

PEMBUATAN DEKILAMINA MELALUI REDUKSI DAN AMINASI SECARA IN SITU DARI ASAM DEKANOAT YANG DITURUNKAN DARI PKO MENGGUNAKAN KATALIS NIKEL DALAM PELARUT *n*-HEKSANA

Nimpan Bangun¹, Seri Bima Sembiring¹, Donald Siahaan, dan Ariston Hutauruk²

Abstrak Asam dekanat, merupakan salah satu senyawa yang dapat diperoleh dari minyak inti sawit (PKO), telah diaminasi dengan amoniak menjadi dekilamina dengan menggunakan katalis suspensi logam nikel dalam pelarut heksana dalam suasana gas hidrogen dengan tekanan total sebesar 200 psi, melalui zat antara aldehida. Reaksi dilakukan di dalam sebuah *autoclave* pada suhu 150°C dan berlangsung selama 12 jam. Hasil reaksi dikarakterisasi dengan ¹H-NMR dan FT-IR spektroskopi. Data ¹H-NMR menunjukkan bahwa 100% asam dekanat terkonversi dan terbentuk campuran dekilamina (20%) dan dekilaldehida (80%). Spektrum FT-IR menunjukkan adanya gugus amina primer pada $\nu = 3294\text{ cm}^{-1}$ dan 3086 cm^{-1} dan gugus aldehida pada $\nu = 1712\text{ cm}^{-1}$, dan ini konsisten dengan data ¹H-NMR.

Kata kunci: Asam dekanat, amoniak, hidrogen, dekilamina, katalis nikel

Abstract Decanoic acid, a compound that can be derived from palm kernel oil (PKO), has been transformed to decylamine by amination with ammonia catalysed by nickel suspension in hexane in the presence of hydrogen gas at a total pressure of 200 psi. The reaction was carried out in an autoclave at 150°C for 12 hours. The products of reaction were characterized by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopies. The ¹H-NMR

spectrum showed that decanoic acid was converted in 100%, while the product was a mixture of decylamine (20%) and decylaldehyde (80%). The FT-IR spectrum showed the presence of primary amine at $\nu = 3294$ and 3086 cm^{-1} and aldehyde group at $\nu = 1712\text{ cm}^{-1}$, which is consistent with the ¹H-NMR data.

Keywords : decanoic acid, ammonia, hydrogen, decylamine, nickel catalyst

PENDAHULUAN

Isu *global warming* menyebabkan studi diberbagai bidang terutama untuk memproduksi bahan kebutuhan sehari-hari yang berasal dari sumber bersifat *renewable* terus berkembang, terutama minyak sawit. Indonesia merupakan penghasil minyak sawit terbesar di dunia, yang diperkirakan pada tahun 2012 dapat memproduksi 27,9 juta ton tandan buah kelapa sawit (TBS) (Gunstone, 2007). Dari TBS tersebut dapat dihasilkan minyak kelapa sawit (CPO) dan minyak inti sawit (PKO), keduanya digunakan sebagai bahan dasar pembuatan oleokimia seperti asam-asam lemak (*fatty acids*) yang selanjutnya dapat diubah menjadi alkohol turunan asam lemak (*fatty alcohols*) maupun amina turunan asam lemak (*fattyamines*) (Ahmad 2000).

Senyawa-senyawa amina dari asam lemak (*fattyamines*) masih merupakan topik yang terus berkembang dan banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari sebagai pestisida dan herbisida. Berbagai kegunaan dekilamina telah dilaporkan seperti campuran dekilamina 0,5-4% dengan alkohol 1-2% dalam air digunakan untuk memberantas nyamuk *Aedes Aegypti* suatu jenis nyamuk penyebab demam berdarah (Richard 1973), campuran dekilamina dengan nonilamina digunakan untuk membunuh serangga dan ampuh membunuh nyamuk demam berdarah serta bersifat narkotik terhadap makhluk hidup

