

# MEMPELAJARI REAKSI DEKOMPOSISI TERMAL BAHAN EKSPLOSIF SEBAGAI DASAR PEMAHAMAN REAKSI TERMOLISIS TOLUEN DIKARBAMAT

Kendra Hartaya

Peneliti Bidang Propelan, Pusat Teknologi Roket, LAPAN

e-mail: kendra19838@yahoo.co.id

## ABSTRACT

The literature study in thermal decomposition of explosive has been done. The study is conducted by observing the reaction result of explosive when heated no other materials. The explosives are threenitrotoluene (TNT), nitroglycerine, etc. All of explosive if decomposed thermally will only result primitive gas material likes  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc. No other result besides that. Purpose of the study is to understand that if toluene dicarbamate is decomposed thermally in other materials media (solvent, catalyst, heat-carrier) will not result primitive compound. From the understanding will be hoped that thermal decomposition of toluene dicarbamate will result the new materials.

Key words: *Thermal decomposition, Explosive, Thermolysis, Toluene dicarbamate*

## ABSTRAK

Dilakukan kajian pustaka dekomposisi termal bahan eksplosif. Kajian ini dengan melihat hasil reaksi bahan ketika dipanaskan tanpa adanya bahan lain. Bahan eksplosif di antaranya adalah TNT nitrogliserin, dan lain lain. Jika dilakukan dekomposisi termal terhadap semua bahan eksplosif akan menghasilkan bahan-bahan sederhana seperti gas  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , dan lain lain. Tidak ada bahan-bahan lain yang dihasilkan sebagai bahan baru selain gas-gas itu. Manfaat studi ini adalah untuk menambah pemahaman bahwa jika dilakukan dekomposisi termal terhadap bahan ketiga toluene dikarbamat (bisa berfungsi sebagai pelarut, pembawa panas), maka tidak akan menghasilkan senyawa sederhana. Dari pemahaman ini bisa dimungkinkan dekomposisi termal toluene dikarbamat akan menghasilkan senyawa baru sesuai dengan yang diharapkan.

Kata kunci: *Dekomposisi termal, Eksplosiv, Termolisis, Toluen dikarbamat*

## 1 PENDAHULUAN

Roket dengan propelan padat komposit menggunakan bahan bakar yang tersusun dengan komponen utama oksidator Ammonium Perklorat (AP), dengan rumus kimia  $NH_4ClO_4$ . Sebagai binder digunakan polimer organik *Hydroxyl Terminated Polybutadiene* (HTPB). HTPB merupakan polimer butadiene dengan ujung gugus hidroksil. Polimer ini memiliki berat molekul menengah sehingga pencampuran dengan oksidator akan memerlukan waktu lama untuk mengeras,

sehingga akan mengalami kesulitan pencetakan propelan yang dihasilkan.

Melihat kenyataan ini, polimer HTPB perlu perpanjangan rantai agar dihasilkan berat molekul tinggi. Dengan demikian pencampuran dengan oksidator akan mudah mengeras dan lebih lanjut akan mudah dilakukan pencetakan terhadap propelan yang dihasilkan. Bahan pemanjang rantai yang digunakan di sini dikenal sebagai hardener, dan toluene diisosianat (TDI).

Toluene diisiosianat dibuat dari bahan dasar toluene dengan reaksi nitrasi menghasilkan dinitrotoluen (DNT). Hidrogenasi atau reduksi DNT menghasilkan TDA (toluene diamine). Reaksi TDA dengan dimetil karbonat (DMC) menghasilkan toluene dikarbamat (TDC). Akhirnya termolisis TDC akan menghasilkan TDI. Istilah lain termolisis adalah dekomposisi termal, degradasi termal, atau pirolisis. Makna umum dari istilah ini adalah peruraian suatu bahan kimia adanya aplikasi panas.

