

A decorative border of light blue, semi-transparent leaves surrounds the central text. The leaves are arranged in a roughly rectangular shape, with some overlapping. The background is a light, neutral color.

HALOGENASI

PROSES INDUSTRI KIMIA 2

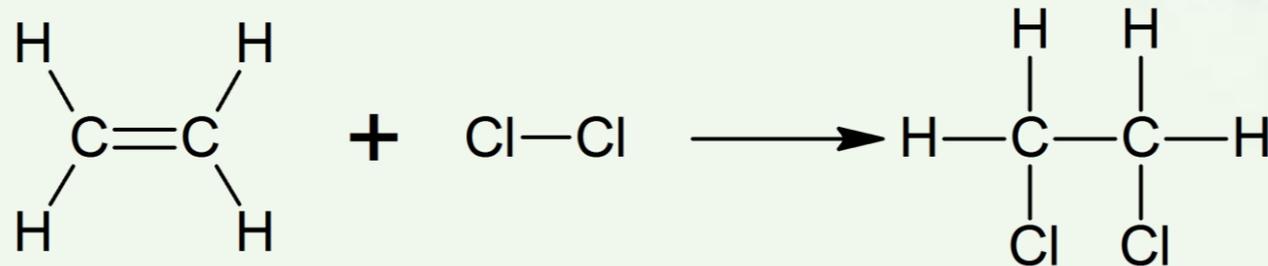
Dr. Heri Heriyanto,ST.,MT

HALOGENASI

- ① DEFINISI
- ② PEREAKTAN PADA REAKSI HALOGENASI
- ③ TIPE-TIPE HALOGENASI
- ④ INDUSTRI DENGAN BASIS REAKSI HALOGENASI

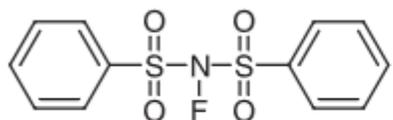
DEFINISI

- ❖ Halogenasi mengacu pada reaksi pemasukan halogen ke dalam suatu senyawa.
- ❖ Secara umum, selama reaksi halogenasi, biasanya terjadi penambahan satu atau lebih halogen pada suatu zat.
- ❖ Sebagai zat pengolah dalam halogenasi dapat berupa:
 1. Halogen: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2
 2. Asam halogenasi: HF, HCl, HBr, HJ
 3. Senyawa halogen yang lain yang dapat berupa: NaCl, NaOBr, $SOCl_2$ (thionil klorid), SO_2Cl_2 (Sulfuril klorid), PCl_3 , PCl_5

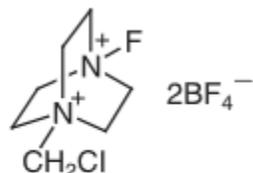


Halogenation reagent

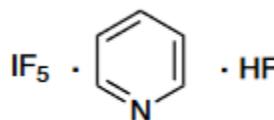
Fluorinating Agents



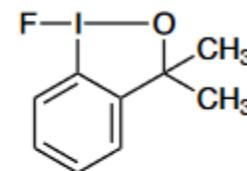
N-Fluorobenzenesulfonimide
CAS RN: 133745-75-2



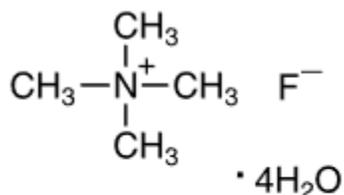
F-TEDA-BF₄
CAS RN: 140681-55-6



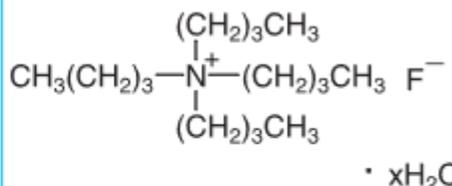
IF₅-Pyridine-HF
CAS RN: 2243786-10-7



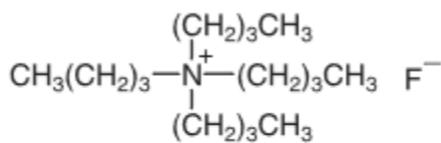
1-Fluoro-3,3-dimethyl-
1,2-benziodoxole
CAS RN: 1391728-13-4



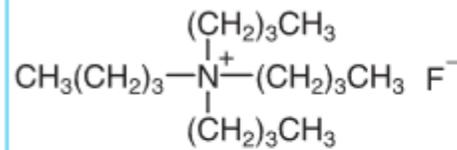
Tetramethylammonium
Fluoride Tetrahydrate
CAS RN: 17787-40-5



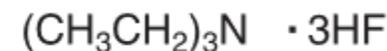
Tetrabutylammonium
Fluoride Hydrate
CAS RN: 22206-57-1



Tetrabutylammonium
Fluoride (70-75% in Water)
CAS RN: 429-41-4



Tetrabutylammonium
Fluoride (ca. 1mol/L in
Tetrahydrofuran)
CAS RN: 429-41-4



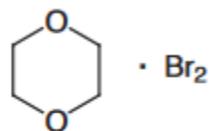
Triethylamine
Trihydrofluoride
CAS RN: 73602-61-6

Halogenation reagent

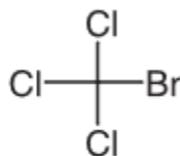
Brominating Agents



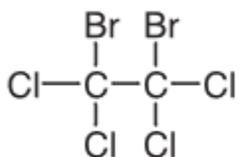
Bromine
CAS RN: 7726-95-6



Bromine -
1,4-Dioxane Complex
CAS RN: 15481-39-7



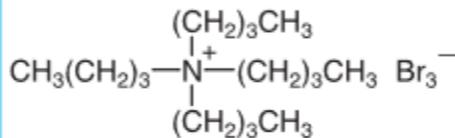
Bromotrichloromethane
CAS RN: 75-62-7



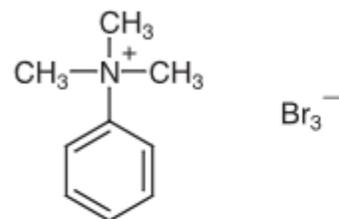
1,2-Dibromo-
1,1,2,2-tetrachloroethane
CAS RN: 630-25-1



