

KINETIKA REAKSI SODIUM LIGNOSULFONAT DENGAN PROSES AMINO ALKILASI PADA VARIASI KONSENTRASI OLEYL AMINE

Yelmira Zalfiatri¹, Supranto², Suryo Purwono³

¹Teknologi Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Riau Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293, Indonesia

², Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada

³, Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada

E-mail: zalfiatri@gmail.com

ABSTRAK

Surfaktan (*surface active agent*) merupakan salah satu bahan kimia yang dapat menurunkan tegangan antar muka fase cair. Salah satu contohnya adalah Sodium Ligno Sulfonat (SLS) yang bermanfaat untuk meningkatkan perolehan pada kilang minyak. Akan tetapi, kandungan Natrium Bisulfat pada Sodium Ligno Sulfonat dapat mengurangi kinerja Sodium Ligno Sulfonat. Salah satu cara meningkatkan kinerja Sodium Lignosulfonat dengan memodifikasikan dengan penambahan Oleyl Amin dan Formaldehid atau dikenal dengan proses Amino Alkilasi. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kinetika reaksi dan pengaruh variasi konsentrasi Oleyl Amin. Proses Amino Alkilasi dilakukan secara batch dalam reaktor tangki berpengaduk dengan kecepatan pengadukan 250 rpm dan penambahan Formaldehid 15 ml. Proses Amino Alkilasi dilakukan dengan bervariasi konsentrasi Oleyl Amin (10%, 20%, 30% dan 40%) dan waktu reaksi (1,2,3 dan 4 jam). Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika reaksi oleh reaksi kimia dengan pemodelan reaksi cair-cair yaitu reaksi Sodium Ligno Sulfonat dengan Oleyl Amin. Proses Amino Alkilasi mendekati Reaksi Tingkat Dua *Bimoleculer* dan Reaksi Tingkat Tiga *Trimoleculer*. Konversi tertinggi pada Proses Amino Alkilasi mencapai 0,861 pada kondisi Oleyl Amin 40% lama reaksi 4 jam. Model yang sesuai untuk penelitian ini adalah reaksi *irreversible* tingkat dua (*bimolekuler*). Perolehan nilai tegangan antar muka Proses Amino Alkilasi sebesar 0,191 Mn/m.

Kata Kunci : Proses Amino Alkilasi, Sodium Ligno Sulfonat, Oleyl Amin, Formaldehid, Kinetika Reaksi.

ABSTRACT

Surfactant (surface active agent) is a chemical which can decrease an interfacial tension of two liquid phases. One example is Sodium LignoSulfonate which is (SLS) useful to enhance oil in refinery industry. However, the content of Sodium Bisulfate in Sodium LignoSulfonate can reduce the performance Sodium LignoSulfonate. One way to improve the performance of Sodium Ligno Sulfonate is modified with Oleyl Amin and Formaldehyde. This process is known as Amino Alkylation Process. The purpose of this research is to study the reaction kinetics and the influence of Oleyl Amin concentration. Amino Alkylation Process is conducted in stirred 'batch' reactor and addition 15 ml Formaldehyde. Amino Alkylation Process is done by varying concentration of Oleyl Amin (10%, 20%, 30% and 40%) and reaction time (1,2,3 and 4 hours). Referring to the research results can be shown that the reaction kinetic is controlled by chemical reaction using a model of liquid-liquid reaction of both Sodium LignoSulfonate and Oleyl Amin. The highest conversion of Amino Alkylation Process is 0.861 on the condition of Oleyl Amin 40%, temperature of 50°C and reaction time of 4 hours. The suitable model for this research is level two irreversible reactions (bimoleculer). The value of interfacial tension Amino Alkylation Process is 0.191 Mn/m.

Keywords: Amino Alkylation Process, Sodium LignoSulfonate, Oleyl Amin, Formaldehyde, Reaction Kinetics.

