

Sintesis Toluene Diisocyanat Dengan Menggunakan Reaktor Batch

Oleh:

Luthfia Hajar Abdillah*

Kendra Hartaya*

Email : lu_haab@yahoo.com; kendra19838@yahoo.co.id

Abstrak

Telah dilakukan sintesis TDI menggunakan reaktor batch yang tahan tekanan dan suhu tinggi. Sintesis dilakukan dengan pemanasan Toluene dikarbamat (TDC) hasil reaksi antara dimetil karbonat (DMC) dan toluene diamine (TDA) ($DMC/TDA=3$) katalis zinc asetat (Katalis/TDA=0,2) pada suhu 170 °C selama 3 jam. TDC yang dihasilkan dilakukan pemanasan pada suhu 225 °C selama 3 jam menggunakan pembawa panas Parafin cair, pelarut campuran THF+ Toluene dengan katalis bubuk aluminium 0,5 gram. Uji hasil TDI dengan FTIR terdapat puncak pada daerah 2100-2270 cm^{-1} dilanjutkan dengan uji menggunakan GC dengan waktu retensi senyawa standar 5,905 detik memberikan kadar 17,6% dalam bentuk TDI yang bercampur dengan impuritas.

Kata kunci : Sintesis, TDI, Batch

Abstract

TDI synthesis has been performed using a batch reactor pressure and high temperature resistant. Synthesis is done by heating dikarbamat Toluene (TDC) the reaction between dimethyl carbonate (DMC) and toluene diamine (TDA) ($DMC / TDA = 3$) zinc acetate catalyst (Catalyst / TDA = 0.2) at a temperature of 170 °C for 3 hours. TDC generated performed at a temperature of 225 °C heating for 3 hours using heat carrier liquid paraffin, + Toluene THF solvent mixture with 0.5 grams of aluminum powder catalyst. Test results are TDI with FTIR peaks in the region 2100-2270 cm^{-1} followed by a test using GC with standard compounds retention time 5.905 seconds gives the levels of 17.6% in the form of TDI mixed with impurities.

Keywords : Synthesis, TDI, Batch

1. PENDAHULUAN

Pengembangan roket padat di Lembaga Penerbangan dan Anatriksa Nasional (LAPAN) menggunakan bahan bakar (propelan) yang tersusun atas binder, oksidator, dan sedikit aditif. Semua komponen tersebut diperoleh dengan cara mengimpor. Oksidator yang digunakan adalah ammonium perklorat (AP). Hydroxyl Terminated PolyButadiene (HTPB) digunakan sebagai binder, sedangkan bubuk aluminium yang berfungsi sebagai aditif merupakan sumber energi termal, karena saat terjadi pembakaran bubuk ini akan teroksidasi untuk melepaskan energi sehingga akan menaikkan suhu pembakaran.

HTPB merupakan bahan encer yang memiliki berat molekul (BM) rendah. Pada penambahan oksidator kedalam binder ini akan memerlukan waktu lama untuk dapat mengeras, sehingga tidak memungkinkan untuk mencetak propelan sesuai dengan bentuk yang diinginkan. Untuk memungkinkan percepatan pengerasan dan proses pencetakan maka binder perlu dibuat lebih kental dengan cara menaikkan BM nya dengan memanfaatkan zat pengeras (pematang). Pematang (hardener) yang digunakan adalah Toluene Diisocyanat (TDI). HTPB dan TDI akan bereaksi membentuk poliuretan dengan rantai lebih panjang.

Penggunaan binder dalam propelan padat paling banyak adalah 20%. Tetapi kebutuhan ini harus tetap terpenuhi guna memperjuangkan kemandirian bangsa dalam hal kemajuan teknologi peroketan khususnya teknologi pembuatan propelan dan mengurangi ketergantungan impor. Oleh karena itu, penguasaan terhadap pemenuhan bahan-bahan dasar pembuatan propelan juga harus terus dikembangkan, salah satunya adalah penguasaan dalam teknologi pembuatan TDI.

