

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Perkembangan industri di Indonesia saat ini mengalami kemajuan yang sangat pesat. Dimana pemerintah memberikan kebijakan untuk menciptakan industri kimia yang dapat memenuhi kebutuhan dalam negeri, pemanfaatan sumber daya alam yang ada, menciptakan lapangan pekerjaan, mendorong perkembangan industri lain dan ekspor.

Asam oksalat merupakan asam dikarboksilat yang paling sederhana, asam oksalat merupakan bahan kimia yang saat ini dikonsumsi sebagai bahan pembantu maupun bahan baku pada industri kimia, logam, tekstil dan farmasi. Asam oksalat memiliki rumus $C_2H_2O_4$. Kegunaan asam oksalat antara lain sebagai elektrolit, daya tahan terhadap kawat, pewarna kain, penghilang lapisan besi pada marmer, melapisi logam *stainless steel*, *nickel* dan *alloy*, bahan baku agrochemical, sebagai *bleaching agent*, penghilang noda, penetral alkali dan salah satu bahan untuk produksi antibiotik. Mengingat makin berkembangnya industri-industri di Indonesia dan sampai saat ini masih mengandalkan impor untuk memenuhi kebutuhan asam oksalat yang begitu besar di Indonesia dikarenakan tidak ada pabrik yang memproduksi asam oksalat di dalam negeri.

Asam oksalat dapat diproduksi melalui (5) proses diantaranya proses sodium formate, dialkyl oxalate, propylene, ethylene glycol, dan oksidasi karbohidrat. Untuk membuat suatu industri agar dapat berlangsung dan berkembang di era seperti ini maka dibutuhkan kondisi yang baik mengenai harga produknya dan harus menguntungkan dari segi teknis dan ekonomi, karena molasses adalah bahan baku yang sangat banyak diproduksi di Indonesia disebabkan produksi gula pada 5 tahun terakhir ini mengalami peningkatan seiring dengan kenaikan kebutuhan nasional akan gula dan akan menghasilkan molasses yang banyak pula dengan harga terjangkau.

Untuk memenuhi kebutuhan asam oksalat di Indonesia, masih mengandalkan produksi impor dari luar hingga saat ini, dikarenakan belum ada perusahaan yang membuat asam oksalat. Berdasarkan hal tersebut pendirian pabrik asam oksalat sangat dibutuhkan guna mengurangi jumlah impor dan dapat melakukan ekspor ke Negara lain.



1.2 Maksud dan Tujuan

1.2.1 Maksud

Maksud dari perancangan pabrik ini adalah untuk memenuhi kebutuhan Asam Oksalat di Indonesia dan dunia, karena produk ini banyak digunakan sebagai bahan baku maupun bahan *intermediate* pada pabrik kimia, maka dalam perancangan pabrik ini akan dirancang pabrik kimia yang memproduksi Asam Oksalat dari Molases dan Asam Nitrat.

1.2.2 Tujuan

Tujuan dari prarancangan pabrik Asam Oksalat ini adalah :

- Menerapkan disiplin ilmu teknik kimia dalam sebuah prarancangan pabrik kimia
- Untuk memenuhi Tugas akhir (TA) yang harus ditempuh sebagai persyaratan Kelulusan di Program Studi Teknik Kimia Universitas Bhayangkara Jakarta Raya
- Untuk meningkatkan jumlah produksi Asam Oksalat yang ada di dalam negeri.
- Untuk memenuhi kebutuhan industri yang menggunakan Asam Oksalat sebagai bahan baku dan tambahan.
- Menambahkan lapangan pekerjaan baru dan mengurangi pengangguran .
- Menambah pendapatan baru Negara
- Dapat melakukan ekspor ke negara- negara lain yang membutuhkan asam oksalat dalam proses produksi .

1.3 Analisa Pasar

1.3.2 Ketersediaan Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan untuk memproduksi Asam Oksalat adalah Molasses (Tetes tebu) dan Asam nitrat, Molasses yang digunakan sebagai bahan baku akan disuplai dari daerah Lampung Tengah dimana terdapat beberapa pabrik gula besar yang beroperasi disana antara lain : PT Gunung Madu Plantations (GMP) 180000 ton/tahun www.gunungmadu.co.id, Sugar Group Company (Pabrik Gula

Putih Mataram, PT Sweet Indo Lampung, PT Indo Lampung Perkasa) 500.000 ton/tahun asosiasigulaindonesia.org, dan PTPN VII Lampung. Sedangkan Asam Nitrat di suplai dari PT. Brataco Chemika Lampung.

1.3.3 Kebutuhan Produk

Permintaan Asam Oksalat dapat digunakan sebagai tolak ukur berkembangnya industri Kimia, Logam, tekstil dan Farmasi, di dalam negeri maupun luar negeri. Kebutuhan Asam Oksalat di Indonesia seluruhnya dengan Melakukan Impor ke negara - negara lain seperti Cina, dll , dikarenakan belum adanya Pabrik Asam oksalat di Indonesia. Permintaan akan Asam Oksalat di negara lain seperti cukup tinggi selama 5 tahun terakhir.

Berikut merupakan data perkembangan Asam Oksalat di Negara lain ditunjukkan pada tabel dibawah ini :

Tabel 1.1 Kebutuhan Asam Oksalat di negara lain

Negara	Kebutuhan (Ton/Tahun)
Australia	3534,5645
Brazil	3459,446
China	75262,801
Malaysia	10354,18872
India	20328, 2050

(Sumber : United Nations data, 2019)

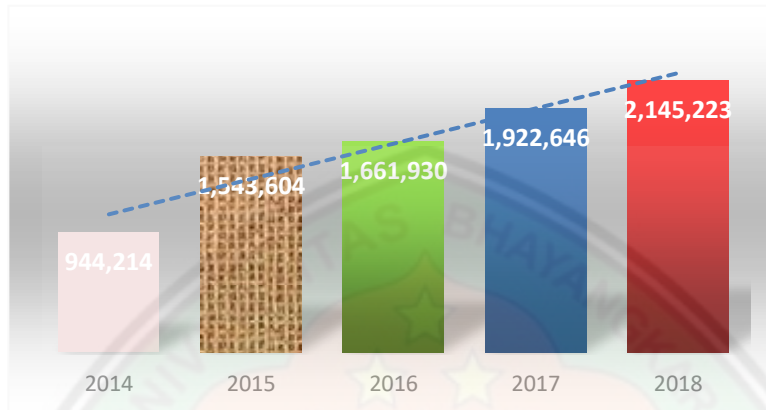
1.4 Penentuan Kapasitas Produksi

Kapasitas produksi merupakan salah satu hal yang harus diperhatikan dalam merancang suatu pabrik dimana kapasitas produksi dapat mempengaruhi perhitungan teknis maupun ekonomis.

