

**SIMULASI OKSIDASI PARSIAL METHANOL MENJADI
FORMALDEHID DALAM REAKTOR UNGGUN TETAP**

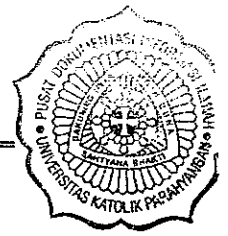
oleh :
Aditya Putranto

660.299
RUT
S



96842 R/PTEK
22-2-06.

**JURUSAN TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS KATOLIK PARAHYANGAN BANDUNG
2005**



I. LATAR BELAKANG

Oksidasi parsial methanol menjadi formaldehid telah dipelajari sebagai reaksi eksotermal yang dipengaruhi oleh difusi internal. Pengaruh difusi eksternal dapat diabaikan dengan membuat aliran fluida menjadi turbulen. Reaksi ini umumnya diselenggarakan dalam reaktor unggun tetap. Oleh karena itu, reaksi ini merupakan reaksi heterogen di mana faktor keefektifan sangat berperan. Reaksi yang terjadi di dalam partikel katalis melepaskan panas karena reaksi ini eksotermal. Konsentrasi di dalam partikel katalis menurun dari konsentrasi di permukaan katalis ke konsentrasi di pusat katalis. Pada waktu yang sama, temperatur lokal berubah sebagai akibat dari panas yang dihasilkan atau dilepaskan oleh reaksi. Dalam kondisi nyata, temperatur dan konsentrasi merupakan fungsi dari posisi aksial dan radial.

Sebagian besar proses katalitik yang dilangsungkan di industri dilangsungkan dalam reaktor unggun tetap yang berkapasitas besar. Usaha ini untuk menjaga kondisi isothermal tetapi kondisi ini umumnya sulit dicapai. Di lain pihak, sistem reaksi yang melibatkan kesetimbangan reaksi umumnya dilangsungkan dalam reaktor adiabatik karena ini memungkinkan untuk mengatur konversi keseluruhan melalui pengaturan temperatur keluaran reaktor. Berbicara mengenai perpindahan panas, terdapat dua kondisi ideal yaitu isothermal pada saat pertukaran panas dengan dinding reaktor sangat efisien dan adiabatik pada saat pertukaran panas sangat buruk. Pada umumnya reaksi diselenggarakan secara non adiabatik dan non isothermal.

Pada makalah ini, reaktor unggun tetap dimodelkan sebagai reaktor aliran sumbat ideal. Konsentrasi campuran reaksi di dalam reaktor dianggap sebagai fungsi posisi aksial saja, demikian pula temperatur campuran reaksi juga dianggap sebagai fungsi posisi aksial saja. Dispersi ke arah aksial dan radial diabaikan dalam simulasi yang dibahas dalam makalah ini.

II. IDENTIFIKASI MASALAH

a. Data umpan:

Tekanan	1,1	bar
Temperatur	569	K
Laju alir molar	$0,506 \cdot 10^{-5}$	kmol/s
Komposisi gas masuk		
Metanol	3,31	%
Oksigen	20,30	%
Nitrogen	76,39	%

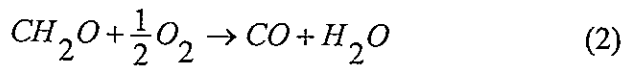
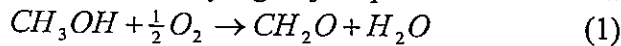
b. Dimensi reaktor aliran sumbat (reaktor pipa ideal) yang disimulasikan

- o Diameter: 0.015 m
- o Panjang: 5 m

c. Media pendingin:

- o Temperatur: 554 K
- o Koefisien pindah panas overall: $0,072 \text{ kW/m}^2\text{s}$

d. Reaksi: Reaksi yang terjadi pada katalis oksida besi-molibdat sebagai berikut:



d. Kinetika reaksi:

Kinetika reaksi (1) diajukan oleh Mars dan Van Krevelen:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot P_m^a \cdot P_{O_2}^b}{k_1 \cdot P_m^a + k_2 \cdot P_{O_2}^b}$$

atau dengan menambahkan suku Langmuir-Hinshelwood, yang menggambarkan I inhibisi akibat pembentukan air dalam reaksi tersebut.

