PEMBUATAN SENYAWA AMINA SEKUNDER DENGAN PROSES HIDROGENASI SENYAWA NITRIL

Hilyati, Siti Isnijah S.P., Blasius Hangkoso dan Sri Sumartini

Puslitbang Kimia Terapan-LIPI,
Kawasan PUSPIPTEK, Serpong 15310

INTISARI

Senyawa amina merupakan bahan kimia yang banyak digunakan oleh industri, bahkan Indonesia tercatat sebagai pengimpor senyawa amina dalam jumlah cukup besar yaitu 14.000 ton. Salah satu senyawa amina yang digunakan sebagai bahan pelembut adalah amina kuartener derivat asam lemak. Amina sekunder merupakan produk antara dalam proses pembuatan amina kuartener tersebut.

Percobaan yang dilakukan adalah membuat amina sekunder dengan cara hidrogenasi senyawa nitril dalam suatu reaktor bertekanan tinggi. Tujuannya ialah untuk memperoleh kondisi operasi dari salah satu tahapan reaksi dalam pembuatan amina kuartener. Suhu operasi yang digunakan dalam percobaan divariasikan sebagai 140°, 160°, dan 175° C dengan waktu operasi selama 3, 6 dan 10 jam dan tekanan sebesar 11-35 bar. Dari hasil analisa amina sekunder, reaksi yang dilakukan selama 10 jam pada ketiga tahap suhu tersebut dengan tekanan sebesar 11 bar menghasilkan amina sekunder berturut-turut 48,90, 74,63 dan 67,26%. Sedangkan untuk waktu operasi 6 jam, amina sekunder yang dihasilkan tidak dapat dideteksi pada suhu operasi 140°.

ABSTRACT

The amine compounds are used excessively in chemical industry, mainly as a surfactant. Indonesia imports this compound in a large amount (14.000 tons). The secondary amine is an intermediate product of quartener amine which is known as a softener. This research is aimed to observe the chemical reaction of synthesizing secondary amine at laboratory scale.

To achieve this goal, the synthesize was conducted by hydrogenating the nitrile compound in a reactor in which two levels of pressure were applied (11 and 35 bars). The reaction temperature as well as the length of reaction time were also varied i.e at 140°, 160° and 175° C for 3, 6 and 10 hours.

The analytical results showed that at relatively low pressure (11 bars) and the reaction temperatures of 140°, 160° and 175° C for 10 hours gave products containing secondary amine as much as 48,90; 74,63 and 67,26%, respectively. The 6 hours processing time at 140°C did not produce any amine. However when temperature was increased to 160° and 175° C, the amounts of amine yielded are as follow: 46,40 and 73,33%. A higher result (85,80%) was obtained from a process conducted at reaction temperature 175° C for 3 hours.

By increasing the pressure up to 35 bars and the reaction was maintained at 160°, 83,40% amine was produced in 1 hour only. This finding indicated that producing amine at lower pressure required longer processing time. Sedangkan waktu operasi yang sama pada suhu 160° dan 175° C masing-masing menghasilkan 46,4 dan 73,3%. Jumlah amina tertinggi yang dihasilkan yaitu 85,80% diperoleh sebagai hasil reaksi pada suhu 175° C selama 3 jam. Menaikkan tekanan sampai 35 bar (suhu 160° C, waktu operasi 1 jam) berhasil memperoleh amina sekunder sebanyak 83,40%.

Kesimpulan yang dapat diambil dari percobaan ini adalah bahwa pada tekanan relatif rendah yaitu 11 bar, maka dibutuhkan waktu operasi yang lebih panjang (10 jam), terutama untuk suhu reaksi sampai 160° C. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi (35 bar), memerlukan waktu operasi yang jauh lebih pendek yaitu 1 jam.