Tabel 1.2 Data Impor dan Export Asam Oksalat di Indonesia

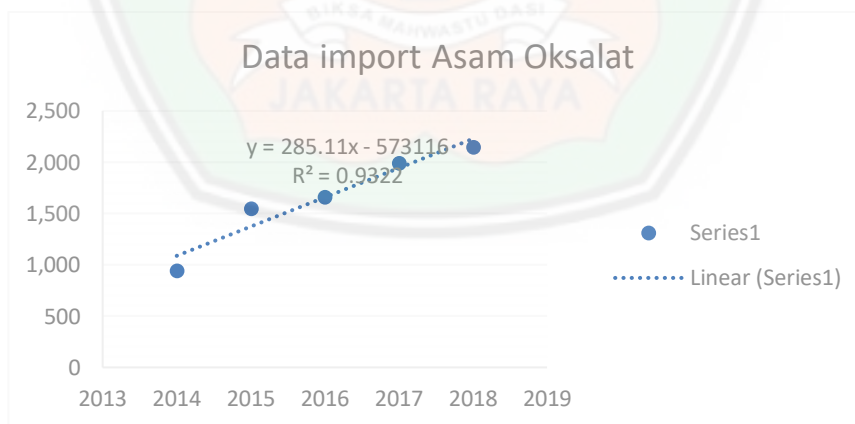
Tahun	Impor (ton/tahun)	Export (ton/tahun)
2014	944,214	0
2015	154,604	0
2016	1661,93	0
2017	1922,646	0
2018	2145,223	0

Sumber : Badan Pusat Statistik



Gambar 1.1 Data Import Asam Oksalat di Indonesia tiap Tahun

Berikut data linear yang dihasilkan dari proses impor Asam Oksalat sesuai dengan badan statistik Indonesia 5 tahun belakang :



Gambar 1.2. Data Linear Impor Asam Oksalat

$$Y = 285.11X - 573116$$

Dengan X = Tahun

Y = Impor Asam Oksalat, ton/Tahun

Pabrik direncanakan akan beroperasi pada tahun 2024, maka perlu diketahui terlebih dahulu kebutuhan asam oksalat secara nasional dengan data-data yang ada. Hingga saat ini belum ada pabrik asam oksalat di Indonesia, sehingga belum ada data-data mengenai ekspor maupun kapasitas pabrik sebelumnya. Oleh karena itu boleh dikatakan bahwa kebutuhan asam oksalat di Indonesia hanya dipenuhi dari impor saja.

Maka berdasarkan gambar 1.2. Data linear import asam oksalat kita dapat menghitung peluang kapasitas produksi asam oksalat pada tahun 2024 yaitu :

$$Y = 285.11 (2024) - 573116 = 3946,64 \sim 5000 \text{ ton/tahun}$$

Maka dapat disimpulkan bahwa kapasitas produksi asam oksalat tahun 2024 sesuai dengan kebutuhan dan sesuai dengan bahan baku yang tersedia di Indonesia maka akan dibuat dengan kapasitas 5000 Ton/Tahun.

1.5 Pemilihan Lokasi Pabrik

Pemilihan lokasi pabrik yang tepat sangat penting dalam perancangan suatu pabrik. Lokasi yang tepat dapat memiliki pengaruh yang besar terhadap keberhasilan pabrik tersebut baik dalam segi teknis maupun ekonomis. Oleh karena itu pabrik Asam Oksalat dengan kapasitas 5000 ton/tahun direncanakan akan didirikan di daerah Kawasan Industri Lampung (KAIL) Kecamatan Tanjung Bintang Adapun faktor-faktor yang mendukung untuk mempertimbangkan lokasi pabrik, antara lain (Peters & Timmerhaus, 1991, Hal 91-95) :

1. Ketersediaan Bahan Baku

Sumber bahan baku merupakan salah satu faktor terpenting yang mempengaruhi pemilihan lokasi pabrik. Sumber bahan baku yang dekat dengan lokasi pabrik dapat mengurangi biaya transportasi dan penyimpanan yang cukup besar. Beberapa hal yang harus diperhatikan dalam menentukan ketersediaan bahan baku antara lain harga bahan baku yang digunakan, jarak dari sumber bahan baku, kemurnian bahan baku, dan persyaratan penyimpanan. Untuk mengurangi biaya penyediaan bahan baku dipilihlah lokasi pabrik berdekatan dengan pabrik yang memproduksi bahan baku Molasses. Sebagai berikut :

- PT.Gunung Madu Plantations (GMP) merupakan PT Gula tebu terbesar di Indonesiadengan kapasitas giling 14000 TCD, luas lahan 35000 ha, produksi gula 180000 ton/tahun www.gunungmadu.co.id
- Sugar Companies

Luas lahan 60000Ha, produksi gula 500.000 ton/tahun asosiasigulaindonesia.org dengan beberapa PT antara lain :

- Pabrik Gula Putih Mataram
- PT Sweet Indo lampung
- PT Indo lampung Perkasa

2. Transportasi

Transportasi dapat mempengaruhi kelancaran produksi suatu pabrik, karena dalam pengiriman produk maupun penyediaan bahan baku sangat bergantung pada transportasi, transportasi dalam suatu industri dapat mempermudah dan melancarkan dalam proses pengiriman. Asam Oksalat banyak digunakan di industri logam, tekstil, farmasi maupun otomotif. Industri - industri tersebut banyak terdapat di Pulau Sumatra dan Jawa . Pendistribusian produk dapat dilakukan dengan mudah melalui jalur darat dan laut.

3. Pemasaran Produk

Letak kawasan yang strategis sangat memudahkan untuk pengiriman ke pabrik-pabrik di Indonesia yang membutuhkan asam oksalat. Konsumen asam oksalat sebagian besar berada di daerah Sumatra, sehingga dapat mengurangi biaya transportasi

4. Tenaga kerja.

Kawasan Industri Lampung (KAIL) Kecamatan Tanjung Bintang merupakan salah satu kawasan yang sedang berkembang pesat , sehingga tidak ada kesulitan untuk mendapatkan tenaga kerja. Tenaga kerja ahli dan berkualitas dapat diambil dari lulusan Universitas/Institut di seluruh Indonesia, untuk tenaga kerja non ahli (operator) dapat mengambil dari daerah sekitar

5. Lingkungan.

Lokasi pabrik dipilih pada daerah khusus untuk kawasan Industri sehingga akan memudahkan dalam perijinan pendirian pabrik.

6. Sarana Pendukung Utilitas.

Air merupakan kebutuhan yang sangat penting dalam suatu pabrik, baik untuk proses, pendinginan, atau kebutuhan lainnya. Sungai yang mengalir ke daerah ini adalah sungai Way Katibang, sungai ini yang nantinya akan digunakan sebagai sumber air industri. Sedangkan tenaga listrik direncanakan akan disuplai secara external dari PLN Lampung unit pembangkit PLTU Tarahan dan generator apabila terjadi gangguan.

7. Ketersediaan lahan.

ktor ini berkaitan dengan rencana pengembangan pabrik kedepannya.



