

PERANAN KATALIS $K_{3-x}H_xPW_{12}O_{40}$ PADA KATALISIS SELEKTIF SINTESIS METILAMINA DARI METANOL DAN AMONIAK

M. Nasikin

Program Studi Teknik Kimia, Departemen Teknik Gas dan Petrokimia,
Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: mnasikin@che.ui.edu

Abstrak

Metilamina yang disintesis dari metanol dan amoniak diteliti pada studi ini menggunakan katalis garam parsial kalium heteropoli ($Cs_{3-x}H_xPW_{12}O_{40}$ disingkat KPW). KPW dipreparasi dari asam heteropoli dan kalium karbonat dengan metode pertukaran ion. Reaksi dilakukan pada 600~800K dan tekanan atmosfer menggunakan reaktor alir kontinyu pada W/F=0,1~0,9g-kat.mnt./cc. Analisis konsentrasi produk dan reaktan menggunakan gas kromatografi sedangkan karakterisasi struktur katalis menggunakan XRD (*X-ray diffraction*) dan adsorpsi isothermal untuk menentukan ukuran pori katalis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pertukaran ion H dengan K untuk membentuk garam kalium heteropoli menyebabkan perubahan *interstitial space* yang teramati dengan berubahnya *lattice constant* dari kristal katalis. Ukuran pori yang lebih kecil dari *Trimetilamina* (TMA) akan tetapi lebih besar dari *Monometilamina* (MMA) dan *Dimetilamina* (DMA) menyebabkan TMA menjadi tidak diproduksi. Kristal KPW bersifat rigid sehingga pori yang terbentuk tidak berubah sepanjang reaksi, sebaliknya kristal $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ tidak rigid dan ukuran pori mudah berubah tergantung dari ukuran metilamina yang teradsorpsi sehingga katalis ini menjadi tidak selektif terhadap metilamina yang berukuran kecil.

Abstract

Role of $K_{3-x}H_xPW_{12}O_{40}$ as a Catalyst in Selective Catalysis of Methylamine Synthesis from Ammonia and Methanol. Synthesis of methylamine from methanol and ammonia was studied in this research work using a partially potassium heteropoly salt ($K_{3-x}H_xPW_{12}O_{40}$ abbreviated as KPW) as a catalyst. KPW was prepared from heteropoly salt and potassium carbonate by using ion exchange method. The reaction was conducted at 600 ~ 800K and at the atmospheric pressure. Reactor used was a continue flow reactor with W/F=0,1~0,9g-kat.mnt./cc. Concentration of reactants and products were analyzed by gas chromatography while catalyst structure was observed by XRD (X-ray diffraction). Isothermal adsorption method was used for determining catalyst pore size. The result showed that ion exchange between H ion in zeolit with K ion produced potassium heteropoly salt that caused the change of interstitial space. The change of interstitial space was observed by the change of the lattice constant of the catalyst crystal. Trimethylamine (TMA) has molecule size smaller than catalyst pore size but bigger than molecular size of Dimethylamine (DMA) and Monimethylamine (MMA). This phenomenon caused the suppression of TMA formation. KPW has a rigid crystal structure and stabil during reaction. On the other hand, crystal structure of a non selective catalyst $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ was not rigid and its pore size is easy to change depending on the product molecule size.

Keywords : methylamina, shape selective, heteropoly acid

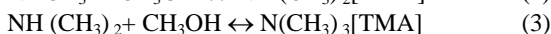
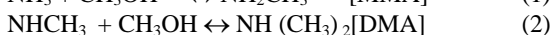
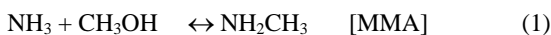
1. Pendahuluan

Senyawa metilamina diperlukan oleh berbagai industri kimia sebagai bahan baku atau bahan pembantu proses seperti surfaktan, pelarut dan lainnya. Kebutuhan untuk proses industri yang semakin tinggi terhadap senyawa metilamina, menyebabkan perlunya pengembangan

proses sintesis senyawa tersebut agar lebih efisien. Metilamina, Monometilamina (MMA), Dimetilamina (DMA) dan Trimetilamina (TMA) secara komersial disintesis dengan proses alkilasi amoniak dengan metanol pada kondisi operasi suhu tinggi dan menggunakan katalis asam padat seperti silika-alumina, alumina dan lainnya [1]. Secara termodinamika reaksi, proses alkilasi itu dengan mudah mencapai kondisi

kesetimbangan reaksi menghasilkan TMA sebagai produk utama. Pada kondisi reaksi dengan suhu 300°C dan perbandingan Metanol/NH₃ = 3~5, TMA diperoleh dengan yield lebih dari 60%. Hal ini sangat merugikan karena TMA tidak memiliki harga ekonomis, sebaliknya DMA memiliki nilai jual yang sangat tinggi disusul kemudian oleh harga MMA [2].