PENDAHULUAN

Kebutuhan bahan baku kimia untuk industri semakin meningkat dengan berkembangnya industri di Indonesia. Masalah yang dihadapi adalah pengadaan sebagian besar bahan baku tersebut masih impor. Di lain pihak potensi bahan alam Indonesia banyak yang dapat dipergunakan untuk pembuatan bahan baku kimia yang diperlukan.

Senyawa amina merupakan salah satu bahan baku kimia untuk industri yang masih diimpor. Informasi dari Biro Pusat Statistik tercatat bahwa total impor senyawa alkil amina dalam tahun 1994 tidak kurang dari 14.000 ton. Dengan perkembangan industri pelembut, deterjen dan shampo diperkirakan kebutuhan senyawa amina tersebut akan meningkat lebih besar. Senyawa amina digunakan pada bidang industri yang luas sebagai bahan aktif permukaan kationik seperti untuk pelembut 46%, petroleum 10%, surfactan 15%, emulsifair 10%, tekstil 10%, dan pertambangan 4%[1,2]. Senyawa amina tersebut antara lain berupa garam amina kuartener turunan dari asam lemak rantai panjang yang dapat dibuat dari berbagai jenis minyak.

Kelapa sawit merupakan komoditi andalan yang dapat menghasilkan asam lemak untuk bahan baku berbagai industri. Diversifikasi pemanfaatan minyak kelapa sawit menjadi bahan lain misalnya bahan kimia seperti senyawa amina masih mempunyai banyak peluang.

Pembuatan garam ammonium kuarterner dapat dilakukan secara bertahap melalui pembuatan amina primer, sekunder dan tertier. Metoda yang digunakan untuk pembuatan ini adalah melalui reaksi asam lemak atau alkohol

rantai panjang dengan ammoniak atau senyawa nitril rantai panjang yang diikuti dengan hydrogenasi katalitik mempergunakan katalis seperti Alloy Raney Ni-Al, Raney Co[2]. Suhu dan tekanan merupakan parameter penting dalam reaksi ini. Tahap reaksi berlangsung pada tekanan dan suhu tinggi yaitu masing-masing berkisar 14-20 bar dan 150-200°C[1,3]. Bila dilihat dari persamaan reaksi (1 sampai 4) dengan mengendalikan gas NH_3 yang terbentuk selama reaksi dengan cara *"venting"*, maka amina sekunder yang terbentuk akan lebih dominan, karena reaksi yang terjadi pada pembuatan amina sekunder adalah reaksi bolak balik.

Penelitian ini bertujuan untuk membuat senyawa amina sekunder dengan cara hidrogenasi katalitik yang merupakan hasil antara untuk pembuatan senyawa amina kuarterner.

BAHAN DAN METODA

Bahan:

Stearonitril, Katalis Raney-Ni dari E. Merck, Isopropil alkohol p.a, Salisil aldehid, Bromo Cresol Green semuanya dari E. Merck dan Gas hidrogen HP.

Alat:

Sebuah reaktor tekanan tinggi, kapasitas 200 ml merk Sotelem, DTA Shimadzu-40, FTIR Perkin Elmer 16 PC FT-IR, Spektrofotometri Buchi U-2000 dan alat gelas umum.

Metoda:

1. Pengaktifan katalis.
   Katalis Raney Ni dipanaskan pada suhu 300 °C selama 3 jam.
2. Proses pembuatan amina sekunder.
   Stearonitril dan katalis Raney-Ni (1% dari berat nitril) dimasukkan ke dalam reaktor. Gas hidrogen dialirkan ke dalam reaktor sampai mencapai tekanan yang dikehendaki (Ratio hidrogen dan nitril 5 : 1 dihitung berdasarkan mol H_2 yang digunakan dari persamaan pv = nRT) dan dipanasi sampai suhu 140 - 175 °C pada tekanan 16 - 35 bar. Reaksi dilakukan dalam periode waktu yang ditentukan dan selama reaksi berjalan secara teratur dilakukan *"venting"* untuk mengeluarkan gas yang terjadi selama reaksi yakni gas NH_3 yang timbul berdasarkan perkiraan terjadinya persamaan reaksi 3. Tekanan operasi dipertahankan pada kondisi proses yang dikehendaki. Pengadukan dengan sistem magnit dilakukan pada perputaran 750 rpm.
   Hasil reaksi dipisahkan dari katalis dengan cara melarutkan dengan khloroform. Kemudian dilakukan penyaringan. Larutan yang terbentuk dievaporasi sampai memperoleh bubuk yang kering.
3. Analisa Produk
   a. Analisa yang dilakukan adalah: Analisa kualitatif dengan alat DTA Shimadzu-40 dan FTIR.
   b. Analisa kuantitatif dilakukan menggunakan alat spektrofotometri dengan metode analisa kurva kalibrasi standar [4].

