

Pengaruh Tungsten dan Vanadium terhadap Struktur dan Stabilitas Katalis Oksida Campuran Mo-V-W

Cut Aja Rahmahwati

Program Studi Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe
Jl. Banda Aceh-Medan Km. 280,3 Buketrata-Lhokseumawe, 24301 P.O Box 90
Telepon: (0645) 42670, 42785 Fax: (0645) 42785
ipahrahim@yahoo.com

Abstrak

Banyak katalis yang telah didesign untuk oksidasi acrolein menjadi asam akrilik, namun belum ditemukan sebuah formula yang optimum. Sejumlah katalis dengan formula umum $(\text{Mo}_{0,68}\text{V}_x\text{W}_y)_5\text{O}_{14}$ dimana $(0,23 < x < 0,31)$ dan $(0,01 < y < 0,09)$ telah diteliti. Katalis dipersiapkan mulai dari larutan ammonium heptamolybdate, metavanadate dan metatungstate dan kemudian dikeringkan dalam atmosfer udara terbuka. Katalis precursor dikarakterisasi dengan instrumen TG dan DSC yang kemudian dikalsinasi menurut pola yang dihasilkan pada instrumen tersebut. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dengan XRD, TPR, SEM/EDX dan BET. Dengan perubahan komposisi vanadium dan tungsten menunjukkan pergeseran yang sangat signifikan pada struktur katalis MoVWO_x .

Kata kunci: Acrolein, asam akrilik, katalis, TG, DSC, XRD, SEM/EDX

1 Pendahuluan

Katalis multi fungsi adalah suatu prasyarat untuk oksidasi parsial berkatalis heterogen. Katalis tersebut harus memiliki kemampuan untuk mengaktifkan molekul-molekul organik dan hidrogen yang diperlukan untuk reaksi. Tambahannya, jika oksigen mula-mula berasal dari padatan, maka katalis membutuhkan kapasitas untuk meregenerasi.

Secara industri, katalis oksida metal campuran digunakan untuk oksidasi *acrolein* menjadi asam akrilik pada aktiviti dan selektiviti yang sangat tinggi, akan tetapi komposisi kompleksnya didapatkan secara empirik. Lagi, terjadi suatu kserbaragaman struktur fasa yang berbeda. Oleh karena itu, korelasi antara fungsi dan struktur tertentu atau mekanisme reaksi tidak diketahui. Fokus pada komponen utama dari katalis (Mo, V, W) kompleksitinya harus berkurang untuk suatu level yang sesuai: untuk oksidasi acrolein menjadi asam akrilik MoO_x sudah terbukti tidak aktif, V_2O_5 aktif tetapi tidak selektif dan WO_3 adalah inert. Oksida metal campuran yang didasarkan pada kedua elemen V dan Mo telah menunjukkan aktiviti dan selektiviti. Dalam beberapa studi katalis dengan rasio Mo/V pada 3 : 1 telah menghasilkan kinerja paling baik [S. Endres 2007 dan Jan Kunert 2004]. Amorfo dan bagian *defect* diketahui menjadi dasar untuk oksidasi parsial. Struktur dan morfologi tergantung dari perbandingan metal formal, preparasi dan metode pengeringan sebagaimana proses kalsinasi. Dengan memperhatikan sejumlah oksida

Mo/V yang telah dibahas, metode pengeringan spray lebih menguntungkan terhadap struktur dan kinerja katalis dibandingkan dengan metode kristalisasi [S. Andres 2007]. Metode pengeringan mempengaruhi morfologi dan komposisi fasa dari oksida metal campuran. Berbeda dengan kristalisasi, pengeringan spray menghasilkan metastable, struktur amorfos dan tidak teratur, yang menunjukkan kinerja katalitik yang lebih baik dibandingkan dengan sampel yang terkristalisasi [S. Andres 2007 dan Jan Kunert 2004]. Proses-proses kalsinasi dan pembentukan dibawah kondisi reaksi cenderung terhadap kristalisasi parsial dari bagian amorfos struktur (khususnya terbentuk selama pengeringan spray): katalis-katalis yang didasarkan kepada Mo dan V menjadi tidak aktif seiring perjalanan reaksi. Tipe-tipe struktur Mo_5O_{14} dan Mo_4O_{11} mengizinkan penggabungan W yang memperbaiki stabiliti dalam waktu yang lama [S. Andres 2007]. Dengan menaikkan kandungan W maka selektivitinya menjadi tinggi, akan tetapi konversinya rendah [S. Andres 2007]. Berikut ini kami fokus pada katalis MoVW dengan memvariasikan kandungan W dan V.

