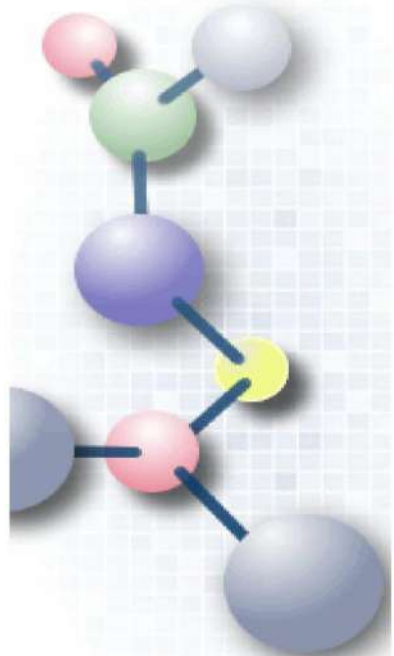
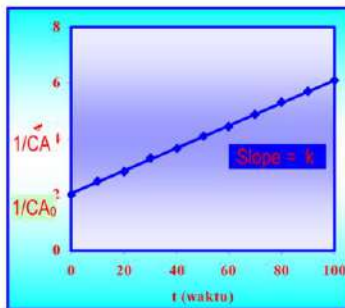
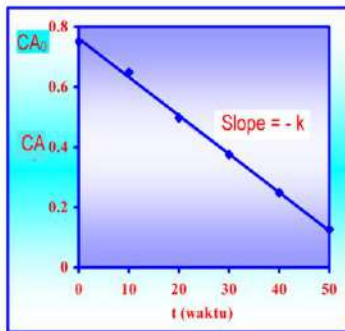


KINETIKA & KATALISA

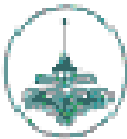


Husni Husin



KINETIKA DAN KATALISA

OLEH: HUSNI HUSIN



**Penerbit Syiah Kuala
University Press**

ISBN: 987-65-4329

Kata Pengantar



Buku ini menyajikan kinetika reaksi homogen dan heterogen yang akan memberikan berbagai kemudahan dalam mempelajari Kinetika dan Katalisa. Isi dari buku ini terdiri dari dua bagian yaitu: bagian I meliputi bab 1 sampai bab 6 dan bagian II meliputi bab 7 sampai bab 11. Bagian I menyajikan tentang pengenalan dasar-dasar kinetika dan katalisa yang memuat: laju reaksi homogen, reaksi sederhana, reaksi kompleks, formulasi kecepatan reaksi, metode analisis data kinetika, dan analisa data kinetika, serta beberapa contoh-contoh soal. Untuk reaksi heterogen baik katalitik maupun non-katalitik disaji dalam kinetika reaksi heterogen bagian II.

Pada akhir dari buku ini bab 11 disajikan penyelesaian soal-soal Kinetika dan Katalisa melalui Pendekatan Software Polymath untuk memudahkan penyelesaian problem-problem yang agak rumit.

Materi dan contoh-contoh yang dibahas dalam buku ini diambil dari beberapa referensi baik dalam bidang kinetika dan katalisa, teknik reaktor, termodinamika, serta metode numerik. Teori-teori dalam buku ajar ini merupakan dasar pengetahuan untuk mendesain reaktor kimia yang akan dipelajari dalam mata kuliah Teknik Reaktor Kimia.

Buku ini, disusun sebagai upaya untuk membantu mahasiswa S1 dan S2, siswa sekolah, rekan-rekan akademisi, para dosen, dan siapa saja yang ingin belajar dan mendalami Kinetika dan Katalisa.

Penyajian buku ajar ini belumlah lengkap seperti dalam beberapa buku referensi. Untuk itu diharapkan sekali usaha mahasiswa untuk mencari dan berlatih menyelesaikan soal-soal kinetika dan katalisa dari buku-buku referensi yang ada di perpustakaan khususnya Jurusan Teknik Kimia.

Ucapan terima kasih tak lupa penulis sampaikan kepada Dr. Ir. Marwan atas segala kritik dan sarannya. Terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu yang tak mungkin penulis sebutkan satu persatu dan juga tidak ketinggalan terima kasih kepada Penerbit Syiah Kuala University Press yang telah menerbitkan buku ini.