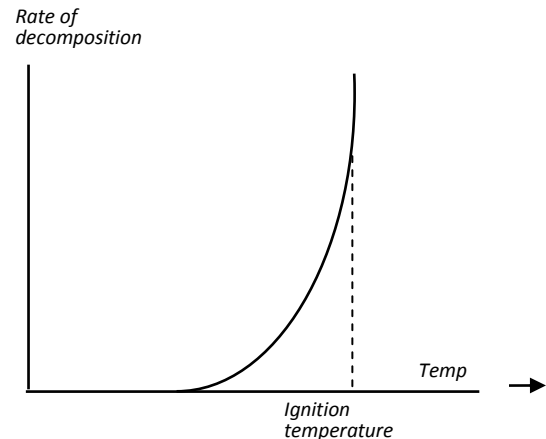
Tulisan ini meninjau peruraian berbagai jenis bahan eksplosif adanya aplikasi panas. Tujuan penelitian ini adalah untuk melihat apakah ada peruraian bahan oleh panas yang menghasilkan bahan baru yang bisa dimanfaatkan atau produk sederhana. Manfaat dari penelitian ini adalah untuk meyakinkan bahwa dalam menghasilkan bahan baru, diperlukan bahan lain saat panas dikenakan terhadap bahan yang akan didekomposisi. Dengan demikian hasilnya merupakan bahan yang diharapkan, bukan senyawa sederhana. Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberi pemahaman bahwa dekomposisi termal suatu bahan dengan adanya bahan ketiga bisa diharapkan akan menghasilkan bahan baru yang bisa digunakan. Termasuk dalam pemahaman ini bahwa jika dilakukan dekomposisi termal toluene dikarbamat tidak akan menghasilkan senyawa sederhana seperti gas  $N_2$ ,  $CO_2$  dan lain-lain.

## 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Reaksi Dekomposisi

Semua bahan eksplosif menjalani dekomposisi termal pada suhu jauh di bawah suhu terjadinya ledakan. Selama dekomposisi termal, dihasilkan panas sangat besar (eksotermis). Sebagian panas ini hilang ke lingkungan dan panas ( $Q$ ) yang tersisa akan menaikkan suhu untuk ledakan berikutnya. Jika

laju panas ( $H$ ) yang ditimbulkan jauh lebih besar daripada panas yang hilang ( $F$ ), maka dekomposisi spontan akan terjadi (penyalaan). Kenaikan laju dekomposisi terhadap waktu dapat dilihat pada Gambar 2-1. Dekomposisi eksplosif umumnya mengikuti kurva ini dengan laju meningkat perlahan pada suhu di bawah  $100^\circ C$ , lalu meningkat sangat tajam mendekati suhu nyala. Makin tinggi  $H$  makin *sensitive* eksplosif.



Gambar 2-1: Kenaikan laju dekomposisi fungsi suhu

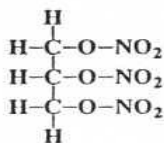
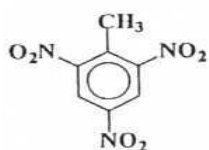
Eksplosif yang memiliki suhu nyala tinggi (seperti TATB, HMX, HNS, TNT), memiliki stabilitas termal yang tinggi. Sedangkan yang memiliki suhu nyala rendah memiliki stabilitas termal rendah.

Ketika reaksi ledakan terjadi maka molekul akan terurai menghasilkan atom-atom penyusunnya. Kemudian diikuti secara cepat oleh penataan ulang atom-atom menjadi sederetan molekul kecil stabil. Molekul-molekul tersebut adalah  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H$ ,  $C$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SO_2$ , dan lain lain. Pada dasarnya produk ini tergantung pada ketersediaan oksigen yang terkandung dalam bahan eksplosif tersebut.

