

## TEKNOLOGI PROSES PEMBUATAN TOLUENE DIAMINE (TDA)

Oleh:  
Kendra Hartaya\*

### Abstrak

Telah dilakukan kajian pustaka terhadap berbagai metodologi pembuatan toluene diamine dari bahan baku dinitrotoluen. Diantara metodologi meliputi reaksi hidrogenasi dan reaksi reduksi. Pada reaksi hidrogenasi memerlukan katalis homogen dan heterogen. Pada hidrogenasi umumnya menggunakan suhu dan tekanan tinggi. Sedangkan pada reduksi sumber hydrogen diperoleh dari reaktan-reaktan yang digunakan. Ada beberapa metode lain yang menginspirasi pembuatan TDA yaitu elektrolisis TNT menghasilkan TTA. Metode inspiratif lainnya adalah pembuatan TTA dari TNT secara enzymatic. Dari kajian metodologi, akan dilakukan metode pembuatan TDA dari DNT secara reduksi. Metode ini dengan mereduksi DNT menjadi TDA dalam pelarut methanol, katalis besi bubuk dengan HCl sebagai sumber hydrogen. Reaksi dikerjakan pada suhu rendah (suhu didih pelarut). Pertimbangan terhadap keputusan penggunaan metode ini adalah atas dasar kemudahan dan kemurahan mendapatkan bahan, kesiapan alat laboratorium, keamanan proses. Namun kelemahan dari metode ini membutuhkan katalis besi yang banyak dan mahal.

### 1. PENDAHULUAN

Bahan bakar roket disebut propelan, biasanya berbentuk padatan. Propelan tersusun atas fuel (bahan yang akan dibakar), oksidator ammonium perklorat  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (sebagai sumber oksigen), aditif, berupa logam aluminium bubuk sebagai sumber energy termal. Fuel yang digunakan berupa polimer organik, yaitu HTPB (hydroxyl terminated Polybutadiene). HTPB adalah polimer butadiene (polibutadiene) yang memiliki gugus hidroksil (-OH) pada kedua ujungnya. Propelan ini disebut propelan komposit karena masing-masing komponen penyusunnya terpisah secara fisis. Gambar 1.1 merupakan roket-roket LAPAN (Lembaga Penerbangan dan Antariksa Nasional) yang menggunakan propelan komposit.



RPS 420



RUM



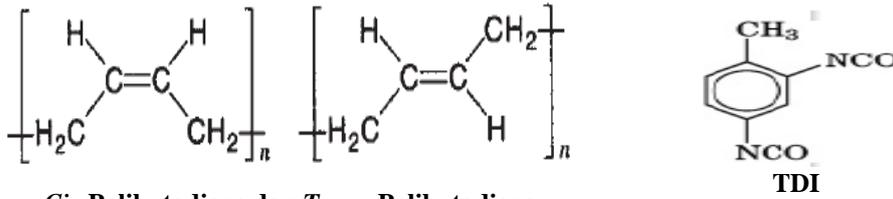
FFAR Substitued propellant

Gambar 1.1. Roket dengan Propelan Komposit

Polimer HTPB yang digunakan oleh LAPAN dalam pengembangan roketnya memiliki berat molekul rendah sehingga dalam pencampuran memerlukan waktu lama untuk menjadi padat. Percepatan waktu dalam proses pemadatan campuran perlu diupayakan. Hal ini ditempuh dengan menaikkan berat molekul HTPB. Peningkatan berat molekul HTPB ditempuh dengan pemanjangan rantai polimer HTPB. Zat yang digunakan untuk pemanjangan rantai polimer ini disebut hardener. Sebagai hardener digunakan Toluene diisocyanate (TDI). Semua komponen propelan diperoleh secara impor. Penguasaan teknologi proses pembuatan bahan baku propelan merupakan strategi yang harus ditempuh agar kemandirian bahan baku segera terwujud. Gambar 1.2 di bawah merupakan struktur kimia HTPB dan TDI.

