

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Etilena Oksida (EO), C_2H_4O , merupakan hasil produksi industri yang paling penting. EO ini merupakan senyawa organik terbanyak ke-14 di dunia dengan pertumbuhan konsumsi 3-4% per tahunnya [1] dan tersedia sebagai bahan baku hingga bahan kimia, contohnya, polisorbit 20, poliester, glikol, etanolamina, yang digunakan untuk produksi plastik, poliester, detergen, dan pelarut. Proses industri untuk memproduksi EO adalah melalui oksidasi fase uap dari etilena, C_2H_2 , yang dikatalisis oleh perak dalam alumina yang dibantu dengan O_2 sebagai oksidan. Reaksinya dilakukan pada tekanan yang sedang (10-30 bar), namun dengan temperatur yang tinggi (200-240 °C). Reaksi ini menghasilkan selektivitas EO 90% [2], dengan reaksi utamanya adalah pembakaran etilena menghasilkan produk EO dan CO_2 sebagai produk sampingan. Produksi ini menjadi alternatif untuk produksi EO dengan berkurangnya dampak lingkungan, seperti emisi gas rumah kaca.

Banyak studi teori dengan tujuan untuk memahami mekanisme epoksidasi etilena, sebagian besar adalah menggunakan pendekatan teori fungsi kerapatan/*Density functional theory* (DFT). Untuk memahami proses kimia yang terjadi sehingga dihasilkan selektivitas yang tinggi dari katalis Vanadium terhadap oksidasi Vanadium, van Santen et al. memodelkan mekanisme yang terjadi pada sistem periodik besi, Ag (001) dan Ag (111) [3] [4], seperti pada pemodelan gugus $Ag_{14}O_9$ [5]. Dari penelitian ini bisa disimpulkan bahwa permukaan zat perantara oksometalasilik adalah prekursor utama untuk proses epoksidasi etilena, yang hanya terjadi pada permukaan Ag (111). Penelitian menghitung energi epoksidasi sebesar 20 kcal/mol, dimana hasilnya sesuai dengan energi eksperimen yaitu 22,0 kcal/mol.

Oksidasi olefin menggunakan hidrogen peroksida, H_2O_2 , sebagai oksidan sudah terkenal sebagai reaksi yang ramah lingkungan untuk memproduksi epoksida dengan air sebagai produk sampingnya. Pada kenyataannya, silikat titanium tersubstitusi secara komersial digunakan sebagai produksi industri propilena oksida [6] [7] [8]. Selanjutnya, banyak yang telah melakukan perhitungan secara teori untuk memahami mekanisme ini secara rinci. Proses epoksidasi yang diaktivasi

oleh hidrogen peroksida dan efek eksplisit air sudah dipelajari oleh Lundin et al. [9]. Mereka melakukan perhitungan DFT dan menyimpulkan bahwa peningkatan eksplisit pelarutan oleh molekul air menyebabkan penurunan substansial dalam energi aktivasi proses epoksidasi etilena dengan menggunakan H₂O₂. Mereka mengamati bahwa pada keadaan transisi, ikatan O-O pada H₂O₂ adalah terpolarisasi, menghasilkan muatan negatif yang lebih kecil pada satu atom oksigen yang mengaktifkannya untuk epoksidasi. Pada studi berikutnya, mereka juga mengamati efek perbedaan transisi besi pada epoksidasi etilena, menggunakan model bagian aktif F₂M(OH)-O-(M(OH)F₂) yang bimetal dengan M= Ti(IV), Si(IV), atau Ge(IV) [10]. Mereka memeriksa satu atau dua tahapan langsung yang melibatkan bagian hidroperoksida (OOH). Mereka menyimpulkan bahwa keduanya itu penting untuk epoksidasi pada katalis bimetalik.

