

# SINTESIS KARBONAT ORGANIK UNTUK PEMBUATAN TOLUEN DIKARBAMAT

**Luthfia Hajar Abdillah**

Peneliti Pusat Teknologi Dirgantara Terapan, LAPAN

email : lu\_haab@yahoo.com

## ABSTRACT

TDI (toluene diisocyanate) serves as a hardener in the manufacture of composite propellant. The manufacture of TDI steps are long enough, one of which is the formation of toluene dicarbamate which will be decomposed to form TDI. To make toluene dicarbamate own needs an organic carbonate compound as the reactant. Then, the study of organic carbonates need to be done to choose the suitable one of the process and easy in manufacture and availability of the basic materials. Study results obtained the manufacture of organic carbonates (dimethyl carbonate) with the basic materials of methanol and urea. Reactions were carried out in autoclave reactor equipped with magnetic stirrer and reflux column to separate ammonia. Reaction run at  $T = 180^{\circ}\text{C}$ , with a catalyst of CaO-Carbon alloys.

Keywords: *Dimethyl carbonate, Urea, Methanol*

## ABSTRAK

TDI (*toluen diisocyanat*) berfungsi sebagai bahan pengeras dalam pembuatan propelan komposit. Tahapan pembuatan TDI ini cukup panjang, salah satunya adalah pembentukan toluen dikarbamat yang nantinya akan didekomposisi membentuk TDI. Untuk membuat toluen dikarbamat sendiri membutuhkan senyawa karbonat organik sebagai reaktannya. Maka studi karbonat organik perlu dilakukan untuk memilih proses yang sesuai dan mudah dalam hal pembuatan maupun ketersediaan bahan dasarnya. Dari hasil studi didapatkan pembuatan karbonat organik (dimetil karbonat) dengan bahan dasar metanol dan urea. Reaksi dilakukan dalam reaktor autoklaf yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan kolom refluks untuk memisahkan ammonia dari reaksi. Reaksi berjalan pada  $T = 180^{\circ}\text{C}$ , dengan katalis paduan CaO-Carbon.

Kata kunci: *Dimetil karbonat, Urea, Metanol*

## 1 PENDAHULUAN

Roket bisa digunakan sebagai roket senjata atau roket ilmiah (penelitian). Roket yang dikembangkan di LAPAN selama ini merupakan roket untuk penelitian. Roket yang dikembangkan LAPAN tersebut misalnya roket sonda (untuk kepentingan cuaca), dan roket pendorong satelit (RPS) yang dalam periode lima tahun terakhir ini menjadi program fokus utama LAPAN.

Roket bisa menggunakan bahan bakar (disebut propelan) padat (roket padat) atau cair (roket cair, dengan bahan bakar kerosen). Propelan padat bisa merupakan propelan heterogen

(komposit) atau propelan homogen (*single base*). Propelan *single base* biasanya digunakan untuk roket senjata misalnya FFAR (*Fin Folded Aerial Rocket*). Propelan komposit tersusun atas komponen *fuel* (bahan yang akan dibakar), oksidator (sumber oksigen), aditif berupa bubuk aluminium (sumber energi termal). Dalam propelan *single base*, baik *fuel* atau oksigen sudah terpadu dalam satu senyawa, misalnya *nitroselulos*, *nitrogliserin*, *nitroguanidin*, dan lain-lain.

Dalam propelan komposit, *fuel* yang digunakan adalah polimer organik yaitu HTPB (*hydroxyl terminated*

*polybutadiene*). Selain ini bisa juga digunakan CTPB (*carboxyl terminated polybutadiene*). Oksidator yang digunakan berupa senyawa anorganik *amonium perklorat*  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (AP). Kedua bahan ini dan juga bahan aditif diperoleh dengan cara mengimpor.

Pada dasarnya HTPB adalah prepolimer, suatu polimer dengan berat molekul rendah yang dalam penggunaannya masih perlu ditingkatkan sehingga memiliki berat molekul tinggi dan memiliki kekentalan lebih tinggi. Dengan kekentalan tinggi ini memungkinkan adonan propelan untuk bisa dicetak. Untuk meningkatkan berat molekul ini diperlukan senyawa *hardener* (pengeras), yang di sini digunakan TDI (*toluen diisosianat*).

