

PENGARUH RASIO ASAM SULFAT TERHADAP ASAM NITRAT PADA SINTESIS NITROBENZENA DALAM CSTR

Rudy Agustriyanto ¹⁾, Lanny Sapei ²⁾, Reny Setiawan ³⁾, Gabriella Rosaline ⁴⁾

^{1),2),3),4)} Teknik Kimia, Universitas Surabaya

Jl. Raya Kalirungkut, Surabaya

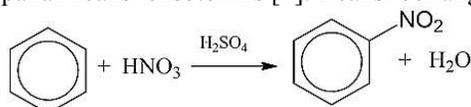
Email : rudy.agustriyanto@staff.ubaya.ac.id

Abstrak . Penelitian ini ditujukan untuk menyelidiki pengaruh rasio asam sulfat terhadap asam nitrat dalam produksi nitrobenzena menggunakan asam campuran. Nitrobenzena merupakan senyawa aromatik turunan benzena. Dalam proses industri, nitrobenzena merupakan bahan baku penting yang banyak digunakan untuk memproduksi anilina, *n*-fenil acetamide, kloronitrobenzena, dan berbagai pelarut. Anilina penting dalam pembuatan pestisida, obat-obatan, poliuretan, elastomer, katalis polimerisasi, dan dapat digunakan sebagai bahan bakar roket. Dalam penelitian ini, nitrasi benzena disimulasikan menggunakan Aspen Hysys. Simulasi ini dilakukan dengan kondisi operasi yang umum digunakan dalam industri. Dari simulasi ini, efek dari rasio asam sulfat terhadap asam nitrat pada konversi reaksi untuk berbagai suhu dapat dianalisis. Quadros, et al. (2005) memberikan data untuk energi aktivasi (E_a) dan faktor frekuensi (k_0) sebagai fungsi dari fraksi massa asam sulfat (S). Data ini membuat simulasi dapat dilakukan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi rasio asam sulfat terhadap asam nitrat tidak terlalu berpengaruh pada suhu 50°C, tetapi cukup berpengaruh pada suhu yang lebih rendah.

Kata kunci: Hysys, nitrobenzena, nitrasi, simulasi

1. Pendahuluan

Nitrasi senyawa aromatic adalah salah satu proses yang telah lama ada di industry kimia sejak abad ke-19, baik secara *batch* maupun kontinyu. Nitrasi benzena adalah reaksi yang penting di industri, dimana nitrobenzena merupakan bahan baku untuk memproduksi zat-zat yang berguna seperti anilin, *benzidine*, kloronitrobenzena, dan lain-lain. Nitrasi benzena pada skala industri biasanya dilakukan dalam fase cair menggunakan asam campuran yang terdiri dari asam nitrat dan asam sulfat. Tujuan utama dari asam sulfat adalah protonasi asam nitrat untuk membentuk ion nitronium sebagai elektrofil, yang merupakan agen penitrasi. Selain itu, asam sulfat juga berperan sebagai pengikat air dan peredam panas pada proses nitrasi yang merupakan reaksi eksotermis [1]. Reaksi berlangsung sebagai berikut:

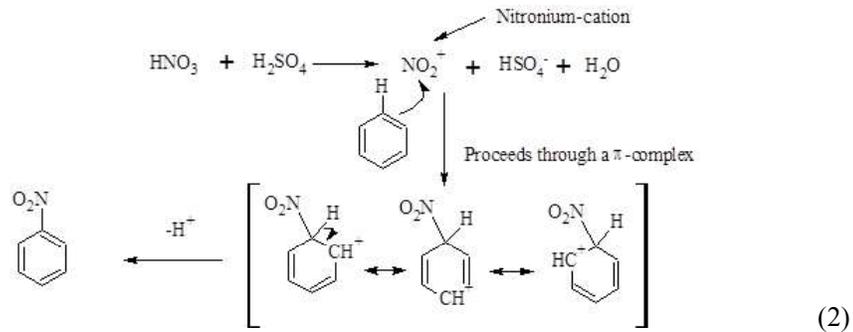


(Benzena)

(Nitrobenzena)

(1)

Pada nitrasi benzena secara kontinyu menggunakan asam campuran, *yield* teoritis yang dapat dicapai sebesar 96-99% dengan waktu tinggal 10-30 menit. Komposisi asam campuran umumnya 20-26% asam nitrat, 56-60% asam sulfat, dan sisanya air [2]. Asam nitrat dibuat berlebih dengan perbandingan mol benzena dan asam nitrat sebesar 1:1,05 [3]. Suhu operasi harus dijaga tidak melebihi 50°C untuk menghindari terbentuknya produk samping dinitrobenzena. Reaksi *liquid-liquid* ini merupakan reaksi substitusi elektrofilik yang diawali dengan pembentukan ion nitronium sebagaimana ditunjukkan pada persamaan (2) [4].