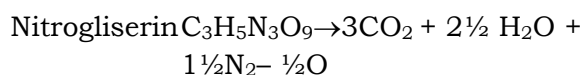
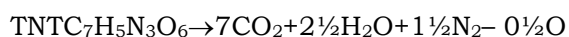
### 2.2 Keseimbangan Oksigen

Didefinisikan sebagai banyaknya oksigen (%berat), yang dibebaskan sebagai hasil perubahan sempurna bahan eksplosiv menghasilkan air, karbon-

dioksida,  $\text{SO}_2$ , aluminium oksida, dan lain lain. Suatu zat eksplosif dikatakan memiliki keseimbangan oksigen (*oxygen balance*) positif jika terdapat oksigen sisa setelah berlangsung oksidasi sempurna eksplosif tersebut. Sebaliknya jika oksidasi tidak bisa sempurna berarti eksplosif memiliki *oxygen balance* negative. TNT memiliki *oxygen balance* negative, sedangkan nitrogliserin memiliki *oxygen balance* positif. Pada saat terdekomposisi, nitrogliserin akan menghasilkan sisa oksigen sedangkan TNT akan menunjukkan kekurangan oksigen.



Reaksi dekomposisi nitrogliserin dan TNT adalah sebagai berikut:

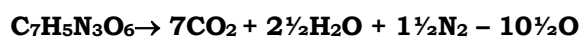


### 2.3 Prediksi Reaksi Dekomposisi dan Perhitungan Keseimbangan Oksigen

Jika oksigen dalam bahan tersedia secara cukup, maka reaksi dekomposisi akan berjalan secara sempurna. Reaksi dekomposisi sempurna menghasilkan gas-gas senyawa sederhana seperti air, nitrogen, karbondioksida, dan lain lain. Misalnya reaksi TNT diasumsikan menghasilkan senyawa tersebut.



Dengan menyeimbangkan banyaknya unsur sebelah kiri dan kanan



Reaksi dekomposisi bisa diprediksi menggunakan Aturan *Kistiakowsky-Wilson* sebagai berikut:

- Atom C diubah menjadi CO.
- Oksigen berikutnya akan digunakan untuk mengoksidasi H menjadi  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Oksigen sisa akan digunakan oksidasi CO menjadi  $\text{CO}_2$ .
- Semua N diubah menjadi  $\text{N}_2$ .

Kelemahan aturan ini tidak bisa digunakan untuk meramalkan hasil dekomposisi bahan eksplosif yang memiliki keseimbangan oksigen negatif yang lebih besar dari 40. Oleh karena itu aturan ini dimodifikasi (*modified Kistiakowsky-Wilson*).

- Atom H diubah menjadi  $\text{H}_2\text{O}$
- Oksigen berikutnya digunakan untuk mengubah C menjadi CO
- Oksigen yang tersisa digunakan untuk mengoksidasi CO menjadi  $\text{CO}_2$ .
- Semua N diubah menjadi  $\text{N}_2$ .

Aturan *Springall Robert*. Aturan ini menyempurnakan aturan *Kistiakowsky-Wilson* dengan menambah dua butir aturan.

- Atom C diubah menjadi CO
- Oksigen berikutnya akan digunakan untuk mengoksidasi H menjadi  $\text{H}_2\text{O}$
- Oksigen sisa akan digunakan oksidasi CO menjadi  $\text{CO}_2$
- Semua N diubah menjadi  $\text{N}_2$
- Sepertiga dari CO yang terbentuk diubah menjadi C dan  $\text{CO}_2$
- Seper enam dari banyaknya CO awal diubah menjadi C dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 3 DATA DAN METODE

### 3.1 Data

Tabel 3-1 berikut ini menyajikan reaksi dekomposisi beberapa senyawa eksplosif berdasar keseimbangan oksigennya. Reaksi ini disusun berdasarkan aturan yang ada sesuai dengan keseimbangan oksigen. Aturan tersebut bisa saja dibuat untuk menjelaskan beberapa fakta hasil eksperimen yang ada. Reaksi dekomposisi bisa menghasilkan kekurangan oksigen (-O) atau kelebihan oksigen (+O) atau tidak sama sekali (reaksi sempurna). Tabel 3-2 menyajikan nilai keseimbangan oksigen dari senyawa tersebut.

