

Reaksi Hidrogenasi Metoksida Menjadi Metanol pada Klaster Pd₆Ni

Adhitya Gandaryus Saputro^{1,2*} dan Fiki Taufik Akbar³⁾

¹Kelompok Keahlian Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, ITB, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia.

²Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi, ITB, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia.

³Kelompok Keilmuan Fisika Teoretik Energi Tinggi dan Instrumentasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, ITB, Jl. Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia.

*Corresponding author: ganda@tf.itb.ac.id

ABSTRAK

Kami melakukan kajian teoretis mengenai reaksi hidrogenasi metoksida (H₃CO) menjadi metanol (CH₃OH) pada katalis klaster Pd₆Ni secara teoretis menggunakan perhitungan berbasis teori fungsional kerapatan (DFT). Reaksi ini merupakan salah satu reaksi pembatas laju pada proses konversi gas karbon dioksida (CO₂) menjadi metanol. Hasil perhitungan kami menunjukkan bahwa reaksi hidrogenasi metoksida pada katalis klaster Pd₆Ni memiliki energi aktivasi yang lebih baik dibandingkan dengan energi aktivasi pada katalis konvensional berbasis permukaan Cu. Hal ini disebabkan karena klaster Pd₆Ni mampu menstabilkan adsorpsi molekul metanol dengan baik dan memiliki energi adsorpsi *H yang relatif lemah.

Kata kunci : reaksi pembentukan metanol, hidrogenasi metoksida, Pd₆Ni, DFT

1. PENDAHULUAN

Pemanasan global merupakan salah satu permasalahan serius yang dihadapi dunia saat ini. Sumber utama dari permasalahan ini adalah efek rumah kaca yang disebabkan oleh peningkatan konsentrasi gas CO₂ di atmosfer bumi. Konsentrasi gas CO₂ di atmosfer bumi telah meningkat secara terus menerus mulai dari ~280 ppm sebelum revolusi industri, menjadi ~390 ppm pada 2010 dan diperkirakan akan mencapai ~570 ppm pada akhir abad ini [1]. Oleh karena itu, perlu dilakukan suatu upaya yang serius untuk mengurangi emisi gas CO₂.

Salah satu skema yang mungkin diterapkan untuk mengurangi masalah emisi ini adalah dengan mengkonversi gas CO₂ menjadi metanol melalui proses hidrogenasi. Belakangan ini, skema produksi metanol ini menjadi populer di bidang energi alternatif. Metanol merupakan bahan bakar cair praktis yang dapat digunakan untuk mesin pembakaran dalam dan juga untuk sel bahan bakar metanol (*direct methanol fuel cell* ; DMFC) [2]. Selain itu metanol juga dapat digunakan sebagai sarana penyimpanan gas hidrogen [3,4].

Pada skala industri, selama ini metanol diproduksi menggunakan campuran gas CO₂ dan H₂ (gas-gas ini diperoleh melalui proses konversi metana gas alam pada temperatur ~850 °C) pada tekanan tinggi (50-120 bar) dan pada temperatur 230-280°C dengan menggunakan katalis konvensional berbasis Cu/ZnO [5]. Sayangnya, persentase konversi CO₂ menjadi metanol pada katalis ini masih kecil dan terbatas secara kinetik pada kisaran 15-25% [6]. Oleh karena itu, diperlukan pengembangan katalis baru yang dapat meningkatkan persentase konversi gas CO₂ menjadi metanol.

Secara keseluruhan, reaksi pembentukan metanol melalui hidrogenasi CO₂ bersifat eksotermik. Namun sayangnya, reaksi pembentukan metanol ini tersusun atas beberapa reaksi elementer yang bersifat endotermik dan memiliki energi aktivasi yang besar. Persentase konversi gas CO₂ menjadi metanol melalui proses hidrogenasi dapat ditingkatkan apabila katalis yang digunakan dapat menurunkan secara signifikan energi aktivasi dari reaksi-reaksi pembatas laju (*rate limiting reaction*: rlr) yang terlibat dalam proses ini. Salah satu reaksi pembatas laju utama pada rangkaian reaksi hidrogenasi CO₂ menjadi metanol pada permukaan katalis berbasis Cu adalah reaksi hidrogenasi metoksida (H₃CO) menjadi methanol. Reaksi ini bersifat endotermik dan memiliki energi aktivasi yang cukup besar pada permukaan Cu(111) ($E^{act.}_{\rightarrow} = 1.17-1.25$ eV) [7,8]. Salah satu cara untuk menurunkan energi aktivasi dari reaksi hidrogenasi H₃CO ini adalah dengan mencari katalis yang dapat menstabilkan adsorpsi metanol relatif terhadap H₃CO. Dengan demikian, maka profil reaksi hidrogenasi H₃CO akan menjadi eksotermik sehingga energi aktivasinya juga akan menjadi jauh lebih rendah.

