

PERBAIKAN PROSES PRODUKSI SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT DAN FORMULASINYA UNTUK APLIKASI *ENHANCED OIL RECOVERY* (EOR)

PROCESS IMPROVEMENT OF METHYL ESTER SULFONATE SURFACTANT PRODUCTION AND ITS FORMULATION FOR THE ENHANCED OIL RECOVERY (EOR) APPLICATION

Mira Rivai^{1)*}, Tun Tedja Irawadi²⁾, Ani Suryani^{1,3)}, Dwi Setyaningsih^{1,3)}

¹⁾Pusat Penelitian Surfaktan dan Bioenergi, LPPM-Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Baranangsiang, Jl. Raya Pajajaran No. 1, Bogor
Email: me_rarivai@yahoo.com

²⁾Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor

³⁾Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

ABSTRACT

Surfactant injection is one of the methods to reduce the remaining oil in reservoir. This is done by injecting a surface active substance into reservoir until the tension of water-oil interface can be decreased. In order to make this process working optimally, an appropriate surfactant that fits the condition and formation of water and reservoir is needed. This research was aimed at getting the best design of production process of methyl ester sulfonate (MES) surfactant by using a continuous system of STFR (single tube falling film sulfonation reactor) with SO₃ gas reactant and formulating MES surfactant for its application on EOR. Process improvement resulted the best MES surfactant at treatment combination of dry air addition of 1.82 kg/hours and pH 8, sulfonation time of 3-4 hours and purification without methanol addition. The best MES-based surfactant formulation to be applied on EOR (carbonate field) was formula with MES surfactant composition of 0.3%, Na₂CO₃ of 0.3% and salinity level of 15,000 ppm.

Keywords: sulfonation, methyl ester sulfonate (MES), optimal salinity, alkaline, MES- based formula

ABSTRAK

Injeksi surfaktan merupakan salah satu cara untuk mengurangi sisa minyak yang masih tertinggal di dalam reservoir dengan cara menginjeksikan suatu zat aktif permukaan ke dalam reservoir sehingga tegangan antarmuka minyak-air dapat diturunkan. Agar dapat berfungsi secara optimal maka diperlukan jenis surfaktan yang sesuai dengan kondisi air formasi dan reservoir. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan rancangan kondisi proses produksi surfaktan metil ester sulfonat (MES) menggunakan reaktor STFR (*single tube falling film sulfonation reactor*) sistem kontinyu dengan reaktan gas SO₃ dan memformulasi surfaktan MES tersebut untuk aplikasi pada industri perminyakan. Hasil perbaikan kondisi proses produksi menghasilkan surfaktan MES terbaik pada kombinasi perlakuan penambahan udara kering 1,81 kg/jam dan pH 8, lama proses sulfonasi 3-4 jam serta pemurnian tanpa penambahan metanol. Formula surfaktan berbasis MES terbaik untuk diaplikasikan pada industri perminyakan lapangan karbonat adalah formula dengan komposisi surfaktan MES 0,3%, Na₂CO₃ 0,3% dan salinitas 15.000 ppm.

Kata kunci: sulfonasi, metil ester sulfonat (MES), salinitas optimal, alkali, formula berbasis MES

PENDAHULUAN

Sisa minyak bumi di dalam reservoir pada proses produksi dengan menggunakan tenaga pendorong alamiah (*primary recovery*) yang tidak dapat diproduksi berkisar antara 60-70% dari volume minyak mula-mula. Setelah reservoir dengan tenaga pendorong alamiah (*primary recovery*) dan *secondary recovery* sudah tidak dapat mendorong minyak untuk naik ke permukaan, maka untuk memproduksi sisa minyak yang tertinggal perlu diterapkan metode peningkatan perolehan minyak tahap lanjut yang dikenal dengan istilah *Enhanced Oil Recovery* (EOR) (Lake, 1987). Salah satu

metode EOR yang digunakan yaitu injeksi kimia dengan menggunakan surfaktan (Taber *et al.*, 1997). Injeksi surfaktan merupakan salah satu cara untuk mengurangi sisa minyak yang masih tertinggal di dalam *reservoir* dengan cara menginjeksikan suatu zat aktif permukaan ke dalam *reservoir* sehingga tegangan antarmuka minyak-air dapat diturunkan. Dengan turunnya tegangan antarmuka maka tekanan kapiler pada daerah penyempitan pori-pori batuan *reservoir* dapat dikurangi sehingga minyak yang terperangkap dalam pori-pori batuan dapat didesak dan diproduksi. Agar dapat menguras minyak yang masih tersisa secara optimal maka diperlukan jenis surfaktan yang sesuai dengan kondisi air formasi dan

*Penulis untuk korespondensi

reservoir tersebut. Selama ini surfaktan yang umum digunakan pada industri perminyakan merupakan surfaktan berbasis petroleum. Sifat beberapa surfaktan berbasis petroleum adalah tidak tahan pada air formasi dengan tingkat salinitas dan suhu tinggi, sementara sumur-sumur minyak Indonesia sebagian besar memiliki karakteristik salinitas (hingga 40.000 ppm) dan suhu (60 – 120°C) yang tinggi. Hal ini merupakan peluang yang sangat baik untuk mengembangkan jenis surfaktan lokal berbasis minyak sawit.

Salah satu jenis surfaktan yang potensial untuk dikembangkan yaitu surfaktan metil ester sulfonat (MES). Surfaktan MES merupakan surfaktan anionik dengan struktur umum $RCH(CO_2Me)SO_3Na$, dihasilkan melalui proses sulfonasi metil ester asam lemak (RCH_2CO_2Me) (Roberts *et al.*, 2008; Watkins, 2001) dengan alternatif pereaksi yang dapat digunakan asam sulfat (H_2SO_4), oleum (larutan SO_3 di dalam H_2SO_4), sulfur trioksida (SO_3), NH_2SO_3H , dan $ClSO_3H$ (Bernardini, 1983; Pore di dalam Karlenskind 1976). Proses sulfonasi menghasilkan produk berwarna gelap dan bersifat sangat asam, sehingga dibutuhkan proses pemurnian meliputi kombinasi pemucatan, re-esterifikasi dan netralisasi (Sheats dan Foster, 2003; Baker, 1995; Sherry *et al.*, 1995), tergantung aplikasi produknya. Selama ini surfaktan MES yang sudah diteliti ataupun diproduksi secara komersial hanya diperuntukkan untuk formula deterjen dan bahan pembersih (Wesley *et al.*, 2008; Wesley *et al.*, 2010; Huish *et al.*, 2010).

