



## BAB II

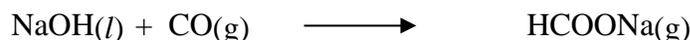
### SELEKSI DAN URAIAN PROSES

#### II.1 Macam- Macam Proses

Asam oksalat adalah senyawa kimia berupa asam karboksilat sederhana yang larut dalam air. Asam oksalat merupakan asam kuat yang tersedia dipasaran dalam bentuk kristal asam oksalat dihidrat. Asam oksalat merupakan salah satu bahan kimia yang memiliki peranan penting terutama di industri logam, agen pemutih, tekstil, dan farmasi. Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan, terdapat beberapa proses pembuatan asam oksalat dihidrat yang digunakan seperti proses oksidasi karbohidrat, proses etilen glikol, proses propilen, dan proses dialkali oksalat (Kirk-Othmer, 1978).

##### II.1.1 Proses Sintesis dari Natrium Formiat

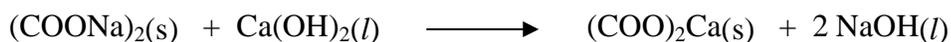
Natrium format atau Natrium Formiat ( $\text{HCOONa}$ ) adalah senyawa garam natrium dari asam format ( $\text{HCOOH}$ ), sedangkan asam format merupakan turunan pertama dari asam karboksilat (Pramulia dkk., 2016). Dalam proses ini bahan yang dipakai adalah  $\text{CO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{NaOH}$ . Natrium formiat dapat diperoleh dari reaksi antara  $\text{NaOH}$  dan  $\text{CO}$  dengan reaksi sebagai berikut (Devia, 2012) :



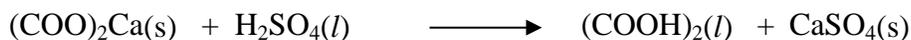
Kemudian mengurai menjadi  $(\text{COONa})_2$  dan gas hidrogen dengan reaksi (Melwita dan Kurniadi, 2014) :



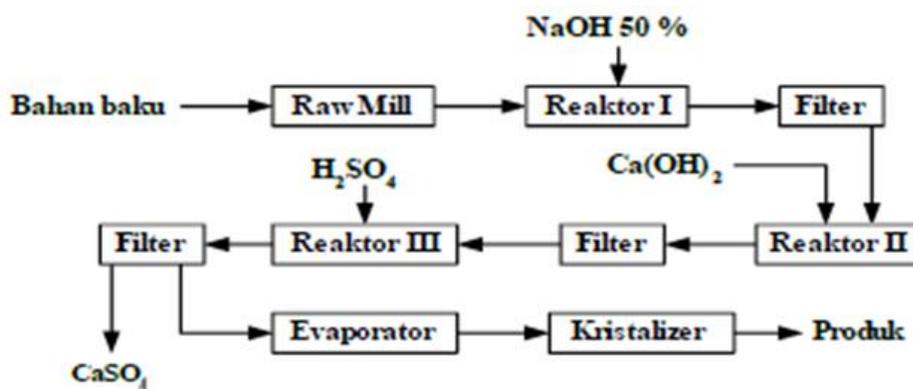
Natrium formiat direaksikan dengan kapur membentuk kalsium oksalat dan  $\text{NaOH}$ . Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Produk ini kemudian dipisahkan dan kalsium oksalat yang diperoleh kemudian direaksikan dengan asam sulfat.



Hasil yang didapat kemudian dipisahkan, ditingkatkan konsentrasinya, dikristalkan dan dikeringkan. Adapun Kondisi operasi yang digunakan pada proses ini yaitu suhu operasi 375 °C dan tekanan 1 atm. Dengan kondisi tersebut, konversi yang dihasilkan sangat kecil dan kemurnian produk hanya mencapai 80- 90% (Othmer dkk., 1942).

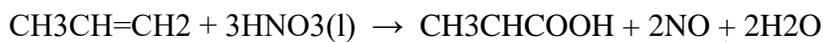


**Gambar II.1** Pembuatan Asam Oksalat dengan Cara Sintesis Natrium Formiat

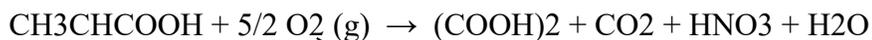
### II.1.2 Proses Propilen

Pembuatan asam oksalat dengan oksidasi propylene, menggunakan gas bersih dari stok umpan pada operasi *cracking* minyak bumi. Pada proses propilen, propilen dioksidasi oleh asam nitrat melalui 2 tahap: Tahap pertama propilen direaksikan dengan NO<sub>2</sub> cair untuk menghasilkan produk antara berupa asam α- nitrotolactid yang selanjutnya dioksidasi pada temperatur tinggi untuk menghasilkan asam oksalat.

