

Pemodelan Matematis Reaksi Oksidasi Katalitik Fero Sulfat Menjadi Feri Sulfat

Takdir Syarif^{1*} dan Andiyan Yuwono²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri Universitas Muslim Indonesia
Jl. Urip Sumoharjo KM. 05, Makassar

²Alumnus Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah mada
Jl Grafika No 2, Yogyakarta

Abstract

Iron was dissolved in a sulfuric acid to form a concentrated ferrous sulphate (FeSO₄) solution. This research was conducted to form ferric sulfate by catalytic oxidation of ferrous sulfate using manganese dioxide as catalyst. The system was a three-phase heterogeneous reaction with a quite complex kinetics. The present study aimed at developing a mathematical modeling of three-phase reaction kinetics that involved gas, liquid and solid. Oxidation was undertaken in an isothermal isobaric condition in a three-neck flask reactor. The experiment was conducted in a temperature range of 323 to 353 K with a catalyst concentration of 1.7 g/L. The results indicated that the reaction kinetics could be approached with a quasi steady state model and the chemical reaction on the catalyst surface was the determining step.

Key words: mathematical modeling, kinetics, determining step

Abstrak

Larutan fero sulfat (FeSO₄) dibuat dengan melarutkan besi ke dalam asam sulfat. Fero sulfat dioksidasi memakai katalisator mangan dioksida untuk membentuk feri sulfat. Reaksi merupakan reaksi heterogen tiga fasa sehingga kinetika reaksinya cukup kompleks. Penelitian ini bertujuan mengembangkan model matematis pada kinetika reaksi tiga fase. Reaksi dijalankan pada kondisi isothermal dan isobarik pada reaktor yang berupa labu leher tiga. Percobaan dilakukan pada suhu 323K sampai 353K dan konsentrasi katalisator 1,7 g/L. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika reaksi dapat didekati dengan model quasi steady state dan reaksi kimia pada permukaan katalisator merupakan langkah yang menentukan kinetika reaksi

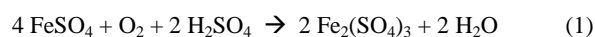
Kata kunci: pemodelan matematis, kinetika, langkah penentu

Pengantar

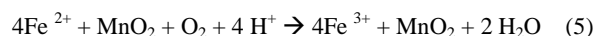
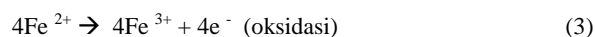
Fero sulfat merupakan senyawa yang kurang stabil, dan mudah dioksidasi oleh udara menjadi feri sulfat yang stabil. Meskipun demikian, oksidasi secara menyeluruh harus dengan bantuan katalisator baik cair seperti asam fosfat, kupri sulfat maupun katalisator padat seperti karbon aktif, mangan dioksida (Cher dan Davidson, 1955; King dan Davidson, 1958; Ronnholm, dkk., 1999). Penggunaan katalisator padat dapat memudahkan pemisahan hasil. Oksidasi fero sulfat dengan katalisator MnO₂ merupakan reaksi heterogen gas-cair-padat yang berupa *slurry*. Kecepatan oksidasi merupakan reaksi tingkat satu terhadap ion fero (Cher dan Davidson, 1955; King dan Davidson, 1958). Kecepatan oksidasi meningkat dengan kenaikan suhu dan tekanan (Chmielewski dan Charewic 1984; Ronnholm, dkk., 1999; Ronnholm, dkk., 2002).

Sistem *slurry* merupakan suatu sistem yang sangat kompleks. Pemodelan matematis merupakan salah satu cara untuk menyatakan proses dalam bentuk persamaan matematis. Untuk sistem yang kompleks, diambil beberapa anggapan agar peristiwa yang kompleks dapat menjadi lebih sederhana sehingga dihasilkan persamaan matematis yang sederhana.

Reaksi oksidasi katalitik fero sulfat menjadi feri sulfat dengan menggunakan katalisator MnO₂ merupakan reaksi heterogen gas-cair-padat.



Persamaan (1) dapat pula dinyatakan dalam bentuk reaksi ion :



Kinetika reaksi dapat diuraikan sebagai berikut (Smith, 1981; Fogler, 1999).