Ada 2 macam proses pembuatan TDI, yaitu dengan proses posgenasi dan proses non-posgenasi. Tahapan dalam proses posgenasi cukup sederhana tetapi sangat berbahaya karena disini menggunakan gas posgen yang bersifat racun dan sangat berbahaya. Sedangkan proses non-posgenasi relatif lebih aman karena tidak menggunakan bahan beracun, tetapi memiliki tahapan proses yang

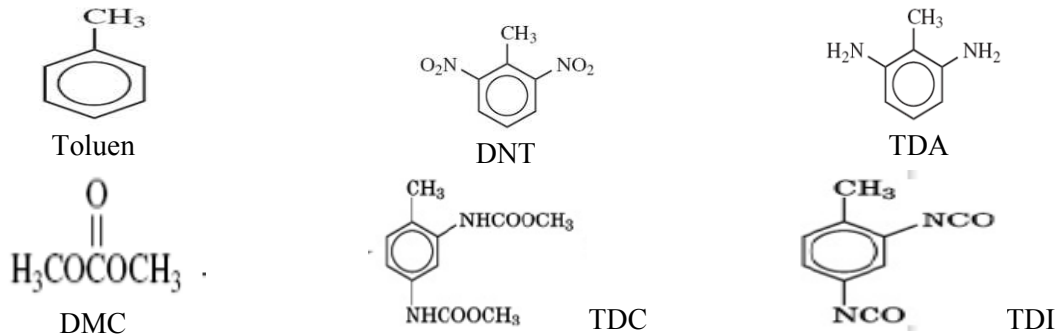
* Peneliti Pusat Teknologi Roket, LAPAN

lebih panjang. Maka dalam skala penelitian, proses non-posgenasi lebih cocok untuk dilakukan walaupun tahapannya lebih panjang.

Tahap-tahap proses non-posgenasi yang harus dilakukan antara lain pembuatan dinitrotoluen (DNT) dari toluen, pembentukan toluendiamin (TDA) dari DNT, pembentukan toluendikarbamat (TDC) dari TDA, dan yang terakhir adalah pembentukan TDI dari TDC melalui proses yang disebut termolisis.

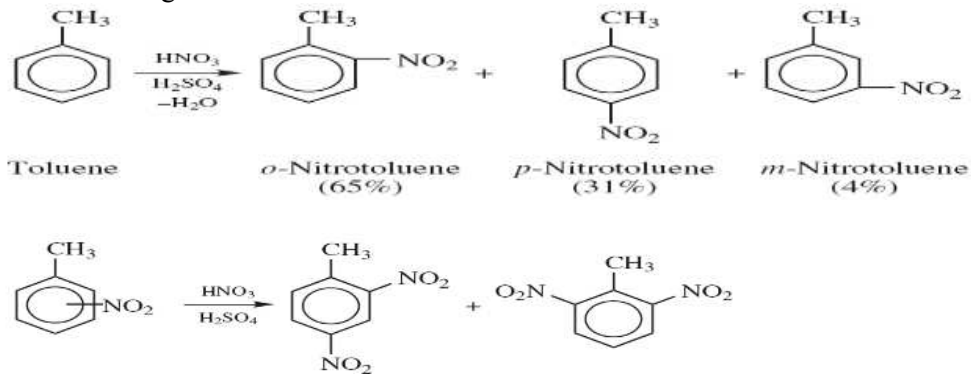
2. TINJAUAN PUSTAKA

TDI adalah bahan kimia berbentuk cair yang mudah mengalami kerusakan (teroksidasi, polimerisasi, dll). Dalam skala industri, TDI dibuat dari nitrasi toluene menghasilkan dinitrotoluen (DNT), hidrogenasi DNT menghasilkan TDA, dan posgenasi TDA menghasilkan TDI. Proses posgenasi adalah berbahaya karena melibatkan gas posgen yang beracun. Dalam proses *green chemistry*, TDI dihasilkan melalui termolisis TDC. TDC merupakan hasil reaksi TDA dan DMC dengan katalis zinc asetat. Berikut ini disajikan struktur / rumus kimia dari masing-masing senyawa.

