

REDUKSI SEBAGAI METODE PROSES SINTESA TOLUEN DIAMIN MENGGANTIKAN HIDROGENASI

Kendra Hartaya

Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN

e-mail: kendra19838@yahoo.co.id

ABSTRACT

The 420 RPS Rocket is developed by LAPAN by using a composite solid propellant as its fuel containing Toluene diisocyanate (TDI) as the fuel hardener, Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) as the fuel binder. Both TDI and HTPB are obtained by Import. In the purpose of autonomy in space technology, it is important to conduct research and develop TDI ourself. The TDI can be prepared in four steps from its raw materials. First, nitration of toluene to yield dinitrotoluene (DNT), next hydrogenation DNT to yield Toluenediamine (TDA), the reaction of TDA with Dimethyl carbonate (DMC) to yield Toluene dicarbamate (TDC), then finally thermolysis TDC to yield TDI. Besides Hydrogenation, TDA also can be synthesized from DNT by reduction. The hydrogenation process, H₂ gas is from outside, while in the reduction, H₂ is evolved by the reactant. The comparison of both methods, the reduction is better because, TDA is easier to be obtained and has a smaller risk. while in the hydrogenation process, TDA has yet to yield at the pressure of 9 bar and at the temperature of 160°C.

Keywords: *Reduction, Hydrogenation, Toluenediamine*

ABSTRAK

Roket RPS 420 sebagaimana dikembangkan LAPAN akhir-akhir ini menggunakan propelan padat komposit dengan *binder* HTPB dengan pematang (hardener) Toluen diisocyanat (TDI). TDI diperoleh secara impor. Untuk mewujudkan kemandirian dalam teknologi dirgantara maka diupayakan pembuatan TDI melalui bahan dasar yang ada, dengan tahap-tahap pembentukan DNT, TDA, DMC, TDC, dan akhirnya TDI. Dari DNT yang telah dibuat bisa disintesa TDA dengan proses hidrogenasi atau reduksi. Kedua proses merupakan reaksi dengan gas hidrogen. Dalam proses hidrogenasi, gas hidrogen berasal dari luar, sedangkan dalam proses reduksi gas hidrogen berasal dari dalam reaktan sendiri. Dari kedua proses ternyata proses reduksi lebih aman dan mudah berlangsung terjadinya produk toluen diamin. Sehingga proses reduksi lebih baik daripada proses hidrogenasi. Dalam proses hidrogenasi, TDA belum terbentuk pada proses dengan tekanan 9 bar dan suhu 160°C.

Kata Kunci: *Reduksi, Hidrogenasi, Toluen Diamin*

1 PENDAHULUAN

Roket pengorbit satelit RPS 420 menggunakan bahan bakar (propelan) komposit karena dalam propelan yang digunakan terkandung komponen yang masing-masing secara fisis terpisah (tidak terikat dalam satu senyawa).

Propelan komposit tersusun atas *Binder*, Oksidator, dan sedikit aditif Aluminium yang berfungsi sebagai energi termal.

Semua komponen propelan ini diperoleh secara impor. Oksidator yang digunakan adalah Amonium Perklorat (AP) merupakan komponen mayoritas

sebagai sumber oksigen saat terjadinya pembakaran. *Binder* yang digunakan merupakan polimer organik *Hydroxyl Terminated Polybutadiene* (HTPB). *Binder* ini disebut prepolimer karena berat molekul masih rendah sehingga pada pencampuran dengan oksidator akan menghasilkan adonan propelan yang sulit dicetak. Untuk itu perlu HTPB ditingkatkan berat molekulnya dengan perpanjangan rantai polimer. Senyawa yang digunakan untuk perpanjangan rantai polimer dikenal dengan sebutan *hardener*, di sini menggunakan Toluena diisosiyanat (TDI) yang juga diperoleh secara impor. TDI yang digunakan sebagai *hardener* sedikit, namun pengadaan TDI dalam jumlah sedikit mengalami kesulitan, sehingga harus dibeli dalam jumlah besar. Meski sedikit, demi alasan kemandirian, perlu dilakukan upaya untuk pengembangan TDI.