   Caranya:
   Buat larutan standar amina sekunder (Dioktadesil amin) 0,05 gram/100 ml isopropanol. Kemudian larutan salisil aldehid 5 ml/50 ml isopropil alkohol, larutan pewarna bromocresol green 0,03 gram/10 ml isopropil alkohol dan tambahkan 0,40 ml NaOH 0,1 N.
   Selanjutnya buat kurva kalibrasi standar sebanyak 6 buah pada labu 10 ml, masing-masing pipet ke dalamnya 0,2 sampai dengan 1 ml amina sekunder dan tambahkan 2 ml larutan salisil aldehid dan 2 ml larutan bromocresol green, biarkan 30 menit. Tambahkan isopropil alkohol sampai 10 ml. Ukur larutan dengan alat Spektrofotometri Buci U-2000 pada panjang gelombang 627 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam proses hidrogenasi senyawa nitril terjadi reaksi sebagai berikut[5,6]:

$$R\text{-}CN + H_2 \longrightarrow RCH{=}NH \text{ (imin)} \quad (1)$$

$$RCH{=}NH + H_2 \longrightarrow RCH_2NH \text{ (amina primer)} \quad (2)$$

$$RCH{=}NH + 2RCH_2NH \longleftrightarrow RCH{=}NCH_2R + NH_3 \quad (3)$$

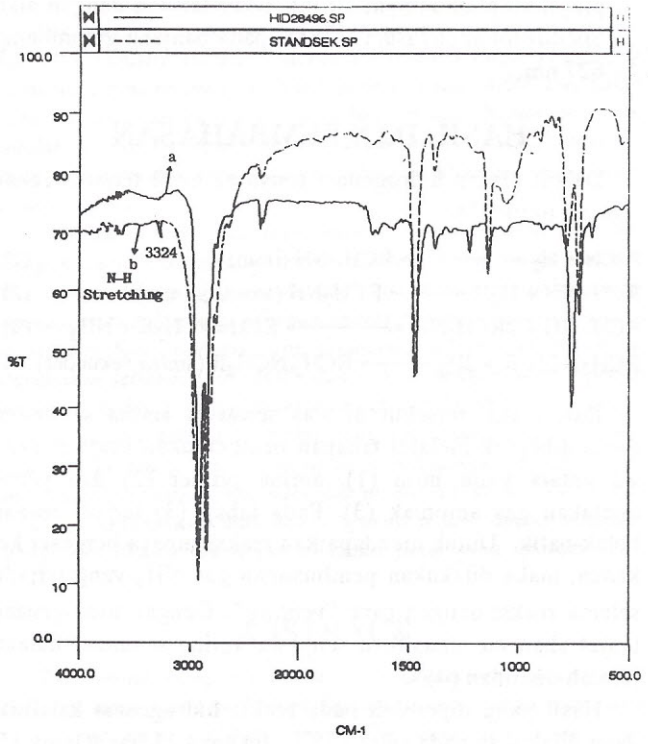
$$RCH{=}NCH_2R + 2H_2 \longrightarrow RCH_2\,NCH_2R \text{ (amina sekunder)} \quad (4)$$

Dari reaksi tersebut di atas senyawa amina sekunder dapat dibentuk melalui tahapan pembentukan suatu senyawa antara yaitu imin (1), amina primer (2) dan pembentukan gas amoniak (3). Pada tahap (3) terjadi reaksi bolak-balik. Untuk mendapatkan reaksi supaya bergeser ke kanan, maka dilakukan pembuangan gas NH_3 yang terjadi selama reaksi dengan cara *"venting"*. Dengan hidrogenasi lanjut akan menghasilkan senyawa amina sekunder dalam jumlah dominan (4)[5].