Rhone-Poulenc (Prancis) mengembangkan sebuah versi modifikasi dari proses pembuatan asam oksalat atau asam laktat, atau keduanya dari propilen. Pada tahun 1978, 65.000 ton/tahun asam oksalat diproduksi di seluruh dunia dengan proses ini, Pada 1990-an proses ini dioperasikan hanya oleh Rhone- Poulenc (Kirk Othmer, 2007). Adapun reaksi oksidasi Rhone-Poulenc seperti persamaan reaksi berikut:

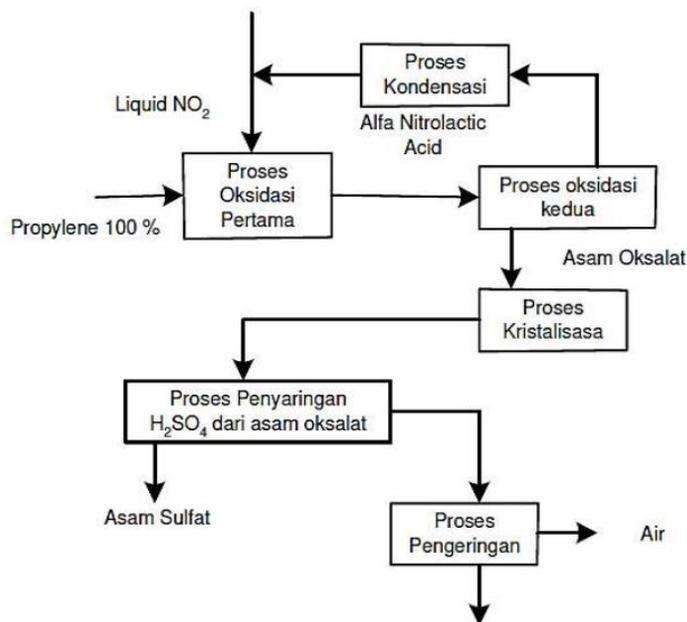


ONO



ONO<sub>2</sub>

Pada langkah pertama, propylene dicampurkan pada 10-40°C dengan asam nitrat, konsentrasi dijaga pada 50-75 w% dan perbandingan rasio molar untuk propilena 0,01-0,5 hingga terkonversi menjadi asam α-nitratolactic dan asam laktat. Pada tahap kedua asam α-nitratolactic teroksidasi oleh oksigen dengan adanya katalis pada 45-100°C untuk menghasilkan asam oksalat dihidrat. Secara keseluruhan dengan konsentrasi propylene lebih besar dari 90% untuk menghasilkan konversi asam oksalat 77,5%.



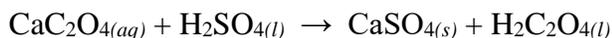
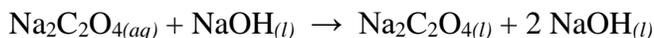
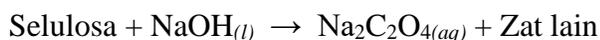
**Gambar II.2** Pembuatan Asam Oksalat dengan Proses Oksida Propilen Glikol

### II.1.3 Proses Peleburan Alkali

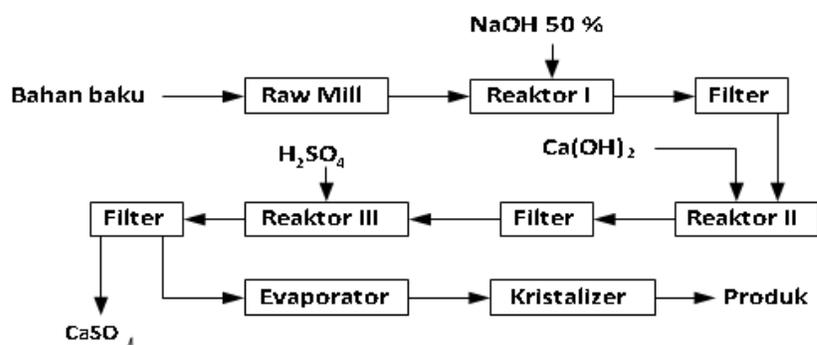
Proses ini menggunakan bahan baku berupa bahan yang mengandung selulosa tinggi, misal serbuk gergaji, sekam, tongkol jagung, dan lain-lain. Bahan ini dilebur dengan sodium hidroksida dan/atau potasium hidroksida pada suhu 240 – 285 °C.