TDI bisa dibuat dengan proses posgenasi dari TDA. Namun proses ini berbahaya karena posgen adalah gas beracun. Oleh karena itu dibuat dengan proses yang ramah lingkungan, tidak berbahaya (*green chemistry*). Dalam proses *green chemistry*, TDI bisa dibuat dengan 4 tahap dari bahan dasar. Tahap pertama yaitu meliputi nitration toluene dalam media asam sulfat untuk menghasilkan Dinitrotoluene (DNT). Tahap kedua, hidrogenasi atau reduksi DNT menjadi Toluena Diamin (TDA). Tahap ketiga, reaksi antara TDA dan Dimetil Karbonat (DMC) menghasilkan Toluena Dikarbamat (TDC). Tahap keempat, termolisis atau pirolisis TDC menghasilkan Toluena Diisosiyanat (TDI).

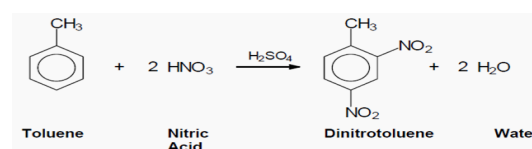
Dalam makalah ini disajikan perbandingan metode dalam pembuatan TDA secara reduksi dan secara hidrogenasi. Analisis penetapan di antara metode yang baik didasarkan

pada terbentuknya hasil TDA dengan mempertimbangkan kemudahan proses dan resiko-resiko yang mungkin terjadi.

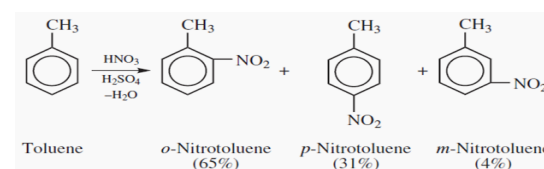
2 TINJAUAN PUSTAKA

Toluena diisosiyanat (TDI) adalah *hardener* yang digunakan dalam pembuatan propelan komposit. Bahan ini diperoleh secara impor, dan diupayakan kemandirian dengan cara sintesa dari bahan dasar. Bahan dasar yang digunakan adalah toluena, asam nitrat, asam sulfat, katalis, dan beberapa jenis bahan pendukung lainnya. TDI bisa dibuat dengan proses posgenasi (berbahaya) yaitu dengan tiga tahapan sebagai berikut:

- Nitration *Toluene* menjadi DNT

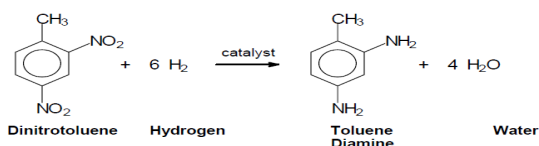


Pada nitration toluene ini sebenarnya berlangsung 2 tahap yaitu mononitration yang akan menghasilkan campuran *o*-, *m*-, *p*-nitrotoluene dengan kadar berbeda-beda.

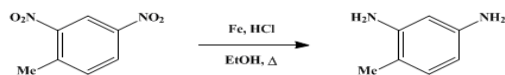


Nitration lebih lanjut akan menghasilkan campuran 6 isomer DNT yang mungkin yaitu isomer 2,4- (74-76%), isomer 2,6- (19-21%), isomer 3,4- (<5%) dan 2,3-, 2,5-, 3,5- (<1,7%). Untuk mencegah agar jangan sampai nitration ke trinitrotoluene, perlu menjaga konsentrasi asam. [Nexant, 2008]

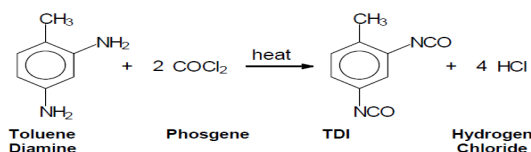
- Hidrogenasi DNT menjadi TDA atau *Diaminotoluene* (DAT). Hidrogenasi dengan katalis Raney Nickle berlangsung pada tekanan 65-130 bar pada suhu 150°C-180°C.



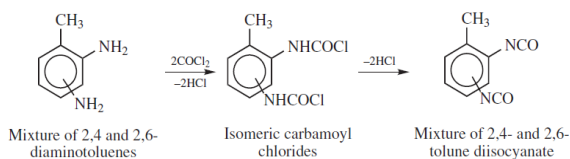
Reaksi Reduksi DNT juga bisa menghasilkan TDA, dimana H₂ diperoleh dari HCl.