Mekanisme reaksi di atas dapat dibagi menjadi beberapa tahap berikut:

- Pembentukan elektrofil NO_2^+ dari HNO_3 dengan bantuan H^+ dari H_2SO_4 .
- Elektrofil NO_2^+ menyerang elektron π benzena menghasilkan karbokation yang disebut ion benzenonium.
- Ion benzenonium bereaksi lebih lanjut dan melepaskan ion hidrogen, membentuk produk tersubstitusi nitrobenzena. Ion hidrogen yang dilepaskan berikatan kembali dengan HSO_4^- .

Kinetika reaksi nitration benzena adalah sebagai berikut:

$$-r_A = k[ArH][NO_2^+] \quad (3)$$

Di mana,

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (4)$$

Penelitian oleh Quadros, *et al.* (2005) memberikan nilai energi aktivasi (E_a) dan faktor frekuensi (k_0) sebagai fungsi dari fraksi massa asam sulfat dalam campuran (S).

$$E_a = [-283.88S + 263.37] \times 1000 \quad (5)$$

$$k_0 = \exp[66.64S^2 - 254.36S + 113.79] \quad (6)$$

Penelitian lainnya oleh Zaldivar, *et al.* (1995) juga memberikan nilai E_a dan k_0 (disebut juga A) pada nitration benzena secara *batch* sebagai berikut:

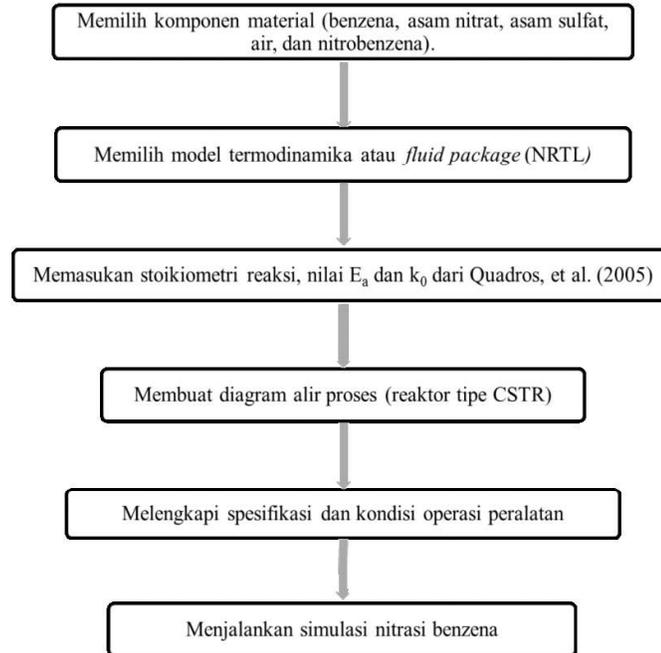
$$E_a / R \times 10^{-3} = 2,03 \quad (7)$$

$$\ln A = 51,456 \quad (8)$$

Pada penelitian ini digunakan persamaan (5) dan (6) sesuai dengan proses kontinyu yang dipilih. Hubungan antara rasio asam sulfat terhadap asam nitrat dengan konversi dapat dinyatakan secara empiris berdasarkan persamaan (9) (Levenspiel, 1999).