2 Metodologi

Metal transisi yang dipilih dalam penelitian ini adalah Molybdenum, Vanadium dan Tungsten. Katalis nanometal kompleks $Mo_aV_bW_cO_x$ dimana stoikiometrinya disimbulkan dengan a, b, c yang berkisar antara 0 sampai 1 ($0 < a, b, c < 1$). Sub seksi berikutnya menyangkut deskripsi detail dari metode preparasi dan keadaan yang digunakan.

2.1 Bahan-bahan kimia yang digunakan

Senyawa-senyawa precursor yang digunakan sebagai sumber untuk masing-masing metal adalah: Vanadium (V) oxide (V_2O_5) Merck untuk vanadium (V), Ammonium metatungstate hydrate ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ Aldrich untuk tungsten (W), Ammonium heptamolybdate tetrahydrate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ Merck untuk molybdenum (Mo) dan Oxalic acid dihydrate ($HO_2CCO_2H \cdot 2H_2O$) Aldrich sebagai presipiteting agen.

2.2 Prosedur Preparasi Katalis

Larutan encer precursor disiapkan dengan cara seperti berikut: Ke dalam gelas beker yang berisi air 100 ml dimasukkan oxalic acid dihydrate dan vanadium (V) oxide (jumlahnya sesuai dengan stoikiometri yang diinginkan) dan dilarutkan dengan pengadukan dan pemanasan sampai temperatur 80 °C, yang menghasilkan larutan biru tua (larutan ini disebut sebagai precipitating agent). Sejumlah ammonium heptamolybdate dan ammonium metatungstate hydrate (sesuai dengan stoikiometri) dilarutkan dalam 100 ml air dengan pengadukan dan pemansan juga secara terpisah. Kemudian kedua larutan ini dicampur dengan menggunakan autotitrator yang menghasilkan larutan jernih bening. Selanjutnya, larutan precipitating agent ditambahkan ke dalam larutan ini dengan menggunakan autotitrator dan dipertahankan pada pH konstan sehingga menghasilkan larutan purple gelap dan endapan purple muda. Larutan ini dibiarkan selama 1 jam pada temperatur 80 °C sambil tetap diaduk. Endapan ini kemudian disaring dengan menggunakan pompa vakum dan dibiarkan kering dalam udara terbuka. Padatan kering ini adalah katalis precursor.

Kemudian, katalis precursor ini dianalisa dengan TG dan DSC, dimana hasilnya digunakan sebagai acuan untuk proses kalsinasi. Proses kalsinasi disini dimaksudkan untuk mengkonversikan garam atau hidroksida dari komponen aktif yang ada di dalam katalis precursor menjadi oksida-oksida yang aktif dan stabil dengan memanasakannya pada temperatur tinggi di dalam atmosfer yang dipilih.

Proses kalsinasi dilakukan seperti berikut: katalis precursor dipanaskan di dalam *furnace* dari temperatur 30 °C – 300 °C dengan laju panas 10 °C per menit dalam atmosfer udara sintesis. Pada temperatur 300 °C dipertahankan selama 30 menit. Selanjutnya dipanaskan lagi sampai temperatur 500 °C dengan laju panas 2 °C per menit dan atmosfer diganti dengan helium. Pada temperatur ini dipertahankan selama 2 jam yang kemudian didinginkan sampai temperatur 30 °C. Katalis yang dihasilkan ini, selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen-instrumen XRD, TPR dan SEM/EDX.

2.3 Karakterisasi padatan

Analisa *Thermogravimetric*: untuk analisa panas digunakan suatu peralatan TG/DTA yang telah dimodifikasi. Peralatan berisi sebuah suplay gas yang berhubungan dengan sistem penguapan dan bagian timbangan. Peralatan ini dilengkapi dengan sebuah analisa *microbalance* TG/DTA (TG/DTA-Station, Seiko, type: TG/DTA 220) yang berpasangan dengan sebuah *quadrupole mass spectrometer* (QMS, Hiden Analytical, type: HAL IV 301). Padatan dikontakkan dengan atmosfer yang mengalir dengan temperatur yang terprogram, seperti yang telah dijelaskan pada bagian preparasi katalis.

