

PROSES PEMBENTUKAN TOLUENDIKARBAMAT SEBAGAI INTERMEDIET DALAM SINTESIS TOLUENDIISOSIANAT

Luthfia Hajar Abdillah

Peneliti Bidang Propelan, Pusat Teknologi Roket, LAPAN

e-mail:lu_haab@yahoo.com

ABSTRACT

Toluenedicarbamate (TDC) is an intermediate substance that formed in producing toluenediisocyanate (TDI). TDC is formed by the reaction between toluenediamine (TDA) and dimethyl carbonate (DMC) with $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ as the catalyst for 7 hours using batch reactor that equipped by thermocouple, pressure gauge and magnetic stirrer. By knowing the formation of TDC, the process condition that have done can be applied. Identification of TDC forming can be seen in the chemical structure differences between TDI, DMC and TDA. Based on this differences can be determine typical group of TDC by peaks that appear in FTIR analysis result. There is a secondary amine group (-NH-) in TDC that in the range $3300-3400\text{ cm}^{-1}$. The result of this research show that TDC have been formed at temperature 186°C to 190°C with yield at range 16,09% to 23,22%.

Keywords: *Toluenedicarbamate, Secondary amine group, FTIR*

ABSTRAK

Toluendikarbamat (TDC) merupakan zat intermediet yang terbentuk dalam pembuatan toluendiisosianat (TDI). TDC dibentuk melalui reaksi antara toluendiamin (TDA) dan dimetil karbonat (DMC) dengan bantuan katalis $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ selama 7 jam menggunakan reaktor batch yang dilengkapi dengan termokopel, pengukur tekanan, dan pengaduk magnet. Dengan mengetahui terbentuknya TDC, maka kondisi proses yang dilakukan dapat diterapkan. Identifikasi terbentuknya TDC bisa dilihat dengan perbedaan struktur kimia antara TDI, DMC, dan TDA. Atas dasar ini bisa ditentukan gugus yang khas pada TDC dengan melihat peak-peak pada hasil analisa FTIR. Pada TDC terdapat gugus amina sekunder (-NH-) yang puncaknya berada pada kisaran $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa TDC telah terbentuk pada suhu 186°C hingga 190°C dengan rendemen TDC berkisar antara 16,09 % hingga 23,22 %.

Kata kunci: *Toluendikarbamat, Gugus amina sekunder, FTIR*

1 PENDAHULUAN

Bahan bakar roket atau propelan bisa berupa bahan cair maupun bahan padat. Propelan padat terdiri dari propelan komposit dan propelan *double base*. Propelan komposit yang dikembangkan LAPAN dibuat dari *Ammonium Perchlorat* (AP) sebagai oksidatornya, *Hidroxy Terminated PolyButadiene* (HTPB) sebagai *binder*, dan TDI sebagai *hardener* (bahan pengeras) serta bubuk *aluminium* (Al) sebagai bahan aditifnya. Sedangkan propelan *double base* dibuat

dari nitrogliserin dan nitroselulosa yang pada keduanya sudah terdapat kandungan oksidator maupun *fuel*nya. Selain itu digunakan pula dibutil pthalat dan dipenil amin sebagai bahan aditifnya.

Dalam pembuatan propelan komposit, TDI berfungsi sebagai *hardener* yaitu bertujuan untuk memperpanjang rantai polimer HTPB sehingga diperoleh berat molekul yang lebih tinggi. Dengan demikian dapat menjadi adonan yang lebih kental ketika dicampur dengan bahan lain.

Dalam makalah ini disajikan hasil pembuatan TDC dengan mereaksikan TDA dan DMC pada suhu di bawah 200°C dengan katalis zinc asetat. Analisa untuk mengetahui terbentuknya TDC menggunakan FTIR. Manfaat TDC adalah sebagai bahan intermediet dalam proses pembuatan TDI.

2 TINJAUAN PUSTAKA

Proses pembuatan TDI berawal dari *toluene* untuk membentuk *dinitrotoluene* (DNT), yang selanjutnya diproses menjadi TDA dengan cara hidrogenasi. Pada umumnya TDA ini direaksikan dengan *phosgene* (COCl_2) untuk membentuk TDI. COCl_2 ini sangat berbahaya karena merupakan bahan yang sangat beracun dan korosif, sehingga membutuhkan penanganan yang lebih khusus dalam prosesnya. (Wegener, et al. 2001).

Pengembangan proses yang lebih aman telah dilaporkan oleh Wang yaitu sintesis TDI dari TDA menggunakan DMC sebagai pengganti COCl_2 . Proses ini terdiri dari dua tahap, pertama mereaksikan TDA dengan DMC hingga membentuk TDC dan yang kedua adalah termolisis TDC hingga terbentuk TDI, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 2-1. (Wang, et al. 2001).