Untuk menghindari ini, industri menggunakan kondisi rasio umpan rendah yaitu metanol/amoniak 1~3. Apabila dilihat dari persamaan reaksi yang terjadi (Persamaan 1-3), penggunaan metanol yang terbatas dibandingkan dengan amoniak akan menurunkan jumlah produk metilamina yang berderajat tinggi (TMA).



Kondisi ini merupakan masalah utama pada sintesis yang menggunakan katalis asam padat konvensional karena kebutuhan pasar berorientasi pada MMA dan DMA, terutama DMA. Ditambah lagi bahwa TMA kalau bercampur dengan MMA dan atau DMA atau metanol akan membentuk campuran azeotrop yang menyebabkan biaya pemisahan menjadi mahal. Oleh karena itu, pengembangan katalis untuk sintesis metilamina yang selektif terhadap MMA/DMA dan dapat menekan terbentuknya TMA adalah subyek yang penting bagi pengembangan industri.

Mochida et.al. [3] melaporkan bahwa zeolit yang memiliki ukuran pori kecil memberikan tendensi dapat meningkatkan selektivitas MMA/DMA pada sintesis ini. Sementara itu, Segawa et.al. [4] melaporkan bahwa pengecilan ukuran pori dari zeolit mordenit menghasilkan peningkatan yang luar biasa terhadap selektivitas MMA dan DMA dengan menekan terbentuknya TMA hampir sempurna. Dilaporkan pula bahwa diameter kinetic dari metil amina adalah : MMA=0.4 nm, DMA=0.49 nm dan TMA=0.61nm

Penulis juga telah melaporkan bahwa garam sesium (Cs₃PW₁₂O₄₀) dapat menyebabkan *shape selective catalysis* yang menghasilkan hanya DMA dan MMA [5,6]. Mengingat Sesium dan Kalium berada dalam golongan yang sama dalam tabel periodik unsur, Kalium memiliki potensi yang sama untuk membentuk garam heteropoli yang mempunyai sifat selektif terhadap sintesis metilamina.

Sedangkan Nasikin et.al. [5] melaporkan bahwa dekomposisi metilamina dapat terjadi pada senyawa heteropoli seperti H₃PW₁₂O₄₀ dan garamnya. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa tersebut dapat dipakai untuk mensintesis metilamina. Oleh karena garam Sesium telah menunjukkan kemampuan dalam sintesis

selektif, pada studi ini garam Kalium heteropoli diuji untuk tujuan yang sama.

2. Metode Penelitian

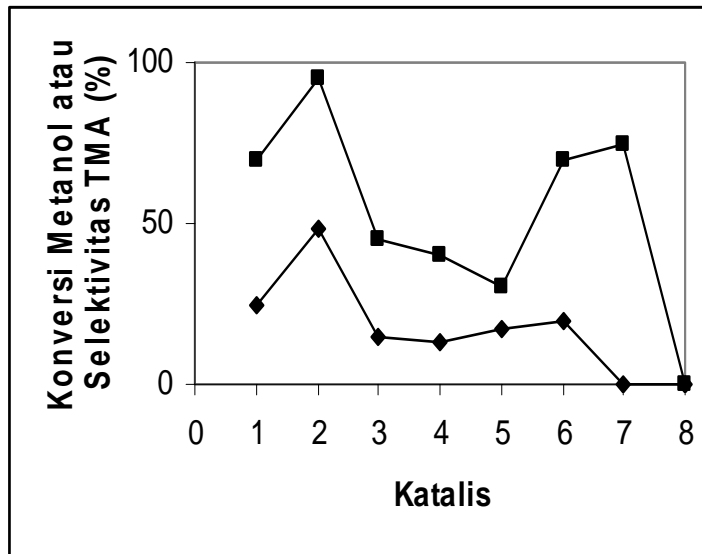
Katalis K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (K_xPW) dipreparasi dengan mereaksikan larutan asam heteropoli H₃PW₁₂O₄₀ dengan larutan K₂CO₃ yang ditambahkan secara titrasi kedalam larutan asam heteropoli pada suhu kamar dan sambil diaduk dengan jumlah kalium sesuai dengan kandungan yang diharapkan pada katalis K_xPW. Endapan warna putih yang didapat lalu dipisahkan dari larutannya dan dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 5 jam sehingga didapat katalis serbuk Kalium heteropoli. Katalis Amonium Heteropoli (NH₄PW) juga dipreparasi dengan metode yang sama. Katalis ini dipakai sebagai pembanding terhadap katalis Kalium heteropoli terutama yang berkaitan dengan perubahan sifat kristal katalis.