Buku ajar ini masih banyak kekurangannya. Pada saat yang akan datang akan direvisi dan ditambah materinya serta contoh-contoh soal. Kritik dan saran yang membangun sangat kami nantikan untuk kesempurnaan buku ini. Akhirnya penulis berharap semoga buku ini dapat bermanfaat bagi pembaca yang ingin mendalami ilmu Kinetika dan Katalisa dan semoga dapat menambah kemajuan pendidikan di Indonesia.

Banda Aceh, 25 Februari 2007

Husni Husin

Daftar Isi

	halaman
KATA PENGANTAR	ii
DAFTAR ISI	iii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Termodinamika Kimia	2
1.2 Kinetika Kimia	3
BAB II TERMODINAMIKA	5
2.1 Termodinamika Reaksi Kimia	5
2.2 Kesetimbangan Kimia	8
BAB III KINETIKA REAKSI HOMOGEN	15
3.1 Definisi Kecepatan Reaksi Kimia	16
3.2 Konstanta Kecepatan Reaksi (k)	18
3.3 Order Reaksi	19
3.4 Reaksi Elementer dan Molekularitas	20
3.5 Pengaruh Temperatur	20
3.6 Reaksi Non Elementer	24
3.7 Kecepatan Reaksi Elementer	25
3.7.1 Reaksi Order-Nol	26
3.7.2 Reaksi Order-Satu	28
3.7.3 Reaksi Order-Dua	31
3.7.4 Reaksi Elementer Reversible	32
BAB IV KECEPATAN REAKSI KOMPLEKS	34
4.1 Kinetika Sistem Reaksi Kompleks	34
4.2 Reaksi Order-n	39
4.3 Reaksi Order-Tiga	40
4.4 Reaksi Paralel Order-Satu	41
4.5 Reaksi Seri Order-Satu	42
4.6 Reaksi Reversibel	47
4.7 Konstanta Kesetimbangan	51
4.8 Mekanisme Reaksi	52
4.8.1 Kombinasi Langsung	53
4.8.2 Mekanisme Rantai	53
4.8.3 Reaksi Substitusi	54
4.9 Autokatalitik	55

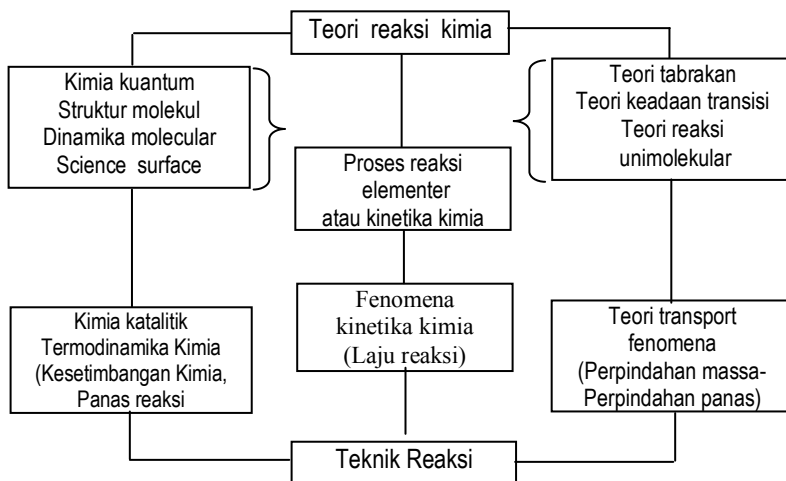
BAB V	FORMULASI PERSAMAAN KECEPATAN REAKSI	60
5.1	Mekanisme Reaksi	60
5.1.1	Menganggap Reaksi Irreversibel	60
5.1.2	Pendekatan dengan Hipotesis Tahap Pengendali	61
5.1.3	Pendekatan pada Keadaan Tunak	62
5.2	Teori Tumbukan (Collision Theory)	64
5.3	Dekomposisi Unimolekular Gas-gas	68
5.4	Teori Keadaan Transisi	73
BAB VI	ANALISA DATA KINETIKA	76
6.1	Metoda Integrasi	76
6.1.1	Cara Grafik	78
6.1.2	Cara Tabulasi	80
6.2	Metode Diferensial	81
6.3	Metode Waktu Paroh (Setengah Umur)	84
6.4	Metode Kcepatan Awal	86
BAB VII	SISTEM REAKSI HETEROGEN	89
7.1	Persamaan Laju Reaksi Heterogen	90
7.1.1	Konsep Tahap Penentu Laju Reaksi (<i>Rate controlling Step</i>)	93
7.1.2	Linierisasi Persamaan Laju Tak Linier	93
7.2	Pola Kontak untuk Sistem Dua Fasa	94
BAB VIII	KONSEP DASAR KATALIS	96
8.1	Katalis	96
8.1.1	Definisi Katalis	96
8.1.2	Homogenius Katalitik	97
8.1.3	Heterogenius Katalitik	97
8.1.4	Sifat-sifat Katalis	99
8.2	Peran Katalis dalam Reaksi Kimia	100
8.2.1	Karakteristik Katalis	101
8.2.2	Klasifikasi Reaksi Berkatalis	101
8.3	Katalisis dan Keseimbangan	102
8.4	Tahap-tahap Reaksi Katalitik	102
BAB IX	FORMULASI PERSAMAAN KECEPATAN	

