



BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II. 1. Macam-macam Proses

Proses produksi asam oksalat dapat dilakukan dengan berbagai macam proses, antara lain :

- a. Oksidasi Karbohidrat
- b. Oksidasi Etilen Glikol
- c. Oksidasi Propilen
- d. Hidrolisis Dialkil Oksalat

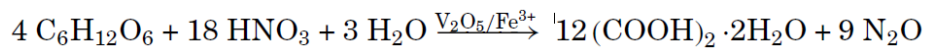
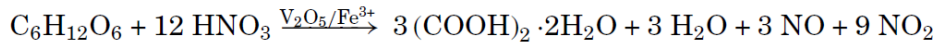
II. 1. 1. Oksidasi Karbohidrat

Asam oksalat dibuat dengan oksidasi karbohidrat seperti glukosa, sukrosa pati, dekstrin, molase, dan lain-lain, dengan asam nitrat. Pemilihan bahan baku karbohidrat tergantung pada ketersediaan, ekonomi, dan karakteristik operasi proses. Diantara berbagai bahan baku yang dipertimbangkan, tepung jagung (atau pati pada umumnya) dan gula adalah yang paling umum tersedia. Misalnya, tepung tapioka adalah bahan baku yang digunakan orang Brazil, dan gula digunakan oleh orang India.

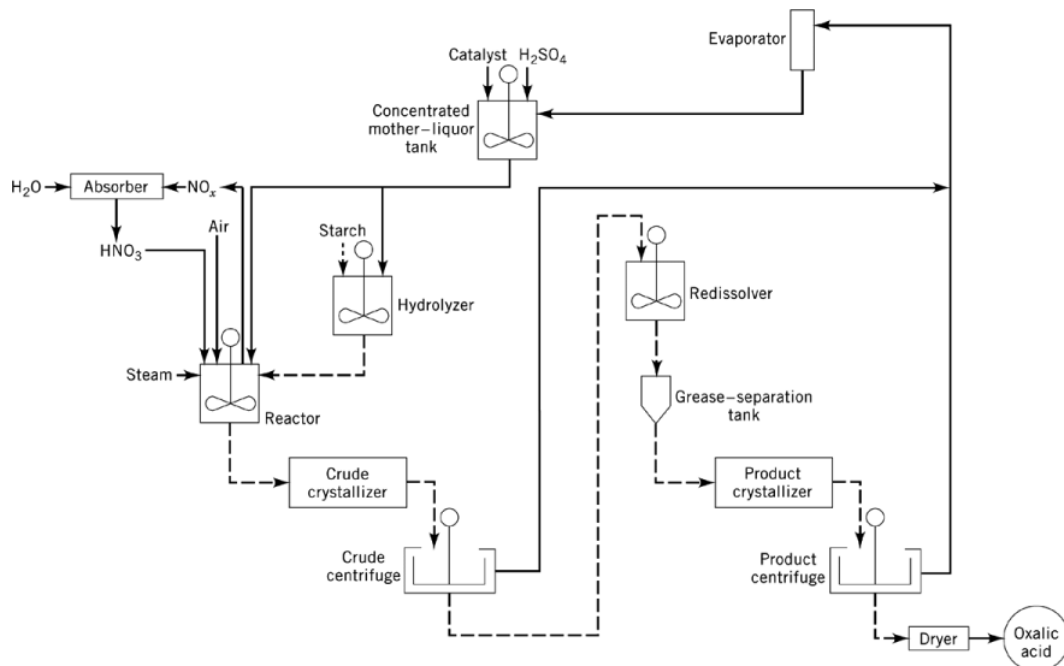
Oksidasi karbohidrat adalah metode tertua untuk pembuatan asam oksalat. Reaksi pembuatan ini ditemukan oleh Scheele pada tahun 1776, tetapi tidak berhasil dikembangkan sebagai proses komersial sampai kuartal kedua dari abad kedua puluh. Kemajuan teknis dalam pembuatan asam nitrat, khususnya dalam pemulihan nitrogen oksida dalam bentuk yang cocok untuk didaur ulang, hal ini memungkinkan pengembangannya berhasil. Sehingga 150 ton asam oksalat per bulan telah diproduksi dari gula oleh I. G. Farben (Jerman) pada akhir Perang Dunia II.