Surfaktan MES memungkinkan untuk diaplikasikan pada industri perminyakan mengingat surfaktan MES memiliki kelebihan dibandingkan surfaktan berbasis petrokimia (linier alkilbenzen sulfonat, LAS) diantaranya: bersifat terburai, mudah didegradasi (*good biodegradability*) (Roberts *et al.*, 2008), biaya produksi lebih rendah (sekitar 57% dari biaya produksi surfaktan LAS), karakteristik dispersi yang baik, sifat deterjensi yang baik terutama pada air dengan tingkat kesadahan yang tinggi (*hard water*) (Watkins, 2001), pada konsentrasi MES yang lebih rendah daya deterjensinya sama dengan petroleum sulfonat (Matheson di dalam Spitz, 1996). Untuk keperluan EOR diperlukan formula dengan persyaratan yang lebih khusus meliputi : *ultralow interfacial tension* ($<10^{-2}$ dyne/cm), kompatibel dengan air formasi dan stabil terhadap suhu reservoir dan salinitas tinggi, pH berkisar 6 – 8, memiliki fasa III (fasa tengah) atau fasa II (atas), dan *oil recovery incremental* berkisar 15 - 20% *original oil in place* (OOIP) (Pithapurwala *et al.*, 1986). Bila surfaktan mempunyai *ultralow interfacial tension* ($<10^{-2}$ dyne/cm) dapat diduga mampu meningkatkan *oil recovery* sekitar 10-20% (Aczo, 2006).

Penelitian pemanfaatan surfaktan MES untuk EOR dilakukan oleh Hambali *et al.* (2009) dengan

mengembangkan *Single tube falling film sulfonation reactor* (STFR) kapasitas 250 kg/hari dengan sistem kontinyu, yang berupa pipa tunggal dengan tinggi 6 meter dan diameter 25 mm. Disain reaktor yang dikembangkan berbeda dengan teknologi Ballestra dan Chemiton yang merupakan produsen teknologi sulfonasi dunia. Bahan baku yang digunakan berupa olein dari sawit dan reaktan gas SO_3 dengan konsentrasi 5-7% gas SO_3 /udara kering. Rasio mol metil ester dan gas SO_3 1:1,3 pada kecepatan alir metil ester ke dalam reaktor 100 ml/menit, suhu sulfonasi 80-100°C, suhu aging 80-90°C, waktu aging 60 menit dengan pengadukan 150 rpm, dilanjutkan dengan proses re-esterifikasi dengan metanol 7,5-20% pada suhu 55°C selama 45 menit dan dinetralisasi dengan NaOH 50% hingga dihasilkan MES dengan pH netral. Pengujian nilai tegangan antarmuka surfaktan MES yang dihasilkan memiliki kisaran 10^{-1} – 10^{-2} dyne/cm pada pengukuran menggunakan air formasi, air injeksi dan minyak dari lapangan batuan pasir. Nilai tegangan antarmuka yang dihasilkan masih belum memenuhi persyaratan untuk EOR yaitu minimal 10^{-3} dyne/cm, sehingga perlu dilakukan perbaikan proses agar dihasilkan surfaktan MES dengan nilai tegangan antarmuka yang lebih rendah.

Berdasarkan hal tersebut maka penelitian ini bertujuan untuk melakukan modifikasi proses produksi surfaktan MES agar dihasilkan nilai tegangan antarmuka yang lebih rendah ($<10^{-2}$ dyne/cm) dan melakukan formulasi surfaktan MES untuk aplikasi pada proses EOR untuk lapangan jenis batuan karbonat. Perbaikan yang dilakukan meliputi lama sulfonasi, pemurnian, penambahan udara kering dan penetapan pH.

METODE PENELITIAN

Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di pilot plant Surfactant and Bioenergy Research Center (SBRC)-LPPM IPB yang berlokasi di PT Mahkota Indonesia, Pulogadung, Jakarta dan laboratorium SBRC di Kampus IPB Baranangsiang, Bogor selama bulan Mei 2010 hingga awal Maret 2011.

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah olein minyak sawit, gas SO_3 , NaOH, metanol, NaCl, aqua demineralisasi, fluida dari lapangan karbonat, kertas saring Whatman 41, membran filter 0,45 μm , dan bahan kimia untuk analisa lainnya. Peralatan yang digunakan yaitu reaktor transesterifikasi, reaktor sulfonasi, reaktor aging, *spinning drop tensiometer* model TX500C, density meter Anton Paar DMA 4500 M, neraca analitik Precisa XT220A, viskosimeter Brookfield DV-III Ultra, serta alat-alat gelas dan alat-alat untuk analisis lainnya.

Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian dilakukan sebagai berikut: penyiapan bahan baku metil ester dari olein minyak sawit, penentuan lama proses sulfonasi metil ester olein menggunakan reaktor STFR sistem kontinyu dan reaktan gas SO₃ dengan melakukan sampling setiap satu jam, pengaruh penambahan metanol pada proses pemurnian surfaktan MES, kajian perbaikan kondisi proses produksi surfaktan MES, dan formulasi surfaktan meliputi penentuan salinitas optimal dan pemilihan jenis dan konsentrasi alkali.

