BABI

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Pada era globalisasi ini, pertumbuhan industri kimia di Indonesia semakin meningkat. Kecenderungan pertumbuhan produksi bahan kimia di Indonesia meningkat sangat signifikan, baik dari segi kuantitas maupun segi kualitas. Seiring dengan pertumbuhan tersebut, maka kebutuhan bahan baku industri terhadap bahan kimia juga semakin meningkat.

Asetaldehid dalam istilah IUPAC disebut *ethanal* atau biasa disebut dengan *acetic aldehyde*. Asetaldehid merupakan suatu senyawa aldehid dengan rumus kimia CH₃CHO atau dikenal dengan *Methyl*-CHO (MeCHO) adalah suatu zat perantara (intermediate) dalam pembuatan senyawa kimia organik yang lain, misalnya: asam asetat, asetat anhydride, ethyl asetat, *n-butyl alcohol* dan sebagainya. Kegunaan lain dari produk ini dapat dijumpai pada pabrik pembuatan resin, karet, pelarut bahkan pabrik pengawet makanan dan minuman. Secara fisika asetaldehid mempunyai sifat cairan yang tidak berwarna (bening), mudah terbakar dan mudah larut dalam air. Reaksi pembentukan asam asetat dari asetaldehid adalah sebagai berikut:

$$C_2H_6O_2 + \frac{1}{2}O^2 \xrightarrow{Aldehid dehidrogenasi} C_2H_4O_2 + H_2O$$

Asetaldehid pertama kali dibuat oleh Scheele pada tahun 1774 melalui dehidrogenasi ethyl alcohol dan dikenal sebagai suatu persenyawaan baru pada tahun 1800 oleh Foureroy dan Vauquelin. Pada tahun 1835, Liebig menetapkan persenyawaan baru tersebut dengan nama aldehyde yang berasal dari bahasa latin al (alcohol) dehyd (rogenated). Kutscherow pada tahun 1881 menyelidiki pembentukan asetaldehid melalui adisi oleh air menjadi acetylene. Susunan struktur molekul asetaldehid dapat dilihat pada Gambar I.2.



Gambar I.1. Struktur Molekul Asetaldehid

Secara umum, proses produksi asetaldehid meliputi: oksidasi atau dehidrogenasi etanol, hydrasi acetylene dan oksidasi hydrocarbon jenuh atau acetylene. Produksi asetaldehid mencapai puncaknya pada tahun 1969 dengan jumlah 1,65 milyar pound. Produksi tersebut 42% dibuat dari oksidasi ethylene secara langsung. Tetapi dengan untuk lebih menghemat biaya proses dan memaksimalkan produk yang didapat, maka digunakan proses dehidrogenasi etanol dengan menggunakan katalis Cu.Cr (Chrommium-copper aktif).

Pertimbangan-pertimbangan yang menjadi alasan pendirian pabrik asetaldehid di Indonesia, sebagai berikut:

- Mengemat devisa negara, pabrik yang memproduksi asetaldehid di Indonesia sangat sedikit untuk itu perlu didirikan pabrik asetaldehid untuk mengurangi inport bahkan dapat memenuhi kebutuhan ekport.
- Bahan baku bioetanol sangat mudah didapatkan di Indonesia.
- Menjadi sebuah wadah untuk masyarakat Indonesia untuk menjadi lapangan pekerjaan.

I.2.Sifat-Sifat Bahan Baku, Produk dan Katalis

I.2.1. Asetaldehid sebagai produk utama

A.Sifat-sifat Fisika

- Asetaldehid merupakan cairan yang tak berwarna, berasap, mudah terbakar dengan bau seperti buah-buahan yang tajam.
- Pada suhu kamar dapat larut dalam semua perbandingan dengan air dan sebagian besar pelarut organik, seperti: ether, ethanol, ethyl ether, gasoline, paraldehyde, toluene, xylene, turpentine dan asam asetat.

