

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Pengembangan dan pembangunan di sektor industri merupakan salah satu upaya memperbaiki sistem perekonomian dunia. Upaya pembangunan struktur ekonomi yang kuat ditujukan pada industri maju dan disertai dengan sektor pertanian yang mendukung. Sedangkan Indonesia sendiri hingga kini masih sangat bergantung pada negara lain terutama pada kategori impor, baik impor bahan baku, produk kimia maupun produk lainnya daripada memproduksi sendiri untuk memenuhi kebutuhan di dalam negeri bahkan untuk ekspor. Dari banyaknya kebutuhan impor tersebut tentunya berdampak pada pengeluaran dari dalam negeri. Oleh karena itu perlu dilakukan upaya untuk memenuhi kebutuhan di dalam negeri serta mengurangi kebutuhan produk dari luar negeri (impor). Salah satu produk tersebut yaitu *asam oksalat*.

*Asam oksalat* memiliki rumus molekul  $C_2H_2O_4$  dengan nama sistematis *asam etanadioat*. *Asam oksalat* merupakan *asam dikarboksilat* sederhana yang biasa digambarkan dengan rumus  $HOOC-COOH$ . *Asam oksalat* pertama kali diidentifikasi berada pada garam potasium pada tahun 1769 oleh Wiegleb. Pada tahun 1824 Woehler mensintesis asam oksalat melalui proses *hidrolisis cianogen* (Ullmann's, 2005).

### 1.2 Maksud dan Tujuan

#### 1.2.1 Maksud

Maksud dari prarancangan pabrik *asam oksalat* ini adalah untuk memenuhi kebutuhan *asam oksalat* di Indonesia. Tidak adanya pabrik pembuatan *asam oksalat* yang menyebabkan kebutuhan *asam oksalat* di Indonesia tidak dapat terpenuhi, sedangkan produk *asam oksalat* banyak

digunakan sebagai bahan untuk industri produk-produk yang erat kaitannya dengan kehidupan sehari-hari seperti industri perlogaman dan tekstil.

### 1.2.2 Tujuan

Tujuan dari prarancangan pabrik *asam oksalat* ini adalah :

- Untuk meningkatkan produksi *asam oksalat* di Indonesia
- Agar kebutuhan akan *asam oksalat* dapat terpenuhi
- Mengurangi kebutuhan impor dalam negeri
- Untuk menerapkan disiplin ilmu teknik kimia dalam suatu prarancangan pabrik kimia.

## 1.3 Penentuan Kapasitas Produksi

### 1.3.1 Kebutuhan Produk

Kebutuhan *asam oksalat* yang masih belum dapat terpenuhi bukan hanya terjadi di Indonesia, melainkan di negara-negara asia lainnya seperti Jepang, Malaysia, Filipina dan Singapura.

Sementara itu data impor dan ekspor *asam oksalat* di Indonesia berdasarkan *United Nation Data* disajikan dalam tabel berikut.

**Tabel 1.1** Data Impor dan Ekspor *Asam Oksalat* di Indonesia pada Tahun 2012-2016

Tahun	Impor (kg)	Ekspor (kg)
2012	1.438.517	15.475
2013	1.469.626	-
2014	921.959	5.006
2015	1.543.604	
2016	1.661.930	1.463

(United Nations Data, 2018)

### 1.3.2 Perhitungan Kapasitas Produksi

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa impor *asam oksalat* sempat mengalami penurunan di tahun 2014, dan kembali meningkat di tahun sesudahnya. Data ekspor tidak begitu menunjukkan hal yang berarti. Persentase pertumbuhan ekspor dan impor *asam oksalat* dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$i = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

Keterangan :

- i : Pertumbuhan rata-rata pertahun
- T<sub>1</sub> : Tahun awal
- T<sub>2</sub> : Tahun akhir

**Tabel 1.2** Pertumbuhan Impor dan Ekspor *Asam Oksalat* di Indonesia Setiap Tahun

Tahun	Impor	Ekspor
2012 – 2013	0,0216257	-1
2013 – 2014	-0,372657	0
2014 – 2015	0,6742653	-1
2015 – 2016	0,0766557	0
Σ	39,988936	-200
<b>Kenaikan rata-rata</b>	<b>9,997234%</b>	<b>-50%</b>

Dari data tabel **1.3** diperoleh rata-rata kenaikan impor setiap tahunnya adalah 9,997234% dan rata-rata kenaikan ekspor adalah -50%. Maka diperkirakan 5 tahun kedepan (2021) Indonesia masih mengimpor

*asam oksalat*. Perkiraan impor dan ekspor *asam oksalat* dapat dihitung dengan persamaan :

$$m_1 = P (1 + i)^n$$

Keterangan :

$m_1$  : Nilai impor tahun pabrik didirikan

$P$  : Data besarnya impor pada tahun terakhir perhitungan

$i$  : Rata-rata kenaikan impor setiap tahun

Sehingga diperoleh nilai impor *asam oksalat* di Indonesia pada tahun 2021 adalah 2.432.987 kg/tahun dan ekspor *asam oksalat* di Indonesia pada tahun 2021 adalah 91,4375 kg/tahun.

Dari hasil tersebut, ekspor *asam oksalat* hanya berkisar 0,0037% dari impor. Kesimpulan yang didapat, kebutuhan *asam oksalat* di Indonesia untuk 5 tahun kedepan masih belum bisa terpenuhi. Berdasarkan data tersebut di atas, maka dapat ditentukan kapasitas produksi *asam oksalat*. Peluang kapasitas pabrik *asam oksalat* pada tahun 2021 dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut :

$$m_1 + m_2 + m_3 = m_4 + m_5$$

Keterangan :