Tabel 3-1: REAKSI DEKOMPOSISI SENYAWA EKSPLOSIF

Senyawa Eksplosif	Reaksi dekomposisi
Ammonium nitrat	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 - \text{O}$
Nitrogliserin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{N}_2 - \frac{1}{2}\text{O}$
EGDN	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
PETN	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12} \rightarrow 5\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 - 2\text{O}$
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 - 3\text{O}$
HMX	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2 - 4\text{O}$
Nitroguanidin	$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 - 2\text{O}$
Asam pikrat	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{N}_2 - 6\frac{1}{2}\text{O}$
Tetryl	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8 \rightarrow 7\text{CO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 2\frac{1}{2}\text{N}_2 - 8\frac{1}{2}\text{O}$
TATB	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 - 9\text{O}$
HNS	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12} \rightarrow 14\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 - 19\text{O}$
TNT	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow 7\text{CO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{N}_2 - 10\frac{1}{2}\text{O}$

Tabel 3-2: NILAI KESEIMBANGAN OKSIGEN

Senyawa Eksplosif	Rumus kimia	Keseimbangan Oksigen %b
Amonium Nitrat	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	+19,99
Nitrogliserin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	+3,50
EGDN	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$	0,00
PETN	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	-10,13
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	-21,60
HMX	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	-21,62
Nitroguanidin	$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$	-30,70
Asam pikrat	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	-45,50
Tetryl	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$	-47,39
TATB	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	-55,80
HNS	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$	-67,60
TNT	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	-74,00

### 3.2 Metode

Metode yang digunakan untuk penelitian ini adalah kajian terhadap hasil reaksi dekomposisi satu jenis bahan kimia oleh panas tanpa ada bahan tambahan lainnya. Kajian mengarah untuk menjawab apakah hasil reaksi dekomposisi termal merupakan senyawa sederhana atau senyawa lain. Senyawa sederhana sebagai hasil reaksi dekomposisi tidak beda dengan hasil reaksi pembakaran. Senyawa sederhana tersebut meliputi CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, C, dan lain lain. Senyawa sederhana tersebut tidak lain adalah hasil oksidasi dari unsur-unsur. Adanya bahan lain diharapkan reaksi dekomposisi akan menghasilkan senyawa baru yang merupakan hasil reaksi lain misalnya reaksi tata ulang (*rearrangement*) yang mekanismenya tidak sederhana dan

sangat dipengaruhi faktor lain seperti besarnya suhu dan tekanan. Selain itu apakah ada metode peramalan hasil reaksi dekomposisi termal terhadap satu jenis bahan eksplosif. Dari metode peramalan hasil reaksi ini diyakini bahwa memang hasil reaksi dekomposisi termal terhadap satu jenis bahan saja dipastikan hasilnya adalah senyawa-senyawa sederhana dan bukan senyawa yang diharapkan. Dari uraian metode peramalan ini meyakinkan bahwa jika TDC dipanaskan pada suhu tinggi dengan adanya senyawa pembawa panas dan pelarut, tidak akan menghasilkan senyawa sederhana, namun akan menghasilkan senyawa yang diharapkan. Walaupun senyawa yang diharapkan tidak terbentuk, pembahasan akan melihat sisi lain seperti adanya reaksi *reversible*, atau kerusakan produk, reaksi dimerisasi, dan lain-lain.

#### 4 PEMBAHASAN

Dengan menyimak prediksi reaksi dekomposisi dari berbagai aturan di atas bisa dikatakan bahwa semua bahan jika terdekomposisi akan menghasilkan senyawa-senyawa sederhana, yaitu H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C, dan lain-lain. Hasil reaksi dengan melihat keseimbangan oksigen yang ada pada suatu senyawa dan dengan mempertimbangkan aturan reaksi dekomposisi maka dapat diprediksi hasil reaksi dekomposisi. Yang penting dari pemahaman ini bahwa dekomposisi bahan tidak menghasilkan senyawa baru. Jadi jika diinginkan untuk menghasilkan senyawa baru (yang diharapkan) dari reaksi dekomposisi harus memasukkan senyawa ketiga. Senyawa ketiga ini bisa merupakan pelarut atau pembawa panas. Diharapkan dari tambahan senyawa ketiga ini ada reaksi tata ulang (*rearrangement*) sehingga mencegah pembentukan senyawa sederhana.