XRD: pengukuran X-ray telah dicatat dengan geometri Bragg-Brentano (Siemens, D500), yang dilengkapi dengan sebuah detektor perhitungan kilauan. Digunakan radiasi Cu K α monochromatic (*graphite secondary monochromator*). Kehalusan struktur diperoleh dengan program FullProf dalam paket program WinPLOTR menurut metode Rietveld, yang dicatat dari 2 Theta 10° sampai 80°.

SEM: telah digunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dengan mikroskop resolusi tinggi, Philips XL 30 FEG. Peralatan ini memiliki sebuah SE dan BSE dan juga detektor EDX untuk analisa elemen.

Temperature-programmed reductions (TPR) yang cocok untuk mengetahui kinerja katalis. Konversi, selektiviti dan yield mulai dihitung dari mengukur fraksi volume. Lima puluh miligram katalis telah dianalisa. Sampel yang telah dikalsinasi dikontakkan dengan gas 5% Hidrogen dalam Nitrogen dengan laju alir 20 ml/menit, mulai dari temperatur 40 °C dengan kenaikan 10 °C/menit sampai temperatur 500 °C dan dipertahankan selama 1 jam.

3 Hasil dan Pembahasan

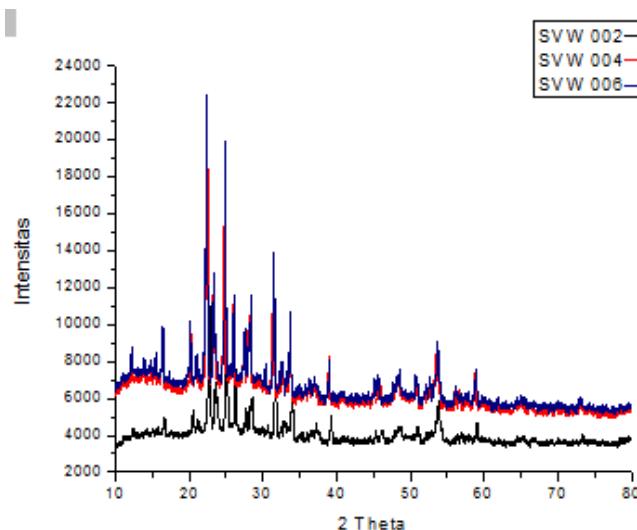
Senyawa oxalic acid dihydrate dan ammonium (v) oxide dilarutkan dalam 100 ml air. Pada mulanya campuran ini berwarna orange, dan setelah dipanaskan dan larut warnanya berubah menjadi biru dongker. Dengan menggunakan peralatan Autotitrator, larutan ini dimasukkan ke dalam larutan ammonium heptamolybdate tetrahydrate dan ammonium metatungstate hydrate dengan kontrol pH konstan

selama proses pencampuran. Campuran ini menghasilkan larutan berwarna purple gelap dan endapan purple muda. Endapan dipisahkan dengan penyaringan menggunakan pompa vakum. Endapan yang diperoleh berwarna purple muda. Endapan ini dibiarkan di udara terbuka sampai kering, yang kemudian disebut sebagai katalis precursor.

Katalis precursor ini dianalisa dengan Thermal Gravimetry (TG) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC) untuk mendapatkan pola proses kalsinasi.

Berdasarkan hasil dari TG dan DSC, maka kalsinasi dilakukan dengan memanaskan sampel dari temperatur 30 °C sampai 500 °C, dimana prosesnya sudah dijelaskan dalam bagian preparasi katalis.