PENDAHULUAN

Kebutuhan akan Bahan Bakar Minyak (BBM) semakin meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah penduduk di Indonesia. Secara global kebutuhan minyak pada tahun 2008 mencapai

sekitar 87,1 juta barel per hari. Angka tersebut meningkat cukup drastis dan merupakan rekor tertinggi dalam kurun waktu hampir satu dekade ini. Hal ini dikarenakan pada tahun 2000, kebutuhan minyak dunia mencapai 75,4 juta barel per hari. Hal ini menandakan terjadi peningkatan

sebesar 11,7 juta barel atau tumbuh rata-rata 1,93% per tahun dalam kurun waktu delapan tahun (Ardiyansah, 2009).

Akan tetapi kebutuhan dan konsumsi bahan bakar minyak di Indonesia tidak diiringi dengan ketersediaan energi. Salah satu penyebab keterbatasan ketersediaan energi adalah penurunan produksi minyak bumi.

Salah satu cara meningkatkan kapasitas produksi minyak adalah dengan menerapkan teknologi tertier atau yang dikenal sebagai *Enhanced Oil Recovery (EOR)*. Menurut Kirk dan Othmer (1983), *Enhanced Oil Recovery* adalah suatu usaha untuk meningkatkan perolehan minyak mentah dengan cara menginjeksikan surfaktan yang dapat mengubah sifat-sifat fisis cairan (air dan minyak) di dalam larutan. Menurut Wayne (1968), salah satu cara EOR dengan menggunakan air yang ditambahkan larutan garam. Proses ini dikenal dengan *Secondary EOR*. Pada *Secondary EOR*, surfaktan yang biasa digunakan adalah Sodium Lignosulfonat

Kosi (2006) telah melakukan pembuatan SLS dengan variasi konsentrasi dan menghasilkan kondisi optimum perolehan SLS sebesar 97,2% pada konsentrasi NaHSO_3 55%. Terdapatnya kandungan NaHSO_3 pada SLS yang dihasilkan dapat mengurangi kinerja SLS sebagai surfaktan *Enhanced Oil Recovery*. Salah satu cara mengoptimasi kinerja SLS adalah dengan mengkombinasikan lignosulfonat dengan Oleyl Amin dan formaldehid (Lin, 1985). Pemurnian produk menggunakan Cloroform yang bertujuan menghilangkan Oleyl Amin yang tidak bereaksi. Penelitian ini hanya meninjau banyaknya Oleyl Amin yang terdapat pada SLS dengan menggunakan *NMR (Nuclear Magnetic Spectrometer)*. Selain itu, modifikasi lignosulfonat menggunakan fenol dan formaldehid. Lignosulfonat yang digunakan sebanyak 5-80% dari total fenol dan formaldehid (Janiga, 1983)

Selama ini, penelitian mengenai peningkatan kinerja SLS dengan menggunakan Oleyl Amin dan Formaldehid hanya sebatas mengetahui jumlah Oleyl Amin yang telah bereaksi. Penelitian terdahulu belum meninjau aspek kinetika reaksi pada SLS dengan Oleyl Amin dan Formaldehid. Oleh karena itu, peneliti ingin mengetahui kinetika reaksi yang terjadi pada SLS terhadap Oleyl Amin dan Formaldehid. Kinetika reaksi yang ditinjau merupakan variasi konsentrasi Oleyl Amin dan variasi penambahan Formaldehid pada berbagai waktu.

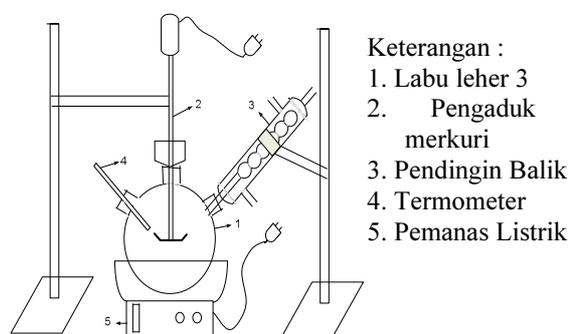
BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Bahan penelitian meliputi: Sodium Lignosulfonat pabrik merk Aldrich, Oleyl Amin, Formaldehid, Cloroform, Natrium Hidroksida yang diperoleh dari Lab. TMBGB Teknik Kimia UGM. Bahan penelitian untuk analisa terdiri dari KBr, Crude Oil dan Brine.

