

STUDI PENGGUNAAN KATALIS TEMBAGA MOLIBDENUM OKSIDA BERPENYANGGA SILIKA ($\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$) UNTUK OKSIDASI METANA MENJADI METANOL DAN FORMALDEHIDA

H. Husin dan Marwan *)

Abstrak

Studi penggunaan katalis tembaga molibdenum oksida berpenyangga silika ($\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$) untuk oksidasi parsial metana menjadi metanol dan formaldehida telah dilakukan. Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi. Hasil identifikasi dengan XRD menunjukkan bahwa komponen katalis terdiri dari senyawa MoO_3 , Cu_2O dan SiO_2 . Uji kinerja katalis dilangsungkan dalam reaktor pipa lurus berunggun tetap, beroperasi pada temperatur 400, 450 dan 500°C dan tekanan 1 atm. Produk reaksi dianalisis menggunakan gas kromatografi buatan Shimadzu dengan kolom mole sieve 5A dan porapak Q. Konversi metana tertinggi diperoleh 34,1% menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1, temperatur reaksi 500°C. Selektivitas metanol tertinggi diperoleh 10,9% menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1, temperatur reaksi 400°C. Selektivitas formaldehida tertinggi dicapai 31,75% menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3, temperatur reaksi 400°C. Perolehan metanol tertinggi 3,4% dan perolehan formaldehida tertinggi 7,3%

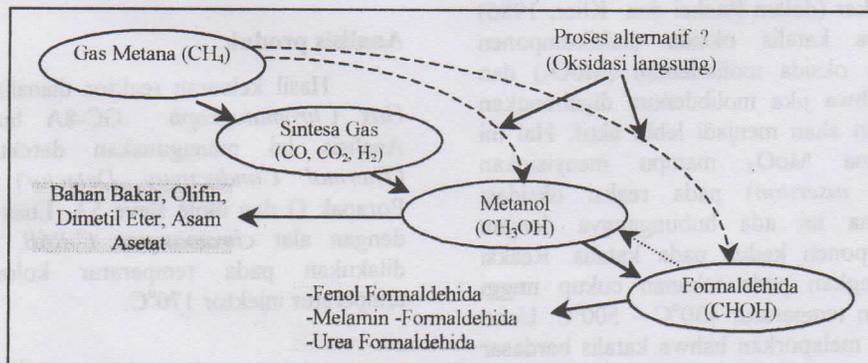
Kata kunci: Oksidasi parsial metana, katalis $\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$, impregnasi, metanol, formaldehida

Pendahuluan

Komponen terbesar dalam gas alam adalah metana. Di Indonesia gas metana merupakan salah satu sumber devisa negara terbesar dewasa ini. Usaha-usaha pemanfaatan gas metana terus ditelaah berbagai lembaga penelitian di dunia dengan mengkonversi gas alam menjadi produk cair seperti metanol dan formaldehida. Kemungkinan rute konversi metana menjadi metanol dan formaldehida ditampilkan pada Gambar 1.

Teknologi pembuatan metanol dan formaldehida yang dilangsungkan dalam skala komersial dewasa ini adalah melalui serangkaian

proses yaitu: steam reforming, sintesa metanol, dan oksidasi metanol menjadi formaldehida. Tahap steam reforming (proses konversi tak langsung) menghasilkan produk berupa gas sintesis CO , CO_2 , dan H_2 . Reaksi ini sangat endotermik, dilangsungkan pada temperatur sekitar 750-900°C, dan menggunakan katalis nikel. Proses dilanjutkan dengan pembentukan metanol dari gas sintesis yang bersifat eksotermik. Metanol hasil proses steam reforming dikonversi menjadi formaldehida melalui reaksi oksidasi. Tahap oksidasi tak langsung (*steam reforming*) merupakan tahap yang membutuhkan biaya investasi dan biaya operasi yang mahal (Brown dan Parkyns, 1991).



Gambar 1. Rute konversi metana menjadi metanol dan formaldehida

*) Jurusan Teknik Kimia, Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh - 23111, Indonesia
e-mail: husni_husin2002@yahoo.com

Proses alternatif pembuatan metanol dan formaldehida adalah lewat rute oksidasi langsung metana. Pembentukan metanol lewat rute oksidasi parsial mempunyai ΔG yang sangat negatif (-20 kkal/mol) sehingga tidak dibatasi oleh kesetimbangannya (Kirk dan Othmer, 1994).