Tabel 1.3 Lokasi pabrik Asam Oksalat Kawasan Lampung Tengah

1.6 Tinjauan Pustaka

1.6.2 Asam Oksalat

Asam oksalat merupakan salah satu golongan dari asam dikarboksilat yang paling sederhana. Asam oksalat mempunyai rumus molekul $C_2H_2O_4$, tidak berbau, hidrokopis, berwarna putih, dan mempunyai berat molekul 90,04 gr/mol. Secara komersial, asam oksalat dikenal dalam bentuk bubuk yang mempunyai rumus molekul $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ dan berat molekulnya 126,07 gr/mol. Asam oksalat mempunyai dua bentuk, yaitu *polymorphic the rombic* atau bentuk alfa dan *the*

monolic atau bentuk beta. Bentuk *monolic* (beta) merupakan asam oksalat yang tersedia di pasaran yang terdiri dari 42–71% *anhydrous* asam oksalat dan 28,58% air, dan berwarna putih (Krik and Othmer, 1994).

Asam oksalat kering dibungkus dalam bungkus polietilen, tas multi dinding, dan tong berserat. Hal ini dilakukan agar terbungkus dalam keadaan dingin, tempat dingin pada 50–70% RH (*relative humidity*) untuk mencegah terjadinya *cracking*.

Asam oksalat dihidrat larut dalam air dan beberapa pelarut organik lainnya seperti etil eter anhidrat, sangat larut dalam alkohol dan tidak larut dalam benzena, khloroform, dan petroleum eter. Sedangkan titik lebur asam oksalat berkisar antara 101–102^oC dalam bentuk kristal. Kelarutan asam oksalat dalam air meningkat seiring dengan meningkatnya suhu.

1.6.3 Kegunaan Asam Okslat

Berikut ini merupakan kegunaan dari asam oksalat dalam dunia industri, antara lain :

1. *Metal treatment*

Asam oksalat digunakan pada industri logam untuk menghilangkan kotoran–kotoran yang menempel pada permukaan logam yang akan dicat. Hal ini dilakukan karena kotoran tersebut menimbulkan korosi pada permukaan logam setelah proses pengecatan selesai.

2. *Textile treatment*

Asam oksalat banyak digunakan untuk membersihkan tenun dan zat warna. Dalam pencucian, asam oksalat digunakan sebagai zat asam, kunci penetralan alkali, pelarutan besi saat pewarnaan tenun pada suhu pencucian. Selain itu, asam oksalat juga digunakan untuk membunuh bakteri yang ada didalam kain.

3. *Oxalate coating*

Pelapisan oksalat telah digunakan secara umum, karena asam oksalat dapat digunakan sebagai pelapis logam *stainless stell*, *nickel alloy*, kromium, dan titanium. Sedangkan lapisan lain seperti pospat tidak dapat bertahan lama jika dibandingkan dengan pelapis asam oksalat.

4. *Anodizing*

Proses pengembangan asam oksalat dikembangkan di Jepang dan sudah dikenal di Jerman. Pelapisan asam oksalat menghasilkan tebal lebih dari 60 μm dapat diperoleh tanpa menggunakan teknik khusus. Pelapisan bersifat keras, tahan terhadap abrasi dan korosi, dan menghasilkan warna yang cukup bagus sehingga tidak diperlukan pewarnaan. Tetapi bagaimana juga proses asam oksalat lebih mahal apabila dibandingkan dengan proses asam sulfat.

5. *Metal cleaning*

Asam oksalat adalah senyawa pembersih yang digunakan untuk automotive radiator, boiler, “*railroad cars*”, dan kontaminan radioaktif untuk plat reaktor pada proses pembakaran. Dalam membersihkan logam besi dan non besi asam oksalat menghasilkan control pH sebagai indikator yang baik. Banyak industri yang mengaplikasikan cara ini berdasarkan sifatnya dan keasamannya.

6. *Dyeing*

Asam oksalat dan garamnya juga digunakan untuk pewarnaan wol. Asam oksalat sebagai agen pengatur mordan kromium klorida. Mordan yang terdiri dari 4% bromium florida dan 2% berat asam oksalat. Wol dididihkan dalam waktu 1 jam. *Cromic* oksida pada wol diangkat dari pewarnaan. Ammonium oksalat juga digunakan sebagai pencetakan vigorous pada wool, dan juga terdiri dari mordan (zat kimia) pewarna.

7. *Millet jelly production*

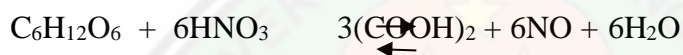
Bubuk kanji pati dipanaskan bersama dengan asam oksalat dan dihidrolisis untuk menghasilkan *millet jelly*. Asam oksalat berfungsi sebagai katalis pada proses hidrolisis, dan menghilangkan kalsium oksalat. Aplikasi ini diterapkan di Jepang.

1.6.4 Tinjauan Termodinamika

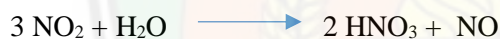
Tinjauan secara Termodinamika digunakan untuk mengetahui sifat reaksi tersebut, membutuhkan panas atau (endotermis) atau melepaskan panas (eksotermis), dan juga untuk mengetahui arah reaksi, apakah reaksi tersebut berjalan searah (irreversible) atau berbalik (reversible). Penentuan panas reaksi berjalan secara eksotermis/endotermis dapat dihitung dengan perhitungan panas pembentuka (H) pada $P = 1 \text{ atm}$ dan $T = 298\text{K}$. serta Energi Gibbs nya (ΔG°) dari masing-masing komponen, sedangkan tinjauan kinetika reaksi adalah untuk mengetahui perubahan konsentrasi pereaksi menjadi produk per satuan waktu, untuk mengetahuinya perlu dilakukan perhitungan $-r_A$ (Laju Reaksi) :

Berikut adalah reaksi yang terjadi dalam pembentukan Etilen Oksida, berikut dengan hasil sampingnya :

Reaksi utama (I) :



Reaksi Samping (II) :



Harga ΔH_f° 298 Reaksi dan ΔG° 298 Reaksi masing-masing komponen dapat dilihat pada tabel berikut :

Table 1.3 ΔH_f° 298 Reaksi dan ΔG° 298

Komponen	ΔH_f° 298 (kkaal/gmol)	ΔG° (Kj/mol)
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	-1268	-793,74
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	-1422	-697,91
NO_2	33,18	51
H_2O	-241,826	-88,99483
HNO_3	-206,57	-80,71
NO	90,374	-285,8296

(Himmelblau, Appendik)

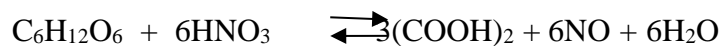
Dari kedua reaksi tersebut dapat dilakukan perhitungan tinjauan Termodinamika dan Kinetika adalah sebagai berikut :

A. Tinjauan Termodinamika

Tinjauan termodinamika dihitung untuk mengetahui apakah yang berjalan dalam produksi berjalan dengan menyerap panas (endotermis) atau menghasilkan panas (eksotermis) dengan mengetahui entalpi pembentukan panas yang dihasilkan (ΔH_f°), serta mengetahui apakah reaksi dapat berjalan atau tidak dengan menghitung besarnya energi gibbs (ΔG°).

(I) Reaksi Utama.

