



BAB II

URAIAN DAN SELEKSI PROSES

II.1 Macam – Macam Proses

II.1 Macam – Macam Proses

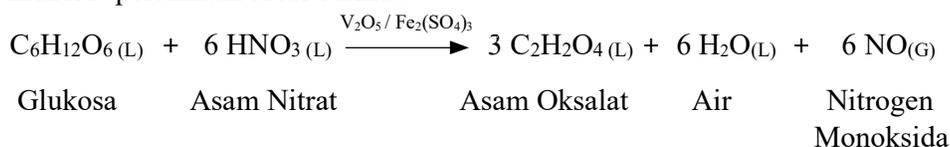
Secara umum, ada 4 macam proses pembuatan asam oksalat dengan bahan dasar yang berbeda, yaitu:

1. Sintesis dari Natrium Format
2. Fermentasi glukosa
3. Peleburan alkali
4. Oksidasi karbohidrat dengan HNO₃

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. Bahan baku yang biasa digunakan dalam proses ini meliputi gula, glukosa, fruktosa, pati jagung, pati gandum, pati reklamasi, tepung kentang, tongkol jagung, tapioka, dan molase.

Monosakarida seperti glukosa dan fruktosa paling cocok sebagai bahan awal. Jika produk pati digunakan sebagai bahan mentah, mereka harus dihidrolisis menjadi glukosa dalam langkah ekstra sebelum oksidasi sebenarnya. Hal ini dilakukan dengan merebus suspensi pati dengan adanya asam oksalat atau asam sulfat selama kurang lebih enam jam. Oksidasi glukosa yang dihasilkan dan langkah-langkah berikut pada dasarnya merupakan operasi berkelanjutan. Rasio larutan glukosa asam nitrat kira-kira 1 banding 2,5 hingga 7,5. Oksidasi terjadi menurut persamaan ideal berikut:



Konsentrasi larutan glukosa yang diperoleh melalui hidrolisis pati kira-kira 50 – 60% berat. Bahan ini, bersama dengan supernatan daur ulang dari sentrifugasi

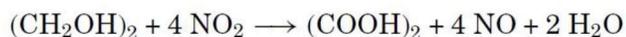


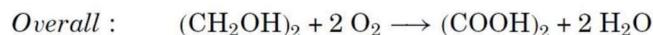
minyak mentah, ditempatkan dalam reaktor dengan 50 % asam sulfat, vanadium pentoksida (0,001 – 0,05% berat) dan besi (III) sulfat (0,39 – 0,8% berat), berdasarkan total massa campuran. Asam nitrat (65 %) kemudian ditambahkan perlahan-lahan sambil diaduk kuat-kuat dalam kisaran suhu yang dikontrol ketat sekitar 71 °C – kisaran suhu berbeda-beda menurut bahan mentah yang digunakan. Reaksi berlangsung eksotermik harus didinginkan dengan baik. Asam oksalat dihidrat 98% diperoleh setelah pendinginan dan sentrifugasi campuran reaksi. Setelah sentrifugasi dan pengeringan kedua, diperoleh asam oksalat dihidrat dengan kemurnian >99%. Kontrol yang tepat terhadap parameter reaksi sangat penting untuk konversi yang baik. Untuk bahan baku berkualitas baik, diperoleh 65% konversi.

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 hidrolis. Dalam proses ini, etilen glikol dioksidasi dalam campuran 30 – 40 % asam sulfat dan 20 – 25 % asam nitrat dengan adanya 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 kebalik sebagai asam nitrat, diproduksi dalam metode ini.

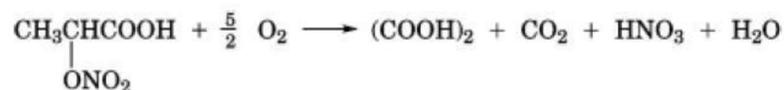
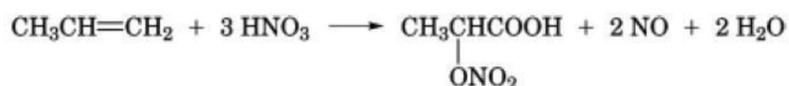




II.1.3. Oksidasi Propilen

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 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-nitratolaktat 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,



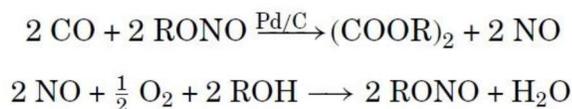
77,5%. Garis besar proses ini ditunjukkan pada Gambar 2. Proses Rhône-Poulenc dapat dicirikan oleh koproduksi asam laktat.

II.1.4. Produksi dari Karbon Monoksida

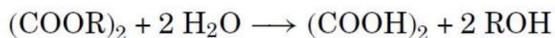
Proses terbaru untuk produksi industri asam oksalat dikembangkan oleh Ube Industries. Sintesisnya dilakukan dalam dua langkah. Pada langkah pertama CO dan alkohol yang lebih rendah direaksikan di bawah tekanan dan dengan adanya katalis untuk membentuk diester asam oksalat yang sesuai. Diester ini dihidrolisis pada langkah kedua menjadi asam oksalat dan alkohol asli yang kemudian didaur ulang.

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.