Monosakarida seperti glukosa dan fruktosa paling cocok sebagai bahan awal. Ketika pati digunakan, langkah pertama yaitu dihidrolisis dengan asam oksalat atau asam sulfat menjadi monosakarida, terutama glukosa. Kemudian

dioksidasi dengan asam nitrat dalam larutan asam sulfat sekitar 50% pada 63 – 85 °C dengan adanya campuran katalis vanadium pentoksida dan besi (III) sulfat.



Gambar 1 adalah contoh khas dari oksidasi karbohidrat. Namun, perusahaan itu sendiri telah menghentikan produksi asam oksalat. Pembuatan asam oksalat melalui oksidasi karbohidrat masih terus dilakukan, terutama di Cina. Di India, proses yang menghasilkan silika dan asam oksalat telah dikembangkan. Bahan baku yang digunakan antara lain limbah pertanian, seperti sekam padi, tepung kulit kacang, tongkol jagung ampas tebu, jerami, dan lain-lain.



Gambar II.1. Flowsheet Asam Oksalat dari Tepung Tapioka

II. 1. 2. Oksidasi Etilen Glikol

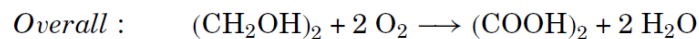
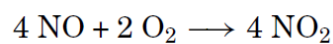
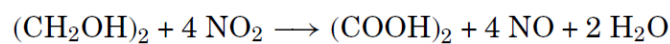
Asam oksalat juga dibuat dengan oksidasi asam nitrat dari etilen glikol, dan proses ini pada dasarnya adalah sama seperti dalam kasus karbohidrat kecuali tidak adanya hidroliser (Lihat pada gambar 1). Dalam proses ini, etilen glikol dioksidasi dalam campuran 30 – 40 % asam sulfat dan 20 – 25 % asam nitrat dengan adanya



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan
Proses Oksidasi Asam Nitrat

0,001 – 0,1 % vanadium pentoksida pada 50 – 70 °C untuk menghasilkan asam oksalat dengan hasil lebih dari 93%.

Proses yang ditingkatkan telah dikembangkan di Jepang oleh Mitsubishi Gas Chemical, yang memproduksi 12.000 ton/tahun asam oksalat melalui proses ini. Etilen glikol dioksidasi di dalam kira-kira 60% asam nitrat pada 0,3 Mpa (43,5 psi), 80 °C dengan oksigen. Inisiator, seperti NaNO_2 , dapat digunakan untuk membantu pembentukan oksida nitrogen, dan promotor, seperti senyawa vanadium atau asam sulfat, juga dapat digunakan untuk mempercepat oksidasi reaksi. Hasil asam oksalat adalah 90%. Reaksi berlangsung sesuai dengan persamaan dibawah ini. Nitrogen atau N_2O yang tidak dapat diperoleh kebal sebagai asam nitrat, dipoduksi dalam metode ini.



II. 1. 3. Oksidasi Propilen

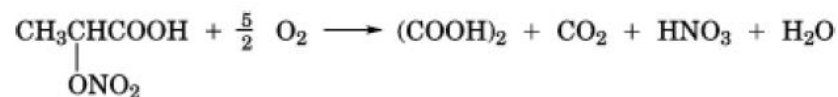
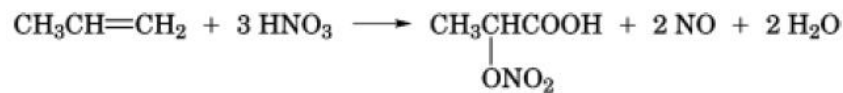
Oksidasi propilena dengan asam nitrat adalah proses dua langkah. Propilen bereaksi dengan NO_2 cair untuk menghasilkan zat antara, asam-nitratolaktat, pada langkah pertama; zat antara kemudian dioksidasi pada tingkat suhu yang lebih tinggi untuk membentuk asam oksalat dengan campuran asam, yaitu asam nitrat dan asam sulfat. Proses ini, bagaimanapun memiliki kekurangan. Karena penggunaan asam sulfat, korosi peralatan yang parah terjadi pada oksidasi langkah pemulihan larutan induk dan langkah konsentrasi. Nitrogen dioksida tidak tersedia, dan reaksi oksidasi kedua lambat, sehingga reaktor harus besar; selama pembentukan asam-nitratilaktat produk sampingan yang tidak stabil dapat terbentuk yang dapat menyebabkan dekomposisi atau ledakan yang tidak terkendali.