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (9)$$

Dimana V , F_{A0} , X_A , dan $-r_A$ berturut-turut adalah volume reaktor, laju mol pereaksi pembatas, konversi dan laju reaksi. Persamaan (9) dapat digunakan untuk reaksi dalam CSTR dimana konversi tidak berubah terhadap waktu. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mempelajari faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi ini, tetapi tidak berdasarkan kondisi operasi di industri. Penelitian pada skala kecil juga berisiko tinggi mengingat material yang digunakan cukup berbahaya. Maka dari itu, simulasi menggunakan *Aspen Hysys* dapat menginvestigasi faktor-faktor yang mempengaruhi proses nitration dengan lebih mudah dan aman. Tujuan dari penelitian ini untuk memperoleh pengaruh rasio asam sulfat terhadap asam nitrat terhadap konversi nitration benzena pada berbagai variasi temperatur. Simulasi nitration benzena dengan *Aspen Hysys* dilakukan dengan tahapan sebagai berikut.



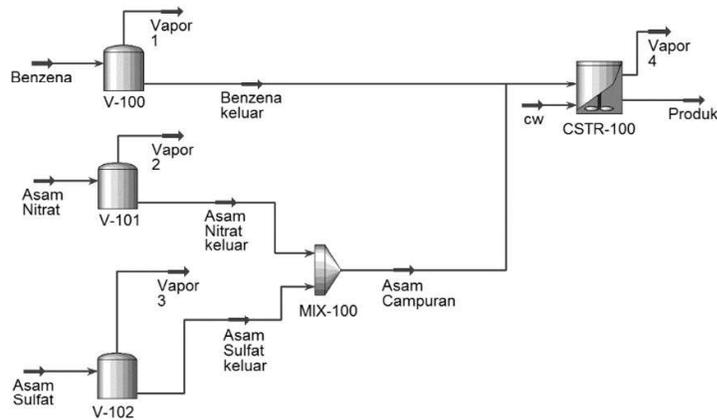
Gambar 1. Metodologi Penelitian

Dalam simulasi ini digunakan model termodinamika NRTL (*Non Random Two Liquids*) yang sesuai untuk fasa *liquid*. Reaktor tipe CSTR isothermal dipilih untuk nitration benzena dalam asam campuran dengan spesifikasi dan kondisi operasi seperti ditunjukkan Tabel 1.

Tabel 1. Spesifikasi dan Kondisi Operasi CSTR

Kondisi Operasi	Nilai	Satuan
Laju alir massa benzena	1.000	kg/jam
Konsentrasi benzene	89,99	% (b/b)
Laju alir massa asam nitrat	1.173	kg/jam
Konsentrasi asam nitrat	65	% (b/b)
Laju alir massa asam sulfat	2.561	kg/jam
Konsentrasi asam sulfat	89	% (b/b)
Diameter reaktor	1,221	m
Tinggi reaktor	1,832	m
Volume reaktor	2,1475	m ³
Tekanan	101,3	kPa
Volume cairan dalam reaktor	80	%

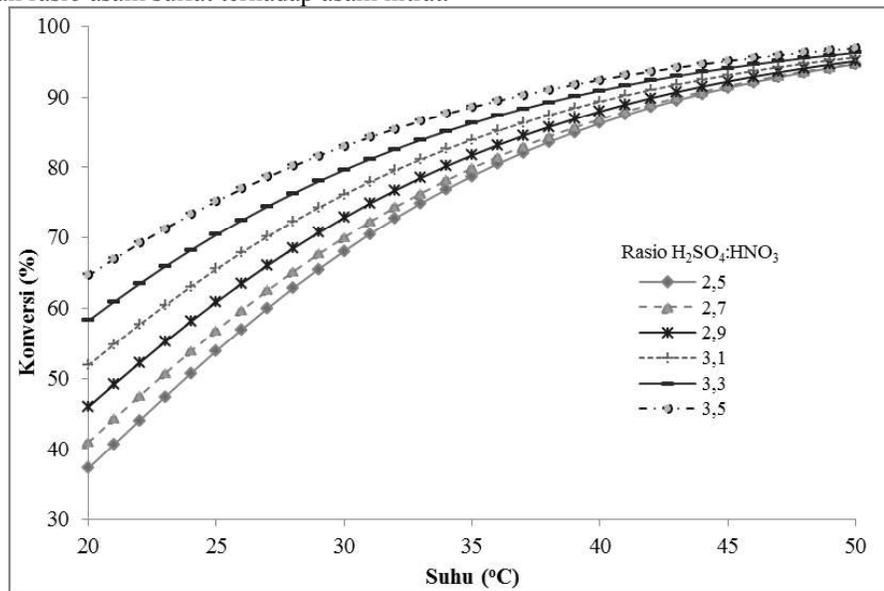
Laju alir massa asam sulfat bervariasi sesuai dengan rasio asam sulfat terhadap asam nitrat. Pada penelitian ini, rasio $H_2SO_4 : HNO_3$ divariasikan sebesar 2,5-3,5 dengan interval 0,2. Suhu operasi juga divariasikan pada *range* 20°C-50°C dengan interval 1°C. Proses nitration disimulasikan mengikuti diagram alir seperti ditunjukkan Gambar 2 pada kondisi *steady state*.