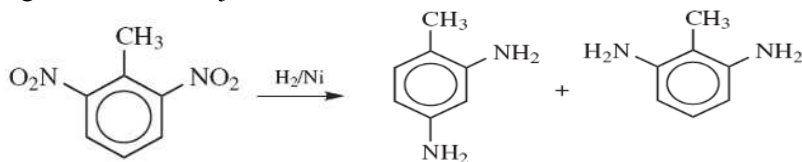


Pembuatan TDI terdiri dari beberapa langkah berikut ini :

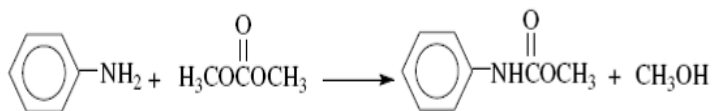
1. Nitrasi toluen menghasilkan DNT



2. Hidrogenasi DNT menjadi TDA



3. Pembentukan TDC melalui reaksi antara TDA dengan DMC



4. Termolisis TDC menghasilkan TDI



Termolisis atau pemanasan terhadap bahan organik apapun akan menghasilkan senyawa-senyawa sederhana (CO, CO₂, air, dll). Penambahan bahan jenis lain kedalam reactor termolisis akan memungkinkan untuk menghasilkan bahan yang diinginkan. Bahan jenis lain ini bisa berfungsi sebagai pembawa panas, pelarut, katalis, dan lain-lain.

Pembuatan TDI melalui termolisis dari hasil reaksi TDA dan DMC. Proses ini dilakukan pada suhu 250 °C dengan katalis campuran Zn(Ac)₂/α-Al₂O₃ dan memperoleh TDC dengan konversi 53,5%. Selanjutnya termolisis TDC menghasilkan TDI pada suhu 250-270 °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. Selain Uranil Zinc Asetat, bisa digunakan pula katalis lain yaitu Aluminium powder, Zinc powder, Zinc asetat, CuCl, Zinc nitrat, Dibutyltin dilaurat. [Wang, 2001].

Berikut ini disajikan tabel yield TDI dengan penggunaan heat carrier (pembawa panas) yang berbeda pada berbagai campuran pelarut.

Tabel 1. Yield TDI pada penggunaan DOS sebagai pembawa panas

| 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. Yield TDI pada penggunaan parafin cair sebagai pembawa panas

| 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).

Dengan mempertimbangkan bahan yang murah dan mudah diperoleh di pasar, berdasar percobaan Wang, TDI bisa dibuat dengan termolisis TDC pada suhu 250-270°C, tekanan 2,7 kPa dengan katalis Uranil Zinc Asetat, pembawa panas *di-n-octil sebacate* (DOS) dan pelarut campuran THF dan Nitrobenzene selama 2 jam. Pelarut THF juga bisa dicampur dengan pelarut selain nitrobenzen sebagaimana tersaji pada Tabel 1 dan Tabel 2 di atas. Juga bisa digunakan katalis Aluminium powder, Zinc powder, Zinc asetat, CuCl, Zinc nitrat yang mana ini mudah dijumpai di pasaran.

Metode lain yang pernah dilakukan yaitu ke dalam reaktor yang 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 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 $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dari 84,1% karbamat sebagai *intermediate* yang terbentuk, 99% diubah menjadi TDI dengan konversi 83%. [Plotkin, US Patent 2008].

3. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium bahan baku Bidang Propelan LAPAN rumpin Bogor, Jawa Barat. Metode yang digunakan adalah metode eksperimen yang pernah dikembangkan oleh Wang dkk. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah bahan murni (p.a). Penelitian dilakukan dengan meliputi dua tahap, yaitu membuat TDC dengan mereaksikan TDA dan DMC dengan katalis zinc asetat pada suhu antara $190\text{-}270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kemudian dilanjutkan dengan termolisis TDC pada suhu tersebut dengan pembawa panas DOS atau Parafin cair, dan pelarut campuran antara THF+nitrobenzene atau THF+toluene. Proses tersebut dilakukan di dalam reaktor batch tertutup yang dilengkapi dengan termokople dan pengukur tekanan. Sebagai media pemanas, digunakan minyak goreng di dalam wadah panci yang dipanaskan menggunakan hot plate.