Rhône-Poulenc (Prancis) mengembangkan versi modifikasi dari proses untuk membuat asam oksalat atau asam laktat, atau keduanya, dari propilena. Pada

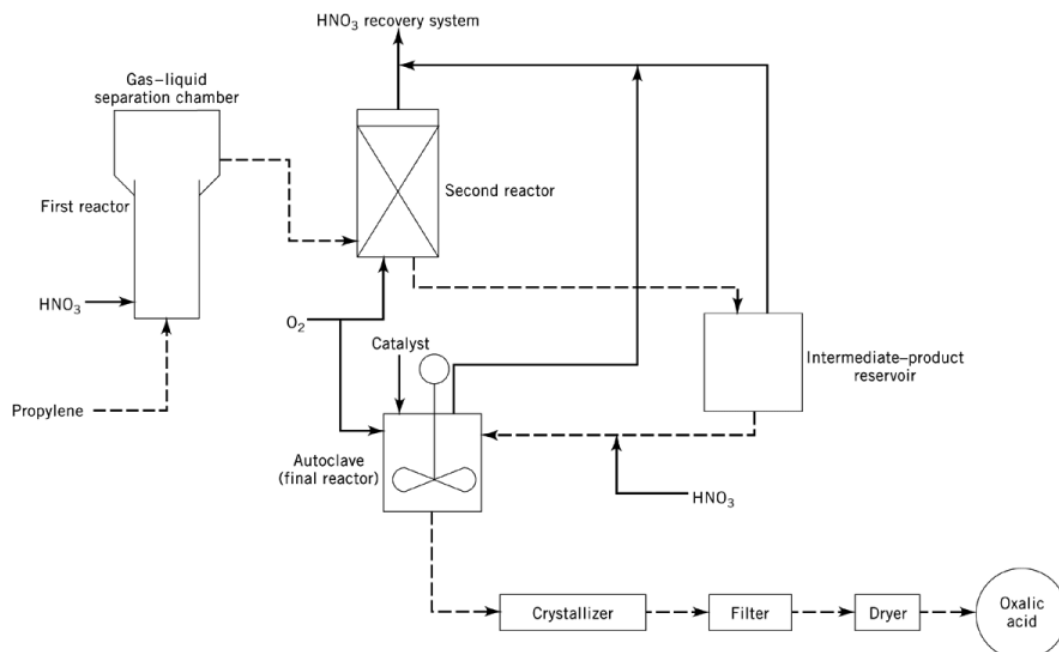


Pra Rencana Pabrik Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan Proses Oksidasi Asam Nitrat

tahun 1978, 65.000 ton/tahun asam oksalat diproduksi di seluruh dunia dengan proses ini, meskipun pada tahun 1990-an proses ini hanya dioperasikan oleh Rhône-Poulenc. Reaksi oksidasi dari proses Rhône-Poulenc adalah sebagai berikut :



Pada langkah pertama, propilena dimasukkan pada 10 – 40 °C ke dalam asam nitrat, yang konsentrasinya dijaga pada 50 – 75 % berat dan rasio molar terhadap propilena pada 0,01 – 0,5, dan diubah menjadi asam-nitratolaktar dan asam laktat. Asam-nitratolaktat dioksidasi oleh oksigen pada langkah kedua dengan adanya katalis pada 45 – 100 °C untuk menghasilkan asam oksalat dihidrat. Hasil keseluruhan berdasarkan propilena lebih besar dari 90% dan konversi propilena, 77,5%. Garis besar proses ini ditunjukkan pada Gambar 2. Proses Rhône-Poulenc dapat dicirikan oleh koproduksi asam laktat.



