

## Teknologi Kombinatorial (*Combinatorial Technology*) sebagai Metode Baru untuk Proses Kimia

### *Combinatorial Technology as a New Method for Chemical Processes*

Restu Kartiko Widi<sup>1)</sup>, Sharifah bee Abdul Hamid<sup>2)</sup>, Looi Mei Hong<sup>2)</sup>

<sup>1</sup>FMIPA Universitas Surabaya

<sup>2</sup>Institutes of Postgraduate Studies, University of Malaya

#### ABSTRACT

The ultimate goal approach to combinatorial catalysis taken in this research is from an academic perspective where the main objective is to accelerate the discovery of catalytic phenomena, i.e. new catalytic materials and catalytic processes, constrained by limited equipment and human resources. A commercially synthesis robotic workstation is used for automated parallel preparation of catalyst libraries, which is able to reproduce a conventional catalyst preparation method used routinely in laboratory, thereby increasing significantly the number of catalysts that can be prepared at once. The aim of this work is to produce libraries of catalysts based on this type of system to be tested and optimized by using the high throughput screening reactors and the selected catalysts are characterized to understand the structural properties. The 12 parallel reactors allows a proper catalyst testing, under more realistic conditions than in conventional combinatorial techniques, especially when the catalyst stage is advanced and quantitative data is required.

Keywords: combinatorial, catalyst, high throughput catalyst screening

#### PENDAHULUAN

Kombinatorial katalis heterogen adalah metode pembuatan material padat dalam jumlah banyak dengan sifat atau kandungan yang berbeda, yang dilanjutkan dengan uji aktifitas dan selektifitas katalitik secara cepat dan terpadu. Pada teknologi kombinatorial digunakan perlengkapan yang biasanya berukuran mikro, dijalankan secara otomatis (robotik) yang didasarkan pada komputasional dan teknologi informasi (pemrograman). Gagasan utama dari penggunaan teknologi kombinatorial ini adalah untuk mempercepat proses pembuatan material katalis dan uji aktifitasnya secara terpadu, sehingga dapat menghemat banyak waktu untuk mempelajari mulai dari komposisi material sampai dengan hubungannya dengan keaktifannya. Untuk lebih memperjelas, Gambar 1 menunjukkan perbandingan waktu penggunaan metode konvensional dengan teknologi kombinatorial dalam bidang katalis.

Selama lebih kurang lima tahun terakhir, eksperimen *high-throughput* menggunakan teknologi kombinatorial telah menjadi metode yang sangat berguna dalam sintesis dan evaluasi katalis (Creer *et al.* 1986, Holtzwarth *et al.* 2001, Yamada *et al.* 2001, Hahndorf *et al.* 2002). Keberhasilan pendekatan metode ini

adalah kehati-hatian dalam memilih parameter sintesis dan reaksi katalitik, serta pengetahuan tentang desain material dan uji katalitiknya. Artikel ini mengetengahkan penggunaan teknologi kombinatorial untuk reaksi oksidasi propana.

#### METODE

##### Pembuatan katalis

Garam molibdenum dilarutkan dalam 100 ml air, lalu dipanaskan dan diaduk. Garam vanadium dan asam telurat ditambahkan ke dalam larutan garam molibdenum setelah semua garam molibdenum larut sempurna, dan membentuk larutan pertama. Larutan kedua yang mengandung garam niobium dicampurkan ke dalam larutan pertama dan diaduk selama lebih kurang 10 menit. Setelah semua larut sempurna, larutan disaring. Padatannya dikeringkan dan kemudian dikalsinasi menggunakan gas argon pada suhu 450°C selama 4 jam (supra-Mo, keluarga 85x). Beberapa katalis selanjutnya ditambah dengan material penyokong atau support material (keluarga 556), dan beberapa katalis dari keluarga ini dicuci dengan air dan dikeringkan serta dikalsinasi lagi (keluarga 422). Pembuatan katalis ini dilakukan melalui metode kopresipitasi (co-precipitation) menggunakan LabMax synthesiser.

