

Pengaruh Temperatur reaksi terhadap Aktivitas Katalis Besi Molibdenum Oksida Berpromotor Kromium Oksida

Fikri Hasfita¹ dan Husni Husin^{2*}

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh, Lhoekseumawe, Indonesia

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Darussalam Banda Aceh, Indonesia

*Corresponding Author: husni_husin@che.usnyiah.ac.id ; husni_husin2002@yahoo.com, Telp. +62 (0651)755222

Abstract – Preparation of iron molybdenum oxide promoted chromium oxide ($Cr_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3$) has been done. The sample is synthesized by precipitation method. The performance of the catalyst is evaluated by the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. For comparison, in this experiment also use $Fe_2(MoO_4)_3$ without promoter and $Fe_2(MoO_4)_3$ commercial. The samples are characterized by x-ray diffractometer (XRD) to determine its composition. XRD results indicate that the catalyst component comprised of $Fe_2(MoO_4)_3$, Fe_2O_3 , and MoO_3 . The reaction is conducted in a tubular reactor with fixed-bed catalyst, operating at temperatures of 250, 300, 350 °C, and atmospheric pressure. The products are analyzed by Shimadzu gas chromatography using a porapak-Q column. The highest yield of formaldehyde of each catalyst, i.e: $Fe_2(MoO_4)_3$, $Cr_2O_3/Fe_2(MoO_4)_3$ of 83%, 86% at temperatures of 300 °C and $Fe_2(MoO_4)_3$ commercial reach 96% at a temperature of 350 °C, respectively. The addition of Cr_2O_3 as a promoter shows increased the activity of iron molybdenum oxide catalysts. Copyright © 2013 Department of industrial engineering. All rights reserved.

Keywords: Iron molybdenum oxide, Methanol, Precipitation, Formaldehyde

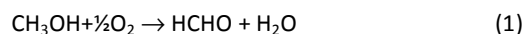
1 Pendahuluan

Formaldehida (metanal), CH_2O , merupakan salah satu bahan kimia industri terpenting di dunia. Formaldehida digunakan dalam pembuatan resin sintesis, bahan kimia, seperti: 1,4-butanadiol dan metilen difenil di-isosianat (MDI), dan berbagai bahan baku industri lain dan produk konsumen [1]. Penggunaan terbesar formaldehida adalah sebagai bahan dasar pembuatan resin-resin formaldehida seperti : urea formaldehida, melamin formaldehida dan fenol formaldehida [2]. Menurut data yang dihimpun Asosiasi Panel Kayu Indonesia (Apkindo) hingga akhir April 2006 menunjukkan bahwa jumlah industri kayu lapis yang terdaftar di Indonesia mencapai 128 industri. Pabrik-pabrik tersebut semuanya menggunakan formaldehida untuk kebutuhan lem kayu lapis. Beberapa industri kayu lapis yang ada di tanah air melaporkan telah memiliki pabrik formaldehida sendiri. Seluruh produksi formalin tersebut dipergunakan untuk

keperluan industri kayu lapis kayu lapis.

Teknologi pembuatan formaldehida yang berkembang dewasa ini dapat dibedakan menjadi dua proses yaitu dehidrogenasi katalitik dan oksidasi langsung metanol menggunakan katalis Ag (perak) dan katalis $Fe_2(MoO_4)_3$ (besi molibdenum oksida, Fe/Mo/O) [4] [5]. Proses berbasis katalis Fe/Mo/O mempunyai keuntungan dibandingkan proses berkatalis perak [1]. Kelebihan proses Fe/Mo/O, selain konversi reaksi >99%, reaksi ini dilangsungkan pada kondisi lebih rendah (330 – 380°C), sementara proses perak memberikan konversi antara 85-95%, reaksi dilangsungkan pada 600-650 °C [5]. Melihat keuntungan penggunaan proses produksi formaldehida berbasis katalis Fe/Mo di atas maka tak heran apabila banyak penelitian tentang formaldehida diarahkan ke proses ini.

Proses produksi formaldehida berbasis katalis $Fe_2(MoO_4)_3$ diperoleh melalui reaksi berikut :



Formaldehida dapat teroksidasi lebih lanjut menghasilkan asam formiat yang kemudian dapat terurai kembali menjadi karbon monoksida dan air [7].



Selain itu juga dapat menghasilkan produk samping seperti dimetoksi metana dan dimetil eter.