Tabel I.1. Sifat-sifat Fisika dari Asetaldehid

| Berat molekul | 44,052 |
|-----------------------------------|--------|
| Melting point (°C) | -123,5 |
| Boiling point (°C) | 20,16 |
| Densitas (g/cm ³) | |
| • Pada 20°C | 0,7833 |
| • Pada 50°C | 0,7409 |
| Densitas uap (kg/m ³) | 1,52 |
| Surface tension (dyne/cm) | |
| • Pada 20°C | 21,2 |
| • Pada 50°C | 17,0 |

| Viskositas absolut (15°C) (cgs unit) | 0,02456 |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| Specific heat (cal/g°C) | |
| • Pada 0°C | 0,522 |
| Pada 25°C | 0,336 |
| Latent heat of fusion (cal/gr) | 17,6 |
| Latent heat of vaporation (kcal/gmol) | 6,01 |
| Kelarutan dalam air (mg/mL) | 0,1-1 |
| Panas pembakaran liquida pada tekanan konstan (gcal/gmol) | |
| Liquid | -31,880 |
| • Gas | -32,000 |
| Critical pressure (atm) | 44,052 |
| Flash point (°C) | -123,5 |
| Temperature pembakaran dalam udara (°C) | -35 |
| Momen dipol (μ) | 165 |
| Konstanta disosiasi (k) (°C) | $2,72 \times 10^{-18}$ |

B.Sifat-sifat Kimia

- Asetaldehid merupakan senyawa yang sangat reaktif. Dibawah ini kondisi yang sesuai oksigen dan sedikit hydrogen terbentuk kembali. Reaksi kimia dari asetaldehid dapat digolongkan dalam:
 - Dekomposisi (pyrolysis dan photolysis)
 Produk-produk yang penting dari dekomposisi thermal dan photo kimia adalah metana dan karbon monoksida.

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

2. Hidrate dan bentuk enol

Di dalam air, bentuk-bentuk acetaldehyde adalah sebuah hidrate (CH₃CH(OH)₂) sampai batas sekitar 25%.

3. Oksidasi dan reduksi acetaldehyde adalah di tengah-tengah

ethyl alkohol→asetaldehid→asam asetat

4. Reaksi dengan ammonia dan amina

Pada fase uap atau liquid asetaldehid dan amonia membentuk aldehyde amonia.

I.2.2.Bioetanol sebagai bahan baku

A. Sifat-sifat Fisika

Bioetanol memiliki banyak manfaat bagi masyarakat karena memiliki sifat yang tidak beracun. Selain itu, bioetanol juga memiliki banyak sifat-sifat, baik secara

fisika maupun kimia. Adapun beberapa sifat-sifat fisika bioetanol dapat dilihat pada Tabel I.2.

Tabel I.2. Sifat-sifat Fisika dari Bioetanol

| Keterangan | Nilai |
|---------------------------------|--------------|
| Titik didih normal, °C at 1 atm | 78,32 |
| Titik lebur, °C | -112 |
| Suhu kritis, °C | 243,1 |
| Tekanan Kritis, Kpa | 6383,48 |
| Volume kritis, L/mol | 0,167 |
| Indeks bias | 1,36143 |
| Densitas, g/ml | 0,7893 |
| Viskositas at 20 °C, mPa.s (cP) | 1,17 |
| Kelarutan dalam air pada 20°C | Saling larut |
| Autoignition temperature, °C | 793 |
| Panas penguapan, kal/gr | 200,6 |
| Titik nyala, °C | 14 |

Syarat Mutu Bioetanol (SNI 06-3565-1944). Di dalam perdagangan dikenal bioetanol menurut kualitasnya yaitu :

- a. Alkohol teknis (96,5⁰ GI) alkohol yang lebih murni, digunakan industri sebagai pelarut dan bahan bakar.
- b. Alkohol murni (96-96,5⁰ GI) alkohol yang lebih murni, digunakan terutama untuk kepentingan farmasi, minuman keras dan alkohol.
- c. Spiritus (88⁰ GI) bahan ini merupakan alkohol terdenaturasi dan diberi warna umumnya digunakan untuk penerangan dan pemanasan
- d. Alkohol absolut atau alkohol adhidra (99,5-98,5⁰ GI) tidak mengandung air sama sekali. Digunakan untuk kepentingan farmasi dan untuk bahan bakar kendaraan.