$m_1$  : Nilai impor tahun pabrik didirikan

$m_2$  : Produksi pabrik dalam negeri

$m_3$  : Kapasitas pabrik yang akan didirikan

$m_4$  : Nilai ekspor tahun pabrik akan didirikan

$m_5$  : Nilai konsumsi tahun pabrik didirikan

(Kusnarjo, 2010)

$$m_1 + m_2 + m_3 = m_4 + m_5$$

$$0 + 0 + m_3 = 91,4375 + 2.432.987$$

$$m_3 = 2.433.078,42 \text{ kg/tahun}$$

$$m_3 = 2.433,078 \text{ ton/tahun}$$

Berdasarkan perhitungan peluang kapasitas produksi pabrik *asam oksalat* adalah 2.433,078 ton/tahun. Tetapi mengingat kebutuhan asam oksalat yang terus meningkat setiap tahunnya dan akan direncanakan ekspor ke beberapa negara, maka kapasitas produksi diakumulasikan sebesar 20.000 ton/tahun. Adapun negara yang akan menjadi tujuan ekspor sebagaimana ditunjukkan oleh tabel berikut :

**Tabel 1.3** Daftar Rencana Ekspor *Asam Oksalat* dalam Satuan Ton/Tahun

<b>Negara</b>	<b>Kapasitas (Ton/Tahun)</b>
<b>Chile</b>	1608.9995
<b>Japan</b>	2132.9644
<b>Malaysia</b>	1936.3695
<b>Philippines</b>	1815.1115
<b>Korea</b>	1709.6991
<b>Singapore</b>	1619.2695
<b>Thailand</b>	1912.0259
<b>Australia</b>	2142.3891
<b>New Zealand</b>	1623.1718

Data tersebut diperoleh berdasarkan perhitungan peluang kapasitas dengan data impor *asam oksalat* yang dipakai yaitu *Oxalic Acid* : *UN Data 2018*

#### 1.4 Penentuan Lokasi Pabrik

Lokasi geografis suatu pabrik dapat memiliki pengaruh yang kuat terhadap keberhasilan suatu usaha industri. Banyak faktor yang harus dipertimbangkan dalam mendirikan suatu pabrik. Terutama strategi dalam biaya produksi minimum

serta distribusi besar yang menjadi target keberhasilan industri. Adapun faktor-faktor yang harus diperhatikan, diantaranya :

#### **1.4.1 Ketersediaan Bahan Baku**

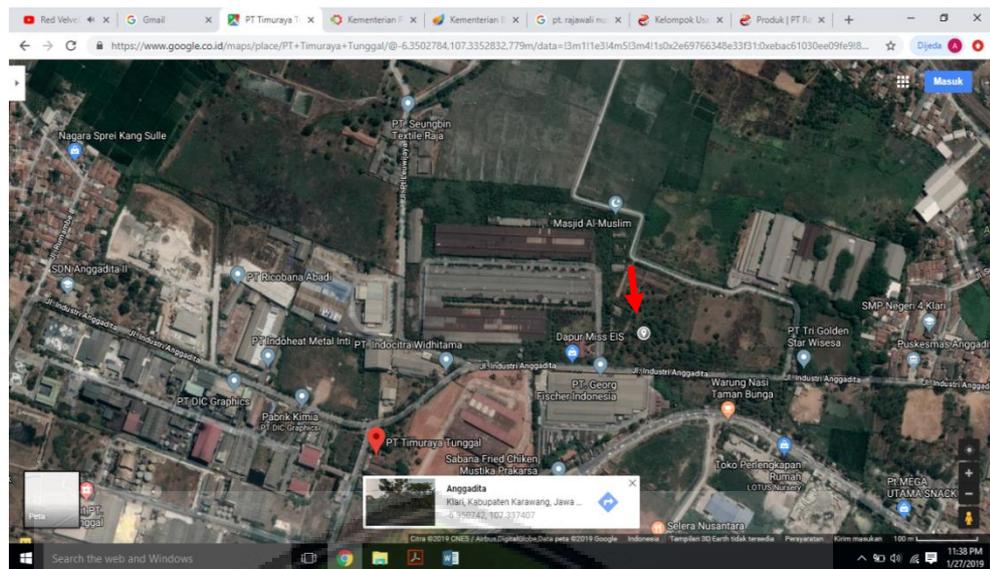
Ketersediaan bahan baku merupakan hal yang harus diperhatikan dalam mendirikan sebuah pabrik. Mengingat bahan baku adalah material jangka panjang, yang dituntut untuk selalu dapat memenuhi kebutuhan produksi. Ketiadaan bahan baku akan mempengaruhi produksi, yang menyebabkan produksi pabrik akan terhenti dan berdampak pada distribusi produk. Bahan utama yang digunakan dalam pembuatan asam oksalat ini yaitu *molase* dan *asam nitrat*. *Molase* diperoleh dari PT Rajawali Nusantara Indonesia, yang memiliki empat anak perusahaan yang tersebar di beberapa kota di Indonesia. Sedangkan *asam nitrat* diperoleh dari PT Multi Nitrotama Kimia yang berlokasi di Kawasan Industri Kujang Cikampek. Jl. Jend. A. Yani, Dawunan, Cikampek Jawa Barat.

#### **1.4.2 Sarana Transportasi**

Sarana transportasi merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi kelancaran operasi suatu pabrik. Proses perolehan bahan baku dan pendistribusian produk dapat dilakukan dalam berbagai media, tetapi kemudahan dalam hal transportasi tetap perlu untuk diperhatikan, terutama dengan jenis transportasi yang akan digunakan serta jarak antara pabrik yang didirikan dengan sumber bahan baku. Berdasarkan kebutuhan bahan baku yang masih berada pada satu pulau dengan pabrik *asam oksalat* yang akan didirikan, maka mode transportasi yang digunakan adalah transportasi darat dengan melalui jalan tol yang tersedia

#### **1.4.3 Pemilihan Lokasi Pabrik**

Berdasarkan hasil dari pertimbangan yang telah dilakukan, maka pabrik asam oksalat ini akan didirikan di desa Anggadita, Klari, Karawang, Jawa Barat.



**Gambar 1.1** Lokasi pabrik pembuatan *Asam oksalat*

#### 1.4.4 Utilitas

Suatu proses produksi tidak hanya mengarah kepada bahan baku utama dimana untuk dapat menghasilkan produk dalam suatu proses industri membutuhkan faktor lain sebagai penunjang seperti ketersediaan air dan sumber energi listrik.