TDI bisa dibuat dengan proses posgenasi atau non-posgenasi. Proses posgenasi memiliki bahaya karena posgen bersifat racun, sedangkan proses non-posgen memiliki langkah lebih panjang. Tahap-tahap pembuatan TDI non-posgen meliputi pembentukan *dinitrotoluen* (DNT) dari *toluen*, kemudian pembentukan *toluendiamin* (TDA), pembentukan *toluen dikarbamat* (TDC), dan terakhir *toluen diisosianat*.

Pembuatan *toluen dikarbamat* dilakukan dengan mereaksikan antara TDA dengan karbonat organik. Karbonat organik sendiri merupakan bahan sintesis, selain itu juga bisa diperoleh di pasaran meski agak sulit (*indent*). Makalah ini menyajikan hasil studi pustaka tentang pembuatan karbonat organik dari bahan dasar yang mudah diperoleh di dalam negeri. Studi ini untuk melihat kondisi proses dan menjajagi kemungkinan yang paling mudah dan paling murah dalam sintesis karbonat organik. Juga untuk melihat ketersediaan bahan-bahan baku yang memungkinkan.

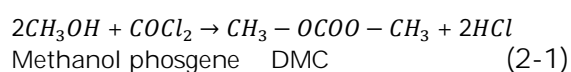
## 2 TINJAUAN PUSTAKA

Untuk membuat TDC dari TDA dibutuhkan reaktan lain berupa karbonat organik. Karbonat organik yang banyak digunakan adalah *dimetil karbonat* (DMC), walaupun ada beberapa yang menggunakan *diphenil karbonat* (DPC) maupun *phenil metil karbonat* (PMC).

### 2.1 Dimetil karbonat (DMC)

*Dimetil karbonat* (DMC) merupakan senyawa organik yang digunakan sebagai bahan intermediet dalam pembuatan poliuretan. Selain itu juga bisa digunakan sebagai pelarut pengganti *klorobenzene*, dan merupakan aditif yang bagus untuk gasolin karena dapat meningkatkan bilangan oktan dari gasolin.

*Dimetil karbonat* (DMC) dapat dibuat dari posgen dan metanol dengan hasil samping berupa HCl, sebagaimana reaksi berikut:

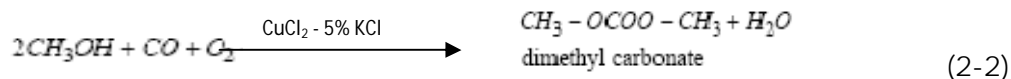


Namun posgen merupakan bahan kimia yang sangat berbahaya dan beracun, maka digunakan alternatif reaksi lain menggantikan posgen (proses non-posgen) dan meminimalisasi pembentukan produk samping.

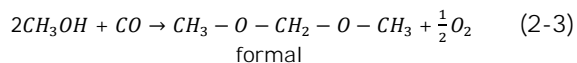
Terdapat beberapa proses non-posgen yang dapat dilakukan antara lain:

#### a. Proses karbonilasi oksidatif

Melalui proses karbonilasi oksidatif pada suhu reaksi tinggi, menggunakan metanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) dengan gas CO dan  $\text{O}_2$  pada fase liquid yang dapat membentuk DMC dengan katalis  $\text{CuCl}_2$  dan 5% KCl sebagai bahan aditifnya, sebagaimana reaksi berikut:



Selain reaksi utama tersebut terjadi pula reaksi samping yang menghasilkan produk samping berupa formal sebagaimana reaksi berikut ini:



Reaktan tersebut dimasukkan dalam reaktor pada suhu 130°C dan tekanan 2000 kPa. Produk reaksi dikeluarkan dari reaktor dan langsung didinginkan sampai mencapai suhu 50 °C. Kemudian dimasukkan dalam *flash* agar gas-gas yang ringan keluar lewat atas.

Hasil reaksi ini akan membentuk menjadi 2 lapisan, lapisan atas merupakan metanol sedangkan lapisan bawah merupakan air dan DMC. Untuk memisahkan kedua lapisan tersebut dilakukan distilasi. Karena DMC membentuk *azeotrop* dengan metanol, maka pemisahan metanol dari DMC dan air tidak dapat menghasilkan metanol yang murni jadi masih terdapat sedikit DMC di dalamnya. (Kricsfalussy et al, 1996).