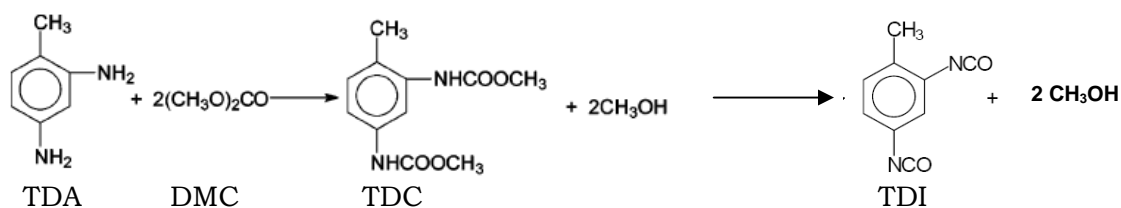
Tahap pertama (reaksi pembentukan TDC) dilakukan pada suhu 250°C dengan katalis $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ yang dikombinasikan dengan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Rendemen TDC yang diperoleh sebesar 53,5%. Rasio molar yang optimal antara TDA dengan DMC adalah 1 : 30. (Wang, et al. 2001).

Tahap kedua (reaksi pembentukan TDI) dilakukan pada suhu 250 –

270°C dan di bawah tekanan 2,7 kPa dengan katalis uranyl zinc asetat, Al, atau Zn. Juga ditambahkan *heat carrier* dan campuran pelarut. *Heat carrier* yang digunakan bisa berupa *DiOctyl Sebacate* (DOS) maupun parafin cair, sedangkan campuran pelarutnya bisa berupa *Tetra Hydro Furan* (THF) dengan nitrobenzene atau toluene. Rendemen TDI yang diperoleh sebesar 92,6%. (Wang, et al. 2001).

TDC merupakan senyawa karbamat memiliki struktur inti $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$. Menurut Yoshida, beberapa metode pembuatan senyawa karbamat antara lain mereaksikan isosianat dengan alkohol (metode 1), mereaksikan kloroformat ester dengan amina dalam kondisi basa (metode 2), mereaksikan posgen dengan alkohol dan amina (metode 3), mereaksikan urea dengan alkohol (metode 4), mereaksikan dimetil karbonat dengan formamida (metode 5), mereaksikan dialkil karbonat dengan amina (metode 6). (Yoshida, et al. 2006).

Metode pertama memiliki kekurangan karena menggunakan isosianat yang bersifat iritasi sebagai bahannya yang memerlukan penanganan secara hati-hati. Metode kedua memerlukan basa dengan jumlah mol lebih besar atau sama dengan equimolarnya. Metode ketiga melibatkan penggunaan posgen yang sangat beracun dan korosif. Metode keempat dan kelima harus dilakukan pada suhu dan tekanan yang tinggi, sehingga metode keenam yang paling banyak digunakan karena relatif aman dan tidak melibatkan senyawa beracun maupun korosif. (Yoshida, et al. 2006).



Gambar 2-1: Skema proses pembentukan TDI dari TDA

Baba juga menyebutkan bahwa penggunaan *phosgene* sebaiknya dihindari karena berdasarkan stoikiometrinya menghasilkan sejumlah HCl sebagai produk sampingnya. HCl ini juga merupakan senyawa yang cukup berbahaya karena dapat menyebabkan korosi yang serius. (Baba, et al. 2002).

Kesulitan analisis TDC terjadi karena zat ini merupakan zat intermediet yang tidak tersedia di pasaran, sehingga zat standar untuk kepentingan analisis kuantitatif tidak dapat terpenuhi. Oleh karena itu, analisis senyawa-senyawa hasil proses dilakukan menggunakan

analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) yaitu dengan mengetahui gugus dari senyawa yang dimaksud. Gugus-gugus pada senyawa TDC memiliki perbedaan dengan TDA dan DMC yang dapat dijadikan acuan sebagai tolok ukur awal identifikasi terbentuknya TDC. Pada senyawa karbamat terdapat gugus amina sekunder (-NH-) yang puncaknya akan terbaca pada kisaran 3300-3400 cm^{-1} . Salah satu tabel frekuensi absorpsi yang dapat dijadikan bahan rujukan pembacaan puncak-puncak hasil analisis FTIR ditampilkan dalam Tabel 2-1.

Tabel 2-1: TIPE FREKUENSI ABSORPSI INFRAMERAH BEBERAPA GUGUS FUNGSI

Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm^{-1})	Intsty.	Assignment	Range (cm^{-1})	Intsty.	Assignment
Alkanes	2850-3000	Str	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350-1470	Med	CH ₂ & CH ₃ deformation
				1370-1390	Med	CH ₃ deformation
				720-725	wk	CH ₂ rocking
Alkenes	3020-3100	Med	=CH-H & =CH ₂ (usually sharp)	880-995	str	=C-H & =CH ₂
	1630-1680	Var	C=C (symmetry reduces intensity)	780-850	Med	(out-of-plane bending)
	1900-2000	Str	C=C asymmetric stretch	675-730	Med	cis- RCH=CHR
Alkynes	3300	Str	C-H usually sharp	600-700	Str	C-H deformation
	2100-2250	Var	C≡C (symmetry reduces intensity)			
Arenes	3030	Var	C-H (maybe several bands)	690-900	Str- med	C-H bending & ring puckering
	1600 & 1500	Med- wk	C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)			
Alcohols & Phenols	3580-3650	Var	O-H (free), usually sharp	1330-1430	med	O-H bending (in-plane)
	3200-3550	Str	O-H (H-bonded) usually broad	650-770	Var- wk	O-H bend (out-of-plane)
	970-1250	Str	C-O			
Amines	3400-3500 (diln. soln)	Wk	N-H (1°-amines), 2 bands	1550-1650	Med- str	NH ₂ scissoring (1°-amines)
	3300-3400 (diln. soln)	wk	N-H (2°-amines)	660-900	Var	NH ₂ & N-H wagging (shifts on H- bonding)
	1000-1250	med	C-N			

Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm ⁻¹)	Intsty.	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intsty.	Assignment
Aldehydes & Ketones	2690-2840 (2 bands)	Med	C-H (aldehydes C-H)			
	1720-1740	Str	C=O (saturated aldehyde)	1350-1360	Str	α-CH ₃ bending
	1710-1720	str	C=O (saturated ketone)	1400-1450	str	α-CH ₂ bending
				1100	Med	C-C-C bending
	1690	str	Aryl ketone			
	1675	Str	α,β-unsaturation			
	1745	Str	Cyclopentanone			
	1780	str	cyclobutanone			
Carboxylic Acids & Derivatives	2500-3300 (acids) overlap	str	O-H (very broad)	1395-1440	Med	C-O-H bending
	C-H					
	1705-1720 (acids)	Str	C=O (H-bonded)			
	1210-1320 (acids)	Med-str	O-C (Sometimes 2-peaks)			
	1785-1815 (acyl halides)	str	C=O			
	1750 & 1820 (anhydrides)	str	C=O (2-bands)			
	1040-1100	Str	O-C			
	1735-1750 (esters)	str	C=O			
1000-1300	Str	O-C (2-bands)	1590-1650	Med	N-H (1 ^o -amide) II band	
	1630-1695 (amides)	Str	C=O (amide I band)	1500-1560	Med	N-H (2 ^o -amide) II band
Nitriles	2240-2260	Med	C=N (sharp)			
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides, Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S, -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			

Sumber:

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir1>

3 METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di LAPAN bidang propelan, Rumpin Kabupaten Bogor. Proses dilakukan secara *batch* dengan menggunakan reaktor yang

dilengkapi dengan pengaduk magnetik, termokopel dan pengukur tekanan. Langkah-langkah yang diambil dalam penelitian adalah sebagai berikut; pertama, TDA ditimbang 1,25 g dan DMC diukur sebanyak 26 ml sehingga

perbandingan molnya 1 : 30. Selanjutnya katalis $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ditambahkan sebanyak 0,25 g sehingga memiliki rasio massa 0,2 terhadap TDA. Selanjutnya bahan-bahan tersebut dimasukkan ke dalam reaktor dan ditutup dengan rapat sehingga dipastikan tidak terdapat kebocoran. Kemudian reaktor dimasukkan ke dalam media pemanas yang berupa *oilbath*. Selanjutnya *plate* pemanas diatur pada suhu $270^\circ C$ dengan maksud agar suhu di dalam reaktor bisa mencapai $250^\circ C$. Reaksi dijalankan selama 7 jam dan hasil pembacaan suhu dan tekanan pada akhir proses dicatat. Selanjutnya reaktor didiamkan hingga mencapai suhu kamar. Hasil reaksi diambil dari dalam reaktor dan disaring sebanyak dua kali menggunakan kertas saring. Penyaringan pertama bertujuan untuk memisahkan katalisnya. Filtrat yang diperoleh dari penyaringan pertama ini disaring kembali. Hasilnya berupa filtrat dan residu yang merupakan padatan TDC. Kedua hasil ini dianalisa menggunakan FTIR sehingga dapat diketahui ada atau tidaknya puncak-puncak dari gugus amina sekunder (-NH-). Rangkaian reaktor dan peralatan yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 3-1.



Gambar 3-1: Rangkaian reaktor dan peralatan proses

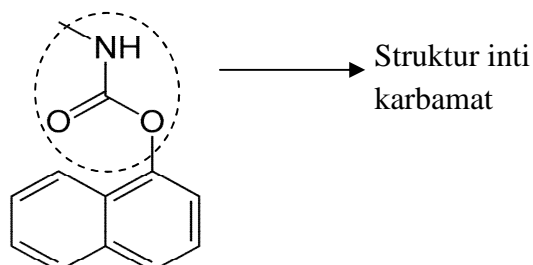
Rangkaian reaktor dan peralatan tersebut diletakkan di dalam ruang yang cukup aman, yang kami sebut sebagai *bunker* reaktor yaitu ruang semacam kurungan terbuat dari besi yang di dinding bagian dalam dilapisi matras busa dengan maksud agar ketika terjadi lonjakan tekanan mendadak terdapat penghalang bagi komponen reaktor yang kemungkinan bisa terlepas agar tidak mencelakai orang yang berada di sekitar lokasi. *Bunker* reaktor yang dimaksud ditampilkan dalam Gambar 3-2.



Gambar 3-2: *Bunker* reaktor proses TDC

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

TDC merupakan senyawa intermediet dari pembentukan TDI yang menggunakan TDA dan DMC sebagai reaktannya. TDC termasuk dalam senyawa karbamat yang memiliki struktur inti -NH-(CO)O- sebagaimana Gambar 4-1.