---

\*Peneliti Bidang Propelan Pusat Teknologi Roket - LAPAN



Cis-Polibutadiene dan Trans-Polibutadiene

Gambar 1.2. Struktur Kimia Polibutadiene dan TDI

Toluene diisocianat bisa dibuat dari bahan dasar toluene melalui beberapa tahap. Pembuatan ini bias dilakukan melalui rute *posgenasi* atau rute *green chemistry*. Posgenasi merupakan rute berbahaya karena menggunakan gas posgen yang bersifat racun. Sedangkan rute *green chemistry* lebih aman, namun rute *green chemistry* lebih panjang daripada rute posgenasi. TDI yang ada di pasaran merupakan produk komersial yang dihasilkan dari rute posgenasi. Meski merupakan Produk komersial, namun TDI masih sulit diperoleh di dalam negeri. Kesulitan ini bisa terkait dengan proses pengadaan juga karena kuantitas kebutuhan.

Salah satu tahap yang harus dilewati dalam menghasilkan TDI adalah tahap pembuatan Toluen diamine (TDA) atau diamiotoluen (DAT). Baik dalam rute posgenasi atau rute *green chemistry*, TDA ini tetap dilalui. Dalam pembuatan TDA memerlukan bahan baku Dinitrotoluen (DNT), yaitu toluene yang memiliki dua buah gugus nitro (-NO<sub>2</sub>). Pada proses pembuatan TDA, tidak lain adalah mengganti kedua gugus nitro dalam toluene ini dengan kedua gugus amina (-NH<sub>2</sub>). Pada hakikatnya proses ini hanya mengganti atom O dalam -NO<sub>2</sub> dengan atom H sehingga menjadi -NH<sub>2</sub>, dan bukan penggantian -NO<sub>2</sub> dengan -NH<sub>2</sub>. Proses penggantian ini bisa dilakukan dengan reaksi hidrogenasi atau reaksi reduksi. Dalam proses hidrogenasi H berasal dari gas hydrogen, sedang dalam proses reduksi H berasal dari reaktan dalam reaksi. Reaksi pembuatan TDA dari DNT secara umum disajikan pada Gambar 1.3 di bawah ini :



Gambar 1.3. Reaksi Pembuatan TDA dari DNT

Oleh karena DNT memiliki banyak isomer, maka TDA yang dihasilkannya pun mengikuti isomer DNT yang digunakan. Misalnya, isomer 2,4-DNT akan menghasilkan 2,4-TDA. Pembuatan TDA mengarah pada isomer terbentuknya 2,4- dan 2,6-TDI sehingga DNT yang digunakan dalam pembuatan TDA adalah 2,4- dan 2,6-DNT [Nexant, 2008].

DNT merupakan bahan padat dengan warna kekuning-kuningan, sementara TDA juga berbentuk pada berwarna coklat. Untuk lebih lengkapnya mengenai sifat-sifat 2,4- dan 2,6-DNT dan sifat-sifat TDA disajikan dalam Tabel 1.1 di bawah ini.