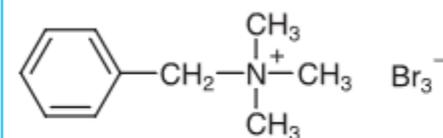
Carbon Tetrabromide
CAS RN: 558-13-4



Tetrabutylammonium
Tribromide
CAS RN: 38932-80-8



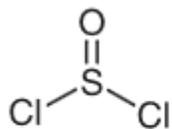
Trimethylphenylammonium
Tribromide
CAS RN: 4207-56-1



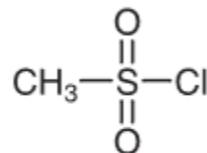
Benzyltrimethylammonium
Tribromide
CAS RN: 111865-47-5

Halogenation reagent

Chlorinating Agents



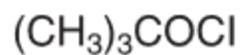
Thionyl Chloride (ca. 1mol/L
in Dichloromethane)
CAS RN: 7719-09-7



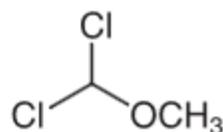
Methanesulfonyl Chloride
CAS RN: 124-63-0



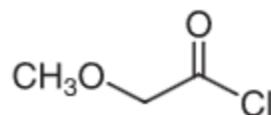
Trichloromethanesulfonyl
Chloride
CAS RN: 2547-61-7



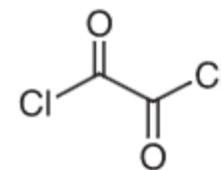
tert-Butyl Hypochlorite
CAS RN: 507-40-4



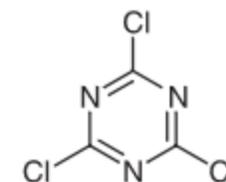
Dichloromethyl Methyl Ether
CAS RN: 4885-02-3



Methoxyacetyl Chloride
CAS RN: 38870-89-2



Oxalyl Chloride
CAS RN: 79-37-8



Cyanuric Chloride
CAS RN: 108-77-0

Halogenation reagent

Iodinating Agents



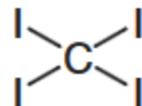
Iodine

CAS RN: 7553-56-2



Hydriodic Acid (57%)

CAS RN: 10034-85-2



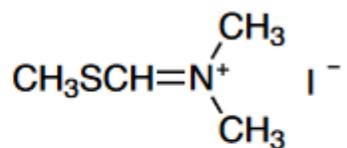
Carbon Tetraiodide

CAS RN: 507-25-5



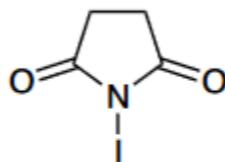
1-Chloro-2-iodoethane

CAS RN: 624-70-4



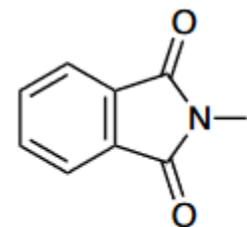
N,N-Dimethyl-*N*-(methylsulfanylmethylene)-ammonium iodide

CAS RN: 29085-13-0



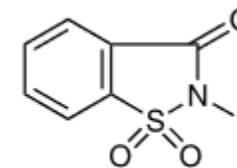
N-Iodosuccinimide
(= NIS)

CAS RN: 516-12-1



N-Iodophthalimide

CAS RN: 20919-42-0

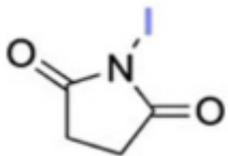
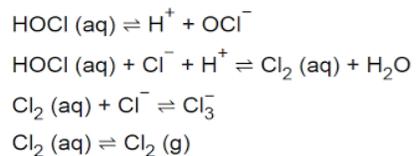
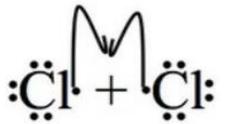
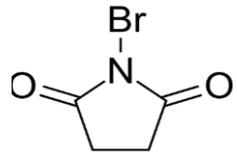


N-Iodosaccharin

CAS RN: 86340-94-5

Reagent pada proses

halogenasi



- N-bromosuccinimide (NBS): NBS adalah agen brominasi selektif yang biasa digunakan untuk reaksi brominasi alilik dan benzylik.
- Chlorine dan bromine gas: Gas klorin dan brom sering digunakan untuk reaksi halogenasi radikal.
- Hydrogen peroxide and hydrochloric acid: Campuran reagen ini, dikenal sebagai sistem HCl/H₂O₂, oksidan hijau AKA adalah zat klorinasi ringan dan selektif yang digunakan untuk senyawa aromatik dan alifatik.
- Sodium hypochlorite: Natrium hipoklorit adalah zat klorinasi ringan dan selektif yang biasa digunakan untuk mensintesis senyawa yang mengandung hipoklorit
- Iodine and iodine monochloride: Yodium dan yodium monoklorida digunakan untuk iodinasi selektif senyawa aromatik.
- Silver fluoride: Perak fluorida adalah zat fluorinasi selektif yang sering digunakan dalam sintesis obat-obatan berfluorinasi.

Produck reaksi halogenasi

- ✓ Reaksi halogenasi sangat berguna dan mempunyai cakupan luas dalam kimia sintetik.
- ✓ Reaksi halogenasi penting dalam sintesis kimia, dan zat antara yang dihasilkan melalui proses ini banyak ditemukan dalam produk, seperti polimer dan plastik, zat pendingin, penghambat api, bahan tambahan bahan bakar, produk pertanian, dll.