Proses karbonilasi oksidatif ini juga memiliki beberapa kelemahan, di antaranya:

- Penggunaan gas CO yang lebih mahal untuk menggantikan gas H<sub>2</sub>.
- Memerlukan energi yang besar untuk *merecycle* gas CO yang tidak terkonversi ke dalam reaktor bertekanan tinggi. (Ryu et al, 1983)

## b. Pembuatan dialkil karbonat

Proses pembuatan dialkil karbonat dapat juga dilakukan dengan cara mereaksikan karbonat siklis dengan alkohol menggunakan katalis kompleks logam sianida pada suhu 140° - 180°C selama 4 - 10 jam. Baru kemudian

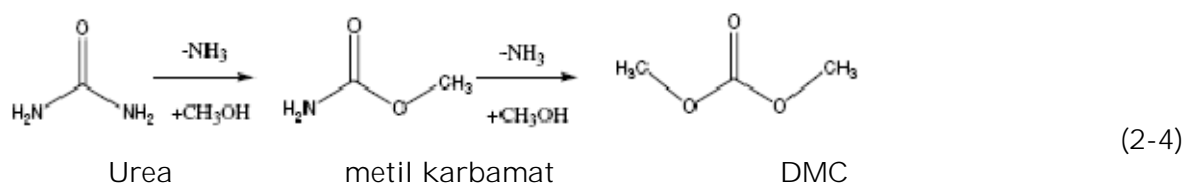
memisahkan katalis dari campuran reaksi. Rasio molar karbonat siklis dengan alkohol yang digunakan adalah 1:8 sampai 1:12. Karbonat siklis yang biasanya digunakan adalah propilen karbonat, kloropilen karbonat, etilen karbonat, stiren karbonat. Sedangkan alkohol bisa berupa metanol, etanol, propanol, butanol, heksanol, oktanol maupun bensol. Katalisnya dapat berupa Fe(CN)<sub>2</sub> atau Zn(CN)<sub>2</sub>. Yield yang diperoleh bisa mencapai 60 - 90% mol yang dianalisa menggunakan kromatografi kolom.

Selain alternatif di atas, DMC juga bisa diproduksi dengan mereaksikan metanol dengan NO + CO + O<sub>2</sub> menggunakan katalis paladium-karbon (Pd/C), tetapi proses ini berpotensi ledakan dan berbahaya karena penggunaan gas NO yang beracun. (Srinivas et al, 2006).

## c. Proses non-posgen

Proses non-posgen lain adalah sintesis DMC dari urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] dan metanol dengan menggunakan katalis solid (seperti : CaO, MgO, paduan ZnO-K<sub>2</sub>O, dan paduan CaO-C). Sintesis ini dapat dibagi menjadi 2 langkah yaitu, pertama pembentukan metil karbamat dan amonia. Langkah kedua, metil karbamat bereaksi lebih lanjut dengan metanol untuk membentuk DMC. Amonia yang dihasilkan dari reaksi dapat *direcycle* kembali untuk menghasilkan urea dengan menggunakan gas CO<sub>2</sub>. (Wang, Wei, Tong, et al).

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Sintesis ini dilakukan pada suhu 180°C dalam reaktor autoklaf yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan kolom refluks untuk memisahkan ammonia dari reaksi. Produk dianalisis menggunakan gas kromatografi setelah pemisahan sentrifugal katalis solid dari liquid. (Wang, Mouhua et al, 2005)

## 2.2 Metil Phenil Karbonat (MPC)

Metil phenil karbonat merupakan senyawa organik yang berbentuk liquid tak berwarna. Biasanya digunakan sebagai bahan intermediet dalam pembuatan senyawa karbamat. Beberapa proses pembuatan MPC, antara lain:

### a. Proses kontinu pembuatan MPC

Proses kontinu pada pembuatan MPC dilakukan dengan cara distilasi reaktif antara DMC dan *phenol* dalam dua kolom distilasi. Kolom distilasi pertama dioperasikan pada tekanan antara 4 dan 8 bar dengan suhu reaksi optimum, yaitu antara 220°C dan 180 °C pada kolom bagian bawah dan antara 140°C dan 180°C pada kolom bagian atas. Dari kolom pertama ini dihasilkan MPC dan DPC pada bagian bawah kolom. Sedangkan pada bagian atas kolom dihasilkan DMC dan metanol yang nantinya akan dialirkan ke dalam kolom distilasi kedua. Hal ini dimaksudkan untuk memisahkan antara DMC dan metanol, sehingga DMC dapat digunakan kembali sebagai *feed* pada kolom distilasi pertama. Kolom distilasi kedua ini beroperasi pada tekanan terukur antara 1 sampai 10 bar pada bagian atas dan suhu 90°C dan 180°C pada bagian atas sampai bawah kolom. Proses ini menggunakan katalis yang larut dalam reaksi dan tidak mudah menguap. Misal, titanium tetraphenat dengan perbandingan terhadap *feed phenol* antara 0,2 dan 2% mol. (Rivetti et al, 1998)

