

PEMBUATAN TOLUENDIAMIN SEBAGAI SALAH SATU TAHAP PEMBENTUK KOMPONEN TOLUENDIISOSIANAT

Luthfia Hajar Abdillah

Peneliti Bidang Propelan, Pusat Teknologi Roket, Lapan
e-mail: lu_haab@yahoo.com

RINGKASAN

Toluendiisosianat (TDI) merupakan salah satu komponen dalam pembuatan propelan yang pembuatannya dilakukan dalam beberapa tahapan. Salah satunya adalah tahap pembuatan toluendiamin (TDA). Dengan berhasilnya dibuat TDA maka akan semakin dekat dengan penguasaan pembuatan TDI dan akan menjadi mandiri dalam mengadakan bahan-bahan pembuatan propelan (tidak bergantung pada impor). TDA dihasilkan melalui proses hidrogenasi dinitrotoluen (DNT) menggunakan pelarut metanol dan katalis nikel. Reaksi hidrogenasi ini dilakukan dalam reaktor pada suhu sekitar 120 °C dan tekanan sekitar 400 psig. Produk yang diperoleh dianalisa menggunakan alat FTIR. Hasil analisa produk reaksi menunjukkan adanya gugus khas TDA pada frekuensi serapan IR 3417,86 cm⁻¹.

1 PENDAHULUAN

Roket yang dikembangkan oleh Lapan selama ini adalah untuk misi penelitian. Salah satu komponen penting dalam roket adalah bahan bakar. Bahan bakar roket ada yang berbentuk padat disebut propelan padat maupun ada yang berbentuk cair disebut propelan cair. Propelan padat terdiri dari propelan komposit dan propelan *double base* yang komponennya terdiri dari *fuel*, *binder*, oksidator dan aditif.

Pada propelan cair, kerosen digunakan sebagai *fuel* dan oksigen cair sebagai oksidatornya. Sedangkan propelan *double base* menggunakan nitrogliserin dan nitroselulosa, dimana di dalam masing-masing senyawa tersebut sudah terdapat oksidator dan *fuel*. Sedangkan sebagai bahan aditifnya digunakan diphenyl amin, dibutil ptalat dan karbon hitam.

Dalam pembuatan propelan komposit, *Ammonium Perchlorate* (AP) bertindak sebagai oksidator, *Hidroxy Terminated Polybutadiene* (HTPB) sebagai *binder*, dan logam sebagai bahan aditifnya. Dalam hal pengadaan bahan-bahan tersebut, masih bergantung dari impor sehingga kontinuitas

spesifikasi sulit diperoleh. Upaya pembuatan bahan-bahan tersebut telah dilakukan oleh Lapan. Dengan harapan Indonesia bisa mandiri dalam mengadakan bahan-bahan strategis tersebut.

Pada dasarnya polimer HTPB adalah polimer dengan berat molekul yang masih perlu diperbesar. Untuk menghasilkan polimer dengan berat molekul yang besar maka perlu dibuat rantai yang lebih panjang. Untuk itu diberikan bahan yang dapat memperpanjang rantai HTPB yaitu toluendiisosianat (TDI). TDI merupakan salah satu senyawa isosianat yang berfungsi sebagai *curing agent* yaitu senyawa yang akan membuat propelan menjadi padat (mengeras). Tanpa penambahan TDI ini, adonan propelan tidak dapat mengeras.

TDI dibuat dari beberapa tahapan, salah satunya adalah pembuatan TDA melalui proses hidrogenasi DNT. Pada tulisan ini dapat diketahui bagaimana proses pembuatan TDA dari DNT, dengan berhasilnya dibuat TDA maka akan semakin dekat dengan penguasaan pembuatan TDI. Makalah ini dibatasi pada hasil produk TDA yang dianalisis

menggunakan *Fourier Transform Infrared instrument* (FTIR).

Dengan dikuasanya pembuatan TDI ini, diharapkan kemandirian teknologi dirgantara kita semakin tinggi, terutama dalam hal pemenuhan bahan-bahan pembuatan propelan yang selama ini masih diperoleh dengan cara impor.