##### Karakterisasi katalis

Katalis dikarakterisasi menggunakan Bruker D8 Advance powder X-Ray difraktometer, dilengkapi dengan EVA diffract software untuk analisis data.

Data diperoleh menggunakan sumber radiasi momokromatis  $CuK_{\alpha}$  beroperasi pada 40kV dan 40mA.

**Uji katalitik**

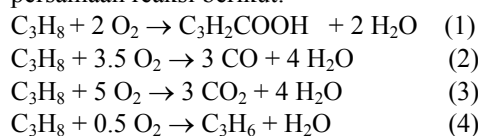
Uji katalitik dilakukan untuk reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat menggunakan *twelve-fixed bed quartz tubular reactor* (diameter 4 mm; panjang 225 mm, reaktor nanoflow, gambar 2) pada tekanan atmosfer. Katalis (ukuran partikel 0,24 – 0,45 mm) dimasukkan ke dalam masing-masing reaktor sebanyak 0,5 ml. *Gas hourly space velocity* (GHSV) adalah 1200 per jam. Rasio komposisi reaktan adalah propana/oksigen/ nitrogen/uap air sebanyak 1/2/18/9 pada suhu 400°C. Komposisi semua produk dianalisis menggunakan dua buah kromatografi gas (GC *on-line*).

Kromatografi gas yang pertama dilengkapi dengan kolom molecular sieve dan porapak dengan *thermal conductivity detector* (TCD) untuk analisis gas anorganik dan gas hidrokarbon (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Kromatografi gas yang kedua dilengkapi dengan kolom kapiler HP-FFAP dengan flame ionisation detector (FID) untuk analisis hidrokarbon teroksigenkan (asam akrilat dan produk samping cair yang lainnya). Pengambilan data kromatografi

diulang sebanyak tiga kali untuk memperoleh keakuratan data.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Konversi propana didefinisikan sebagai fraksi propana yang bereaksi terhadap propana awal. Selektifitas didefinisikan sebagai propana yang bereaksi dan menghasilkan produk. Reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat dan beberapa produk samping mengikuti persamaan reaksi berikut:

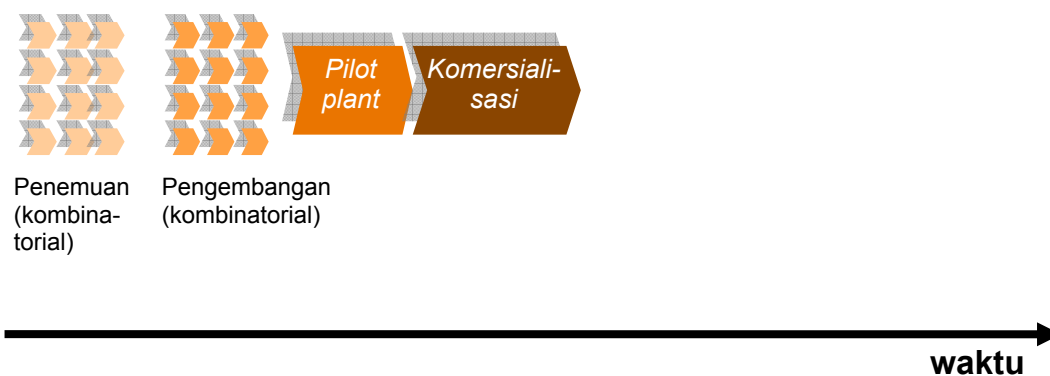


Gambar 3, 4 dan 5 menunjukkan hasil reaksi oksidasi propana menggunakan reaktor nanoflow selama delapan kali siklus reaksi. Pada gambar tersebut hanya ditunjukkan siklus pertama dan siklus terakhir (siklus ke delapan) untuk menunjukkan kestabilan sistem reaksi dan reaktor yang digunakan.

