



BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

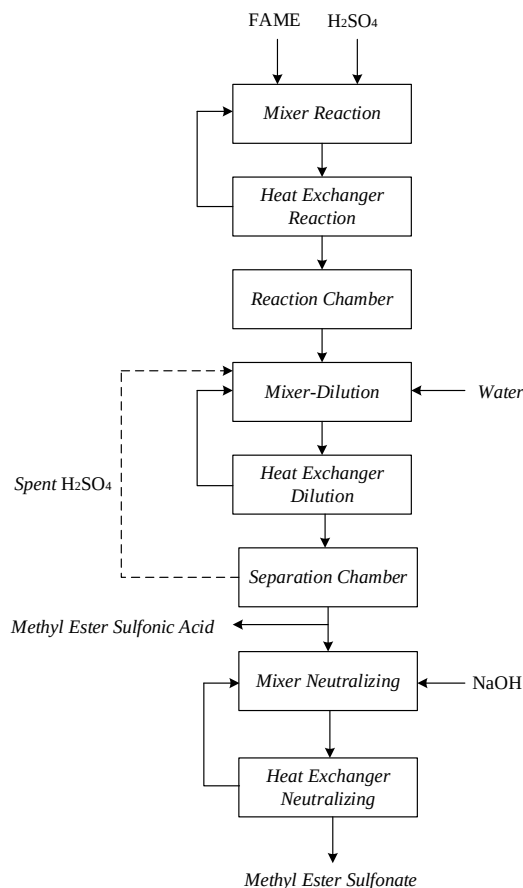
II.1. Macam-Macam Proses

Terdapat beberapa macam cara untuk memproduksi *methyl ester sulfonate* skala industri antara lain :

1. Reaksi sulfonasi dengan H_2SO_4
2. Reaksi sulfonasi dengan gas SO_3
3. Reaksi sulfonasi dengan Oleum 20%

Berikut ini merupakan seleksi proses produksi *methyl ester sulfonate* skala industri.

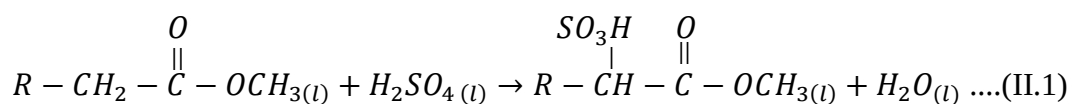
II.1.1. Reaksi Sulfonasi dengan H_2SO_4



Gambar II. 1 Diagram Alir Proses Sulfonasi dengan Asam Sulfat (Brooks, 1962)



Proses sulfonasi dengan *sulfating agent* H_2SO_4 merupakan salah satu proses produksi *methyl ester sulfonate*. Proses ini dapat berjalan secara batch maupun kontinyu. Pada proses sulfonasi ini digunakan *continues stirred tank reactor* (CSTR) dengan kondisi operasi 50 – 65°C dan tekanan 1 atm. Reaksi ini menggunakan H_2SO_4 90% dengan perbandingan rasio mol dengan *methyl ester* sebesar 3 : 1. Produk yang dihasilkan akan dilakukan proses netralisasi dengan bantuan larutan natrium hidroksida (NaOH) 60%. Produk akan mengalami proses pemisahan terhadap produk samping setelah proses netralisasi. Tanpa proses separasi mengakibatkan daya detergensi surfaktan akan menurun. Reaksi sulfonasi metil ester sulfonat menggunakan metil ester dan asam sulfat.

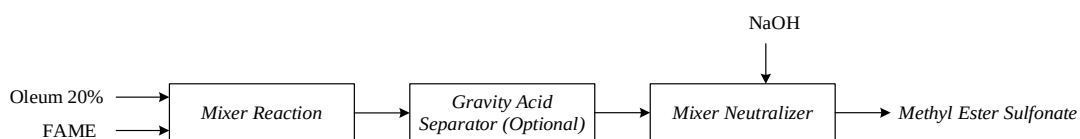


$$\Delta H = 189.697 \text{ J/mol}$$

(Brooks, 1962; Smith, 2018; Yaws, 1999)