Penentuan Lama Proses Sulfonasi Metil Ester Olein Menggunakan Reaktor STFR

Pada tahapan ini akan dikaji pengaruh lama sulfonasi menggunakan STFR dengan tinggi 6 meter dan sistem kontinyu yang dikembangkan Hambali *et al.* (2009). Gas SO₃ yang digunakan merupakan produk antara yang dihasilkan pada tahapan proses produksi di PT Mahkota Indonesia. Produk antara ini memiliki konsentrasi 26%, sehingga dilakukan pencampuran gas SO₃ dengan udara kering (*dry air*) untuk menghasilkan campuran gas SO₃/ udara kering sekitar 5-7% (v/v). Gas SO₃ dengan konsentrasi 5-7% gas SO₃/udara kering kemudian diinputkan ke dalam reaktor sebesar 7,22 kg/jam. Proses sulfonasi dilakukan dengan rasio mol metil ester dan gas SO₃ yaitu 1:1,3 pada kecepatan alir metil ester yang masuk ke dalam reaktor 5,23 kg/jam, dan suhu sulfonasi 100 °C. Variabel yang diujikan yaitu waktu proses sulfonasi 1-6 jam, dengan interval 1 jam. Kemudian dilanjutkan dengan proses aging pada suhu 90°C selama 60 menit dan pengadukan 150 rpm hingga diperoleh *methyl ester sulfonic acid* (MESA). MESA kemudian dire-esterifikasi dengan metanol 15% pada suhu 55 °C selama 45 menit dan dinetralisasi dengan NaOH 50% hingga dihasilkan MES dengan pH netral. Analisis yang dilakukan meliputi warna (metode klett), pH (BSI, 1996), viskositas (metode brookfield), bilangan iod (AOAC, 1995), kestabilan emulsi (modifikasi ASTM D 1436, 2000), kandungan bahan aktif (metode Epton), bilangan asam (AOAC, 1995), dan tegangan antarmuka (metode *spinning drop*). Disain eksperimen yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap faktor tunggal dengan dua kali pengulangan.

Pengaruh Penambahan Metanol pada Proses Pemurnian Surfaktan MES

Tahapan ini dilakukan untuk menentukan kondisi proses pemurnian MESA yang akan diterapkan pada tahap kajian selanjutnya. Kondisi proses sulfonasi yang diterapkan yaitu rasio mol metil ester dan gas SO₃ yaitu 1:1,3 pada kecepatan alir metil ester yang masuk ke dalam reaktor 5,23 kg/jam, suhu sulfonasi 100°C, lama proses sulfonasi 3-4 jam, dilanjutkan dengan proses aging pada suhu 90°C selama 60 menit dan pengadukan 150 rpm.

Proses pemurnian dimodifikasi dari Sherry *et al.* (1995), dengan variabel konsentrasi metanol 0 - 15% (interval 5%) pada suhu sekitar 55°C dengan pengadukan selama 45 menit, dan dilanjutkan dengan netralisasi menggunakan NaOH 50% hingga dicapai pH netral. Analisis yang dilakukan adalah tegangan antarmuka. Disain eksperimen variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan Rancangan Acak Lengkap faktor tunggal dengan dua kali pengulangan.

Kajian Perbaikan Kondisi Proses Produksi Surfaktan MES

Proses sulfonasi yang dilakukan meliputi input gas SO₃ ke dalam reaktor sebesar 7,22 kg/jam, rasio mol metil ester olein dan gas SO₃ yaitu 1:1,3 pada kecepatan alir metil ester 5,23 kg/jam, suhu sulfonasi 100°C, lama sulfonasi 3-4 jam, suhu aging 90°C selama 60 menit dengan pengadukan 150 rpm. Modifikasi proses dilakukan dengan penambahan udara kering bersamaan dengan gas SO₃ yang diinputkan ke dalam reaktor STFR sebesar 0; 1,81 dan 3,61 kg/jam, tanpa tahapan penambahan metanol, dan pengaturan pH MES setelah netralisasi pada nilai 6, 7, dan 8. Analisis yang dilakukan meliputi tegangan antarmuka, bilangan iod, kandungan bahan aktif, viskositas, dan warna 5% Klett. Disain eksperimen variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan Rancangan Petak Terbagi, dengan dua kali pengulangan.

Formulasi Surfaktan MES untuk Aplikasi pada EOR

Sampel surfaktan MES terbaik yang diperoleh pada tahapan sebelumnya dipilih untuk diformulasikan pada tahap ini. Tahapan formulasi meliputi penentuan salinitas optimal dan pemilihan alkali.

- a. Penentuan salinitas optimal dilakukan pada konsentrasi surfaktan MES 0,3% dengan variasi salinitas air injeksi 0 hingga 60.000 ppm, dengan interval 5.000 ppm. Analisis yang dilakukan meliputi tegangan antarmuka, densitas dan pH. Disain eksperimen variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan Rancangan Acak Lengkap dengan dua kali pengulangan.
- b. Pemilihan alkali dilakukan untuk menentukan jenis dan konsentrasi alkali terbaik yang mampu memberikan penurunan nilai tegangan antarmuka terendah. Pada tahapan ini digunakan dua jenis alkali yaitu NaOH dan Na₂CO₃, dengan variasi konsentrasi 0,1 – 0,6%, dengan interval 0,1%. Analisis yang dilakukan meliputi tegangan antarmuka, pH dan densitas. Disain eksperimen variabel proses yang berpengaruh dilakukan dengan menggunakan Rancangan Acak Lengkap Faktorial dengan dua kali pengulangan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Lama Proses Sulfonasi Metil Ester Olein Menggunakan Reaktor STFR

Bahan baku minyak sawit yang digunakan pada penelitian ini adalah fraksi olein sawit. Berdasarkan hasil analisis yang telah dilakukan diketahui bahwa bahan baku olein yang digunakan memiliki asam lemak bebas 0,19%, sehingga untuk mengkonversi olein menjadi metil ester olein diterapkan proses transesterifikasi. Proses transesterifikasi yang dilakukan menggunakan reaktor kapasitas 100 L/batch menghasilkan produk metil ester (ME) dengan rendemen cukup tinggi yaitu 95,55% dan kualitas yang baik yang terlihat dari kadar gliserol total, kadar airnya dan fraksi tak tersabunkan yang cukup rendah serta nilai bilangan iod dan bilangan penyabunan yang stabil sebagaimana disajikan pada Tabel 1.