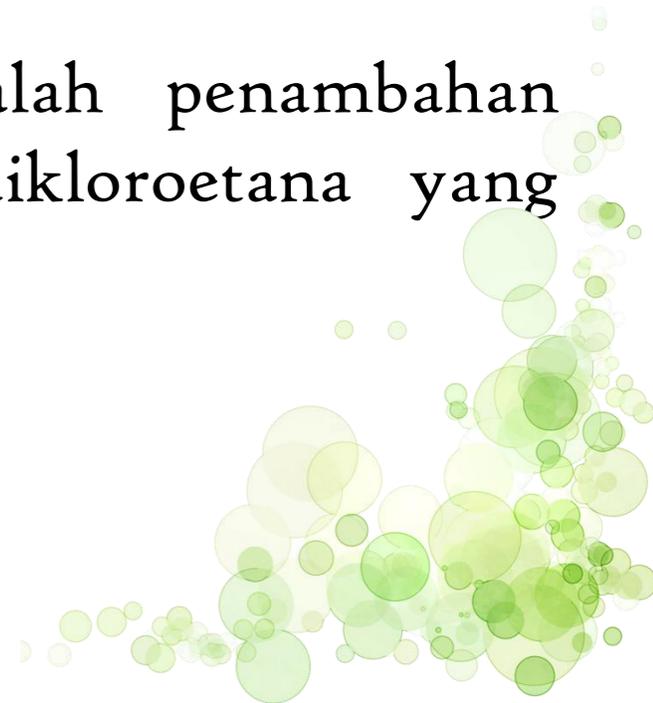
Produk reaksi halogenasi

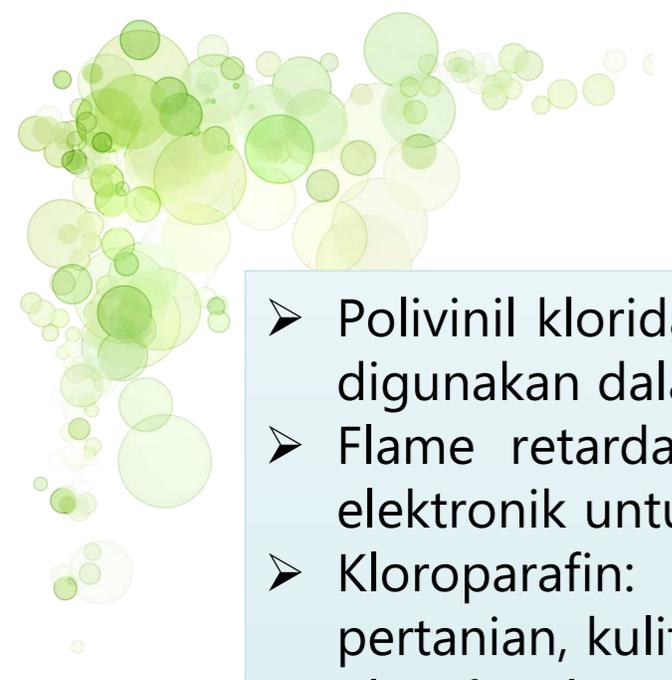
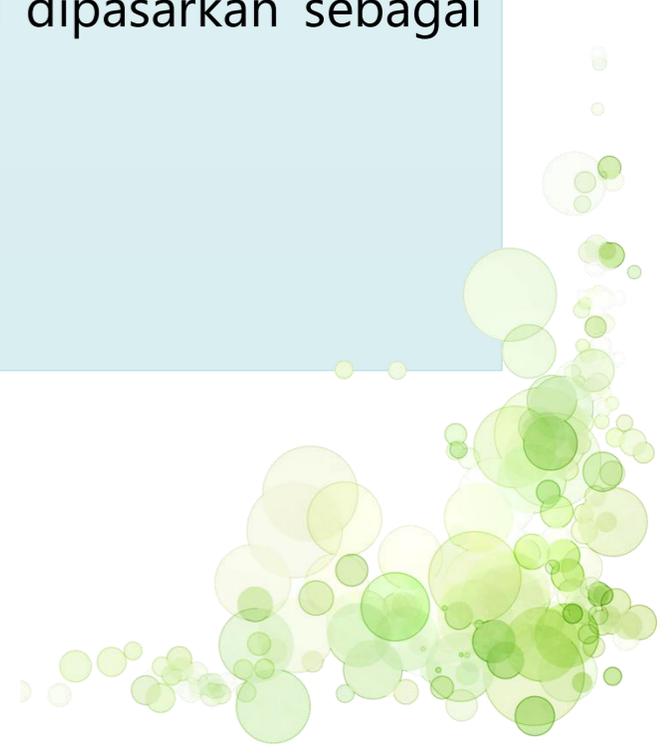
- ❖ Hasil suatu halogenasi, yang berupa senyawa halogen, mungkin berupa suatu hasil akhir, tetapi dapat pula hanya merupakan suatu hasil antara, untuk dikenakan proses lebih lanjut menjadi hasil yang lain.
- ❖ Contoh produk akhir dari proses halogenasi: Freon (media pendingin dalam refrigerator)
- ❖ Contoh produk halogenasi yang merupakan hasil antara:
 - Klorobenzen (bahan dasar DDT - insektisida)
 - Kloroform (CHCl_3)
 - Dichloromethane (CH_2Cl_2)
 - Hexachlorobutadiene



Produck reaksi halogenasi

- ✓ Dalam bidang farmasi, atom fluor atau klor ditambahkan ke dalamnya. molekul untuk meningkatkan efektivitas aspek terapeutiknya.
- ✓ Selain itu, bahan kimia komersial penting dihasilkan dari reaksi halogenasi.
- ✓ Misalnya, kloroform difluorinasi untuk menghasilkan klorodifluorometan dan kemudian diubah menjadi fluoroetilen dan dipolimerisasi untuk menghasilkan PTFE.
- ✓ Contoh umum lainnya yang dapat kita lihat adalah penambahan halogenasi etilen dengan klor untuk membentuk dikloroetana yang selanjutnya dipolimerisasi untuk menghasilkan PVC.



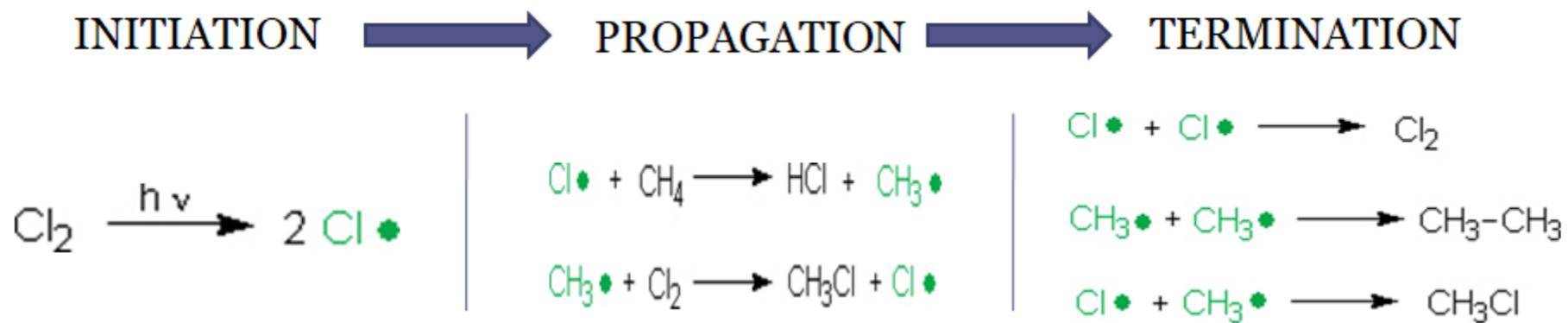
- 
- Polivinil klorida (PVC): Plastik yang terbuat dari vinil klorida, gas yang berpolimerisasi. PVC digunakan dalam konstruksi untuk pipa, kusen jendela, karpet, dan lantai.
 - Flame retardant: Digunakan pada tekstil, furnitur, kabel karet, insulasi, dan peralatan elektronik untuk menunda atau mencegah suatu material terbakar.
 - Kloroparafin: Digunakan dalam cairan pendingin, pelumas, cat, plastik, karet, benih pertanian, kulit, batu, pengawet kayu, air menara pendingin, tali, dan kertas.
 - Klorofenol: Ditemukan dalam plastik, tekstil, kayu, dan produk bangunan.
 - sukralosa Pemanis nonnutrisi yang mengandung tiga atom klorin. Ini dipasarkan sebagai Splenda dan sekitar 600 kali lebih manis dari sukrosa.
 - Farmasi
Banyak obat-obatan merupakan senyawa organik terhalogenasi:
 - Diazepam, obat anticemas yang mengandung klorin
 - Fluoxetine, antidepresan yang mengandung fluor
- 