2 PUSTAKA

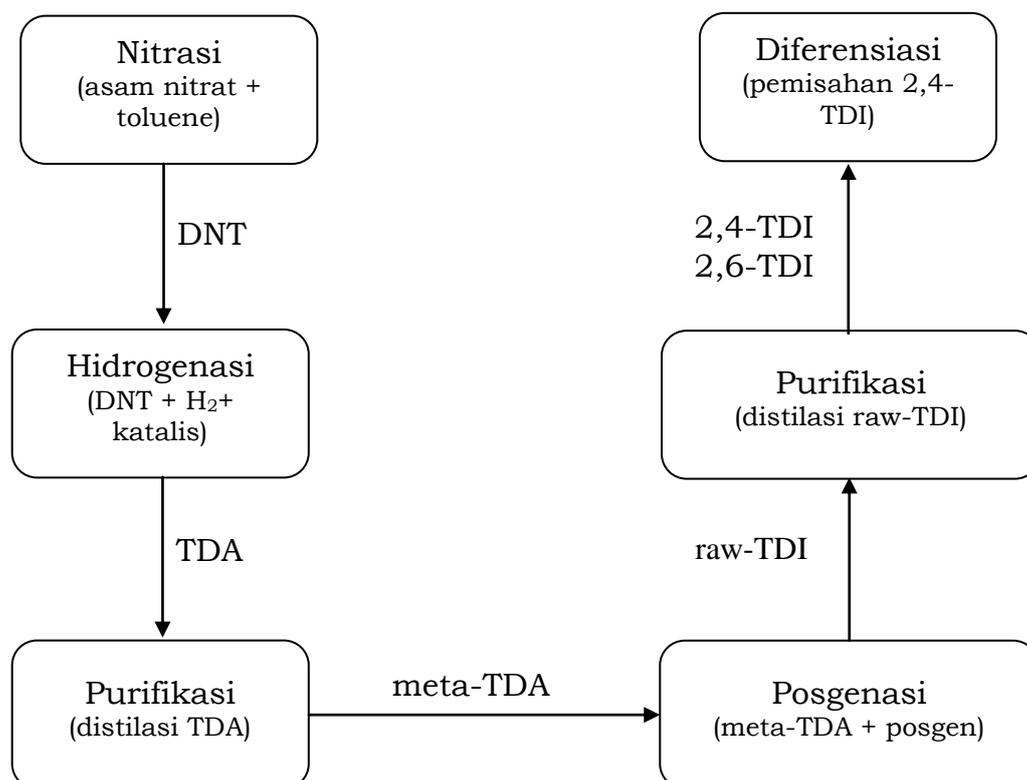
Toluendiisiosianat (TDI) dibutuhkan dalam pembuatan propelan walaupun dalam jumlah yang sedikit, mengingat fungsinya sebagai pengeras adonan propelan. TDI dibuat melalui beberapa tahap yang meliputi pembuatan dinitrotoluen (DNT), pembuatan toluendiamin (TDA), dan terakhir pembuatan toluendiisiosianat (TDI). Dengan bahan dasar yang digunakan adalah toluen, asam sulfat, dan asam nitrat untuk pembuatan DNT. (Kunz, 1980).

Tahapan pembuatan TDI disajikan dalam Gambar 2-1.

Proses awal dalam pembuatan TDI adalah proses nitrasi toluen oleh

asam nitrat untuk membentuk DNT yang selanjutnya akan dihidrogenasi untuk membentuk TDA yang masih berupa campuran. Selanjutnya campuran TDA ini dipurifikasi dengan distilasi menjadi meta-TDA. Meta-TDA diproses dengan posgen untuk menghasilkan raw-TDI, maksudnya adalah TDI yang masih belum murni dari senyawa hasil reaksi. Raw-TDI ini didistilasi untuk mendapatkan TDI yang berisomer 2,4- dan 2,6- dengan rasio 80:20. Selanjutnya isomer TDI tersebut dipisahkan lagi untuk mendapatkan isomer 2,4-TDI yang murni. (en. wikipedia. org/ wiki/ Toluene_diisocyanate)