Alat Penelitian

Alat penelitian berupa rangkaian yang terdiri dari Labu leher tiga, pengaduk merkuri, pendingin balik, thermometer dan pemanas listrik. Gambaran alat penelitian disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat penelitian proses amino alkilasi

Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah suhu reaksi 50°C , Sodium Lignosulfonat 15 gram, Penambahan Formaldehid 15 ml, Aquadest 60 ml dan kecepatan pengaduk 250 rpm. Variabel berubah meliputi konsentrasi Oleyl Amin 10, 20, 30,40 (%v/%v aquadest) dan waktu reaksi 1, 2, 3 dan 4 jam. Evaluasi hasil berupa konversi Oleyl Amin, kecepatan reaksi Amino Alkilasi, Nilai *Inter Facial Tension (IFT)*.

Prosedur Penelitian

Tahapan menentukan kinetika reaksi antara Sodium Lignosulfonat dengan Oleyl Amin dan Formaldehid adalah sebagai berikut :

1. Melarutkan Sodium Lignosulfonat sebanyak 15 gram dengan 60 ml aquadest ke dalam labu leher tiga.
2. Menambahkan Oleyl Amin pada larutan Sodium Lignosulfonat. Kemudian diaduk selama 30 menit.

3. Memasukkan Formaldehid sebanyak 15 ml yang telah dibasakan menggunakan NaOH (pH awal = 2-3) kedalam larutan Sodium Lignosulfonat dan Oleyl Amin. Larutan diaduk pada diaduk pada Temperatur 40-50⁰C dan kecepatan pengadukan 250 rpm.
4. Mengambil sampel sebanyak 3 ml pada berbagai waktu.
5. Tahapan selanjutnya pemisahan Oleyl Amin yang tidak bereaksi pada Sodium Lignosulfonat dengan menambahkan 5 ml Cloroform sehingga akan terbentuk dua lapisan. Lapisan atas merupakan Oleyl Amin-Lignosulfonat yang akan diambil dan dikeringkan ke dalam oven vacuum.
6. Mengulangi penelitian pada berbagai variasi penambahan konsentrasi Oleyl Amin.

Analisis Hasil

Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Sampel sebanyak 2 mgram dicampurkan dengan 200 mgram KBr. Campuran ini ditempatkan dalam suatu bejana yang dapat dipindahkan dan ditekan antara 10-20 MPa sehingga membentuk lempengan sampel. Kemudian lempeng atau cakram yang dihasilkan akan ditempatkan pada tempat yang tersedia di FTIR. Hasil bacaan dari FTIR berupa gugus fungsi pada sampel yang ditampilkan dalam intensitas dan area pada peak (daerah serapan) tertentu.

Inter Facial Tension (IFT)

Pengujian IFT dilakukan dengan cara memasukkan sampel (cairan) ke dalam pipa kapiler dengan bantuan suntikan sampai penuh dan tidak ada gelembung udara, kemudian menyuktikan *crude oil* ke tengah cairan surfaktan (satu butir) dengan suntikan berbeda menggunakan micrometer, pemasukkan surfaktan dan minyak dilakukan dengan suntikan yang berbeda agar zat satu dengan yang lain tidak saling terkontaminasi, pastikan tidak ada gelembung udara di dalam pipa tersebut, kemudian pipa kapiler yang sudah berisi surfaktan dan butiran minyak diputar dengan kecepatan tertentu.