* Alamat korespondensi: email:
takdir_syarif_2005@yahoo.co.id

1. Perpindahan massa A dari badan gas ke antar fase gas cair (r_1)

$$\begin{aligned} r_1 = -r_A &= k_g a_g (P_A - P^*) \\ &= k_g a_g (P_A - H_{A1} C_{AIL}) \\ &= k_g a_g H_{A1} \left(\frac{P_A}{H_{A1}} - C_{AIL} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

2. Perpindahan massa A antar fase gas cair ke badan cair (r_2)

$$r_2 = -r_A = k_{LA} a_g (C_{AIL} - C_A) \quad (7)$$

3. Perpindahan massa massa A dari badan cair ke permukaan katalisator (r_3)

$$r_3 = -r_A = k_{Ac} a_c (C_A - C_{AS}) \quad (8)$$

4. Perpindahan massa B dari badan cair ke permukaan katalisator (r_4)

$$r_4 = -r_B = k_{Bc} a_c (C_B - C_{BS}) \quad (9)$$

5. Reaksi kimia di permukaan katalisator (r_5)

$$r_5 = -r_B = k_R C_{Bs} C_{As} \quad (10)$$

6. Desorpsi dari permukaan katalisator ke badan cairan (r_6)

$$r_6 = -r_{AB} = k_{ABc} a_c (C_{ABS} - C_{AB}) \quad (11)$$

Untuk menggambarkan kinetika reaksi diajukan dua model yaitu model *quasi steady state model* dan model dengan salah satu langkah yang mengendalikan.

1. Model *quasi steady state* umum

Model matematis ini disusun dengan anggapan laju perpindahan massa dan reaksi kimia sama. Persamaan (6) sampai dengan (11) mempunyai hubungan $-r_B = 4(-r_A) = 2(-r_{AB})$, dan persamaan secara menyeluruh dapat disajikan sebagai berikut.

$$\frac{1}{4\alpha\beta} (-r_B)^2 - \left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{C_B}{4\alpha} + \frac{1}{k_R} \right) (-r_B) + C_B \frac{P_A}{H_A} = 0 \quad (12)$$

dengan,

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{k_g a_g H_{A1}} + \frac{1}{k_{LA} a_g} + \frac{1}{k_{Ac} a_c} \quad (13)$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_{Bc} a_c} \quad (14)$$

Persamaan (12) merupakan persamaan kuadrat yang jika diselesaikan akan menghasilkan,

$$(-r_B) = 2\alpha\beta \left[\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{C_B}{4\alpha} + \frac{1}{k_R} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{C_B}{4\alpha} + \frac{1}{k_R} \right)^2 - \frac{P_A C_B}{\alpha \beta H_A}} \right] \quad (15)$$

Untuk C_B rendah atau $C_B \approx 0$ maka $(-r_B) \approx 0$. Selanjutnya untuk nilai $C_B = 0$, persamaan (15) akan berubah menjadi,

$$(-r_B) = 2\alpha\beta \left[\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{1}{k_R} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{1}{k_R} \right)^2} \right] \quad (16)$$

akar persamaan (16) yaitu,

$$(-r_B)_1 = 4\alpha\beta \left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{1}{k_R} \right) \quad (17)$$

$$(-r_B)_2 = 0 \quad (18)$$

Dari kedua nilai akar-akar persamaan $(-r_B)$ di atas yang memenuhi untuk $C_B \approx 0$ adalah $(-r_B)_2$ sehingga persamaan (15) dapat diubah menjadi:

$$(-r_B) = 2\alpha\beta \left[\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{C_B}{4\alpha} + \frac{1}{k_R} \right) - \sqrt{\left(\frac{P_A}{\beta H_A} + \frac{C_B}{4\alpha} + \frac{1}{k_R} \right)^2 - \frac{P_A C_B}{\alpha \beta H_A}} \right] \quad (19)$$

Jika nilai α atau β besar, suku $\frac{1}{4\alpha\beta} (-r_B)^2$

dapat diabaikan sehingga persamaan (12) dapat disederhanakan menjadi :

$$-r_B = \frac{P_A C_B}{\left(\frac{P_A}{\beta} + \frac{H_A C_B}{4\alpha} + \frac{H_A}{k_R} \right)} \quad (20)$$

