hasil perhitungan kinetika reaksi menunjukkan bahwa reaksi mengikuti kinetika reaksi *pseudo*-orde pertama dengan konstanta laju reaksi yaitu $0,0054 \text{ min}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. H. Hasan, T.M.I. Mahlia, H. Nur, A Review on Energy Scenario and Sustainable Energy in Indonesia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, hal. 2316 – 2328, 2012.
- [2] D. Rachmawati, Penentuan Orde dan Konstanta Reaksi Sulfonasi pada Pembuatan MES (Metil Ester Sulfonat) dari Biodiesel Berbasis Minyak Kelapa Sawit dengan Katalis CaO, Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Malang, Indonesia, 2014.
- [3] D. Mansur, N. Astrini, Tasrif, Sodium Bisulfite as SO₃ Source for Synthesis of Methyl Ester Sulfonate Using RBD Stearin as Raw Material, *IPTEK The Journal for Technology and Science*, vol. 18, no. 4, hal 116-122, 2007.
- [4] Y. Sulastri, Sintesis Methyl Ester Sulfonic Acid (MESA) dari Crude Palm Oil (CPO) Menggunakan Single Tube Falling Film Reactor, Master tesis, Institut Pertanian Bogor, Bogor, Indonesia, 2010.
- [5] P. L. Hariani, F. Riyanti, A. Fadilah, The influence of reaction time to the characteristic of methyl ester sulfonate from ketapang seed oil, *Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry*, vol. 1, no. 1, hal 14-18, 2016.

- [6] N. P. Asri, S. Machmudah, W. Wahyudiono, Suprpto, K. Budikarjono, A. Roesyadi, M. Goto, Palm Oil Transesterification in sub- and Supercritical Methanol with Heterogeneous Catalyst, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 72, hal. 63-67, 2013.

- [7] N. P. Asri, S. Machmudah, W. Wahyudiono, Suprpto, K. Budikarjono, A. Roesyadi, M. Goto, Non Catalytic Transesterification of Vegetables Oil to Biodiesel in sub- and Supercritical Methanol: A Kinetic's Study, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, vol. 7, hal. 215-223, 2013.

- [8] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, Oregon State University: John Wiley & Sons, 1999.