Tabel 1.1. Sifat-sifat 2,4- dan 2,6-DNT dan TDA

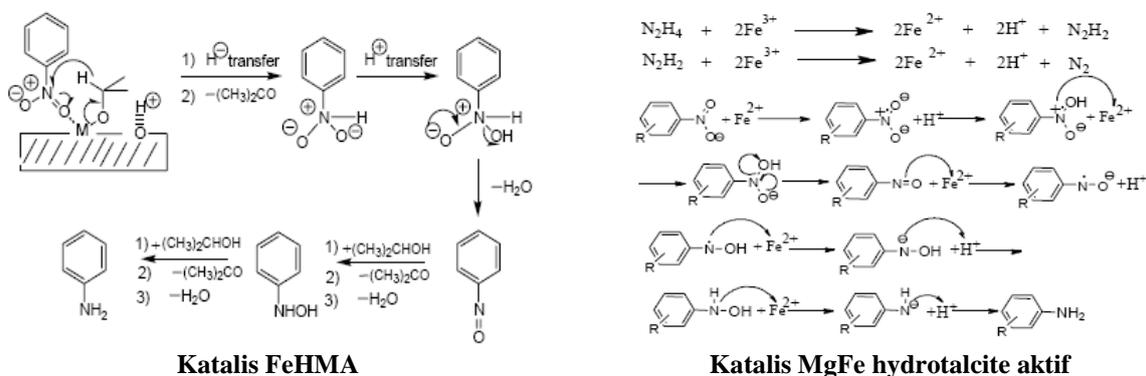
| Sifat-sifat      | 2,4-DNT   | 2,6-DNT   | 2,4-TDA   | 2,6-TDA                                       |
|------------------|---|---|---|---|
| Titik Lebur, °C  | 71  | 66  | 98  | 105   |
| Titik Didih, °C  | 300 °C, dec   | 260, dec  | 283,3 (Fp 149°C )   | 289   |
| Specific Grafity | 1,321 (pd 71°C)   | 1,283 (pd 111°C)  |   |   |
| Berat Molekul    | 182,14  | 182,14  | 122,14  | 122,14  |
| Rumus molekul    | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>             | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> |
| Larut dalam      | Alcohol, eter, benzene, aseton                              | Alcohol   | Air (50gr/l, 25°C), air panas, alcohol, pelarut org polar | Air panas, alcohol, pelarut org polar         |
| Tak larut dalam  | air   | eter, aseton, benzen  |   |   |

Toluen diamin dapat digunakan untuk bahan pembuatan diisosianat melalui proses posgenasi atau bisa digunakan untuk sintesa dikarbamat. Campuran 2,4- dan 2,6- digunakan untuk produksi TDI. Sedangkan campuran 2,3- dan 3,4-TDA digunakan untuk produksi uretan, pewarna, antioksidan karet, inhibitor korosi. TDA dalam bentuk murni merupakan Kristal tak berwarna, sedangkan TDA (*m*-TDA) campuran isomer komersial berwarna agak kuning hingga coklat atau agak abu-abu hingga ungu (*o*-TDA). TDA larut dalam eter, dan benzene panas. Pada pemanasan membebaskan uap beracun nitrogen oksida. TDA beriritasi pada kulit dan mata, uapnya mengganggu pernafasan. Penyerapan melalui kulit dapat mengakibatkan *methaemoglobinaemia*.

TDA mudah teroksidasi dalam larutan netral atau basa menghasilkan larutan berwarna gelap atau *ter. m*-TDA atau *o*-TDA adalah basa lemah yang bisa bereaksi dengan asam mineral membentuk garam amina larut dalam air. Garam ini lebih tahan terhadap oksidasi daripada TDA [IPCS, 1987].

## 2. METODOLOGI

Pada saat ini TDA dihasilkan melalui hidrogenasi katalitik DNT. Selain itu Austin tahun 1974 membuat TDA dengan mereaksikan DNT dengan asam klorida dengan adanya katalis besi [IPCS, 1987]. SHI Qi-xun dkk meninjau proses pembentukan amina dari nitroaromatis. Banyaknya penggunaan senyawa amina mendorong mereka untuk sintesis amina aromatis dari nitroarene melalui *heterogeneous* dan *homogeneous catalytic transfer hydrogenation*. Menurut mereka sejumlah metode telah dilaporkan untuk mereduksi nitroarene menjadi aniline, juga diketahui bahwa katalis dalam *homogeneous catalytic transfer hydrogenation* tidak dapat digunakan karena banyak hal seperti deaktivasi oleh pengendapan logam atau degradasi ligan, kesulitan pemisahan, dll. Di lain pihak penggunaan katalis heterogen lebih menguntungkan. Dalam proses *heterogeneous catalytic transfer hydrogenation* ini mereka melihat banyaknya sumber hydrogen seperti NH<sub>4</sub>Cl, ammonium formate, hidrasinium monofomat, propane-2-ol, hidrasin hidrat, radiasi gelombang mikro. Gambar 2.1 menyajikan hasil reduksi dan mekanisme dari nitroarene [SHI Qi-xun].