Perusahaan yang akan didirikan di desa Anggadita, Klari ini dapat memperoleh suply energi dari PLN Klari yaitu PT PLN GI Maligi, dan air diperoleh dari sumber air yang berada di sekitar lokasi pendirian pabrik.

Selain itu, pemilihan lokasi ini didasarkan pada proses distribusi gas NO yang merupakan produk samping dari proses pembuatan *asam oksalat*. Yang kemudian akan dialirkan ke PT Timoraya Tunggal yang terletak di desa Anggadita, Klari, Karawang, Jawa Barat.

#### 1.4.5 Sumber Daya Manusia

Pendirian pabrik *asam oksalat* yang direncanakan akan didirikan desa Anggadita, Klari, Karawang, Jawa Barat ini sudah melalui berbagai

pertimbangan terutama dari tersedianya sumber tenaga kerja. Tenaga kerja pabrik asam oksalat ini terdiri dari berbagai golongan dan juga dari berbagai tempat terutama masyarakat sekitar.



**Tabel 1.4** Perbandingan Lokasi Rencana Pendirian Pabrik

No.	Lokasi	Karawang	Malang	Lampung
1.	Sumber bahan baku	Molase diperoleh dari PT. Rajawali Nusantara Indonesia Unit Jawa Barat. Asam Nitrat diperoleh dari PT Multi Nitrotama Kimia, Cikampek, Karawang, Jawa Barat (Poin 20)	Molase diperoleh dari PT. PG. Rajawali I Unit Kregbet Malang, Asam Nitrat diperoleh dari PT Multi Nitrotama Kimia, Cikampek, Karawang, Jawa Barat (Poin 15)	Molase diperoleh dari PT. Gunung Madu Plantation, Asam Nitrat diperoleh dari PT Multi Nitrotama Kimia, Cikampek, Karawang, Jawa Barat (Poin 10)
2.	Pemasaran Produk	Produk asam oksalat akan didistribusikan terutama di Jawa Barat dan Jakarta. Selain itu, akan diekspor ke beberapa negara lain melalui pelabuhan Tanjung Priok (Poin 20)	Produk asam oksalat akan didistribusikan terutama di Jawa Barat dan Jakarta. Selain itu, akan diekspor ke beberapa negara lain melalui pelabuhan Tanjung Perak (Poin 10)	Produk asam oksalat akan didistribusikan terutama di Jawa Barat dan Jakarta. Selain itu, akan diekspor ke beberapa negara lain melalui pelabuhan Panjang (Poin 10)

3.	Sumber Daya Manusia	2.250.120 (Poin 15)	851.298 (Poin 5)	979,287 (Poin 10)
4.	Transportasi	Jarak Cikampek dan pelabuhan Tanjung Priok 93,0 km (2 jam 10 menit) melalui Jl. Raya Pantura / Jl. Tol Jakarta – Cikampek (Poin 10)	Jarak Malang ke pelabuhan Tanjung Perak 99,1 km (1 jam 48 menit). Melalui Jl. Tol Surabaya-Gempol. (Poin 10)	Jarak kota Bandar Lampung ke pelabuhan Panjang 12,6 km (27 menit). Melalui Jl. Gatot Subroto dan Jl. Yos Sudarso. (Poin 15)
5.	Utilitas	Sumber air didapat dari sumber air sekitar. Energi listrik disupply dari PT PLN. GI Maligi (Poin 5)	Sumber air didapat dari sumber air sekitar. Energi listrik disupply dari PLN Kreet. (Poin 5)	Sumber air didapat dari sumber air sekitar. Energi listrik disupply dari PLN. (Poin 5)
<b>Total</b>		<b>70</b>	<b>45</b>	<b>50</b>

## 1.5 Tinjauan Pustaka

### 1.5.1 Bahan baku

#### a. Molase

*Molase* merupakan produk samping dari proses pembuatan gula pasir, yang terbentuk dari jus tebu yang tidak dapat mengkristal. *Molase* dibedakan menjadi 3 jenis, yaitu *molase* kelas 1, *molase* kelas 2, dan *black strap*. Yang menjadi pembeda antara jenis-jenis *molase* tersebut yaitu pada warna. *Molase* kelas 1 berwarna bening diperoleh dari proses kristalisasi pertama, *molase* kelas 2 diperoleh dari proses kristalisasi kedua, *molase* jenis ini berwarna kecoklatan sehingga sering disebut "*dark*". Terakhir *molase* jenis *black strap*, *molase* ini diperoleh dari proses kristalisasi terakhir, sesuai dengan namanya *molase* jenis *black strap* ini berwarna agak hitam. (Nursinta Tarigan, 2009)

Ada beberapa komponen yang terkandung di dalam *molase*, berikut komponen tersebut yang disediakan dalam bentuk tabel.

**Tabel 1.5** Komponen Terkandung di Dalam *Molase*

Komponen	Presentase (%)
Glukosa	26,7
Sukrosa	49,62
Air	17,89
Abu	5,79

( *PT. Rajawali Nusantara Indonesia* )

#### b. Asam Nitrat

*Asam Nitrat* yang juga dikenal sebagai *aqua fortis*, *asam azotis*, *hidrogen nitrat* atau *nitril hidroksida* ini memiliki rumus molekul  $\text{HNO}_3$ . *Asam nitrat* merupakan bahan penting bagi industri, sehingga banyak digunakan sebagai bahan baku produksi

(misalnya, obat-obatan, pewarna, serat sintetis, insektisida, dan fungisida), tetapi sebagian besar digunakan terutama dalam produksi *amonium nitrat* untuk industri pupuk. Produksi *asam nitrat* semakin meningkat pada tahun 1990an, sebagian besar permintaan berasal dari produksi *poliuretan*, serat, dan bahan peledak berbasis *ammonium nitrat*. Selain itu *asam nitrat* juga digunakan dalam pembuatan nitrat logam, *nitroselulosa*, dan *nitrochlorobenzene*, perawatan logam (misalnya, pengawetan baja tahan karat dan etsa logam), sebagai *propelan* roket, dan untuk pemrosesan bahan bakar nuklir (Kirk Othmer, 2007).