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

¹ Nimpan Bangun (✉)
Laboratorium Kimia Anorganik
Departemen Kimia FMIPA - USU
Medan, Sumatera Utara
email: bnimpan@yahoo.com

² Mahasiswa S1
Departemen Kimia FMIPA - USU

(Garcia, 2003). Pada umumnya amina primer (alkilamina) dibuat dari *fatty acid* dengan amoniak (NH_3) dalam beberapa tahap reaksi pada suhu tinggi yaitu sekitar 300-320 °C dengan katalis Al_2O_3 melalui alkinitril (Bonrath, 1998). Nitril yang diperoleh kemudian dihidrogenasi dengan gas hidrogen pada tekanan 6 -10 bar, dengan suhu 140 - 250 °C dan katalis Cu/Cr (Londers, 2006), atau Ni (Ostgard, 2007) atau Ni/Co (Scharringer, 2008) untuk menghasilkan alkilamina. Ini menunjukkan bahwa senyawa alkilamina terbentuk melalui senyawa nitril sebagai zat antara. Reaksi diatas menggunakan suhu dan tekanan tinggi karena bahan *fatty acid* bereaksi tanpa pelarut, sehingga perlu dipikirkan suatu reaksi yang menggunakan pelarut agar reaksi dapat berlangsung dalam kondisi yang lebih moderat.

Untuk itu maka dalam paper ini dilaporkan sintesis dekilamina satu tahap dari reaksi asam dekanoat dengan gas amonia dan gas hidrogen menggunakan katalis serbuk Ni dalam pelarut heksana pada suhu 150°C dengan tekanan 200 psi selama 12 jam. Pemakaian pelarut dalam hal ini dapat membuat kontak antara bahan pereaksi dengan partikel katalis lebih efektif (Kimura, 2005) dan selektif karena partikel katalis lebih halus (*ultra fine*) (Liaw 2000).

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam dekanoat dengan kemurnian 99,9% diperoleh dari perusahaan oleokimia di Medan. Nikel sebagai katalis berpartikel halus diperoleh dari E Merck. Amoniak cair dibuat dari pemanasan amonium hidroksida yang kemudian dikondensasikan menggunakan *dry ice-aseton*. Gas hidrogen diperoleh dari PT. Aneka Gas Medan.

Percobaan Pembuatan Dekilamina

Ke dalam sebuah *autoclave* yang dilengkapi dengan pengaduk magnit, dimasukkan asam dekanoat (3,44 g, 0,025 mol), 25 ml heksana kering, katalis nikel (0,034 g). Sistim dibekukan pada -50°C, lalu dialirkan gas amoniak kering, dan *autoclave* ditutup, kemudian campuran dibiarkan pada suhu kamar hingga tekanan 80 psi. Setelah itu gas H_2 dialirkan ke dalam *autoclave* tadi hingga tekanan menjadi 200 psi. Campuran reaksi kemudian

dipanaskan selama 12 jam pada 150°C disertai dengan pengadukan.