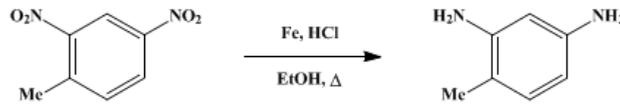
Gambar 2.1. Mekanisme reduksi nitroarene menjadi amina

TDA bisa juga dibuat dengan hidrogenasi DNT dalam pelarut alcohol alifatis (1-10 kali dari DNT yang digunakan) dengan menambahkan sedikit gas CO untuk menekan hasil samping N-alkil TDA dalam reactor Batch. Reaksi dikerjakan dengan katalis Raney nickel pada suhu 90°-150°C, tekanan 100-1000 psig. Sedikit gas CO (maksimum 20% dari hydrogen), dicampur dulu dengan gas hydrogen sebelum digunakan.

Dalam prakteknya, kedalam autoclave yang sudah bersih dengan N<sub>2</sub>, dimasukkan 45 gr 2,4-DNT, 84 gr methanol, 6.8 gr Raney nickel. Sambil diaduk, autoclave dipanaskan hingga 120°C, lalu gas H<sub>2</sub> dimasukkan dari bawah campuran melalui lubang *inlet* hingga 400 psig. Reaksi dikerjakan selama 12 menit. Setelah selesai, kosongkan tekanan dan autoclave dibuka dan dibiarkan dingin hingga suhu kamar. Kemudian katalis dipisahkan dengan penyaringan. Hasil analisis dengan kromatografi cair dan gas terhadap filtrate menunjukkan 2,4-toluene diamine 18.2%, methanol 55.8%, air 16.0% [US Patent 3935264].

TDA bisa dibuat secara refluks DNT dalam labu leher tiga dengan memasukkan etanol, asam klorida, dan katalis besi. Reaksi dilukiskan pada gambar 2.2 di bawah. Suhu refluks adalah suhu didih campuran. TDA terbentuk melalui pembentukan diaminotoluen sulfat. Diaminotoluen yang terbentuk

memiliki efisiensi 95% dari diaminotoluen sulfat, Titik leburnya 97-98,5°C [*Organic Syntheses, 1943*].



Gambar 2.2. Reaksi pembuatan TDA

TDA bisa dibuat dari hidrogenasi katalitik leburan DNT dengan air dan asam klorida dengan katalis Pd/C pada tekanan 70-420 psi, pada suhu hingga 120°C selama 1,5-10 jam menghasilkan DAT monohidroklorida.

Dalam prakteknya, kedalam autoclave dimasukkan 210 pbv air hangat (50°C.) dan 136 pbw campuran 2,4/2,6-DNT (1:1) yang sebelumnya dilebur pada 30°-35° C. pH diatur 7.0-7.5. Masukkan juga katalis 2.72 pbw yang terdiri 5% Pd/C (50% paste) kering. Reaktor ditutup dan dimasukkan hydrogen. Lakukan hidrogenasi pada tekanan 70 psi, suhu 100° C selama 3 jam 15 menit. Setelah reaksi selesai, biarkan 15 menit agar reaksi sempurna. Lalu dinginkan 90° C, tekanan dibuang dan katalis dipisahkan. Reactor dan katalis dicuci dengan 18 pbv air panas sedemikian hingga volume akhir 406 bagian.

3 pbv larutan sodium bisulphite (40% w/w-25% SO<sub>2</sub>) dan 0.5 pbw asam askorbat ditambahkan sebagai antioksidan, dan suhu diatur hingga 72° C. Larutan diperkirakan kandungan amina total, sehingga banyaknya HCl yang diperlukan untuk pemisahan 2,6-diaminotoluene sebagai monohidroklorida dapat dihitung. Tambahkan 97 pbw HCl Sg 1.14 sampai suhu naik hingga 80° C. pH =2.5-3.5. Pada suhu 80° C. dengan pengadukan, tambahkan 98 bagian NaCl selama 1,5 jam. Campuran didinginkan hingga 40° C dan disaring. Larutan induk ini mengandung 2,4-diaminotoluene hydrochloride.