Reaksi utama yang terjadi pada produksi adalah sebagai berikut :



$$\Delta H_{R298} = (n. \Delta H_f^\circ \text{Produk}) - (n. \Delta H_f^\circ \text{Reaktan})$$

$$\Delta H_{R298} = (3. \Delta H_f^\circ C_2H_2O_4 + 6. \Delta H_f^\circ NO + 6. \Delta H_f^\circ H_2O) - (\Delta H_f^\circ C_6H_{12}O_6 + 6. \Delta H_f^\circ HNO_3)$$

$$\Delta H_{R298} = [3(-1422) + 6(90,374) + 6(-241,826)] - [-1268 + 6(-206,57)]$$

$$\Delta H_{R298} = (-5174,716) - (-2507,42)$$

$$\Delta H_{R298} = -2667,516 \text{ kkal/gmol}$$

Harga ΔH_{R298} bernilai negatif, maka reaksi pembentukan asam Oksalat bersifat *eksotermis* atau menghasilkan panas selama reaksi berlangsung.

Energi Bebas Gibbs (ΔG) digunakan untuk menentukan apakah reaksi berlangsung secara Spontan, tidak spontan, atau berada dalam kesetimbangan. Jika nilai ΔG° adalah negatif maka reaksi dapat berjalan, jika bernilai positif maka reaksi tidak dapat berjalan, sedangkan jika ΔG° adalah nol maka reaksi bersifat spontan.

$$\Delta G^\circ = (n. \Delta G_f^\circ \text{Produk}) - (n. \Delta G_f^\circ \text{Reaktan})$$

$$= ((3 \times -697,91) + (6 \times -285,8296) + (6 \times 88,99484)) - ((-793,73) + (6 \times -80,71))$$

$$= (-2093,72) + (-1714,98) + (533,969) + (-793,73) + (-484,26)$$

$$= (-3274,74) - (-1278)$$

$$= -1996,74 \text{ KJ/mol}$$

Dari perhitungan energi gibbs (ΔG°) didapat hasil yaitu -1996,74 KJ/mol, hasil negatif menunjukkan bahwa energi yang terjadi dalam produksi dapat berjalan.

Reaksi Samping (II) :



$$\Delta H_{R298} = (n. \Delta H_f^0 \text{ Produk}) - (n. \Delta H_f^0 \text{ Reaktan})$$

$$\Delta H_{R298} = (2. \Delta H_f^0. \text{HNO}_3 + \Delta H_f^0 \text{NO}) - (3. \Delta H_f^0. \text{NO}_2 + \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_{R298} = (2. -206,57 + 90,374) - (3. 33,18 + -241,826)$$

$$\Delta H_{R298} = (-413,14 + 90,374) - (99,52 + -241,826)$$

$$\Delta H_{R298} = -322,766 - (-142,286)$$

$$\Delta H_{R298} = -180,48$$

Harga ΔH_{R298} bernilai negatif, maka reaksi pembentukan Asam Nitrat bersifat *eksotermis* atau menghasilkan panas selama reaksi berlangsung.

Energi Bebas Gibbs (ΔG) digunakan untuk menentukan apakah reaksi berlangsung secara Spontan, tidak spontan, atau berada dalam kesetimbangan. Jika nilai ΔG° adalah negatif maka reaksi dapat berjalan, jika bernilai positif maka reaksi tidak dapat berjalan, sedangkan jika ΔG° adalah nol maka reaksi bersifat spontan.

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{ Produk} - \Delta G^\circ \text{ Reaktan}$$

$$\Delta G^\circ = (2. \Delta G^\circ. \text{HNO}_3 + \Delta G^\circ \text{NO}) - (3. \Delta G^\circ. \text{NO}_2 + \Delta G^\circ \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta G^\circ = (2. -80,71 + -285,8296) - (3.51 + -88,99482)$$

$$\Delta G^\circ = (-161,42 + -285,8296) - (153 + -88,99482)$$

$$\Delta G^\circ = (-447,24946) - (64,00517)$$

$$\Delta G^\circ = -511,25477$$

Dari perhitungan energi gibbs (ΔG°) didapat hasil yaitu -511,25477 KJ/mol, hasil negatif menunjukkan bahwa energi yang terjadi dalam produksi dapat berjalan.

B. Tinjauan Kinetika

a. Konstanta Keseimbangan (K)

Tinjauan kinetika dilakukan untuk mengetahui apakah reaksi berjalan searah (Reversible) atau bolak-balik (Ireversible), perhitungan dilakukan dengan menghitung nilai K (konstanta keseimbangan) pada keadaan standar (1 atm, 25°C) dan pada suhu operasi yang berjalan.

Perhitungan harga Konstanta Keseimbangan (K) dapat ditinjau dari rumus sebagai berikut :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Atau

$$K = \exp^{-\Delta G/RT}$$

Dimana :

ΔG° = Energi bebas Gibbs standar, (KJ/mol)

R = Tetapan gas ideal, (0,008314 KJ/mol. K)

T = Temperatur, K

K = Konstanta Keseimbangan

(S. K Dogra & S. Dogra, 1990)

Reaksi Utama (I)

Dari persamaan diatas dapat dihitung konstanta keseimbangan pada $T_{\text{referensi}} = 298 \text{ K}$ adalah sebagai berikut.

$$\frac{-1996,74}{-2477,572} \frac{-1996,74 \text{ kJ/mol}}{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol.K}} \times 298\text{K}} \ln k_{298} = \quad = \quad = 0,8059$$

$$k_{298} = 2,2388$$

Reaksi dijalankan pada temperatur 71 °C, sehingga harga konstanta kesetimbangan K pada temperatur 71°C (344 K) dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$\ln \frac{K_{operasi}}{K_{298}} = \frac{\Delta H_{R298}}{R} \left[\frac{1}{T_{toleransi}} - \frac{1}{T_{298}} \right]$$

$$\left[\frac{1}{344} - \frac{1}{298} \right] \frac{-2667,516}{8,314 \frac{kJ}{Mol.K}} \ln \frac{K_{operasi}}{2,2388} =$$

$$\ln \frac{K_{operasi}}{2,2388} = 1,4397$$

$$\frac{K_{operasi}}{2,2388} = e^{-1,4397}$$

$$K_{operasi} = 0,5304$$

$$K < 1$$

Dari perhitungan diatas harga $K < 1$ sehingga produk dapat kembali menjadi reaktan, diasumsikan bahwa reaksi bersifat *reversible*.