Reaksi antara amoniak dan metanol dilakukan pada reaktor alir kontinu yang terbuat dari gelas pyrex berdiameter dalam 8mm. Suhu reaksi divariasikan antara 600-800K dan W/F antara 0.1-0.9g-kat.mnt./cc. Perbandingan antara metanol dan amoniak dipertahankan pada rasio mol 1:2.

Untuk menentukan konsentrasi reaktan dan produk digunakan gas kromatografi (GC) dengan kolom berjenis Chromosorb 103 dan untuk menganalisis perubahan kristal katalis dipakai metode XRD. Ukuran pori dan luas permukaan katalis ditentukan dengan metode adsorpsi isothermal (BET) menggunakan gas nitrogen sebagai adsorbat.

3. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan profil konversi metanol dan selektivitas TMA pada reaksi metanol dan amoniak dengan berbagai katalis. Silika-alumina, NH₄PW dan K_{2,95}PW menunjukkan aktivitas yang tinggi terhadap sintesis metilamina, sedangkan K₃PW, garam sempurna heteropoli yang tidak memiliki inti aktif asam sama sekali, tidak menunjukkan aktivitas pada reaksi ini. Hal ini menunjukkan bahwa sintesis metilamina yang merupakan reaksi dehidrasi dikatalisis oleh inti aktif asam kedalam fasa ruah sehingga reaksi yang melibatkan senyawa polar akan terjadi pada fasa ruah dan tidak dipengaruhi oleh luas permukaan. Oleh karena polaritas senyawa metanol, amoniak dan metilamina berbeda satu sama lain, maka aktivitas HPW tidak sebesar katalis lain yang memiliki luas permukaan besar walaupun HPW mengandung inti aktif H yang paling banyak diantara katalis yang dipakai pada penelitian ini. Sedangkan terhadap senyawa KPW, masuknya ion K kedalam HPW untuk membentuk K_xPW menyebabkan ukuran kristal (*lattice constant*) membesar akibat terbentuk ruang diantara polianion dari heteropoli.



Gambar 1. Aktivitas dan Selektivitas dari Berbagai Katalis Garam Kalium Heteropoli. Konversi Metanol (■), Selektivitas TMA (◆). Katalis : 1. Silika Alumina; 2. NH₄PW; 3. HPW; 4. K₁PW; 5. K₂PW; 6. K_{2,5}PW; 7. K_{2,95}PW; 8. K₃PW

Tabel 1. Luas Permukaan Berbagai Katalis

Katalis	Luas Permukaan m ² /gram
Silika-Alumina	560
NH ₄ PW	128
K ₁ PW	4
K ₂ PW	8
K _{2,5} PW	44
K _{2,95} PW	134
K ₃ PW	127
HPW	8

* Metode BET dengan gas N₂ sebagai adsorbat

Berubahnya ukuran kristal ini diidentifikasi dengan XRD yang menunjukkan bergesernya puncak dari bidang-bidang kristal ke arah kiri (2θ lebih kecil) [5,6].

Ketiga katalis (katalis 2, 6 dan 7) yang menunjukkan aktivitas paling tinggi memiliki luas permukaan besar (Tabel 1) yang mengindikasikan bahwa reaksi permukaan menjadi faktor penting dalam sistem katalisis ini. HPW dengan jumlah inti asam yang paling besar, tidak menunjukkan aktivitas yang signifikan

Tabel 2. Ukuran Pori Katalis

Katalis	Diameter Pori (nm)
NH ₄ PW	0,98
K _{2,5} PW	0,67
K _{2,95} PW	0,58
HPW	0,75

karena reaksi katalisis yang terjadi pada katalis ini merupakan reaksi fasa ruah.