Pada tahapan proses pembuatan TDA, diperlukan katalis yang berfungsi sebagai pemercepat laju reaksi. Katalis dapat berupa senyawa organik maupun logam. Untuk proses hidrogenasi biasanya digunakan katalis logam. Selain katalis juga diperlukan pelarut untuk melarutkan reaktan agar lebih mudah bereaksi. Biasanya pelarut yang digunakan adalah alkohol alifatis. (Narayan, 1988)



Gambar 2-1: Skema Tahap Pembuatan TDI

2.1 Katalis Logam

Katalis logam yang digunakan dapat berupa nikel. Kebanyakan tersedia dalam bentuk Raney nikel, yang merupakan katalis solid yang terdiri dari butiran-butiran *alloy* nikel-aluminium. Katalis ini banyak digunakan dalam proses industri kimia dan sintesis organik yang berlangsung reaksi hidrogenasi, karena stabilitas dan aktifitas katalitiknya tinggi pada suhu kamar. Untuk mengaktifkan katalis ini dilakukan proses penghilangan aluminium dari partikel *alloy* menggunakan larutan NaOH pekat disertai dengan pemanasan antara 50 ± 2 °C. Setelah dingin, katalis tersebut disaring selanjutnya dicuci menggunakan aquades. (Organic Syntheses, 1955)

2.2 Alkohol Alifatis

Alkohol alifatis digunakan sebagai pelarut dalam proses hidrogenasi. Tetapi penggunaan alkohol ini dapat menimbulkan hasil samping yang tidak diinginkan berupa N-alkil toluendiamin. Dengan adanya produk samping ini berarti dapat mengurangi *yield* TDA yang terbentuk, dan dapat bersifat mencemari ketika TDA bereaksi dengan posgen (COCl_2) ketika dilakukan proses pembentukan TDI, dimana N-metil toluendiamin akan terkonversi menjadi carbamyl klorida yang mudah terhidrolisis. (Bhutani, 1974)

Produk hasil reaksi hidrogenasi dapat dianalisa menggunakan FTIR dengan mengetahui adanya gugus fungsi khas senyawa TDA yang terbaca.

2.3 Analisa FTIR

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometer digunakan secara luas dalam sintesis organik, ilmu polimer, teknik petrokimia, industri farmasi, dan analisa makanan. *Range* wilayah frekuensi serapan *infrared* (IR) adalah $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ yang terbagi dalam daerah IR dekat ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$), daerah IR tengah ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$), dan daerah IR jauh ($50-1000 \text{ cm}^{-1}$). Dalam spektroskopi infrared (IR), radiasi IR melewati sampel. Sebagian dari radiasi IR diserap (*absorbed*) oleh sampel dan sebagian yang lain lolos (*transmitted*) melewati sampel. (Birkner, 2011)

Spektrum IR adalah spektrum vibrasi molekul. Ketika dikenai radiasi IR, molekul sampel menyerap (*absorb*) radiasi panjang gelombang spesifik yang menyebabkan perubahan momen dipole dari molekul sampel. Maka level energi vibrasi molekul berpindah dari *ground state* menjadi *excited state*. Frekuensi dari puncak absorpsi dihitung berdasarkan jarak energi vibrasi. Jumlah puncak absorpsi bersangkutan dengan jumlah kebebasan vibrasi dari molekul. Intensitas puncak absorpsi bersangkutan dengan perubahan momen dipole dan kemungkinan transisi level energi. Maka, dengan menganalisa spektrum IR, dapat memperoleh banyak informasi struktur molekul. (Birkner, 2011)

Senyawa kimia memiliki gugus fungsi yang masing-masing memiliki frekuensi serapan inframerah yang khas sebagaimana disajikan dalam Tabel 2-1.