- Reaksi Posgenasi TDA menjadi TDI [Baba dkk., 2005]

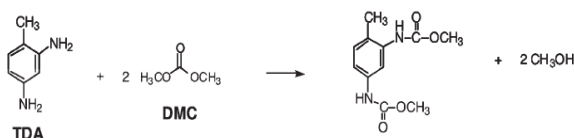


Dalam karbonilasi TDA dengan posgen berlangsung 2 tahap. Tahap pertama menghasilkan karbamoil klorida pada suhu 0°C-30°C, baru lebih lanjut menghasilkan TDI pada suhu 160°-180°C dengan efisiensi 80%.

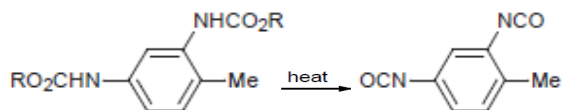


Proses ini berbahaya karena gas posgen yang digunakan bersifat racun yang mematikan. Oleh karena itu pembuatan TDI diusahakan dengan cara lain (*green chemistry*) meliputi empat tahap sebagai berikut.

- Nitrasasi *toluene* menjadi *dinitrotoluene* (DNT)
- Hidrogenasi DNT menjadi TDA
- Reaksi TDA dengan Dimetil Karbonat (DMC) untuk menghasilkan Toluen Dikarbamat (TDC)



- Termolisis TDC menjadi TDI [Butler dan Alper, 1998]



Hasil termolisis dengan efisiensi >90% dicapai dengan katalis zinc asetat pada suhu 130°C selama 7 jam pada rasio mol TDA/DMC 1:30

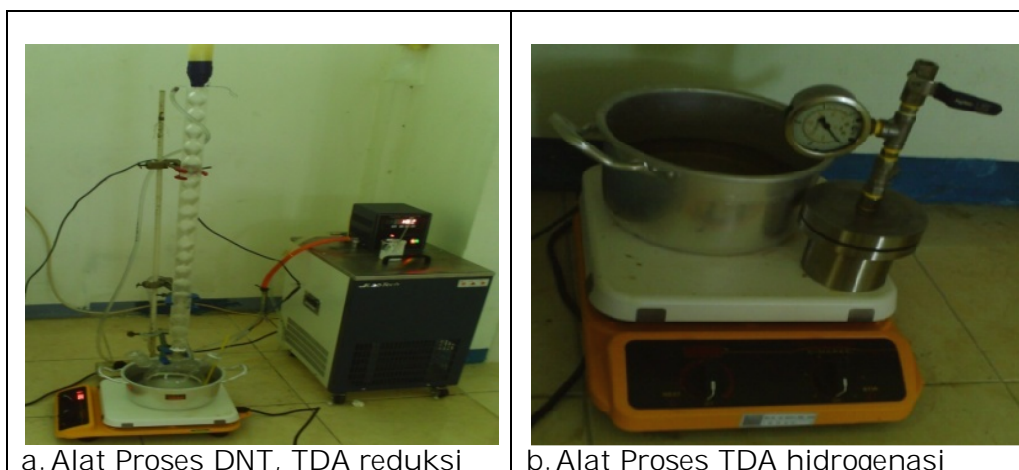
3 METODOLOGI

3.1 Metode Hidrogenasi

- Timbang reaktan yang diperlukan, metanol, DNT, dan masukkan ke dalam reaktor
- Tutup rapat reaktor dan lakukan Flush out dengan gas nitrogen untuk membebaskan oksigen.
- Isi reaktor dengan gas hidrogen dengan tekanan 10 bar
- Panaskan pada suhu 160°C selama waktu yang diinginkan
- Dinginkan, ambil hasil dan pisahkan. Hasil TDA berupa padatan
- Ujilah secara kualitatif untuk mengetahui tingkat keberhasilan proses
- Selesai.

3.2 Metode Reduksi

- Ke dalam reaktor di atas *Hot-plate* masukkan DNT, katalis Fe, etanol. Kemudian stirrer dan pemanasan dihidupkan
- Masukkan HCl alkoholik, lalu direfluks 2 jam.
- Campuran panas dibuat basa dengan KOH alkoholik.
- Katalis Fe dipisahkan dan dicuci dengan etanol.
- Ke dalam filtrate tambahkan H₂SO₄, agar diaminotoluene-sulfat (DATS) mengendap
- Campuran didinginkan dan disaring isap