Oksidasi langsung metana menjadi formaldehida juga merupakan proses yang bernilai cukup baik, mempunyai $\Delta G = -70,9$ kkal/mol (Brown dan Parkyns, 1991). Reaksi ini juga sangat eksotermis dan secara termodinamika layak, memungkinkan dilangsungkan sampai temperatur tinggi. Disamping itu, penyelenggaraannya dalam skala komersial akan jauh lebih menguntungkan. Edward dan Foster telah menaksir dan melaporkan bahwa biaya proses oksidasi tak langsung (*steam reforming*) dengan oksidasi langsung metana, sama bila oksidasi langsung dapat mencapai konversi metana >10% dan selektivitas metanol sebesar >77%. Hanya saja dibutuhkan katalis yang dapat menghasilkan konversi di atas 10% dan selektivitas di atas 77% agar proses oksidasi langsung lebih menguntungkan (Brown dan Parkyns, 1991).

Berbagai katalis telah dicoba oleh beberapa peneliti untuk mendapatkan konversi >10 % dan selektivitas >77% (Brown dan Parkyns, 1991). Karena gas metana mempunyai kestabilan yang kuat, maka sampai saat ini katalis-katalis yang telah diteliti belum memberikan selektivitas dan *yield* yang memuaskan untuk diselenggarakan dalam skala komersial. Sifat metanol dan formaldehida yang reaktif menyebabkan pembentukan CO dan CO₂ sebagai hasil oksidasi total sangat mudah berlangsung (Brown dan Parkyns, 1991; Pitchai dan Klier, 1986).

Spencer (1988) melangsungkan reaksi oksidasi metana menggunakan katalis molibdenum oksida berpenyangga silika. Hasil penelitian itu melaporkan bahwa perolehan formaldehida memuaskan. Senyawa kompleks Fe₂(MoO₄)₃ dilaporkan dapat menghasilkan produk formaldehida yang tinggi (Husin, 2002). Senyawa CuMoO₃ dilaporkan menghasilkan konversi metana 25,3%, selektivitas metanol 8,18%, dan formaldehida 39,8% (Husin dkk, 2003). Sebelumnya Dowden dan Walker (dalam Pitchai dan Klier, 1986) meneliti beberapa katalis oksida multikomponen berdasarkan pada oksida molibdenum (MoO₃) dan menyimpulkan bahwa jika molibdenum digabungkan dengan oksida lain akan menjadi lebih aktif. Hal ini disebabkan karena MoO₃ mampu menyisipkan oksigen (*oxygen insertion*) pada reaksi oksidasi metana. Fenomena ini ada hubungannya dengan penambahan komponen kedua pada katalis. Reaksi tersebut dilangsungkan pada tekanan cukup tinggi sekitar 50 atm dan temperatur 430°C – 500°C. Ueno dkk. (2000) telah melaporkan bahwa katalis berdasar logam molibdenum dapat dipakai sebagai katalis oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida.

Penggunaan logam kedua seperti tembaga dapat meningkatkan konversi reaktan dan selektivitas produk. Sedangkan penggunaan penyangga dapat memperbesar distribusi fasa aktif. Oleh karena itu, studi penggunaan katalis tembaga molibdenum oksida berpenyangga silika perlu dipikirkan untuk mendapatkan katalis yang menguntungkan dalam oksidasi metana (CH₄) menjadi metanol (CH₃OH) dan formaldehida (CHOH) pada tekanan atmosfer.

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi efektivitas penggunaan katalis tembaga molibdenum oksida berpenyangga silika untuk penggunaannya pada oksidasi metana menjadi metanol atau formaldehida. Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat dalam rangka pencarian katalis dan kondisi operasi pada proses oksidasi langsung metana menjadi metanol atau formaldehida.