Metil ester olein yang telah disulfonasi dengan gas SO_3 , setelah melewati tahap *aging* menghasilkan *methyl ester sulfonic acid* (MESA), kemudian dire-esterifikasi menggunakan metanol dan dinetralisasi hingga pH netral, sehingga dihasilkan MES. Produk MES yang dihasilkan

berwarna gelap kehitaman. Selama ini surfaktan MES dimanfaatkan untuk produk sabun dan deterjen, sehingga disyaratkan produk dengan warna pucat, namun untuk aplikasi EOR tidak disyaratkan warna surfaktan yang pucat. Rekapitulasi nilai rata-rata hasil analisis MES disajikan pada Tabel 2. Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa lama sulfonasi hanya berpengaruh nyata terhadap viskositas. Berdasarkan perbandingan nilai terhadap parameter yang diuji, terlihat bahwa parameter bilangan iod dan tegangan antarmuka MES memiliki kecenderungan yang sama yaitu memiliki nilai yang lebih rendah pada lama sulfonasi tiga dan empat jam dibanding lama sulfonasi yang lainnya, namun berbanding terbalik dengan viskositas. Mengingat proses produksi surfaktan MES ini dilakukan secara kontinyu, dengan melihat pada nilai tegangan antarmuka surfaktan MES sebagai karakteristik utama untuk aplikasi EOR, maka lama sulfonasi terbaik untuk menghasilkan surfaktan MES adalah yang memberikan nilai tegangan antarmuka terendah, yaitu dimulai dari jam ketiga hingga jam keempat ($2 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-2}$ dyne/cm).

Tabel 1. Hasil analisis olein dan metil ester olein

Analisis	Satuan	Olein	ME Olein
Asam lemak bebas	%	0,19	0,13
Bilangan asam	mg KOH/g	0,41	0,94
Bilangan Iod	mg Iod/g	61,93	61,77
Bilangan Penyabunan	mg KOH/g	208,40	207,63
Kadar Gliserol total	%-massa	-	0,06
Kadar Ester	%-massa	-	95,55
Kadar Air	%	0,103	0,13
Fraksi tak tersabunkan	%	0,38	0,14
Densitas	g/cm ³	0,906	0,8718

Tabel 2. Rekapitulasi nilai rata-rata hasil analisis MES

Lama Sulfonasi (Jam)	Warna (Klett)	pH	Viskositas (cP)	Bilangan Iod (mg Iod/g sampel)	Kestabilan Emulsi (%)	Bahan Aktif (%)	Bilangan Asam (mg KOH/g sampel)	Tegangan Antarmuka (dyne/cm)
1	194,5 ± 21,21	6,85 ± 2,60	84,75 ± 5,66 ^b	28,62 ± 6,64	98,93 ± 0,57	6,19 ± 1,48	0,57 ± 0,11	0,05 ± 0,020
2	256,5 ± 15,56	7,17 ± 2,58	90 ± 5,66 ^{ab}	28,33 ± 4,27	99,22 ± 0,15	9,25 ± 3,13	0,51 ± 0,02	0,08 ± 0,080
3	379,3 ± 258,45	8,68 ± 0,18	101,25 ± 5,30 ^{ab}	22,61 ± 9,56	99,00 ± 0,21	7,67 ± 0,61	0,35 ± 0,32	0,02 ± 0,004
4	287,8 ± 9,55	7,72 ± 0,27	175,25 ± 86,62 ^a	23,74 ± 3,08	98,68 ± 0,29	7,17 ± 0,18	0,37 ± 0,21	0,03 ± 0,002
5	320,3 ± 15,20	8,21 ± 0,30	145,25 ± 71,06 ^a	24,70 ± 0,30	99,08 ± 0,01	8,57 ± 1,03	0,33 ± 0,23	0,06 ± 0,042
6	348,8 ± 10,96	8,17 ± 1,35	143 ± 63,64 ^a	25,51 ± 2,78	99,04 ± 0,69	9,73 ± 1,62	0,53 ± 0,02	0,06 ± 0,064

Keterangan : huruf berbeda menunjukkan perlakuan berpengaruh nyata terhadap respon pada taraf nyata 5% (uji ANOVA).

Pengaruh Penambahan Metanol pada Proses Pemurnian Surfaktan MES

Surfaktan MES yang dihasilkan pada penelitian ini bertujuan untuk diaplikasikan pada *enhanced oil recovery*, sehingga diharapkan memiliki nilai tegangan antarmuka yang rendah,

minimal 10^{-2} dyne/cm (Pithapurwala *et al.*, 1986). Proses sulfonasi memicu terbentuknya disalt (Stein dan Bauman, 1974). Dugaan awal keberadaan disalt ini akan mempengaruhi kinerja surfaktan MES untuk aplikasi EOR sebagaimana yang terjadi pada kinerja surfaktan MES untuk deterjen, dimana

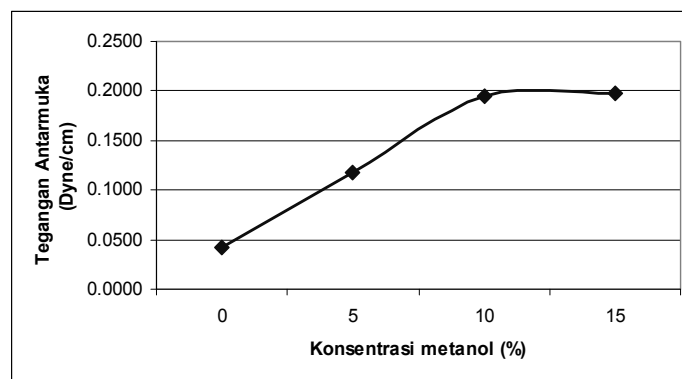
dengan adanya disalt ini kinerja pembusaan deterjen menjadi rendah. Disalt dapat direduksi dengan memurnikan menggunakan metanol (Sherry *et al.*, 1995). Hasil analisis tegangan antarmuka surfaktan MES hasil pemurnian dengan penambahan metanol 0 - 15% memberikan kisaran nilai $1,98 \times 10^{-1}$ hingga $4,25 \times 10^{-2}$ dyne/cm. Hasil analisis keragaman pada tingkat kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) menunjukkan bahwa konsentrasi metanol tidak berpengaruh nyata terhadap nilai tegangan antarmuka. Pada Gambar 1 terlihat bahwa peningkatan konsentrasi metanol yang ditambahkan pada proses re-esterifikasi cenderung menyebabkan terjadinya penurunan kemampuan surfaktan MES dalam menurunkan tegangan antarmuka yang merupakan penentu utama aplikasi surfaktan untuk EOR. Hal ini diduga disebabkan karena peningkatan konsentrasi metanol dan panas selama proses re-esterifikasi menyebabkan disalt tereduksi. Disalt meskipun merupakan produk samping, namun juga mempunyai sifat antarmuka dan bersifat anionik, sehingga dengan berkurangnya disalt menyebabkan sifat antarmuka surfaktan menjadi berkurang, sebagai akibatnya kelarutan surfaktan menjadi rendah dan terjadi penurunan kinerja surfaktan sebagai *surface active agent* yang ditandai dengan nilai tegangan antarmuka surfaktan MES berkisar 10^{-1} dyne/cm. Sementara dengan tanpa melakukan proses re-esterifikasi diperoleh nilai tegangan antarmuka 10^{-2} dyne/cm. Berdasarkan hal tersebut, maka proses produksi surfaktan MES pada tahapan penelitian selanjutnya dilakukan tanpa proses re-esterifikasi (penambahan metanol). MESA hasil aging yang diperoleh selanjutnya langsung dinetralisasi.