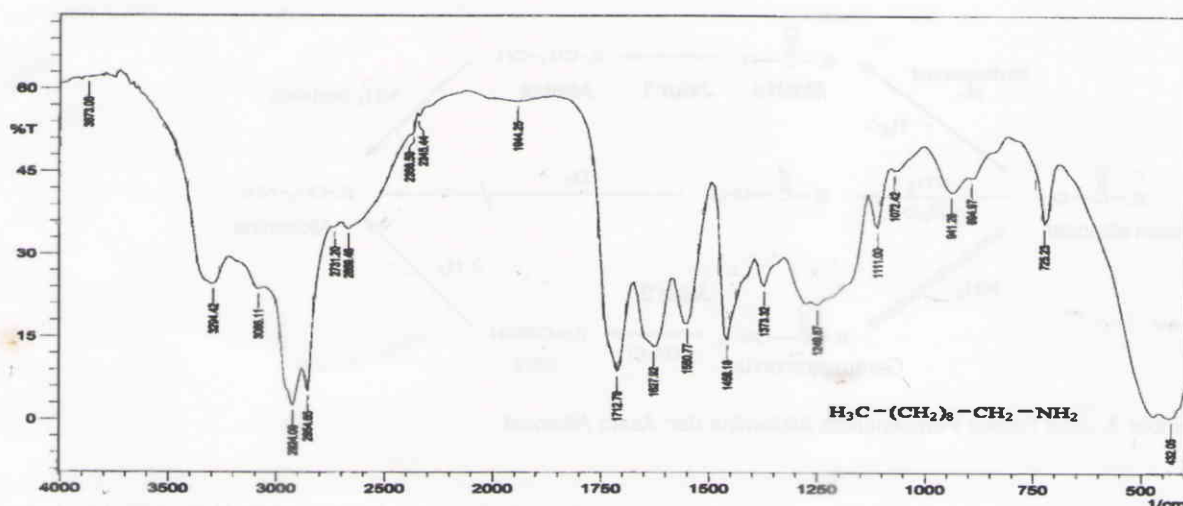
Hasil campuran reaksi disaring, dan pelarut dari filtratnya diuapkan sampai diperoleh suatu cairan kental yang merupakan campuran amine dan aldehida sebanyak 3,4 gr. Produk campuran ini kemudian dikarakterisasi dengan FT-IR dan ^1H NMR dan spektrum NMR menunjukkan bahwa kadar dekilamina dalam campuran sebanyak 20%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi dari asam dekanoat dengan campuran amoniak kering, dan gas H_2 dalam heksana dengan katalisis serbuk nikel menghasilkan campuran dekilamina dan dekilaldehida. Reaksi berlangsung pada tekanan 200 psi, dan suhu 150°C selama 12 jam.

Spektrum FTIR dari produk reaksi ditunjukkan pada Gambar 1. Dari spektrum ini terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3294 cm^{-1} , 3086 cm^{-1} , 2731 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , dan 1551 cm^{-1} . Pita serapan pada bilangan gelombang 3294 cm^{-1} dan 3086 cm^{-1} merupakan uluran NH dari gugus NH_2 , disertai dengan tekukan NH pada bilangan gelombang 16288 cm^{-1} dan 1551 cm^{-1} , sementara bilangan gelombang pada 1662 cm^{-1} telah hilang, yang menunjukkan bahwa gugus karbonil dari asam dekanoat tidak ada lagi. Ini merupakan indikasi bahwa reaksi antara asam dekanoat, gas hidrogen dan NH_3 telah berlangsung sempurna. Sementara bilangan gelombang 1712 cm^{-1} diberikan oleh gugus karbonil dari dekilaldehida.

Spektrum ^1H -NMR dari campuran dekilamina dan dekilaldehida dari hasil reaksi asam dekanoat dengan campuran amoniak kering, dan gas H_2 dalam heksana dengan katalisis serbuk nikel seperti tersebut di atas (Gambar 2) menunjukkan adanya 6 pergeseran kimia, yaitu masing-masing pada 9,7 ppm (s), 3,2 ppm (br); 2,4 ppm (m), 2,2 ppm(m), 1,3 ppm (m) dan 0,9 ppm (t). Pergeseran kimia pada 9,7 ppm (s), dan 2,2 ppm(m) diberikan oleh masing-masing proton aldehida dan proton $-\text{CH}_2-\text{CHO}$ dari dekilaldehida, sedangkan pergeseran kimia pada 3,2 ppm (br) dan 2,4 ppm (m) masing-masing diberikan oleh proton $-\text{NH}_2$, dan proton CH_2 dari gugus $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ dari dekilamina, sementara pergeseran kimia pada 1,3 ppm (m) dan 0,9 ppm (t) diberikan secara bersama-sama oleh masing-masing