Metodologi

Preparasi katalis

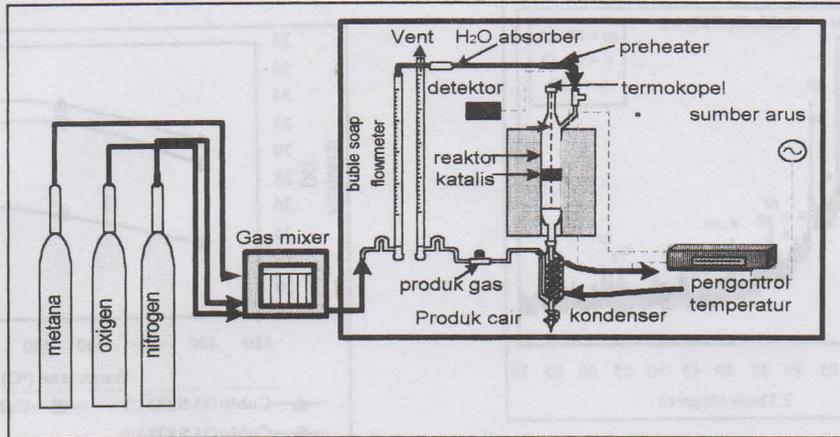
Katalis CuMoO₃/SiO₂ dibuat dengan cara melarutkan garam Cu(NO₃)₂·3H₂O dan NH₄Mo₇O₂₄·4H₂O dalam air, kemudian diimpregnasi pada penyangga SiO₂. Impregnasi adalah mendepositkan larutan garam pada padatan. Campuran dituang ke dalam cawan porselin selanjutnya dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama 4 jam. Hasil pengeringan dikalsinasi dalam reaktor pada temperatur 400°C selama 4 jam. Katalis hasil kalsinasi sebagian diidentifikasi dengan *x-ray* difraktometer dan sebagian lagi dievaluasi kinerjanya terhadap reaksi oksidasi metana.

Reaksi uji kinerja katalis

Uji kinerja katalis CuMoO₃/SiO₂ dilangsungkan dalam reaktor pipa lurus. Katalis dipasang dalam reaktor sebagai unggun tetap (*fixed bed*) pada temperatur, tekanan, dan laju alir dijaga konstan. Umpan gas metana dan udara dialirkan dengan laju 25 ml/jam. Reaksi berlangsung pada temperatur 400, 450, dan 500°C dan tekanan atmosfer. Skema rangkaian alat dapat dilihat pada Gambar 2.

Analisis produk

Hasil keluaran reaktor dianalisis menggunakan *Gas Chromatograph* GC-8A buatan Shimadzu. Analisis ini menggunakan detektor jenis TCD (*Thermal Conductivity Detector*) dengan kolom Porapak Q dan mole sieve 5A. Luas puncak dihitung dengan alat *chromatopac C-R6B*. Analisis produk dilakukan pada temperatur kolom 140°C dan temperatur injektor 170°C.



Gambar 2. Skema sistem reaktor reaksi oksidasi metana.

Penentuan konversi, selektivitas, dan yield

Konversi (X) adalah perbandingan antara jumlah mol produk secara total dengan jumlah mol reaktan persatuan waktu. Selektivitas (S) adalah perbandingan jumlah mol produk satu komponen dengan jumlah mol produk total per satuan waktu. Yield (Y) adalah perbandingan antara jumlah mol produk satu komponen dengan jumlah mol umpan total persatuan waktu. Konversi, selektivitas, dan yield ditentukan dengan menggunakan persamaan-persamaan berikut:

a. Penentuan konversi metana :

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4,in} - n_{CH_4,out}}{n_{CH_4,in}} \times 100\%$$

b. Penentuan selektivitas i :

$$S_{produk\ i} = \frac{n_{produk\ i,\ out}}{n_{CH_4,in} - n_{CH_4,out}} \times 100\%$$

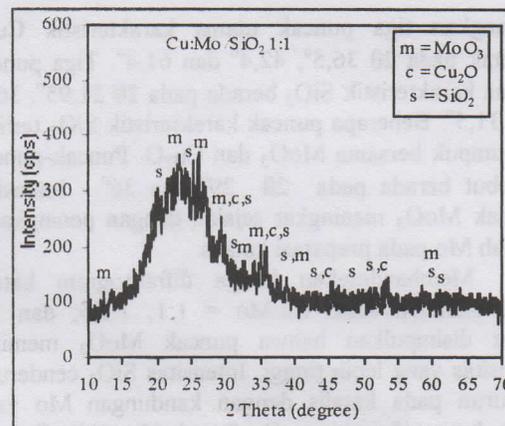
c. Penentuan yield produk i :