B. Sifat-sifat Kimia

Sifat kimia dari bioetanol pada umumnya berkaitan dengan gugus hidroksilnya. Contoh dari sifat kimia tersebut adalah terjadinya reaksi kimia diantaranya: reaksi dehidrasi, dehidrogenasi, oksidasi, dan esterifikasi. Berikut ini merupakan reaksireaksi yang terbentuk oleh bioetanol sebagai reaktan:

1. Reaksi dehidrasi

Bioetanol dapat didehidrasi membentuk etilen atau etil eter.

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

 $2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$

Umumnya, etilen dan etil eter dibentuk sampai beberapa tingkat, tetapi kondisinya dapat diubah untuk menyokong salah satu reaksi atau reaksi lainnya.

2. Reaksi dehidrogenasi

Reaksi dehidrogenasi bioetanol menjadi asetaldehid dapat dipengaruhi oleh reaksi fase uap pada berbagai macam katalis.

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

3. Reaksi haloform

Bioetanol bereaksi dengan natrium hipoklorit membentuk kloroform.

4. Reaksi esterifikasi

Ester terbentuk dari reaksi antara etanol dengan asam organik maupun anorganik, asam anhidrit dan asam halida. Jika asam anorganik dioksigenasi (asam sulfat, asam nitrat), ester akan mempunyai ikatan karbon-oksigen yang mudah dihidrolisa.

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H$$

 $2CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3CH_2O)_2SO_3 + 2H_2O$
 $CH_3CH_2OH + HONO_2 \rightarrow CH_3CH_2OSO_2 + H_2O$

organik dibentuk dengan eliminasi air antara alkohol dan asam organik.

$$CH_3CH_2OH + RCOOH \rightarrow RCOOCH_2CH_3 + H_2O$$

Atom hidrogen pada gugus hidroksil dapat diganti dengan logam aktif seperti natrium, kalium, dan kalsium membentuk etoksida logam (ethylate) dengan melepaskan gas hidrogen (Kirk, 1951).

$$2C_2H_5OH + 2M \rightarrow 2C_2H_5OM + H_2$$

I.2.3.Chromium copper aktif(Cu.Cr) sebagai katalis

A. Sifat Fisika dan Kimia

Untuk sifat fisika dan kimia dari katalis Chromium copper aktif dapat dilihat pada Tabel I.3.

Tabel I.3. Sifat Fisika dan Kimia dari Katalis Chromium Copper Aktif

| Rumus molekul | $Cr_2Cu_2O_5$ |
|---------------------------|------------------------------------------------|
| Bentuk fisik | Bubuk |
| Warna | Coklat-hitam |
| Bau | - |
| рН | - |
| Tekanan uap | - |
| Densitas uap | - |
| Tingkat penguapan | - |
| Viskositas | - |
| Titik didih | - |
| Titik beku/leleh | - |
| Suhu dekomposisi | - |
| Kelarutan dalam air | - |
| Spesifik Gravity/Densitas | - |
| Rumus molekul | Cr ₂ Cu ₂ O ₅ |
| Berat molekul | 311,07 |

I.3. Spesifikasi Bahan Baku, Produk dan Katalis

I.3.1. Spesifikasi bioetanol sebagai bahan baku

Kenampakan: cair

Warna: jernih

Kemurnian: 95% berat

Impuritas: H₂O 5% berat

Berat jenis: 0,8160-0,7937 g/cm³

Viskositas: 1,32-1,22 kg/liter.detik

I.3.2. Spesifikasi asetaldehid sebagai produk

Kenampakan: cair (tekanan 1,95 atm)

Warna: jernih

.