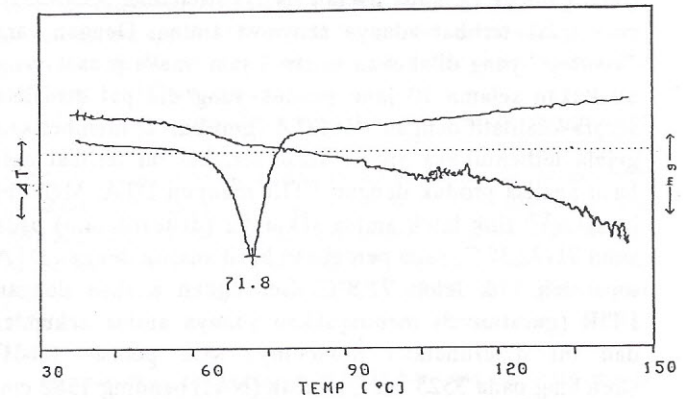
Hasil yang diperoleh pada reaksi hidrogenasi katalitik yang dilakukan pada suhu 175°C, tekanan 11 bar selama 15 jam tanpa mengeluarkan gas amoniak yang terbentuk, ternyata tidak menunjukkan terjadinya amina sekunder, ini diperlihatkan dari hasil analisa kualitatif dengan FTIR (lihat gambar 1). Pada daerah (N-H) stretching 3350-3310 cm^{-1} tidak terlihat adanya senyawa amina. Dengan cara *"venting"* yang dilakukan setiap 1 jam, maka proses yang dilakukan selama 10 jam, produk yang didapat dianalisa secara kualitatif dengan alat DTA (**gambar 2**) memberikan gejala terbentuknya amina sekunder, hal ini terlihat dari hasil analisa produk dengan FTIR maupun DTA. Menurut literatur[3,7] titik leleh amina sekunder (distearilamin) pada suhu 71-72,3° C, pada percobaan hasil analisa dengan DTA diperoleh titik leleh 71,8°C. Sedangkan analisa dengan FTIR (**gambar 3**) menunjukkan adanya amina sekunder dan ini diperlihatkan munculnya satu puncak (N-H) stretching pada 3325 cm^{-1}, puncak (N-H) bending 1580 cm^{-1} dan puncak (C-N) stretching 1220 cm^{-1}. Senyawa nitril yang ditunjukkan dengan puncak pada 2246 cm^{-1} tidak

terlihat lagi pada percobaan. Literatur (8) menyatakan bahwa spektrum amina (N-H) stretching yang mempunyai satu puncak di antara 3350-3310 cm^{-1} merupakan amina sekunder, kemudian diperkuat oleh puncak (N-H) bending pada 1650-1550 cm^{-1} dan puncak (C-N) stretching pada 1220-1020 cm^{-1}. Sehingga dapat disimpulkan bahwa hidrogenasi berjalan dengan baik meskipun tidak seluruhnya (85,80 % menghasilkan amina sekunder) atau dari data DTA dan spektrum FTIR dapat disimpulkan amina sekunder telah terbentuk.