2. Model dengan salah satu langkah yang mengendalikan

- a. Reaksi kimia yang mengendalikan, maka r_1, r_2, r_3, r_4 dan r_6 sangat cepat dan r_5 mengendalikan, sehingga diperoleh persamaan

$$-r_B = k_T P_A C_B \quad (21)$$

Apabila tekanan oksigen dibuat tetap, maka $k_T P_A = k^*$ sehingga persamaan (21) menjadi, $-r_B = k^* C_B$ (22)

- b. Perpindahan massa gas A dari badan gas ke antar fase gas-cair yang mengendalikan. Nilai r_2, r_3, r_4, r_5 dan r_6 sangat besar dan r_1 mengontrol. Persamaan yang berlaku sebagai berikut. $-r_B = 4 k_g a_g P_A$ (23)

- c. Perpindahan massa gas A dari antar fase gas-cair ke badan cairan yang mengendalikan. Nilai r_1, r_3, r_4, r_5 dan r_6 sangat besar dan r_2 mengontrol. Persamaan menjadi,

$$-r_B = \frac{4 k_{LA} a_g}{H_{A1}} P_A \quad (24)$$

- d. Perpindahan massa gas A dari fase cair ke permukaan padatan yang mengendalikan, maka r_1, r_2, r_4, r_5 dan r_6 sangat cepat dan r_3 mengontrol dan persamaan menjadi,

$$-r_B = \frac{4 k_{Ac} a_c}{H_{A1}} P_A \quad (25)$$

- e. Perpindahan massa B dari fase cair ke permukaan padatan yang mengendalikan, maka r_1, r_2, r_3, r_5 dan r_6 sangat cepat dan r_4 mengontrol, sehingga persamaan berikut.

$$-r_B = k_{Bc} a_c C_B \quad (26)$$

Untuk mencari model matematis yang sesuai maka persamaan matematik yang terbentuk digunakan untuk menghitung parameter-

parameter dengan data percobaan. Model yang dianggap benar yang memberikan penyimpangan minimum.

Metode Penelitian

Bahan

Fero sulfat dibuat dengan melarutkan besi dengan asam sulfat 98%. Hasil pelarutan disaring dan dianalisis konsentrasi fero sulfat sebagai larutan induk. Untuk keperluan penelitian, larutan induk diencerkan sampai 0,2 M. Katalisator mangan dioksid dibuat dengan mereaksikan MnSO₄ dengan NH₄OH, kemudian endapan Mn(OH)₂ dipisahkan dan dipanaskan dalam *muffle* pada 600°C selama 1 jam. Padatan dihancurkan dan diayak sehingga diperoleh ukuran 0,5 mm. Sebagai pengoksidasi digunakan udara yang dialirkan melalui sebuah kompresor.

Alat

Reaktor berupa labu leher 500 mL yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, pendingin balik, pengambil contoh dan saluran udara. Sebagai pemanas digunakan pemanas mantel yang dihubungkan dengan pengatur daya agar suhu bisa disesuaikan. Percobaan dijalankan pada suhu dan tekanan tetap.

Cara percobaan

Seratus mililiter larutan fero sulfat dengan konsentrasi 0,2 M dimasukkan ke dalam reaktor kemudian dipanaskan sampai suhu yang diinginkan dan dipertahankan tetap. Selanjutnya MnO₂ dengan massa tertentu dimasukkan dan udara dialirkan sebagai pengoksidator. Percobaan dilanjutkan dengan pengambilan contoh setiap interval waktu tertentu, untuk dianalisis fero sulfat sisa dengan cara volumetri memakai standar KMnO₄ (Vogel, 1951).