Salah satu masalah yang dihadapi industri formaldehida dewasa ini adalah mahalanya harga katalis, karena seluruh keperluan katalis saat ini masih tergantung dari produksi luar negeri. Sampai dengan akhir tahun 2011 belum ada industri yang membuat katalis besi molibdat di Indonesia sehingga seluruh kebutuhan akan katalis sangat bergantung pada sumber impor. Akibat meningkatnya pertumbuhan industri kayu lapis, maka diperkirakan negara Indonesia tak terhindar dari kebutuhan lem kayu lapis. Seiring dengan kebutuhan lem kayu lapis dan bahan kimia lainnya, kebutuhan formaldehida terutama sebagai bahan baku pembuatan lem kayu lapis juga akan meningkat dengan pesat dimasa akan datang. Dengan demikian kebutuhan katalis pun juga akan semakin meningkat. Berdasarkan kenyataan tersebut di atas, maka studi mengenai pembuatan katalis Fe/Mo/O untuk dapat mengembangkan pembuatan katalis besi molibdenum oksida dilaporkan.

1. Tulisan ini melaporkan pengaruh temperatur reaksi terhadap aktivitas dan selektivitas katalis Fe-Mo tanpa promotor, Fe-Mo berpromotor Cr_2O_5 , dan Fe-Mo komersial. Kinerja katalis dievaluasi terhadap reaksi oksidasi metanol menjadi formaldehida.

2 Metodologi

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, 99.99%), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, 99.99%), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, 99.99%), gas nitrogen (99.99), gas oksigen (99.99%), metanol (99.99%), dan aquades. Bahan-bahan tersebut langsung digunakan tanpa pemurnian.

Alat-alat yang digunakan adalah: reaktor pipa terbuat dari *quart glass*, *tube furnace (Thermolyne 21100 tube furnace AC input 240 V)*, *syringe pump*, *hot plate*, termokopel tipe-K, *bubble soap flow meter*, *condenser* terbuat dari *pyrex (ITB)*, *Hamilton gas syringe*, *gas mixer*, *stopwatch*, *Shimadzu Gas Chromatography GC 8A*. Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala.

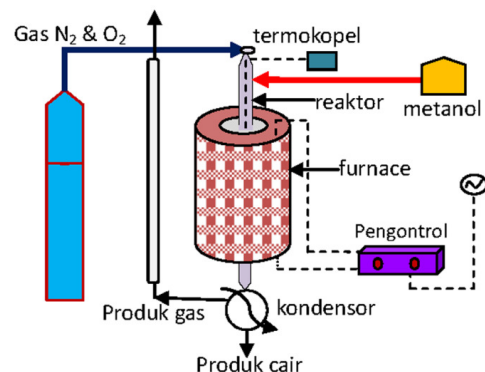
2.2 Preparasi Katalis

Katalis disintesis dengan metode presipitasi antara garam besi dan garam ammonium heptamolibdat. Garam ammonium heptamolibdat dan garam besi ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ditimbang secara terpisah dengan perbandingan Mo/Fe 3:1. Garam ammonium heptamolibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dilarutkan dalam aquades pada pH 1,8 dengan menambahkan asam nitrat. Larutan kemudian dituang ke dalam larutan besi nitrat sambil diaduk selama 5 menit. Untuk mengevaluasi pengaruh penambahan kromium sebagai promotor, percobaan diulang dengan cara yang sama, garam kromium $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquades, selanjutnya ditambahkan ke dalam larutan besi molibdenum. Komposisi campuran: rasio Mo/Fe 3:1 dan Cr_2O_3 sebanyak 5% berat dari Mo/Fe.

Campuran dipanaskan sambil diaduk pada temperatur 90°C sampai mendidih. Campuran dibiarkan mendidih selama 2 jam. Larutan disaring, lalu dicuci dengan air panas dan selanjutnya disaring kembali. Serbuk katalis dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 6 jam hingga terbentuk kristal. Selanjutnya kristal dikalsinasi selama 4 jam pada 400°C dengan dialiri udara. Komposisi katalis dikarakterisasi dengan metode *X-ray diffraction (XRD)*.