**Proses tradisional/konvensional**



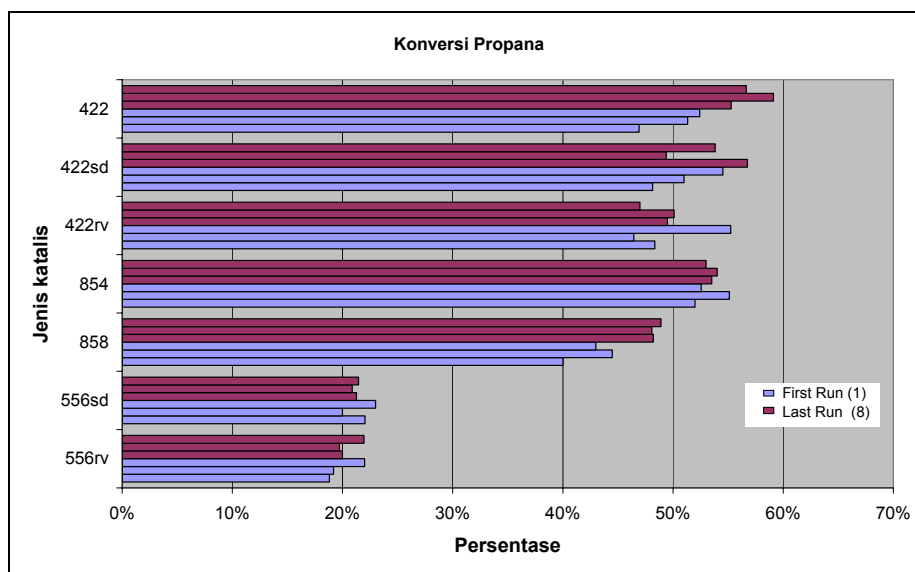
**Proses menggunakan teknologi kombinatorial**



Gambar 1. Perbandingan waktu pendekatan konvensional dan kombinatorial terhadap sintesis dan penjaringan katalis.



Gambar 2. Reaktor nanoflow.



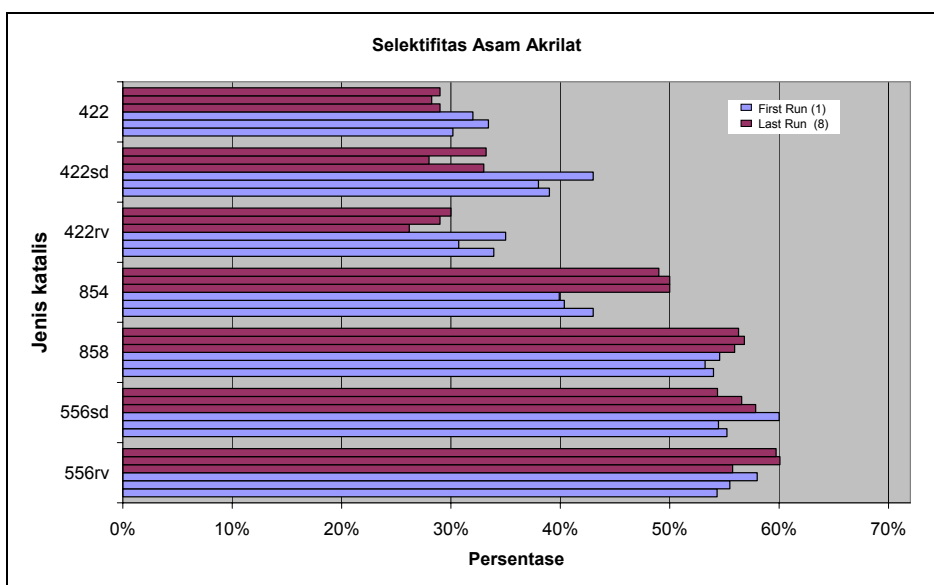
Gambar 3. Pengaruh pembuatan katalis terhadap konversi propana dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.

Dari gambar-gambar tersebut di atas sangat jelas menunjukkan bahwa proses pemilihan atau penjaringan katalis yang telah dipersiapkan dengan metode yang berbeda akan memberikan hasil reaksi yang berbeda pula. Proses pemilihan ini dapat berlangsung dengan relatif cepat dan data akurat, karena dalam setiap proses penjaringan menggunakan reaktor nanoflow dapat dilakukan secara paralel terhadap 12 reaktor sekaligus dengan menunjukkan data yang stabil.