### b. Proses alkil aril karbonat

Proses memproduksi alkil aril karbonat yaitu dengan mereaksikan alkanol dengan diaril karbonat pada suhu tinggi dengan adanya katalis 1,5,7- triaza- bicyclo- [4.4.0] dec - 5- ene atau lebih dikenal *triazabicyclodecene* (TBD). TBD merupakan senyawa organik yang digunakan untuk bahan mediasi berbagai transformasi organik, seperti reaksi transesterifikasi, eterifikasi, reaksi deprotonasi phenol, asam karboksilat.

Alkanol yang digunakan adalah alkanol yang bercabang, yaitu bercabang pada atom karbon yang membawa grup hidroksi bisa berupa alkanol sekunder, namun yang lebih baik adalah alkanol tersier. Alkanol yang baik mengandung 1 sampai 20 atom karbon dalam molekul, namun yang lebih baik adalah 1 sampai 8 atom karbon dalam molekul. Sebagai contoh isopropanol, t-butanol, dapat juga digunakan metanol. Diaryl karbonat dapat berupa formula  $R_1C_6H_4-O-CO-OC_6H_4R_2$  dimana  $R_1$  dan  $R_2$  sama atau berbeda dan dipilih dari substituen sebagai berikut : H, alkil  $C_1$  sampai  $C_4$ , sikloalkil, klorin,  $NO_2$ , dan substituen *inert* yang lain.

MPC dapat dibuat dengan cara mereaksikan diphenil karbonat dengan diklorometan, triazabicyclodecene dan metanol dengan komposisi tertentu. Reaksi berlangsung pada suhu 20°C – 100°C dan lebih baik pada suhu 50°C – 90°C selama 40 menit. Reaktan digabungkan sebelum pemanasan atau setelah suhu reaksi tercapai. Hasil yang lebih tinggi diperoleh ketika katalis ditambahkan ke campuran reaksi pada 70°C – 80°C.

Dengan analisa GC didapatkan bahwa 30% karbonat bereaksi membentuk metil phenil karbonat dengan selektivitas 83%. (Ambler et al, 1992)

### 2.3 Diphenil karbonat (DPC)

Diphenil karbonat merupakan senyawa kimia organik yang berbentuk kristal solid putih, bertindak sebagai bahan intermediet (monomer) dalam kombinasi dengan bisphenol A pada produksi polimer polikarbonat dan sebagai produk dari dekomposisi polikarbonat. Penggunaan lain dari diphenil karbonat adalah sebagai pelarut dan pengencer. Berikut beberapa literatur pembuatan diphenil karbonat:

#### a. Pembuatan diaril karbonat

Pembuatan diaril karbonat dari reaksi alkohol aromatis dengan dialkil karbonat. Gugus aril bisa berupa phenil, benzil, tolyl, dan o-xyllyl. Alkohol aromatis yang paling baik digunakan adalah phenol. Reaksi pada umumnya selalu melibatkan katalis. Ada beberapa macam katalis termasuk senyawa timbal, garam atau kompleks Cu, Ag, Au, kompleks logam alkali, kompleks Zn, kompleks Cd, besi, nikel, Co, dll. Katalis yang baik digunakan adalah dari grup yang mengandung senyawa timbal, titanium, besi yang sebagian senyawanya mengandung halida, alkoxy atau ariloxy.

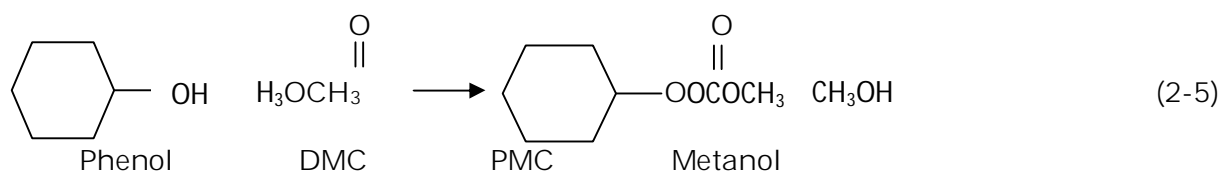
Yang paling baik adalah katalis tetra-alkoxy titanium, dimana grup alkoxy mengandung 2 sampai 6 atom karbon, seperti propoxy, butoxy, pentoxy, dan grup hexoxy.