REAKSI	119
9.1 Formulasi Persamaan Laju Reaksi	119
9.2 Interpretasi Data Kinetika Reaksi Berkatalis	123
9.3 Mencari Langkah yang Menentukan Reaksi	129
9.4 Analisa Data Percobaan	130
BAB X	
REAKSI FLUIDA – PARTIKEL PADAT	139
10.1 Difusi Melalui Film Gas sebagai Pengendali Laju	139
10.2 Laju Reaksi Kimia sebagai Pengendali Laju	144
10.3 Laju Reaksi untuk Model Partikel (Bulat) Menyusut	145
10.4 Menentukan Tahap Pengendali Laju	148
BAB XI Penyelesaian Soal-Soal Kinetika dan Katalisa Menggunakan Polymath	
11.1 Pengenalan Polymath	
11.1.1 Penyelesaian Persamaan Linier (LEQ)	
11.2 Menentukan konstanta laju reaksi	159
11.3 Menentukan orde reaksi non elementer	175
11.4 Mengevaluasi laju reaksi katalitik berdasarkan data percoaan	179
11.5 Penurunan aktivitas katalis	183
11.6 Deaktivasi katalis akibat cooking, sintering dan poisoning	193
DAFTAR PUSTAKA	

BAB 1

PENDAHULUAN

Teori reaksi kimia mengungkapkan bagaimana reaksi kimia berlangsung serta faktor-faktor apa saja yang mempengaruhi kecepatan reaksi dan selektivitas. Ilmu-ilmu dasar spesifik yang berhubungan dengan faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi kimia disebut teori reaksi kimia atau kinetika dan katalisa. Teori reaksi kimia mempelajari tentang: kesetimbangan kimia, kinetika, dan mekanisme reaksi. Kinetika dan katalisa merupakan salah satu ilmu dasar yang sangat diperlukan dalam perancangan reaktor kimia. Beberapa cabang ilmu yang saling terkait dengan kinetika kimia ditampilkan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Ilmu dasar dan teknik yang berhubungan dengan perancangan reaktor

(Sumber: Tominaga dan Tamaki, 1997)

Reaksi pada dasarnya adalah proses pemutusan dan pembentukan ikatan atom dalam molekul-molekul reaktan,

sehingga diperoleh molekul dengan struktur kimia yang berbeda dari reaktannya. Unjuk kerja reaksi, yaitu konversi maksimum dan laju reaksi ditentukan oleh dua sifat reaksi, yaitu:

1. Sifat Termodinamika
2. Sifat Kinetika

Pengetahuan kedua sifat ini sangat diperlukan terutama di dalam kegiatan perancangan kondisi reaksi dan reaktor, evaluasi unjuk kerja reaksi dan reaktor, dan pengendalian kondisi reaksi.

1.1 Termodinamika Kimia

Termodinamika adalah ilmu yang mempelajari hubungan bermacam-macam bentuk energi di dalam sistem. Termodinamika memberikan dua informasi yang sangat diperlukan dalam perancangan reaktor kimia. Pertama, mengenai penyerapan dan pembebasan kalor selama reaksi. Kedua, sejauh mana reaksi dapat berlangsung (Smith, 1981).