Gambar 2. Diagram Alir Proses Nitration Benzene

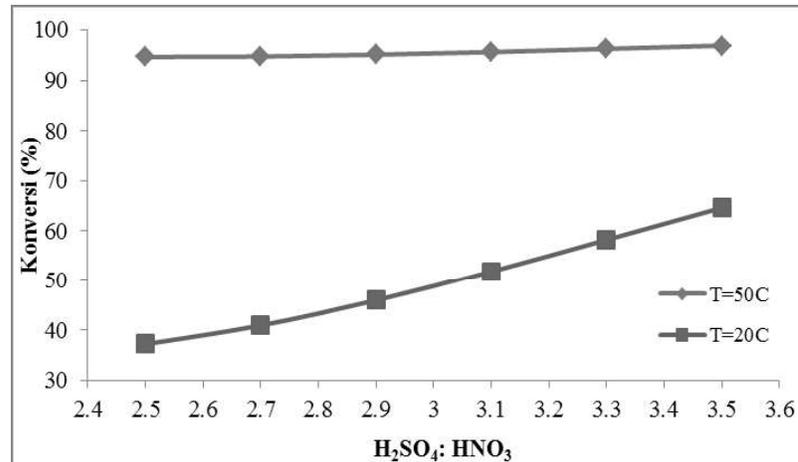
2. Pembahasan

Hasil penelitian ini menunjukkan adanya hubungan antara konversi nitration benzene dengan rasio asam sulfat terhadap asam nitrat pada berbagai variasi suhu. Konversi akan meningkat seiring dengan kenaikan rasio asam sulfat terhadap asam nitrat.



Gambar 3. Hubungan Antara Suhu dan Konversi pada Berbagai Rasio Asam Sulfat terhadap Asam Nitrat

Dari Gambar 3 diatas dapat dilihat bahwa pada suhu 50°C, pengaruh rasio asam sulfat terhadap asam nitrat tidak signifikan terhadap konversi, tetapi pada suhu yang rendah pengaruhnya cukup signifikan. Gambar 4 menunjukkan hubungan antara konversi dan rasio $H_2SO_4 : HNO_3$ pada suhu 50°C dan 20°C. Pada suhu 20°C, kurva mengarah naik dengan kemiringan yang cukup besar dibandingkan pada suhu 50°C yang hampir konstan



Gambar 4. Hubungan Antara Konversi dan Rasio Asam Sulfat terhadap Asam Nitrat pada Suhu 50°C dan 20°C

Secara empiris, hubungan antara konversi dengan fraksi massa asam sulfat dalam campuran (S) dapat dicari melalui penurunan rumus, di mana nilai S berkaitan dengan rasio $H_2SO_4 : HNO_3$. Langkah-langkah penurunan rumus adalah sebagai berikut:

Substitusi persamaan (3) ke persamaan (9) :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{k[C_6H_6][HNO_3]} \quad (10)$$

Dimana komponen A adalah benzena yang merupakan pereaksi pembatas dan rasio mol benzena dengan mol asam nitrat adalah 1:1,05,

$$[C_6H_6] = C_{A0}(1 - X_A) \quad (11)$$

$$[HNO_3] = C_{A0}(1,05 - X_A) \quad (12)$$

Substitusi persamaan (4), (11), dan (12) ke persamaan (10) :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{k_0 \exp\left[\frac{-E_A}{RT}\right] C_{A0}(1 - X_A) C_{A0}(1,05 - X_A)} \quad (13)$$

Dengan $\frac{V}{F_{A0}}$ adalah konstanta (C) and menyusun ulang persamaan (13),