Banyaknya katalis yang digunakan berdasarkan total berat dialkil karbonat, senyawa hidroksil aromatis, alkil aril karbonat, diaril karbonat dan alkil alkohol antara 0,01 sampai 0,5% berat. Waktu reaksi yang baik adalah antara 0,05 sampai 5 jam. Suhu reaksi biasanya antara 120°C sampai 280°C. Dengan tekanan reaksi yang digunakan adalah antara 1 sampai 50 bar. (Nisbet et al, -)

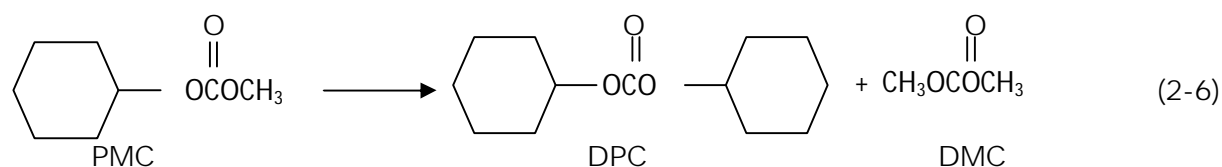
#### b. Metode lain

Metode lain untuk mendapatkan diphenil karbonat (DPC) adalah melalui 2 langkah yaitu reaksi antara phenol dan DMC untuk membentuk phenil metil karbonat (PMC), selanjutnya diikuti dengan *disproporsionasi* PMC menjadi DPC.

Reaksi Pembentukan PMC, dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi pembentukan sebagai berikut.



*Disproporsionasi* PMC menjadi DPC, dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi sebagai berikut.



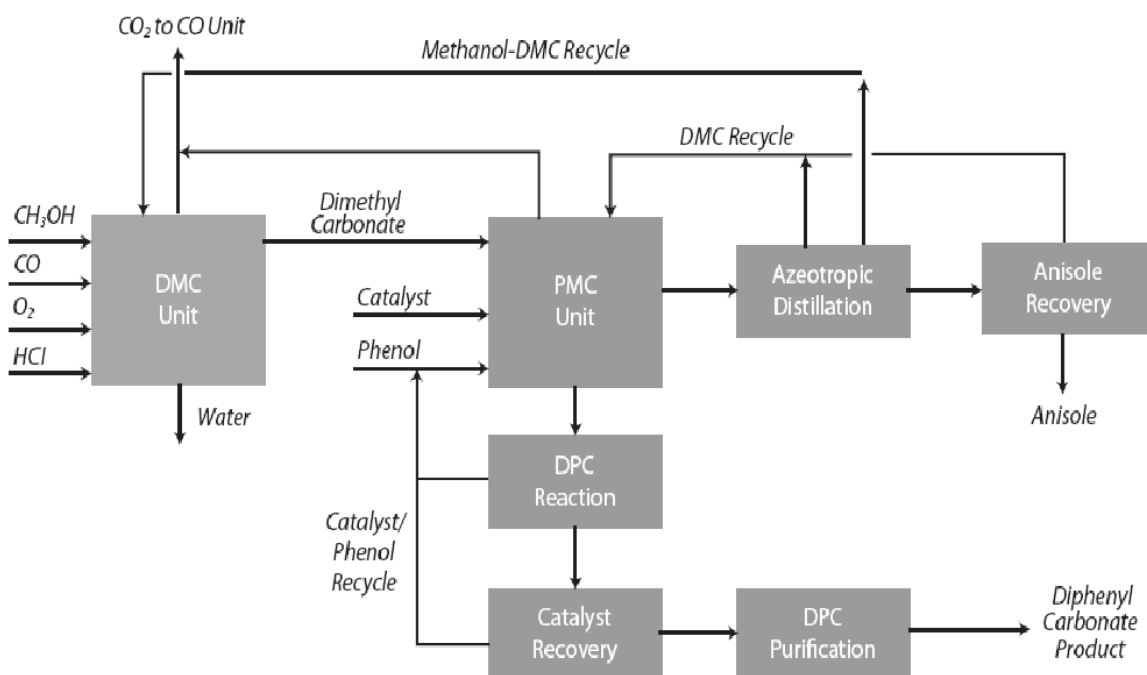
Proses kontinu dari proses *disproporsionasi* tersebut dapat ditunjukkan seperti diagram alir pada Gambar 2-1.