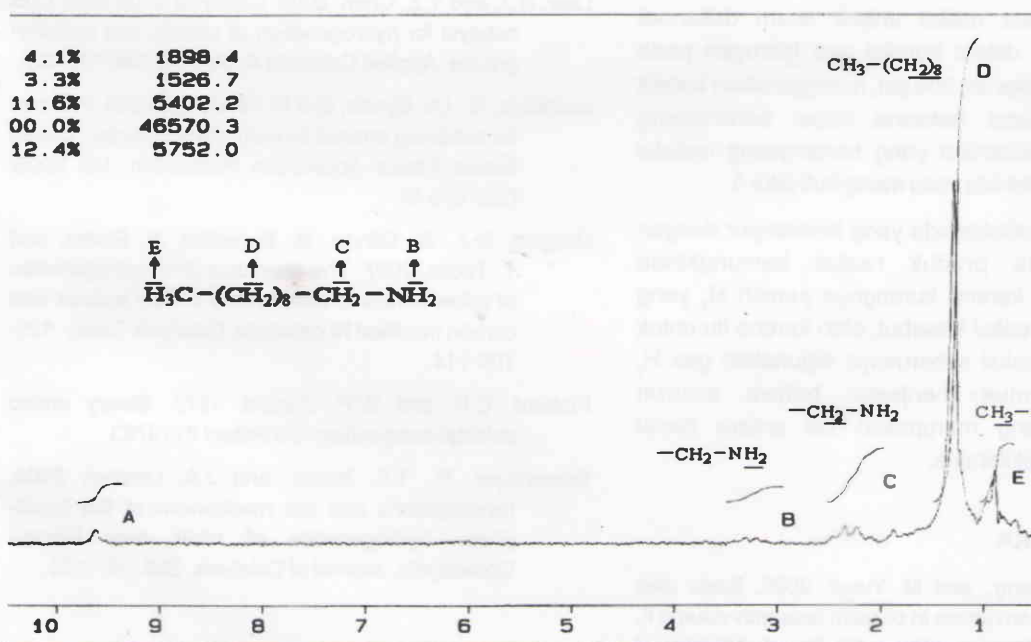
Gambar 1. Spektrum FTIR dari Campuran Dekilamina dan Dekilaldehida (neat).

proton CH_2 rantai panjang dan gugus metil dari dekilaldehida dan dekilamina. Data ini sangat konsisten dengan data IR di atas.

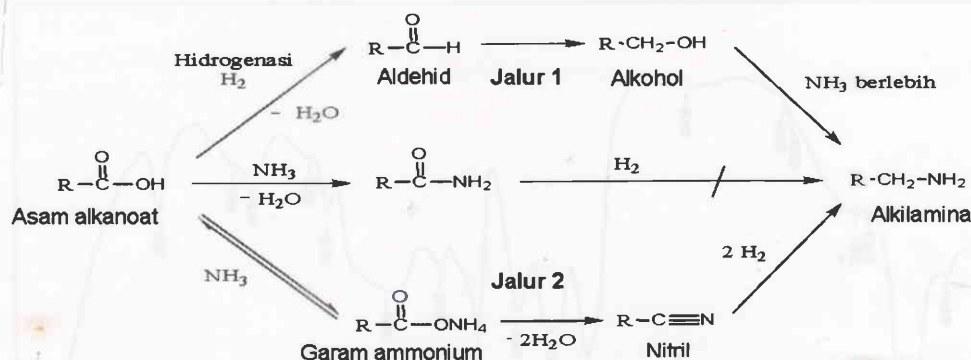
Dari hasil reaksi antara asam dekanat, amoniak dan gas hidrogen yang dikatalisis oleh serbuk nikel dalam pelarut heksana dapat diduga bahwa reaksi berlangsung dengan 2 cara seperti ditunjukkan pada diagram berikut (Gambar 3).