a. Alat Proses DNT, TDA reduksi

b. Alat Proses TDA hidrogenasi

Gambar 3-1:Reaktor reduksi dan hidrogenasi

- g. Produk dicuci dengan EtOH, dikeringkan di udara selama 2 jam, dan dikeringkan lagi pada $T=110^{\circ}\text{C}$ hingga konstan. Hasil adalah DATS
- h. Sepertiga DATS (1) diencerkan dengan air 60°C lalu dinginkan hingga 40°C dan dibuat basa dengan NaOH jenuh. Masukkan sepertiga DATS (2) yang dilarutkan dengan menaikkan hingga 55°C . Lalu dinginkan hingga 40°C dan dibuat basa dengan NaOH jenuh. Dinginkan lagi hingga 30°C lalu disaring isap. Diperoleh filtrat.
- i. Ke dalam filtrat ini tambahkan sepertiga DATS (3) dengan pemanasan hingga 55°C , lalu dinginkan 40°C dan dibuat basa dengan NaOH jenuh. Dinginkan 25°C , kristal DAT disaring dengan *buchner*. Keringkan dalam desikator. Hasil adalah DAT
- j. DAT dimasukkan ke dalam benzene (1:8) pada $T=70^{\circ}\text{C}$ lalu disaring cepat dengan *buchner* sedikit diisap. Filtrat didinginkan hingga 25°C . Larutan induk dituang sejak kristal coklat. Larutan induk dipekatkan hingga 25 cc dengan destilasi atmosferik dan didinginkan hingga 25°C . Larutan induk dituang sejak DAT dan semua hasil dikeringkan di udara. Hasilnya DAT
- k. Selesai.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil proses kedua metode untuk membuktikan terbentuknya TDA maka terhadap sampel diuji dengan FTIR. Hasil pengujian disajikan pada Gambar 4-1.

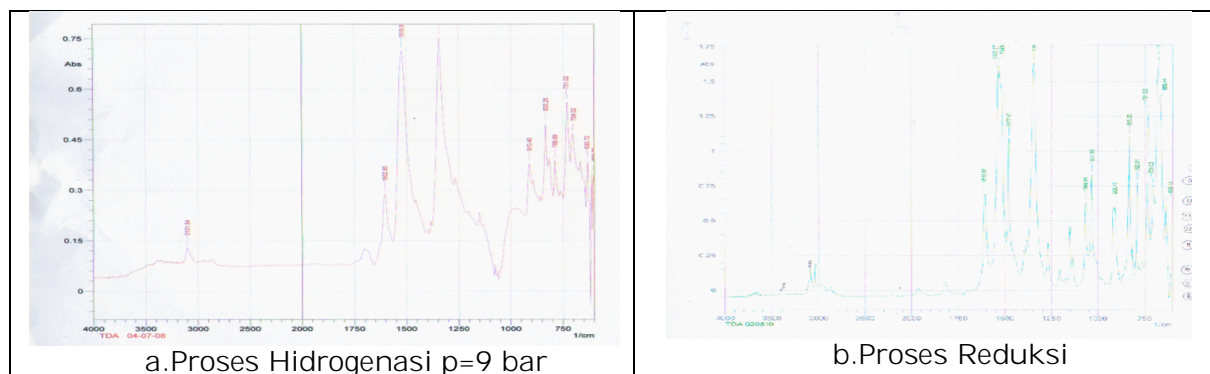
Keberhasilan proses dapat dilihat adanya TDA yang terbentuk melalui uji FTIR. Dengan melihat puncak-puncak kurva FTIR dapat dikenali adanya senyawa yang dimaksud. Proses pembuatan TDA dari DNT adalah reaksi substitusi (penggantian) gugus nitro ($-\text{NO}_2$) dengan gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada ring toluen. Jika pada kurva FTIR muncul puncak gugus $-\text{NH}_2$ maka dapat dinyatakan bahwa reaksi substitusi telah berlangsung, sehingga produk TDA mulai terbentuk dan reaktan DNT mulai berkurang. Terbentuknya produk TDA menunjukkan bahwa proses sudah berhasil mewujudkan TDA. Untuk itu perlu melihat hasil reaksi kedua metode dengan melihat puncak gugus $-\text{NH}_2$ pada kurva itu dan gugus $-\text{NO}_2$. Gambar 4-2 merupakan foto DNT yang dihasilkan reaksi nitrasi, dan foto TDA hasil reduksi.

Pada Gambar 4-1a, puncak gugus amina akan muncul pada $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (stretch) diperkuat pada puncak $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ (bend 1602 cm^{-1}).