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot P_m^a \cdot P_{O_2}^b}{k_1 \cdot P_m^a + k_2 \cdot P_{O_2}^b \left(\frac{1}{1 + b_w \cdot P_w} \right)}$$

di mana: $a=0,5$ dan $b=0,5$

Sedangkan untuk reaksi yang kedua (2), mengikuti kinetika reaksi yang diajukan oleh Dente et al:

$$r_2 = k_3 \cdot P_f$$

Konstanta laju reaksi k_3 tidak ditemukan dalam pustaka acuan, sehingga dalam simulasi ini dianggap hanya terjadi 1 reaksi saja yaitu reaksi (1). Sedangkan konstanta laju reaksi 1 sebagai berikut:

$$\begin{aligned} k_1 &= \exp(-18,4586 + (64790/RT)) \\ k_2 &= \exp(-15,2687 + (57266/RT)) \\ b_w &= \exp(+21,2814 - (111600/RT)) \\ \Delta H_1 &= -158,8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_2 &= -238,3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

III. LANGKAH PENYELESAIAN MASALAH

Langkah penyelesaian masalah sebagai berikut:

- Berdasarkan kondisi masukan (tekanan, temperatur, komposisi umpan, dan laju alir molar) ditentukan:
 - Konsentrasi umpan tiap zat dengan mengasumsikan gas ideal
 - Laju alir volumetric umpan
 - Kecepatan superficial umpan
 - Fluks umpan tiap zat
- Perhitungan dapat diamati pada lampiran A
- Ditentukan fluks tiap zat sepanjang reaktor sebagai fungsi dari fluks metanol

- Fluks O_2 = fluks O_2 awal - 0,5 x fluks methanol yang bereaksi
- Fluks formaldehid = fluks methanol yang bereaksi
- Fluks air = fluks methanol yang bereaksi
- Fluks N_2 = fluks N_2 awal
- Ditentukan fluks total di mana fluks total merupakan penjumlahan dari fluks O_2 , methanol, air, dan formaldehid
- Laju reaksi yang ada (menurut kinetika reaksi yang diajukan) dinyatakan dalam tekanan. Oleh karena itu, perlu pernyataan tekanan sebagai fungsi dari fluks tiap zat. Jika diasumsikan gas ideal, tekanan merupakan hasil kali konsentrasi, tetapan gas ideal, dan temperatur. Di samping itu, konsentrasi merupakan hasil bagi fluks dengan kecepatan superficial, kecepatan superficial merupakan hasil kali RT/P dengan fluks total. Berdasarkan hubungan di atas, tekanan dapat dinyatakan sebagai fluks tiap zat.
- Neraca massa methanol dalam bentuk fluks: perlu untuk menyatakan fluks methanol sebagai fungsi posisi aksial. Fluks komponen yang lain dapat dihitung dari neraca massa (sebagai fungsi dari fluks methanol). Neraca massa methanol sebagai berikut:

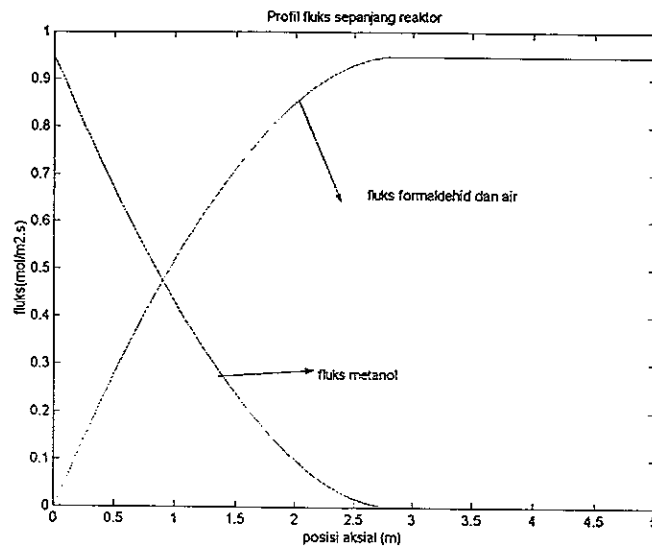
$$\frac{d\phi_m}{dz} = -r_1 \quad \text{di mana: } r_1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot P_m^a \cdot P_{O_2}^b}{k_1 \cdot P_m^a + k_2 \cdot P_{O_2}^b}$$

- Neraca energi reaktor:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_R \cdot r)}{\rho \cdot C_p \cdot u} + \frac{U \cdot \pi \cdot D}{Ac \cdot \rho \cdot C_p \cdot u} (T_L - T)$$