HPW yang merupakan senyawa asam memiliki kemampuan untuk mengabsorpsi reaktan.

Tabel 1 juga menunjukkan bahwa HPW memiliki luas permukaan yang rendah (8 m²/g) dan garam parsial kalium dengan K<2 juga menunjukkan luas permukaan yang hampir sama.

Hal ini mengindikasikan bahwa penetrasi ion K dalam jumlah kecil belum dapat membentuk *interstitial space* yang cukup untuk menghasilkan pori pada katalis. Sedangkan untuk K≥2.5 terutama K=2.95, Tatematsu dan Echigoya [7] melaporkan bahwa penetrasi K dengan jumlah hampir sempurna menyebabkan kristal menjadi berpori karena terbentuknya *space* diantara polianion.

Fenomena ini yang menyebabkan luas permukaan garam kalium heteropoli menjadi besar secara signifikan setelah jumlah ion K cukup signifikan di dalam kristal heteropoli.

Gambar 1 juga mengindikasikan bahwa TMA diproduksi oleh semua katalis yang dipakai pada penelitian ini, kecuali katalis K_3PW yang memang tidak memiliki inti aktif asam. Katalisis selektif yang ditunjukkan oleh $K_{2,95}PW$ terhadap metilamina dengan ukuran kecil (MMA dan DMA) perlu dijelaskan fenomenanya. Sedangkan fenomena katalisis non-selektif oleh katalis lain yang diindikasikan dengan munculnya TMA sebagai produk dengan ukuran paling besar, telah dijelaskan pada publikasi sebelumnya [5,6]. Non-selektif katalisis dari garam heteropoli dengan kation ≤ 2.5 disebabkan oleh sifat kristal katalis yang non-rigid sehingga ukuran pori mudah berubah sesuai dengan senyawa yang teradsorpsi.

Untuk menjelaskan terjadinya fenomena *shape selective catalysis* pada sintesis metilamina dengan absennya TMA apabila $K_{2,95}PW$ dipakai sebagai katalis, dilakukan analisis terhadap ukuran pori katalis. Ukuran pori beberapa katalis dapat dilihat pada Tabel 2.

Terlihat pada Tabel 2 bahwa $K_{2,95}PW$ memiliki ukuran pori yang lebih kecil dari TMA akan tetapi lebih besar dari MMA dan DMA. Hal ini menyebabkan TMA menjadi tidak diproduksi dalam reaksi ini. Untuk HPW, NH_4PW dan K_3PW dengan $X \leq 2.5$, sifat kristal katalis ini mempunyai sifat non-rigid yang memungkinkan terjadinya perubahan ukuran pori tergantung dari ukuran senyawa yang diadsorpsi. Oleh karena itu, ukuran pori katalis ini tidak mempengaruhi terbentuknya TMA dan

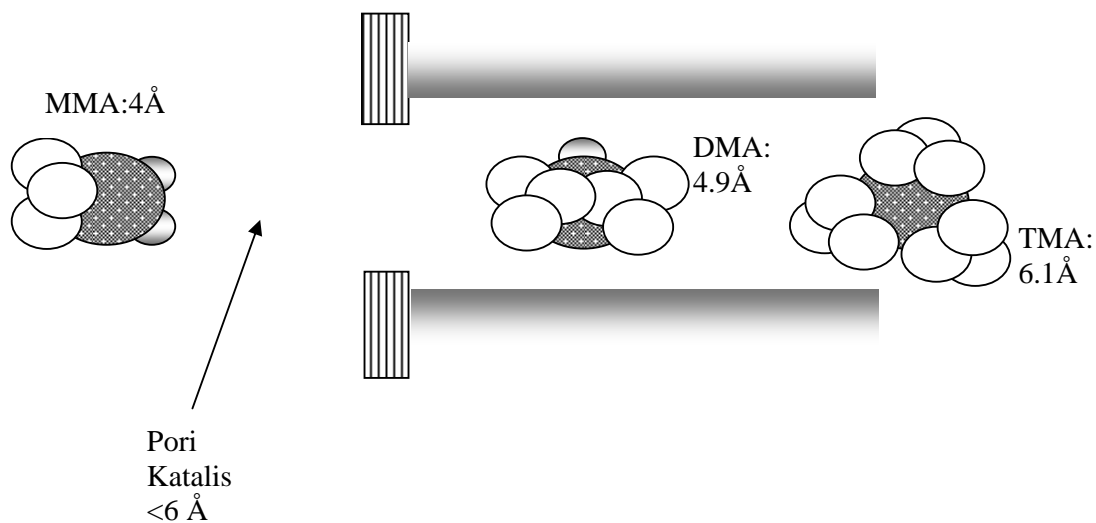
katalis ini tidak selektif terhadap metilamina yang lebih kecil (MMA dan DMA).