### 1.5.2 Katalis (Vanadium Pentaoksida)

*Vanadium* pertama kali ditemukan di dalam biji timah oleh Manuel Del Rio. *Vanadium* pertama kali diproduksi yaitu dalam bentuk bubuk oleh Roscoe pada tahun 1867-1869. *Vanadium* pertama kali digunakan di Inggris pada tahun 1903. Kelebihan *vanadium* telah dirasakan sehingga pada tahun 1905, Henry Ford mempromosikan kegunaan *vanadium* bagi mobil konstruksi miliknya. Saat ini, *vanadium* sangat penting sebagai komponen paduan baja dan titanium, serta juga digunakan sebagai katalis untuk reaksi kimia. (Ullmann's, 2005)

### 1.5.3 Produk

#### a. Asam Oksalat

*Asam oksalat* memiliki rumus molekul  $C_2H_2O_4$  dengan berat molekul 90,04 ini merupakan golongan *asam dikarboksilat* paling sederhana. *Asam oksalat* atau biasa juga disebut *asam etanadioat* ini bersifat larut dalam air dan bertindak sebagai asam kuat. Secara komersial *asam oksalat* berbentuk padat dihidrat dengan rumus molekul  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  yang memiliki berat molekul 126,07. Produk

komersial *asam oksalat* dikemas dalam kantong berlapis *polietilena* atau kontainer fleksibel.

## **b. Kegunaan Asam Oksalat**

### ☼ *Metal Treatment*

Dalam industri logam, *asam oksalat* digunakan sebagai bahan penghilang kotoran-kotoran yang menempel pada permukaan logam yang akan dicat. Tujuannya yaitu agar cat yang diaplikasikan ke permukaan logam tidak terhalang oleh kotoran sehingga hasil pengecatan sempurna dan tahan lama.

### ☼ *Oxalate Coating*

Pelapisan pada logam merupakan suatu keharusan, pelapisan logam dengan menggunakan *asam oksalat* sudah dilakukan secara umum. *Asam oksalat* dapat digunakan untuk melapisi *stainless steel, nickel alloy, titanium, dan kromium*. Hal tersebut dilakukan untuk mencegah terjadinya korosi pada logam.

### ☼ *Anodizing*

Pelapisan *asam oksalat* menghasilkan tebal lebih dari 60  $\mu\text{m}$  tanpa menggunakan teknik khusus. Pelapisan dengan menggunakan *asam oksalat* bersifat keras, *abrasi*, tahan terhadap korosi, dan warnanya cukup bagus sehingga tidak memerlukan pewarna tambahan. Kekurangan dari aplikasi pelapis logam menggunakan proses *asam oksalat* ini membutuhkan biaya yang lebih mahal dibandingkan dengan proses asam sulfat.

### ☼ *Metal Clining*

*Asam oksalat* merupakan senyawa pembersih dan digunakan pada automotif radiator, boiler, railroad cars. Dan kontaminan radioaktif untuk plant reaktor pada proses pembakaran. Pembersihan logam besi dan non besi dengan menggunakan *asam oksalat* akan menghasilkan kontrol pH sebagai indikator.

Karena sifat keasamannya, *asam oksalat* banyak diaplikasikan oleh industri-industri.

☼ *Textile*

*Asam oksalat* juga dapat digunakan pada industri textile, terutama sebagai pembersih tenun dan zat warna. Sebagai zat asam, asam oksalat dapat menetralkan alkali dan melarutkan besi pada pewarnaan tenun di dalam proses pencucian. Tidak hanya itu, asam oksalat dapat digunakan untuk membunuh bakteri pada kain.

☼ *Dyeing*

*Asam oksalat* dan garamnya dapat digunakan untuk pewarnaan wool. *Asam oksalat* sebagai agen pengatur zat kromium florida. Zat terdiri dari 4% kromium florida dan 2% asam oksalat. Wol di-didihkan dalam waktu satu jam. Kromium oksida pada wol diangkat dari pewarnaan. *Amonium oksalat* dapat digunakan sebagai pencetak *virgorous* pada wol, dan terdiri dari zat kimia lain. (Kirk R.E. Othmer D.F., 1945)

#### 1.5.4 Kinetika Reaksi

1. Menentukan waktu tinggal di reaktor

Diketahui dari U.S. Patent 3,536754 bahwa di dalam reaktor membutuhkan waktu tinggal sekitar satu jam untuk membentuk asam oksalat

2. Menentukan Konstanta Laju Reaksi

$$C_{A_0} + C_A = e^{-k.t}$$

Keterangan :

k : konstanta laju reaksi (  $m^3/kmol.jam$  )

$C_{A_0}$  : konsentrasi  $C_6H_{12}O_6$  mula- mula, ( $kmol/m^3$ )

CA : konsentrasi  $C_6H_{12}O_6$  sisa, ( $kmol/m^3$ )

$$CA_0 = \frac{7,2053 \text{ kmol}}{12,2954 \text{ m}^3} = 0,5860 \text{ kmol/ m}^3$$

$$CA = \frac{1,0087 \text{ kmol}}{12,2954 \text{ m}^3} = 0,0820 \text{ kmol/ m}^3$$

$$0,5860 + 0,0820 = e^{-k \cdot 1}$$

$$0,668 = -k \ln e$$

$$\ln 0,668 = -k \cdot 1$$

$$-0,40338 = -k \cdot 1$$

$$k = -0,4034$$

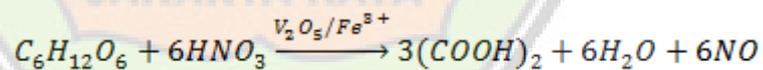
$$k = 0,4034 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{jam}$$

### 1.5.5 Tinjauan Termodinamika

Tinjauan secara termodinamika ditujukan untuk mengetahui sifat reaksi (endotermis /eksotermis) dan arah reaksi (*reversible/irreversible*).

Penentuan panas reaksi berjalan secara eksotermis atau endotermis dapat diketahui dengan perhitungan panas pembentukan standar ( $\Delta H_f^\circ$ ).