Gambar 4-1: Struktur kimia senyawa karbamat

Senyawa TDC tidak tersedia di pasaran, hal ini menimbulkan kesulitan dalam analisis kuantitatif seperti GCMS yang membutuhkan zat standar sebagai pembandingnya. Oleh karena itu digunakan analisis dengan cara yang lebih sederhana untuk menentukan sudah terbentuk atau tidaknya senyawa TDC yang dimaksud melalui analisis kualitatif FTIR.

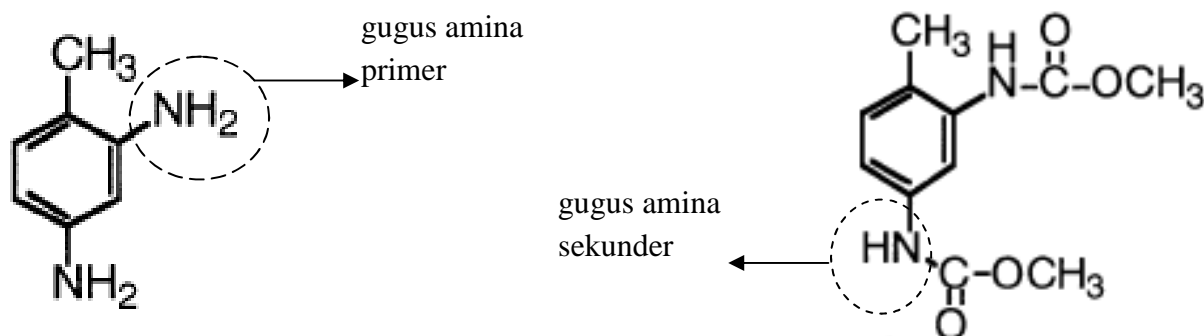
Dalam analisis FTIR, zat standar tidak mutlak dibutuhkan karena hasil yang muncul berupa gambar puncak-

puncak yang mewakili gugus tertentu dalam suatu struktur senyawa yang dianalisis. Dari puncak-puncak yang muncul tersebut dapat dibaca gugus apa saja yang terdapat pada sampel. Dengan demikian dapat diketahui pembentukan suatu senyawa telah terjadi berdasarkan pembentukan gugus penyusunnya.

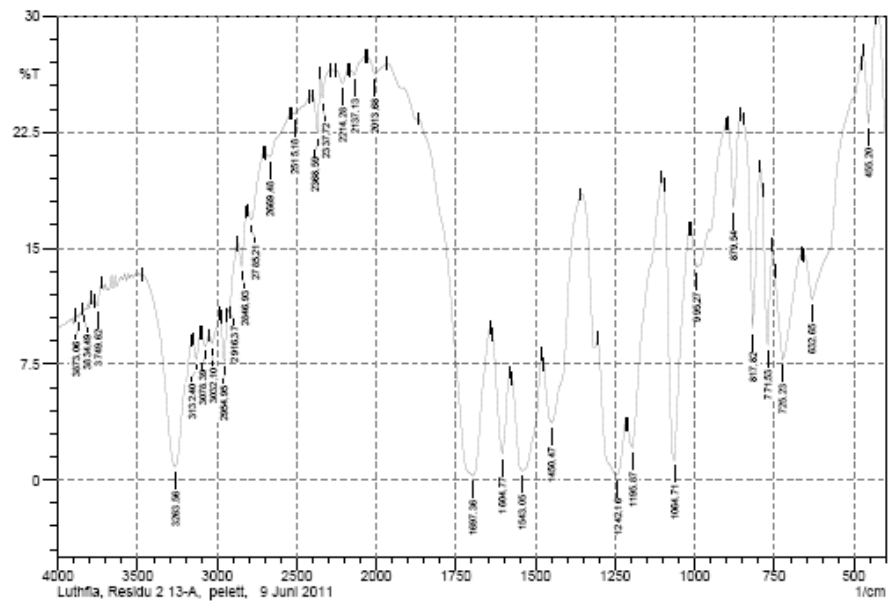
TDC memiliki kemiripan gugus dengan TDA, yaitu sama-sama memiliki gugus amina. Tetapi, gugus amina pada TDA merupakan gugus amina primer, sedangkan pada TDC merupakan gugus amina sekunder sebagaimana disajikan pada Gambar 4-2.

Gugus amina primer terletak pada kisaran $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dengan membentuk dua puncak. Sedangkan gugus amina sekunder terletak pada kisaran $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ dengan membentuk satu puncak.

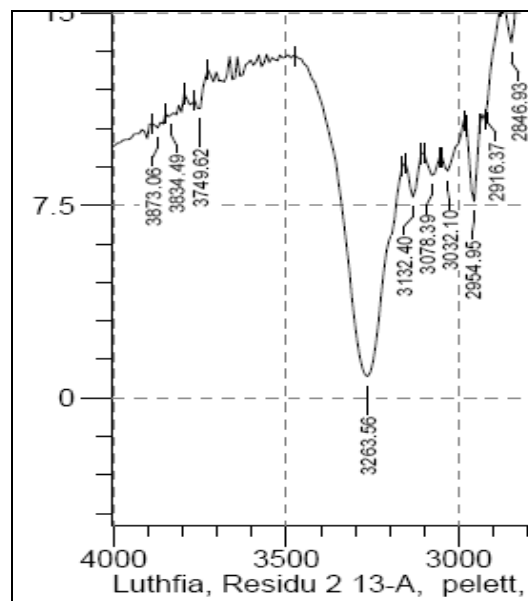
Pada *running* I diperoleh residu sebanyak 0,5674 g dan filtrat sebanyak 10,5 ml. Pada akhir proses dicatat bahwa termokopel menunjukkan suhu 186°C dan tekanan 15,5 bar. Hasil analisis FTIR *running* I dapat dilihat pada Gambar 4-3.