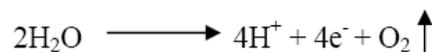
Larutan yang telah dicuci dengan air yang mengandung NaCl dan asam askorbat mengandung 2,6-diaminotoluene hydrochloride. Larutan ini akan diubah menjadi 2,6-DAT bebas basa dengan memasukkannya kedalam 38 pbv air hangat 85° C, 1 pbv larutan NaOH sg 1.35, dan 0.2 bagian asam askorbat.

32pbw larutan NaOH sg 1.35 ditambahkan selama 15 menit sedemikian hingga pH akhir 8.0-8.5. campuran diaduk selama 1 jam pada T= 85° C. Sambil pemeriksaan pH dan penjagaan 8.0-8.5 dan dinginkan hingga 20° C. membgiarkan minyak mengkristal diikuti netralisasi hingga pH=7 dengan sedikit HCl.

Kristal 2,6-diaminotoluene disaring pada 20° C. dan dicuci dengan 40 pbv air yang mengandung 0.1 bagian asam askorbat. Hasil dikeringkan pada vakum hingga 33.2 bagian 2,6-DAT bebas basa BM 122 [*US Patent 4256671*]

Palaniswamy, dalam tesisnya meneliti pembuatan Trinitroamine dari trinitrotoluene secara elektoreduksi. Secara prinsip, metode ini tidak berbeda dengan elektoreduksi DNT menjadi TDA, sebab jika umpan TNT maka dihasilkan TTA. Mekanisme reaksi yang dibuat adalah sebagai berikut [*Palaniswamy, 2002*] :

- Pada permukaan anoda terjadi setengah reaksi redoks (oksidasi). Proton hydrogen melewati nafion membrane menuju katode



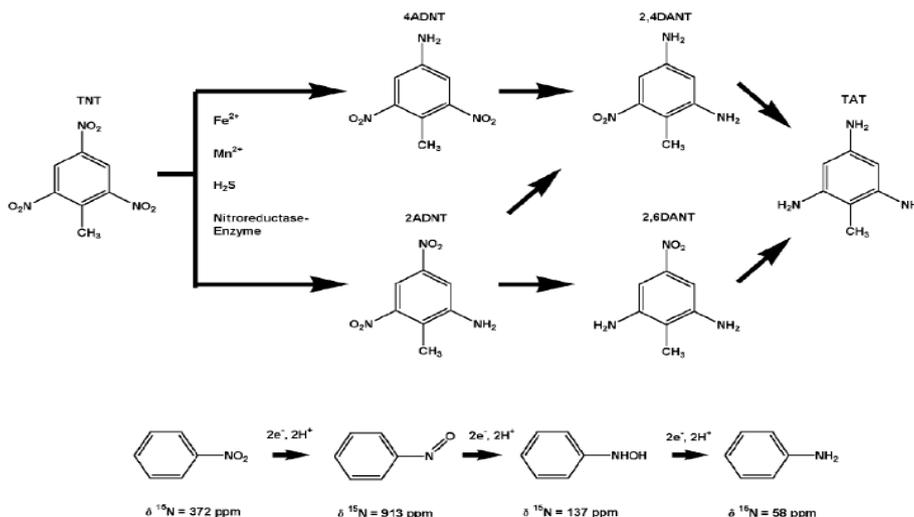
- Pada permukaan katode terjadi setengah reaksi redoks (reduksi)



- Radikal bebas hydrogen berpartisipasi dalam reduksi TNT membentuk TTA



Reduksi TNT menjadi TTA juga dilakukan oleh Hotstetter dkk. Reduksi dilakukan oleh bakteri dan jamur *fungus consortia* melalui aksi *enzyme nitroreductase*. Permukaan Besi (+2) yang berhubungan dengan  $\text{Fe}[\text{OH}]_3$  dianggap sebagai reduktan paling dominan dalam *aquifer* anaerob. Mekanisme reaksi disajikan pada gambar 6 di bawah [Kathorn, 2002].