2.3 Uji Kinerja Katalis

Uji kinerja katalis Fe-Mo-O dilakukan melalui reaksi oksidasi metanol menjadi formaldehida, seperti diilustrasikan dalam Gambar 1. Reaksi dilangsungkan dalam reaktor pipa lurus berunggun tetap. Katalis dipasang diisi sebanyak 0,5 gram dalam reaktor, pada temperatur, tekanan, dan laju alir dijaga konstan. Umpan metanol diinjeksikan ke dalam reaktor dengan menggunakan injeksi reaktan dengan laju tetap sebesar 1 ml/jam, sementara udara dialirkan dengan laju alir 60 ml/menit. Reaksi dilangsungkan pada tekanan atmosfer dan temperatur 250, 300 dan 350°C . Produk yang dihasilkan dari reaksi ini selanjutnya didinginkan pada kondensor. Kemudian ditampung dalam botol sampel untuk dianalisis.



Gambar 1. Diagram alir reaktor produksi formaldehida

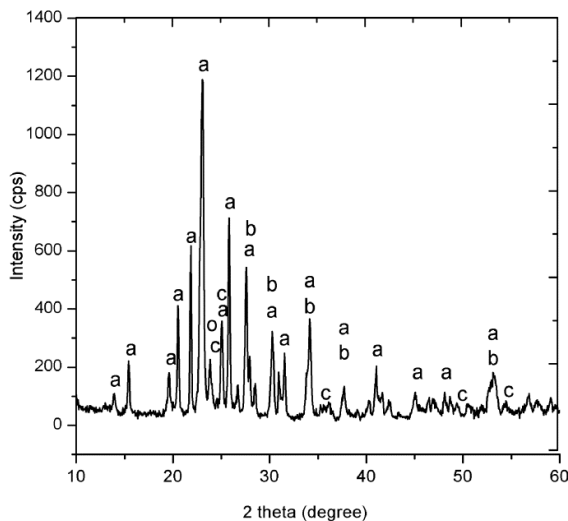
Hasil keluaran reaktor dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatograph* GC-8A buatan Shimadzu untuk menentukan fraksi mol produk. Analisis ini menggunakan detektor jenis TCD (*Thermal Conductivity Detector*) dengan kolom porapak N 80/100 mesh. Analisis produk dilakukan pada temperatur kolom 120°C dan temperatur injektor 150 °C. Kromatografi dikalibrasi dengan larutan standar yang telah diketahui komposisinya. Selanjutnya dihitung konversi, selektivitasnya, dan yield.

3 Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil karakterisasi dengan XRD

Gambar 2 merupakan difraktogram *X-ray diffraction* (XRD) katalis $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ dengan rasio Mo:Fe 3:1 dan penambahan promotor Cr sebanyak 5 %. Dari spektrum XRD terlihat bahwa sampel mengandung multi komponen, yaitu: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 , dan Fe_2O_3 (sesuai dengan standard data file JCPDS Card No. : 33-0661, 85-2405, 86-2368).

Tiga puncak utama karakteristik $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ terdapat pada 2θ : 21,65; 23,006; dan 27,51. Sementara puncak utama karakteristik MoO_3 terekam pada 2θ : 23,006; 27,51; dan 34,14. Satu puncak utama karakteristik $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ terlihat menumpuk bersama dengan MoO_3 yaitu pada 2θ 27,51. Tidak terindikasi adanya puncak karakteristik Cr_2O_3 dari spektrum XRD. Fakta ini dapat dimengerti karena konsentrasi Cr_2O_3 dalam katalis sangat rendah yaitu 5% berat.

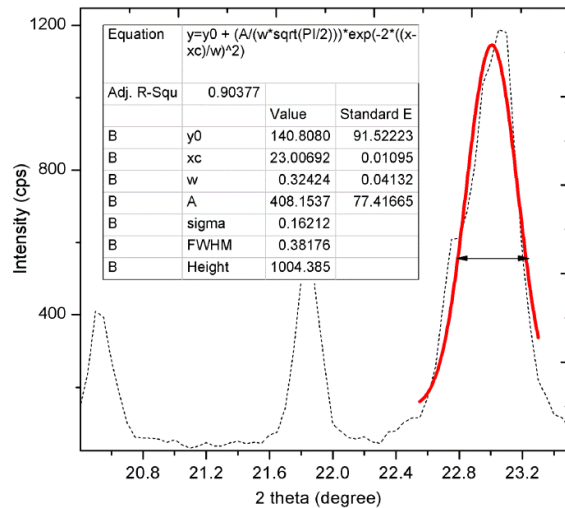


Gambar 2. Spektrum *X-ray diffractometer* (XRD) katalis besi molibdenum oksida berpromotor chromium: (a) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; (b) MoO_3 ; (c) Fe_2O_3 .