Gambar 2-1: Instrumen FTIR

Tabel 2-1: FREKUENSI SERAPAN INFRAMERAH PADA BEBERAPA GUGUS FUNGSI

Typical Infrared Absorption Frequencies						
Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm⁻¹)	Intsty.	Assignment	Range (cm⁻¹)	Intsty.	Assignment
Alcohols & Phenols	3580-3650	Var	O-H (free), usually sharp	1330-1430	med	O-H bending (in-plane)
	3200-3550	Str	O-H (H-bonded) usually broad	650-770	Var-wk	O-H bend (out-of-plane)
	970-1250	Str	C-O			
Amines	3400-3500 (diln. soln)	Wk	N-H (1°-amines), 2 bands	1550-1650	Med-str	NH ₂ scissoring (1°-amines)
	3300-3400 (diln. soln)	wk	N-H (2°-amines)	660-900	Var	NH ₂ & N-H wagging (shifts on H-bonding)
Carboxylic Acids & Derivatives	1000-1250	med	C-N			
	2500-3300 (acids) overlap C-H	str	O-H (very broad)	1395-1440	Med	C-O-H bending
	1705-1720 (acids)	Str	C=O (H-bonded)			
	1210-1320 (acids)	Med-str	O-C (Sometimes 2-peaks)			
	1785-1815 (acyl halides)	str	C=O			
	1750 & 1820 (anhydrides)	str	C=O (2-bands)			
	1040-1100	Str	O-C			
	1735-1750 (esters)	str	C=O			
	1000-1300	Str	O-C (2-bands)	1590-1650	Med	N-H (1°-amide) II band
	1630-1695 (amides)	Str	C=O (amide I band)	1500-1560	Med	N-H (2°-amide) II band
Nitriles	2240-2260	Med	C≡N (sharp)			
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides, Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S, -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			

Sumber: Reusch William, 2011.

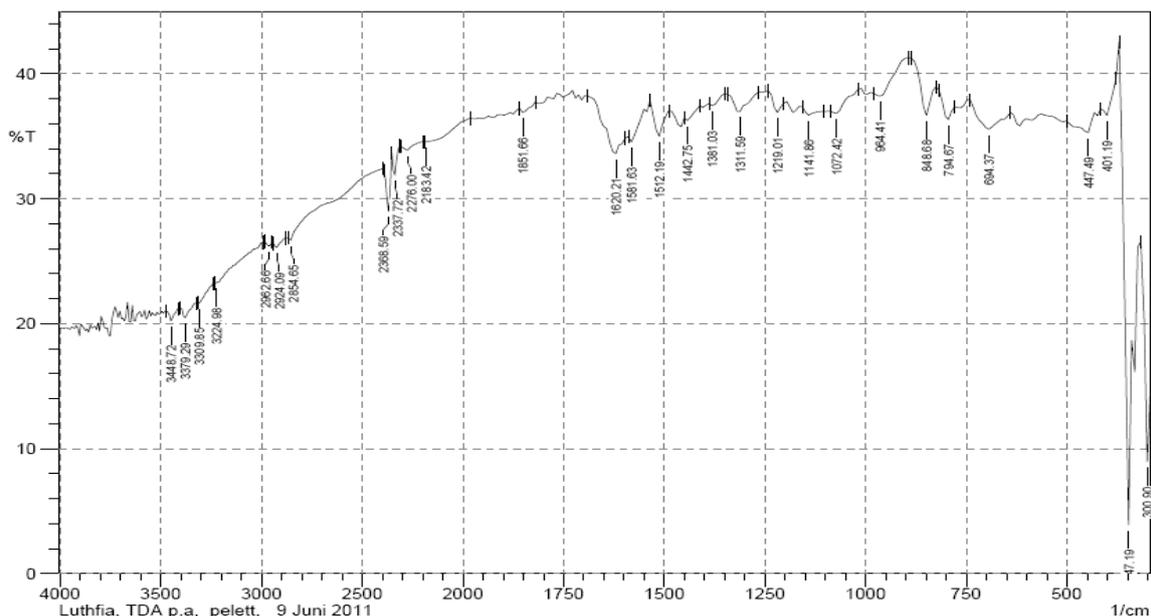
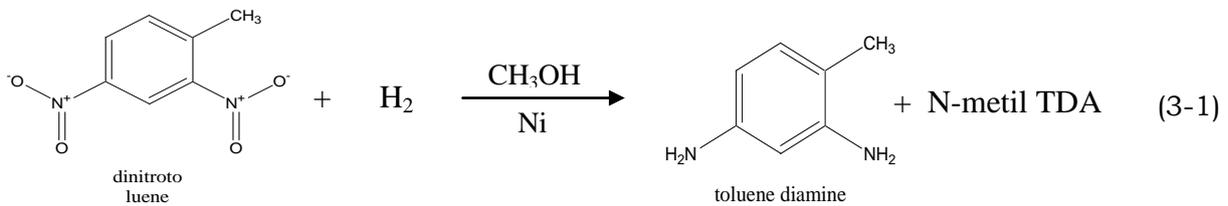
3 PEMBAHASAN