Pengujian terhadap hasil – hasil penelitian ini menggunakan Fourier Transform Infrared (FTIR) dan Gas Chromatography (GC). Pengujian dilakukan di UGM (Lab Kimia Organik FMIPA dan Lab Penelitian dan Pengujian Terpadu / LPPT).

Beberapa peralatan yang digunakan dalam proses termolisis TDC adalah sebagai berikut :



a.Reaktor Termolisis $T < 200^{\circ}\text{C}$, 100cc



b.bunker pengaman reaktor

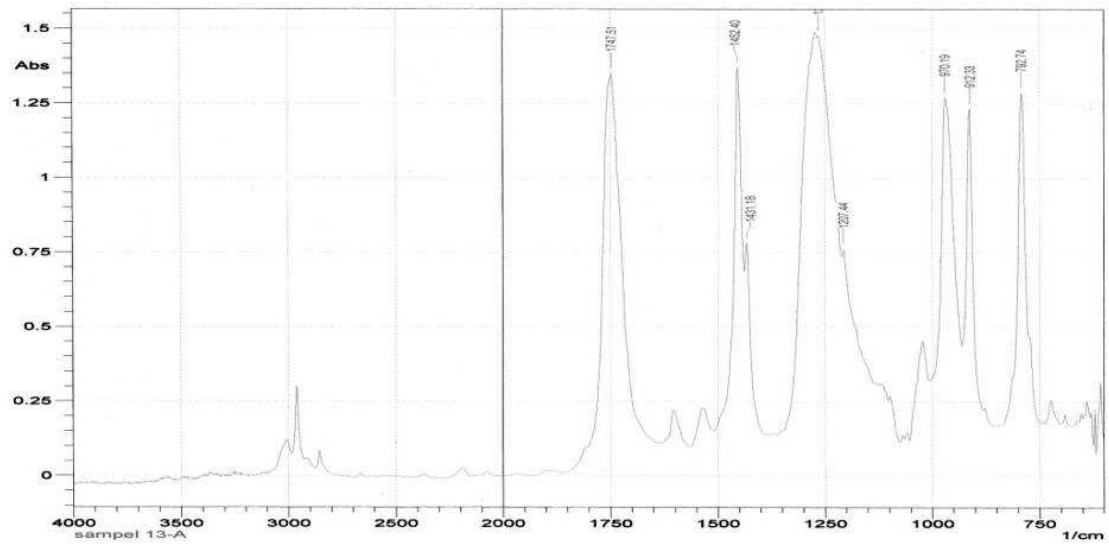
Gambar 3.1. Reaktor termolisis suhu $< 200^{\circ}\text{C}$ (a), dan bunker pengaman reaktor (b)