Kesetimbangan reaksi kimia didiskusikan dalam ilmu termodinamika teknik kimia. Kesetimbangan reaksi akan mengungkapkan berlangsung tidaknya suatu reaksi dan sejauh mana reaksi dapat berlangsung. Sifat termodinamika reaksi mengungkapkan konversi maksimum pada kesetimbangan.

Konversi maksimum pada kesetimbangan suatu reaksi dapat ditentukan dari aspek termodinamika, yaitu dari perubahan energi bebas standard Gibbs (ΔG^0) reaksi yang mana dapat menentukan nilai konstanta kesetimbangan (K) pada temperatur yang ditinjau. Dari data-data tersebut dapat ditentukan konstanta kesetimbangan pada temperatur tertentu yang selanjutnya dapat ditentukan konversi kesetimbangan pada tekanan dan komposisi tertentu pula (Richardson, 1989).

Selain itu, termodinamika kimia memungkinkan penentuan neraca panas berhubungan dengan sebuah reaksi endotermis dan eksotermis. Data-data termodinamika tersebut sangat diperlukan untuk merancang reaktor kimia.

1.2 Kinetika Kimia

Apa sebab kita mempelajari kinetika reaksi? Atau, untuk apa kita mempelajari kinetika? Apakah yang dipelajari dalam kinetika kimia? dan seterusnya, dalam bab tentang termodinamika kimia telah dibahas arah reaksi, ke-spontanitas reaksi dikaitkan dengan perubahan energi/entalpi bebas dari sistem. Dengan mengetahui perubahan energi bebas dapat diramalkan apakah suatu proses atau reaksi berlangsung atau tidak. Tetapi termodinamika tidak menjawab berapa lama proses atau reaksi berlangsung atau bagaimana kecepatan atau laju reaksi sistem tersebut, dan bagaimana mekanisme perubahan pereaksi menjadi produk. Jadi jelas bahwa untuk mempelajari suatu proses atau reaksi, tidak cukup hanya dengan mempelajari termodinamika saja, tetapi diperlukan pula pengetahuan kinetika kimia (Levemspiel, 1972).

Kinetika kimia membahas tentang kecepatan perubahan/laju reaksi, faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi, orde reaksi, dan mekanisme reaksi. Hal-hal lain yang mempengaruhi kecepatan reaksi seperti: konsentrasi dan katalis, orde reaksi dan tetapan kecepatan/laju reaksi juga dipelajari dalam kinetika kimia (Fogler, 1992). Dalam matakuliah kinetika kimia dipelajari kecepatan reaksi secara kuantitatif dan faktor-faktor yang mempengaruhi seperti: temperatur, tekanan, dan komposisi. Untuk mendapatkan persamaan kecepatan reaksi, perlu dilakukan percobaan di laboratorium. Dari hasil percobaan akan diperoleh data-data kinetika yang diperlukan untuk menentukan kapasitas reaktor, serta kualitas dan kuantitas produk.

Reaksi kimia berlangsung dengan kecepatan tertentu. Reaksi-reaksi tertentu berlangsung sangat cepat (seketika), misalnya reaksi ion. Akan tetapi, ada juga reaksi yang berlangsung lambat, kecepatannya dapat diukur, misalnya reaksi-reaksi antara senyawa organik atau anorganik. Laju reaksi diukur sebagai jumlah berkurangnya zat yang bereaksi (reaktan) atau bertambahnya zat hasil reaksi (produk). Pada

umumnya laju reaksi tergantung pada konsentrasi zat yang bereaksi, temperatur, dan katalis. Selain laju reaksi juga dipengaruhi oleh radiasi dan keadaan fisik pereaksi.

Persamaan yang menyatakan kecepatan sebagai fungsi konsentrasi setiap zat disebut hukum laju atau persamaan laju reaksi. Hukum laju reaksi hanya dapat ditentukan dengan eksperimen dan tidak dapat disimpulkan hanya dari persamaan reaksi. Laju reaksi kimia merupakan faktor kritikal lainnya yang diperlukan dalam perancangan reaktor kimia. Karena laporan tentang teori laju reaksi masih sangat kurang maka untuk memprediksi secara akurat berbagai data-data kinetika laju reaksi perlu dibuktikan secara eksperimen di laboratorium. Pendekatan ini mencakup: teori tumbukan, teori laju reaksi absolut, teori keadaan transisi, dan teori reaksi unimolekular (Fronment dan Bishoff, 1990).