Phenol, DMC dan katalis dimasukkan pada bagian reaksi PMC yang akan menghasilkan sejumlah kecil anisol dan CO<sub>2</sub>. Aliran keluar dari unit PMC yang banyak mengandung metanol, DMC, dan anisol dimasukkan dalam bagian distilasi *azeotrop* dimana *azeotrop* metanol-DMC *direcycle* ke unit DMC, beberapa DMC *direcycle* ke bagian reaksi PMC, dan campuran anisol/DMC dialirkan ke bagian *recovery* anisol. Sedangkan aliran keluar dari unit PMC yang banyak mengandung PMC dan phenol dimasukkan ke dalam bagian reaksi DPC dimana terjadi *disproporsionasi* PMC menjadi DPC dan beberapa produk samping. Phenol yang tak bereaksi

*direcycle* menuju bagian PMC, sedangkan sisanya dialirkan ke area *recovery* katalis dimana katalis yang *terrecovery* dikembalikan ke unit PMC. Selanjutnya DPC dimurnikan dari semua residu/pengotor. (Lummus Technology, 2009)

### 2.4 Properti Fisik dan Kegunaan Karbonat Organik

Keterangan properti fisik dari masing-masing senyawa karbonat organik berikut ini digunakan sebagai dasar informasi guna identifikasi awal produk yang dihasilkan dari reaksi. Identifikasi produk bisa dilihat melalui wujud produk, pengukuran densitas, uji titik leleh, uji titik didih, dan sebagainya.



Gambar 2-1: Diagram alir proses *disproporsionasi*

## a. Properti fisik karbonat organik

Properti	Senyawa		
	DMC	DPC	MPC
Rumus molekul	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Nama lain	Carbonic acid dimethyl ester, methyl carbonate	Phenyl carbonate ,2-Ethylhexyl acetate, Phenol carbonate	Carbonic acid methyl phenyl ester
CAS Number	616 - 38 - 6	102-09-0	13509-27-8
Wujud	Liquid tak berwarna	Kristal putih	Liquid tak berwarna
Berat jenis (g/cm <sup>3</sup> )	1,0694	1,1215	-
Titik leleh (°C)	0,5	78	-
Titik didih (°C)	90 - 91	302	-
Titik nyala (°C)		168	-
Keterangan lain	- tidak larut dalam air - larut dalam alkohol, eter, dan pelarut organik lain	- tidak larut dalam air - Larut dalam aseton, etanol panas, benzene, karbon tetraklorida, eter, asam asetat, dan pelarut organik lain	-

(<http://www.chemyq.com>)

(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

## b. Penggunaan karbonat organik

Senyawa	Penggunaan
DMC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Untuk pembuatan polyurethane.</li> <li>2. Sebagai pengganti MTBE (Metil Tertiary Butyl Ether) untuk bahan aditif pada bahan bakar teroksidasi.</li> <li>3. Sebagai pengganti dimetil sulfat atau metil halida yang korosif sebagai agent metilasi dan metoxy karbonilasi.</li> <li>4. Sebagai pelarut pengganti klorobenzen.</li> <li>5. Sebagai aditif yang bagus untuk gasolin karena kandungan oksigen tinggi (53%) sehingga dapat menaikkan bilangan oktan gasolin.</li> <li>6. Untuk sintesis non-phosgene seperti, polikarbonat, diphenil karbonat, isocyanate.</li> <li>7. Untuk sintesis berbagai macam pestisida carbamate seperti carbaril.</li> <li>8. Sintesis bahan-bahan organik intermediete seperti anisole, benzene DME, aril alkil amine, industri farmasi.</li> </ol>
DPC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Untuk pembuatan plastic polikarbonat dan asam benzoate hidroksi polyester.</li> <li>2. Sebagai solvent, plasticizer, dan chemical intermediet.</li> </ol>
MPC	Sebagai bahan pembuat polikarbonat aromatik melalui polimerisasi diarilkarbonat dengan senyawa aromatik dihidroxy yang nantinya dapat terbentuk aromatik alkohol sebagai produk samping.