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

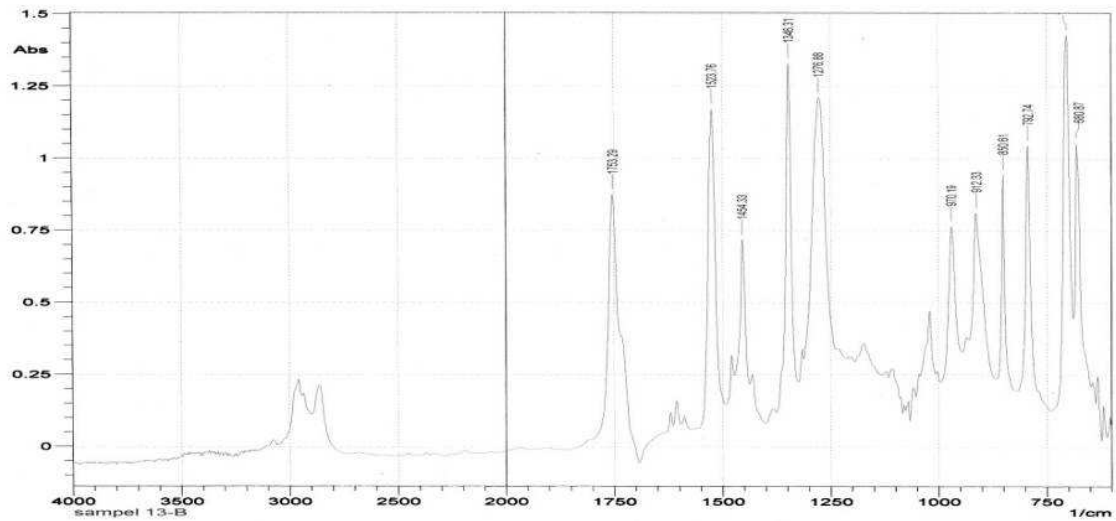
4.1 Hasil Percobaan

4.11 Proses pada $T < 200^{\circ}\text{C}$.

Untuk membuat TDC, komposisi reaktan yang digunakan adalah TDA : DMC= 1:30 mol, rasio berat katalis zinc asetat $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: TDA= 0,2 : 1 pada kondisi $T = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 7 jam. Selanjutnya proses termolisis TDC menggunakan pelarut campuran pelarut THF dan Nitrobenzen dengan rasio = 1:1 v, pembawa panas DOS, katalis bubuk Al, selama 3 jam pada $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hasil pengujian FTIR pembentukan TDC disajikan pada Gambar 4.1. di bawah ini. Sedangkan hasil pengujian FTIR pembentukan TDI disajikan pada Gambar 4.2. di bawah ini.



Gambar 4.1. Hasil FTIR Pembentukan TDC



Gambar 4.2. Hasil FTIR Pembentukan TDI

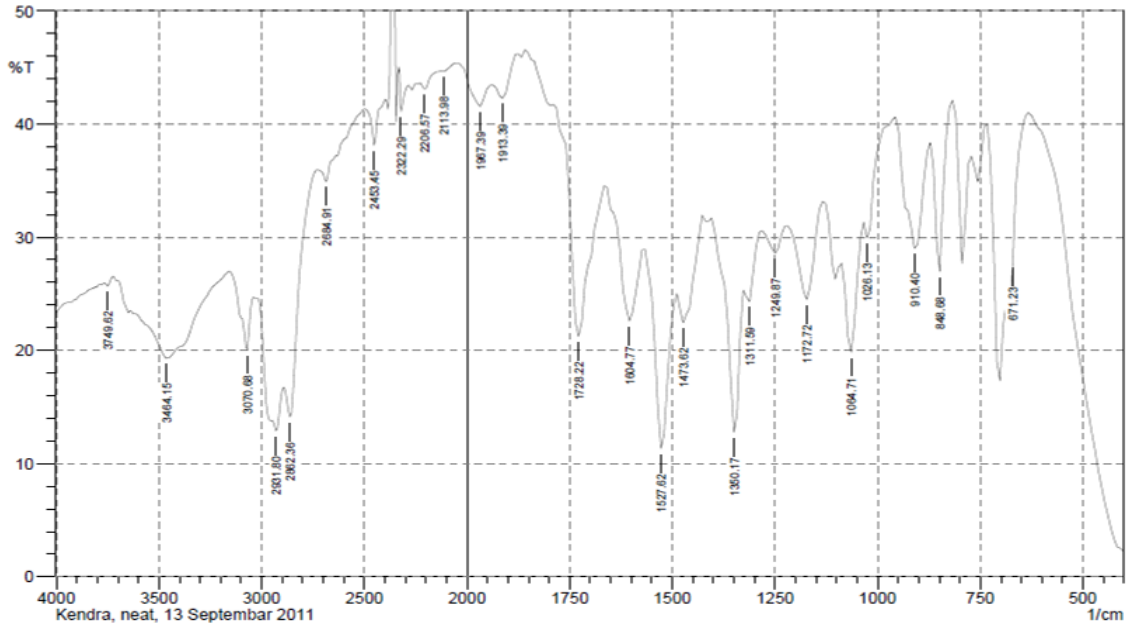
Beberapa sampel hasil termolisis TDC pada suhu $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ disajikan dalam Gambar 4.3. berikut ini.