$$Y_{produk\ i} = \frac{n_{produk\ i,\ out}}{n_{CH_4,in}} \times 100\%$$

Hasil dan Pembahasan

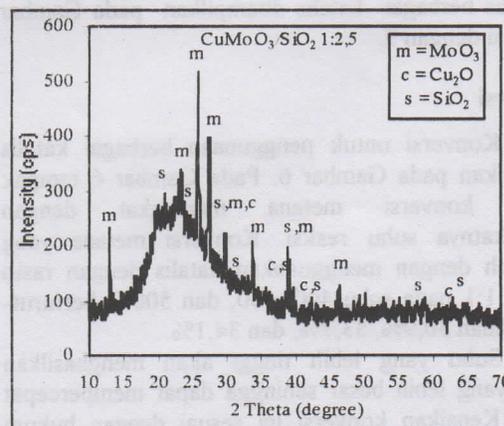
Hasil identifikasi dengan XRD

Identifikasi fasa kristal dari katalis dilakukan dengan menggunakan alat X-ray Diffractometer (XRD) di Laboratorium XRD Jurusan Teknik Kimia ITB Bandung. Grafik XRD yang diperoleh memiliki nilai 2θ dari 10° sampai 70° dan ukuran scanning step 0,05°. Grafik XRD sample dibaca dengan membandingkan nilai d dari masing-masing peak difraktogram sample dengan nilai d difraktogram senyawa standar. Hasil karakterisasi ditampilkan pada Gambar 3 sampai dengan 5.

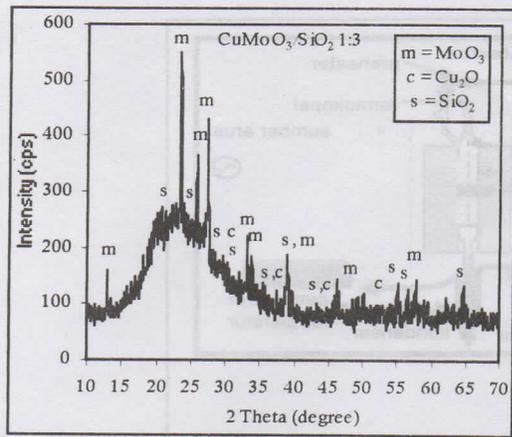


Gambar 3. Difraktogram CuMoO₃/SiO₂, rasio Cu:Mo 1:1

Pada Gambar 3 sampai 5 terlihat bahwa komponen katalis terdiri dari MoO₃, Cu₂O dan SiO₂ dengan komponen terbanyak MoO₃. Tiga puncak utama karakteristik MoO₃ terletak pada 2θ 25,9°, 27,5° dan 23,5°.



Gambar 4. Difraktogram CuMoO₃/SiO₂, rasio Cu:Mo 1:2,5



Gambar 5. Difraktogram CuMoO₃/SiO₂, rasio Cu:Mo 1:3

Sedangkan tiga puncak utama karakteristik Cu₂O terletak pada 2θ 36,5°, 42,4° dan 61,4°. Tiga puncak utama karakteristik SiO₂ berada pada 2θ 21,95°, 36,1° dan 31,5°. Beberapa puncak karakteristik SiO₂ terlihat menumpuk bersama MoO₃ dan Cu₂O. Puncak-puncak tersebut berada pada 2θ 29° dan 36°. Intensitas puncak MoO₃ meningkat sejalan dengan peningkatan jumlah Mo pada preparasi katalis.

Membandingkan ketiga difraktogram katalis yang memiliki rasio Cu:Mo = 1:1; 1:2,5; dan 1:3 dapat disimpulkan bahwa puncak MoO₃ memiliki intensitas yang lebih tinggi. Intensitas SiO₂ cenderung menurun pada katalis dengan kandungan Mo yang lebih besar. Intensitas Cu₂O relatif stabil diantara 120-130 cps.