Gambar 3 merupakan hasil *fitting* puncak karakteristik $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ pada 2θ : 23,006° menggunakan software *originPro-8*. *Fitting* ini bertujuan untuk

menentukan derajat kristalinitas katalis pada 2θ : $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ yang disebut dengan ukuran kristal.

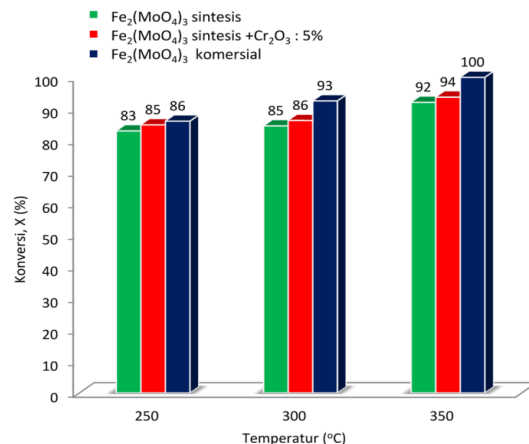
Dari difraktogram XRD terlihat jelas bahwa intensitas puncak-puncak karakteristik katalis $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sangat tinggi dan meruncing, mengindikasikan material tersebut memiliki tingkat kristalinitas yang cukup tinggi. Dari hasil *fitting* data XRD menggunakan software *OriginPro-8* maka lebar pada setengah puncak tersebut diperoleh 0,38176. Dari nilai ini ditentukan ukuran kristal menggunakan persamaan Scherrer. Hasil perhitungan diperoleh ukuran kristal dari sampel adalah 21,5 nm.



Gambar 3. Fitting puncak spektrum *X-ray diffractometer* (XRD) katalis besi molibdenum oksida pada 2θ 23,006°.

3.2 Pengaruh temperatur terhadap aktivitas

Pengujian kinerja katalis dilakukan terhadap reaksi oksidasi metanol menjadi formaldehida. Untuk mengobservasi pengaruh temperatur, reaksi oksidasi metanol menjadi formaldehida dilangsungkan pada 250, 300, dan 350 °C dan tekanan atmosfer.

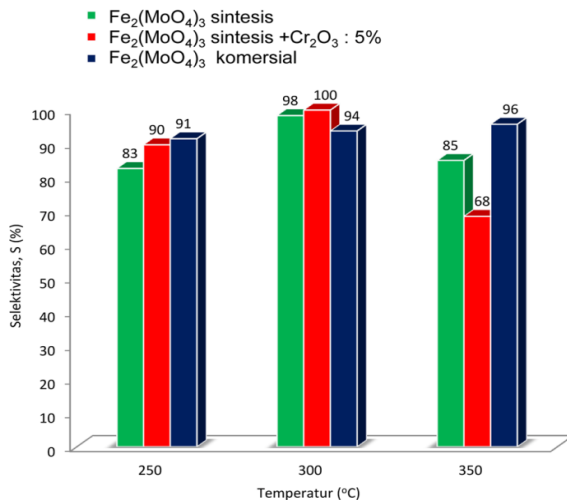


Gambar 4. Hubungan suhu terhadap konversi metanol

Gambar 4 menampilkan pengaruh temperatur reaksi terhadap konversi metanol pada katalis $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, dengan kandungan Cr_2O_3 5%, dan $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ komersial. Tanpa dari Gambar 3 bahwa peningkatan temperatur cenderung meningkatkan konversi metanol. Hal ini sesuai dengan hukum Arrhenius bahwa semakin tinggi suhu, kecepatan reaksi semakin tinggi menyebabkan konversi juga semakin tinggi sebelum tercapai kesetimbangan termodinamika. Konversi tertinggi dicapai pada temperatur 350 °C, yaitu: 92%, 94%, dan 100%, masing-masing untuk katalis $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, dan $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ komersial. Membandingkan aktivitas kedua sampel sintesis terlihat bahwa katalis berpromotor 5% Cr menunjukkan konversi metanol lebih tinggi. Akan tetapi, peningkatan konversinya tidak signifikan. Fakta ini dapat dijelaskan karena fungsi promotor tidak dapat meningkatkan aktivitas katalis terlalu tinggi.