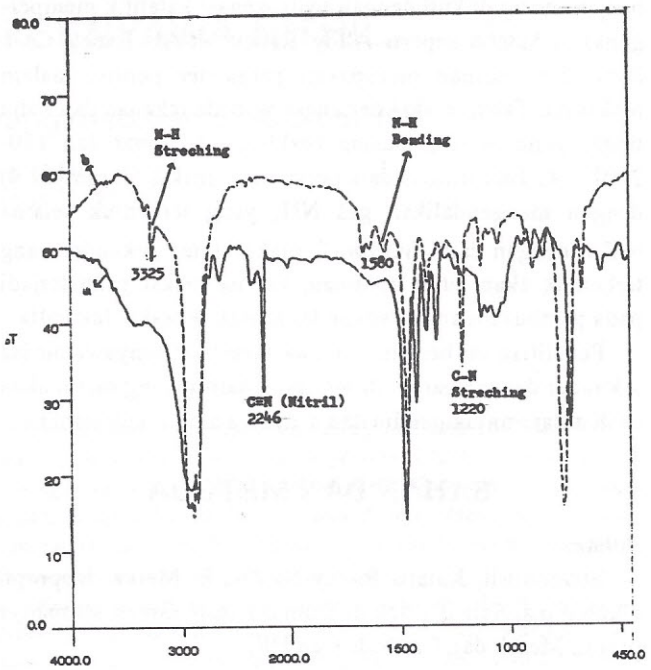
Untuk analisa kuantitatif amina sekunder dilakukan dengan menggunakan alat spektrofotometri, metode yang digunakan untuk analisa ini adalah metoda kurva kalibrasi standar dan hasilnya ditunjukkan pada **tabel 1.**



Gambar 1. (a) Spektrogram hasil amina sekunder pada proses 175°C, 11 bar, 15 jam.
(b) Spektrogram standar amina sekunder.



Gambar 2. Analisa DTA hasil amina sekunder pada proses 175°C, 11 bar, 10 jam.



Gambar 3. Spektrogram hasil amina sekunder pada proses 175°C, 11 bar, 10 jam.
(a) standar nitril
(b) amina sekunder hasil proses

Tabel 1: Hasil analisa amina sekunder yang terbentuk dari beberapa kondisi proses.

Kondisi Proses	Amina Sekunder	
	(mg/g contoh)	(% b/b)
140°C, 11 bar, 6 jam	–	–
140°C, 11 bar, 10 jam	489	48,9
160°C, 11 bar, 6 jam	464	46,4
160°C, 11 bar, 10 jam	746	74,6
175°C, 11 bar, 3 jam	858	85,8
175°C, 11 bar, 6 jam	733	73,3
175°C, 11 bar, 10 jam	672	67,2

Pada temperatur 160°C, jumlah amina sekunder yang diperoleh dengan waktu 10 jam lebih besar dari proses 6 jam. Namun dengan suhu yang lebih tinggi (175°C), makin lama waktu prosesnya, menghasilkan amina sekunder lebih rendah. Gejala tersebut diduga karena terjadi proses lanjut menjadi amina tertier atau terjadi pemecahan senyawa yang terbentuk menjadi rantai pendek (putusnya rantai atom C).

Proses pembuatan senyawa amina sekunder dilanjutkan dengan kondisi operasi pada suhu 160°C dengan tekanan yang diperbesar yaitu pada tekanan operasi 16, 20, 25 dan 35 bar. Hasil analisa amina sekunder yang terbentuk dicantumkan pada **tabel 2.**

Tabel 2: Analisa amina sekunder yang terbentuk pada variasi tekanan.

Kondisi Proses	Amina Sekunder	
	(mg/g contoh)	(% b/b)
160°C, 16 bar, 3,0 jam	477	47,7
160°C, 20 bar, 2,5 jam	313	31,3
160°C, 25 bar, 1,0 jam	240	24,0
160°C, 25 bar, 2,0 jam	218	21,8
160°C, 35 bar, 1,0 jam	834	83,4
160°C, 35 bar, 2,0 jam	767	76,7