Dengan mengamati bahwa hasil dekomposisi termal suatu bahan oleh panas hanya berupa senyawa sederhana, maka bisa diharapkan bahwa adanya senyawa ketiga (mungkin katalis, pelarut, atau pembawa panas) bisa diharapkan akan menghasilkan bukan senyawa sederhana. Aplikasi panas terhadap suatu bahan kimia dengan adanya bahan ketiga

bisa berubah menjadi reaksi tata ulang (*rearrangement*). Adanya reaksi tata ulang ini yang menjadi harapan akan adanya senyawa yang diharapkan. Pembuatan toluene diisosiyanat secara *green chemistry* pada umumnya secara termolisis (peruraian oleh panas) dengan adanya bahan ketiga. Berikut ini disajikan beberapa reaksi termolisis yang dilakukan oleh para peneliti.

Dekomposisi termal toluene dikarbamat dengan penambahan 1,2-Dichlorobenzene (97.8 g) dan pemanasan pada T=180 °C akan menghasilkan TDI dengan konversi 83% [Plotkin, *US Patent 2008*]. Dekomposisi termal 2,4-TDC pada suhu 250-270°C dengan tekanan 2,7 kPa dengan katalis Uranil Zinc Asetat dan pembawa panas dinocetyl sebacate (DOS), pelarut campuran THF dan Nitrobenzene selama 2 jam akan menghasilkan TDI. Katalis lainnya yang dapat digunakan adalah Aluminium powder, Zinc powder, Zinc asetat, CuCl, Zinc nitrat, Dibutyltin dilaurat. Pembawa panas yang lain juga bisa digunakan yaitu Parafin cair [Wang, 2001].

Jika DOS digunakan sebagai pembawa panas, maka pelarutnya adalah campuran THF dan senyawa pada Tabel 4-1. Jika Pembawa panas Parafin Cair maka pelarutnya adalah campuran THF dan senyawa pada Tabel 4-2.

Tabel 4-1: PELARUT DEKOMPOSISI TERMAL DENGAN PEMBAWA PANAS DOS

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	N,N-dimethyl aniline	193	2.0	2.0	18.0
7	o-Xylene	144	1.8	1.8	24.4
8	Nitrobenzene	210.9	8.7	1.8	25.8

Tabel 4-2: PELARUT DEKOMPOSISI TERMAL DENGAN PEMBAWA PANAS PARAFIN CAIR

No	Solvents B (higher bp)	Normal bp (°C)	Time (h)	TDI yield (%)
1	Toluene	128	2.0	28.8
2	N,N-dimethyl aniline	193	2.2	40.1
3	1-Methyl naphthalene	244.6	2.0	66.8
4	o-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

TDC juga bisa menghasilkan TDI melalui refluks dengan  $\text{BCl}_3$  dan  $\text{Et}_3\text{N}$  selama 30 menit dalam pelarut benzene dengan konversi 70-79%. Jika pelarut toluen bisa diperoleh TDI 65%, jika pelarut heksan diperoleh TDI 41%. Pelarut yang mengandung klor (*chlorinated*) tidak cocok digunakan.  $\text{BBr}_3$  lebih baik daripada  $\text{BCl}_3$  [Butler dan Alper, 1998].

## 5 KESIMPULAN

Dari kajian pustaka dan uraian pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

- Semua peruraian bahan oleh adanya panas tanpa adanya bahan lain akan menghasilkan senyawa (gas) sederhana, seperti  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- Tidak ada peruraian bahan oleh panas yang menghasilkan bahan baru yang diharapkan.
- Bisa dimungkinkan peruraian bahan oleh panas akan menghasilkan bahan

yang diharapkan jika ada bahan lain yang bisa berfungsi sebagai pelarut, pembawa panas atau katalis.

## DAFTAR RUJUKAN

- Jacqueline Akhavan, *The chemistry of Explosives*, The Royal Society of Chemistry.
- Plotkin, Jeffrey S., September 2008. U.S. Patent 7,423,171, Sept 9, 2008.
- 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.
- Butler, D.C.D and Alper, H., 1998. *Synthesis of isocyanates from carbamate esters employing boron trichloride*, Department of Chemistry, University of Ottawa, Kanada.