Tipe-tipe halogenasi

- ❖ Halogenasi dapat terjadi dalam beberapa cara untuk senyawa organik maupun senyawa anorganik.
- ❖ Tipe-tipe halogenasi:
 - Halogenasi melalui proses radikal bebas.
 - Halogenasi melalui reaksi adisi.
 - Halogenasi melalui substitusi elektrofilik.
 - Halogenasi melalui metode lain:
 - a) Fluorination
 - b) Chlorination
 - c) Bromination
 - d) Iodination

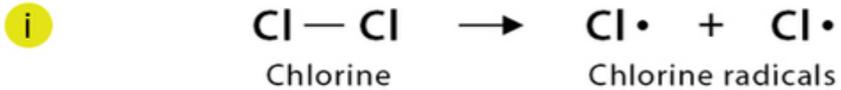
HALOGENASI: PROSES RADIKAL BEBAS

- ❖ Hidrokarbon jenuh biasanya tidak menambahkan halogen namun melibatkan proses halogenasi melalui mekanisme pembentukan radikan bebas

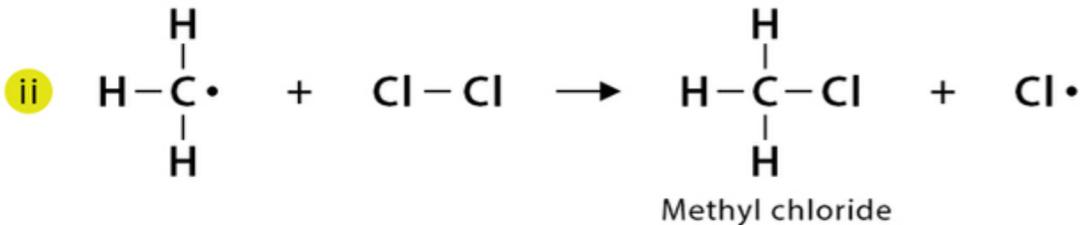
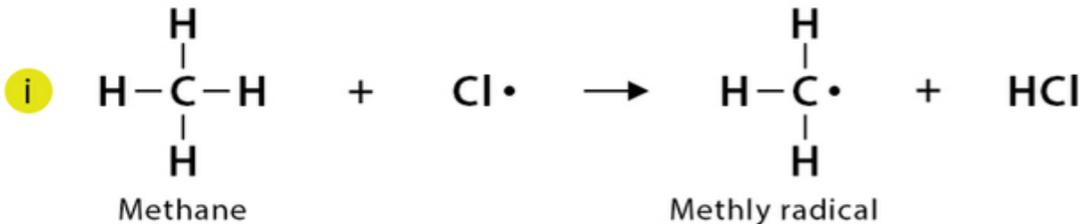


Chlorination of Methane

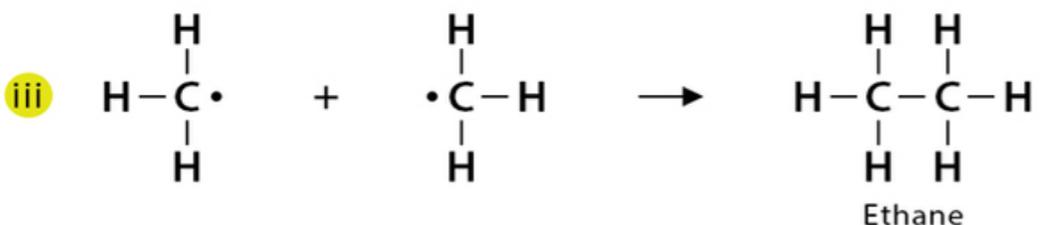
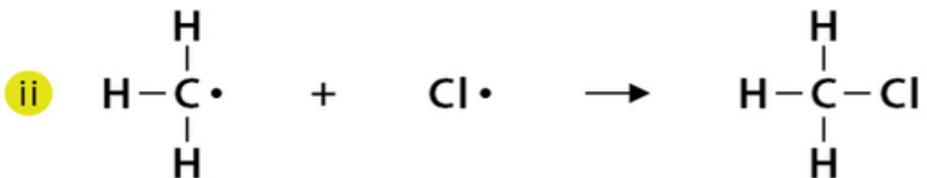
Step 1



Step 2



Step 3



Mekanisme halogenasi-free radical

Tahapan reaksi:

– Initiation:

- Pembentukan reactive intermediate (zat antara reaktif)
- Reactive intermediate:
 - ✓ Spesies berumur pendek yang bereaksi secepat proses terbentuknya senyawa tersebut
 - ✓ Tidak pernah hadir di dalamnya konsentrasi tinggi

– Propagation

- Zat antara reaktif bereaksi dengan suatu molekul stabil untuk membentuk molekul antara reaktif yang baru dan molekul stabil baru
- Berlanjut sampai reaktan habis

– Termination

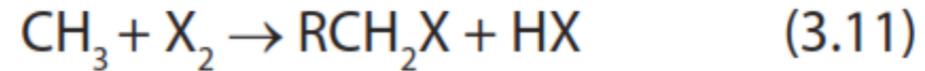
- Reaksi samping yang menghancurkan reaktif intermediat
- Memperlambat atau menghentikan reaksi

HALOGENASI ALKANA

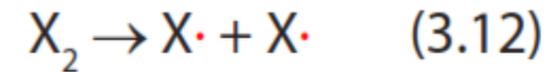
- ✓ Dalam halogenasi alkana, terjadi reaksi rantai dengan mengikuti mekanisme radikal bebas.
- ✓ Hal ini disebabkan alkana stabil, sehingga untuk memecah diperlukan perlu suhu tinggi.
- ✓ Pada suhu tinggi sulit terjadi ion.
- ✓ Mekanisme ion, biasanya terjadi pada fase cair.
- ✓ Maka terjadi reaksi secara radikal bebas.
- ✓ Reaksi radikal bebas ini berjalan terus menerus, karenanya disebut reaksi rantai.