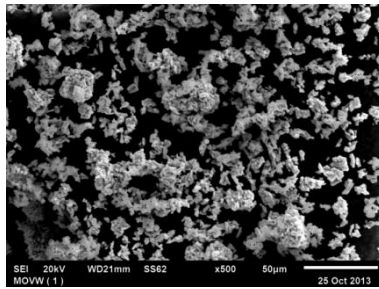
Selanjutnya, sampel yang sudah dikalsinasi dianalisa kristalinitinya dengan XRD, morphology dan komposisinya dengan SEM/EDX. Dengan segala pertimbangan dan keterbatasan, maka hanya 3 sampel yang dipilih untuk dianalisa. Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa ketiga sampel sudah mengkristal dan puncak-puncak yang tajam muncul diantara sudut 2θ 20° dan 35° seperti terlihat dalam Gambar 2.1.



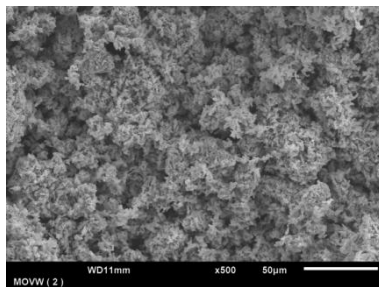
Gambar 1. Pola XRD dari 3 sampel.

Morphology permukaan katalis yang dihasilkan ditunjukkan dalam berturut-turut dalam Gambar 2.2 – 2.4.

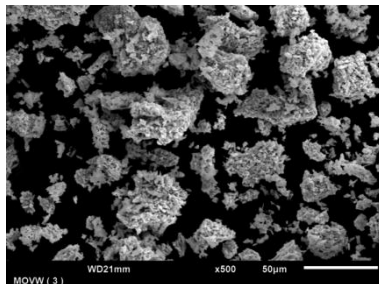
Ketiga sampel menunjukkan morphology yang berbeda. Tidak ada tren dari pengaruh perubahan komposisi vanadium dan tungsten. Sampel SVW 004 menunjukkan morphologynya yang sangat homogen. Sesuai dengan hasil analisa dari Temperature Programming Reduction (TPR) yang memperlihatkan bahwa sampel SVW 004 mampu menyerap hydrogen sebesar 195,28152 $\mu\text{mol/g}$.



Gambar 2. Scanning micrograph dari sampel SVW 002.



Gambar 3. Scanning micrograph dari sampel SVW 004.



Gambar 4. Scanning micrograph dari sampel SVW 006.

4 Kesimpulan

Oksida metal campuran dengan rumus umum $(\text{Mo}_{0,68}\text{VaWb})_5\text{O}_{14}$ dan jumlah vanadium dan tungsten divariasi antara 0 – 1 telah diteliti yang berkenaan dengan aktiviti dan selektivitinya dalam oksidasi parsial acrolein menjadi asam akrilik. Pengaruh dari strategi preparasi (metode pengeringan, kalsinasi dan perlakuan awal) dan kandungan vanadium dan tungsten terhadap struktur dan morfologi telah dipelajari. Hasil dari Scanning Electron Microscope (SEM) menunjukkan dengan jelas bahwa tidak ada trend yang signifikan dari perubahan komposisi vanadium dan tungsten terhadap morfologi katalis. Demikian juga TPR menunjukkan bahwa hanya sampel SVW 004 yang reaktif.

Daftar Pustaka

- S. Endres, et. al, 2007, The influence of tungsten on structure and activity of Mo-V-W-mixed oxide catalysts for acrolein oxidation, Applied Catalysis A: General 325 (2007) 237-243.

- Jan Kunert, et. al., 2004, Synthesis of Mo/V mixed oxide catalysts via crystallisation and spray drying – a novel approach for controlled preparation of acrolein to acrylic acid catalysts, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 53-61.
- E. Rödel, et. al., 2007, Structure stabilizing effect of tungsten in mixed molybdenum oxides with Mo_5O_{14} -type structure, *Catalysis Today* 126 (2007) 112 – 118.
- Hamid S.B.A., 2010, Dynamics of the MoVTenb oxide M1 phase in propane oxidation, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114(4), 1912-1921.
- Lars Giebeler et al., 2006, Structural changes of vanadium-molybdenum-tungsten mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein to acrylic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259, 309-318.
- Ovsitser O. et al., 2002, Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst Part 3. Structural changes of a MoVW mixed oxide catalyst during activation and relation to catalytic performance in acrolein oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 185, 291-303.
- S.B. Abd. Hamid et al, 2004, Nanostructuring of binary molybdenum oxide catalysts for propene oxidation, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 78-85