Epoksidasi alkena menggunakan katalis titanium silikalit dan H₂O₂ juga telah diteliti menggunakan teknik komputasi oleh berbagai kelompok peneliti [11] [12] [13] [14]. Karlsen dan Schoffel [11] menggunakan metode HF/DZP dan B3LYP/DNP untuk menyimpulkan bahwa bahan perantara (Ti-n²OOH), dimana kedua oksigennya melekat pada pusat logam aktif, merupakan bahan perantara yang lebih stabil dan mengarah pada epoksidasi etilen. Limtrakul et al. [12] menggunakan perhitungan DFT pada model bagian aktif dari titanium silikat, Ti(IV), dari kerangka zeolit ZSM-5 menggunakan optimasi yang terbatas. Mereka menghitung energi sebesar 17,0 kcal/mol, yang sesuai dengan eksperimen dengan energi sebesar 16,7 kcal/mol [15]. Baru-baru ini, mereka mempelajari mekanisme epoksidasi alkena menggunakan model ONIOM lapis dua dari titanium silikat cacat [16]. Mereka menyimpulkan bahwa mekanisme gabungan transfer elektron ganda dibantu oleh kelompok gugus silanol, lebih disukai pada proses oksidasi, dengan prediksi energi sebesar 15,5 kcal/mol. Neurock et al. [13] menggunakan DFT untuk meneliti potensial pelarut metanol sebagai ko-katalis untuk epoksidasi etilena yang melibatkan katalis titanium silikat. Mereka menyarankan bahwa (i) ikatan H antara hidrogen pada metanol dan gugus OH terminal dari ikatan hidroperoksida meningkatkan stabilitas keadaan zat perantara (intermediet) dan transisi, (ii) oksigen hidroksiperoksida yang paling dekat dengan pusat titanium adalah bagian aktif yang menyerang alkena, (ii) elektron yang menarik gugus-gugus menempel

pada pusat logam yang dapat meningkatkan kemampuan oksigen membentuk epoksida. Mekanisme epoksidasi etilena menggunakan H_2O_2 sudah dimodelkan pada logam-logam yang berbeda, termasuk Mn [17] [18], Mo [19] [20], Re [19] [21], dan V [22]. Karya mereka ini berfokus pada proses epoksidasi yang melibatkan zat perantara monoperokso, biperokso, dan hidroperokso. Energi reaksi dari proses transfer oksigen yang berbeda sudah dianalisis menggunakan karakterisasi struktural, orbital dan muatan.

Baru-baru ini, Subramaniam et al. melaporkan proses katalisis untuk epoksidasi etilena menggunakan metiltrioksohenium homogen (MTO) [23] [24] dan katalis silika mesopori [25] [26] berdimensi logam. Proses ini efektif untuk menghilangkan pembakaran etilena dengan efektif dan secara signifikan dapat meningkatkan selektivitas EO dengan sedikit atau tanpa pembentukan CO_2 sebagai hasil sampingan [27]. Diantara pengujian logam-logam yang berbeda (W and Nb [28]) dan kerangka silika mesoporus (KIT-6 [28] [29]), TUD-1, KIT-5 [25], dan MCM-48 [30], Nb-TUD-1 muncul paling menjanjikan untuk epoksidasi etilena. Beberapa zeolit model silikat berbasis Nb lainnya [31] [32] [33] [34] dan mesopori [35] sudah juga telah disintesis. Tielens et al. [34] telah menggunakan kombinasi eksperimen dan teori untuk menyarankan model bagian aktif tetrahedral untuk silikat berbasis Nb(V) yang mungkin ada sebagai spesi Nb=O atau Nb-OH. Sebelumnya, Tiozzo et al. [36] telah melakukan sintesis katalis Niobium silika yang dicangkokkan dan dilakukan karakterisasi menggunakan *diffuse reflectance* (DR) spektrum sinar UV-Vis, XRD, XANES dan EXAFS untuk menentukan struktur lengkap dan koordinasi pusat logam aktif. Mereka mengusulkan mengenai kemungkinan bagian tetrahedral dan Nb(V)-okso. Kinerja katalitik juga diukur dalam bentuk epoksidasi sikloheksena dan turunan metil menggunakan oksidan H_2O_2 berair. Hasil XAFS memberikan informasi tambahan tentang perbedaan jarak Nb-O, Nb-Si dan Nb-Nb dan jumlah koordinasi pusat Nb. Selektivitas mesopori niobium silika untuk produksi EO memberikan potensi penerapan katalis yang lebih murah untuk mengganti proses katalis berbasis Ag yang sudah ada.