Dewasa ini, para peneliti tertarik pada dinamika molekular yang mendiskusikan mengenai laju reaksi elementer sebagai fungsi keadaan kuantum molekul reaksi (atau senyawa kimia seperti radikal bebas dan ion-ion). Meskipun laporan-laporan dan teori-teori mengenai kinetika kimia umum belum dapat memprediksi laju reaksi secara akurat, tetapi, secara termodinamika dapat diramalkan laju reaksi yang menguntungkan. Hasil analisis yang teliti yang diperoleh dari hasil eksperimen di laboratorium merupakan salah satu cara untuk membuktikan kebenaran laju reaksi kimia.

BAB 2

TERMODINAMIKA KIMIA

Ilmu termodinamika diperlukan untuk meramalkan berlangsung atau tidaknya reaksi dan mengungkapkan konversi maksimum (pada kesetimbangan) yang dapat dicapai serta banyak kalor yang terlibat di dalam reaksi. Konversi maksimum suatu reaksi dapat dijadikan bahan penilaian kelayakan komersial reaksi tersebut ditinjau dari aspek termodinamika, yaitu dari harga ΔG° reaksi. Kriteria kelayakan tersebut diperlihatkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kriteria Penilaian Kelayakan Reaksi

ΔG° reaksi, kkal/mol	Kelayakan reaksi
$\Delta G^\circ < -10$	Sangat layak
$-10 < \Delta G^\circ \leq 0$	Layak
$0 < \Delta G^\circ < 10$	Dapat layak tetapi membutuhkan biaya tinggi
$\Delta G^\circ > 10$	Umumnya tidak layak

Sumber: Richardson, 1980

Perubahan energi bebas pada temperatur dan tekanan tetap merupakan fungsi keadaan, artinya hanya tergantung pada keadaan awal dan akhir dari sistem. Tanda ΔG (-) berarti reaksi berjalan spontan, tanda (+) berarti reaksi tidak spontan, dan tanda 0 berarti reaksi dalam kesetimbangan. $\Delta G = (-)$ berarti reaksi dapat berjalan spontan, bila keadaan mengizinkan. Hal ini tidak berarti bahwa reaksi pasti terjadi, sebab kecepatan reaksi dipengaruhi oleh bermacam-macam faktor.

2.1 Termodinamika Reaksi Kimia

Panas reaksi didefinisikan sebagai jumlah energi yang diperlukan oleh sistem ketika reaksi berlangsung pada temperatur yang sama untuk menghasilkan produk. Berbagai panas reaksi dengan temperatur tergantung pada perbedaan kapasitas panas molal produk dan reaktan. Persamaan berikut merupakan hubungan antara ΔH pada berbagai temperatur T yang diketahui nilainya didasarkan pada temperatur standard T_0 .

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (2-1)$$

dimana ΔC_p adalah kapasitas panas molal, dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\Delta C_p = \sum (N_i C_{p_i})_{\text{prod}} - \sum (N_i C_{p_i})_{\text{reak}} \quad (2-2)$$

Itu berarti jika kapasitas panas diketahui untuk reaktan dan produk pada berbagai temperatur T_0 sampai T , tidak perlu menginterasi persamaan (2.1). Pada kondisi ini hubungan antara ΔH_T dan ΔH_{T_0} adalah sebagai berikut:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \sum (N_i \bar{c}_{p_i})_{\text{prod}} (T - T_0) - \sum (N_i \bar{c}_{p_i})_{\text{reak}} (T - T_0) \quad (2-3)$$

Ketika reaktan dan produk dimasukkan ke dalam reaktor pada temperatur yang berbeda biasanya ditentukan ΔH_T dan dievaluasi jumlah energi yang diperlukan secara langsung. Hal ini digambarkan seperti pada contoh 2.1.