Perhitungan Interfacial tension dengan menggunakan rumus :

$$\sigma = \frac{\omega^2 \cdot R^3 \cdot (\rho_{surfaktan} - \rho_{minyak})}{4} \quad (1)$$

$$\omega = 2\pi N \quad (2)$$

dengan :

σ = teganan antarmuka, Mn/m

N = kecepatan putaran, rps

ρ = densitas, g/ml

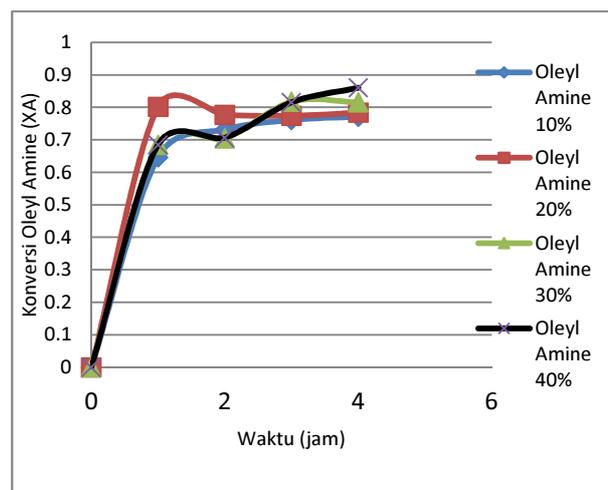
R = ½ tinggi droplet, cm

Selanjutnya data-data yang diperoleh berupa densitas surfaktan, densitas minyak, kecepatan putaran dan tinggi droplet digunakan untuk menghitung nilai IFT (Inter Facial Tension).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Konversi Oleyl Amin

Penambahan konsentrasi Oleyl Amin merupakan salah satu faktor yang dapat mempercepat proses amino alkilasi. Penambahan konsentrasi Oleyl Amin dapat dilihat pengaruhnya terhadap produk yang dihasilkan dengan parameter konversi. Penambahan konsentrasi Oleyl Amin diperlukan agar reaksi dapat berjalan searah (reaksi irreversible). Hasil pengaruh penambahan konsentrasi Oleyl Amin dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan konversi oleyl amine dengan waktu reaksi pada variasi konsentrasi Oleyl Amin

Pada Gambar 2 terlihat bahwa konsentrasi Oleyl Amin yang bervariasi dengan waktu reaksi terlihat bahwa dengan waktu reaksi yang lama menghasilkan konversi yang lebih besar dan terlihat bahwa semakin besar variasi konsentrasi Oleyl Amin maka konversi reaksi akan meningkat. Hal ini disebabkan peluang seringnya terjadi tumbukan antar zat-zat pereaksi semakin besar sehingga pada waktu yang sama, konsentrasi Oleyl Amin yang lebih besar akan cenderung menghasilkan konversi yang lebih besar. Semakin tingginya konsentrasi Oleyl Amin akan menggeser kesetimbangan reaksi ke kanan,

sehingga pembentukan produk akan semakin banyak. Gambar 2 juga menunjukkan bahwa pada variasi konsentrasi Oleyl Amin 10 % dan 20% terjadi kenaikan konversi Oleyl Amin, sedangkan konsentrasi Oleyl Amin 30% dan 40% konversi Oleyl Amin pada waktu reaksi tertentu (1 dan 2 jam) lebih rendah jika dibandingkan dengan konversi Oleyl Amin pada konsentrasi Oleyl Amin 10% dan 20%. Akan tetapi, secara keseluruhan nilai konversi optimum pada variasi konsentrasi Oleyl Amin (10%-40%) dan waktu reaksi (1-4 jam) terdapat pada konsentrasi Oleyl Amin 40% dan waktu reaksi 4 jam sebesar 0,8605.