Reaksi Samping (II)

Dari persamaan diatas dapat dihitung konstanta kesetimbangan pada $T_{referensi} = 298$ K adalah sebagai berikut.

$$\ln k_{298} = \frac{-511,25477 \frac{kJ}{mol}}{8,314 \frac{kJ}{Mol.K} \times 298K} = \frac{-511,25477}{-2477,572} = 0,2063$$

$$k_{298} = 1,5784$$

Reaksi dijalankan pada temperatur 85 °C, sehingga harga konstanta kesetimbangan K pada temperatur 85°C (358 K) dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$\ln \frac{K_{operasi}}{K_{298}} = \frac{\Delta H_{R298}}{R} \left[\frac{1}{T_{toleransi}} - \frac{1}{T_{298}} \right]$$

$$\ln \frac{K_{operasi}}{1,5784} = \frac{-180,48}{8,314 \frac{kJ}{Mol.K}} \left(\frac{1}{358} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln \frac{K_{operasi}}{1,5784} = 0,012208$$

$$\ln \frac{K_{operasi}}{1,5784} = e^{0,0122}$$

$$K_{operasi} = 0,2351$$

$$K < 1$$

Dari perhitungan diatas harga $K < 1$ sehingga produk dapat kembali menjadi reaktan, diasumsikan bahwa reaksi bersifat *reversible*.

b. Konstanta Laju Reaksi (k) dan Laju Reaksi (-r)

Tinjauan kinetika laju reaksi dihitung dengan tujuan untuk mengetahui waktu tinggal didalam reaktor selama proses berlangsung, produksi Asam Oksalat merupakan proses oksidasi antara glukosa dan Asam Nitrat dimana pada prosesnya terjadi reaksi paralel dengan proses oksidasi parsial yang menghasilkan pembentukan Asam Oksalat dan hasil sampingnya yaitu Nitrogen Oksida

Untuk mengetahui konstanta laju reaksi pembentukan Asam Oksalat dapat dihitung dengan mengetahui laju peruraian dari reaktan, diketahui laju peruraian Asam (k) pada suhu 71°C adalah 0,0119 lbmol/jam

Sedangkan laju peruraian Oksalat (k*) pada suhu 71°C dan tekanan 2 atm adalah sebagai berikut :

$$P_{Ao} = y_{Ao} \cdot P_o = (F_{Ao}/F_{To}) P$$

$$P_{Ao} = [1,08 / (1,08 + 0,54)] (2)$$

$$P_{Ao} = [1,08 / 1,62] (2)$$

$$P_{Ao} = (0,6)(2)$$

$$P_{Ao} = 1,2 \text{ atm}$$

$$\epsilon_A = (0,12) (1 - \frac{1}{2} - 1)$$

$$= -0,06$$

$$k^* = k \cdot P_{A_0} (1/2)^{2/3}$$

$$k^* = 0,0119 \cdot 2 (1/2)^{2/3}$$

$$k^* = 0,0119 \cdot 1,2657$$

$$k^* = 0,01506 \text{ lbmol/jam}$$

dari perhitungan diatas didapatkan bahwa konstanta laju reaksi etilen (k) adalah 0,0119 lbmol/jam sedangkan untuk oksigen adalah 0,0706 lbmol/jam, sehingga didapat persamaan untuk laju reaksi (-r) adalah sebagai berikut :

$$-r_A = k \cdot C_A C_B + k^* \cdot C_A C_B$$

Dimana :

-r_A = Laju Reaksi

C_A = Konsentrasi pereaksi pertama

C_B = Konsentrasi pereaksi kedua

k = Konstanta laju reaksi etilen

k* = Konstanta laju reaksi oksigen

Maka didapat perhitungan laju reaksi sebagai berikut :

$$-r_A = k \cdot C_A C_B + k^* \cdot C_A C_B$$

$$-r_A = (0,0119 \cdot 0,56 \cdot 0,7) + (0,01506 \cdot 0,56 \cdot 0,7)$$

$$-r_A = (0,0046648) + (0,005903)$$

$$-r_A = 0,0105678 \text{ lbmol/jam}$$

$$-r_A = 0,479334 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{jam}$$

Jadi laju reaksi produksi Asam Oksalat adalah 0,479334 kmol/m³.jam, maka dapat diketahui bahwa reaksi berlangsung sangat lambat, oleh karena itu dibutuhkan penambahan katalis untuk mempercepat laju reaksi pembentukan didalam reaktor, reaktor yang digunakan adalah reaktor CSTR.

Katalis yang digunakan adalah katalis V₂O₅ yang dialirkan kedalam reaktor, untuk menentukan laju reaksi dengan katalis digunakan rumus :

$$-r'_A = (\text{mol A reacting}) \times (\text{time} \times \text{mass of catalyst})$$

Keterangan :

$-r'A$ = laju reaksi setelah penambahan katalis

Mol A reacting = mol yang bereaksi dalam produksi

Time = waktu tinggal

Mass of catalyst = massa katalis dalam reaktor

(H.Scott Fogler, 2016)

Maka didapat perhitungan :

Diketahui :

Mol A reacting : $0,479334 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{jam}$

Time : 2,5 jam

Mass of catalyst : 181,862 gr

(PubChem release 2019.06.18)

$-r'A = (0,0047933)(2,5 \times 181,862)$

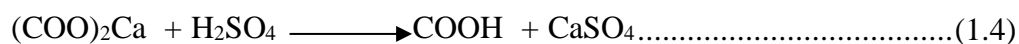
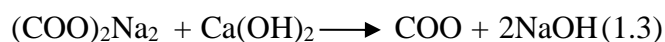
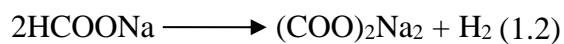
$= 2,1792 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{jam}$

1.7 Proses Pembuatan Asam Oksalat

1.7.1 Sintesa Sodium Format Reaksi yang

terjadi:

945°C

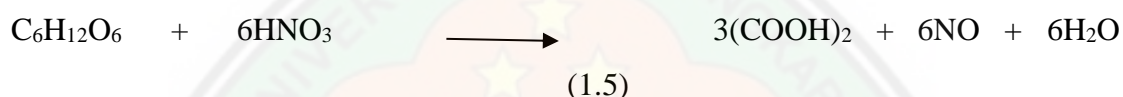


Natrium format yang diproduksi dari natrium hidroksida padat (95-97 %) dan karbon monoksida pada suhu 200 °C dan tekanan 150 psia di dalam *autoclave*. Setelah reaksi selesai, dilakukan penurunan tekanan udara di dalam *autoclave* dan temperatur dinaikan hingga 375 °C, maka natrium format dapat diubah menjadi natrium oksalat dan hidrogen. Reaksi sudah selesai bila hidrogen tidak lagi dihasilkan.

Campuran reaksi (*crude* natrium oksalat) diganti secara cepat, dimana kalsium hidroksida ditambahkan dan dilakukan pengadukan secara seksama. Kalsium oksalat yang terbentuk di saring dan konsentrasinya yaitu natrium hidroksida digunakan kembali. *Cake* dari hasil penyaringan mengandung *crude* natrium oksalat dan sedikit kalsium karbonat, dimana bahan tersebut dapat direaksikan dengan mengurangi asam sulfat. Besarnya prosentase dari kalsium yang dihasilkan, keluar sebagai kalsium oksalat *dihydrate* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). *Mother liquornya* dapat digunakan sebagai *make-up* dalam proses-proses berikutnya. Kemurnian asam oksalat dihidrat yang dihasilkan $\pm 80\%$ dari berat natrium formatnya.