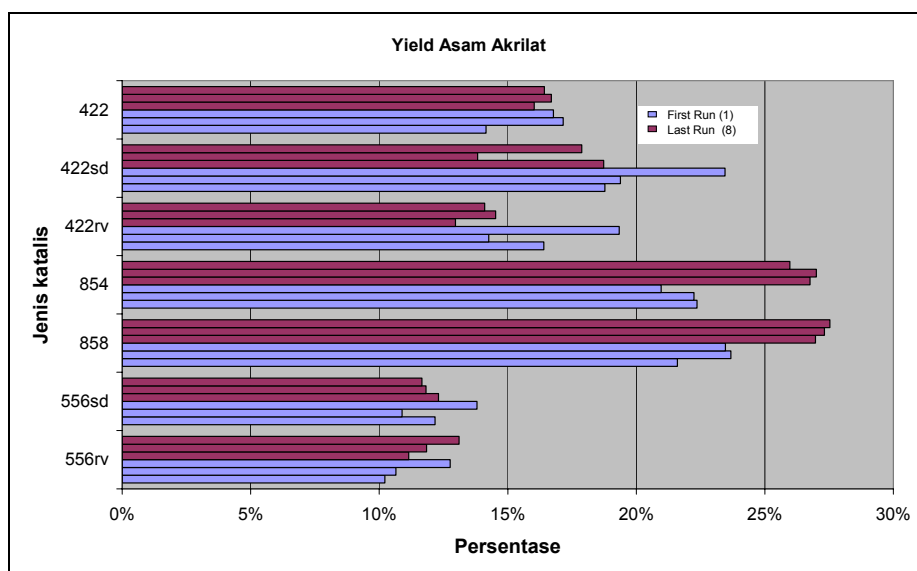
Dengan hasil yang dapat diperoleh dengan cepat ini, maka studi terhadap pembuatan material katalis juga dapat dilakukan secara intensif dan lebih cepat, bahkan akan semakin mempersingkat waktu mengingat pembuatan katalis juga menggunakan instrumen yang dapat melakukan pekerjaan sintesis secara terprogram untuk beberapa kondisi sekaligus. Terhadap katalis yang digunakan dalam reaksi ini juga dapat diamati bahwa secara umum katalis dari keluarga 566 menunjukkan

selektifitas yang tinggi, namun kurang aktif (ditunjukkan oleh selektifitas terhadap asam akrilat yang tinggi, namun konversi propana yang rendah). Sedangkan untuk katalis dari keluarga 422 menunjukkan lebih aktif, namun tidak terlalu selektif. *Material balance*

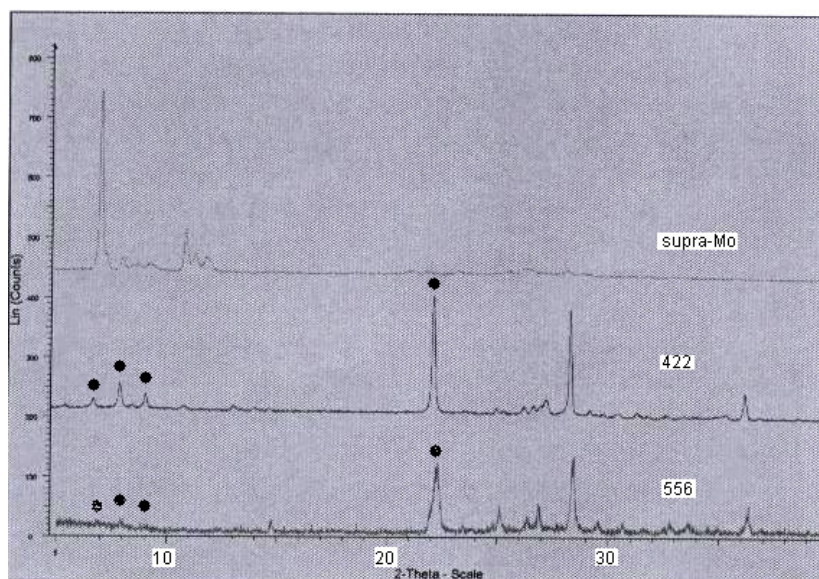
(berdasarkan *carbon balance*) untuk semua reaksi selalu di atas 90%, menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh cukup akurat dan stabil serta menunjukkan tidak adanya kehilangan material (reaktan) selama proses reaksi.