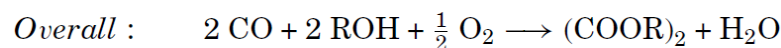
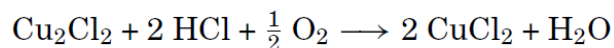
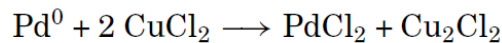
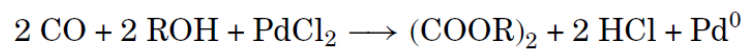
Gambar II.2. Flowsheet Asam Oksalat dari Propilen



II. 1. 4. Hidrolisis Dialkil Oksalat

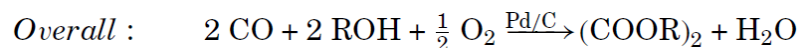
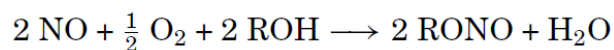
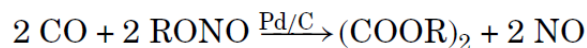
Asam oksalat dibuat dengan hidrolisis diester asam oksalat yang dibuat oleh CO₂ oksidatif reaksi kopling. UBE Industries (Jepang) mengkomersialkan proses dua langkah ini pada tahun 1978. Ini adalah yang terbaru proses pembuatan asam oksalat.

Dialkil oksalat dapat dibuat dengan kopling CO oksidatif dengan adanya alkohol. Yang pertama dilaporkan contoh sintesisnya adalah dalam sistem redoks PdCl₂ – CuCl₂.

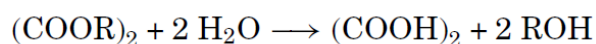


Meski demikian, metode ini tidak praktis secara industri karena sejumlah besar agen dehidrasi, seperti etil ortoformat, diperlukan untuk menghilangkan air yang terbentuk dalam reaksi. Karena air merupakan penghambat reaksi, sehingga sistem reaksi harus dijaga pada kondisi yang sangat anhidrat.

UBE Industries, Ltd, telah meningkatkan metode dasar. Dalam proses UBE, dialkil oksalat dibuat dengan kopling oksidatif CO dengan adanya alkil nitrit dan katalis paladium.



Dialkil oksalat yang dibuat dengan demikian, dihidrolisis menjadi asam oksalat dan alkohol yang sesuai.





Pra Rencana Pabrik Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan Proses Oksidasi Asam Nitrat

Alkil nitrit yang digunakan dalam industri adalah n-butil nitrit (BN) dan metil nitrit (MN). Pada tahun 1978, UBE Industries membangun pabrik pertama yang menggunakan proses ini (6000 ton/tahun sebagai asam oksalat) menggunakan BN, dan pabrik masih beroperasi dengan memuaskan. Keuntungan BN sebagai alkil nitrit adalah tidak berfungsi hanya sebagai komponen reaksi tetapi juga sebagai agen dehidrasi air yang terbentuk. BN membentuk campuran azeotropik dengan air, sehingga air yang terbentuk dihilangkan dengan destilasi dari sistem reaksi. Fitur lain dari proses ini adalah bahwa sistem katalis yang sederhana dan katalis yang digunakan dapat dengan mudah dipulihkan dan didaur ulang, laju reaksi cepat dan selektivitas dialkil oksalat tinggi, bahkan dengan adanya air (CO_2 , CH_4 , dan lain-lain) aktivitas katalisnya tinggi dan umur katalisnya panjang, dan bahan konstruksi yang murah dapat digunakan untuk bahan peralatan karena sistem katalis tidak mengandung klorida.

Proses fase cair menggunakan BN diuraikan pada Gambar 3. Larutan bersirkulasi yang mengandung BN dan n-butanol, dan sirkulasi gas yang mengandung CO dan O_2 diberi tekanan dan diumpankan ke reaktor. Di dalam reaktor, di-n-butil oksalat (DBO) terbentuk saat BN dikonsumsi dan NO equimolar dihasilkan. BN dibuat ulang secara bersamaan dari NO. Reaksi keseluruhan adalah eksotermik.