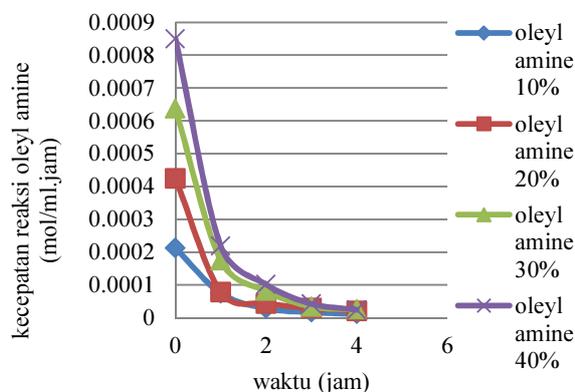
Lin (1985) telah melakukan penelitian yang serupa dengan cara mereaksikan Sodium Lignosulfonat dengan Oleyl Amin dan Formaldehid. Penelitian menvariasikan konsentrasi Oleyl Amin 5-54 bagian dari lignosulfonat. Hasil pembacaan *NuclearMagneticResonance* (NMR) *Spectroscopy* menunjukkan bahwa terjadi peningkatan konsentrasi senyawa golongan amine yang terdapat pada produk (Oleyl Amin-Sodium Lignosulfonat) dari 0,25 ppm menjadi 2,16 ppm. Peningkatan jumlah senyawa golongan amine yang terdapat pada produk mengidentifikasi terjadinya peningkatan konversi Oleyl Amin.

Kecepatan reaksi variasi konsentrasi Oleyl Amin

Pengaruh konsentrasi Oleyl Amin dilakukan dengan penambahan 15 ml formaldehid, suhu reaksi 40°C selama 4 jam dan pengambilan sampel dilakukan tiap 1 jam. Model reaksi yang terjadi mengikuti reaksi tingkat dua searah. Reaksi Amino Alkilasi diasumsikan mendekati reaksi mengikuti reaksi tingkat dua berdasarkan koefisien stokiometri yang melibatkan dua molekul (*bimolecular*).



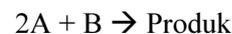
Hasil perhitungan konstanta kecepatan reaksi (k) dan kecepatan reaksi (r) untuk reaksi tingkat dua *bimolecular* dapat dilihat pada Tabel 1.



Gambar 3. Hubungan kecepatan reaksi Oleyl Amin dengan waktu reaksi untuk reaksi tingkat dua *bimolecular*

Dari Gambar 3 terlihat bahwa konsentrasi Oleyl Amin (reaktan) yang semakin besar terjadi kenaikan kecepatan reaksi sehingga semakin besar, ini disebabkan karena semakin besarnya tumbukan antar molekul yang terjadi. Peningkatan kecepatan reaksi terjadi dengan semakin besarnya konsentrasi reaktan, semakin besar konsentrasi reaktan akan memperbesar kecepatan reaksi sehingga konstanta kecepatan reaksinya akan semakin meningkat.

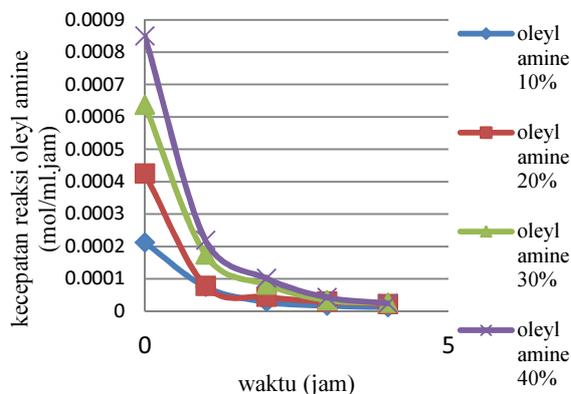
Pada penelitian menvariasikan konsentrasi Oleyl Amin akan menyebabkan *excess* reaktan sehingga Reaksi Amino Alkilasi dapat mengikuti reaksi tingkat tiga melibatkan tiga molekul (*trimolecular*).