Pada penelitian ini kami mencoba menggunakan kluster paladium yang didoping dengan nikel (Pd₆Ni) sebagai katalis reaksi hidrogenasi H₃CO menjadi methanol. Pada penelitian sebelumnya, kami menemukan bahwa kluster Pd₆Ni ini dapat mengikat molekul CO₂ dengan cukup kuat (chemisorption) dan dapat memaksa molekul CO₂ terikat dengan konfigurasi *bidentate* [9]. Katalis kluster Pd₆Ni ini diharapkan dapat menurunkan energi aktivasi reaksi hidrogenasi H₃CO menjadi metanol. Penelitian ini merupakan kajian teoretis yang dilakukan dengan metoda teori fungsional kerapatan.

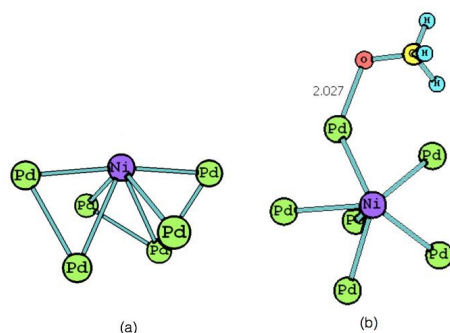
2. METODE KOMPUTASI

Pemodelan reaksi hidrogenasi H₃CO menjadi metanol pada kluster Pd₆Ni ini dilakukan dengan menggunakan kalkulasi berbasis teori fungsional kerapatan (*density functional theory*; DFT) [10,11]. Perangkat lunak yang digunakan untuk perhitungan DFT adalah Gaussian 09 [12]. Perhitungan energi total dari sistem katalis dilakukan dengan potensial *exchange-correlation* B3LYP dengan basis set LANL2DZ untuk atom Pd dan basis set 6-311G** untuk atom ringan (C,O,H).

Struktur optimal dari kluster Pd₆Ni ditampilkan pada Gambar 1a. Dalam proses optimasi geometri semua atom pada kluster Pd dibiarkan bergerak bebas. Energi adsorpsi (E_{ad}) dari suatu molekul dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$E_{ad} = E_{tot} - (E_{mol} + E_{surf}). \quad (1)$$

E_{tot} merupakan energi total dari sistem adsorpsi, E_{mol} merupakan energi total dari molekul dan E_{surf} merupakan energi total dari Pd₆Ni. Perhitungan struktur transisi untuk proses hidrogenasi H₃CO menjadi metanol dilakukan dengan metode *synchronous transit-guided quasi-Newton* (STQN) [13,14].



Gambar 1. Struktur optimal kluster Pd₆Ni (a) dan adsorpsi H₃CO pada kluster Pd₆Ni (b).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Geometri optimal dari adsorpsi molekul H₃CO pada kluster Pd₆Ni ditunjukkan pada Gambar 1b. Atom O dari molekul *H₃CO (*X: atom X terikat pada permukaan katalis) terikat pada salah satu atom Pd dari kluster Pd₆Ni dengan jarak Pd-O 2.027 Å. Molekul ini terikat secara kimia melalui interaksi antara orbital-*d* dari kluster Pd₆Ni dengan orbital-*p* atom O dari molekul *H₃CO. Struktur dari kluster Pd₆Ni mengalami rekonstruksi geometri ketika mengikat molekul H₃CO. Hal ini mengindikasikan bahwa interaksi Pd₆Ni-H₃CO cukup kuat. Konfigurasi adsorpsi ini mirip dengan struktur adsorpsi H₃CO di permukaan Cu(111) [7,8].