1.7.2 Proses Oksidasi dengan Senyawa Asam Nitrat

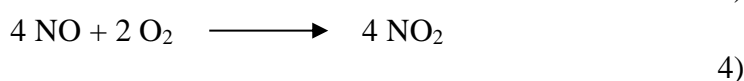
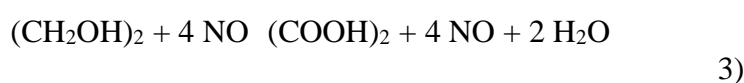
Reaksi yang terjadi:



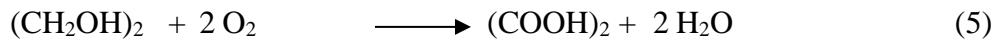
Konsentrasi larutan glukosa yang digunakan antara 55-56 % berat di masukkan ke dalam reaktor. Asam nitrat 90 % ditambahkan secara perlahan- lahan dan dikontrol suhunya sampai $\pm 71\text{ }^\circ\text{C}$, reaksinya eksotermis, sehingga perlu didinginkan. Asam oksalat yang diperoleh setelah didinginkan dan dipisahkan dalam *centrifuge* dari campurannya, kemudian di keringkan dalam *dryer* sehingga diperoleh asam oksalat *dihydrate* dengan kemurnian mencapai $\pm 99\%$.

1.7.3 Sintesis dari Etilen Glikol

Pada proses ini, etilen glikol dioksidasi dengan campuran asam sulfat 30-40% dan asam nitrat 20-25% dengan katalis Vanadium Pentoxide 0,001-0,1% pada suhu 50-70°C. Kelebihan dari proses ini adalah *yield* asam oksalat yang diperoleh cukup tinggi yaitu sebesar 93%. Sedangkan kelemahan dari proses ini adalah penggunaan asam sulfat yang membuat material alat cepat korosi. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



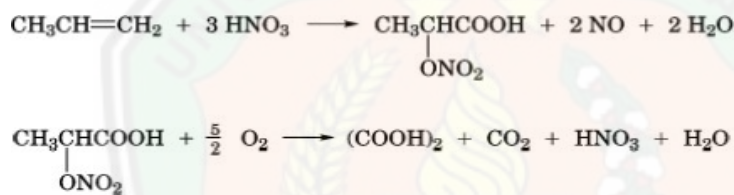
Secara keseluruhan reaksinya menjadi:



(Kirk and Othmer, 1978)

1.7.4 Sintesis dari Propilen

Propilen dicampur dengan asam nitrat pada suhu 10-40°C. Konsentrasi dijaga pada 50-75% berat dan rasiomolar propilen terhadap asam nitrat berkisar 0,01-0,5. Pencampuran propilen dan asam nitrat akan menghasilkan senyawa intermediate asam α -nitrolaktat dan asam laktat. Untuk menghasilkan asam oksalat dihidrat, Asam α -nitrolaktat dioksidasi dengan campuran asam (asam nitrat dan asam sulfat) dan dengan bantuan katalis pada suhu 45-100°C. Kelebihan dari proses ini adalah yield yang diperoleh cukup tinggi mencapai 90% dan konversi propilen sebesar 77,5%. Sementara kelemahan proses ini adalah rawan terjadi korosi pada peralatan karena penggunaan asam sulfat. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



(Kirk and Othmer, 1978)

1.7.5 Peleburan Selulosa dengan Alkali

Pada proses ini selulosa yang terkandung dalam bahan baku berserat dileburkan dengan NaOH dengan perbandingan 1 : 3 pada suhu 200oC. bahan baku yang digunakan pada proses ini yaitu bahan bangunan buangan yang mengandung selulosa, contohnya serbuk gergaji, tongkol jagung, dan sebagainya. Yield yang dihasilkan pada proses ini adalah 42% dan asam oksalat yang dihasilkan mempunyai kemurnian 99%.

Tabel 1.5 Perbedaan Keuntungan dan Kerugian pada Berbagai Proses Sintesa Asam Oksalat.

Metode	Keuntungan	Kerugian
--------	------------	----------

Sintesa sodium format	<ul style="list-style-type: none"> - Kemurnian Asam Oksalat 80% - Bahan Baku mudah ditemukan 	<ul style="list-style-type: none"> - Proses Produksi memakan waktu yang cukup lama -Menggunakan proses yang cukup sulit
Oksidasi Karbohidrat	<ul style="list-style-type: none"> - Dihasilkan Asam Oksalat dengan Yield yang cukup besar yaitu 65% - Dihasilkan kemurnian asam oksalat yang tinggi yaitu 99% - Bahan baku mudah didapat - Proses produksi yang singkat 	<ul style="list-style-type: none"> - Membutuhkan katalis V_2O_5 / H_2SO_4
Etilen Glikol	<ul style="list-style-type: none"> - Dihasilkan Asam Oksalat yang Tinggi yaitu 93% 	<ul style="list-style-type: none"> - Diperlukan katalis V_2O_5/Fe^{3+} - Menggunakan Bahan Baku (etilen glikol) yang mahal - Menggunakan proses produksi yang cukup sulit
Dialkyl Oksalat	<ul style="list-style-type: none"> - Bahan baku yang digunakan cukup murah 	<ul style="list-style-type: none"> - Menggunakan proses yang kompleks - Modal Investasi yang diperlukan besar
Sintesis Propilen	<ul style="list-style-type: none"> - Dihasilkan yield Asam Oksalat yang cukup besar yaitu 75% 	<ul style="list-style-type: none"> - Menggunakan proses yang cukup sulit

Dalam resume diatas, pemilihan proses produksi asam oksalat adalah dengan cara oksidasi karbohidrat .

Tabel 1.6 Perbandingan Keuntungan dan Kerugian penggunaan katalis V_2O_5 dan H_2SO_4

Katalis	Keuntungan	Kerugian
V_2O_5	<ul style="list-style-type: none">- Dapat menghasilkan produk samping asam nitrat yang dapat digunakan sebagai bahan penunjang- Waktu Reaksi lebih cepat 90- 120 menit- Proses produksi yang mudah	<ul style="list-style-type: none">- Harga katalis V_2O_5 mahal
H_2SO_4	<ul style="list-style-type: none">- Katalis mudah di dapat- Harga katalis murah	<ul style="list-style-type: none">-Waktu reaksi lebih lama sekitar 2-3 jam- Membutuhkan equipment tambahan untuk melakukan Penetralan pada produk

Dari hasil resume diatas proses pembuatan asam oksalat menggunakan oksidasi karbohidrat dengan asam nitrat dan katalis V_2O_5 .

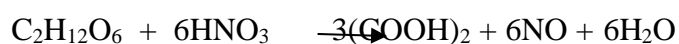
1.8 Diskripsi Proses

1.8.1 Tahap Persiapan Bahan Baku

Bahan baku berupa molases disimpan di dalam tangki penampung (T-02). Banyaknya jumlah tangki penampung adalah 1 tangki, dibuat untuk persediaan persiapan proses produksi. Molases disimpan pada tangki penyimpan pada suhu ruang. Diperlukan beberapa tahap sebelum molases memasuki tahap reaksi. Sebelumnya diperlukan tahap traetmen dengan metode filtrasi , molases dilewatkan pada filtrasi tujuannya untuk menghilangkan kotoran dari komponen laainnya . lalu dilewatkan oleh plate heat exchanger agar suhu molasses menjadi $60^{\circ}C$ agar dapat bereaksi secara efektif dengan asam nitrat dan vanadium dan dapat mengoksidasi dengan sempurna mnghasilkan asam oksalat cair.