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 butil nitrit sebagai alkil nitrit adalah tidak berfungsi hanya sebagai komponen reaksi tetapi juga sebagai agen dehidrasi air yang terbentuk. Butil nitrit 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 butil nitrit diuraikan pada Gambar 3. Larutan bersirkulasi yang mengandung butil nitrit 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 butil nitrit dikonsumsi dan NO equimolar dihasilkan. Butil nitrit 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 gascair.

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 distilasi dengan butil nitrit, 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 di-n-butil oksalat. Katalis disaring terlebih dahulu, kemudian butil nitrit, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, dan produk samping dikeluarkan dari solusi yang dihasilkan. di-n-butil oksalat yang dimurnikan dengan demikian diperoleh. Katalis, butil nitrit, dan $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ dipulihkan dan didaur ulang ke larutan yang bersirkulasi. Setelah make-up $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ dan asam nitrat ditambahkan, larutan yang bersirkulasi adalah bertekanan dan diumpankan kembali ke kolom reaksi.

di-n-butil oksalat yang dimurnikan dicampur dengan cairan lain dari kristalisasi asam oksalat, dan dihidrolisis pada sekitar 80 °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. Pembentukan dimetil oksalat (DMO) dan reaksi regenerasi metil nitrit (MN) dijalankan secara terpisah di bejana reaksi yang berbeda sehingga reaksi samping ditekan dan hasil dimetil oksalat meningkat (98%); dan metanol lebih murah daripada n-butanol. (Ullmann,2005)

II.2 Pemilihan Proses

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

Tabel 2.1. 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 & Ferric Sulfat	Vanadium Pentoksida	Katalis Vanadium Pentoksida	-
Alat Utama	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Reaktor
Suhu Operasi	63°C - 85°C	± 80°C	45°C - 100°C	90-100 °C
Tekanan Operasi	1 atm (14,696 psi)	0,3 MPa (43,5 psi)		10-11 MPa (1450-1595 psi)
Yield	95% - 97%	90%	77,50%	-

Berdasarkan aspek-aspek di atas, maka pada pembuatan asam oksalat ini dipilih proses oksidasi dengan asam nitrat berdasarkan pertimbangan-pertimbangan sebagai berikut:

- Teknik proses pembuatan paling ekonomis.
- Suhu operasi yang digunakan relatif rendah sehingga tidak diperlukan kalor yang tinggi.



c. Konversi yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan proses lain.

II.3 Uraian Proses

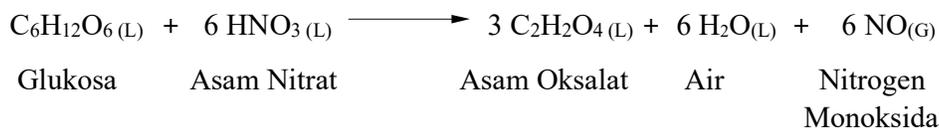
Bahan baku yang digunakan dalam proses pembuatan asam oksalat ini berupa glukosa dan asam nitrat 65% dengan menggunakan katalis vanadium pentoksida dan besi (III) sulfat. Secara garis besar, proses pembuatan asam oksalat dari glukosa ini terdiri dari beberapa tahap, yaitu tahap persiapan bahan baku,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

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

Glukosa ditampung ke dalam tangki penyimpanan (F-110) sedangkan asam nitrat ditampung ke dalam tangki penyimpanan (F-140) sebelum dimasukkan reaktor (R-210). Katalis vanadium pentoksida dan besi (III) sulfat dicampur menjadi satu di dalam reaktor (R-210).

II. 4. 1. 2. Tahap Reaksi

Glukosa dipompa ke dalam reaktor (R-210) untuk direaksikan dengan HNO₃ menggunakan katalis vanadium pentoksida dan ferric sulfat dengan reaksi:



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. Konversi sebesar 65% sedangkan normal *yield* sebesar 95 – 97 %. Hasil dari reaktor berupa asam oksalat yang berbentuk *slurry* dan gas (NO). *Slurry* asam oksalat dialirkan menuju filter press (H-220) sedangkan gas yang dihasilkan dialirkan menuju gas holder (R-211)

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

Slurry asam oksalat dari reaktor yang dihasilkan dialirkan menuju filter press (H-220) untuk memisahkan *slurry* dari katalis. Hasil pemisahan dari filter press dialirkan menuju evaporator (V-310) untuk dipekatkan dan hasil pemekatan dari evaporator dialirkan menuju kristaliser (S-310) dan suhunya didinginkan menjadi 30°C lalu dialirkan menuju centrifuge (H-320), *mother liquor* direcycle



menuju reaktor (R-210) sedangkan kristal asam oksalat dipindahkan menuju screw conveyor (J-322) dan dipindahkan menuju rotary dryer (B-330) untuk dikeringkan dengan suhu 65°C. Kristal asam oksalat yang telah dikeringkan dipindahkan menuju *cooling conveyor* (J-335) dan dilanjutkan menuju bucket elevator (J-336) untuk diteruskan ke ball mill (C-340). Kristal asam oksalat yang telah seragam ukurannya kemudian dipindahkan menuju silo asam oksalat dihidrat (F-350)

II. 4. 1. 4. Tahap Penanganan Produk

Produk asam oksalat dari tangki penyimpanan siap untuk dikemas