Produk yang diperoleh direaksikan dengan kapur untuk mengikat oksalat dengan kalsium. Produk ini kemudian direaksikan dengan asam sulfat untuk membentuk asam oksalat. Reaksi-reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Dari peleburan ini kemungkinan terbentuk 50% garam yang kemudian terbentuk asam oksalat dan sisanya sebagai garam sulfat. Konversi yang terjadi kurang 45% dengan kemurnian produk yang dihasilkan sebesar 60%.

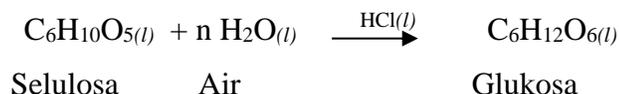


Gambar II.3 Pembuatan Asam Oksalat dengan Cara Peleburan Alkali Selulosa

### II.1.4 Proses Oksidasi Karbohidrat dengan HNO<sub>3</sub>

Pada proses oksidasi dengan asam nitrat, zat-zat yang mengandung karbohidrat seperti gula, pati, dekstrin dan molase diubah menjadi asam oksalat, cara ini telah ditemukan oleh “Scheele” pada tahun 1776 (Krik dan Othmer, 1994). Oksidasi karbohidrat dengan asam nitrat pekat menghasilkan asam oksalat dengan kemurnian yang cukup tinggi. Karbohidrat dihidrolisis terlebih dahulu untuk mendapatkan glukosa dengan reaksi (Devia, 2012):

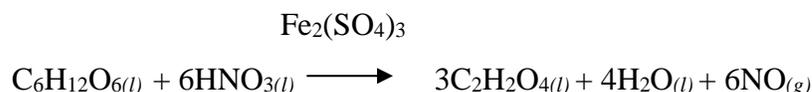
Reaksi 1 :



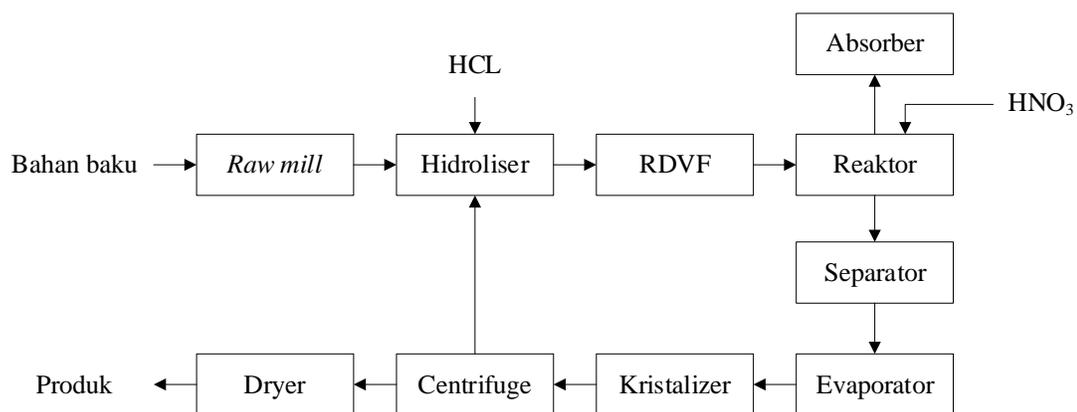


Glukosa yang diperoleh kemudian direaksikan dengan  $\text{HNO}_3$  menggunakan katalis  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  dengan reaksi:

Reaksi 2 :



Dalam pembuatan asam oksalat dengan proses ini, bahan dasar yang digunakan mengandung pati  $\pm 50\%$ . Setelah didapatkan produk asam oksalat dihydrate, dilakukan penyaringan, pemisahan, dan pengkristalan. Konsentrasi asam oksalat dihydrate yang dihasilkan sebagai produk mencapai  $99\%$  sedangkan yield dapat mencapai  $95 - 97\%$ . Proses pembuatan asam oksalat dengan metode ini dapat dilakukan secara batch maupun kontinyu (Kirk-Othmer, hal 621).