1.8.2 Tahap Pembentukan Produk

Molases keluaran Plate heat exchanger akan direaksikan dalam Reaktor CSTR pada suhu operasi didalam reaktor CSTR 71°C, oleh karena itu semua bahan dilewatkan pada *Heat Exchanger* untuk menyederakan dengan kondisi operasi didalam reaktor. Di dalam reaktor utama terjadi reaksi antara molase dan asam nitrat dengan bantuan katalis vanadium peroksida, Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

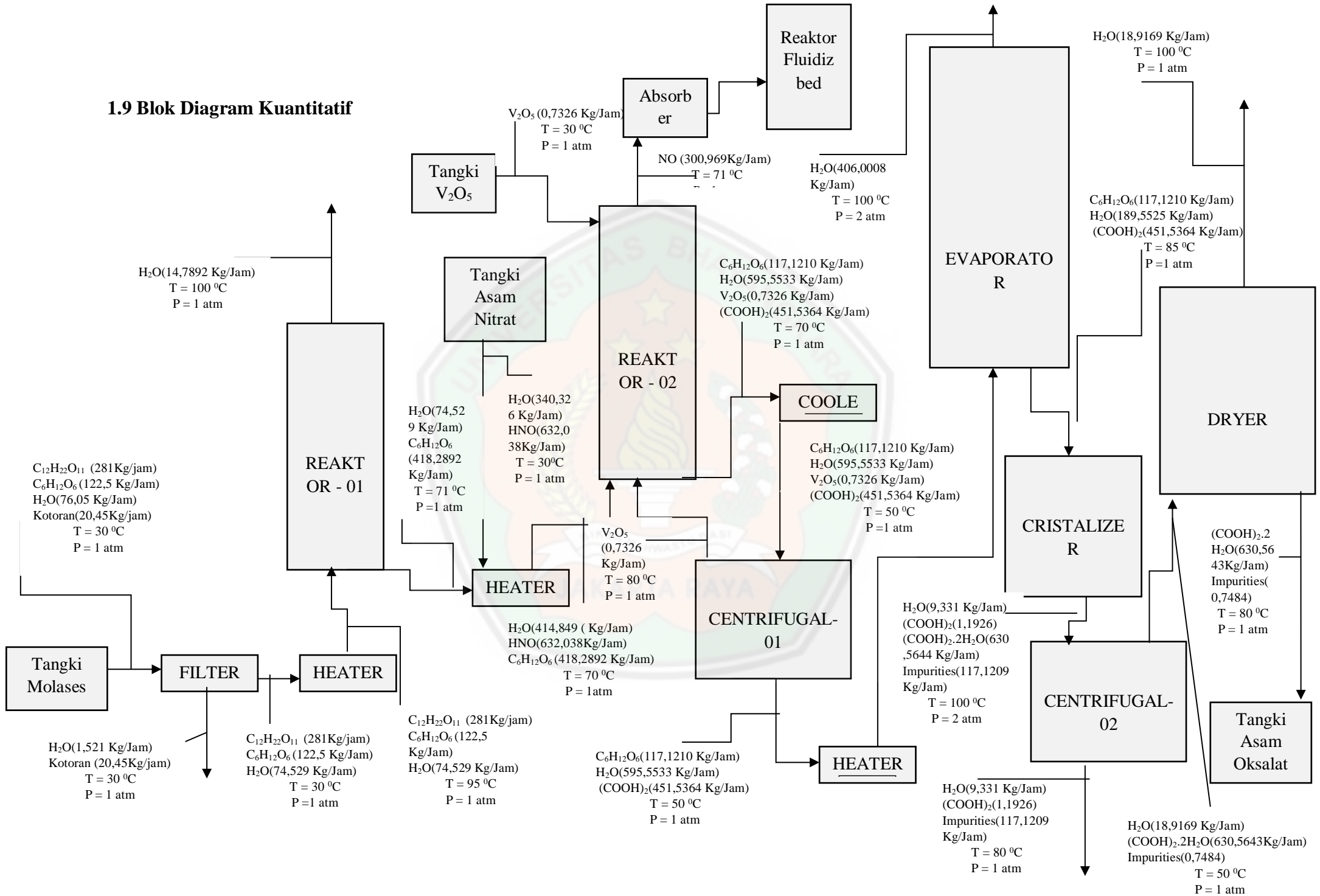


Selain bahan-bahan awal, katalis Vanadium peroksida juga direaksikan dalam reaktor CSTR. Hasil dari reaktor adalah Asam Oksalat cair dan gas NO sedangkan asam oksalat cair akan dipompa ke vacuum Evaporator(Vve-01) atau crystalizer setelah menjadi kristal akan dilanjutkan kedalam batch centrifugal (FF-01) untuk memisahkan Kristal dengan Mother liquor, sedangkan gas NO akan direaksikan dengan katalis Al_2O_3 di dalam fluidized bed yang akan menghasilkan HNO_3 kembali.