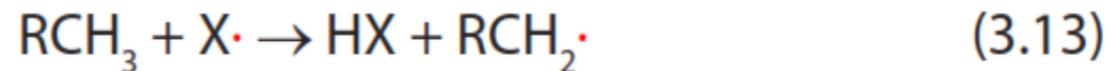
Mekanisme reaksi halogenasi alkana adalah



Mekanisme radikal bebas sebagai berikut:



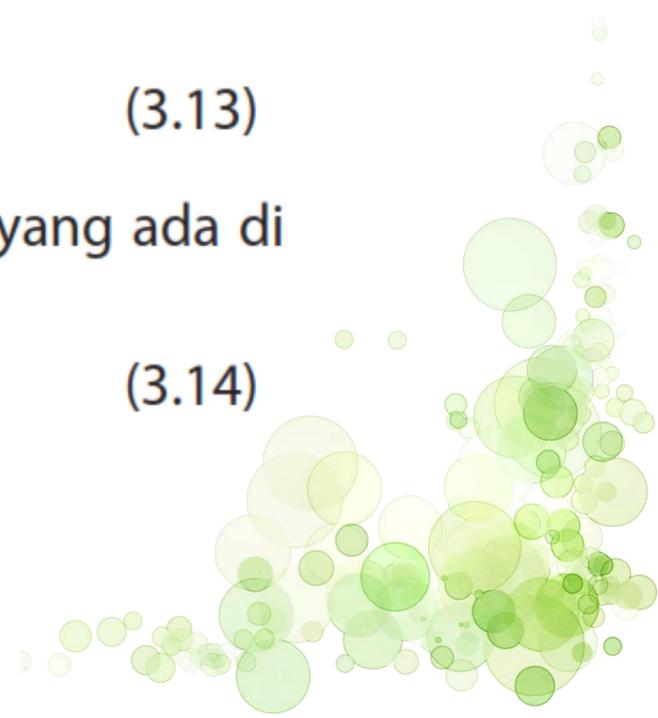
Radikal bebas $\text{X}\cdot$ tidak stabil, karena bukan merupakan struktur gas mulia. Radikal ini sangat reaktif, segera menyerang alkana, dan terbentuk radikal bebas baru menurut reaksi berikut:



Radikal bebas yang baru ini akan menyerang senyawa-senyawa yang ada di sekitarnya sebagai berikut:

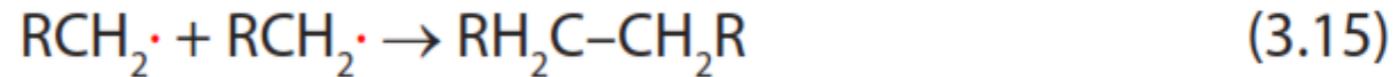


radikal bebas ini melanjutkan reaksi berantai.

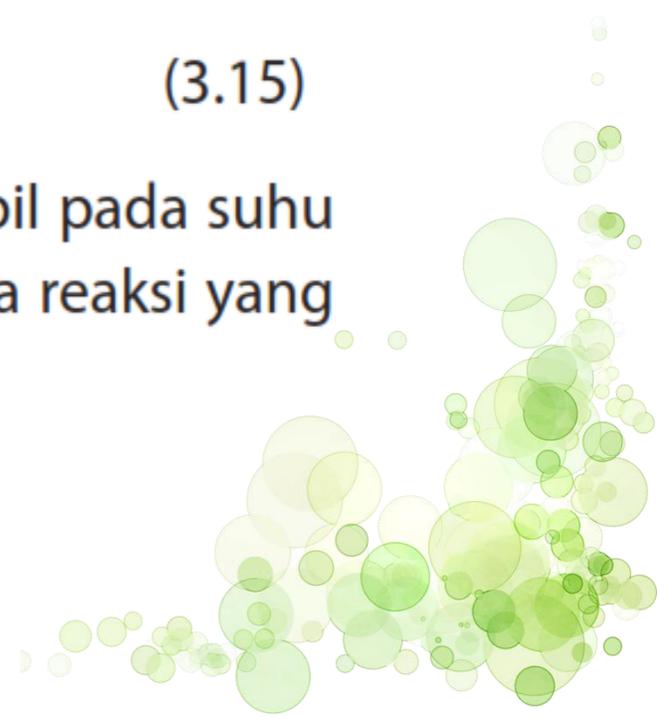


Reaksi-reaksi tersebut berjalan sangat cepat dengan mengeluarkan panas (eksotermis). Kalau suhu tidak dikontrol, bisa naik tak terkendali, dapat mengakibatkan peledakan.

Tenaga awal diperlukan untuk memecah X_2 menjadi radikal bebas. Reaksi selanjutnya berjalan dengan cepat dan eksotermis. Reaksi rantai tersebut terus saja terjadi sampai pereaksi habis. Pada tahap akhir akan terjadi kemungkinan reaksi-reaksi berikut:

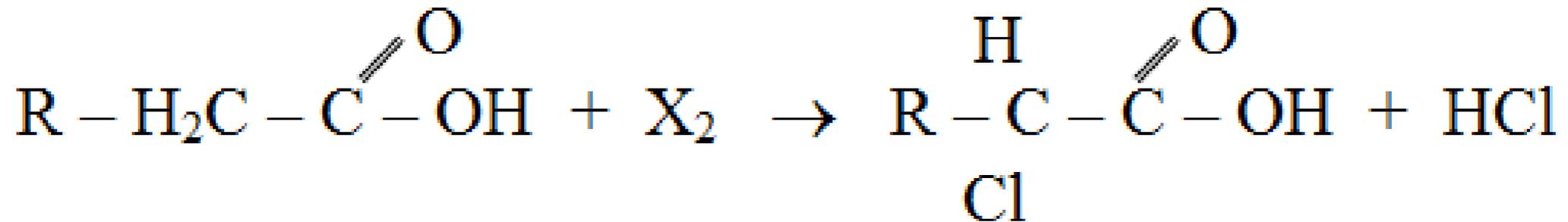


Terjadi alkana yang rantainya lebih panjang. Tetapi ini tidak stabil pada suhu tinggi. Karena alkana tersebut (rantai panjang) tidak stabil, maka reaksi yang berikut ini lebih mungkin.