Jalur reaksi 1 merupakan pembentukan amina yang diawali dengan proses reduksi asam alkanat

oleh gas hidrogen menghasilkan aldehida dan selanjutnya aldehida ini direduksi lagi menjadi alkohol. Alkohol ini kemudian bereaksi dengan gas amoniak membentuk alkilamina. Dalam kondisi reaksi seperti ini, terlihat bahwa kemungkinan reaksi pembentukan alkohol dari aldehida sangat lambat namun reaksi alkohol dengan amonia menjadi amina berlangsung cepat. Hal ini ditunjukkan oleh fakta bahwa pada produk akhir reaksi tidak terdapat lagi alkohol, namun ada aldehida.



Gambar 2. Spektrum ^1H -NMR dari Dekilamina (CDCl_3)



Gambar 3. Jalur Reaksi Pembentukan Alkilamina dari Asam Alkanoat.

Jalur reaksi 2 merupakan pembentukan alkilamina diawali dengan pembentukan garam amonium yang selanjutnya terdehidrasi menjadi senyawa nitril, namun pada spektrum FT-IR dari reaksi tersebut di atas tidak menunjukkan adanya senyawa nitril. Telah dicoba untuk mereduksi dekilamida dalam pelarut heksan dengan katalis Ni selama 18 jam ternyata senyawa amina tidak diperoleh walaupun suhu sudah mencapai $200^\circ C$. Dengan demikian maka jalur 2 tidak berlangsung.

KESIMPULAN

Berdasarkan uraian-uraian tersebut diatas dapat disimpulkan bahwa reaksi antara asam dekanat dengan amoniak dalam kondisi gas hidrogen pada suhu $150^\circ C$ dan tekanan 200 psi, menggunakan katalis nikel dalam pelarut heksana dapat berlangsung menghasilkan dekilamina yang berlangsung melalui zat antara dekilaldehida yaitu mengikuti jalur 1.

Terjadinya dekilaldehida yang bercampur dengan dekilamina pada produk reaksi kemungkinan disebabkan oleh karena kurangnya jumlah H_2 yang digunakan pada reaksi tersebut, oleh karena itu untuk kesempurnaan reaksi seharusnya digunakan gas H_2 yang cukup untuk menjamin bahwa seluruh dekilaldehida, yang merupakan zat antara dapat diubah menjadi dekilamina.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, S., K.Y. Beng., and M. Yusof. 2000. Basic oleo chemicals: advances in oil palm research volume II, Penerbit Malaysian Palm Oil Board, Ministry of Primary Industry, Malaysia; Chapter 29.

Bonrath, W. and H. Pauling. 1998. Method for dehydration of amides to nitrils. U.S. Patent 5,817,827

Gracia, D.M., K.O. Kusk, and E.R. Christensen. 2003. Joint toxicity of similarly and dissimilarly acting chemicals to daphnia magna at different response levels. Journal Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 45, (3): 289-296.

Gunstone, F. 2007. Oil and Fats: Supply, Demand and Malaysian Oil Science and Technology, 16 (2): 48-50.

Kimura, H., Y. Yokota, and Y. Sawamoto. 2005. Amination of alcohols using Cu/Ni based colloidal catalyst for consecutive reaction. Catalysis Letter. 99(2): 1-2.

Liaw, B.J. and Y.Z. Chen. 2000. Catalysis of ultrafine CuB catalyst for hydrogenation of olefinic and carbonyl groups. Applied Catalysis A: General 196:199-207.

Loenders, R., I.V. Eynde, and P. Vanneste. 2006. Process for obtaining amines by reduction of amides. United States Patent Application Publication, US 2006/0287556 A1

Ostgard, D.J., R. Olindo, M. Berweiler, S. Roder, and T. Tacke. 2007. The chemoselective hydrogenation of tallow nitriles to unsaturated 1° fatty amines with carbon modified Ni catalysts, Catalysis Today. 121: 106-114.

Richard, C.F. and W.P. Donald. 1973. Binary amino ovoidal composition. US Patent 3719763

Scharringer, P., T.E. Muller, and J.A. Lercher. 2008. Investigations into the mechanism of the liquid-phase hydrogenation of nitrils over Raney-Cocatalysts. Journal of Catalysis 253: 167-179.