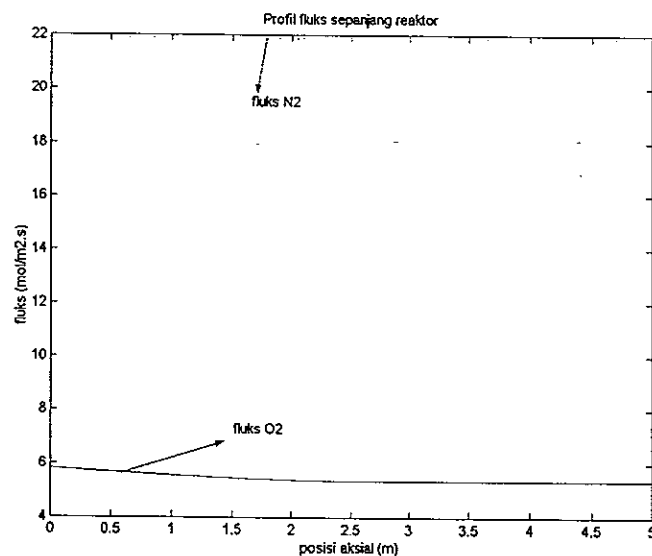
- Neraca massa dan energi diselesaikan secara simulatan. Dalam kasus ini panas reaksi dianggap konstan dan nilainya telah disebutkan di atas, sedangkan densitas campuran reaksi merupakan fungsi temperatur dan komposisi. Di samping itu, kapasitas panas juga merupakan fungsi temperatur dan komposisi. Penyelesaian dilakukan menggunakan bantuan software Matlab dengan perintah ode23s.

IV. JASIL DAN PEMBAHASAN



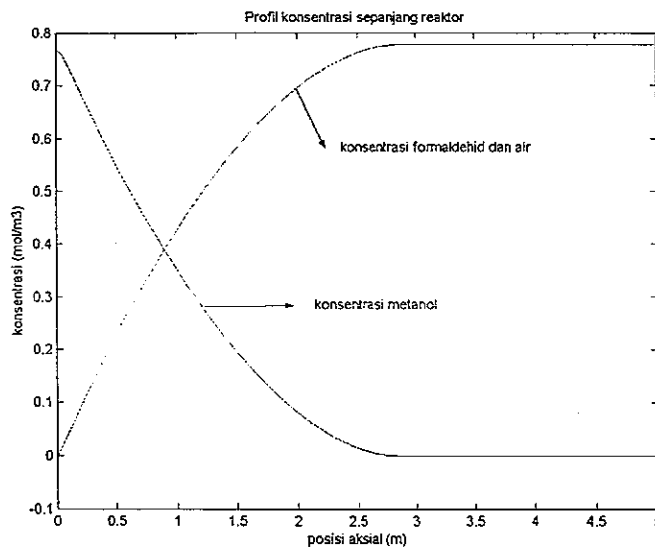
Gambar 1. Profil fluks metanol, formaldehid, dan air sepanjang reaktor

Fluks methanol, formaldehid, dan air sepanjang reaktor dapat diamati pada Gambar 1 di atas. Fluks methanol menurun seiring berjalannya reaksi, sedangkan fluks formaldehid meningkat seiring berjalannya reaksi. Fluks air sepanjang reaktor tepat sama dengan fluks formaldehid sepanjang reaktor. Hal ini karena koefisien stoikiometrik formaldehid sama dengan koefisien stoikiometrik air. Dapat diamati bahwa pada posisi aksial 3 m, reaktan telah habis. Pada posisi aksial lebih dari 3 m tidak ada lagi perubahan fluks karena telah tidak terjadi reaksi.



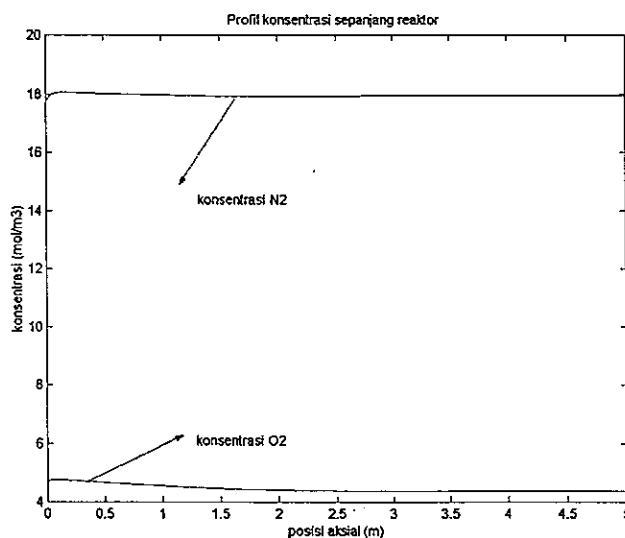
Gambar 2. Profil fluks O₂ dan N₂ sepanjang reaktor