Reaksi pembuatan asam oksalat yang terjadi, sebagai berikut :



Kondisi reaksi dijaga pada temperatur 71°C dan tekanan 1 atm bila ditinjau dari data  $\Delta G$  dan  $\Delta H$  untuk reaksi yang terjadi .

Berikut ini disajikan tabel harga  $\Delta H_f^\circ$  dan  $\Delta G_f^\circ$  masing-masing komponen:

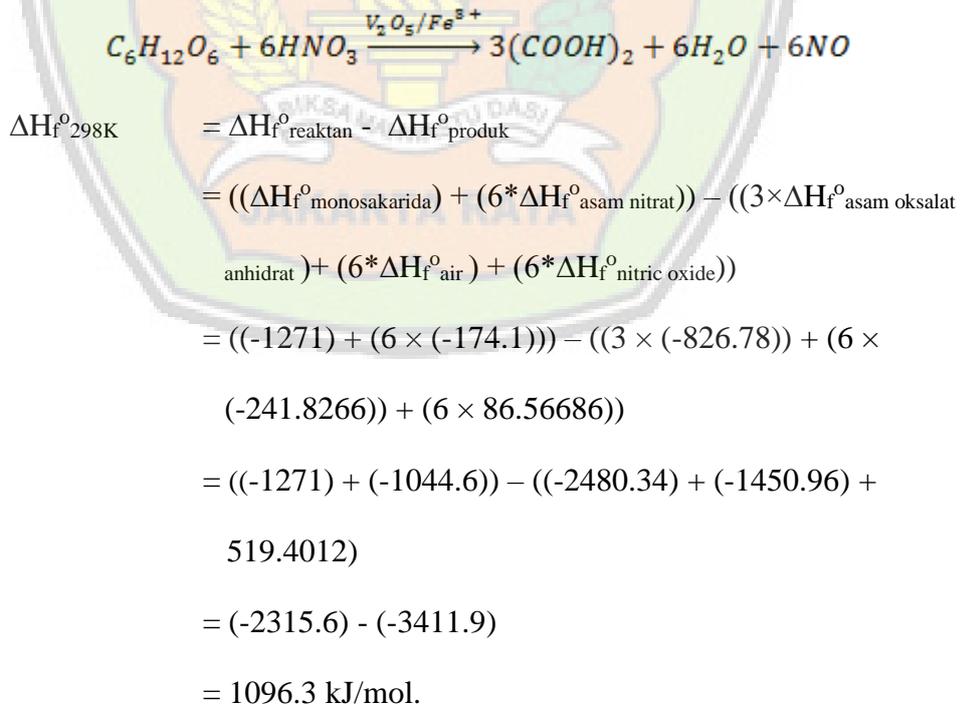
**Tabel 1.6** Harga  $\Delta H_f^\circ$  Masing-masing Komponen

Komponen	$\Delta H_f^\circ$ kJ/mol	$\Delta H_f^\circ$ kkal/mol	Sumber
$C_6H_{12}O_6$	-1271	-303,776626	Ponomarev,1960

HNO <sub>3</sub>	-174,1	-41,6109446	Kirk Othmer
(COOH) <sub>2</sub>	-826,78	-197,605381	Ullman's
H <sub>2</sub> O	-241,826565	-57,798	Perry's
NO	86,56686443	20,69	Perry's

**Tabel 1.7** Harga  $\Delta G_f^\circ$  Masing-masing Komponen

Komponen	$\Delta G_f^\circ$ kJ/mol	$\Delta G_f^\circ$ kkal/mol	Sumber
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-793,74	-189,708622	chemeo.com
HNO <sub>3</sub>	-80,71	-19,2901743	Kirk Othmer
(COOH) <sub>2</sub>	-697,91	-166,804677	Ullman's
H <sub>2</sub> O	-285,829644	-68,315	Perry's
NO	88,99483695	21,2703	Perry's



a) Panas Reaksi Standar ( $\Delta H_r^\circ$ )

$$\begin{aligned}
\Delta H_f^{\circ} 298K &= \Delta H_f^{\circ} \text{ produk} - \Delta H_f^{\circ} \text{ reaktan} \\
&= ((3 \times \Delta H_f^{\circ} \text{ asam oksalat anhidrat}) + (6 * \Delta H_f^{\circ} \text{ air}) + (6 * \Delta H_f^{\circ} \text{ nitric oxide}) \\
&\quad - ((\Delta H_f^{\circ} \text{ monosakarida}) + (6 * \Delta H_f^{\circ} \text{ asam nitrat})) \\
&= ((3 \times -826.78) + (6 \times -241.8266) + (6 \times 86.56686)) - \\
&\quad ((-1271) + (6 \times -174.1)) \\
&= ((-2480.34) + (-1450.96) + 519.4012) - ((-1271) + \\
&\quad (-1044.6)) \\
&= (-3411.9) - (-2315.6) \\
&= -1096.3 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

Dapat diambil kesimpulan bahwa entalpi pembentukannya mempunyai harga negatif yang berarti reaksi bersifat eksotermis

b) Konstanta kesetimbangan (K) pada keadaan standar

Nilai konstanta kesetimbangan reaksi (K) yang diperoleh kecil maka diperlukan katalis agar reaksi bergeser ke kanan dan memperkecil energi aktivasi

$$\Delta G_f^{\circ} = - RT \ln K$$

Dimana :

$$\Delta G_f^{\circ} = \text{Energi Gibbs pada keadaan standar (T=298 K, P= 1atm), j/mol}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \text{Panas reaksi J/mol}$$