HALOGENASI ASAM KARBOKSILAT

Reaksi halogenasi asam karboksilat juga mengikuti mekanisme radikal bebas.



HALOGENASI MELALUI REAKSI ADISI

- ❖ Reaksi adisi halogen adalah reaksi organik sederhana dimana molekul halogen ditambahkan ke karbon- ikatan rangkap karbon dari gugus fungsi alkena.
- ❖ Rumus kimia umum reaksi penambahan halogen adalah:



- ❖ X mewakili halogen brom atau klor, dan dalam hal ini, pelarutnya bisa berupa CH_2Cl_2 atau CCl_4 .
- ❖ Produk yang dihasilkan adalah vicinal dihalide.
- ❖ Jenis reaksi ini adalah halogenasi dan adisi elektrofilik.

HALOGENASI MELALUI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

- Reaksi substitusi aromatik elektrofilik terutama melibatkan senyawa klor dan bromin.
- Reaksi ini selanjutnya dilakukan dengan adanya asam Lewis seperti FeX_3 yang terutama digunakan untuk mempolarisasi ikatan halogen-halogen.
- Hal ini menyebabkan molekul halogen menjadi lebih elektrofilik.
- Benzena bereaksi dengan brom atau klor dalam reaksi substitusi elektrofilik hanya dengan adanya katalis berupa klorida atau besi.

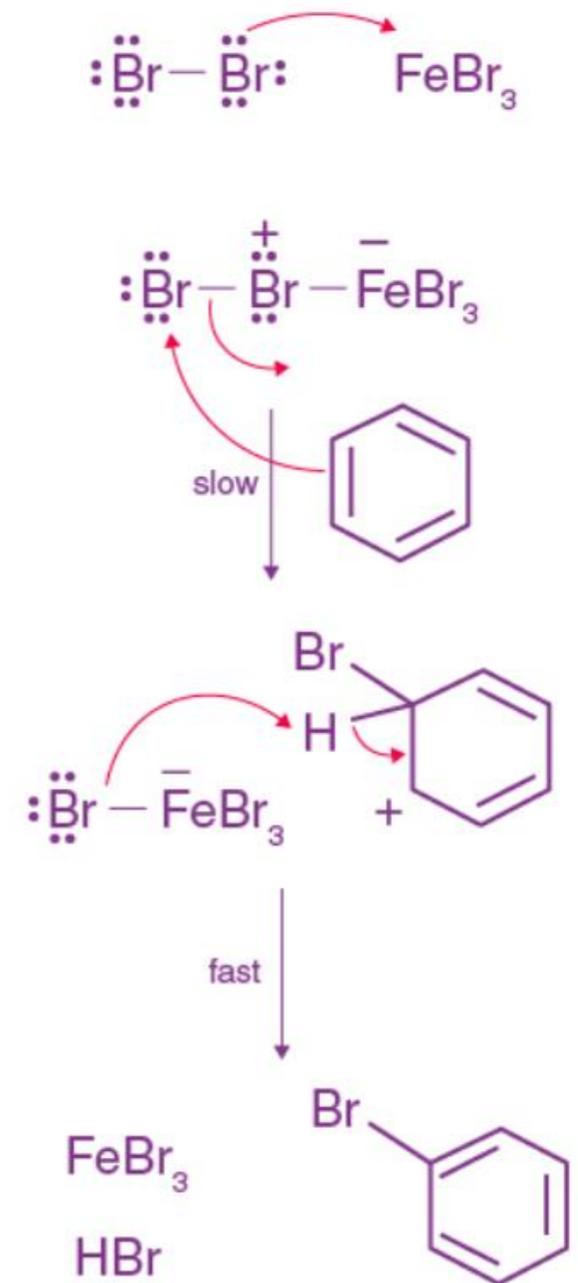


MEKANISME REAKSI

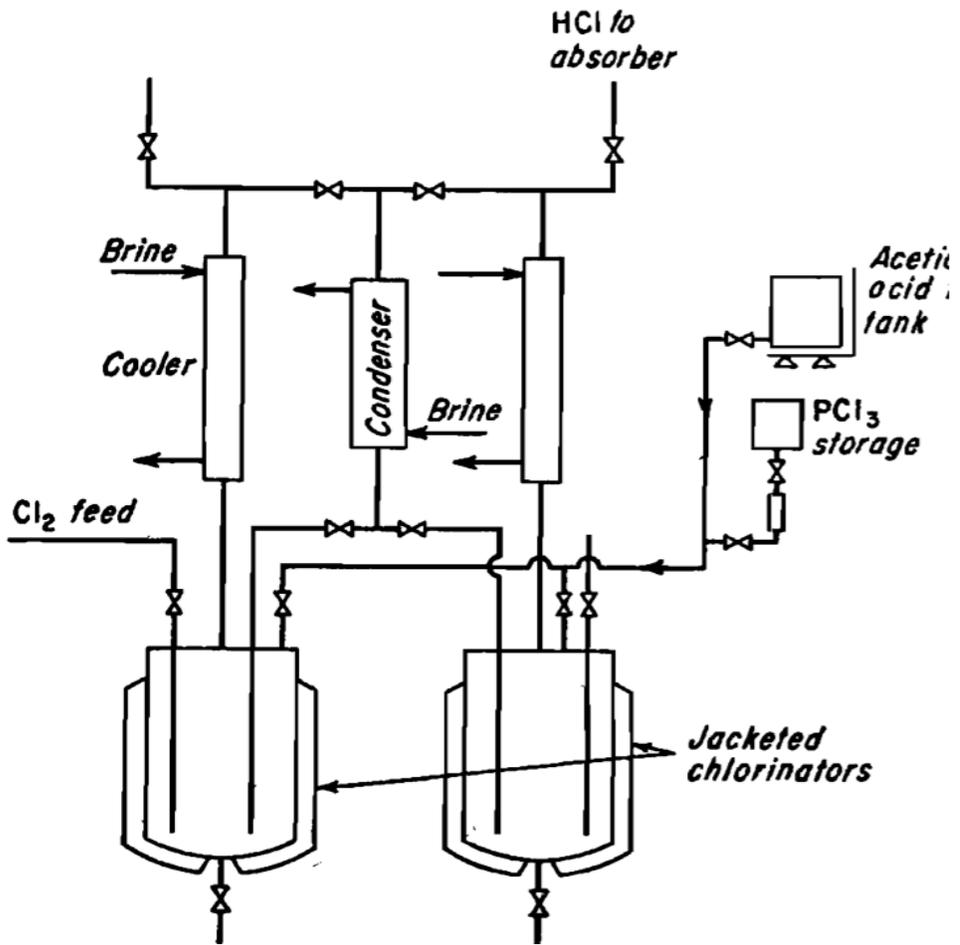
Langkah 1: Brom bereaksi dengan asam Lewis menghasilkan kompleks yang membuat brom lebih elektrofilik.