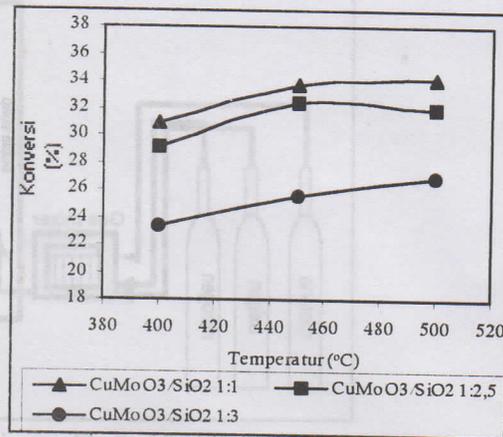
Uji Kinerja Katalis

Kinerja katalis secara kuantitatif ditinjau dari aktivitas katalis. Aktivitas dinyatakan oleh konversi, selektivitas, dan *yield* (perolehan). Pengujian kinerja katalis dilakukan terhadap reaksi oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida. Reaksi dilangsungkan pada temperatur 400, 450, dan 500°C. Aktivitas berbagai katalis ditampilkan pada Gambar 6 sampai dengan 9.

Konversi

Konversi untuk penggunaan berbagai katalis ditampilkan pada Gambar 6. Pada Gambar 6 tampak bahwa konversi metana meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi. Konversi metana yang diperoleh dengan menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1 pada suhu 400, 450, dan 500°C berturut-turut adalah 30,9%, 33,7%, dan 34,1%.

Suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan energi yang lebih besar sehingga dapat mempercepat reaksi. Kenaikan konversi ini sesuai dengan hukum Arrhenius yang menyatakan bahwa semakin tinggi temperatur maka laju reaksi semakin tinggi (Froment dan Bischoff, 1990; Fogler, 1992).

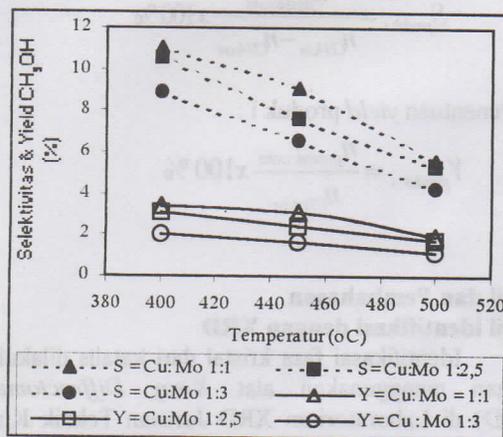


Gambar 6. Grafik hubungan temperatur terhadap konversi metana

Penurunan rasio Cu:Mo dari katalis cenderung menurunkan derajat konversi. Konversi metana yang diperoleh dari hasil reaksi menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3 lebih kecil dibanding dengan katalis yang memiliki rasio Cu:Mo 1:2,5 dan 1:1. Sebagai contoh pada penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1; 1:2,5; dan 1:3 pada temperatur 400°C secara berurutan memberikan konversi metana 30,9%, 29,1%, dan 23,3%.

Konversi tertinggi sebesar 34,1% diperoleh pada suhu reaksi 500°C dengan menggunakan katalis CuMoO₃/SiO₂ dengan rasio Cu:Mo 1:1. Konversi terendah sebesar 23,3% diperoleh pada temperatur reaksi 400°C dengan menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3.

Selektivitas dan Yield



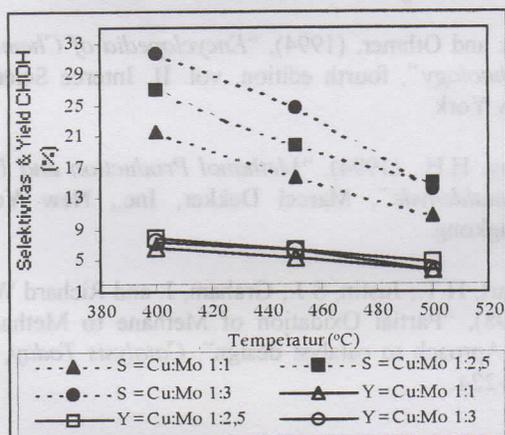
Gambar 7. Grafik hubungan antara temperatur terhadap selektivitas dan *yield* metanol