Profil fluks O_2 dan N_2 dapat diamati dalam gambar di atas. N_2 merupakan gas inert sehingga tidak ada perubahan fluks N_2 , sedangkan fluks O_2 sedikit menurun sepanjang reaktor karena O_2 merupakan reaktan, namun penurunan fluks ini sangat kecil.



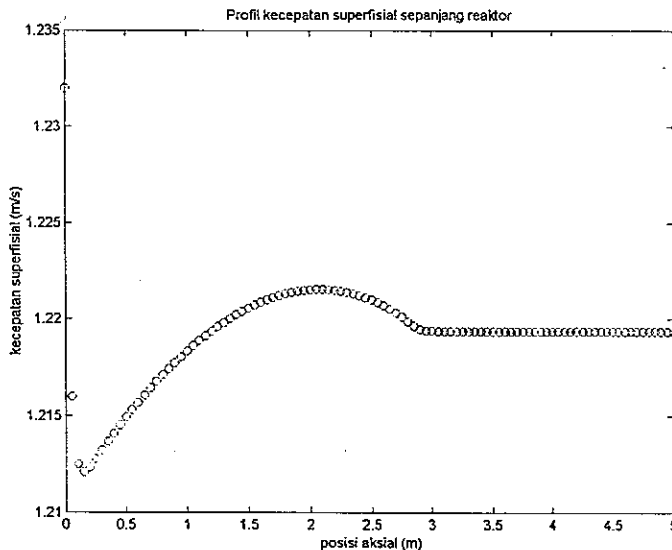
Gambar 3. Profil konsentrasi metanol, formaldehid, dan air sepanjang reaktor

Konsentrasi metanol, formaldehid, dan air sepanjang reaktor dapat diamati pada Gambar 3 di atas. Konsentrasi metanol menurun seiring berjalannya reaksi, sedangkan konsentrasi formaldehid meningkat seiring berjalannya reaksi. Konsentrasi air sepanjang reaktor tepat sama dengan konsentrasi formaldehid sepanjang reaktor. Hal ini karena koefisien stoikiometrik formaldehid sama dengan koefisien stoikiometrik air. Dapat diamati bahwa pada posisi aksial 3 m, reaktan telah habis. Pada posisi aksial lebih dari 3 m tidak ada lagi perubahan konsentrasi karena telah tidak terjadi reaksi. Lebih lanjut lagi, dapat diamati bahwa profil fluks zat tersebut sangat mirip dengan profil fluks zat tersebut. Hal ini karena konsentrasi merupakan hasil bagi fluks dengan kecepatan superficial.



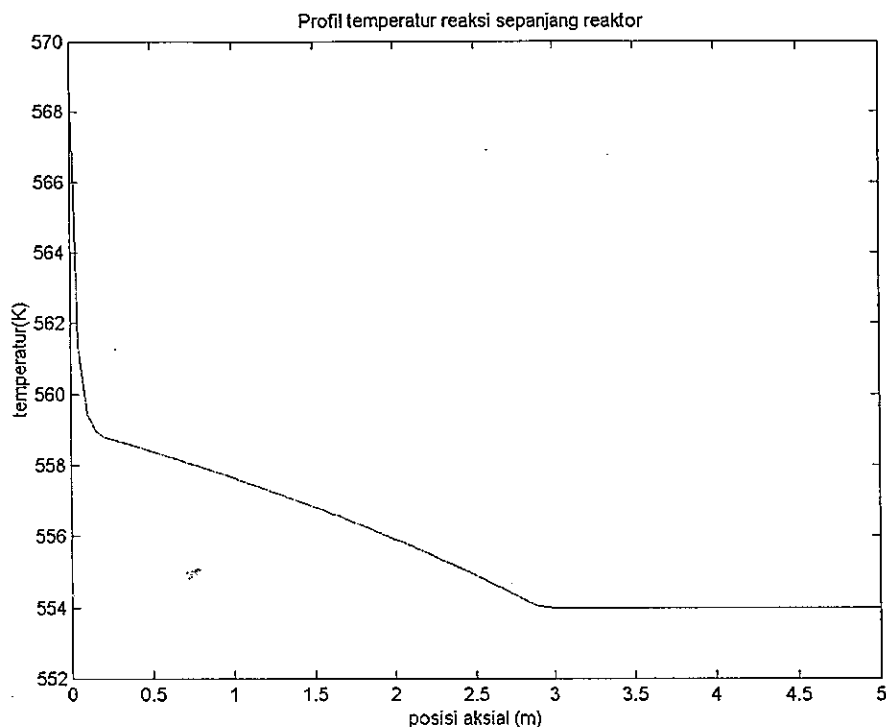
Gambar 4. Profil konsentrasi O_2 dan N_2 sepanjang reaktor