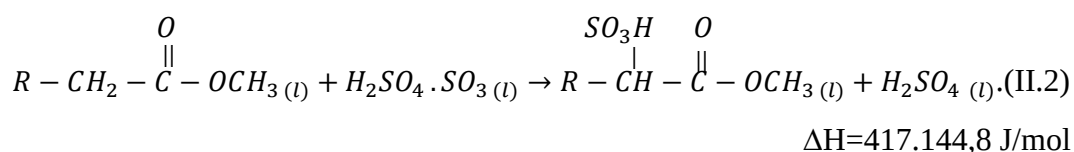
Proses reaksi sulfonasi dengan H_2SO_4 menghasilkan produk samping berupa air. Hal ini membuat produk yang dihasilkan berupa larutan encer. Proses pemisahan air dari produk ini menjadi tantangan tersendiri dalam pembentukan *disalt* metil ester sulfonat yang mana produk akhir yang berupa padatan MES tidak akan terbentuk akibat tingginya kadar air dan proses reaksi cenderung berlangsung secara lambat dengan tingkat konversi yang rendah yakni hanya 83% (Brooks, 1962).

II.1.2. Reaksi Sulfonasi dengan Oleum 20%



Gambar II. 2 Diagram Alir Proses Sulfonasi dengan Oleum 20% (Foster, 1997)

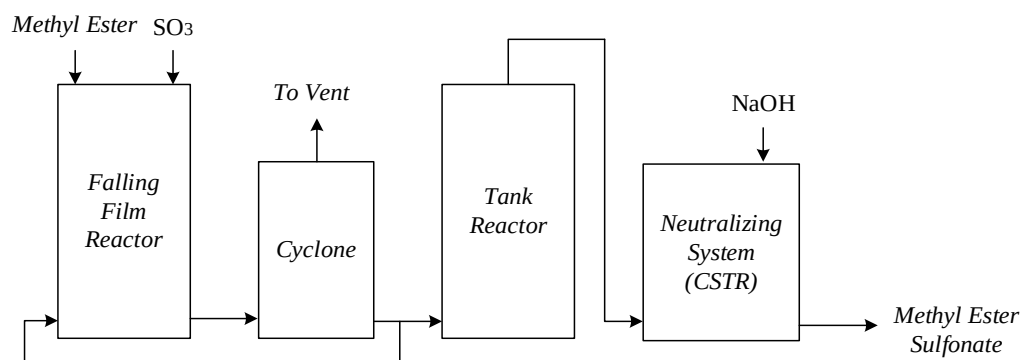
Proses produksi metil ester sulfonat dengan oleum 20% merupakan alternatif untuk proses sulfonasi. Proses ini memiliki tingkat konversi produk yang cukup tinggi yakni sebesar 91%. Pada proses ini *methyl ester* akan bereaksi dengan SO_3 yang terdapat pada oleum 20% pada reaktor tangki berpengaduk. pada kondisi operasi 38 – 54°C. Pada proses produksi ini digunakan perbandingan rasio mol methyl ester dengan SO_3 pada oleum sebesar 1 : 1,2 – 1,4. Reaksi metil ester sulfonat dengan metil ester dan oleum.



(Foster, 1997; Smith, 2018; Yaws, 1999)

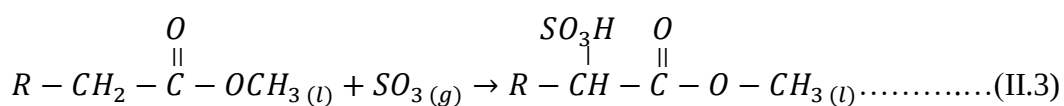
Proses sulfonasi dengan oleum 20% menghasilkan produk dengan konversi yang relatif tinggi, akan tetapi proses separasi produk akan menjadi kesulitan akibat pembentukan H_2SO_4 selama proses sulfonasi. Asam sulfat ini harus dipemisahan sebelum proses netralisasi dilakukan karena bila selama proses netralisasi asam sulfat masih tersisa maka akan terjadi pembentukan natrium sulfonat yang akan menurunkan kemampuan deterjensi produk surfaktan (Foster, 1997).