Hasil dan Pembahasan

Untuk menguji model yang diusulkan, data konsentrasi larutan fero sulfat, C_B pada pelbagai waktu dibandingkan dengan nilai C_B perhitungan. Nilai parameter dianggap memenuhi bila memberikan perbedaan minimum yang dinyatakan dengan persamaan,

$$SSE = (C_{B \text{ data}} - C_{B \text{ hitung}})^2 \tag{27}$$

Percobaan dilakukan dengan menggunakan konsentrasi katalisator, C_k = 1,7 g/L, laju alir udara, Qu = 40,264 mL/det dan volume larutan, V = 300 mL pada kisaran suhu 50°C sampai 80°C.

Model quasi steady state

Data percobaan yang diperoleh dengan menggunakan persamaan (20), diperoleh hasil perhitungan nilai dari masing-masing parameter pada pelbagai suhu yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh suhu

Waktu (menit)	C _B (gek/L), Suhu (°C)			
	50	60	70	80
0	0,2278	0,2278	0,2278	0,2278
30	0,2132	0,1982	0,1970	0,1957
60	0,1933	0,1909	0,1843	0,1817
90	0,1818	0,1805	0,1782	0,1764
120	0,1804	0,1790	0,1768	0,1742
150	0,1776	0,1758	0,1715	0,1678
α	132,00	179,00	181,00	189,00
β	88,50	90,75	195,25	207,00
k _R	0,30	1,10	1,20	1,40
Ralat	1,18%	0,88%	1,85%	1,94%
SSE	4,82E-05	2,57E-05	8,56E-05	9,39E-05

Tabel 1 menunjukkan nilai ralat dan SSE cukup kecil. Hal tersebut menandakan bahwa persamaan (20) menggambarkan mekanisme reaksi yang terjadi. Selanjutnya untuk pengujian pada model kedua, perlu diketahui mekanisme yang mengendalikan dengan melihat besarnya kontribusi dari masing-masing tahanan. Persamaan (20) dapat disajikan dalam bentuk.

$$k_{ov} = \frac{P_A}{\left(\frac{P_A}{\beta} + \frac{H_A C_B}{4 P_A \alpha} + \frac{H_A}{P_A k_R} \right)} \tag{28}$$

Persamaan (28) dapat pula dinyatakan dalam bentuk tahanan (hambatan) sebagai berikut:

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{\beta} + \frac{H_A C_B}{4 P_A \alpha} + \frac{H_A}{P_A k_R} \tag{29}$$

Nilai dari masing-masing parameter pada persamaan (29) disajikan pada Tabel 2 yang menunjukkan kedua tahanan perpindahan massa memiliki nilai yang sangat kecil sedangkan tahanan reaksi kimia memiliki nilai yang paling besar. Untuk itu, mekanisme yang paling berpengaruh terhadap kinetika reaksi adalah reaksi kimia.

Model salah satu yang mengendalikan

Persamaan (23), (24) dan (25) tidak dapat digunakan karena yang diamati hanya perubahan konsentrasi fero sulfat. Model kedua yang terpakai hanya persamaan (26) untuk reaksi kimia yang mengendalikan dan persamaan (27) untuk perpindahan massa yang mengendalikan. Linierisasi persamaan (22) menghasilkan persamaan berikut.

$$-\frac{dC_B}{C_B} = k_T^* dt \tag{30}$$

Tabel 2. Kontribusi masing-masing tahanan

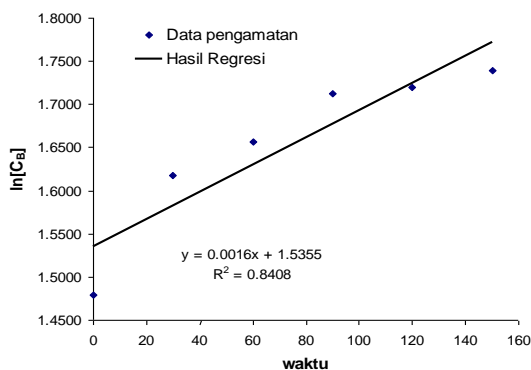
T (°C)	$\frac{1}{k_{ov}}$	$\frac{1}{\beta}$	$\frac{H_A C_B}{4 P_A \alpha}$	$\frac{H_A}{P_A k_R}$
50	657.8881	0.0113	0.002%	0.085154115
60	211.0029	0.0110	0.005%	0.073828391
70	203.8745	0.0051	0.003%	0.076959235
80	181.0837	0.0048	0.003%	0.076369636