Proses pembentukan TDA yaitu melalui proses hidrogenasi yang merupakan proses penambahan gas hidrogen (H_2) untuk mereduksi suatu senyawa organik, dilakukan pada suhu $120^\circ C$ dan tekanan 400 psig. (Bhutani, 1974). Dalam proses ini digunakan katalis nikel dan pelarut berupa metanol. Reaksi yang terjadi sebagaimana persamaan 3-1.

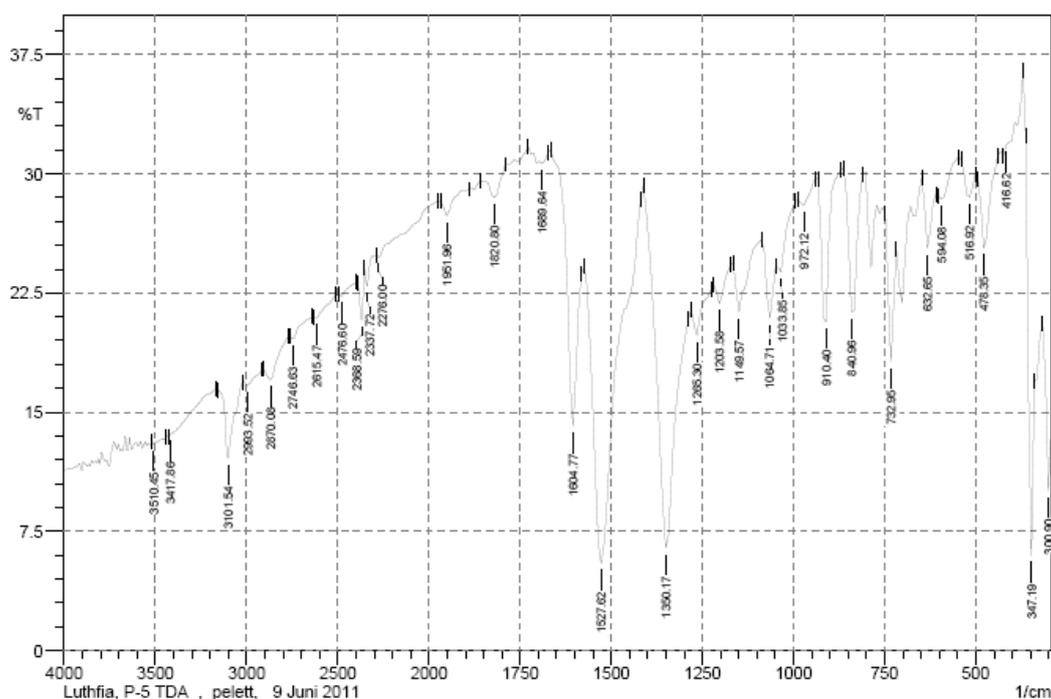
Dari persamaan reaksi 3-1 terlihat adanya reaksi yang menghasilkan produk samping berupa N-metil TDA. Produk samping ini dapat dihilangkan dengan cara penambahan gas CO dalam jumlah sangat kecil pada aliran gas H_2 ketika proses hidrogenasi sedang berlangsung. Penggunaan gas CO dalam jumlah kecil karena beberapa alasan yaitu dapat mengkontaminasi katalis sehingga menurunkan efektifitasnya

dan untuk meyakinkan bahwa TDA lebih banyak terbentuk dari reduksi DNT oleh gas hidrogen bukan dari aminasi DNT oleh gas CO. (Bhutani, 1974)