Gambar 4-2: Gugus-gugus yang terdapat pada senyawa TDA dan TDC



Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area	
1	354.9	19.07	38.91	362.62	316.33	6.88	5.22
2	455.2	23.05	5.61	470.63	432.05	22.42	1.71
3	632.65	11.66	4.51	655.8	478.35	133	9.54
4	725.23	7.78	6.05	748.38	663.51	81.61	9.49
5	771.53	8.73	8.27	785.96	756.1	28.49	4.33
6	817.82	9.8	11.82	848.68	794.67	42.03	6.05
7	879.54	17.66	5.69	894.97	856.39	26.33	2.05
8	995.27	13.74	3.47	1010.7	902.69	82.73	6.25
9	1064.71	1.26	16.68	1095.57	1018.41	90.02	31.54
10	1195.87	2.07	3.83	1211.3	1103.28	113.16	6
11	1242.16	0.31	4.86	1303.88	1219.01	160.23	53.7
12	1450.47	3.68	6	1473.62	1357.89	124.84	19.38
13	1543.05	0.59	6.52	1573.91	1481.33	155.05	50.36
14	1604.77	1.69	6.35	1635.64	1581.63	74.72	15.32
15	1697.36	0.27	12.88	1867.09	1643.35	271.91	88.09
16	2013.68	26.26	0.93	2059.98	1967.39	53.03	0.63
17	2137.13	26.23	0.58	2167.99	2067.69	57.31	0.31
18	2214.28	25.67	0.86	2252.86	2175.7	44.96	0.5
19	2337.72	24.69	1.7	2353.16	2291.43	36.26	0.62
20	2368.59	22.44	3.41	2399.45	2353.16	28.61	1.3
21	2515.18	23.65	0.23	2530.61	2422.59	66.71	0.32
22	2669.48	20.91	0.73	2700.34	2538.32	105.89	0.82
23	2785.21	16.83	1.49	2808.36	2708.06	72.8	1.38
24	2846.93	13.82	2.38	2870.08	2816.07	43.98	1.65
25	2916.37	10.84	0.74	2924.09	2877.79	40.17	0
26	2954.95	7.65	2.99	2978.09	2939.52	40.47	2.93
27	3032.1	8.83	0.88	3047.53	2988.81	62.77	1.41
28	3078.39	8.66	0.78	3101.54	3055.24	48.43	0.95
29	3132.4	7.81	1.51	3155.54	3109.25	49.48	1.84
30	3263.56	0.84	9.57	3471.87	3163.26	387.07	90.15
31	3749.62	11.26	0.8	3765.05	3726.47	35.57	0.44



Gambar 4-3: Hasil Analisis FTIR Sampel *Running I*

Dari Gambar 4-3 tersebut terbaca puncak pada $3263,56\text{ cm}^{-1}$. Puncak ini terletak cenderung lebih dekat dengan puncak gugus amina sekunder yang berada pada kisaran $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa gugus amina sekunder sudah terbentuk. Dengan terbentuknya gugus amina sekunder, dimungkinkan bahwa TDC sudah terbentuk pula tetapi dalam kadar yang relatif kecil dari yang seharusnya $53,5\%$. Rendemen TDC dapat dihitung dari perbandingan mol antara TDC yang terbentuk dengan mol TDA. Hasil rendemen yang diperoleh sebesar $23,22\%$.

Sedangkan pada *running* II diperoleh residu sebanyak $0,3916\text{ g}$ dan filtrat sebanyak 13 ml . Pada akhir proses dicatat bahwa termokopel menunjukkan suhu 190°C dan tekanan 17 bar . Hasil analisis FTIR *running* II dapat dilihat pada Gambar 4-4.

Gambar 4-4 menunjukkan hasil yang sama dengan Gambar 4-3 yaitu terbacanya puncak pada $3263,56\text{ cm}^{-1}$. Dengan demikian dapat dikatakan pula bahwa senyawa TDC sudah terbentuk. Rendemen TDC pada *running* II diperoleh sebesar $16,09\%$.