Tabel 3. Hasil perhitungan pada pelbagai suhu

t	T = 50		T = 60		T = 70		T = 80	
	CB data	CB hit	CB data	CB hit	CB data	CB hit	CB data	CB hit
0	0.2278	0.2217	0.2278	0.2153	0.2278	0.2139	0.2278	0.2135
30	0.2132	0.2106	0.1982	0.2053	0.1970	0.2033	0.1957	0.2022
60	0.1933	0.2002	0.1909	0.1956	0.1843	0.1932	0.1817	0.1916
90	0.1818	0.1902	0.1805	0.1865	0.1782	0.1836	0.1764	0.1815
120	0.1804	0.1808	0.1790	0.1777	0.1768	0.1744	0.1742	0.1720
150	0.1776	0.1718	0.1758	0.1694	0.1715	0.1658	0.1678	0.1630
k*	0.0017		0.0016		0.0017		0.0018	
Ralat rata-rata	2.59%		3.19%		3.64%		3.70%	

$$-\ln[C_{B \text{ hit}}] = k_T^* t + K \quad (31)$$

Adapun hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 3 dan Gambar 1.



Gambar 1. Perbandingan $\ln[C_B]$ hasil percobaan dengan model pada suhu 60 °C

Tabel 3 terlihat bahwa ralat rerata yang diperoleh dengan persamaan (22) lebih besar dibandingkan dengan persamaan (16). Penyimpangan tersebut dapat juga dilihat pada Gambar 1, sehingga persamaan (22) kurang cocok untuk menggambarkan proses yang terjadi.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa model quasi *steady state* dapat menggambarkan dengan baik mekanisme yang terjadi pada proses oksidasi katalitik fero sulfat menjadi feri sulfat. Dari model matematis yang dipilih dapat disimpulkan bahwa mekanisme yang mengendalikan adalah reaksi kimia di permukaan katalis.

Daftar Notasi

- A = Komponen oksigen
 AB = Feri Sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)
 B = Komponen Fero sulfat (FeSO_4)

- C_A = Konsentrasi komponen A di fase cair, gek/L
 C_B = Konsentrasi komponen B di fase cair, gek/L
 C_{As} = Konsentrasi komponen A di fase padat, gek/L
 C_{Bs} = Konsentrasi komponen B di fase padat, gek/L
 C_{Ail} = Konsentrasi komponen A jenuh di fase cair, gek/L
 C_k = Konsentrasi katalisator, g/L
 D = Asam Sulfat (H_2SO_4)
 E = Air (H_2O)
 Q_u = Laju alir volumetrik gas, mL/det
 K = Konstanta

Daftar Pustaka

- Cher, M., Davidson, N., 1955. The Kinetics of the Oxygenation of Ferrous Iron in Phosphoric Acid Solution, *Journal of Am. Chem. Soc.* 77, 793-798.
 Chmielewski, T. and Charewic, W.A., 1984, The Oxidation of Fe(II) in Aqueous Sulphuric Acid Under Oxygen Pressure, *Hydrometallurgy* 12, 21-30.
 Fogler, H.S., 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., Prentice Hall International, Upper Sadle River, New Jersey
 King, J. and Davidson, N., 1958. Kinetics of the Ferrous Iron-Oxygen Reaction in Acidic Phosphate-Pyrophosphate Solutions, *Journal of Am. Chem. Soc.* 80, 1542-1545.
 Ronnholm, M. R., Warna, J., Salmi, T., Turunen, I., Luoma, M., 1999. Oxidation Kinetics of Ferrous Sulfate over Active Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2607 - 2614.
 Ronnholm, M. R., Warna, J., Valtakari, D., Salmi, T., Laine, E., 2002. Kinetic and Mass Transfer Effects in The Oxidation of Ferrous Sulfate Over Doped Active Carbon Catalysts, *Cat. Today.* 66, 447 - 452.
 Smith, J. M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed, pp. 415 - 434, McGraw Hill International Book Company, New York.
 Vogel. A.I., 1951. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 2nd ed.. pp 268-276. Longmans Green and Co. London.