3.3 Pengaruh Temperatur terhadap Selektivitas

Gambar 5 memperlihatkan kurva pengaruh suhu terhadap selektivitas formaldehida menggunakan tiga jenis katalis.

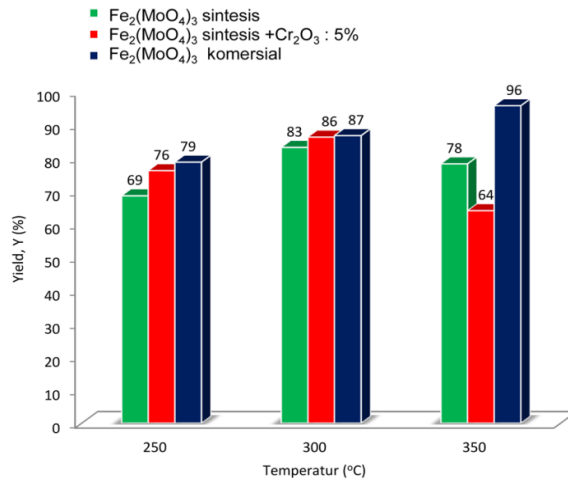


Gambar 5. Hubungan suhu terhadap selektivitas formaldehida

Dari Gambar 4 tampak bahwa kenaikan suhu dari 250 °C - 300 °C terjadi peningkatan selektivitas. Akan tetapi, ketika reaksi dilangsungkan pada suhu 350 °C terjadi penurunan selektivitas. Penurunan selektivitas biasanya disebabkan karena terjadi reaksi samping jika reaksi dilangsungkan pada suhu yang lebih tinggi. Kejadian ini sedikit bertentangan dengan yang dilaporkan oleh Le Page (1987), bahwa reaksi samping akan terbentuk pada suhu reaksi > 380 dan tekanan > 1,2 atm. Kemungkinan lain karena sifat fisik katalis sintesis belum stabil dibandingkan katalis komersial.

3.4 Pengaruh Temperatur terhadap Yield

Gambar 6 menyajikan kurva pengaruh temperatur reaksi terhadap yield formaldehida pada katalis $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, dan $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ komersial.



Gambar 6. Hubungan suhu terhadap yield formaldehida

1. Dari Gambar 5 tampak bahwa mula-mula yield naik dari temperatur 250 - 300 °C, akan tetapi kemudian turun pada temperatur 350 °C. Akan tetapi pada katalis Fe-Mo komersial tidak terjadi penurunan *yield* meskipun temperatur reaksi mencapai 350 °C. Penemuan ini dapat dijelaskan karena katalis komersial memiliki stabilitas yang cukup tinggi. Sementara katalis sintesis belum cukup stabil pada suhu di atas 300 °C. Pada Gambar 5 juga terindikasi bahwa penambahan 5 % senyawa Cr cenderung meningkatkan yield formaldehida. Yield tertinggi masing-masing katalis: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, dan $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ komersial adalah: 83%, 86%, dan 96%, berturut-turut.

Daftar Pustaka

- [1] A. Kostynyuk, M. Nikolenko, Iron Molybdate Catalyst Stabilized by Calcium oxide for Methanol to Formaldehyde Conversion, *Chemistry and Chemical Technology*, 5 (2011) 89-93.
- [2] Anonimous, Perkembangan dan Prospek Industri Metanol di Indonesia, Konsumsi Oleh Industri Formaldehida, *Indochemical*, 255 (1999) 14.
- [3] K. Othmer, in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience, New York, 1994.
- [4] D. Jing, Catalytic Partial Oxidation of Methane over $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Catalysts, in: *Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2010*, pp. 43.
- [5] A.R.D.L.I. Osa, A.D. Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sa'nchez, Kinetic models discrimination for the high pressure

WGS reaction over a commercial CoMo catalyst, *International Journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 9673-9684.

- [6] L.C. Windes, Steady State and Dynamic Modeling of a Packed Bed Reactor for the Partial Oxidation of Metanol to Formaldehyde, *Chemical Engineering Journal*, 78 (1991) 1-43.
- [7] I.C. Bafas, I.E. Constantinou, C.G. Vayenas, Partial oxidation of methane to formaldehyde with 50% yield in a continuous recycle reactor separator (CRRS), *Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 109-115.