II.1.3. Reaksi Sulfonasi dengan gas SO₃



Gambar II. 3 Diagram Alir Proses Sulfonasi dengan gas SO₃ (Hovda, 1996)

Proses sulfonasi dengan menggunakan gas SO₃ merupakan metode sulfonasi dengan konversi terbesar dibanding metode lainnya yang mana metode ini memiliki tingkat konversi sebesar >95%. Pada proses ini, methyl ester akan direaksikan dengan gas SO₃ pada *falling film reactor* pada kondisi operasi 80-90°C dan tekanan 1 ATM. Proses reaksi ini berlangsung sangat cepat dimana *methyl ester* akan mengalir pada lapisan film tipis yang akan berkontak dengan gas SO₃. Reaksi sulfonasi metil ester sulfonat dengan metil ester dan gas SO₃.



$$\Delta H = -2.151.986 \text{ J/mol}$$

(Hovda, 1996; Smith, 2018; Yaws, 1999)

Metil ester sulfonat akan dinetralisasi dengan bantuan natrium hidroksida. Proses netralisasi ini akan membentuk *disalt methyl ester sulfonate* yang mana ini merupakan produk akhir dari methyl ester sulfonat yang mana akan dilakukan proses pemisahan dari hasil samping (Hovda, 1996).



II.2. Pemilihan Proses

Pada pembuatan *methyl ester sulfonate* dapat dilakukan menggunakan asam sulfat, gas SO_3 dan oleum 20% memiliki perbandingan pada tabel berikut.

Tabel II. 1 Seleksi Proses Sulfonasi

Faktor Pemanding	Bahan Baku		
	H_2SO_4	Oleum	SO_3
Bahan Baku	Methyl Ester [a]	Methyl Ester [b]	Methyl Ester [c]
Jenis Reaktor	Reaktor Alir Tangki Berpengaduk [a]	Reaktor Alir Tangki Berpengaduk [b]	Falling Film Reaktor [c]
Rasio Mol	1:3 – 4 mol [a]	1 : 1,1-1,3 mol [b]	1:1,1 - 1,3 mol [c]
Produk Samping	Air [a]	H_2SO_4 [b]	Tidak ada hasil samping [c]
Kondisi Operasi	50-65 °C ; 1 ATM [a]	38-60 °C ; 1 ATM [b]	80-90 °C ; 1 ATM [c]
Panas Reaksi	Endotermis ($\Delta H=189.697 \text{ J/mol}$) [a]	Endotermis ($\Delta H=417.144 \text{ J/mol}$) [b]	Eksotermis $\Delta H=-2.151.986 \text{ J/mol}$ [c]
Konversi	83% [a]	91% [b]	95% [c]
Kelebihan	Tidak diperlukan adanya preparasi terhadap agen sulfonasi dan penyimpanan bahan baku yang lebih mudah [a]	Memiliki tingkat konversi yang tinggi yakni sebesar 91 % [b]	Memiliki tingkat konversi yang tinggi yakni sebesar 95 % dan tidak menghasilkan produk samping [c]
Kekurangan	Memiliki tingkat konversi yang rendah yaitu sebesar 83 %, memerlukan waktu pereaksian yang lama yakni 150 – 240 menit, dan memerlukan separasi terhadap produk samping berupa air yang terbentuk [a]	Memerlukan separasi terhadap H_2SO_4 yang terbentuk dan memiliki waktu pereaksian yang lama yakni 150 – 240 menit [b]	Memerlukan preparasi agen sulfonasi yang digunakan [c]

(Sumber: [a] Brooks, 1962; [b] Foster, 1997; [c] Hovda, 1996)

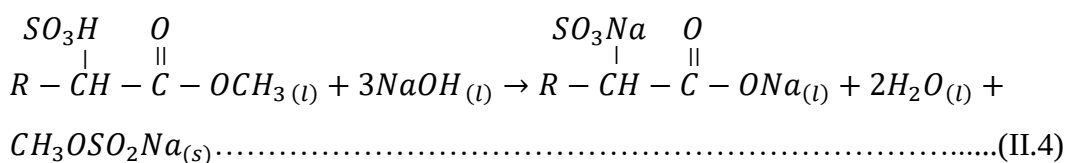


Berdasarkan perbandingan tersebut maka proses yang dipilih yaitu pembuatan metil ester sulfonat dari *fatty acid methyl ester* dengan menggunakan SO_3 . Pemilihan proses tersebut memiliki beberapa kelebihan diantaranya tidak ada hasil samping yang dihasilkan, reaksi berlangsung cepat, serta tingkat konversi yang lebih tinggi daripada menggunakan asam sulfat ataupun oleum.