**Gambar II.4.** Pembuatan Asam Oksalat dengan Proses Oksidasi Karbohidrat dengan  $\text{HNO}_3$



## II.2 Seleksi Proses

Seleksi suatu proses pembuatan asam oksalat dapat dilakukan dengan mempertimbangkan beberapa parameter seperti pada tabel II.1

Parameter	Jenis Proses			
	Proses natrium formiat	Propilen	Peleburan dengan alkali	Oksidasi Karbohidrat
Bahan	NaOH dan CO	Etilen Glikol	Selulosa	Glukosa
Bahan baku pembantu	Ca(OH) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> cair	Alkali, KOH, NaOH, dan Ca(OH) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> ; HCl
Katalis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Kemurnian	80-90%	90%	60-75%	97-99 %
Temperatur operasi	375 °C	45-100°C	200 °C	71°C
Tekanan operasi	1 atm	-	1 atm	1 atm
Yields produk	-	77,5%	<45%	60-70%

Berdasarkan tabel II.1 maka dipilih proses oksidasi karbohidrat, dengan pertimbangan sebagai berikut:

1. Bahan baku tongkol jagung mudah didapatkan dan tersedia dalam jumlah yang banyak, dengan harga yang relatif murah.
2. Teknik proses pembuatan yaitu tongkol jagung dihidrolisis terlebih dahulu menjadi glukosa kemudian dioksidasi dengan asam nitrat (HNO<sub>3</sub>)
3. Suhu operasi yang digunakan relatif rendah sehingga tidak diperlukan kalor yang tinggi.
4. Konversi dan kemurnian produk yang dihasilkan relatif tinggi.

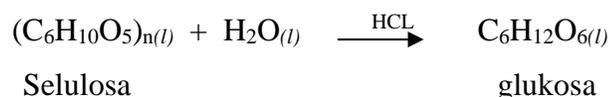


## II.3 Uraian Proses

### II.3.1 Tahap Persiapan Bahan Baku

Tongkol Jagung dari gudang penyimpanan yang telah dikeringkan selama 4-5 hari diangkut kedalam *hammer mill* menggunakan *belt conveyor* untuk dipotong-potong dan dihaluskan menjadi seperti tepung sampai ukuran 0,29 mm (50 mesh). Sebelum diproses lebih lanjut selulosa pada tongkol jagung didelignifikasi terlebih dahulu menggunakan larutan pemasak yang terdiri dari NaOH, Na<sub>2</sub>S, dan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Setelah selulosa terpisah dari unsur lignin, selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa menggunakan katalis asam klorida (HCl)

Pada reaktor hidrolisis terjadi reaksi perubahan selulosa menjadi glukosa dengan reaksi sebagai berikut :



Padatan dan larutan yang keluar dari Reaktor hidrolisis dipisahkan menggunakan *rotary drum vacuum filter*. HCl yang terkandung dalam larutan hidrolisis dinetralkan dengan NaOH menggunakan netraliser.



Reaksi berlangsung pada kondisi asam dengan penambahan HNO<sub>3</sub> dengan bantuan katalis Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Untuk produk atas reaktor berupa gas NO (nitric oxide) akan dilewatkan pada kolom absorber untuk penyerapan dengan air proses, sedangkan untuk produk bawah reaktor berupa asam oksalat yang akan diumpankan menuju centrifuge I untuk proses pemisahan cake, yang filtratnya berupa asam oksalat akan diumpankan pada evaporator vakum untuk proses pemekatan, larutan pekat kemudian diumpankan menuju crystallizer untuk proses kristalisasi asam oksalat menjadi asam oksalat dihidrat dengan bantuan pendingin pada suhu 30°C. Kristal asam oksalat dihidrat kemudian diumpankan pada centrifuge II untuk proses pemisahan kristal dan



## Pra Rencana Pabrik

### “Pabrik Asam Oksalat Dihidrat dari Tongkol Jagung dengan Proses Oksidasi Karbohidrat”

---

mother liquor, untuk mother liquor akan diumpankan kembali menuju hidrolizer sedangkan untuk kristal akan diumpankan menuju rotary dryer.

Pada rotary dryer, kristal akan dikeringkan pada suhu 120°C dengan bantuan udara panas secara counter-current (berlawanan arah). Udara panas dihembuskan secara berlawanan arah, dimana udara panas dihembuskan melalui blower dan dipanaskan pada burner. Udara panas dan padatan yang terikut kemudian diumpankan ke cyclone, dimana udara panas dibuang ke udara bebas, sedangkan padatan (kristal) tertangkap diumpankan secara bersamaan dengan produk kristal kering menuju cooling conveyor untuk proses pendinginan sampai pada suhu kamar 30 °C dengan bantuan air pendingin yang dilewatkan melalui jaket pendingin pada screw conveyor. Produk yang telah dikeringkan kemudian diseragamkan ukurannya menggunakan ball mill (100 mesh). Produk asam oksalat dihidrat yang telah memiliki ukuran yang sama akan ditampung pada silo sebagai produk akhir.