Adapun selektivitas di-n-butil oksalat, semakin tinggi tekanan reaksi dan semakin rendah suhu reaksi, semakin tinggi selektivitasnya. Adapun laju reaksi, semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar laju. Oleh karena itu, operasi industri dari proses dilakukan pada 10–11 MPa (1450–1595 psi) dan 90–100°C. Selain itu, sirkulasi gas dilakukan untuk menjaga konsentrasi oksigen di bawah batas ledakan selama reaksi, dan untuk meningkatkan laju pemanfaatan CO dan laju kontak gas-cair.

Solusi reaksi memerah di bawah tekanan berkurang setelah dikirim keluar dari kolom, untuk menghapus gas CO_2 yang terbentuk sebagai produk sampingan. Air yang terbentuk kemudian dikeluarkan dari larutan reaksi dengan azeotropik

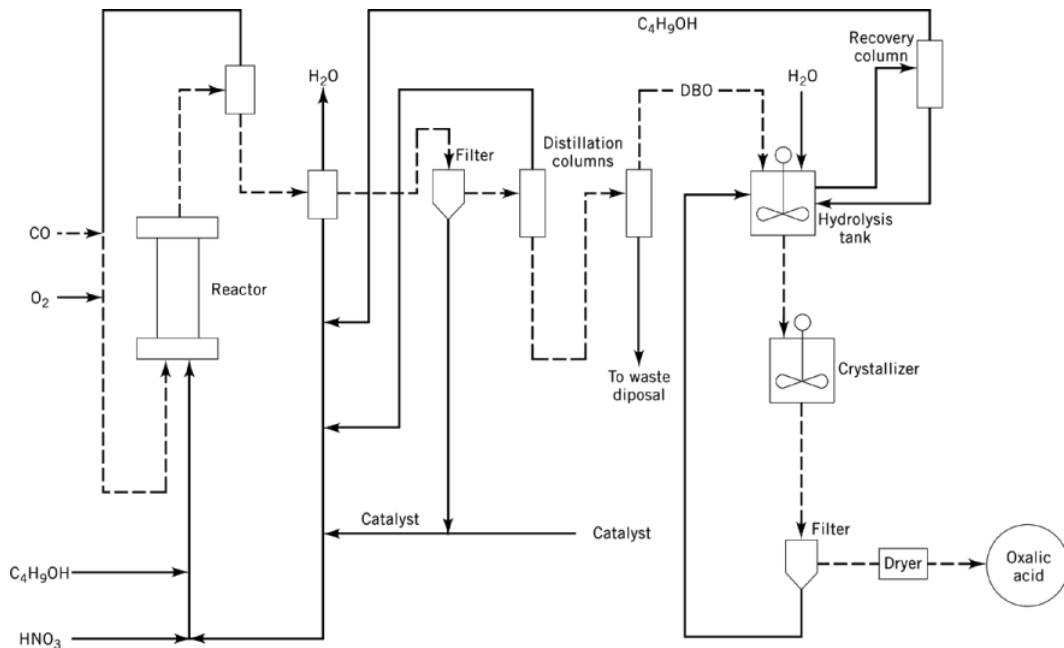


Pra Rencana Pabrik Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan Proses Oksidasi Asam Nitrat