Perbaikan Kondisi Proses Produksi Surfaktan MES

Berdasarkan analisis nilai tegangan antarmuka surfaktan MES pada pengukuran menggunakan air formasi dan minyak bumi dari *reservoir* berjenis lapangan karbonat dihasilkan nilai berkisar 10^{-2} - 10^{-3} dyne/cm dan pada air injeksi berkisar 10^{-2} dyne/cm. Hal ini menunjukkan bahwa perbaikan proses yang dilakukan mampu menghasilkan surfaktan MES dengan karakteristik tegangan antarmuka yang lebih baik. Analisis bilangan iod menunjukkan terjadinya penurunan bilangan iod pada semua sampel surfaktan MES hingga berkisar 22,61 – 28,62 mg iod/g sampel, sementara bahan baku metil ester olein memiliki bilangan iod 61,77 mg iod/g sampel. Bilangan iod

mengindikasikan ikatan rangkap yang terdapat dalam metil ester. Semakin rendahnya bilangan iod mengindikasikan semakin banyak metil ester yang memiliki ikatan rangkap (seperti metil oleat) yang telah bereaksi membentuk gugus sulfonat. Rekapitulasi nilai rata-rata beberapa parameter uji surfaktan MES yang dihasilkan disajikan pada Tabel 3.

Hasil analisis keragaman pada tingkat kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) menunjukkan bahwa perlakuan pH sebagai anak petak dan udara kering sebagai petak utama berpengaruh nyata terhadap tegangan antarmuka menggunakan air injeksi, bilangan iod, kandungan bahan aktif, dan warna. Perlakuan udara kering sebagai petak utama berpengaruh nyata terhadap tegangan antarmuka menggunakan air formasi dan air injeksi, bilangan iod, bahan aktif, viskositas, dan warna, sementara perlakuan pH sebagai anak petak hanya berpengaruh nyata terhadap tegangan antarmuka menggunakan air injeksi dan warna, sedangkan terhadap parameter lain tidak berpengaruh nyata. Perbandingan nilai rata-rata parameter pada penambahan udara kering taraf 0; 1,81 dan 3,61 kg/jam menunjukkan bahwa hasil analisis bilangan iod dan bahan aktif surfaktan MES menunjukkan kecenderungan yang sama, dimana semakin sedikit udara kering yang ditambahkan maka nilai kedua parameter tersebut juga semakin rendah. Namun hal berbeda terlihat pada parameter viskositas dan warna dimana nilai analisis viskositas dan warna semakin besar dengan semakin sedikitnya udara kering yang ditambahkan. Diduga tanpa penambahan udara kering terjadi *oversulfonated* terhadap metil ester sehingga kekentalan dan warna surfaktan yang dihasilkan semakin tinggi, sehingga saat dilakukan penambahan udara kering maka udara yang ditambahkan akan mengencerkan kepekatan gas SO_3 dan menurunkan kemungkinan terjadinya sulfonasi berlebih. Sementara pada perbandingan nilai rata-rata parameter untuk pH dengan taraf 6, 7, dan 8 menunjukkan bahwa nilai bilangan iod memiliki kecenderungan yang sama dengan tegangan antarmuka menggunakan air injeksi dan warna, dimana peningkatan pH menghasilkan penurunan nilai ketiga parameter tersebut. Sementara itu peningkatan pH menyebabkan peningkatan viskositas dan bahan aktif. Perlakuan yang menghasilkan nilai tegangan antarmuka terendah untuk penambahan udara kering adalah pada taraf 1,81 kg/jam dan untuk pH adalah pada taraf 8.



Gambar 1. Grafik pengaruh penambahan metanol terhadap nilai tegangan antarmuka surfaktan MES

Tabel 3. Rekapitulasi nilai rata-rata beberapa parameter uji MES

Udara Kering (kg/jam)	pH	Tegangan antarmuka menggunakan air formasi (dyne/cm)	Tegangan antarmuka menggunakan air injeksi (dyne/cm)	Bilangan Iod (mg Iod/g sampel)	Bahan Aktif (%)	Viskositas (cP)	Warna (Klett)
0	6	$2,66 \times 10^{-2}$	$4,59 \times 10^{-2}$	12,37	3,35	100,05	607,50
	7	$3,22 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-2}$	10,37	3,97	125,70	450,80
	8	$2,41 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-2}$	10,25	3,43	139,20	368,00
Rata-rata		$2,76 \times 10^{-2}^a$	$3,69 \times 10^{-2}^b$	10,99 ^c	3,58 ^c	121,65 ^a	475,42 ^a
1,81	6	$8,36 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$	17,26	4,07	49,95	388,80
	7	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	16,08	4,25	65,55	371,80
	8	$7,46 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-2}$	16,10	4,63	99,90	280,50
Rata-rata		$8,62 \times 10^{-3}^b$	$1,58 \times 10^{-2}^c$	16,48 ^b	4,31 ^b	71,80 ^b	347,00 ^b
3,61	6	$2,74 \times 10^{-2}$	$5,18 \times 10^{-2}$	27,89	5,00	22,95	310,50
	7	$2,81 \times 10^{-2}$	$5,41 \times 10^{-2}$	26,52	4,73	25,20	274,50
	8	$2,36 \times 10^{-2}$	$4,05 \times 10^{-2}$	25,84	5,41	36,90	162,30
Rata-rata		$2,64 \times 10^{-2}^a$	$4,88 \times 10^{-2}^a$	26,75 ^a	5,05 ^a	28,35 ^c	249,08 ^b
Rata-rata pH 6		$2,07 \times 10^{-2}^{ab}$	$3,81 \times 10^{-2}^a$	19,17 ^a	4,14 ^b	57,65 ^b	435,58 ^a
Rata-rata pH 7		$2,34 \times 10^{-2}^a$	$3,51 \times 10^{-2}^a$	17,66 ^b	4,32 ^{ab}	72,15 ^{ab}	365,67 ^a
Rata-rata pH 8		$1,84 \times 10^{-2}^b$	$2,82 \times 10^{-2}^b$	17,39 ^b	4,49 ^a	92,00 ^a	270,25 ^b