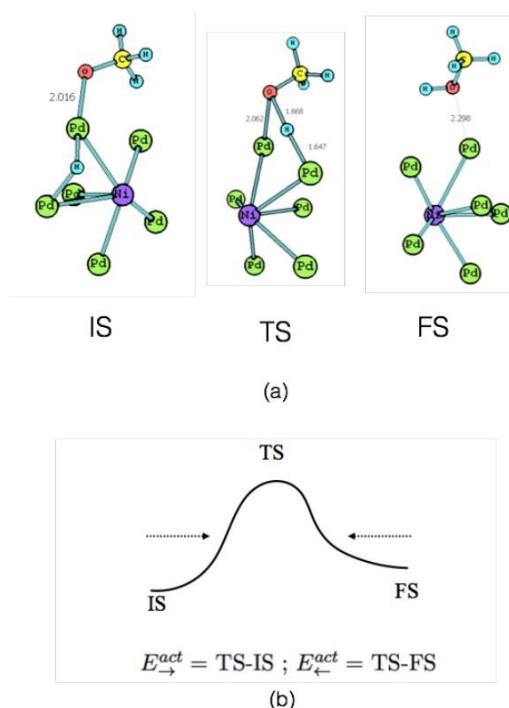
Reaksi hidrogenasi *H₃CO menjadi metanol memerlukan kehadiran setidaknya satu atom H pada kluster Pd₆Ni. Struktur optimum dari adsorpsi atom H pada sistem Pd₆Ni-*H₃CO ditunjukkan pada Gambar 2a. Atom *H terikat pada situs Pd-Pd *bridge* di dekat situs *H₃CO. Jarak atom *H ke atom O dari molekul *H₃CO adalah 3.686 Å. Posisi optimum atom H yang dekat dengan situs *H₃CO ini akan sangat membantu proses hidrogenasi menjadi metanol. Apabila jarak ini terlalu jauh, maka dapat dipastikan energi aktivasi yang diperlukan menjadi sangat besar.

Geometri dari kondisi awal (IS), transisi (TS), final (FS) dan energi aktivasi dari reaksi pembentukan metanol melalui hidrogenasi H₃CO pada kluster Pd₆Ni disajikan pada Gambar 2 dan Tabel 1. Hasil perhitungan kami menunjukkan bahwa energi aktivasi yang diperlukan untuk proses hidrogenasi

molekul H_3CO menjadi metanol adalah 0.41 eV. Nilai energi aktivasi ini jauh lebih kecil bila dibandingkan dengan nilai energi aktivasi pada katalis kluster Pd_7 (1.05 eV) dan pada katalis konvensional berbasis $\text{Cu}(111)$ ($E_{\rightarrow}^{\text{act}}$ = 1.17-1.25 eV) [7,8].

Tabel 1. Energi aktivasi dari reaksi hidrogenasi $^*\text{H}_3\text{CO}$ pada kluster Pd_6Ni . Definisi dari $E_{\rightarrow}^{\text{act}}$, $E_{\leftarrow}^{\text{act}}$, IS dan FS ditunjukkan pada Gambar 2b.

Reaction	Cluster type	$E_{\rightarrow}^{\text{act}}$ (eV)	$E_{\leftarrow}^{\text{act}}$ (eV)	FS-IS (eV)
$^*\text{H}_3\text{CO} + ^*\text{H} \rightarrow ^*\text{CH}_3\text{OH}$	Pd_6Ni	0.41	1.23	-0.82



Gambar 2. Geometri dari kondisi awal (IS: $^*\text{H}_3\text{CO} + ^*\text{H}$), transisi (TS: $^*\text{H} \cdots \text{H}_3\text{CO}$) dan kondisi akhir (FS: $^*\text{CH}_3\text{OH}$ (metanol)) dari proses hidrogenasi H_3CO di kluster Pd_6Ni (a). Definisi dari $E_{\rightarrow}^{\text{act}}$, $E_{\leftarrow}^{\text{act}}$, IS dan FS (b).

Untuk menjelaskan fenomena ini, kita perlu melihat profil energi dari sistem sebelum dan sesudah terjadi reaksi hidrogenasi. Data energi reaksi (FS-IS) pada Tabel 1 menunjukkan bahwa reaksi hidrogenasi H_3CO pada kluster Pd memiliki profil eksotermik (melepas energi, bernilai negatif). Hal ini sangat berbeda dengan profil energi reaksi pada katalis $\text{Cu}(111)$ yang memiliki profil endotermik (FS -IS bernilai positif) [7,8]. Profil eksotermik inilah yang menyebabkan kluster Pd memiliki energi aktivasi reaksi hidrogenasi H_3CO pada jauh lebih baik daripada permukaan $\text{Cu}(111)$. Profil eksotermik pada kluster Pd menunjukkan bahwa kluster Pd dapat menstabilkan adsorpsi molekul metanol secara signifikan bila dibandingkan dengan katalis permukaan $\text{Cu}(111)$. Penstabilan adsorpsi molekul metanol ini disebabkan oleh karakter orbital- d dari kluster Pd yang sangat terlokalisasi bila dibandingkan dengan orbital- d pada permukaan $\text{Cu}(111)$. Karakter orbital- d dari kluster Pd ini memudahkan interaksi dengan orbital molekul dari metanol yang kemudian berakibat pada penstabilan adsorpsi molekul metanol.