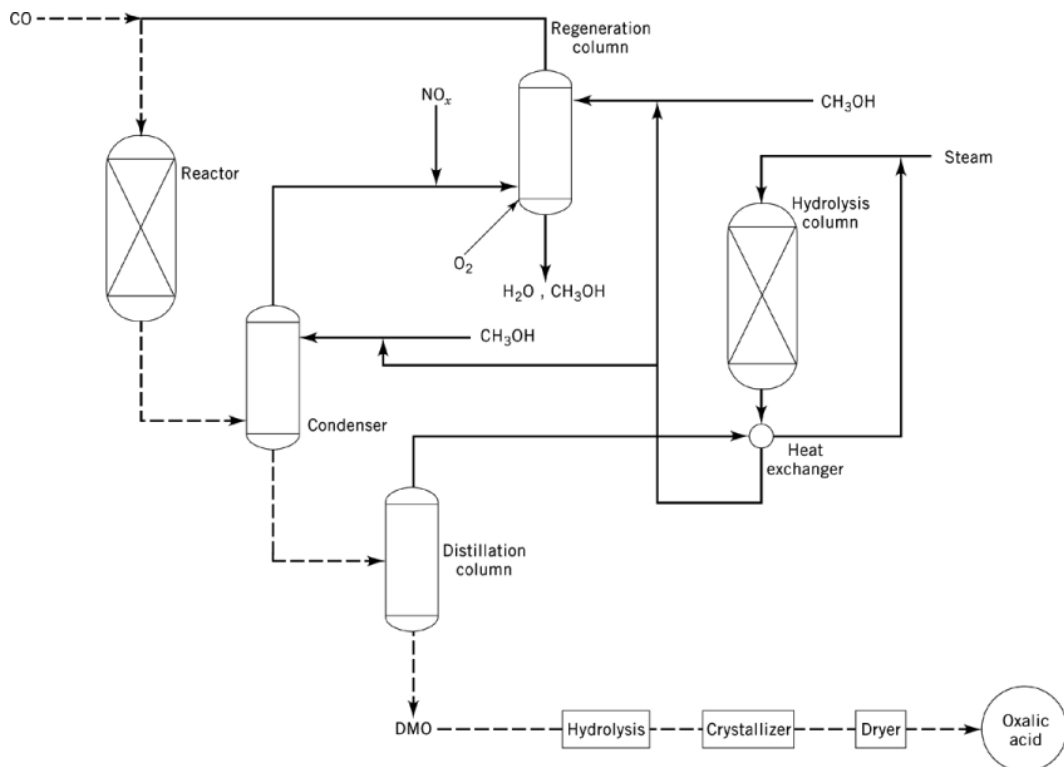
distilasi dengan BN, dan sebagian besar larutan reaksi yang dihasilkan didaur ulang ke kolom reaksi sebagai larutan sirkulasi. Bagian dari larutan yang bersirkulasi dikeluarkan dari sistem reaksi dan diproses lebih lanjut untuk mendapatkan DBO. Katalis disaring terlebih dahulu, kemudian BN, C_4H_9OH , dan produk samping dikeluarkan dari solusi yang dihasilkan. DBO yang dimurnikan dengan demikian diperoleh. Katalis, BN, dan C_4H_9OH dipulihkan dan didaur ulang ke larutan yang bersirkulasi. Setelah make-up C_4H_9OH dan asam nitrat ditambahkan, larutan yang bersirkulasi adalah bertekanan dan diumpankan kembali ke kolom reaksi.

DBO yang dimurnikan dicampur dengan cairan lain dari kristalisasi asam oksalat, dan dihidrolisis pada sekitar $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ menjadi asam oksalat dan n-butanol. Campuran yang dihasilkan mengalami pemisahan fasa; asam oksalat dihidrat adalah sehingga mengkristal dari larutan asam oksalat, dan C_4H_9OH dimurnikan dan didaur ulang ke larutan yang bersirkulasi.

Selain proses fase cair n-butyl nitrit (BN), UBE Industries telah mendirikan industri proses fase gas menggunakan metil nitrit. Garis besar proses dijelaskan pada Gambar 4. Fase gas ini proses dioperasikan di bawah tekanan reaksi yang lebih rendah (pada tekanan atmosfer hingga $490\text{ kPa} = 71\text{ psi}$) dan lebih ekonomis daripada proses fase cair karena alasan berikut: karena tekanan rendah operasi, konsumsi listrik sebagian besar berkurang ($\sim 60\%$); pembentukan dimetil oksalat (DMO) dan reaksi regenerasi metil nitrit (MN) dijalankan secara terpisah di bejana reaksi yang berbeda sehingga reaksi samping ditekan dan hasil DMO meningkat (98%); dan metanol lebih murah daripada n-butanol. (Kirk & Othmer, 2004)



