

KAJIAN TEKNOLOGI PROSES PEMBUATAN TOLUEN DIISOSIANAT

Kendra Hartaya

Peneliti Bidang Propelan, Pusat Teknologi Roket, LAPAN
e-mail: kendra19838@yahoo.co.id

ABSTARCT

It is done the study of process technology in preparing a Toluene Diisocyanate (TDI). TDI is propellant hardener which can be made of some stages. The finally stage is thermal decomposition Toluene Dicarbamate (TDC) to yield TDI. Process of thermal decomposition TDC is conducted in 150°C-280°C in vacuum with or without catalyst and heat carrier. The mixture of solvent or single can be applied. From the study conducted by researcher which maybe adopted immediately is Wang et all method. This is concluded based on process completion and raw material ready in market.

Keywords: *Metode, Toluene, Toluene Diisosianat*

ABSTRAK

Telah dilakukan sebuah kajian teknologi proses dalam pembuatan *Toluene Diisosianat* (TDI). TDI adalah *hardener* propelan yang bisa dibuat dari bahan dasar Toluene melalui beberapa tahap. Tahap terakhir dari serangkaian proses adalah dekomposisi termal *Toluene Dikarbamat* (TDC) untuk menghasilkan TDI. TDI dibuat secara dekomposisi termal pada suhu antara 150°C hingga 280°C pada berbagai tekanan dengan atau tanpa pembawa panas dan katalis. Pelarut bisa digunakan secara tunggal atau campuran. Dari kajian metode yang telah dilakukan oleh banyak peneliti, yang memungkinkan segera diadopsi adalah metode yang dilakukan Wang dan kawan kawan. Ini diambil atas pertimbangan utama kelengkapan kondisi proses dan bahan yang kemungkinan ada di pasar.

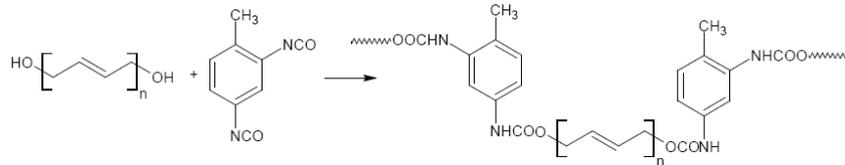
Kata kunci: *Metode, Toluene Diamin, Toluene Diisosianat*

1 PENDAHULUAN

Roket LAPAN yang selama ini sedang dikembangkan menggunakan bahan bakar padat yang disebut propelan. Salah satu komponen propelan adalah *fuel binder* yang merupakan polimer poliuretan yang terbentuk antara *Hydroxyl Terminated Polybutadiene* (HTPB) dan *Toluene Diisosianat* (TDI). HTPB sendiri merupakan polimer rantai pendek (prepolimer, berat molekul rendah) yang saat dicampur dengan oksidan tidak akan menghasilkan adonan padat. Agar adonan yang dihasilkan padat dan mudah dicetak maka HTPB perlu ditingkatkan berat molekulnya dengan

memperpanjang rantai. Untuk itu bisa digunakan TDI, dimana gugus isosianat dalam TDI akan bereaksi dengan gugus hidroksil dalam HTPB membentuk ikatan baru (uretan) (Gambar 1-1). Penambahan TDI dikendalikan sedemikian rupa sehingga ketika poliuretan ditambahkan oksidan maka akan menghasilkan adonan yang mudah dicetak.

Baik HTPB maupun TDI keduanya diimpor. Demi alasan kemandirian maka keduanya perlu dikuasai proses pembuatannya. Selain itu kebutuhan bahan tersebut dalam jumlah relatif sedikit dibanding oksidan, namun harus impor dalam kuantitas banyak.