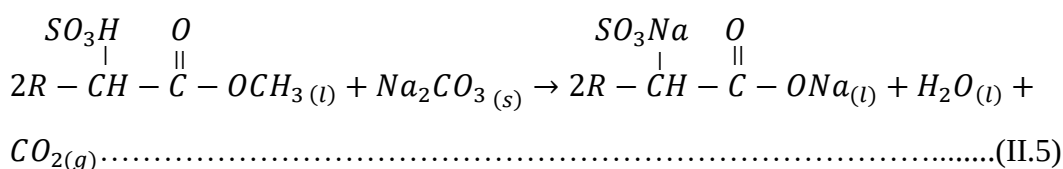
II.3. Uraian Proses

Pra rancangan pabrik *methyl ester sulfonate* yang dipilih yaitu menggunakan SO_3 menghasilkan konversi cenderung besar yaitu >95% jika dibandingkan dengan konversi menggunakan oleum ataupun asam sulfat yang hanya 91% dan 83% dan selain itu tidak menghasilkan produk samping, namun kekurangan dari penggunaan SO_3 yaitu perlu dilakukan preparasi SO_3 .

Pabrik metil ester sulfonat ini dirancang untuk menghasilkan metil ester sulfonat dalam bentuk padat. Umumnya proses netralisasi metil ester sulfonat menggunakan natrium hidroksida, namun pada metil ester sulfonat berbentuk padat, natrium karbonat sebagai *neutralizing agent* lebih cocok digunakan *methyl ester sulfonate* karena kandungan air yang terbentuk akibat reaksi netralisasi lebih rendah, reaksi lebih sedikit menghasilkan panas, dan tidak terbentuknya garam yang tidak diinginkan seperti *alpha-sulfocarboxylic acid* (ASCA).



$$\Delta H = -1.530.499 \text{ J/mol}$$



$$\Delta H = -285.830 \text{ J/mol}$$

(Hovda, 1996; Smith, 2018; Yaws, 1999)



Kekurangan penggunaan natrium karbonat yaitu terbentuknya gas karbondioksida yang dapat mempengaruhi derajat keasaman metil ester sulfonat, apabila karbondioksida beraksi dengan air akan membentuk asam karbonat yang dapat menurunkan pH metil ester sulfonat. Permasalahan tersebut dapat diatasi dengan menambahkan *dryer* akan menghilangkan senyawa volatil atau pengotor seperti karbondioksida, eter, dan oksigen yang terkandung dalam metil ester sulfonat.

Berdasarkan US Patent: 6.780.831, metil ester sulfonat memiliki masalah stabilitas kimia, terutama dalam bentuk *disalt*. *Disalt* ini terbentuk ketika metil ester sulfonat bereaksi dengan komponen deterjen lain yang bersifat basa atau dalam kondisi lembab. *Disalt* memiliki sifat yang kurang baik, seperti titik kraf atau suhu di mana surfaktan mulai larut yang tinggi dan cenderung mengendap, sehingga mengurangi efektivitas detergen. Pengurangan terbentuknya *disalt* dapat dilakukan melalui *post adding* atau menambahkan proses tertentu dalam pembuatan metil ester sulfonat. *Post adding* yang dapat dilakukan berupa *dry blending*, *agglomeration*, *fluid bed mixing*, *rotary drying* dan *spray drying*. Pembuatan metil ester sulfonat dengan *post adding* berupa pengeringan metil ester sulfonat dengan *rotary drying*. Pengeringan tersebut dilakukan sebelum metil ester sulfonat ditambahkan ke dalam komposisi deterjen lain sehingga mencegah hidrolisis metil ester sulfonat yang dapat menghasilkan *disalt* (Huish, 2004).