Gambar 4.3. Sampel Hasil Termolisis TDC pada $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

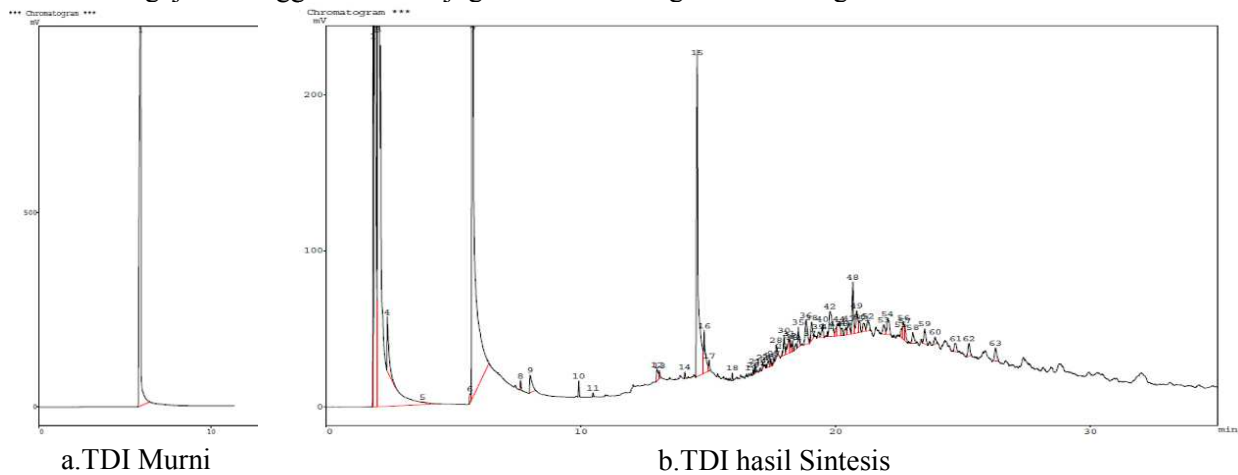
4.1.2 Proses pada T>200°C.

Penggantian wadah minyak pemanas dilakukan dengan komposisi yang sama, tetapi pada kondisi operasi yang berbeda. Untuk membuat TDC, komposisi reaktan yang digunakan adalah TDA : DMC= 1:30 mol, rasio berat katalis zinc asetat Zn(OAc)₂.2H₂O : TDA= 0,2 : 1 pada kondisi T = 170 °C selama 3 jam. Selanjutnya proses termolisis TDC menggunakan pelarut campuran pelarut THF dan Toluene dengan rasio = 1:1 v, pembawa panas parafin cair, katalis bubuk Al 0,5 gram, selama 3 jam pada T = 225 °C. Hasil pengujian FTIR pembentukan TDI disajikan pada Gambar 5. di bawah ini.



Gambar 4.4. Hasil FTIR Pembentukan TDI pada T>200 °C

Pengujian menggunakan GC juga dilakukan dengan hasil sebagaimana Gambar 6. berikut.



Gambar 4.5. Kromatogram TDI murni (a), TDI hasil sintesis (b)

4.2 Pembahasan

Dari gambar 4.1, TDA dan TDC dapat dibedakan melalui puncak serapan aminanya. Puncak milik TDA (amina primer, -NH₂, 3400-3500 cm⁻¹) dan TDC (amina sekunder -NH-, 3300-3400 cm⁻¹). Pada daerah serapan tersebut tidak ada puncak TDC dan TDA. Maka kemungkinan TDA sudah berubah menjadi TDC dan TDC sudah mengalami dekomposisi.