Gambar 4. Pengaruh pembuatan katalis terhadap selektifitas asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.



Gambar 5. Pengaruh pembuatan katalis terhadap *yield* asam akrilat dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.



Gambar 6. Profil XRD katalis-katalis yang dibuat melalui metode yang berbeda

Secara cepat dapat diamati bahwa pembuatan katalis yang menggunakan penyangga (*support material*) disertai dengan proses *leaching*, ternyata dapat menunjukkan hasil reaksi yang lebih baik terhadap oksidasi propana. Untuk mendapatkan informasi yang lebih dalam, maka dari ketiga keluarga katalis tersebut dilakukan karakterisasi menggunakan XRD.

Menurut Grasselli (Lin *et al.* 2000, Lin 2001), untuk reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat terdapat suatu struktur pada katalis yang sangat berperan terhadap aktifitas reaksi ini. Struktur tersebut disebut sebagai fasa-M1 (*M1-phase*). Puncak pada  $2\theta = 6,6; 7,9; 9,0$  dan  $22,0$  (pada gambar 6 ditunjukkan dengan tanda •) adalah karakteristik puncak untuk *M1-phase*. Pada gambar tersebut juga terlihat bahwa katalis 422 mempunyai karakteristik *M1-phase* yang lebih baik daripada katalis 556. Hal ini yang dapat menerangkan bahwa katalis 422 menunjukkan performa katalitik yang lebih baik daripada katalis 556.

Namun demikian, katalis 556 juga menunjukkan selektifitas yang lebih baik daripada katalis 422. Hal ini menunjukkan bahwa selain *M1-phase* ada sifat atau struktur lain yang juga berperan terhadap hasil reaksi oksidasi propana ini. Dengan demikian, *M1-phase* merupakan faktor penting namun bukan faktor eksklusif dalam reaksi oksidasi propana menjadi asam akrilat.

## KESIMPULAN

Selama beberapa tahun terakhir, kimia kombinatorial telah memberikan pengaruh signifikan terhadap perkembangan ilmu bahan. Pada makalah ini, dengan mengamati contoh yang diberikan, dapat dilihat peranan yang cukup besar dari teknik kombinatorial terhadap pembuatan material-material baru dan juga penerapannya dalam reaksi kimia. Teknik ini memungkinkan untuk dilakukan penelitian yang lebih fokus dan lebih cepat sehingga dapat dilakukan kajian yang lebih mendalam terhadap material-material yang telah diperoleh.

## DAFTAR PUSTAKA

- Hahndorf I, Buyevskaya O, Langpape M, Grubert G, Kolf S, Guillon E, Baerns M. 2002. Experimental equipment for high-throughput synthesis and testing of catalytic materials. *Chem. Eng. J.* **89** (1):119-125.
- Yamada Y, Ueda A, Zao Z, Maekawa T, Suzuki K, Takda T, Kobayashi T. 2001. Rapid evaluation of oxidation catalysis by gas sensor system: total oxidation, oxidative dehydrogenation, and selective oxidation over metal oxide catalysts. *Catal. Today.* **67**(4): 379-387
- Holtzwarth A, Denton P, Zanthoff H, Mirodatos C, 2001. Combinatorial approaches to heterogeneous catalysis: strategies and perspectives for academic research. *Catal. Today.* **67**(4):309-319.

- Creer JG, Jackson P, Pandey G, Percival GG, Seddon D. 1986. The design and construction of a multichannel microreactor for catalyst evaluation. *Appl. Catal.* **22**(1):85-89.
- Lin MM. 2001. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. *Appl. Catal. A: General.* **207**(1):1-16
- Lin M, Desai TB, Kaiser FW, Klugherz PD. 2000. Reaction pathways in the selective oxidation of propane over a mixed metal oxide catalyst. *Catal. Today.* **61**:223-229