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi reduksi TNT menjadi TAT

### 3. PEMBAHASAN

TDA yang dibuat Austin bersifat global hanya reduksi DNT Oleh HCl dengan adanya katalis besi. Dia tidak menyebutkan suhu dan tekanan serta komposisi lainnya. Selain itu juga tidak menyebutkan lebih rinci tentang cara kerja yang dilakukan sehingga masih terlalu jauh untuk ditindaklanjuti. Oleh sebab itu cara Austin tidak perlu diadopsi. SHI Qixun dkk meninjau cara kerja pembuatan amina dengan bahan dasar nitroaromatis (nitroarena) dengan membandingkan proses Heterogenous dan homogenous catalytic transfer hydrogenation. Mereka menyimpulkan bahwa heterogenous lebih mudah dikerjakan karena katalis dalam bentuk fasa yang berbeda sehingga mudah dalam pemisahannya. Mereka juga memberikan alternative sumber-sumber hydrogen seperti format, ammonium klorida, dll. Namun bahan-bahan pendukung yang digunakan mahal dan tidak mudah diperoleh di Indonesia. Selain itu mereka tidak menyajikan cara kerja yang lebih rinci secara praktis sehingga mudah ditindaklanjuti. Oleh sebab itu, cara kerja mereka cukup menjadi alternative saja, dan belum akan ditindaklanjuti.

US Patent **3935264** menyajikan pembuatan TDA secara hidrogenasi DNT dengan katalis Raney nickel pada suhu hingga 150C dengan tekanan 100-1000 psig (7-70 atm). Untuk mengantisipasi hasil samping berupa N-alkil TDA dia menambahkan gas berbahaya CO. Katalis yang digunakan Raney nickel tidak mudah dan mahal diperoleh di dalam negeri. Selain itu mereka juga menyampaikan cara kerja yang rinci. Ini menarik untuk ditindaklanjuti dengan tanpa gas CO dan tekanan masih di bawah 20 atm. Jika pada 20 atm dan tanpa gas CO belum terbentuk, maka kemungkinan perlu menggunakan reactor khusus dengan tingkat pengamanan tinggi (bukan reactor batch buatan sendiri). Selain itu patent ini menyajikan cara kerja yang rinci dengan konversi hasil yang jelas.

Organic syntheses menyajikan pembuatan TDA secara reduksi DNT dengan langkah langkah rinci sehingga bisa langsung diadopsi untuk dilakukan. Sangat menarik sekali karena cukup

menggunakan reactor labu leher-3 pada suhu rendah dan tidak memerlukan tekanan. Selain itu konversi hasil TDA yang diperoleh bisa dikatakan tinggi. Cara kerja ini sangat rumit namun masih memungkinkan untuk dilakukan. Bahan-bahan yang diperlukan dalam prosedur ini adalah mudah diperoleh di dalam negeri, namun untuk katalis besi membutuhkan banyak dan mahal. Bahan pendukung lainnya bisa dibilang murah seperti methanol, asam klorida. Cara kerja ini bisa segera diadopsi untuk dilakukan.

*US Patent 4256671* menguraikan pembuatan TDA secara hidrogenasi katalitik terhadap leburan DNT dalam air dan asam klorida. Katalis yang digunakan adalah Pd/C pada tekanan minimal 70 -420 psi (5-30 bar) pada suhu 120C selama 1,5-10 jam. Cara kerja ini bisa ditindaklanjuti, namun katalis Pd/C mahal dan tidak mudah diperoleh. Menariknya patent ini menyajikan cara kerja lebih rinci dan tekanan maksimum 30 bar masih bisa dilakukan dengan reactor sederhana buatan sendiri dari baja stainless. Waktu yang diperlukan relative lama bisa mencapai 10 jam. Suhu proses juga tidak terlalu tinggi. Ini menarik untuk menjadi alternative tindak lanjut. Yang menjadi kendala disini hanya tersedianya katalis Pd/C saja.