Dari struktur TS yang ditunjukkan pada Gambar 2a, dapat dilihat bahwa proses pembentukan metanol perlu melewati satu tahapan penting yaitu desorpsi atom $^*\text{H}$ dari Pd-Pd *bridge* menuju atom O dari molekul $^*\text{H}_3\text{CO}$. Energi adsorpsi atom $^*\text{H}$ pada kluster Pd_6Ni (0.44 eV) sedikit lebih lemah dibandingkan dengan energi adsorpsi atom $^*\text{H}$ pada kluster Pd_7 (0.45 eV). Hal ini menunjukkan bahwa atom $^*\text{H}$ di Pd-Pd *bridge* dari kluster Pd_6Ni lebih mudah terdesorpsi sehingga energi aktivasi hidrogenasi

molekul H₃CO di klaster ini (0.41 eV) lebih rendah bila dibandingkan dengan energi aktivasi pada klaster Pd₇ (1.05 eV).

Dari diskusi di atas, dapat disimpulkan bahwa klaster Pd₆Ni memiliki energi aktivasi reaksi hidrogenasi H₃CO yang rendah karena katalis ini mampu menstabilkan adsorpsi molekul metanol dengan baik dan memiliki energi adsorpsi *H yang relatif lemah

4. KESIMPULAN

Kami telah mempelajari reaksi hidrogenasi molekul H₃CO menjadi metanol pada katalis klaster Pd₆Ni dengan menggunakan perhitungan berbasis teori fungsional kerapatan DFT. Reaksi ini merupakan salah satu reaksi pembatas laju utama (rate limiting reaction) pada proses pembentukan metanol melalui hidrogenasi gas CO₂. Hasil perhitungan kami menunjukkan bahwa reaksi hidrogenasi H₃CO pada katalis klaster Pd₆Ni memiliki energi aktivasi yang lebih baik dibandingkan dengan energi aktivasi pada katalis konvensional berbasis permukaan Cu. Hal ini disebabkan karena katalis ini mampu menstabilkan adsorpsi molekul metanol dengan baik dan memiliki energi adsorpsi *H yang relatif lemah. Dua poin ini dapat dijadikan sebagai parameter untuk mendesain katalis baru untuk reaksi hidrogenasi H₃CO menjadi metanol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Semua kalkulasi dalam penelitian ini dilakukan di fasilitas komputasi Teknik Fisika ITB. AGS dan FTA berterima kasih pada ITB atas bantuan yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] X. D. Xu and J. A. Moulijn, Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products, *Energy Fuels*, 1996, 10, 305–325.
- [2] Olah G. A., Goepfert A. and Prakash G. K. S., Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- [3] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali and M. Beller, *Nature*, 2013, 495, 85–89.
- [4] K. M. K. Yu, W. Tong, A. West, K. Cheung, T. Li, G. Smith, Y. Guo and S. C. E. Tsang, *Nat Commun*, 2012, 3, 1230.
- [5] Waugh K.C., Methanol Synthesis, *Catal. Today* 1992, 15, 51–75.
- [6] Liu X. M., Lu G. Q., Yan Z. F., Beltramini, Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6518.
- [7] Yixiong Yang, Michael G. White, and Ping Liu, Theoretical Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on Metal-Doped Cu(111) Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (1), pp 248–256.
- [8] Grabow L. C. and Mavrikakis M., Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation, *ACS Catal.* 2011, 1, 365–384.
- [9] A.G. Saputro, M.K. Agusta, T.D.K. Wungu, Suprijadi, F.Rusydi and H.K.Dipojono, "DFT study of adsorption of CO₂ on palladium cluster doped by transition metal" *Journal of Physics: Conference Series* **739** (2016) 012083.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864–B871.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133–A1138.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

[13] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch: *J. Comput. Chem.* 17 (1996) 49.

[14] C. Peng and H. B. Schlegel: *Isr. J. Chem.* 33 (1994) 449.