Karena tidak ada puncak di 3300-3600 cm^{-1} . Oleh karena itu puncak 1602 cm^{-1} bukan puncak gugus amina ($-\text{NH}_2$), tetapi dimungkinkan puncak milik gugus nitro ($-\text{NO}_2$) dari DNT. Ini memang masuk daerah serapan gugus $-\text{NO}_2$ yaitu pada daerah 1660-1500 cm^{-1} dan 1390-1260 cm^{-1} . Adanya gugus $-\text{NO}_2$ diperkuat pada serapan di daerah 1342 cm^{-1} . Jadi pada tekanan 9 bar pun reaksi hidrogenasi DNT belum mampu membentuk TDA. Gambar 4-1, daftar puncak dan luasnya ada di lampiran.

Pada Gambar 4-1b, TDA ditandai adanya puncak gugus $-\text{NH}$ di 3200-3600 cm^{-1} milik amida dan amina. Jika puncak ini *double* (rangkap) maka merupakan gugus $-\text{NH}_2$. Selain itu pada kurva di atas nampak di daerah 1650-

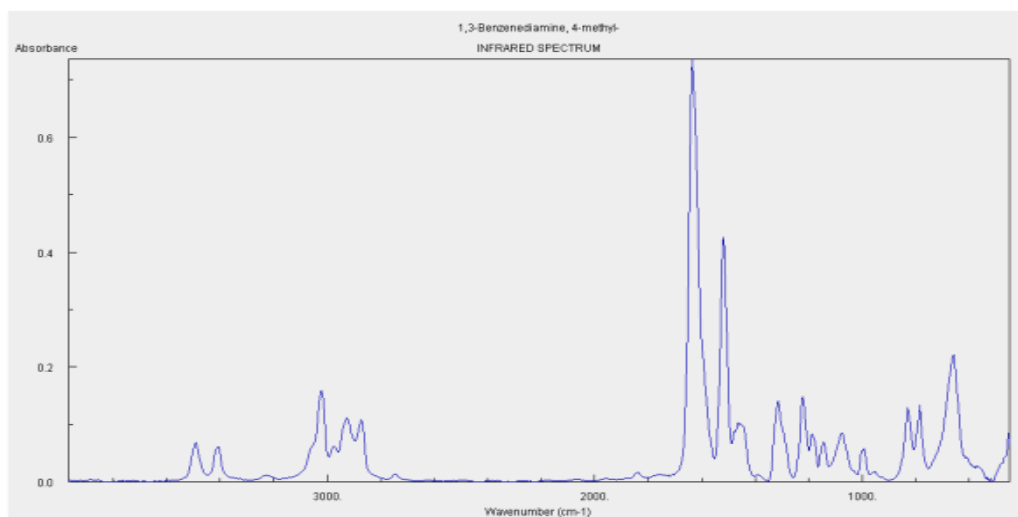
1580 cm^{-1} yaitu pada 1610,56 cm^{-1} (lihat data lampiran). Adanya amina juga ditunjukkan adanya puncak gugus C-N pada 1340-1020 cm^{-1} yaitu 1033,65 cm^{-1} , 1066,64 cm^{-1} , 1344,38 cm^{-1} . Namun puncak ini juga milik DNT. Sehingga dari sini bisa disimpulkan bahwa TDA sudah terbentuk namun DNT masih tersisa. Jadi yang menunjukkan adanya amina secara kuat hanya adanya puncak di daerah 1650-1580 cm^{-1} yaitu 1610,56 cm^{-1} . Pada kurva standar TDA di bawah ini sangat tajam puncak di daerah 1650-1580 cm^{-1} . Gambar 4-3 merupakan kurva standar FTIR sebagai bahan perbandingan dengan sampel TDA sintesis. Gambar 4-4 adalah pelindung proses TDA yang aman.



Gambar 4-1: Kurva FTIR TDA



Gambar 4-2: Foto DNT (hasil nitrasi) dan TDA (hasil reduksi)



Gambar 4-3: Kurva FTIR TDA Standard



Gambar 4-4: Bunker proses TDA

Kelebihan proses reduksi dibanding proses hidrogenasi yaitu

- Reaksi tekanan atmosferik sehingga tidak ada resiko ledakan
- Bisa menghasilkan TDA dengan mudah
- Tidak perlu melibatkan desain lingkungan pengamanan secara ekstra. Gambar 4-4 di atas merupakan bunker yang dibuat untuk pengamanan proses TDA.
- Bahan yang digunakan relatif murah. Pada hidrogenasi dimungkinkan untuk menggunakan katalis Raney Nickle dengan harga mahal dan tidak diperoleh dengan mudah di pasaran

- Reaktor yang digunakan juga murah jika di kemudian hari untuk rancangan produksi
- Sedikit bahaya kebakaran karena tidak menggunakan gas hidrogen.