Dari penjelasan di atas dapat disimpulkan bahwa terjadi shape selektif katalisis pada sintesis metilamina menggunakan katalis $K_{2,95}PW$. Fenomena ini terjadi akibat diameter pori katalis tidak dapat mengakomodasi ukuran TMA sehingga TMA tidak diproduksi.

Untuk menjelaskan fenomena yang terjadi, digambarkan sebuah model yang dapat dilihat pada Gambar 2. Gambar 2 mengindikasikan bahwa MMA dan DMA memiliki ukuran senyawa yang cukup kecil bila dibandingkan dengan ukuran bukaan pori katalis $K_{2,95}PW$ sehingga kedua senyawa ini diproduksi pada reaksi ini. Sebaliknya, TMA dengan ukuran senyawa yang lebih besar dari ukuran bukaan pori katalis tidak dapat didesorpsi keluar pori dan tidak dijumpai sebagai produk.

Dari Gambar 2 juga dapat diindikasikan bahwa struktur pori *rigid* hanya dimiliki oleh garam heteropoli dengan jumlah kation yang mendekati angka 3 dimana hampir terbentuk garam sempurna. Jumlah kation yang lebih kecil dari 2.5 menyebabkan struktur kristal asam heteropoli lebih dominan sehingga pori yang terbentuk sangat mudah berubah ukurannya tergantung dari senyawa yang diakomodasi.

Dilihat dari sisi industri, kemampuan katalis, baik sesium maupun kalium heteropoli yang dapat menekan terbentuknya TMA sehingga selektivitas TMA = 0 merupakan fenomena yang sangat menguntungkan. Saat ini, dengan menggunakan katalis silika-alumina, industri metilamina memerlukan biaya yang mahal



Gambar 2. Model "Shape Selective Catalysis" untuk Sintesis Metilamina pada $K_{2,95}PW$

terutama di bagian pemurnian karena adanya TMA yang tercampur dengan DMA, MMA maupun metanol. Campuran tersebut memerlukan alat pemisah yang mahal dari segi investasi maupun operasional.

Model katalisis selektif seperti terlihat pada Gambar 2 juga terjadi pada katalis Zeolit.

Zeolit memiliki struktur kristal yang rigid dan diameter pori dapat dibentuk sesuai dengan produk yang diinginkan. Dalam hal ini KPW maupun CsPW memiliki fenomena katalisis selektif yang mirip dengan fenomena pada zeolit yang ditemukan lebih awal [2].

4. Kesimpulan

Sintesis metilamina dari metanol dan amoniak menggunakan asam heteropoli dan garam parsial dengan kation ≤ 2.5 menghasilkan TMA karena sifat kristal katalis yang memungkinkan terjadinya perubahan ukuran pori.

Pertukaran ion H dalam asam heteropoli dengan ion K untuk membentuk garam K_xPW menghasilkan padatan berpori dengan luas permukaan yang tinggi apabila kandungan $K \geq 2.5$

TMA memiliki ukuran yang lebih besar dari bukaan pori $K_{2.95}PW$ sehingga terjadi peristiwa *shape selective catalysis* yang menyebabkan TMA tidak diproduksi.

Daftar Acuan

- [1] Encyclopedia of Chemical Reaction Process, Vol.3, John Wiley and Sons Inc., New York, 1977, p.148
- [2] M. Fukatsu, Zeolite 5 (1993)16
- [3] I. Mochida, A. Yasutake, K. Takeshita, J. Catal. 82 (1998)313
- [4] K. Segawa, H. Tachibana, J. Catal. 131 (1991) 482
- [5] M. Nasikin, R. Nakamura, H. Niiyama, J. Jpn Petrol. Inst. 12 (1999) 369
- [6] M. Nasikin, Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia, Surabaya, Indonesia, 2001, KR-03
- [7] S. Tatematsu, E. Echigoya. Chem. Lett. 3 (1984) 865.