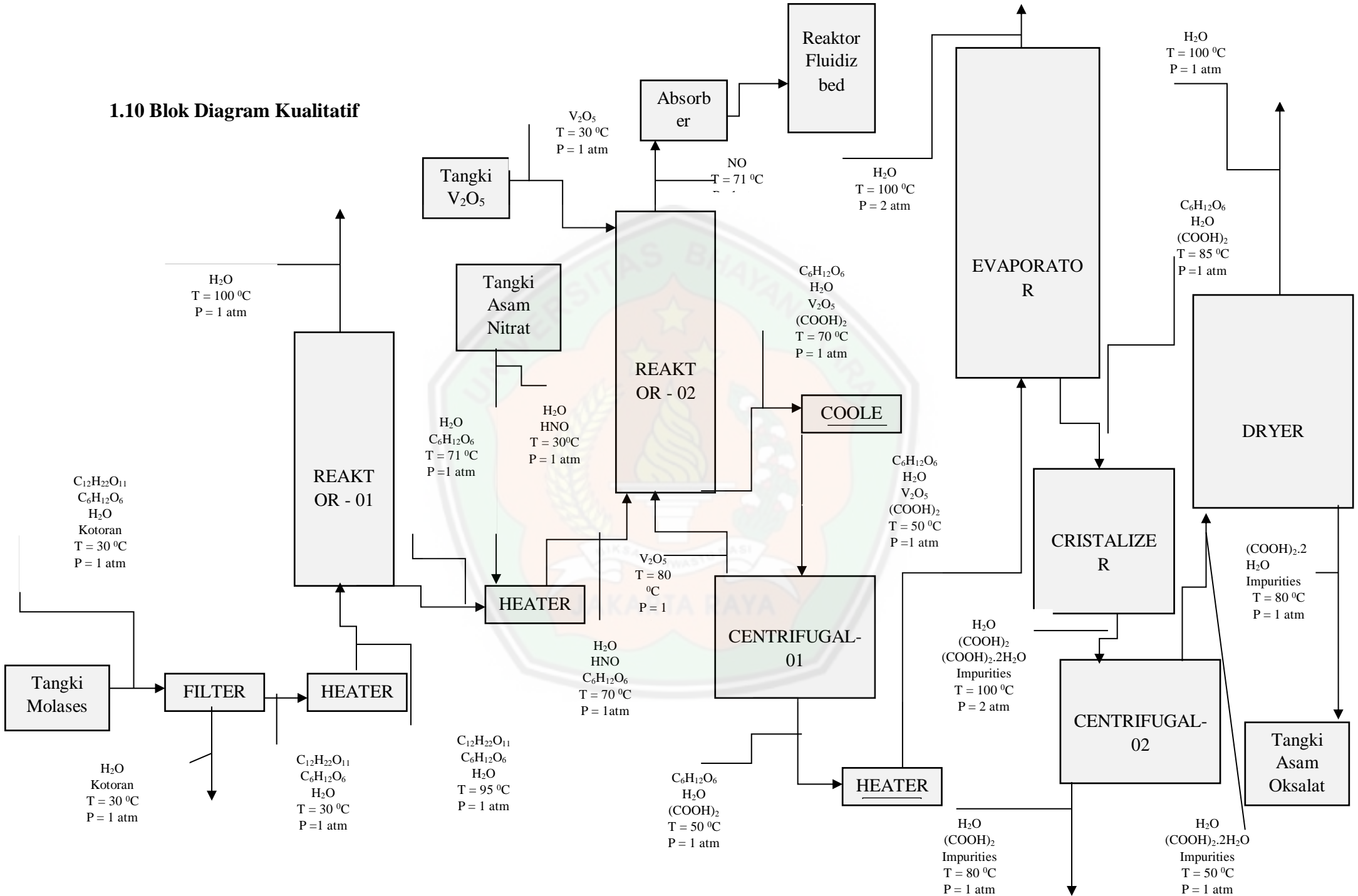
1.8.3 Tahap Pemurnian Produk

Produk dari reaktor CSTR berupa air, Monosakarida dan asam oksalat anhidrat. Diumpankan ke vacuum evaporator dengan kondisi operasi pada suhu 80 dan tekanan 0,5 atm. Yang kemudian keluar sebagai produk atas berupa uap air dan keluaran sebagai produk bawah berupa asam oksalat.

1.9 Blok Diagram Kuantitatif



1.10 Blok Diagram Kualitatif



4.8 Bahan Baku

4.8.1 Molases

Sifat fisika

Bentuk	: cair
Warna	: kuning kecoklatan
pH	: 5.5
Viskositas	: 34,07 Cp
Densitas	: 1,4 g/cc
Spesifik gravity	: 1,28646

Komposisi	: -	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	: 53,77%
		H ₂ O	: 10,95%
		Ca(OH) ₂	: 0,89%
- Abu	: 12 %		
- Impuritas	: 34,39%		
- Nitrogen	: 4,39 %		
- Fruktosa	: 10%		
- Glukosa	: 8 %		

(Krik and Othmer, 1995)

Sifat kimia

Molasses (tetes tebu) adalah *juice beat* atau bahan lain yang mengandung sukrosa penghambat kristalisasi yang terkumpul dalam sirup residua tau cairan induk pada ekstraksi sukrosa dari jus gula tebu. Komposisi molasses sangat bervariasi tergantung pada jenis tebu, sifat tanah, iklim, dan proses.

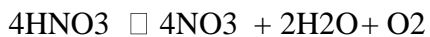
4.8.2 Asam Nitrat

Berat molekul	: 63,013 kg/kgmol
Bentuk	: cair
Rumus molekul	: HNO ₃
Kenampakan	: cair tidak berwarna
Kadar	: 65%
Spesifik gravity	: 1.0502
Titik didih	: 86 ^o C
Titik lebur/leleh	: -42 ^o C
Tekanan kritis	: 82 atm
Panas pembentukan (25 ^o C)	: -17,10 kJ/mol
Panas penguapan (25 ^o C)	: 39,04 kJ/mol
Entropy (25 ^o C)	: 155,60 J/(mol.K)
Energi bebas pembentukan	: -80,71 kJ/mol

(Krik and Othmer, 1995)

Sifat Kimia

- Asam nitrat tidak stabil terhadap panas dan cahaya matahari, dapat terurai seperti reaksi berikut :



Laruran asam nitrat pekat berwarna kuning pekat yang berasal dari NO₂ terlarut. Untuk mengurangi penguraian, maka asam nitrat disimpan dalam botol berwarna gelap.

- Didalam larutan pekatnya, asam nitrat mengalami ionisasi : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

- Asam nitrat dalam larutan asamnya merupakan asam kuat. Hal ini disebabkan karena atom N mengandung unsur positif yang besar, sehingga elektron OH tertarik kuat, akibatnya atom H menjadi mudah lepas.



- Asam nitrat mempunyai bilangan oksidasi nitrogen +5 yang bertindak sebagai oksidator kuat.

Reaksinya :



Mengoksidasi untuk semua senyawa yang mempunyai potensial kurang dari +0.93V sebagai contoh tembaga dan perak (+0,03337 V dan 0.799 V).

4.8.3 Bahan Pendukung

Vanadium Pentaoksida

A. Sifat Fisika

Rumus molekul	: V ₂ O ₅
Berat Molekul	: 1881,9 g/mol
Bentuk	: Serbuk, Tidak Berbau
Warna	: Kuning-Orange
Massa atom relatif	: 50,9415
Desitas	: 6,11g/m ³
Mp	: 1929 °C
Titik didih	: 1750 °C
Titik lebur	: 690°C
Specific gravity	: 3,357 (water=1)

B. Sifat Kimia

- Vanadium stabil pada temperature 250 °C
- Oksidasi signifikan terjadi di udara di atas 300 °C
- Lama waktu penyimpanan dapat mempengaruhi perubahan fisik vanadium.

(www.sciencelab.com)

4.8.4 Produk

Asam Oksalat Dihidrat

A. Sifat Fisika

Rumus molekul	: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
Berat molekul	: 126,07 kg/kmol
Kenampakan	: Kristal putih halus
Kadar	: 99%
Densitas	: 1,653 g/ml
Indek bias <i>relative</i> n^{20}	: 1,457
Panas pembakaran, ΔH_f (18°C)	: -1442 kJ/mol
Titik lebur	: 101-102°C

(Krik and Othmer, 1995)

B. Sifat Kimia

- Setelah pemanasan hingga 100 °C asam oksalat terurai menjadi karbon monoksida, karbon dioksida, dan air dengan asam format sebagai intermediat yang dapat dipisahkan
- Asam Oksalat mudah bereaksi dengan oksigen
- Asam Oksalat mudah diesterifikasi yang menghasilkan mono asam atau diester netral
- Asam Oksalat mudah diesterifikasi, dimana dua jenis, mono asam atau diester netral dapat dihasilkan.