K = Konstanta keseimbangan

T = Suhu standar = 298 K

R = Tetapan gas ideal = 8,314 J/mol.K

Sehingga  $\Delta G_f^{\circ}$  dari reaksi tersebut adalah :

$$\begin{aligned}
\Delta G_f^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ} \text{ produk} - \Delta G_f^{\circ} \text{ reaktan} \\
&= ((3 \times \Delta G_f^{\circ} \text{ asam oksalat anhidrat}) + (6 * \Delta G_f^{\circ} \text{ air}) + (6 * \Delta G_f^{\circ} \text{ nitric oxide}) \\
&\quad - ((\Delta G_f^{\circ} \text{ monosakarida}) + (6 * \Delta G_f^{\circ} \text{ asam nitrat}))
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= ((3 \times -697.91) + (6 \times -285.8296) + (6 \times 88.99484)) - \\
&\quad ((-793.74) + (6 \times -80.71)) \\
&= ((-2093.73) + (-1714.98) + 533.969) + ((-793.74) + \\
&\quad (-484.26)) \\
&= (-3274.74) + (-1278) \\
&= -1996.74 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G_{r^0}}{RT} = -\frac{-1996,74 \text{ kJ/mol}}{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}} \cdot 298\text{K}} = \frac{-1996,74}{-2477,572} = 0,8059$$

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

Nilai konstanta kesetimbangan reaksi (K) yang diperoleh kecil maka diperlukan katalis agar reaksi bergeser ke kanan dan memperkecil energi aktivasi

c) Konstanta kesetimbangan (K) pada  $T = 80^\circ\text{C} = 353\text{K}$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H_{r^0}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Dimana :

$K_1$  = konstanta kesetimbangan pada 298 K

$K$  = konstanta kesetimbangan pada suhu operasi

$T_2$  = suhu standar ( $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ )

$T_1$  = suhu operasi ( $80 = 353 \text{ K}$ )

$R$  = tetapan gas ideal =  $8,314 \text{ J/mol.K}$

$\Delta H_r^0$  = panas reaksi standar pada 298 K

$$\ln \frac{K_2}{2,2388} = \frac{-1096,3 \text{ j/mol}}{8,314 \frac{\text{j}}{\text{mol}} \cdot \text{K}} \left( \frac{1}{353\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{2,2388} = -0,0689$$

$$\frac{K_2}{2,2388} = e^{-0,0689}$$

$$K_2 = 2,0896$$

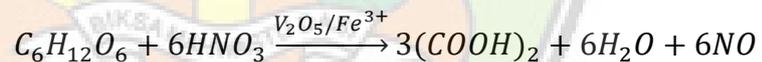
### 1.5.6 Pemilihan Proses

Ada beberapa proses yang telah dilakukan dalam pembuatan asam oksalat, diantaranya sebagai berikut :

a. Oksidasi Karbohidrat

Asam oksalat diproduksi dengan cara mengoksidasi karbohidrat dengan menggunakan asam nitrat. Biasanya bahan baku yang digunakan dalam proses ini yaitu gula, glukosa, fruktosa, tepung jagung, tepung gandum, pati, tepung kentang, tongkol jagung, tapioka dan molasse. Tergantung pada ketersediaan, ekonomi, serta optimalisasi proses reaksi. Misalnya untuk bahan baku molasse atau limbah pertanian lainnya harus melalui tahap preparasi (*pemurnian*) lebih lanjut, karena molasse sebagai residu produksi dari pemurnian gula memiliki banyak senyawa yang mengandung nitrogen yang sebagian besar harus dihilangkan selama akan memasuki proses oksidasi menggunakan asam nitrat. Dan jika bahan baku berupa pati maka harus dihidrolisis menjadi glukosa. Oksidasi terjadi sesuai dengan persamaan berikut :

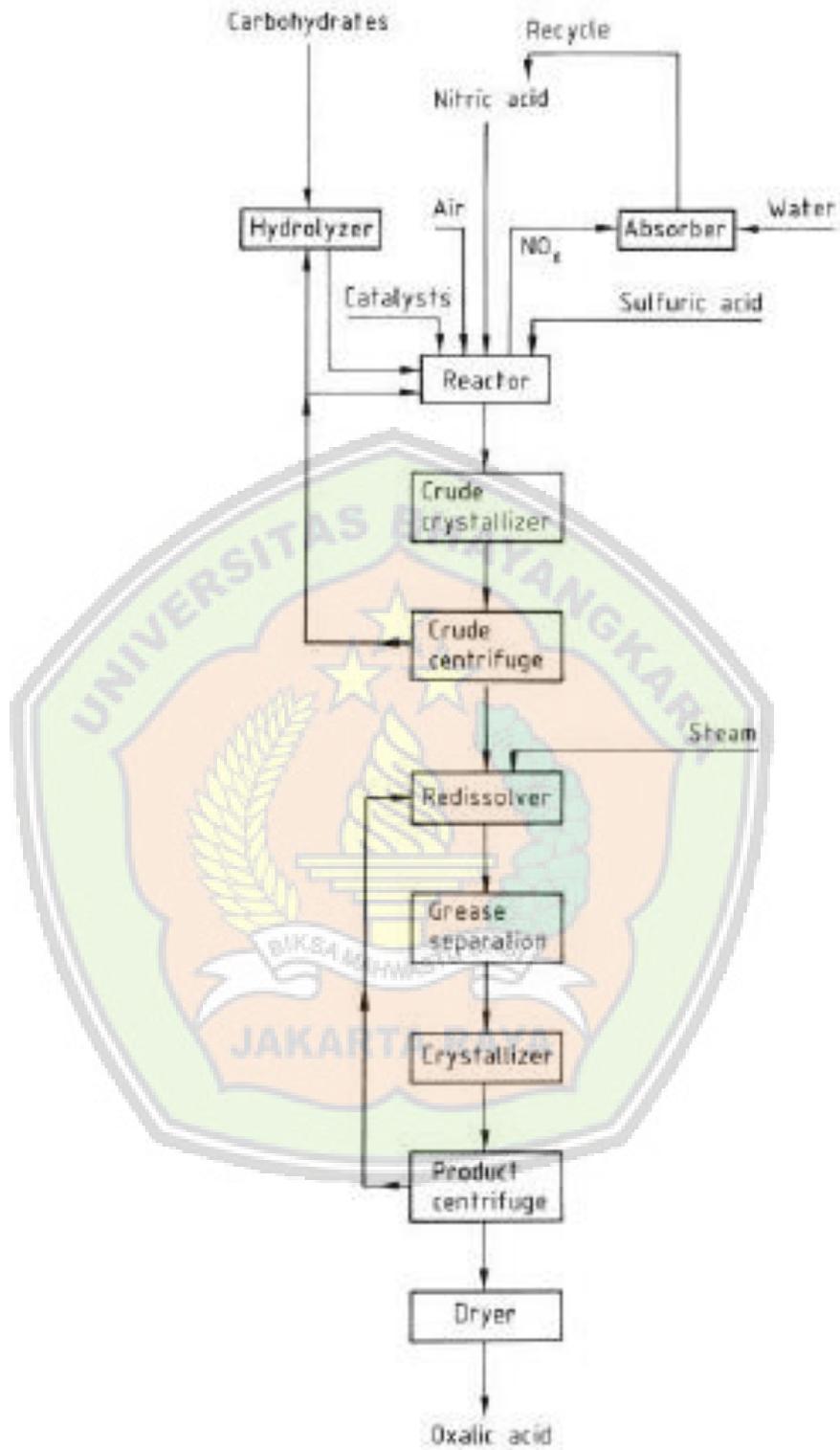
Reaksi:



(Ullmann's,2005)

Proses yang menggunakan oksidasi karbohidrat ini dinamakan Proses Allied (Gambar 1.1). Pati mula-mula dihidrolisis dengan asam sulfat menjadi monosakarida. Konsentrasi larutan glukosa yang diperoleh dari hidrolisis pati kira-kira 50-60 wt%. Larutan pati hasil hidrolisis kemudian ditempatkan di dalam reaktor bersama dengan asam sulfat 50 wt%, vanadium pentaoksida (0,001-0,05 wt%) dan besi (III) sulfat (0,39-0,8 wt%). Persentase tersebut dihitung berdasarkan massa total campuran.. Penambahan asam sulfat diperlukan karena untuk menghindari terjadinya oksidasi

asam oksalat menjadi karbondioksida. Asam nitrat juga (65 wt%) ditambahkan perlahan ke dalam reaktor. Temperatur didalam reaktor diatur berkisar antara 70° C dan reaksi berlangsung secara eksotermis. Udara ditiup secara bersamaan ke dalam reaktor untuk menghilangkan NO dan oksida nitrogen lainnya. Nitrogen oksida yang dikeluarkan dikumpulkan dalam sistem absorpsi dan kemudian direcycle kembali. Setelah itu, asam oksalat dari reaktor melewati proses pengkristalan dan pemisahan dengan cara sentrifugasi menghasilkan kristal asam oksalat mentah. Kemudian kristal asam oksalat mentah dilarutkan menggunakan air panas dan dipisahkan mother liquornya. Pengkristalan dilakukan lagi yang kedua kalinya supaya makin terbentuk kristal asam oksalat. Setelah di kristalisasi, barulah asam oksalat dikeringkan dan asam oksalat dihidrat diperoleh dengan kemurnian 99%. Kontrol yang tepat dari reaksi merupakan parameter sangat penting untuk yield yang baik. Untuk bahan baku berkualitas baik 65% yield dapat diperoleh 35% yang terbentuk merupakan pembentukan CO<sub>2</sub> . Proses ini masih digunakan di Spanyol, Brasil, China, Taiwan, Korea, dan India. (Ullmann's, 2005 ).

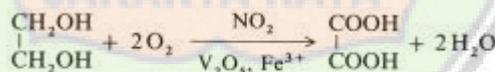


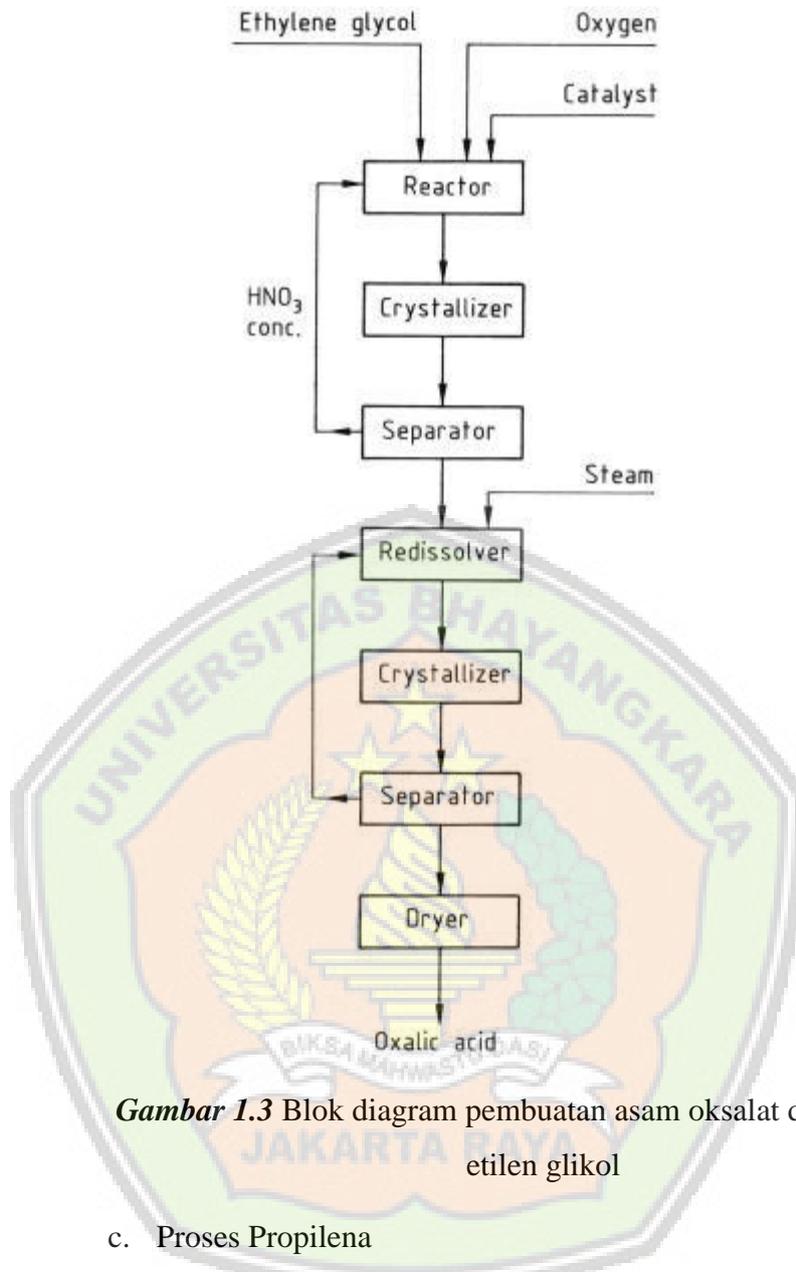
**Gambar 1.2** Flowsheet pembuatan asam oksalat dengan cara oksidasi karbohidrat.