Dari gambar 4.2, Puncak serapan gugus isosianat ada pada range 2100 – 2270 cm⁻¹. Dari Gambar 3. tidak diperoleh puncak pada range 2100 – 2270 cm⁻¹ sehingga dikatakan gugus isosianat (-NCO) belum terbentuk. Jadi proses ini belum bisa menghasilkan TDI dari TDA. Dengan kata lain, TDA sudah mengalami reaksi dengan DMC namun belum membentuk TDC sehingga TDI pun belum terbentuk juga. Hal tersebut bisa disebabkan oleh suhu proses masih di bawah 200 °C karena

kemampuan termokople maksimum hanya sampai 200 °C dan panas minyak banyak terbang ke lingkungan (Gambar 3.1.a). Perbaikan metode ini ditempuh dengan mengganti termokople di atas suhu 200 °C dan mengganti wadah minyak pemanas dengan ukuran mengikuti dimensi reaktor yang bisa mengurangi kehilangan panas minyak ke lingkungan.

Beberapa variasi komposisi yang telah dilakukan belum juga bisa menghasilkan TDI. Oleh karena itu, hal utama yang dilakukan adalah perbaikan proses dengan cara menaikkan suhu hingga tercapai suhu yang dikehendaki yaitu 250-270°C.

Dari Gambar 4.4. terdapat puncak pada range 2100 – 2270 cm⁻¹ yaitu pada 2113 cm⁻¹ dan 2206 cm⁻¹ sehingga dapat dikatakan bahwa gugus isosianat (–NCO) sudah terbentuk.

Uji kuantitatif dengan GC pada gambar 6 menunjukkan Waktu retensi TDI murni adalah 5,905 detik (Gambar 6a). Dengan melihat waktu retensi ini, sampel TDI yang masih belum murni berada pada waktu 5,747 detik (Gambar 4.5.b) dengan luas area 3043872. Luas puncak keseluruhan yang terdapat pada spektra Gambar 6 adalah 17333666. Sehingga kadar TDI hasil sintesis adalah $(3043872/17333666) \times 100\% = 17,6\%$. Kadar ini relatif dalam campuran sebelum dipisahkan dan dimurnikan.

5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang dilakukan, dapat diambil beberapa kesimpulan :

1. TDI diperoleh dari hasil termolisis TDC pada suhu di atas 200 °C (225°C), dengan komposisi reaktan pelarut berupa campuran THF dan Toluena dengan rasio volume = 1:1, pembawa panas parafin cair, katalis bubuk Al 0,5 gram selama 3 jam.
2. Uji kadar dengan Gas chromatografi menunjukkan hasil 17,6% relatif dari campuran yang ada. Waktu retensi TDI murni adalah 5,905 detik, sedang waktu retensi sampel yang mendekatinya adalah 5,747 detik.
3. TDC yang digunakan dibuat dari reaksi antara TDA dan DMC dengan rasio mol = 1:30, rasio berat katalis zinc asetat Zn(OAc)₂.2H₂O : TDA= 0,2 : 1 pada T=170 °C selama 3 jam.

DAFTAR PUSTAKA

Joseph Sydor, Walter; Raritan, N.J. *Process for Converting Urethanes to Isocyanates*. May 22nd 1973. US Patent 3734941.

Plotkin, Jeffrey S., September 9th 2008, U.S. Patent 7423171.

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. All., *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. 2001(online).

DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS

DATA UMUM

Nama Lengkap : Luthfia Hajar Abdillah
 Tempat & Tgl. Lahir : Surabaya, 3 Januari 1986
 Jenis Kelamin : Perempuan
 Instansi Pekerjaan : LAPAN
 NIP. / NIM. : 19860103 200901 2 005
 Pangkat / Gol. Ruang : Penata Muda/III-a
 Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti
 Agama : Islam
 Status Perkawinan : Kawin

DATA PENDIDIKAN

SLTA : SMU Negeri 5 Surabaya Tahun: 2001-2004

STRATA 1 (S.1) : ITS Surabaya Tahun: 2004-2008

ALAMAT

Alamat Rumah : Jl. Kenanga I no.33 Perumnas Suradita kab. Tangerang

HP. : 085648911095

Alamat Kantor / Instansi : Jl. Raya LAPAN, Sukamulya Rumpin- Bogor

Telp. : (021)75790383

Email : lu_haab@yahoo.com