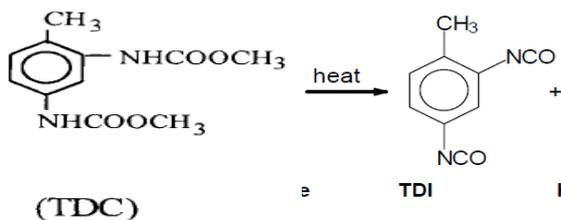


Gambar 1-1: Pembentukan Poliuretan [Mahanta, 2010]

TDI dibuat dari bahan dasar toluene melalui beberapa tahap. Akhir dari serangkaian tahap adalah dekomposisi termal *Toluene Dikarbamat* (TDC) untuk menghasilkan TDI. Proses ini merupakan proses *green chemistry* karena tidak melibatkan gas berbahaya. Sedangkan TDI secara komersial dibuat secara posgenasi. Posgenasi adalah penggunaan gas posgen yang berbahaya bagi manusia.

Makalah ini menyajikan hasil pembahasan beberapa metode proses untuk pembuatan *Toluene Diisocyanat*. Pentingnya pembahasan metode disini mengingat bahwa TDI secara komersial dibuat dengan rute berbahaya yang melibatkan gas posgen. Oleh sebab itu dalam kajian ini mencoba menelaah beberapa metode yang aman yang dikenal sebagai proses *green chemistry*. Beberapa metode tersebut salah satu di antaranya adalah metode plotkin. Tujuan dari kajian ini adalah untuk mendapatkan metode pembuatan yang memungkinkan segera dilakukan dengan pertimbangan ketersediaan alat proses dan bahan yang murah dan mudah diperoleh.

Toluene Diisocyanat dibuat secara dekomposisi termal dari *Toluene Dikarbamat* berdasarkan reaksi di bawah ini.



TDI adalah cairan tak berwarna hingga kuning pucat, padatan atau kristal dengan bau tajam, pedas. TDI

peka terhadap uap. TDI larut dalam dietil eter, aseton dan pelarut organik lainnya. TDI tak larut dalam diglikol monometil eter, CCl_4 , *benzene*, kerosen, minyak zaitun. TDI mudah bereaksi dengan air, alkohol, asam. Bisa terpolimerisasi dengan basa dan amina tersier dan membebaskan panas banyak. Ketika dipanaskan dekomposisi menyebabkan uap racun sianida dan nitrogen oksida. Umumnya tersedia sebagai campuran 2,4- dan 2,6-TDI dengan rasio 80% dan 20% atau 65% dan 35%. 2,6-TDI adalah cairan yang reaktif sekali. 2,4-TDI berupa cairan bening hingga kuning pucat, dengan bau tajam, pedas, dapat terbakar saat terbuka ke panas atau nyala, dan menjadi gelap saat kontak dengan cahaya Matahari. 2,4-TDI tersedia sebagai produk murni 99,5%. TDI dapat mengalami degradasi menjadi 2,6-DAT-dihydro-chloride, 2,6-DAT, and 2,4-DAT [CAS No TDI].

2 DATA DAN METODE

2.1 Data

Berikut ini disajikan beberapa metode pembuatan toluene diisocyanat yang diperoleh melalui internet. TDI bisa dibuat dari TDC, namun TDC merupakan senyawa hasil reaksi dan merupakan senyawa antara (*intermediate*). TDC bukanlah senyawa yang ada di pasaran. Selain itu di sini juga ditinjau metode yang mengarah kepada monoisocyanat dari bahan selain TDC guna melengkapi kondisi proses atau sebagai inspirasi untuk mewujudkan TDI dari TDC.

- Dalam metode fase cair, karbamat bisa didekomposisi menghasilkan isocyanat pada suhu 80°C - 350°C pada tekanan 0,133-90kPa, dengan hasil samping