## b. Proses Ethylene Glicol

Oksidasi etilen glikol dengan asam nitrat adalah proses satu langkah. Diagram alir ditunjukkan pada **Gambar 1.2**. Campuran oksidasi dari 30 - 40% asam sulfat dan 20 - 25% asam nitrat digunakan. Oksidasi dilakukan dengan adanya garam vanadium pentoksida dan besi (III), pada suhu 50 - 70°C dan tekanan atmosfer. Hanya CO<sub>2</sub> yang terbentuk sebagai produk sampingan. Proses asli ini telah diperbaiki oleh Mitsubishi Gas Company di Jepang. Proses yang telah dikembangkan beroperasi pada sekitar 10 bar dalam reaktor tekanan, yang mana konsentrasi asam nitrat kurang lebih 60%, asam sulfat pada suhu 80°C, dan pada tekanan dengan oksigen pada 3 - 10 bar. Etilen glikol kemudian terus dipompa masuk dengan suhu dan tekanan dipertahankan serta dengan penambahan oksigen.

Reaksi eksotermik harus dipertahankan pada suhu 50 - 70°C dengan pendinginan yang efektif. Hasil asam oksalat, berdasarkan etilena glikol, adalah 90 - 94% dari nilai teoritis. Asam nitrat dapat digunakan kembali. Ini menunjukkan nitrogen oksida dan asam nitrat hanya bertindak sebagai katalis dan oksidasi yang sebenarnya telah dipengaruhi oleh oksigen. Persamaan keseluruhan ideal untuk reaksi ini adalah:





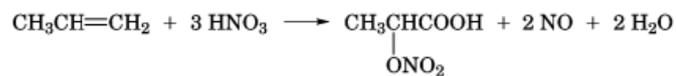
**Gambar 1.3** Blok diagram pembuatan asam oksalat dengan proses etilen glikol

c. Proses Propilena

Pembuatan asam oksalat dengan oksidasi propylene, menggunakan gas bersih dari stok umpan pada operasi cracking minyak bumi. Oksidasi propilena dengan asam nitrat terjadi dua tahap proses. Pada tahap pertama, propilena bereaksi dengan  $\text{NO}_2$  cair untuk menghasilkan asam intermediate,  $\alpha$ -nitratolaktat. Tahap kedua, zat antara kemudian dioksidasi pada suhu yang lebih tinggi untuk membentuk asam oksalat.

Rhone-Poulenc (Prancis) mengembangkan versi modifikasi dari proses pembuatan asam oksalat atau asam laktat, atau keduanya, dari propilena. Pada tahun 1978, 65.000 ton/tahun asam oksalat diproduksi di seluruh dunia dengan menggunakan proses ini, walaupun pada tahun 1990an proses ini hanya dioperasikan oleh Rhone-Poulenc (Kirk Othmer, 2007)

Reaksi oksidasi proses Rhone-Poulenc adalah sebagai berikut :



Pada tahap pertama, propilena dicampurkan pada 10-40 ° C menjadi asam nitrat, konsentrasinya dijaga pada 50-75 wt% dan rasio molar terhadap propilena pada 0,01-0,5, sehingga terkonversi menjadi asam  $\alpha$ -nitratolaktat dan asam laktat. Pada tahap kedua asam  $\alpha$ -nitratolaktik dioksidasi oleh oksigen dengan adanya katalis pada 45-100°C untuk menghasilkan asam oksida dihidrat. Secara keseluruhan dengan konsentrasi propylene lebih besar dari 90% untuk menghasilkan konversi propylene 77,5% (Kirk &Othmer, 2007).

#### d. Proses Dialkyl Oxalate

Asam oksalat dibuat dengan hidrolisis diester asam oksalat dengan gas CO dengan produk samping alkohol. UBE Industries (Jepang) mengkomersialisasikan proses ini pada tahun 1978 . Ini adalah proses pembuatan asam oksalat terbaru (Kirk &Othmer, 2007). Metode ini tidak praktis secara industri karena zat yang terdehidrasi ada dalam jumlah besar, seperti etil orthoformate. Etil orthoformate diperlukan untuk menghilangkan air yang terbentuk dalam reaksi. Karena air merupakan penghambat reaksi, sistem reaksi harus dijaga dalam kondisi anhidrat.

e. Proses yang Dipilih

Berikut disajikan tabel keuntungan dan kerugian berbagai proses pembuatan asam oksalat:

**Tabel 1.8** Perbedaan Keuntungan dan Kerugian pada Berbagai Proses Sintesa AsamOksalat

Metode	Keuntungan	Kerugian
1. Oksidasi karbohidrat	* Dihasilkan asam oksalat dalam jumlah yang cukup besar ( yield 65%) *Bahan baku mudah didapat	*Diperlukan katalis $V_2O_5/Fe^{3+}$ .
2. Etilen glikol	*Dihasilkan asam oksalat dengan yield >90%	*Diperlukan katalis $V_2O_5/Fe^{3+}$ . *Menggunakan bahan baku (etilen glikol) yang mahal
3. Proses propilen	* Dihasilkan asam oksalat dengan konversi 75%	* Proses yang digunakan cukup sulit
4. Proses dialkil oksalat	* Bahan baku yang digunakan cukup murah.	*Modal investasi yang diperlukan cukup besar. * Diperlukan utilitas yang

		memadai * Menggunakan proses yang kompleks.
--	--	--

Dari resume diatas , pemilihan proses produksi asam oksalat adalah dengan cara oksidasi karbohidrat dengan asam oksalat, menggunakan katalis vanadium pentaoksida.