Permasalahan *disalt* tersebut diatasi dengan pengembangan berupa penambahan *dryer* berupa *rotary dryer* dalam pembuatan *methyl ester sulfonate* berbentuk padat, jika tidak ditambahkan *rotary dryer* maka produk yang keluar setelah proses netralisasi berbentuk *paste*. *Methyl ester sulfonate* berbentuk padat memiliki umur simpan yang lebih lama daripada berbentuk *paste* dengan kandungan air yang lebih tinggi memungkinkan terjadinya hidrolisis. Kelebihan *rotary dryer* yaitu produk yang dihasilkan berupa partikel dengan ukuran dan bentuk seragam dan memiliki kapasitas besar, namun kekurangan penggunaan *rotary dryer* yaitu perlu adanya ditambahkannya pengontrol suhu karena metil ester sulfonat sensitif terhadap suhu tinggi, jika suhu pengeringan tidak dikontrol dapat



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Methyl Ester Sulfonate* dari *Fatty Acid Methyl Ester* dan Sulfur Trioksida dengan Metode Sulfonasi”

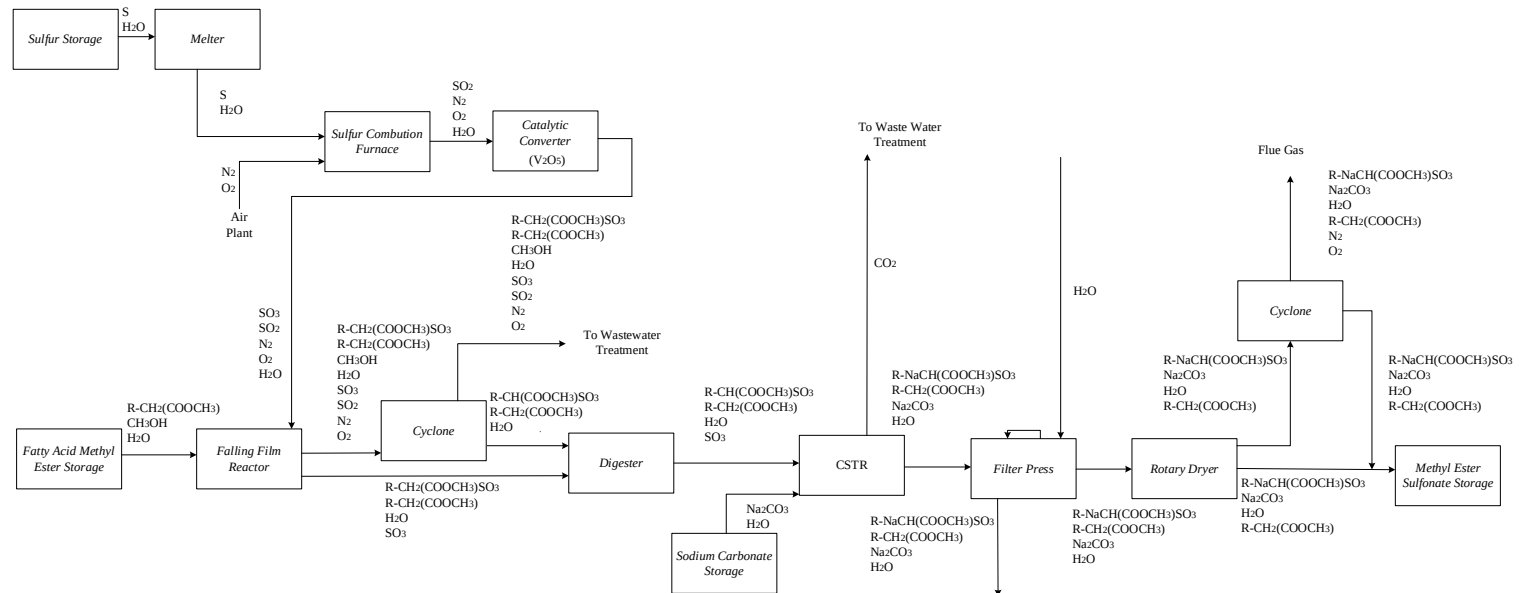
menyebabkan degradasi termal pada suhu 120°C sehingga mengurangi kualitas MES sebagai surfaktan serta dapat menyebabkan metil ester sulfonat berubah warna menjadi kuning atau kecoklatan.