Hasil analisa di atas menunjukkan bahwa suhu maupun tekanan sangat mempengaruhi pembentukan amina sekunder, bila suhu rendah, tekanan yang diperlukan dalam reaksi ini harus tinggi supaya tercapai reaksi hidrogenasi karena reaksi yang terjadi pada proses pembentukan amina sekunder adalah dalam fasa uap sehingga memerlukan tekanan tinggi dan begitu sebaliknya. Pada suhu 160° C dan tekanan operasi yang divariasi menunjukkan bahwa pada tekanan sampai 25 bar, waktu operasi 2 jam menghasilkan amina sekunder 21,80%. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi yaitu 35 bar, waktu operasi 2 jam menunjukkan kenaikan amina sekunder yang terbentuk sebesar 76,7%. Tetapi pada tekanan tinggi (35 bar) bila waktunya tekanan sampai 25 bar, waktu operasi 2 jam menghasilkan amina sekunder 21,80%. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi yaitu 35 bar, waktu operasi 2 jam menunjukkan kenaikan amina sekunder yang terbentuk sebesar 76,7%. Tetapi pada tekanan tinggi (35 bar) bila waktunya diturunkan (operasinya selama 1 jam) amina sekunder yang terbentuk lebih banyak yaitu 85,80%. Jadi pada percobaan ini bila tekanan tinggi (35 Bar) maka waktu operasi lebih pendek yaitu 1 jam, karena kalau waktunya panjang maka senyawa yang terbentuk akan pecah menjadi rantai yang lebih pendek. Hasil yang dapat disimpulkan untuk rangkaian percobaan yang telah dilakukan adalah bahwa reaksi batch hidrogenasi nitril untuk menghasilkan amina sekunder diperlukan kondisi operasi dengan menggunakan tekanan 35 bar, suhu 160° C dan waktu operasi sekitar 1 jam.

Sedangkan untuk suhu yang lebih tinggi yaitu 175° C, tekanan yang dipergunakan cukup rendah (11 bar) dengan waktu operasi sedikit lebih lama yaitu 10 jam.

KESIMPULAN

Kesimpulan dari hasil percobaan yang telah dilakukan adalah sebagai berikut:

- Dalam proses hidrogenasi senyawa nitril rantai panjang (atom C=18) untuk menghasilkan senyawa amina sekunder, peranan *"venting"* selama berjalannya proses sangat menentukan hasil yang diperoleh.
- Amina sekunder yang terbentuk menunjukkan hasil cukup besar (85,80%) pada kondisi operasi tekanan 11 bar, suhu 175°C, waktu operasi 3 jam. Dan kondisi operasi tekanan 35 bar, suhu 160°C, waktu operasi 1 jam amina sekunder yang dihasilkan adalah 83,40%.
- Proses pembentukan amina sekunder yang paling baik adalah kondisi operasi tekanan 35 bar, suhu 160°C, waktu operasi 1 jam, karena waktu yang diperlukan lebih pendek.

DAFTAR PUSTAKA

1. C.D Lasusa, *J. Am Oil Chem Soc* 61,184 (1984).
2. Cosmetics & Toiletries "Surfactant Encyclopedia", 104, 67, 1989.
3. Kirk Othmer, "Fatty Amine", Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Fourth Edition, Vol. 2, 405-425, 1994.
4. A. J Milum & J.P Nelson "Determination of small amounts of secondary amine in High Molecular Weight Fatty primery Amine", *Anal. Chem,* 31, no. 10, (1959).
5. A.S. Retwieser, Jr. C.H. Heatcock, "Introduction to organic chemistry", Third Edition, Macmilan Publishing Company, New York, hal. 700-707.
6. Marks & Clepk, "Hydrogenation of nitriles to primary amines", Patent Specification 1.321.981, July 4, 1973.
7. R.A. Reck, "Industrial uses of palm, palm kernel and coconut oils: Nitrogen derivatives", Processing of Palm, Plam Kernel, and Coconut Oils Proceedings, *JAOCS,* vol 62/ Number 2/ hal.335-365, February (1985).
8. C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of FTIR Spectra", Edition 1, hal. 840, 1985.