Dapat diamati pada Gambar 4 di atas bahwa konsentrasi N_2 tidak berubah sepanjang reaktor. Hal ini karena N_2 merupakan gas inert. Konsentrasi O_2 sedikit menurun sepanjang reaktor karena O_2 merupakan reaktan dalam reaksi yang jumlahnya berlebih. Profil konsentrasi N_2 dan O_2 mirip dengan profil fluks O_2 dan N_2 . Hal ini dapat dipahami karena konsentrasi merupakan hasil bagi fluks dengan kecepatan superficial di mana kecepatan ini hanya sedikit berubah sepanjang reaktor.



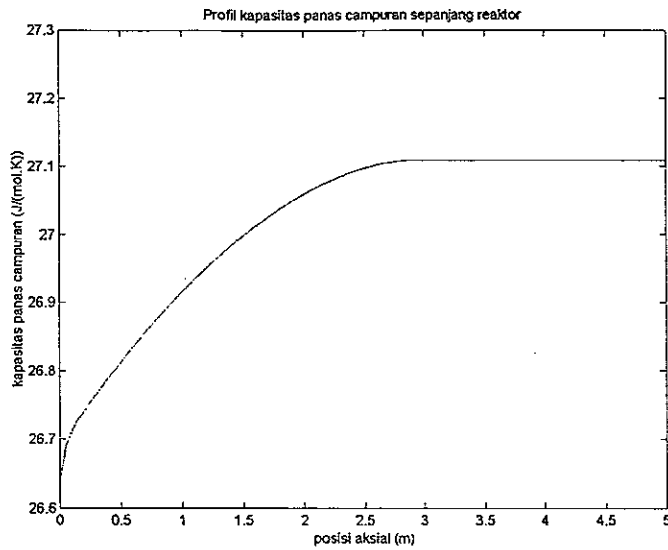
Gambar 5. Profil kecepatan superficial sepanjang reaktor

Dapat diamati pada gambar di atas bahwa kecepatan superficial hanya sedikit berubah sepanjang reaktor. Pada awal reaksi, kecepatan menurun banyak, hal ini karena fluks berbanding lurus dengan temperatur di mana pada awal reaksi temperatur banyak menurun. Seiring berjalannya reaksi, jumlah fluks zat yang terbentuk makin banyak dan temperatur cenderung menurun sehingga menghasilkan profil seperti di atas. Pada posisi aksial lebih dari 3 m tidak ada lagi perubahan kecepatan karena telah tidak terjadi reaksi lagi (reaktan telah habis).



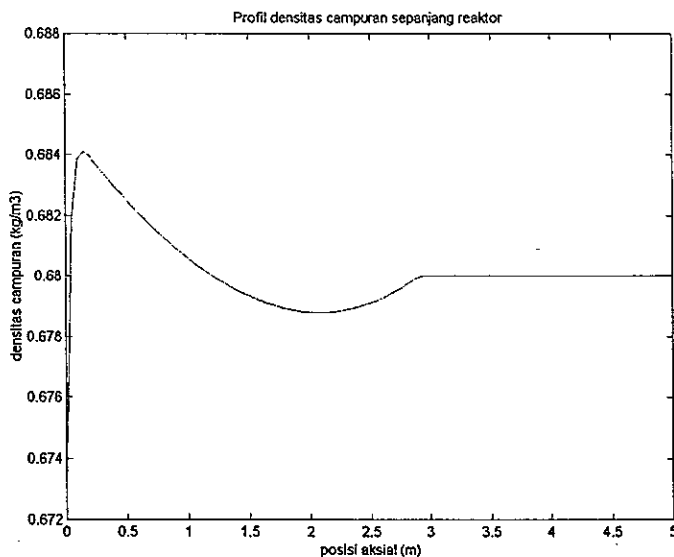
Gambar 6. Profil temperatur sepanjang reaktor