Pra rancangan pabrik *methyl ester sulfonate* terdiri dari proses pembuatan gas sulfur trioksida sebagai bahan baku dan proses sulfonasi antara FAME dengan sulfur trioksida. Rancangan ini didasarkan oleh US Patent:3.615.197 untuk pembuatan gas sulfur trioksida menggunakan bahan baku belerang dan US Patent:5.587.500;6.780.830 untuk pembuatan *methyl ester sulfonate* dengan bahan baku *fatty acid methyl ester*.



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Methyl Ester Sulfonate* dari *Fatty Acid Methyl Ester* dan Sulfur Trioksida dengan Metode Sulfonasi”



Gambar II. 4 Diagram Alir Pengembangan Pra Rancangan Pabrik Metil Ester Sulfonat dari *Fatty Acid Methyl Ester* dan Belerang dengan Metode Sulfonasi (Jaeger, 1971; Hovda, 1996)



Proses produksi metil ester sulfonat terdiri beberapa proses seperti pembuatan gas sulfur trioksida, sulfonasi, netralisasi, dan *drying* berikut ini.

1. Persiapan Bahan Baku Gas Sulfur Trioksida

Persiapan bahan baku metil ester sulfonat dilakukan dengan mengoksidasi sulfur dan udara sehingga menghasilkan gas sulfur trioksida. Sulfur dengan kemurnian 99,5% dan *impurities* 0,5% berupa air pada temperatur ruang dari gudang penyimpanan sulfur (F-110) diumpankan menggunakan *belt conveyer* (J-111) menuju *hopper* (F-112) dan *melter* (M-120) untuk dilelehkan pada temperatur 120°C. Lelahan sulfur dari *melter* (M-120) diumpankan menggunakan pompa (L-121) menuju *sulfur combustion furnace* (Q-130) berbahan bakar hidrokarbon. Sulfur dibakar pada suhu 1280°C dioksidasi dengan udara panas bersuhu 120°C dari *air dryer* (D-310A/B) dengan kandungan nitrogen 79% dan oksigen 21%, sehingga menghasilkan 12% SO₂. Reaksi yang terjadi yaitu oksidasi sulfur dengan oksigen menjadi gas sulfur dioksida.

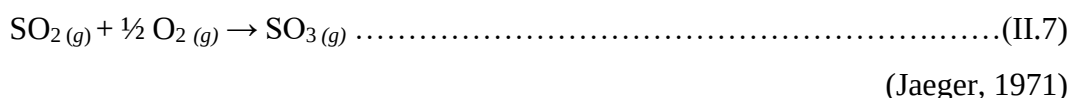


(Jaeger, 1971)

Gas sulfur dioksida panas bersuhu 1280°C tersebut dialirkan dengan *blower* (G-131) ke dalam *waste heat boiler* (P-133) yang dapat memberikan panas yang cukup untuk pembentukan steam. Gas tersebut keluar dari *waste heat boiler* (P-133) bersuhu 440°C akan diumpankan menuju *catalytic converter stages* (R-140) untuk dioksidasi menjadi gas sulfur trioksida. *Catalytic converter stages* (R-140) terdiri dari 4 *stage*, setiap *stagenya* berisi katalis vanadium pentoksida. Pada *stage* 1, gas sulfur dioksida suhu 440°C masuk ke dalam reaktor, bereaksi membentuk sulfur trioksida sebanyak 53%, dan gas keluar pada suhu 610°C. Pada suhu di atas 690°C akan menyebabkan rusaknya katalis vanadium pentoksida, sehingga perlu didinginkan terlebih dahulu. Gas keluar *stage* 1 didinginkan dengan *heat exchanger* (E-141), sehingga bersuhu 440°C. Gas tersebut masuk ke dalam *stage* 2 dengan persen konversi yaitu mencapai 81% dan gas keluar pada suhu 530°C. Gas dari *stage* 2 didinginkan dengan *heat exchanger* (E-142), sehingga bersuhu 430°C. Gas tersebut masuk ke dalam *stage* 3 dengan persen konversi yaitu mencapai 93% dan