Kemurnian: 99,9% berat

Impuritas: bioetanol 0,1% berat

Berat jenis: 0,7801 g/cm³

Viskositas: 0,12-0,16 kg/liter.detik

I.3.3. Spesifikasi Chromium copper aktif(Cu.Cr) sebagai katalis

Rumus molekul: Cr-Cu

Kenampakan: Butiran bola

Diameter: 0,0051 m

Bulk density: 67 kg/m³

I.4.Kegunaan dan Keunggulan Produk

Asetaldehid sangat penting terutama sebagai zat perantara pada industri kimia organik yang lain. Sebagian besar asetaldehid diubah menjadi beberapa jenis produk seperti asam asetat, n-butanol, 2-etylhexanol, peracetid acid, aldol, pentaerytrithol, pyridine, chroral, 1,3-buthylene glycol dan trimethylpropane. Asam asetat dan asetat anhydride diproduksi secara komersial melalui oksidasi asetaldehid dengan katalis mangan asetat, sedangkan campuran asam asetat menggunakan katalis kobalt asetat. Di Canada, ethyl asetat diproduksi dari asetaldehid melalui reaksi Tischenko. Jumlah yang equimolar dari asetaldehid dan ethyl alcohol dapat digunakan sebagai pengganti ethyl alcohol murni. Asetaldehid juga digunakan sebagai katalis pada produksi butadiene. Polyvinil alkohol ditambah asetaldehid akan membentuk polyvinyl asetat yaitu suatu resin yang digunakan dalam industri pembuatan pernis. Urea dan asetaldehid atau campuran urea, formaldehyde dan asetaldehid akan membentuk resin yang sesuai untuk pernis. Asetaldehid juga digunakan dalam industri chloral (sebagai bahan baku DDT). Asetaldehid mereduksi ammonium perak nitrat menjadi logam perak. Asetaldehid juga digunakan sebagai dematuran untuk ethyl alcohol.

I.5. Perhitungan Kapasitas Produksi

Tujuan utama pendirian pabrik asetaldehid ini adalah untuk mensuplai pabrik asam asetat dan mensubtitusi import yang selama ini dilakukan. Dalam menentukan kapasitas produksi pembuatan sebuah produk asetaldehid diperlukan pertimbangan dan tinjauan tentang hal-hal sebagai berikut :

1. Kebutuhan asetaldehid sebagai produk tengah (*Intermediate Product*)

Kebutuhan asetaldehid di Indonesia akan terus meningkat dengan seiring perkembangan industri produk kimia seperti asam asetat, n-butanol, pyridine dan lain-lain. Maka dari itu, semakin banyak kebutuhan asetaldehid sebagai

intermediate produk (produk tengah) akan berbanding lurus dengan meningkatnya kebutuhan suatu industri terhadap bahan bakunya. Untuk itu pabrik di dirikan guna mampu membantu ketersediaan asetaldehid di Indonesia. Dilihat kecenderungan yang paling besar dipakai sebagai bahan baku pembuatan asam asetat karena pembuatan asam asetat salah satunya adalah oksidasi asetaldehid sebagai berikut:

$$C_2H_6O_2 + \frac{1}{2}O^2 \xrightarrow{Aldehid dehidrogenasi} C_2H_4O_2 + H_2O$$

Data import asam asetat di Indonesia tahun 2005 sampai dengan tahun 2013 dapat dilihat pada tabel dibawah ini:

Tabel I.4. Import Asam Asetat di Indonesia

| Tahun | Jumlah (ton) |
|-------|--------------|
| 2005 | 88.705 |
| 2006 | 91.054 |
| 2007 | 81.215 |
| 2008 | 82.286 |
| 2009 | 91.858 |
| 2010 | 104.391 |
| 2011 | 101.787 |
| 2012 | 104.975 |
| 2013 | 103.118 |

(sumber : Badan Pusat Statistika)

Dari data yang didapatkan selama 8 tahun terakhir, diperkirakan kebutuhan asam asetat di Indonesia pada tahun 2017 adalah 93.629 ton/tahun. Untuk memenuhi kebutuhan asam asetat tersebut dibutuhkan asetaldehid sebesar 74.516 ton/tahun.

2. Kapasitas produksi pabrik asetaldehid yang telah ada di Indonesia

Pabrik asetaldehid yang sudah ada di Indonesia adalah PT. Indo Acidatama yang beroperasi di Solo, Jawa Tengah dengan kapasitas produksi yaitu 20.000 ton/tahun.