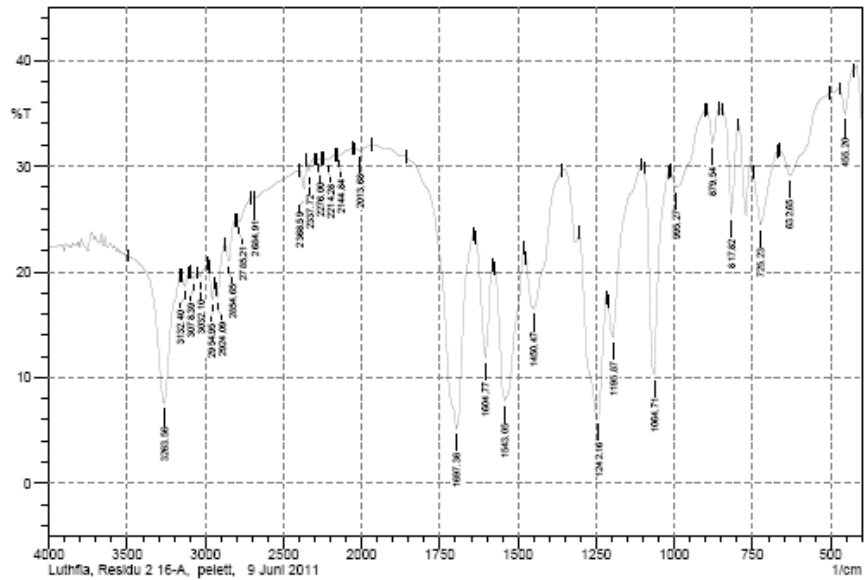
Pada *running* II, filtrat yang dihasilkan lebih banyak daripada filtrat pada *running* I yaitu sebanyak 13 ml . Dapat dimungkinkan bahwa dalam filtrat *running* II terdapat TDC yang tidak ikut tersaring yang menyebabkan rendemen TDC pada *running* II lebih kecil daripada *running* I. Hasil analisis FTIR filtrat II dapat dilihat pada Gambar 4-5.

Dari Gambar 4-5 dapat dilihat pada kisaran $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan letak puncak gugus amina

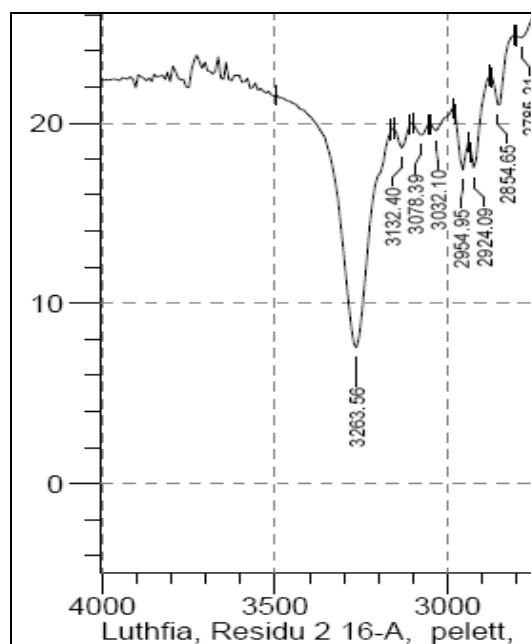
sekunder terdapat satu puncak yaitu pada $3363,86\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan pada filtrat masih terdapat TDC. Dapat dilihat pula pada kisaran gugus amina primer terdapat dua puncak yaitu pada $3495,86\text{ cm}^{-1}$ dan $3564,45\text{ cm}^{-1}$, yang berarti bahwa masih terdapat sisa TDA di dalam filtrat II.

Dari kedua hasil *running* diperoleh rendemen TDC yang relatif kecil, yaitu $23,22\%$ pada *running* I dan $16,09\%$ pada *running* II. Dapat dikatakan bahwa proses pembentukan TDC kurang maksimum. Kesulitan dalam pembentukan TDC ini bisa dikarenakan suhu operasi yang kurang tinggi. Hal ini karena keterbatasan alat yang dimiliki, seperti termokopel yang digunakan hanya mampu mengukur panas hingga suhu 200°C . Selain itu media pemanas yang digunakan hanya berupa minyak yang maksimum panasnya hanya sekitar 230°C berdasarkan pengujian.

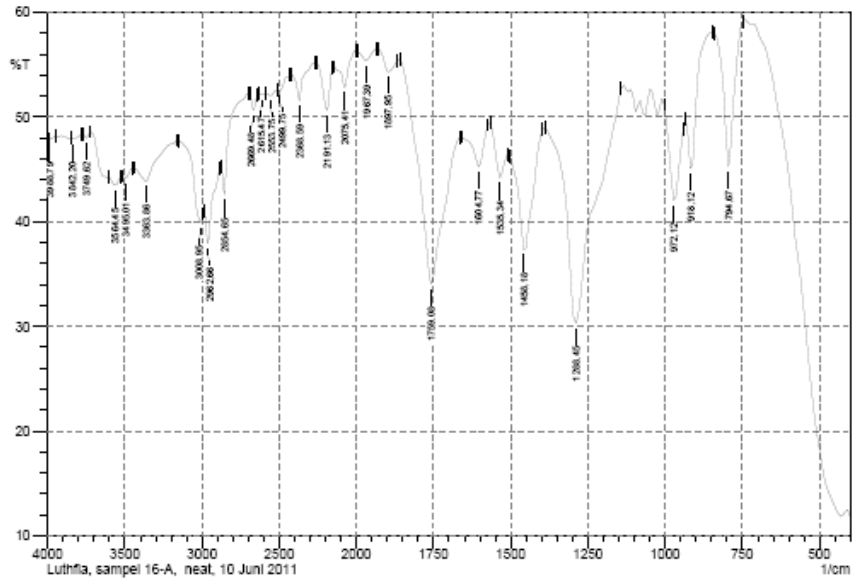
Penggunaan katalis bisa pula berpengaruh karena katalis zinc asetat $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ hanya tersedia dalam bentuk dihidratnya yaitu sebagai $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Menurut Baba, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ juga bisa digunakan sebagai katalis, tetapi TDC yang dihasilkan cenderung lebih sedikit dibandingkan dengan yang menggunakan $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ sebagai katalisnya. $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ bisa diperoleh dengan menghilangkan kandungan air dalam $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yaitu dengan cara memanasnya pada suhu 110°C selama 2 jam . Adanya H_2O ini dimungkinkan akan menghidrolisis DMC menjadi CO_2 dan CH_3OH (metanol), sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4-6. (Baba, et al. 2002)