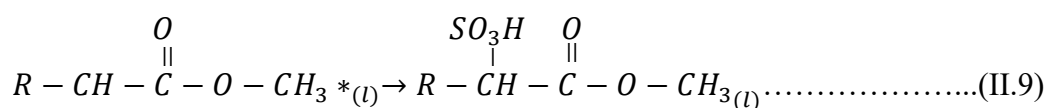
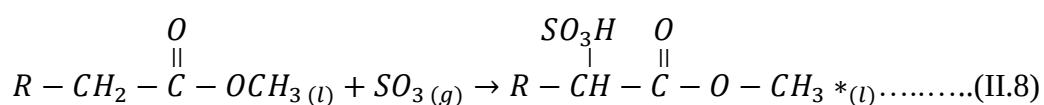
gas keluar pada suhu 470°C. Gas dari *stage 2* didinginkan dengan *heat exchanger* (E-143), sehingga bersuhu 410°C. Gas tersebut masuk ke dalam *stage 4* dengan persen konversi yaitu mencapai 99,97% dan gas keluar pada suhu 435°C. Gas dari *stage 2* didinginkan dengan *heat exchanger* (E-144), sehingga bersuhu 85°C. Reaksi yang terjadi selama pembentukan gas sulfur trioksida sebagai berikut.



Gas sulfur trioksida tersebut akan digunakan dalam proses sulfonasi *fatty acid methyl ester* (FAME) menjadi *methyl ester sulfonic acid* (MESA).

2. Sulfonasi

Pembuatan metil ester sulfonat dilaksanakan dengan reaksi sulfonasi antara *fatty acid methyl ester* dan gas sulfur trioksida dalam *falling film reactor* (R-220) sehingga menghasilkan *methyl ester sulfonic acid* (MESA). *Fatty acid methyl ester* (FAME) yang disimpan dalam tangki penyimpanan (F-210) bersuhu ruang dengan konsentrasi 96,5% dan *impurities* berupa metanol 0,2%, air 0,23% diumpankan dengan pompa (L-211) menuju *heat exchanger* (E-141;E-142;E-143;E-144) dan *heater* (E-145) sampai suhu 85°C sebelum masuk kedalam *falling film reactor* (R-220). Sulfur trioksida dari *catalytic converter stages* (R-140) diumpankan dengan *blower* (G-145) menuju *falling film reactor* (R-220). FAME akan mengalir pada dinding reaktor sehingga terbentuk lapisan film tipis dan akan berkontak dengan gas sulfur trioksida dengan reaksi sebagai berikut.



(Hovda, 1996)

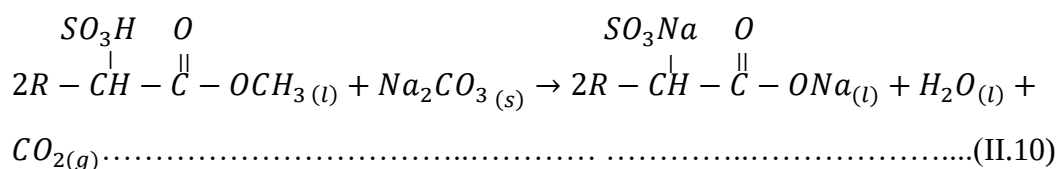
Reaksi sulfonasi pada *falling film reactor* (R-220) menggunakan gas sulfur trioksida berlebih dengan perbandingan mol FAME dengan SO₃ sebesar 1 : 1,2. Reaksi sulfonasi ini sangat eksotermis, maka reaktor (R-220) dilengkapi air



pendingin pada *shell*nya untuk menjaga suhu tetap pada suhu operasi. Hasil reaksi sulfonasi pada reaktor (R-220) yaitu MESA dengan konversi 75%. MESA diumpankan menuju vertical drum separator (H-221) untuk melepas gas. Gas dari *Vertical drum separator* (H-221) diumpankan menuju *waste water treatment*. MESA dari *Vertical drum separator* (H-221) diumpankan dengan pompa (L-222) menuju digester (R-230) untuk meningkatkan konversi pembentukan produk MESA. Digester (R-230) beroperasi pada suhu 85 °C, tekanan 1 ATM, dan waktu tinggal selama 30 menit. MESA keluar dari digester (R-230) memiliki total konversi sebesar $\geq 95\%$. MESA dari digester (R-230) akan dinetralisasi menggunakan natrium karbonat sehingga membentuk garam metil ester sulfonat.