5 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan yang telah diuraikan maka dapat disimpulkan sebagai berikut.

- Metode reduksi dalam sintesa toluen diamin lebih aman dilakukan daripada metode hidrogenasi
- Pada kondisi biasa (suhu $<100^{\circ}\text{C}$) dan tekanan udara luar TDA sudah terbentuk
- Proses hidrogenasi relatif bisa menimbulkan ledakan karena tekanan awal 10 bar dan akan terjadi peningkatan dengan adanya pemanasan
- Pada kondisi tekanan sebesar ini, TDA belum terbentuk, sehingga tingkat keberhasilan relatif lebih rendah dibanding metode reduksi.
- Dari segi kemudahan, metode reduksi lebih rumit dibanding metode hidrogenasi.

DAFTAR RUJUKAN

Butler dan Alper, 1998. *Synthesis of isocyanates from carbamate esters employing boron trichloride*, *Chem. Commun*, 1998, 2575-2576, Kanada.

Mahood dan Schaffner, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.160 (1943); Vol. 11, p.32 (1931)*.

NEXANT, 2008. Development in TDI Process Technology, www.chemsystem.com, network.

Toshihide Baba, dkk., 2005. *Characteristics of methoxy-carbonylation of aromatic diamine with dimethyl carbonate to dicarbamate using a zinc acetate catalyst*, *Journal of The Royal Society of Chemistry, Green Chem.*, 2005, 7, 159-165.

Wittcoff, Harold A., Reuben, Bryan G., dan Plotkin, Jeffrey S., 2004, *Industrial Organic Chemicals*, John Willey and Sons.

LAMPIRAN

Daftar Puncak FTIR TDA Hidrogenasi

	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area
1	603.72	0.348707	0.104666	607.58	599.86	2.27384
2	630.72	0.384748	0.268879	640.37	619.15	5.925572
3	704.02	0.46742	0.090595	715.59	673.16	17.20649
4	731.02	0.561821	0.228369	748.38	715.59	14.08232
5	788.89	0.388062	0.106185	796.6	767.67	9.282544
6	833.25	0.40741	0.166131	852.54	821.68	11.40814
7	910.4	0.378821	0.10284	927.76	896.9	9.823485
8	1342.46	0.752738	0.516775	1375.25	1274.95	45.73434
9	1519.91	0.714012	0.51926	1560.41	1460.11	44.40849
10	1602.85	0.288545	0.169955	1649.14	1566.2	14.63665
11	3101.54	0.128586	0.034881	3136.25	3061.03	8.276249

Daftar Puncak FTIR TDA Reduksi

	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	636.51	0.6201	0.3732	644.22	619.15	5.1900	4.3525
2	665.44	1.3507	0.085	667.37	645.15	16.9509	0.5525
3	675.59	1.6709	0.4529	696.3	669.3	26.5985	8.4445
4	704.02	0.7583	0.1995	717.52	698.25	11.9306	1.9437
5	731.02	1.2834	0.9891	752.24	719.45	18.9237	10.0438
6	790.91	0.7786	0.6494	804.32	779.24	7.8917	4.6509
7	833.25	1.1023	0.8736	862.18	823.6	16.1885	8.7142
8	908.17	0.612	0.104	912.33	881.47	8.5852	0.6741
9	1033.85	0.8328	0.5939	1047.35	1018.41	12.2876	5.426
10	1066.64	0.6332	0.4496	1105.21	1046.28	11.8108	4.3717
11	1344.38	1.6352	1.3023	1375.25	1282.56	51.5685	42.4713
12	1477.47	1.0033	0.7755	1490.97	1460.11	16.9476	7.3151
13	1528.55	1.6103	0.1925	1537.41	1482.5	41.5779	5.0713
14	1537.27	1.5799	0.1387	1571.99	1535.14	22.1954	0.2695
15	1616.56	0.7945	0.5875	1645.14	1578.7	18.5193	11.6025

(Apakah lampiran di atas bisa diganti dengan yang lebih jelas ???)