- Wang et al. mereaksikan TDA dan DMC pada suhu 250°C di atas katalis $Zn(Ac)_2 / \alpha-Al_2O_3$ untuk mendapatkan 2,4-TDC dengan konversi 53,5%. Kemudian melakukan termolisis TDC menghasilkan TDI pada suhu 250°C-270°C dengan tekanan 2,7 kPa dengan konversi 92,6% dengan katalis Uranil Zinc Asetat dengan pembawa panas *Di-n-Octil Sebacate* (DOS) dan pelarut campuran THF dan Nitrobenzene selama 2 jam. Katalis lainnya Aluminium powder, Zinc powder, Zinc asetat, CuCl, Zinc nitrat, Dibutiltin dilaurat. Penelitian Wang et al., menggunakan 3 gr TDC dalam 100 ml campuran pelarut THF dan pelarut (B) dengan pembawa panas DOS, hasilnya disajikan pada Tabel 2-1 dan Tabel 2-2 [Wang, 2001].
- Plotkin membuat TDI dengan metode non-posgen yang diusulkan Fernandes. Ke dalam reaktor tertutup dilengkapi dengan stirer dimasukkan 10 gr TDA dengan katalis 7,6 gr $\{N,N\}$ -[bis(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene) ethylenediamino] cobalt (II) supported on silica, 1.7 g of NaI, 484 g of 2,2,2-trifluoroethanol, gas CO dan O₂ dengan rasio 19 v/v dan tekanan 40 bar. Kemudian dipanaskan pada suhu 120°C selama 3 jam, selanjutnya didinginkan hingga suhu kamar dan tekanan dikosongkan. Setelah itu dimasukkan 1,2-Dichlorobenzene (97.8 g) dan dipanaskan lagi pada T=180°C. Dari 84,1% Karbamat sebagai *intermediate* yang terbentuk, 99% diubah menjadi TDI dengan konversi 83%. Konversi keseluruhan adalah 69,8%. [Plotkin, US Patent 2008].

Tabel 2-1: BERBAGAI PELARUT TDC DENGAN PEMBAWA PANAS DOS [Wang et all]

No	Solvents B (high bp)	Normal bp (°C)	Pressure (kPa)	Time (h)	TDI yield %(mol)
1	1-Methyl naphthalene	244.6	2.7	3.5	83.7
2	1-Methyl naphthalene	244.6	2.7	2.1	69.8
3	Toluene	128	2.7	1.8	38.9
4	Nitrobenzene	210.9	2.7	2.0	85.5
5	Chlorobenzene	132.1	2.7	1.7	75.0
6	<i>N,N</i> -dimethyl aniline	193	2.0	2.0	18.0
7	<i>o</i> -Xylene	144	1.8	1.8	24.4
8	Nitrobenzene	210.9	8.7	1.8	25.8

^a DOS is used as the heat-carrier and THF as solvent A (low bp).

Tabel 2-2: BERBAGAI PELARUT TDC DENGAN PEMBAWA PANAS PARAFFIN CAIR [Wang et all]

No	Solvents B (higher bp)	Normal bp (°C)	Time (h)	TDI yield (%)
1	Toluene	128	2.0	28.8
2	<i>N,N</i> -dimethyl aniline	193	2.2	40.1
3	1-Methyl naphthalene	244.6	2.0	66.8
4	<i>o</i> -Xylene	144	1.9	50.7
5	Nitrobenzene	210.9	2.3	74.3
6	Chlorobenzene	132.1	1.9	48.8
7	Toluene	128	1.9	35.5

^a Liquid paraffin is used as heat-carrier and THF as solvent A (lower bp).

2.2 Metode

Metode dalam penelitian ini adalah *comparation of explanatory exploration*. Artinya bahwa penelitian dilakukan dengan mencari beberapa metode dalam pembuatan TDI melalui buku, jurnal, hasil penelitian yang pernah dilakukan peneliti lain (*exploration*). Terhadap beberapa metode yang ditemukan dilakukan telaah mengenai jalannya proses, kondisi proses, komposisi reaktan dan rasionya, serta kadar reaktan (*explanatory*). Setelah semua metode ditelaah akhirnya dibandingkan untuk diambil kesimpulan dengan mempertimbangkan ketersediaan alat proses, ketersediaan bahan dalam lab atau pasar, serta mudah dan mudahnya dalam pembiayaan pelaksanaan (*comparation*). Pengambilan keputusan tentang penggunaan metode yang akan dilakukan juga merujuk kepada kelengkapan persyaratan dari metode tersebut. Kelengkapan itu di antaranya komposisi proses, ukuran dan kualitas bahan baku (teknis atau murni). Komposisi proses meliputi suhu, tekanan, jenis katalis, dan perbandingan masing-masing