Gambar II.3. Flowsheet Proses Dibutil Oksalat oleh UBE



Gambar II.4. Flowsheet Proses Dimetil Oksalat oleh UBE



II. 2. Pemilihan Proses

Perbandingan proses pembuatan Asam Oksalat disajikan pada Tabel II.1 berikut :

Tabel II. 1. Perbandingan Proses

Parameter	Macam Proses			
	Oksidasi Karbohidrat	Oksidasi Etilen Glikol	Oksidasi Propilen	Hidrolisis Dialkil Oksalat
Bahan Baku	Karbohidrat	Etilen Glikol	Propilen	Dialkil Oksalat
Katalis	Vanadium Pentoksida	Vanadium Pentoksida	Katalis	-
Alat Utama	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Reaktor
Suhu Operasi	63°C - 85°C	± 80°C	45°C - 100°C	±80 °C
Tekanan Operasi		0,3 MPa (43,5 psi)		
Konversi	95% - 97%	90%	77,50%	-

Berdasarkan beberapa proses pembuatan asam oksalat di atas, maka dipilih proses Oksidasi Karbohidrat karena memiliki beberapa keunggulan, antara lain :

1. Konversi yang dihasilkan lebih tinggi dari proses yang lain.
2. Suhu operasi tidak terlalu tinggi, sehingga kalo yang dibutuhkan tidak terlalu besar.
3. Bahan baku yaitu karbohidrat mudah diperoleh dan harganya terjangkau.

II. 3. Pemilihan Bahan Baku

Tabel II. 2. Perbandingan Bahan Baku

Parameter	Macam Karbohidrat		
	Tepung Tapioka	Tepung Beras	Tepung Biji Sorgum
Komposisi	Pati 86,9% Kalori 0,3% Protein 0,5%	Karbohidrat 80% Protein 7% Fosfor 0,92%	(Basis Kering) Karbohidrat 86,99% Lemak 3,56%



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan
Proses Oksidasi Asam Nitrat

	Lemak 0,3% Air 12%	Kalium 0,75% Magnesium 0,23%	Protein 6,74% Abu 2,06% Serat kasar 0,64% Air 0%
Harga	Rp 10.000,- / kg	Rp 10.500,- / kg	Rp 32.000- / kg

Berdasarkan tabel di atas, maka pada pembuatan asam oksalat ini dipilih bahan baku tepung biji sorgum dengan pertimbangan sebagai berikut :

- Dari segi kandungan, tepung biji sorgum memiliki kandungan yang lebih banyak dari tepung tapioka dan tepung beras, sehingga tepung biji sorgum memiliki rating yang lebih bagus.
- Meskipun harganya sedikit mahal dari tepung lainnya, tepung sorgum memiliki tekstur yang lebih halus dan asam amino penyusun protein yang mampu membentuk gluten yang lebih baik dibanding dengan tepung lainnya.

II. 4. Uraian Proses dan Flowsheet Dasar

II. 4. 1. Uraian Proses

Bahan baku yang digunakan dalam proses pembuatan asam oksalat ini berupa tepung biji sorgum dan asam nitrat 65% dengan menggunakan katalis vanadium pentoksida. Secara garis besar, proses pembuatan asam oksalat dari tepung biji sorgum ini terdiri dari beberapa tahap, yaitu tahap persiapan bahan baku, tahap reaksi, tahap pemisahan dan pemurnian, dan tahap penanganan produk.