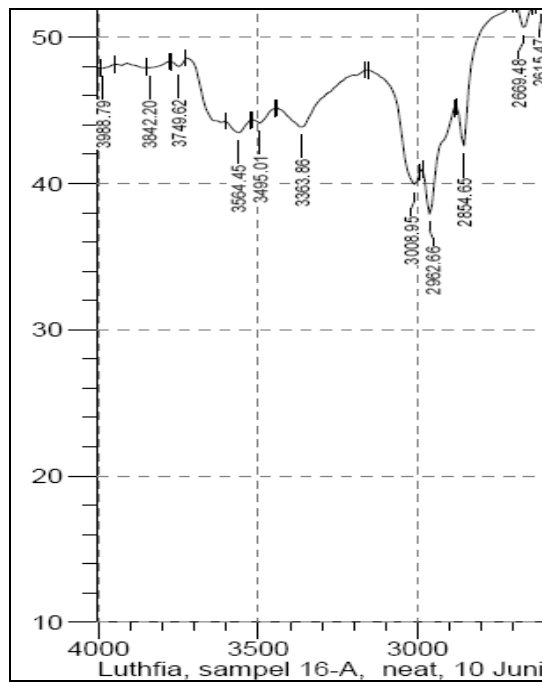
Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area	
1	300.9	7.084	15.244	316.33	293.18	23.009	7.036
2	393.48	33.86	6.239	416.62	370.33	20.228	1.9
3	455.2	34.872	3.05	470.63	424.34	19.877	0.635
4	632.65	29.095	3.459	663.51	601.49	78.478	3.271
5	725.23	24.422	5.632	748.38	671.23	42.922	3.174
6	817.82	25.372	9.16	848.68	794.67	27.367	2.422
7	879.54	32.137	3.269	894.97	856.39	18.105	0.721
8	995.27	28.007	2.378	1010.7	902.69	55.006	2.299
9	1064.71	10.272	19.435	1095.57	1018.41	53.253	12.52
10	1195.87	13.771	5.305	1211.3	1103.28	68.26	2.324
11	1242.16	6.141	13.123	1303.88	1219.01	80.959	21.911
12	1450.47	16.481	6.451	1473.62	1357.89	75.532	6.809
13	1543.05	7.834	13.111	1573.91	1481.33	81.608	19.522
14	1604.77	11.82	9.898	1635.64	1581.63	41.934	6.077
15	1697.36	5.093	20.305	1859.38	1643.35	157.584	34.387
16	2013.68	31.446	0.376	2052.26	1967.39	42.379	0.213
17	2144.84	31.025	0.15	2160.27	2059.98	50.535	0.078
18	2214.28	30.57	0.322	2245.14	2167.99	39.456	0.151
19	2276	30.63	0.072	2291.43	2252.86	19.796	0.019
20	2337.72	29.485	1.131	2353.16	2299.15	28.046	0.301
21	2368.59	27.818	2.444	2399.45	2353.16	24.863	0.776
22	2684.91	27.023	0.068	2692.63	2399.45	160.499	0.089
23	2785.21	24.711	0.494	2800.64	2708.06	54.426	0.289
24	2854.65	20.999	2.102	2870.08	2808.36	39.449	1.024
25	2924.09	17.501	1.472	2931.8	2877.79	37.407	0.604
26	2954.95	17.394	2.185	2978.09	2939.52	28.362	1.03
27	3032.1	19.564	0.587	3047.53	2985.81	42.973	0.391
28	3078.39	19.325	0.64	3101.54	3055.24	32.762	0.364
29	3132.4	18.606	1.217	3155.54	3109.25	33.179	0.661
30	3263.56	7.526	12.67	3495.01	3163.26	261.979	33.884



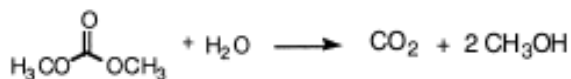
Gambar 4-4: Hasil analisis FTIR sampel *running* II