Tabel 1. Konstanta kecepatan Reaksi Amino Alkilasi (reaksi tingkat dua, *bimolecular*)

Waktu	Konsentrasi Oleyl Amine							
	10%		20%		30%		40%	
	r_a data	r_a hitung	r_a data	r_a hitung	r_a data	r_a hitung	r_a data	r_a hitung
0	0,0002124	0,000374	0,0004248	0,0010564	0,0006373	0,0013825	0,0008497	0,0019834
1	7,508E-05	4,57E-05	7,842E-05	2,179E-05	0,0001748	6,802E-05	0,0008497	0,0019834
2	2,853E-05	2,61E-05	4,398E-05	2,727E-05	8,205E-05	3,296E-05	0,0001019	3,281E-05
3	1,691E-05	2,05E-05	2,98E-05	2,812E-05	3,379E-05	1,637E-05	4,277E-05	1,65E-05
4	1,214E-05	1,87E-05	2,136E-05	2,578E-05	2,559E-05	1,237E-05	2,425E-05	1,018E-05
k	4130,5080022		4328,745379		5089,281618		5475,762277	
SSE	4,72E-10		4,9850E-09		3,47857E-08		6,77795E-08	
Rata2	2,70E-08							

Pengaruh konsentrasi Oleyl Amin terhadap konstanta kecepatan reaksi (k) dan kecepatan reaksi (r) berdasarkan reaksi tingkat dua *trimoleculer* ditampilkan pada Tabel 2.



Gambar 4. Hubungan kecepatan reaksi Oleyl Amin dengan waktu reaksi untuk reaksi tingkat tiga, *trimoleculer*

Pengaruh variasi konsentrasi Oleyl Amin pada Reaksi Amino Alkilasi merupakan reaksi tingkat dua. Berdasarkan metode *Sum Square of Error (SSE)*, pengaruh konsentrasi Oleyl Amin mendekati reaksi tingkat dua *bimoleculer*. Hal ini dapat dilihat dari perolehan nilai rerata *Sum Square of Error (SSE)* yang lebih kecil jika dibandingkan dengan reaksi tingkat tiga *trimoleculer*.

Hasil Uji Sifat-Sifat Fisik

Konversi optimum variasi konsentrasi Oleyl Amin terjadi pada konsentrasi Oleyl Amin 40% sebesar 0,861. Sampel yang mempunyai konversi optimum diuji untuk mengetahui perolehan nilai *Interfacial Tension (IFT)*. Nilai IFT dari kedua sampel dibandingkan dengan nilai Sodium Lignosulfonat yang tidak ditambahkan Oleyl Amin dan formaldehida. Dalam prakteknya,

perbandingan menggunakan Sodium Lignosulfonat produksi pabrik merk Aldrich. Hasil perbandingan antara Oleyl Amin-Sodium Lignosulfonat dengan Sodium Lignosulfonat pabrik dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan surfaktan pada variasi konsentrasi Oleyl Amin terhadap surfaktan pabrik

Parameter	Surfaktan Variasi Konsentrasi Oleyl Amin	Surfaktan Pabrik
IFT (2% Lart, T=25 ⁰ C)	0,191	0,694
Berat Jenis (gram/ml)	0,874	0,965
PH	8-9	7-7,5
Kelarutan dalam air	Larut sempurna	Larut sempurna
Kelarutan dalam brain	Larut sempurna	Larut sempurna
Warna	Hitam	Hitam

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil beberapa kesimpulan, antara lain:

1. Semakin tinggi konsentrasi Oleyl Amin yang digunakan maka akan diperoleh produk (Oleyl Amin-Sodium Lignosulfonat) yang semakin besar.
2. Berdasarkan metode *Sum Square of Error (SSE)*, mekanisme Reaksi Amino Alkilasi pada variasi konsentrasi Oleyl Amin mendekati reaksi tingkat dua *bimoleculer*.
3. *Inter Facial Tension* optimum pada variasi konsentrasi Oleyl Amin sebesar 0,191 Mn/m sedangkan nilai *Inter Facial Tension* Surfaktan Pabrik sebesar 0,694