(<http://www.chemyq.com>)

### 3 METODOLOGI PEMBUATAN

#### 3.1 Pembuatan DMC, ada 3 cara antara lain:

##### a. Cara I, yang meliputi kegiatan:

- Reaksi terjadi pada substrat karbon teraktivasi yang telah ditambahkan  $\text{CuCl}_2$ .
- Memasukkan katalis  $\text{CuCl}_2$  yang telah ditambahkan KCl 5% ke dalam reaktor.
- Menyiapkan metanol,  $\text{CO}_2$  dan  $\text{O}_2$  dengan rasio 0,9/1,6/1,0.
- Memasukkan bahan-bahan tersebut ke dalam reaktor
- Mengoperasikan reaktor pada suhu  $130^\circ\text{C}$  dan tekanan 2000 kPa.

##### b. Cara II, yang meliputi kegiatan:

- Menyiapkan karbonat siklis dan metanol dengan rasio molar 1:10
- Memasukkan reaktan dan katalis  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  ke dalam reaktor.
- Mengoperasikan reaktor pada suhu antara  $140^\circ\text{C}$  –  $180^\circ\text{C}$ .
- Menjalankan reaksi selama 4 – 10 jam.

##### c. Cara III, yang meliputi kegiatan:

- Merangkai alat percobaan yang terdiri dari reaktor autoklaf dilengkapi pengaduk magnet dan kolom refluís.
- Memasukkan urea dan metanol dengan rasio mol 1 : 4 ke dalam reaktor.
- Memasukkan 2 gram katalis paduan CaO-Carbon.
- Memanaskan larutan hingga  $180^\circ\text{C}$  menggunakan oilbath.
- Menjalankan reaksi selama waktu yang ditentukan.

#### 3.2 Pembuatan MPC, yang meliputi kegiatan

- Memasukkan DPC 5 g ke dalam reaktor.
- Memasukkan diklorometan 3 ml.
- Memasukkan TBD 81 mg.
- Memasukkan metanol 1,14 ml.
- Mengaduk campuran selama 40 menit pada suhu  $20^\circ\text{C}$ .

- Mengeluarkan hasil reaksi dan menganalisa menggunakan GC.

#### 3.3 Pembuatan DPC, yang meliputi kegiatan

- Menyiapkan phenol dan dimetil karbonat.
- Menambahkan katalis tetrapropoxy titanium sebanyak 0,01 – 0,5% berat.
- Memasukkan bahan-bahan ke dalam reaktor.
- Mereaksikan reaktan pada suhu  $120^\circ\text{C}$  –  $280^\circ\text{C}$  dan tekanan 1-50 bar.
- Mengoperasikan reaktor selama 0,05 – 5 jam.

### 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Hasil

Dari ketiga senyawa karbonat organik yang telah dipelajari, diketahui bahwa dimetil karbonat merupakan senyawa yang lebih sederhana dalam hal pembuatannya karena tidak menggunakan reaktan yang merupakan bahan sintesis. Sedangkan metil phenil karbonat dan diphenil karbonat, keduanya menggunakan reaktan yang merupakan bahan sintesis pula, sehingga tahap pembuatannya lebih panjang dan memakan waktu yang lebih lama.

#### 4.2 Pembahasan

Karbonat organik diperlukan sebagai salah satu reaktan dalam pembuatan senyawa karbamat yang nantinya akan didekomposisi menjadi senyawa diisosianat. Karbonat organik ini direaksikan dengan toluenediamin untuk membentuk toluendikarbamat. Ada beberapa karbonat organik yang dipelajari, antara lain dimetil karbonat, diphenil karbonat, dan metil phenil karbonat. Dari ketiga macam senyawa karbonat organik tersebut dipilih salah satu mana yang lebih bagus digunakan dan mudah dibuat.



#### 4.2.1 Dimetil Karbonat

Karbonat organik ini memang yang paling banyak digunakan dalam pembuatan senyawa karbamat. Dari beberapa proses pembuatan dimetil karbonat yang dipelajari terdapat kelebihan dan kekurangan masing-masing.

- a. Proses pertama disebut karbonilasi oksidatif. Proses ini dilakukan pada suhu reaksi tinggi, ada penggunaan gas CO di dalamnya yang telah diketahui bahwa gas ini merupakan gas yang beracun dan berbahaya. Proses ini juga menghasilkan produk samping, sehingga menyebabkan konversi pembentukan produk berkurang. Walaupun reaktan yang digunakan mudah diperoleh seperti metanol, namun metanol yang tak terkonversi ini akan membentuk *azeotrop* dengan produk DMC yang harus dipisahkan dengan distilasi *azeotrop* yang tidak mudah, sehingga produk akhir yang diperoleh tidak murni. Selain itu, proses ini beroperasi pada tekanan tinggi yang relatif berbahaya.
- b. Proses kedua yaitu dengan menggunakan karbonat siklis juga dilakukan pada suhu reaksi tinggi. Walaupun katalis (logam sianida) yang digunakan mudah didapat dan ekonomis, tetapi proses reaksi membutuhkan waktu yang cukup lama.
- c. Proses ketiga disebut proses urea methanolisis, yaitu menggunakan urea dan metanol sebagai reaktannya. Proses ini menghasilkan yield produk cukup tinggi ketika menggunakan katalis paduan CaO-C. Selain mudah diperoleh di pasaran, katalis ini relatif ekonomis dibanding katalis lainnya serta aktivitas katalitiknya tinggi. Walaupun reaksi berlangsung pada suhu relatif tinggi namun tekanan operasi yang digunakan bisa disesuaikan dengan suhu operasi