Gambar 7 merupakan hubungan antara suhu terhadap selektivitas dan *yield* metanol. Pada Gambar 7 tampak bahwa kenaikan suhu reaksi menyebabkan

penurunan selektivitas metanol. Selektivitas metanol lebih rendah pada suhu yang lebih tinggi. Selektivitas metanol pada penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1 pada suhu 400, 450 dan 500°C berturut-turut 10,0%, 9,0%, dan 5,6%. Selektivitas metanol menurun dengan peningkatan kadar Mo pada preparasi katalis. Selektivitas metanol menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3 lebih kecil dibandingkan katalis yang memiliki rasio Cu:Mo 1:2,5 dan 1:1. Penggunaan katalis dengan rasio Mo:Cu 1:1; 2,5:1; dan 3:1 pada temperatur 400°C secara berurutan memberikan selektivitas metanol sebesar 8,8%, 10,5%, dan 10,9%.

Yield metanol juga menurun dengan peningkatan temperatur reaksi. Pada penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1 pada suhu 400, 450, dan 500°C yield metanol berturut-turut adalah 3,4%, 3,0%, dan 1,9%. Hal ini mengindikasikan bahwa metanol akan lebih mudah terbentuk pada suhu yang lebih rendah, karena reaksi pembentukan metanol berlangsung secara eksotermis.

Yield metanol menurun dengan peningkatan kadar Mo dalam katalis. Penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1; 1:2,5; dan 1:3 pada temperatur 400°C menunjukkan yield metanol berturut-turut 3,4%, 3,0%, dan 2,0%.

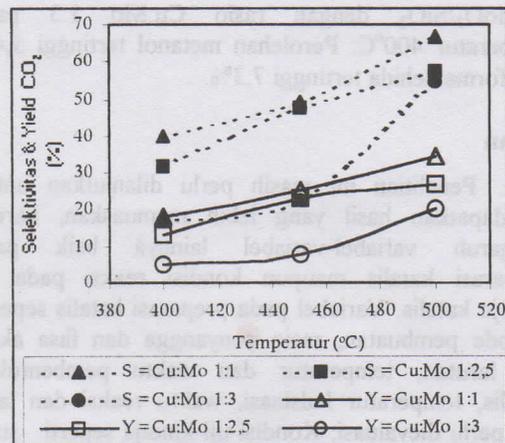


Gambar 8. Grafik hubungan antara temperatur dengan selektivitas dan yield formaldehid

Pada Gambar 8 tampak bahwa selektivitas dan yield formaldehid menurun dengan kenaikan suhu reaksi. Selektivitas formaldehid pada penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3 pada suhu 400, 450 dan 500°C berturut-turut 31,7%, 24,6%, dan 14,0%. Penurunan selektivitas disebabkan karena terjadi oksidasi lanjut pada suhu yang lebih tinggi. Formaldehid teroksidasi menjadi CO atau CO₂.

Selektivitas dan yield formaldehid meningkat seiring dengan peningkatan kadar Mo pada katalis. Penggunaan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1; 1:2,5; dan 1:3 pada temperatur 400°C secara berurutan menunjukkan selektivitas formaldehid berturut-turut 21,4%, 27,0%, dan 31,7%. Demikian juga yield formaldehid meningkat dengan peningkatan kadar

Mo pada preparasi katalis. Yield formaldehid tertinggi diperoleh 7,3%. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Le Page (1987) dan Kung (1994) bahwa MoO₃ sangat selektif terhadap pembentukan formaldehid.



Gambar 9. Grafik hubungan antara temperatur dengan selektivitas dan yield CO₂.

Selektivitas dan yield CO₂ meningkat secara signifikan dengan kenaikan suhu reaksi. Selektivitas CO₂ pada penggunaan katalis CuMoO₃ dengan rasio Cu:Mo 1:1 pada suhu 400, 450, dan 500°C berturut-turut 39,8%, 49,4%, dan 66,6% (lihat Gambar 9). Peningkatan selektivitas CO₂ kemungkinan disebabkan karena terjadi oksidasi lanjut dari metanol dan formaldehid menjadi CO₂. Hal ini mengindikasikan bahwa pembentukan CO₂ karena oksidasi total masih belum dapat ditekan.

Kondisi terbaik dalam batasan penelitian ini adalah: yield metanol tertinggi 3,4% pada temperatur reaksi 400°C menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:1. Yield formaldehid tertinggi 7,3% pada suhu 400°C menggunakan katalis dengan rasio Cu:Mo 1:3.

Dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya yang dilaporkan oleh Stuart (1998), penggunaan katalis dan kondisi percobaan dalam penelitian ini telah menunjukkan hasil yang lebih baik. Hasil yang dilaporkan oleh Stuart (1998) memberikan konversi 0,6%, selektivitas metanol tertinggi 19% (pada penelitian ini konversi tertinggi 34,1% dan selektivitas metanol 10,9%), selektivitas formaldehid tertinggi 14% (penelitian ini 31,7%). Yield metanol tertinggi 0,11%, reaksi dilangsungkan pada temperatur 450°C (pada penelitian ini yield metanol 3,4% dan formaldehid 7,3% pada suhu reaksi 400°C).

Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

Komponen katalis CuMoO₃/SiO₂ terdiri dari kristal: MoO₃, Cu₂O dan SiO₂. Hasil uji kinerja katalis menunjukkan bahwa konversi tertinggi diperoleh

34,1% menggunakan katalis $\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$ dengan rasio Mo:Cu 1:1 pada temperatur reaksi 500°C . Selektivitas metanol tertinggi adalah 10,9% menggunakan katalis $\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$ dengan rasio Cu:Mo 1:1 pada temperatur 400°C . Selektivitas formaldehida tertinggi 31,7% menggunakan katalis $\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$ dengan rasio Cu:Mo 1:3 pada temperatur 400°C . Perolehan metanol tertinggi 3,4% dan formaldehida tertinggi 7,3%.

Saran

Penelitian ini masih perlu dilanjutkan untuk mendapatkan hasil yang lebih memuaskan, karena pengaruh variabel-variabel lainnya baik pada preparasi katalis maupun kondisi reaksi pada uji kinerja katalis. Variabel pada preparasi katalis seperti: metode pembuatan, rasio penyangga dan fasa aktif, pH larutan, temperatur dan waktu pembentukan katalis, temperatur kalsinasi, waktu reaksi dan lain-lain perlu dievaluasi. Kondisi uji kinerja seperti: suhu reaksi, waktu tinggal, laju alir umpan, dan lain-lain juga masih perlu dievaluasi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada project TPSDP yang berkenan mendanai penelitian ini melalui Research Grant TPSDP Batch II 2003, Universitas Syiah Kuala menyediakan fasilitas laboratorium, dan Dwi Putranto dan Eka Fitri, serta semua pihak yang telah membantu.

Daftar Pustaka

Brown, M.J. and Parkyns, N.D., (1991), "Progress in The Partial Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde", *Catalysis Today*, 8, 305-335.

Spencer, N.D, (1988), "Direct Oxidation of Methane", *Journal of catalysis*, 109, 187.

Pitchai, R. dan Klier, K., (1986), "Partial Oxidation of Methane", *Catalysis Review, Sci. Eng.* 28, 13-88.

Ueno, S., dan Aoki, (2000), "Partial Oxidation of Methane", *Journal of catalysis*, 190, 118-127

Froment, G.F and Bischoff, K.B., (1990), *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York.

Fogler, S. H., (1992), "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", Prentice-Hall International.

Husin, H, (2002), "Oksidasi Parsial Metana Menjadi Metanol", *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, vol. 1, no. 2, Jurusan Teknik Kimia Unsyiah.

Husin, H, Fitri, R. dan Marwan, (2003), "Oksidasi Parsial Metana Menjadi Metanol dan Formoldehida Menggunakan katalis CuMoO_3 ", *Proceedings National Cocference On Chemical Engineering Sciences and Applications*, Banda Aceh.

Le Page, J.F., (1987), "Design Manufacture Use of Solid Catalyst", *Applied Heterogen Catalysis Institute Transais Petrole Publication*, Paris.

Kirk and Othmer, (1994), "*Encyclopedia of Chemical Technology*", fourth edition ,vol. II, Interce Science, New York

Kung, H.H., (1994), "*Methanol Production and Use, Formaldehyde*", Marcel Dekker, Inc., New York, Hongkong.

Stuart, H.T., Justin, S.J., Graham, J. and Richard W.J., (1998), "Partial Oxidation of Methane to Methanol: An Aproach to catalyst design", *Catalysis Today*, 42, 217-224.