Tabel 2. Konstanta kecepatan reaksi amino alkilasi (reaksi tingkat tiga, *trimoleculer*)

Waktu	Konsentrasi Oleyl Amine							
	10%		20%		30%		40%	
	r _a data	r _a hitung	r _a data	r _a hitung	r _a data	r _a hitung	r _a data	r _a hitung
0	0,0002124	0,000369	0,0004248	0,0002249	0,0006373	0,0001322	0,0008497	0,0001039
1	7,508E-05	4,50E-05	7,842E-05	8,391E-06	0,0001748	1,275E-05	0,0002189	1,002E-05
2	2,853E-05	2,57E-05	4,398E-05	1,063E-05	8,205E-05	1,121E-05	0,0001019	8,662E-06
3	1,691E-05	2,02E-05	2,98E-05	1,099E-05	3,379E-05	4,161E-06	4,277E-05	3,34E-06
4	1,214E-05	1,85E-05	2,136E-05	1,002E-05	2,559E-05	4,245E-06	2,425E-05	1,865E-06
k	4075,272786		1241,862959		486,4787025		286,901475	
SSE	5,39939E-10		1,78288E-08		8,05799E-08		1,3247E-07	
Rata2	5,78547E-08							

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim., 2010. [Online] Available at: <http://www.chemblink.com/products/8061-51-6.htm> [Accessed].
- Anonim., 2010. [Online] Available at: <http://www.wikipedia.com/Formaldehid/7051-42-6.htm> [Accessed].
- Anslyn, E.V., 2006. *Modern Physical Organic Chemistry*. California: University Science Books.
- Ardiyansah., 2009. *Menakar Ketersediaan Minyak Bumi Dua Dekade Mendatang*. [Online] Available at: www.its.ac.id [Accessed].
- Badan Pusat Statistik., 2009. *Produksi Minyak Bumi dan Gas Alam, 1996-2009*. [Online] Available at: [Accessed].
- Brisdon, A.K., 1998. *Inorganic Spectroscopic Methods*. New York: Oxford University Press Inc.
- Debons., 1992. *Use of Lignin/Amine/Surfactant Blends in Enhanced Oil Recovery*. Patent Number 4.822.501. United State Patent.
- Ewing, G.W., 1985. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Hayyan, Ibnu., 2008. *Surfaktan*. [Online] Available at: <http://ibnuhayyan.wordpress.com> [Accessed]
- Janiga., 1983. *Lignosulfonate-Phenol-Formaldehyde Resin Binder*. Patent Number 4.423.173, United State Patent.
- Kirk & Othmer., 1983. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Kusuma, R., 2006. *Harga Minyak Dunia*. Teknik Fisika, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Kosi, A., 2006. *Optimasi Suhu dan Konsentrasi Sodium Bisulfit (NaHSO₃) pada proses pembuatan Sodium Lignosulfonat Berbasis Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)*. Fakultas Teknologi Pertanian, Institute Pertanian Bogor, Bogor.
- Lake, L.W., 1989. *Enhanced Oil Recovery*. New Jersey: Prentice Hall.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons.
- Lin. 1985. *Reaction Product of Lignosulfonate and Unsaturated Fatty Amine*. Patent Number 4.562.236. United State Patent.
- March, J., 2007. *Advanced Organic Chemistry-Reactions, Mechanism, and Structure*. 6th ed. Canada: A John Wiley and Sons.
- Sugiharjdo dkk., 2001. *Kelakuan Fasa Campuran antara Reservoar-Injeksi-Surfaktan untuk implementasi Enhanced Water Flooding*. *Proceeding Simposium Nasional IATMI*. Indonesia, 2001
- Wayne, 1968. *Secondary Recovery of Petroleum*. Patent Number 3.369.602, United State Patent.