Langkah 2: Elektron π aromatik $C=C$ berperilaku sebagai nukleofil yang menyerang Br elektrofilik dan menggantikan besi tetrabromida.

Langkah 3: Proton dikeluarkan dari sp^3 C dan mengandung gugus Bromo yang membentuk $C=C$, dan sistem aromatik menghasilkan HBr dan mengatur katalis aktif.

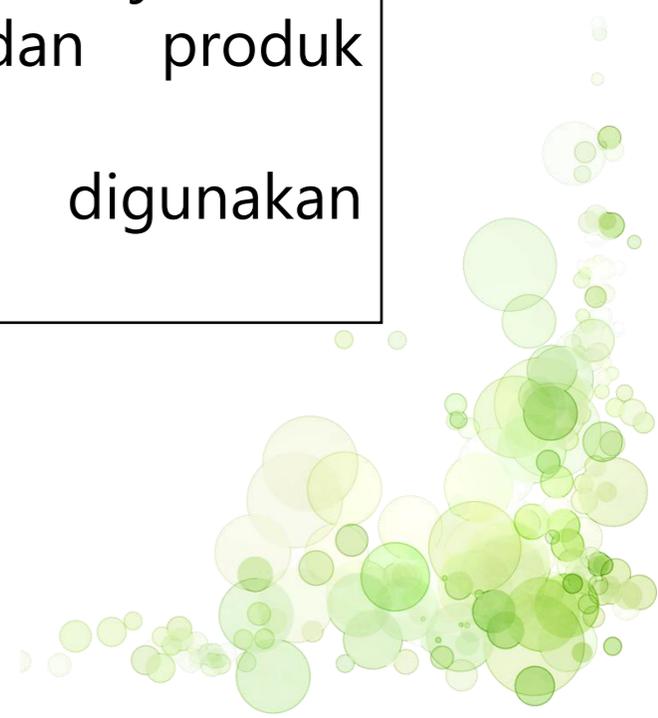


INDUSTRIAL HALOGENATION

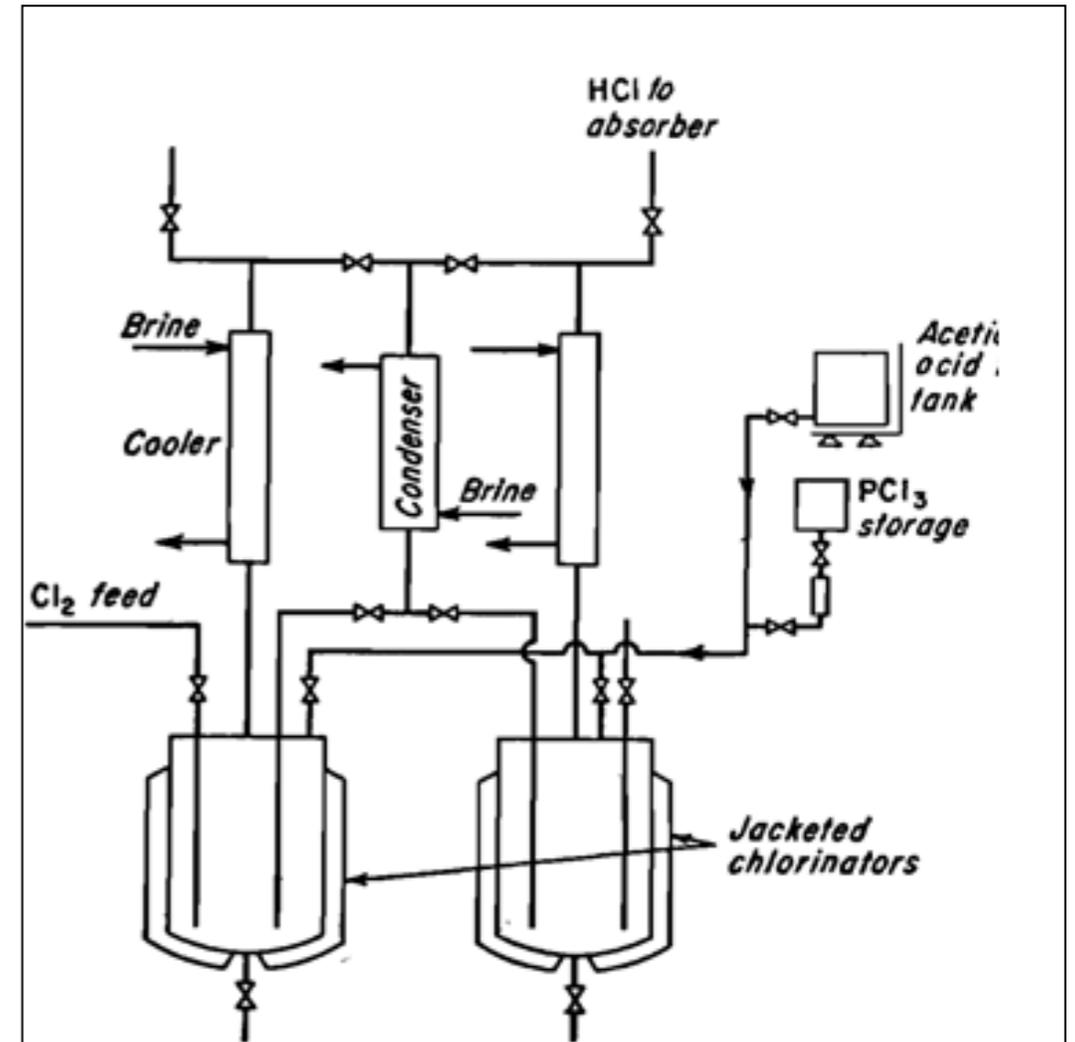


Gambar 1: Flow Diagram
Proses Produksi Chloroacetic acid

- Asam kloroasetat digunakan dalam berbagai proses sintesis organik karena reaktivitasnya yang tinggi.
- Hal ini mencakup, antara lain, pembuatan produk perlindungan tanaman, pupuk, plastik, deterjen, cat dan pernis, kosmetik dan produk kebersihan pribadi.
- Asam kloroasetat juga digunakan sebagai agen alkilasi.