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Hasil

Dengan pertimbangan ketersediaan bahan dan alat proses serta kemudahan pengerjaannya maka akan ditempuh pelaksanaan penelitian menggunakan metode Wang dkk. Alternatif kedua ada *Wang-Plotkin modified* dan *Butler dan Alper*.

Kendala utama dalam pelaksanaan penelitian ini adalah pemanasan, dan tidak adanya senyawa TDC sebagai pembanding. Kegagalan penelitian ini bisa disebabkan kegagalan sintesis TDC yang merupakan senyawa *intermediate*. Selain itu juga tidak ditemukan sifat sifat TDC misalnya ketahanan di udara terbuka, dan reaksi-reaksi yang terjadi. Jika TDC bisa dikenali melalui reaksi dengan beberapa senyawa, maka akan

mudah dideteksi keberadaannya. Kesulitan lainnya adalah membedakan TDC dengan TDA dan TDI tidak mudah. Bila menggunakan FTIR, puncak-puncaknya overlap. Untuk mengantisipasi kesulitan identifikasi TDC maka langsung diuji melalui kadar TDI yang dihasilkan.

3.2 Pembahasan

Cara yang dilakukan Wang dkk adalah lebih rinci dalam hal pelarut, pembawa panas, suhu dan tekanan serta waktu proses. Selain itu hanya ada bahan yang perlu diadakan secara *inden* (pesan), yaitu DOS, TDA, DMC. Bahan bahan lainnya mudah diperoleh di dalam negeri bahkan tersedia di Lab. Reaktor yang digunakan juga tersedia di Lab yang terbuat dari stainless steel 316L dengan tahan tekanan tinggi dan suhu tinggi (reaktor Batch). Oleh karena itu metode ini akan segera bisa dilaksanakan. Selain itu di antara bahan bahan tersebut yang paling mahal adalah THF, namun THF ini mudah diperoleh tanpa *inden*.

Plotkin membuat TDI dengan mengawali membuat TDC dengan menggunakan DMC yang disintesis dari gas CO yang berbahaya. Selain itu katalis *{N,N'- [bis (3,5-di-tert-butyl-salicylidene) ethylenediamino]cobalt(II) supported on silica}* juga tidak mudah diperoleh di dalam negeri. Bahan bahan yang susah diperoleh tidak lepas dari mahalanya harga. Nilai positif dari plotkin hanya terletak pada suhu rendah 120°C-180°C. Bahan trifluoroetanol juga belum tentu ada di dalam negeri. Plotkin dengan tekanan 40 bar dirasa cukup besar. Dengan alasan adanya gas CO maka cara plotkin tidak akan dilakukan. Namun begitu cara plotkin akan menjadi alternatif untuk dekomposisi termal TDC yang dibuat dengan cara Wang dkk. Pada cara modifikasi ini TDC hasil Wang bisa ditambah *1,2-diklorobenzen* untuk didekomposisi pada suhu 180°C agar menghasilkan TDI.

Butler dan Alper dalam membuat isosianat menggunakan bahan yang tidak mudah diperoleh di dalam negeri dan kemungkinan mahal seperti BBr_3 , BCl_3 , Et_3N , klorocatecholboran. Hampir semua bahan masih asing di dalam negeri, termasuk masih asing bagi praktisi kimia. Selain itu penanganan bahan asing memerlukan banyak pengetahuan termasuk sifat sifat dan bahayanya. Cara *refluks* biasanya menggunakan labu leher-3, namun mereka tidak menyebutkan suhu reaksi untuk memastikan penggunaan pendingin. Yang dikawatirkan jika pendinginan kurang memadai, munculnya gas-gas dari bahan yang masih asing menimbulkan ketakutan bagi pelaksanaannya. Oleh karena itu ini menjadi alternatif ketiga setelah *Metode Wang*, *Wang-Plotkin modified*.