Geometri molekul merupakan susunan tiga dimensi dari atom-atom dalam suatu molekul. Geometri molekul ini bisa mempengaruhi sifat-sifat kimia maupun fisika seperti titik leleh, titik didih, kerapatan, jenis reaksi yang ada di dalamnya.

Secara umum, panjang ikatan dan sudut ikatan bisa ditentukan melalui percobaan, salah satunya adalah percobaan secara komputasi. Geometri molekul ini dihasilkan dari jumlah electron di sekitar atom pusat dalam struktur lewisn-nya. Hal ini karena pasangan elektron di kulit valensi suatu atom saling bertolakan satu sama lain. Kulit valensi ini selalu terlibat dalam ikatan. Dalam ikatan kovalen, sepasang elektron berperan dalam mengikat dalam dua atom. Tapi dalam molekul poliatomik, dimana terdapat dua atau lebih ikatan antara atom pusat dan atom sekitarnya, tolak-menolak antara elektron-elektron dalam pasangan ikatan yang berbeda menyebabkan pasang itu berada sejauh mungkin satu sama lain [37].

Dalam penelian ini, penulis tertarik untuk mengganti logam Nb pada niobium silikat dengan Vanadium. Selain logam Vanadium ini terdapat dalam satu golongan dalam system periodik unsur, logam ini juga banyak terdapat dalam silikat lainnya, seperti titanosilikat ETS-10 dan ETS-4, ada juga tipe mineral umbite yang struktur molekulnya terdiri dari oktahedral MO_6 ($M = Zr, Sn, Ti$) dan tetrahedral SiO_4 (atau GeO_4) [38]. Dalam tipe mineral tersebut terdapat logam Vanadium yang tentunya Pada penelitian ini, akan dilakukan studi komputasi menggunakan pemodelan DFT untuk menginvestigasi mekanisme reaksi epoksidasi etilena yang dikatalisis oleh Vanadium Silika.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas maka permasalahan yang perlu dirumuskan adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana struktur teroptimasi dan panjang ikatan antar atom dari molekul katalis vanadium silika, adsorpsi H_2O_2 pada katalis, adsorpsi etilena, desorpsi epoksida dan hidrasi H_2O ?,
2. Bagaimana muatan atom dalam setiap molekul yang terlibat dalam reaksi epoksidasi dengan katalis vanadium silika?,
3. Bagaimana sifat elektronik HOMO/LUMO (momen dipol, celah energi dan kerapatan orbital) dari katalis vanadium silika?, dan
4. Bagaimana sifat termokimia dari molekul katalis vanadium silika, adsorpsi H_2O_2 pada katalis, adsorpsi etilena, desorpsi epoksida dan hidrasi H_2O ?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan permasalahan yang telah dirumuskan, penelitian ini akan dibatasi pada beberapa masalah berikut:

1. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode teori fungsi kerapatan (DFT),
2. Studi komputasi ini dihitung dengan menggunakan perangkat lunak Avogadro dan kemudian data keluaran yang diperoleh dianalisis lebih lanjut dari geometri struktur stabilnya, dan
3. Senyawa yang digunakan untuk proses epoksidasi ini adalah etilena, hidrogen peroksida dan Silika Vanadium sebagai katalis.

1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan rumusan masalah yang diajukan, tujuan dilakukannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menentukan struktur teroptimasi dan panjang ikatan antar atom dari molekul katalis vanadium silika, adsorpsi H_2O_2 pada katalis, adsorpsi etilena, desorpsi epoksida dan hidrasi H_2O ,
2. Menentukan muatan atom pada setiap molekul yang terlibat dalam reaksi epoksidasi dengan katalis vanadium silika,
3. Menentukan sifat elektronik HOMO/LUMO (momen dipol, celah energi, dan kerapatan orbital) dari katalis vanadium silika, dan
4. Menentukan sifat termokimia dari molekul katalis vanadium silika, adsorpsi H_2O_2 pada katalis, adsorpsi etilena, desorpsi epoksida dan hidrasi H_2O ?

1.5 Manfaat Penelitian

Selanjutnya dari hasil studi komputasi yang diperoleh, peneliti dapat mendesain model untuk katalis dari silika Vanadium dalam proses epoksidasi etilena. Sebagai tujuan jangka panjang, diharapkan desain molekul katalis tersebut ke depannya bisa digunakan untuk proses epoksidasi.