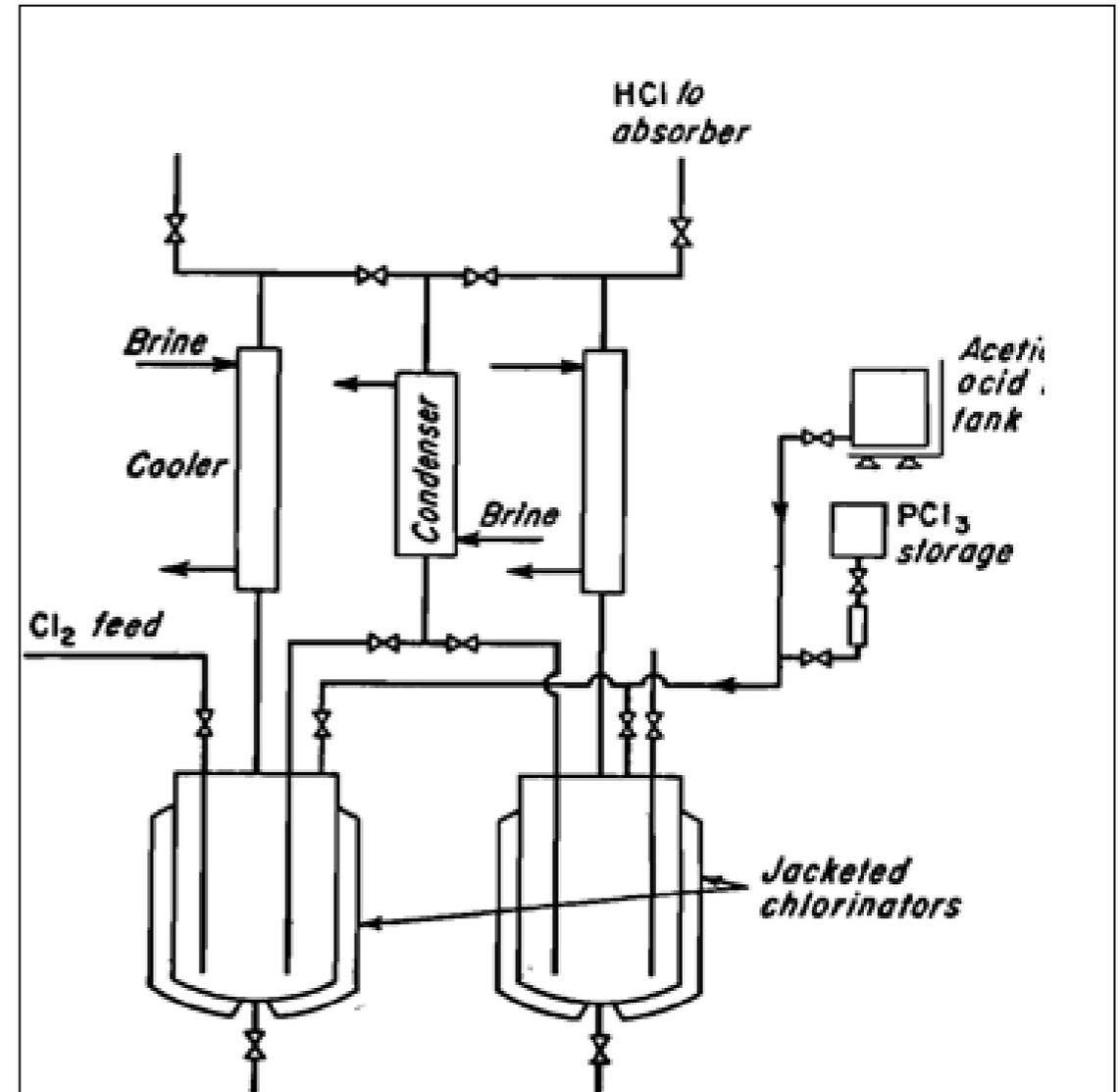


- ✓ Fosfor Triklorida (PCl_3) sebagai Katalis.
- ✓ Gas klor dilewatkan melalui glasial asam asetat dan dipanaskan hingga 100°C
- ✓ CH_3COOH disimpan dalam tangki aluminium
- ✓ Asam dialirkan ke dalam tangki kerak sebelum dialirkan ke klorinator.
- ✓ Klorinator adalah alat vessel yang dilengkapi dengan unit penyedia steam.
- ✓ Bagian atas vessel dilengkapi dengan sambungan untuk asam asetat, klorin, udara, gas limbah, dan kondensat



**Gambar 1: Flow Diagram
Proses Produksi Chloroacetic acid**

- Gas-gas yang tidak dapat terkondensasi terperangkap sementara kondensat dikembalikan ke klorinator di bawah permukaan campuran reaksi.
- Air garam ditutup dengan kondensor reflus berjaket dari klorinator akhir yang bersebelahan.
- Gas dialirkan ke dalam klorinator yang baru diisi untuk menyerap HCl, asetil klorida, dan asam asetat yang dilepaskan.
- Setelah penyerapan selesai, klorinator dipanaskan hingga 100°C dan klorin dimasukkan dengan kecepatan tinggi, 40-60 lb per jam.
- Selama tahap pertama pengoperasian, sirkulasi air garam melalui sistem kondensor reflus harus dibatasi untuk menghindari kristalisasi asam asetat.
- Ketika klorinasi berlangsung, jumlah penyulingan asam asetat berkurang, dan sirkulasi air garam dapat ditingkatkan.



**Gambar 1: Flow Diagram
Proses Produksi Chloroacetic acid**



TERIMAKASIH