Keterangan : huruf berbeda menunjukkan perlakuan berpengaruh nyata terhadap respon pada taraf nyata 5% (uji ANOVA).

Terjadinya proses sulfonasi dapat dibuktikan atau diidentifikasi dengan menganalisis sampel menggunakan FTIR. Pendeteksian asam sulfonat menggunakan spektrum IR dikarakterisasi oleh angka gelombang $1342 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (Mukherji *et al.*, 1985) dan pada angka gelombang $1250 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ dan $1075 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (Pecok *et al.*, 1976). Terbentuknya gugus sulfonat dapat dilihat dengan munculnya puncak SO_3H pada angka gelombang $1199,97 \text{ cm}^{-1}$ yang tidak ditemui pada senyawa metil ester olein, seperti terlihat pada Gambar 2. Perbedaan terlihat pada rentang $2675 - 1743 \text{ cm}^{-1}$, $1700 - 1464 \text{ cm}^{-1}$, dan pada frekuensi lebih rendah dari 1430 cm^{-1} . Puncak pada $3470,69 \text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh adanya vibrasi gugus $-\text{OH}$ yang

diduga disebabkan oleh adanya kandungan air di dalam produk MES. Puncak-puncak pada 2926 cm^{-1} hingga $2854,02 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi senyawa $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2-$ baik di dalam metil ester olein maupun di dalam senyawa MES. Puncak pada $1743,55 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi senyawa $\text{C}=\text{O}$.

Formulasi Surfaktan MES untuk Aplikasi pada EOR

Penentuan salinitas optimal

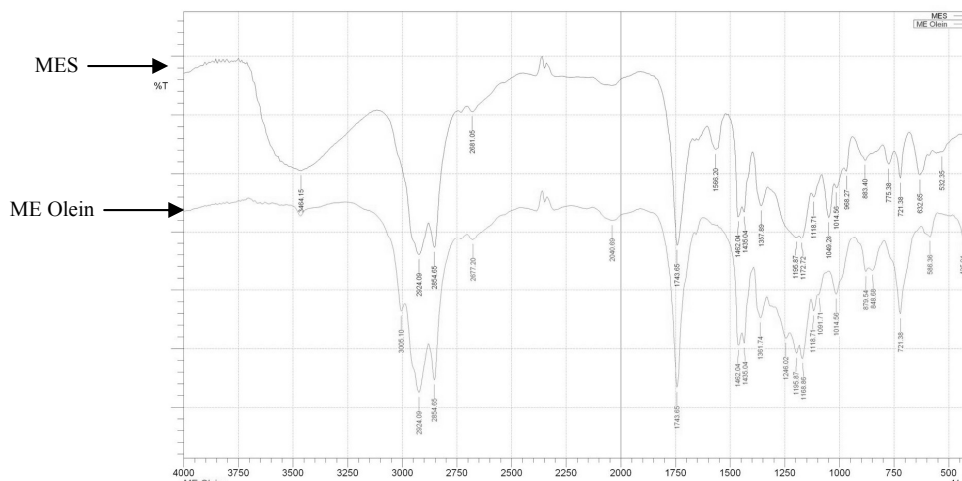
Untuk mendapatkan nilai tegangan antarmuka yang sangat rendah diperlukan kadar salinitas yang optimal (Healy dan Red, 1974). Penentuan salinitas optimal juga dilakukan untuk

melihat sejauh mana ketahanan surfaktan MES terhadap salinitas. Berdasarkan pengujian yang dilakukan terlihat bahwa surfaktan MES yang dihasilkan relatif tahan terhadap salinitas tinggi dengan kisaran nilai tegangan antarmuka $1,63 \times 10^{-2}$ hingga $8,3 \times 10^{-3}$ dyne/cm (Gambar 3). Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa salinitas tidak berpengaruh nyata terhadap nilai tegangan antarmuka.

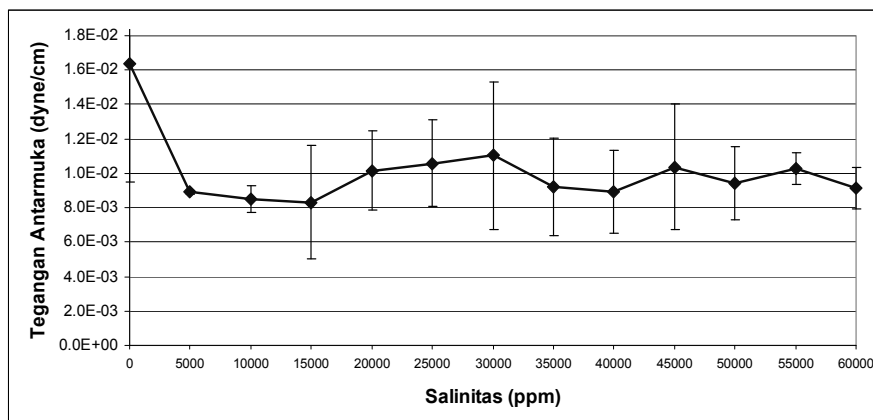
Penurunan nilai tegangan antarmuka yang cukup besar diperoleh setelah dilakukan penambahan konsentrasi NaCl pada larutan surfaktan MES. Nilai tegangan antarmuka larutan surfaktan sebelum penambahan NaCl adalah $1,63 \times 10^{-2}$ dyne/cm, dan berubah menjadi $8,92 \times 10^{-3}$ dyne/cm pada penambahan NaCl dengan konsentrasi 5.000 ppm. Abu-Sharkh *et al.* (2003) menyatakan bahwa penurunan nilai tegangan antarmuka yang sangat tajam dapat diperoleh melalui peningkatan konsentrasi NaCl. Salinitas 15.000 ppm merupakan salinitas optimal untuk menurunkan nilai tegangan antarmuka surfaktan MES. Pada konsentrasi 15.000