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	324.04	27.545	11.61	331.76	308.61	10.934	1.966
2	354.9	5.664	33.482	370.33	339.47	27.291	13.866
3	794.67	45.207	13.362	840.96	748.38	25.341	3.862
4	918.12	45.059	6.244	933.55	848.68	23.39	1.217
5	972.12	42.048	7.984	1002.98	941.26	21.078	2.431
6	1288.45	30.309	20.169	1388.75	1141.86	92.356	19.827
7	1458.18	37.327	9.983	1504.48	1396.46	39.675	4.825
8	1535.34	44.175	3.504	1566.2	1512.19	18.241	0.856
9	1604.77	45.219	3.611	1658.78	1573.91	27.7	1.197
10	1759.08	34.08	17.535	1859.38	1666.5	69.551	13.93
11	1897.95	54.3	1.657	1928.82	1867.09	15.999	0.401
12	1967.39	55.345	1.081	1998.25	1936.53	15.587	0.254
13	2075.41	52.81	2.758	2144.84	2005.97	36.479	1.084
14	2191.13	50.623	4.281	2260.57	2152.56	29.74	1.655
15	2368.59	51.531	2.945	2422.59	2268.29	41.451	0.984
16	2499.75	52.51	0.192	2507.46	2430.31	21.07	0.062
17	2553.75	52.007	0.378	2584.61	2515.18	19.573	0.097
18	2615.47	52.108	0.113	2630.91	2592.33	10.902	0.02
19	2669.48	50.674	1.525	2692.63	2638.62	15.596	0.342
20	2854.65	42.543	3.646	2877.79	2700.34	54.338	0.709
21	2962.66	37.9	4.039	2985.81	2885.51	38.114	1.516
22	3008.95	39.927	1.497	3155.54	2993.52	57.158	0.643
23	3363.86	43.87	2.016	3441.01	3163.26	94.188	1.785
24	3495.01	44.11	0.512	3518.16	3448.72	24.373	0.153
25	3564.45	43.475	0.822	3603.03	3525.88	27.633	0.352
26	3749.62	47.989	0.449	3772.76	3726.47	14.666	0.102
27	3842.2	47.883	0.127	3849.92	3780.48	22.09	0.066
28	3988.79	47.867	0.067	3996.51	3950.22	14.76	0.018



Gambar 4-5: Hasil FTIR sampel filrat II



Gambar 4-6: Skema Reaksi Hidrolisis DMC

Katalis $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ perlu dikombinasikan dengan senyawa lain untuk menghasilkan rendemen TDC yang lebih tinggi. Senyawa lain yang digunakan berdasarkan urutan aktivitas katalitiknya antara lain $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, karbon aktif, MgO maupun SiO_2 . Hasil rendemen tertinggi diperoleh ketika $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ dikombinasikan dengan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu 53,5%. Senyawa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cukup sulit ketersediaannya, sedangkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cukup mahal sehingga kurang ekonomis jika digunakan. Maka yang paling memungkinkan adalah kombinasi $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ dengan karbon aktif, karena mudah diperoleh, tidak terlalu mahal dan memberikan rendemen yang relatif tidak terlalu rendah yaitu sekitar 40%. (Wang, et al. 2001).

Untuk proses yang menggunakan gabungan katalis $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ dengan karbon aktif menggunakan suhu reaksi 150°C tetapi waktu reaksi yang dibutuhkan lebih lama yaitu 10 jam dengan rasio mol TDA : DMC adalah 1 : 20.

Dengan rasio mol TDA:DMC yang sama, katalis lain yang efektif adalah $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, tetapi dengan rasio mol katalis terhadap TDA 1 : 50. Proses dilakukan pada suhu 170°C selama 4 jam. $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ diperoleh dengan cara memanaskan $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pada suhu 110°C selama 5 jam dengan kondisi vakum. (Wang, et al. 2007).

5 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa senyawa TDC sudah dapat terbentuk pada suhu antara 186°C hingga 190°C . Tetapi rendemen yang dihasilkan relatif lebih kecil, yaitu antara 16,09 % hingga 23,22 %. Penggunaan katalis yang lebih efektif seperti kombinasi $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ dengan karbon aktif dapat digunakan pada suhu operasi yang lebih rendah yaitu 150°C , dan waktu proses yang

lebih lama yaitu 10 jam dengan menggunakan rasio mol TDA terhadap DMC sebesar 1 : 20. Katalis lain seperti $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ juga dapat digunakan tetapi dengan rasio mol TDA terhadap DMC sebesar 1:50 pada suhu operasi 170°C selama 4 jam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Dr. Patuan Lam P. Siagian selaku pembimbing dalam penyusunan karya tulis ilmiah ini. Juga kepada Drs. Kendra Hartaya, M.Si selaku ketua penelitian, Bpk. Jumanta, Ibu Estiningsih, Sdr. Widhi Cahyo Dharmawan dan Sdr. Sarifudin yang turut membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR RUJUKAN

- Baba, Toshihide, et al., 2002. *Catalytic Methoxycarbonylation of Aromatic Diamines with Dimethyl Carbonate to Their Dicarbamates Using Zinc Asetat*. *Catalysis Letters* Vol. 82, No. 3 – 4.
- <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm#ir1>.
- Wang, Shengping et al., 2007. *Investigations of Catalytic Activity, Deactivation, and Regeneration of $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ for Methoxycarbonylation of 2,4-Toluenediamine with Dimethyl Carbonate*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. DOI: 10.1021/ie061537+.
- Wang, Yanji. et al., 2001. *Catalytic Synthesis of Toluene-2,4-diisocyanate from Dimethyl Carbonate*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. DOI: 10.1002/jctb.455.
- Wegener, Gerhard. Brandt, Matthias. et al., 2001. *Trends in Industrial Catalysis in the Polyurethane Industry*. Elsevier Science B.V. Germany.
- Yoshida, T. Sasaki, M. Kuroiwa, S. Hirata, F., 2006. *Method for Producing Carbamates and Method for Producing Isocyanates*. US Patent 7122697.