karena tidak ada penambahan tekanan dari luar.

#### 4.2.2 Metil Phenil Karbonat

Proses pembuatan metil phenil karbonat menggunakan reaktan diphenil karbonat (DPC) dan diklorometan dengan katalis triazabicyclodecene (TBD). Walaupun proses yang dilakukan cukup sederhana, namun salah satu reaktan yang digunakan (DPC) juga merupakan bahan sintesis sehingga tahap pembuatannya akan menjadi lebih panjang. Selain itu katalis yang digunakan sulit didapat dan kurang ekonomis.

#### 4.2.3 Diphenil Karbonat

Pembuatan diphenil karbonat dengan cara mereaksikan antara dimetil karbonat (DMC) dengan phenol. DMC sendiri juga merupakan bahan sintesis. Jika proses ini dilakukan akan memakan waktu yang lebih lama untuk mendapatkan senyawa karbonat organik yang diinginkan. Selain itu katalis tetrapropoxy titanium tergolong kurang ekonomis dan relatif sulit didapat.

Dari ketiga proses pembuatan dimetil karbonat, dipilih proses ketiga yaitu proses *urea methanolisis* yang menggunakan urea dan metanol sebagai reaktannya, serta paduan CaO-Carbon sebagai katalisnya. Dengan pertimbangan sebagai berikut:

- reaktan bukan merupakan bahan sintesis dan mudah diperoleh.
- katalis mudah diperoleh dan relatif ekonomis.
- peralatan yang digunakan cukup sederhana.
- suhu reaksi walaupun relatif tinggi namun tekanan operasi bisa disesuaikan dengan suhu operasi.

## 5 KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan, dan studi literatur yang dipelajari, dapat disimpulkan:

- Karbonat organik yang lebih mudah dibuat adalah dimetil karbonat.
- Proses pembuatannya melalui urea methanolisis menggunakan urea dan metanol sebagai reaktannya.
- Katalis yang digunakan adalah paduan CaO-Carbon.
- Peralatan yang digunakan berupa reaktor autoklaf dilengkapi pengaduk magnet dan kolom refluks.
- Kondisi operasi berlangsung pada suhu 180°C.

#### DAFTAR RUJUKAN

Ambler, Philip William; Steward, Nevin John, 1992. *Production Alkyl Aryl Carbonate*. European Patent 0487208A1.

Kricsfalussy, Zoltan; et al., 1996. *Production of Dimethyl Carbonate*. US Patent 5523452.

Lummus Technology, 2009. *Diphenyl Carbonate*. Chicago Bridge & Iron Company.

Nisbet, Timothy Michael, et al. *Process for the Preparation of Diaryl Carbonate*. Shell Oil Company. Houston, TX US. IPC8

Class:AC08G6404FI. USPC Class: 528370.

Rivetti, Franco, et al. Jan 6. 1998. *Continuous Process for the Preparation of Phenyl Methyl Carbonate*. US Patent 5705673.

Ryu, Ji-Yong; Brownstein, Arthur M. Nov 15. 1983. *Process for the Preparation of Aromatic Carbamates and Isocyanates*. US Patent 4415745.

Srinivas, Dharba; Srivastava, Rajendra; Ratnasamy, Paul. March 30. 2006. *Process for the Preparation of Dialkyl Carbonate*. US Patent 11394136.

Wang, Mouhua, et al. *Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Heterogeneous Catalysts*. Institute of Coal Chemistry: China.

Wang, Mouhua; Wang, Hui; Zhao, Ning; Wei, Wei; Sun, Yuhua. October 25. 2005. *Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Solid Base Catalysts*. Institute of Coal Chemistry : China.

<http://www.chemyq.com>

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>