II. 4. 1. 1. Tahap Persiapan Bahan Baku

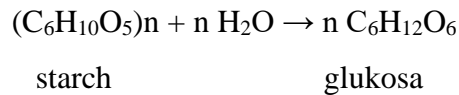
Tepung biji sorgum ditampung didalam Gudang penyimpanan (F-110), kemudian dengan *screw conveyor* (J-111) dan *bucket elevator* (J-112) tepung biji sorgum dimasukkan ke dalam hopper (F-113) sebelum dimasukkan kedalam tangki hidrolisa (R-210). Tepung biji sorgum ini selanjutnya dihidrolisis pada suhu 80°C dengan keadaan asam dan penambahan katalis asam oksalat dihidrat, vanadium pentaoksida, dan besi sulfat selama 6 jam. Setelah itu, produk yang telah



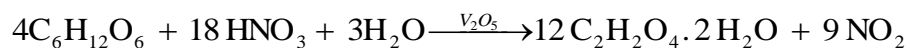
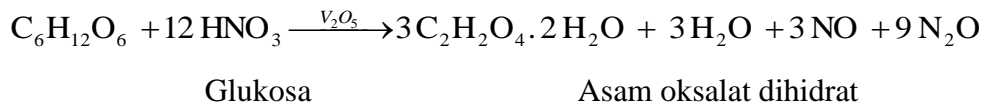
dimurnikan tersebut dipompakan ke dalam reaktor (R-220) untuk direaksikan dengan asam nitrat.

II. 4. 1. 2. Tahap Reaksi

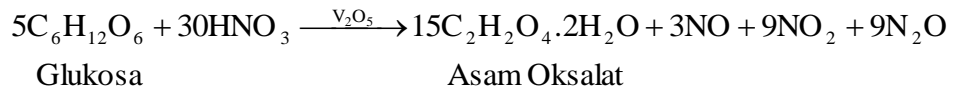
Pada tangki hidrolisa (R-210) terjadi reaksi perubahan pati/karbohidrat menjadi glukosa. Reaksi yang terjadi adalah:



Setelah prose idrolisa, glukosa yang diperoleh dipompa ke dalam reaktor (R-220) untuk direaksikan dengan HNO_3 menggunakan katalis yang teikut dengan reaksi:



atau secara singkat dapat ditulis :



Reaksi pembentukan asam oksalat dihidrat dalam reaktor terjadi pada suhu 71°C dan tekanan 1 atm. Reaksi berlangsung secara endotermis, sehingga reaktor memerlukan air pemanas yang dialirkan melalui *jacket* supaya suhunya konstan sebesar 71°C . Normal *yield* sebesar 95 – 97 %. Hasil dari reaktor berupa asam oksalat yang berbentuk *slurry* dan gas (NO , NO_2). Larutan asam oksalat dialirkan ke Filte Press (H-310) untuk memisahkan katalis dari larutan induk, sedangkan gas yang dihasilkan dialirkan ke pengolahan gas.

II. 4. 1. 3. Tahap Pemisahan dan Pemurnian

Larutan asam oksalat dari reaktor (R-220) yang telah dipisahkan dari katalisnya dialirkan ke evaporator (V-320) untuk dipekatkan sampai kadar asam oksalat dalam *slurry* mencapai 70%, *Slurry* selanjutnya dikristalkan dengan cara menurunkan suhunya menjadi 32°C menggunakan air pendingin yang



Pra Rencana Pabrik Pabrik Asam Oksalat Dihidrat Dari Tepung Biji Sorgum Dengan Proses Oksidasi Asam Nitrat

melewati jaket pada tangki kristaliser. Kristal yang terbentuk kemudian dipisahkan dari larutan induk dengan menggunakan centrifuge (H-340) dan mothe liquor yang diperoleh di-*recycle* ke dalam Crystallizer (S-330). Kristal yang terbentuk dimasukkan ke dalam *rotary drum vacuum filter* (H-350) untuk dipisahkan antara lemak yang masih terkandung didalam kristal setelah itu dikeringkan dengan menggunakan udara kering pada rotary dryer (B-360) dengan suhu 100 °C, sehingga air yang terikut pada kristal kurang dari 1%. Untuk mendapatkan ukuran yang seragam, kristal asam oksalat diseragamkan ukurannya menggunakan *ball mill* (C-370). Produk asam oksalat yang diperoleh ditampung dalam tangki penyimpanan (F-380).

II. 4. 1. 4. Tahap Penanganan Produk

Produk asam oksalat dari tangki penyimpanan (F-380) siap untuk dikemas dan dipasarkan.