3. Netralisasi

Proses netralisasi *methyl ester sulfonic acid* dengan menggunakan natrium karbonat sebagai *neutralization agent* diperoleh *methyl ester sulfonate* (MES). MESA dari Digester (R-230) bersuhu 85°C didinginkan dengan *cooler* (E-232) diumpankan menggunakan pompa (L-231) menuju *Stirred tank reactor* (R-250). Natrium karbonat dari gudang penyimpanan (F-240) diumpankan menggunakan *belt conveyor* (J-241) akan diumpankan menuju reaktor 4 (R-250) pada suhu ruang. Reaksi netralisasi MESA dengan natrium karbonat membentuk metil ester sulfonat.



(Hovda, 1996)

Proses netralisasi dikontrol pH metil ester sulfonatnya, jika terlalu basa maka ditambahkan asam sulfat. Gas sisa dan gas yang terbentuk selama proses netralisasi seperti karbondioksida pada *stirred tank reactor* (R-250) diumpankan menuju *waste water treatment*. Metil ester sulfonat dari *stirred tank reactor* (R-250) diumpankan dengan *screw conveyor* (J-251) untuk dipisahkan antara air dan padatnya *filter press* (H-260) kemudian dikeringkan dengan *rotary dryer* (B-260).



4. *Drying*

MES dari *filter press* (H-260) menuju *rotary dryer* (B-270) yang media pemanas udara bersuhu 120°C dari *air dryer* (B-310A/B) menggunakan *blower* (G-271) untuk dihilangkan kadar air dan impurities yang tersisa di dalam metil ester sulfonat, sehingga produk akan berbentuk padat. Impurities gas dari *rotary dryer* (B-270) diumpankan menuju *cyclone* (H-272). *Cyclone* (H-272) digunakan untuk memisahkan padatan yang terbawa oleh udara kering. Metil ester sulfonat dari *rotary dryer* (B-270) dan *cyclone* (H-272) akan diumpankan dengan *screw cooling conveyor* (J-273) menuju gudang penyimpanan MES (F-280).



Pra Rancangan Pabrik

“Pabrik *Methyl Ester Sulfonate* dari *Fatty Acid Methyl Ester* dan Sulfur Trioksida dengan Metode Sulfonasi”

Tabel II. 2 Time Schedule Pendirian Pabrik Metil Ester Sulfonat

Kegiatan	Jan-26	Feb-26	Mar-26	Apr-26	Mei-26	Jun-26	Jul-26	Aug-26	Sep-26	Oct-26	Nov-26	Dec-26	Jan-27	Feb-27	Mar-27	Apr-27	Mei-27	Jun-27	Jul-27	Aug-27	Sep-27	Oct-27	Nov-27	Dec-27	Jan-28	Feb-28	Mar-28	Apr-28	Mei-28	Jun-28	Jul-28	Aug-28	Sep-28	Oct-28	Nov-28	Dec-28	Jan-29	Feb-29	Mar-29	
Survey lokasi pendirian pabrik																																								
Survey bahan baku																																								
Survey harga peralatan																																								
Pembelian dan pembebasan lahan																																								
Pengurusan izin bangunan dan usaha																																								
Pembangunan pabrik dan fasilitas pendukung																																								
Pembelian peralatan																																								
Pembelian bahan baku																																								
Rekrutmen pekerja I																																								
Instalasi peralatan																																								
Pengecekan operasional alat dan perbaikan alat																																								
Rekrutment pekerja II																																								
Pelatihan pekerja																																								
Uji skala laboratorium																																								
Trial tahap 1																																								
Evaluasi dan perbaikan trial tahap 1																																								
Trial tahap 2																																								
Evaluasi dan perbaikan trial tahap 2																																								
Pengurusan perizinan produk																																								
Standarisasi produk																																								
Launching produk																																								
Promosi produk																																								