Metode Tsumura dengan range suhu pirolisis yang terlalu lebar 150°C - 350°C menyulitkan reaktor yang digunakan. Selain itu pelarut yang mudah diperoleh hanya paraffin cair. Tidak disebutkan secara jelas senyawa keton, meski acetone juga bisa digunakan. Kondisi proses termasuk tekanan tidak disebutkan. Tekanan ini penting untuk menentukan reaktornya baja atau labu leher-3. Katalis yang digunakan berbentuk logam seperti Ti, Ge adalah sulit dan mahal diperoleh. Maka Cara Tsumura tidak akan menjadi alternatif.

Pembuatan isosianat melalui uretan jelas tidak akan dilakukan karena suhunya sangat tinggi 450°C – 500°C selain kondisi prosesnya tidak jelas mengenai penggunaan reaktor. Pada suhu sebesar ini, Lab tidak menyediakan pemanas yang bisa digunakan. Hotplate yang ada hanya mampu memanaskan maksimum 230°C . Pada suhu sebesar ini banyak senyawa kimia sudah berada dalam bentuk uap sehingga reaktornya merupakan reaktor tahan tekanan tinggi. Reaktor ini tidak tersedia di Lab.

Metode fase cair juga tidak akan dilakukan karena kesulitan pemanas

hingga 350°C . Selain itu pembawa panas dan pelarut susah diperoleh di dalam negeri, belum tentu harganya murah. Tekanan 90 kPa merupakan di bawah 1 bar sehingga reaktor bisa menggunakan labu leher-3. Namun disain reaktor ini belum bisa diwujudkan karena pompa vakum yang kurang memadai dan mantel pemanas yang belum bisa mencapai 350°C .

4 KESIMPULAN

Dari pembahasan tentang metode pembuatan TDI dapat disimpulkan bahwa yang akan dilaksanakan pertama kali adalah metode Wang dan kawan kawan karena metode ini lebih rinci kondisinya, bahan-bahan mudah diperoleh, pemanas yang ada di Lab memungkinkan dan tersedianya reaktor tahan tekanan tinggi. Selain itu banyaknya pilihan pelarut mempermudah untuk pelaksanaan sesegera mungkin. Alternatif kedua adalah metode Wang-Plotkin modified dan *Butler dan Alper*.

DAFTAR RUJUKAN

- Butler, D.C.D and Alper, H., 1998. *Synthesis of Isocyanates from Carbamate Esters Employing Boron Trichloride*, Department of Chemistry, University of Ottawa, Kanada.
- <http://www.usm.ac.id/fkk/?q=node/137>, Toluene Diisocyanates CAS No. 26471-62-5.
- Joseph Sydor, Walter; Raritan, N.J. 1973. *Process for Converting Urethanes to Isocyanates*. May 22nd US Patent 3734941.
- Plotkin, Jeffrey S., September 2008. U.S. Patent 7,423,171, Sept 9, 2008.
- Ryuichirou Tsumura, Yokohama; Usaji Takaki, Kamakura; Takeshi, Abe, Mar 28th 1978. *Process for Preparation of Aromatic Isocyanates*, US Patent 4081472.
- Tsutomu Yoshida, Ibaraki; Masaaki Sasaki, Ibaraki; Kuroiwa, Fukuoka;

- Fumiaki Hirata, Ibaraki, Oct 17th 2006. *Method for Producing Carbamates and Method fo Producing Isocyanates*, US Patent 7122697.
- Wang, Yanji et al., 2001. (online), *Catalytic Synthesis of Toluene-2,4-Diisocyanate from Dimethyl Carbonate*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76:857-861
DOI : 10.1002/Jctb 455, Tianjin.
- Wegener, Gerhard et al., 2001. *Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry*, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 303–335, Elsevier, Dormagen.