3. Kebutuhan Asetaldehid di Indonesia (Import)

Berikut ini merupakan data-data kebutuhan import asetaldehid di Indonesia :

Tabel I.5. Import Asetaldehid di Indonesia

| Tahun | Jumlah (ton) |
|-------|--------------|
| 2005 | 47.681 |
| 2006 | 45.185 |
| 2007 | 17.479 |
| 2008 | 72.372 |
| 2009 | 3.268 |
| 2010 | 20.058 |
| 2011 | 81.711 |
| 2012 | 113.472 |
| 2013 | 8.106 |

(sumber : Badan Pusat Statistika)

Jadi prediksi untuk import asetaldehid di Indonesia pada tahun 2017 adalah sebesar 45.481,33 ton/tahun ~ 45.000 ton/tahun.

4. Eksport

Untuk data-data eksport asetaldehid di Indonesia adalah 0, karena Indonesia belum pernah tercatat melakukan eksport asetaldehid.

5. Penentuan Kapasitas Produksi

Dari data import dan eksport dalam beberapa tahun terakhir, dapat dihitung dan direncanakan pabrik ini mulai beroperasi pada tahun 2017. Maka:

Jumlah asetaldehid di pasaran yang harus masih disuplai pada tahun 2017 = Kebutuhan asetaldehid sebagai bahan baku + Eksport - Kapasitas pabrik asetaldehid yang sudah ada - Import

Jadi perhitungannya sebagai berikut:

74.516 ton/tahun + 45.000 ton - 20.000 ton - 0 ton = 99.997 ton/tahun

Dari perhitungan jumlah asetaldehid di atas, maka kapasitas produksi pada pabrik asetaldehid ini dapat diambil 10% dari hasil perhitungan di atas dengan angka sebesar 10.500 ton/tahun. Alasan pengambilan 10% karena pabrik ini baru berdiri dan butuh proses untuk meningkatkan kapasitas produksinya di tahun selanjutnya.

6. Checking Ketersediaan Bahan Baku

Dengan kapasitas produksi sebesar 10.500 ton/tahun maka perlu dilakukan pengecekan terhadap ketersediaan bahan baku. Sebagai bahan baku pembuatan asetaldehid, bioetanol memiliki jumlah yang cukup besar di Indonesia karena banyak industri yang memproduksinya. Pabrik asetaldehid ini akan didirikan di

daerah Karanganyar, Jawa Tengah jadi bahan baku bioetanol akan dibeli dari PT. Indo Acidatama Chemical Industri dengan kapasitas produksi bioetanol 45.000.000 liter/tahun atau setara dengan 35.518 ton/tahun. Kapasitas produksi bioetanol tersebut sangat cukup untuk memenuhi kebutuhan bioetanol pada pabrik asetaldehid ini dengan jumlah sebesar 429,3744 ton/tahun.

Selain itu, untuk menentukan kapasitas produksi perlu dilakukan peninjauan teknis terhadap kapasitas minimum pabrik yang sudah ada dan ketersediaan bahan baku. Berikut ini adalah faktor-faktor teknis yang digunakan sebagai acuan mendirikan pabrik asetaldehid:

7. Tinjauan Teknis terhadap Kapasitas Pabrik

Sebagai acuan dalam pendirian pabrik asetaldehid di Indonesia diperlukan data kapasitas rancangan pabrik asetaldehid yang telah ada, berikut ini merupakan data-data kapasitas produksi pabrik asetaldehid yang diproduksi dengan bahan baku bioetanol:

Tabel I.6. Data Pabrik Penghasil Asetaldehid

| Pabrik | Kapasitas (ton/tahun) |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Celanese, Bay City, Texas | 83.500 |
| Celanese, Bishop, Texas | 58.960 |
| Celanese, Pompa, Texas | 4.540 |
| Publiker, Philadelphia, Pennsylavania | 31.780 |

Dari tabel tersebut terlihat bahwa kapasitas terpasang pabrik asetaldehid dari bioetanol berkisar antara 4.540-83.500 ton/tahun. Maka kapasitas pabrik baru yang akan didirikan ditentukan sebesar 10.500 ton/tahun.