ppm, elektrolit dari NaCl yang ditambahkan mampu menstabilkan mikroemulsi sehingga tegangan antarmuka optimal dapat dicapai. Penambahan salinitas lebih tinggi dari 15.000 ppm tidak menyebabkan nilai tegangan antarmuka surfaktan MES menjadi lebih rendah daripada nilai yang dicapai pada 15.000 ppm. Peningkatan kadar salinitas yang lebih tinggi dari kondisi salinitas optimal akan menyebabkan peningkatan nilai tegangan antarmuka.

Penambahan air injeksi menghasilkan larutan MES 0,3% dengan nilai densitas $0,9907 \text{ g/cm}^3$, terjadi kenaikan densitas dibandingkan densitas surfaktan MES sebesar $0,9769 \text{ g/cm}^3$, dan pada penambahan salinitas kelipatan 5000 ppm dihasilkan densitas dengan kisaran nilai 0,9959 hingga $1,0328 \text{ g/cm}^3$. Penambahan salinitas menghasilkan larutan surfaktan MES dengan kisaran pH 8,95 - 9,27. Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa salinitas berpengaruh sangat nyata terhadap nilai densitas namun tidak berpengaruh terhadap nilai pH.



Gambar 2. Perbandingan tampilan FTIR surfaktan MES (kombinasi udara kering 1,81 kg/jam dan pH 8) dengan ME olein pada rentang $400-4000 \text{ cm}^{-1}$



Gambar 3. Grafik pengaruh salinitas terhadap tegangan antarmuka larutan MES dan air injeksi

Pemilihan Alkali

Alkali bermanfaat untuk menurunkan nilai tegangan antarmuka surfaktan. Berdasarkan pengujian dua jenis alkali yaitu NaOH dan Na₂CO₃ diketahui bahwa kedua jenis alkali larut sempurna dan tidak terbentuk endapan dalam larutan surfaktan untuk semua penambahan konsentrasi alkali yang dilakukan. Dari hasil pengukuran nilai tegangan antarmuka, penambahan NaOH dihasilkan nilai tegangan antarmuka pada kisaran 2,85x10⁻¹ - 2,21x10⁻² dyne/cm dengan nilai pH 10,89 – 12,66, sementara penambahan Na₂CO₃ dihasilkan kisaran nilai tegangan antarmuka yang lebih rendah yaitu 1,06x10⁻² - 6,97x10⁻³ dyne/cm dengan pH 9,52 – 10,16 (Gambar 4). Berdasarkan nilai tegangan antarmuka yang dihasilkan, disimpulkan bahwa alkali yang sesuai untuk surfaktan MES adalah Na₂CO₃.

Konsentrasi Na₂CO₃ optimal yang ditambahkan adalah 0,3% dengan nilai tegangan antarmuka 6,97x10⁻³ dyne/cm, lebih rendah dibanding nilai tegangan antarmuka terbaik sebelum penambahan alkali sebesar 8,3x10⁻³ dyne/cm. Penambahan konsentrasi alkali lebih tinggi dari 0,3% tidak berdampak pada penurunan nilai tegangan antarmuka, bahkan mengalami kenaikan dibanding konsentrasi optimal. Penambahan NaOH menghasilkan kisaran nilai pH 10,89 – 12,66, dan kisaran densitas 1,0026 - 1,0075 g/cm³, sementara penambahan Na₂CO₃ menghasilkan kisaran pH 9,52 – 10,16 dan densitas 1,0013 - 1,0054 g/cm³. Hasil analisis keragaman menunjukkan bahwa jenis alkali dan konsentrasi alkali berpengaruh nyata terhadap nilai tegangan antarmuka, pH dan densitas, namun interaksi antara jenis dan konsentrasi alkali hanya berpengaruh nyata terhadap tegangan antarmuka dan pH.

Menurut Lakatos-Szabo dan Lakatos (1999), minyak bumi merupakan campuran hidrokarbon dan asam karboksilat organik yang direpresentasikan

sebagai asam HA. Asam HA ini mendistribusikan diri diantara fasa minyak dan fasa larutan surfaktan dan alkali. Diduga ketika terjadi kontak antara fasa larutan dan minyak, alkali dalam fasa larutan dan asam organik (HA) dalam fasa minyak akan berpindah menuju antarmuka, bereaksi dan menghasilkan senyawa aktif permukaan (*petroleum soap*) sehingga nilai tegangan antarmuka menjadi turun. Sementara penambahan konsentrasi alkali yang semakin banyak berdampak pada peningkatan nilai tegangan antarmuka akibat terjadinya peningkatan nilai densitas larutan.