Produk yang terbentuk ini didinginkan pada suhu kamar, selanjutnya disaring untuk dipisahkan dari katalisnya. Analisa produk yang bisa dilakukan adalah menggunakan analisa FTIR. TDA merupakan senyawa yang memiliki gugus amina primer. Gugus tersebut dapat dikenali melalui puncak yang terbentuk pada hasil analisa FTIR, yaitu pada range frekuensi serapan $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas lemah. (Birkner, 2011). Sebagai bahan pembanding dilakukan analisa juga terhadap senyawa TDA murni yang berhasil diperoleh di pasaran. Hasil analisisnya disajikan pada Gambar 3-1.



Gambar 3-1: Hasil FTIR Senyawa TDA Murni



Gambar 3-2: FTIR Produk TDA Hasil Reaksi

Di dalam range frekuensi serapan 3400-3500 cm^{-1} terdapat satu puncak dengan intensitas lemah pada 3448,72 cm^{-1} . Puncak ini khas sebagai puncak dari gugus amina primer yang dimiliki oleh senyawa TDA. Produk hasil reaksi yang telah disaring selanjutnya dianalisa dengan hasil sebagaimana Gambar 3-2.

Pada Gambar 3-2 terdapat puncak di dalam range frekuensi serapan gugus amina primer yaitu pada 3417,86 cm^{-1} . Hasil puncak ini sangat mendekati puncak dari gugus amina pada senyawa TDA murni. Maka dapat dikatakan puncak ini merupakan puncak gugus amina primer dari senyawa TDA hasil reaksi.

Selanjutnya TDA hasil hidrogenasi ini akan diproses lagi untuk membentuk TDI dimana proses pembentukan TDI ini ada 2 macam yaitu proses posgenasi dan non-posgenasi. Proses posgenasi merupakan proses yang berbahaya karena senyawa posgen (COCl_2) termasuk dalam senyawa yang beracun. Maka saat ini, pembuatan TDI lebih banyak menggunakan proses non-posgenasi yang tahapannya lebih panjang tetapi proses ini relatif aman

jika dibandingkan dengan proses posgenasi.

4 PENUTUP

Dari pembahasan di atas dapat ditarik kesimpulan bahwa TDA dapat dibuat melalui proses hidrogenasi DNT pada suhu 120 $^{\circ}\text{C}$ dan tekanan 400 psig dengan menggunakan pelarut metanol dan katalis nikel yang diaktivasi terlebih dahulu menggunakan larutan NaOH pekat. TDA yang dihasilkan memiliki frekuensi serapan IR pada 3417,86 cm^{-1} yang mendekati frekuensi serapan IR TDA murni pada 3448,72 cm^{-1} . Dan juga terletak di dalam range 3400-3500 cm^{-1} yang merupakan daerah frekuensi dari gugus khas TDA (gugus amina primer).

DAFTAR RUJUKAN

- Bhutani, Sudhir K, et al, 1974. *Hydrogenation of Dinitrotoluene to Toluene Diamine*, US Patents: 3935264.
- Birkner, Nancy and Wang, Qian, 2014. *How an FTIR Spectrometer Operates*, http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How

- w_an_FTIR_Spectrometer_Operate
s; download April 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_diisocyanate.
- Kunz, Nance D, et al, 1980. *Toluene Diamine from Non-Washed Dinitrotoluene*, US Patent: 4224249.
- Narayan, Thirumurti, et al., 1988. *Process for the Preparation of Toluene Diamines*, US Patent: 4717774.
- Organic Syntheses, Coll., 1955. *Catalyst, Raney Nickel, W-6 With High Contents Of Aluminum And Adsorbed Hydrogen*, Vol. 3, p.176.
- Reusch, William, 2011. *Infrared Spectroscopy*, <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir1>; download Mei 2011.