Palaniswamy menguraikan cara kerja yang mirip, yaitu pembuatan toluene triamine dari TNT secara elektrolisis. Namun jika diadopsi, maka reactor yang digunakan pun beserta bahan-bahan pendukung masih asing di laboratorium maerial dirgantara lapan. Sehingga memerlukan langkah yang besar bagi pelaksanaan cara kerja ini. Oleh karena itu, cara kerja ini hanya menjadi tambahan wawasan bagi peneliti saja.

Reduksi TNT menjadi TTA (menjadi inspirasi reduksi DNT menjadi TDA) juga dilakukan oleh Hotstetter dalam Kathorn. Dia menggunakan jamur *fungus consortia* melalui aksi *enzyme nitroreductase* dengan reduktan permukaan Fe[OH]<sub>3</sub>. Cara kerja ini juga belum memungkinkan untuk dilakukan mengingat sarana dan prasarana untuk itu tidak tersedia secara memadai. Oleh sebab itu carakerja ini hanya menjadi tambahan wawasan saja bagi peneliti.

#### 4. KESIMPULAN

Dari kajian literature tentang cara-cara pembuatan TDA dari DNT, maka setelah dilakukan kajian berbagai metode, proses, dan kebutuhan bahannya, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa cara yang uraikan dalam jurnal organic syntheses dirasakan lebih mudah untuk ditindaklanjuti. Cara ini meliputi reduksi DNT oleh HCl dalam pelarut methanol, pada suhu didihnya dengan katalis besi bubuk. Bahan-bahan yang diperlukan dalam cara kerja ini lebih mudah diperoleh di dalam negeri serta prosesnya mudah dilakukan tanpa bahaya ledakan dan menggunakan reactor labu leher tiga yang sudah akrab bagi laboratorium kimia. Proses ini juga menghasilkan TDA dengan konversi tinggi.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Wegener, Gerhard et al., *Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry*, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 303–335, Elsevier, Dormagen.
- Nexant Chemsystem, 2008, *Developments in TDI Process Technology (report abstract)*, New York
- International Program in Chemical Safety, 1987, *Diaminotoluene*, WHO Geneva
- SHI Qi-xun et al, *Advances in Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds*, Dalian University of Technology, Dalian, China
- United States Patent 3935264, *Hydrogenation of dinitrotoluene to toluene diamine*
- *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.160 (1943); Vol. 11, p.32 (1931).*
- United States Patent 4256671, *Production of 2,4- and 2,6-diaminotoluenes*
- Palaniswamy, Dinesh Kumar., 2002, *Electrochemical Reduction of 2,4,6-Trinitrotoluene*, University of Cincinnati
- Kathorn dan Kennedy, R., 2002, Environmental Science & Technology 36, , *<sup>15</sup>N NMR Investigation of the Covalent Binding of Reduced TNT Amines to Soil Humic Acid, Model Compounds, and Lignocellulose*, hal 3787-3796

**DAFTAR RIWAYAT HIDUP PENULIS**

**DATA UMUM**

Nama Lengkap : Kendra Hartaya  
Tempat & Tgl. Lahir : Bantul / 5 Mei 1965  
Jenis Kelamin : Laki-Laki  
Instansi Pekerjaan : LAPAN  
NIP. / NIM. : 19650505 199203 1 009  
Pangkat / Gol. Ruang : Pembina – IV/b  
Jabatan Dalam Pekerjaan : Peneliti  
Agama : Islam  
Status Perkawinan : Menikah

**DATA PENDIDIKAN**

STRATA 1 (S.1) : UGM Tahun : 1987  
STRATA 2 (S.2) : UI Tahun : 1997

**ALAMAT**

Alamat Rumah : Komplek Lapan Blok A. N0.10. Rt.07 /04, Sukamulya  
Kec. Rumpin. Kab. Bogor  
Alamat Kantor / Instansi : Jalan Raya Lapan, Cisauk – Rumpin -Bogor  
Telp. : 021 - 75790038