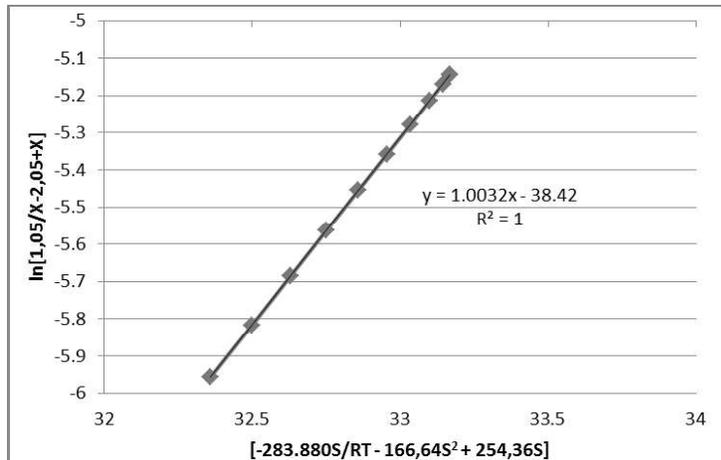
$$\frac{E_A}{RT} - \ln[Ck_0 C_{A0}^2] = \ln\left[\frac{1,05}{X_A} - 2,05 + X_A\right] \quad (14)$$

Substitusi persamaan (5) dan (6) ke persamaan (14) dengan penyusunan ulang dan konversi satuan,

$$\left[\frac{-283,880S}{RT} - 166,64S^2 + 254,36S\right] + \frac{263,370}{RT} - 113,79 - \ln\left[CC_{A0}^2 \times 3.600 \times 10^6\right] = \ln\left[\frac{1,05}{X_A} - 2,05 + X_A\right] \quad (15)$$

Dari persamaan (15) dapat diperoleh hubungan linier antara $\ln\left[\frac{1,05}{X_A} - 2,05 + X_A\right]$ sebagai sumbu Y

dan $\left[\frac{-283,880S}{RT} - 166,64S^2 + 254,36S\right]$ sebagai sumbu X, seperti ditunjukkan oleh Gambar 5.



Gambar 5. Hubungan Linier Antara Fraksi Massa Asam Sulfat dengan Konversi pada Suhu 50°C

3. Simpulan

Pengaruh dari rasio asam sulfat terhadap asam nitrat pada konversi nitrasi benzena telah dipelajari. Data energi aktivasi (E_a) dan faktor frekuensi (k_0) dinyatakan sebagai fungsi dari fraksi massa asam sulfat dalam campuran (S) [5]. Maka, konversi reaksi ini dipengaruhi oleh rasio dari katalis (asam sulfat) terhadap asam nitrat. Semakin besar rasio asam sulfat terhadap asam nitrat, semakin besar pula konversi yang dapat dicapai. Dari Gambar 3 dan 4, dapat dilihat bahwa pada suhu 50°C disarankan menggunakan rasio $H_2SO_4 : HNO_3$ yang kecil karena telah mencapai konversi yang tinggi. Hasil dari simulasi menunjukkan kesesuaian dengan penurunan rumus sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.

Daftar Pustaka

- [1]. Gong, S., et al., 2010. "Liquid Phase Nitration of Benzene Over Supported Ammonium Salt of 12-Molybdophosphoric Acid Catalysts Prepared By Sol-Gel Method", in *Journal of Hazardous Materials*, vol 178, 404-408.
- [2]. Albright, L. F., "Nitration", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 4th Edition, pp. 68-60, 1996.
- [3]. Groggins, 1987. *Unit Process In Organic Synthesis*. Mc Graw Hill, Singapore.
- [4]. Pine, Stanley H., et al., 1980. *Organic Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill Book, New York.
- [5]. Quadros, P.A., et al., 2005. "Continuous Adiabatic Industrial Benzene Nitration with Mixed Acid at A Pilot Plant Scale", *Chemical Engineering Journal*, vol 108, 1-11.
- [6]. Zaldivar, J.M., et al., 1995. "Aromatic Nitrations by Mixed Acid. Slow Liquid-Liquid Reaction Regime", *Chemical Engineering and Processing Journal*, vol 34, 543-559.
- [7]. Levenspiel, Octave, 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York.