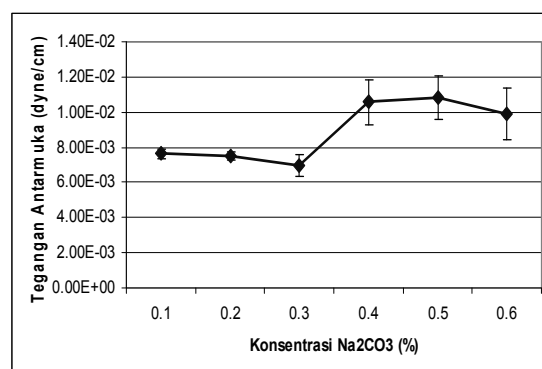
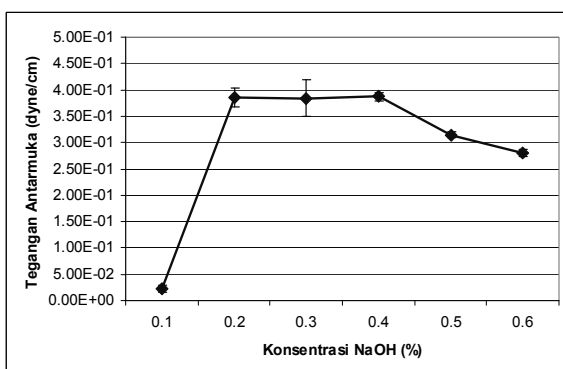
KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Hasil perbaikan kondisi proses menunjukkan bahwa kombinasi perlakuan yang menghasilkan surfaktan MES terbaik adalah penambahan udara kering 1,81 kg/jam dan pH 8, lama proses sulfonasi 3-4 jam, serta pemurnian tanpa penambahan metanol. Salinitas 15.000 ppm merupakan salinitas optimal untuk menurunkan nilai tegangan antarmuka surfaktan MES, dengan nilai IFT mencapai 8,30x10⁻³ dyne/cm. Penambahan alkali terbaik adalah menggunakan Na₂CO₃ dengan konsentrasi 0,3% yang menghasilkan nilai tegangan antarmuka 6,97x10⁻³ dyne/cm. Formula yang dikembangkan adalah formula dengan komposisi surfaktan MES 0,3%, Na₂CO₃ 0,3% dan salinitas 15.000 ppm.

Saran

Perlu dilakukan uji *screening* terhadap formula surfaktan berbasis MES yang dihasilkan. Uji *screening* dilakukan berdasarkan pedoman dari LEMIGAS untuk menentukan formula surfaktan dapat diaplikasikan pada sumur minyak atau tidak. Tahapan uji *screening* yang perlu dilakukan meliputi uji kompatibilitas, uji kelakuan fasa, uji filtrasi, uji ketahanan terhadap panas, uji adsorpsi dan uji core.



Gambar 4. Grafik pengaruh konsentrasi NaOH dan Na₂CO₃ terhadap nilai tegangan antarmuka larutan MES dan air injeksi

DAFTAR PUSTAKA

- Abu-Sharkh BF, Yahaya GO, Ali SA, Hamad EZ, Abu-Reesh IM. 2003. Viscosity behavior and surface and interfacial activities of hydrophobically modified water-soluble acrylamide/N-phenyl acrylamide block copolymers. *J. of Applied Polymer Science* 89: 2290 – 2300.
- Akzo Nobel Surfactants. 2006. *Enhanced Oil Recovery (EOR) Chemicals and Formulations*. Akzo Nobel Surface Chemistry LLC. www.surfactants.akzonobel.com. [14 Februari 2011].
- Baker J. 1995. Process for Making Sulfonated Fatty Acid Alkyl Ester Surfactant. US Patent No. 5.475.134. www.uspto.com [14 Februari 2011].
- Bernardini E. 1983. Vegetable Oils and Fats Processing. Volume II. Rome: Interstampa.
- Hambali E, Suarsana P, Sugihardjo, Rivai M, Zulchaidir E. 2009. Peningkatan Nilai Tambah Minyak Sawit Melalui Pengembangan Teknologi Proses Produksi Surfaktan MES dan Aplikasinya untuk Meningkatkan Produksi Minyak Bumi Menggunakan Metode *Huff and Puff*. *Laporan Hibah Kompetitif Penelitian Unggulan Strategis Nasional Batch I*, Dikti, Jakarta.
- Healy RN dan Reed RL. 1974. Physicochemical aspect of microemulsion flooding. *SPE Journal* 257: 491 – 501.
- Huish PD, Jensen LA, Libe PB. 2010. Detergent Compositions Containing α -Sulfofatty Acid Ester and Methods of Making and Using the Same. US Patent No. 7.772.176 B2. www.uspto.com [11 Maret 2011].
- Lakatos-Szabo J dan Lakatos I. 1999. Effect of alkaline materials on interfacial rheological properties of oil-water system. *Colloid Polym Sci* 277: 41-47.
- Lake LW. 1987. *Enhanced Oil Recovery*. New Jersey: Prentice Hall.
- Matheson KL. 1996. Formulation of Household and Industrial Detergents. *Di dalam* Spitz, L. (ed.), *Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review*. Illinois: AOCSS Press.
- Mukherji SM, Singh SP, Kapoor RP. 1985. *Organic Chemistry*. Volume 2. New Delhi: New Age International (P) Limited Publ.
- Pithapurwala YK, Sharma AK, Shah DO. 1986. Effect of salinity and alcohol partitioning on phase behavior and oil displacement efficiency in surfactant-polymer flooding. *J. Am. Oil Chem. Soc* 63 (6): 804-813.
- Pecsok RL, Shields LD, Cairns T, McWilliam IG. 1976. *Modern Methods of Chemical Analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Pore J. 1976. Sulfated and Sulfonated Oils. *Di dalam* Karlenskind, A. (ed.), *Oil and Fats*. New York : Manual Intercept Ltd.
- Roberts DW, Giusti L, Forcella A. 2008. Chemistry of Methyl Ester Sulfonates. *Biorenewable Resources* 5: 2-19.
- Sheats WB dan Foster NC. 2003. Concentrated Products from Methyl Ester Sulfonates. www.chemithon.com. [10 April 2009].
- Sherry AE, Chapman BE, Creed MT, Jordan JM, Moese RL. 1995. Nonbleach process for the purification of palm C16-18 methyl ester sulfonates. *J. Am. Oil Chem. Soc* 72 (7): 835-841.
- Taber JJ, Martin FD, Seright RS. 1997. EOR Screening Criteria Revisited Part I: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Oil Recovery Field Project. SPE Reservoir Engineering Paper, Mexico, August 1997.
- Watkins C. 2001. All eyes are on Texas. *Inform* 12: 1152-1159.
- Wesley JE, Schneiderman E, Soper SJ. 2008. Process for Manufacturing Liquid Detergent Containing Methyl Ester Sulfonate. US Patent No. 2008/0280805 A1. www.uspto.com [11 Maret 2011].
- Wesley JE, Schneiderman E, Soper SJ, Schuefer JJ. 2010. Laundry Detergent Containing Methyl Ester Sulfonate. US Patent No. 7.820.612 B2. www.uspto.com [11 Maret 2011].