Dapat diamati bahwa temperatur menurun banyak pada awal reaksi. Hal ini karena temperatur inlet 569 K dan temperatur media pendingin 554 K sehingga temperatur campuran reaksi menurun. Mulai posisi aksial 0,15 m temperatur menurun namun dengan gradien penurunan temperatur yang tidak besar. Pada dasarnya temperatur reaksi ditentukan oleh panas reaksi yang dihasilkan (reaksi ini merupakan reaksi eksotermal) dan panas yang dipindahkan ke lingkungan (panas yang diserap oleh media pendingin). Dalam neraca energi, panas reaksi dinyatakan oleh suku $r.V.(-\Delta H_r)$ dan panas yang diserap oleh media pendingin dinyatakan oleh $U.A.(T_L-T)$. Dalam kasus ini, panas yang diserap oleh lingkungan lebih besar daripada panas reaksi yang dihasilkan, keadaan ini menghasilkan temperatur reaksi yang menurun sepanjang reaktor. Faktor yang menentukan besarnya panas yang diserap oleh lingkungan adalah koefisien pindah panas U di mana pada kasus ini U relatif tinggi. Pada posisi aksial lebih dari 3 m temperatur reaksi konstan pada 554 K. Hal ini karena reaksi tidak berlangsung lagi (reaktan telah habis) sehingga tidak ada panas reaksi yang dihasilkan. Temperatur sepanjang reaktor di mana reaktan telah habis ditentukan oleh temperatur media pendinginnya yaitu 554 K.



Gambar 7. Profil kapasitas panas campuran sepanjang reaktor

Dapat diamati pada gambar di atas bahwa kapasitas panas campuran sedikit meningkat sepanjang reaktor. Dari posisi aksial 0 sampai 3 m, kapasitas panas meningkat. Kapasitas panas yang sedikit meningkat disebabkan oleh temperatur reaktor yang menurun sepanjang reaktor. Pada posisi aksial lebih dari 3 m, temperatur konstan karena tidak ada lagi reaksi yang berlangsung



Gambar 8. Profil densitas campuran sepanjang reaktor

Profil densitas campuran dapat diamati pada gambar di atas. Pada awal reaktor densitas meningkat karena temperatur menurun pada awal reaksi (densitas berbanding terbalik dengan temperatur). Pada posisi aksial 0,2 m sampai 3 m densitas campuran cenderung menurun, densitas ditentukan oleh komposisi (fraksi mol) dan temperatur.

Pada posisi aksial lebih dari 3 m, densitas konstan karena tidak ada reaksi lagi yang berlangsung

V. KESIMPULAN

1. Reaksi berlangsung sampai posisi aksial 3 m, selebihnya tidak lagi berlangsung reaksi karena reaktan telah habis dikonsumsi. Tidak ada perubahan fluks dan besaran lainnya pada posisi aksial lebih dari 3 m.
2. Fluks methanol menurun sepanjang reaktor sedangkan fluks formaldehid dan air meningkat sepanjang reaktor, fluks formaldehid sepanjang reaktor tepat sama dengan fluks air sepanjang reaktor.
3. Fluks N_2 tidak berubah sepanjang reaktor, sedangkan fluks O_2 sedikit menurun sepanjang reaktor.
4. Profil konsentrasi methanol, formaldehid, air, N_2 , dan O_2 sepanjang reaktor mirip dengan profil fluks methanol, formaldehid, air, N_2 , dan O_2 sepanjang reaktor.
5. Temperatur reaksi menurun sepanjang reaktor dan konstan pada posisi aksial lebih dari 3 m.
6. Kecepatan superficial cenderung meningkat sepanjang reaktor.
7. Kapasitas panas campuran reaksi cenderung meningkat sepanjang reaktor.
8. Densitas campuran reaksi cenderung menurun sepanjang reaktor.

DAFTAR PUSTAKA

1. R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Catalytic oxidation of methanol to formaldehyde : an example of kinetics with transport phenomena in a packed-bed reactor*, *Catalysis Today* 77, 2003, hal 325 – 333. E.B. Nauman, *Chemical Reactor Design*, Wiley, New York, 1987
2. E.B. Nauman, *Chemical Reactor Design*, Wiley, New York, 1987
3. G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York, 1990
4. H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986