Pengaruh tekanan terhadap panas reaksi untuk gas-gas tergantung pada devisiasi komponen yang bersifat gas ideal. Jika reaktan dan produk mengikuti gas ideal, maka tekanan tidak berpengaruh. Bahkan untuk sistem gas ideal pengaruh tekanan sangat kecil. Detail metode perhitungan pengaruh

temperatur dan tekanan didiskusikan dalam buku standard termodinamika. Aplikasi informasi panas reaksi untuk perhitungan laju perpindahan energi dalam reaktor diilustrasikan menurut contoh berikut.

Contoh 2.1

Etilen oksida diproduksi melalui oksidasi langsung dengan udara menggunakan unggun katalis partikel (perak yang disupport pada penyangga yang sesuai). Diharapkan aliran umpan masuk ke reaktor alir tubular pada 200°C dan mengandung 5% mol etilen dan 95% mol udara. Jika temperatur keluar tidak melebihi 260°C, hal itu memungkinkan 50% etilen terkonversi menjadi oksida, meskipun 40% dibakar secara sempurna menjadi CO₂. Berapa banyak panas yang dipindahkan dari reaktor tiap mol etilen yang diumpankan, agar tidak melebihi temperatur pembatas. Kapasitas panas molal rata-rata etilen dapat diambil 18 Btu/(lb mol)(°R) antara 20 dan 200°C dan 19 Btu/(lb mol)(°R) antara 25 – dan 260°C. Nilai yang sama untuk etilen oksida adalah 20 dan 21 Btu/(lb mol)(°R). Tekanan operasi pada atmosferik.

Penyelesaian:

Jika pengaruh panas pada tekanan konstan sama dengan perubahan entalpi, proses aktual dapat diganti dengan proses yang menggunakan data panas reaksi pada 25 °C yang tersedia pada Tabel 1.1. Tahap-tahap penyelesaian proses ini adalah sebagai berikut:

1. Pendinginan reaktan dan udara dari 200 menjadi 25°C.
2. Reaksi dilangsungkan pada 25 °C.
3. Pemanasan produk dan udara dari 25 menjadi 260 °C.

Langkah 1:

Dengan basis 1 mol etilen adalah :

$$\frac{95}{5}(1) = 19 \quad \text{mol udara diumpankan ke reaktor}$$

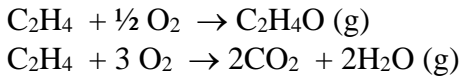
Kapasitas udara dari 25 – 200 °C adalah 7,0.

Maka:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= 1(18)(77 - 392) + 19(77 - 32) = -5.700 - 41.900 \\ &= -47.600 \text{ Btu/lb mol.}\end{aligned}$$

Langkah 2:

Hanya efek panas yang mengacu pada kedua reaksi:



Gunakan data panas pembentukan dalam Tabel 1.1 (buku Smith, Lampiran), untuk reaksi 1 diperoleh:

$$\begin{aligned}\Delta H_{R1} &= -12.190 - 12.496 - 0 \\ &= -24.686 \text{ cal/g mol atau } -44.500 \text{ Btu/lb mol} \\ \Delta H_{R2} &= 2(-57.798) + 2(-94.052) - 12.496 - 0 \\ &= -316.196 \text{ cal/g mol atau } -569.000 \text{ Btu/lb mol}\end{aligned}$$

Jika, tiap mol etilen, akan bereaksi 0,5 untuk membentuk etilen oksida dan 0,4 mol terjadi pembakaran secara sempurna.

$$\begin{aligned}\Delta H_{To} &= 0,5(-44.500) + 0,4(-569.000) \\ &= -250.000 \text{ Btu/lb mol}\end{aligned}$$

Langkah 3:

Produk akan mengandung komponen berikut:

$$\text{Etilen (C}_2\text{H}_4) = 1 - 0,5 - 0,4 = 0,1 \text{ mol}$$

$$\text{Et ile oksida (C}_2\text{H}_4\text{O)} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Uap air (H}_2\text{O)} = 2 (0,4) = 0,8 \text{ mol } (\bar{cp} = 8,25)$$

$$\text{Karbon dioksida (CO}_2\text{)} = 2 (0,4) = 0,8 \text{ mol } (\bar{cp} = 9,4)$$

$$\text{Nitrogen (N}_2\text{)} = 19(0,79) = 15,0 \text{ mol} \\ (\bar{cp} = 7,0)$$

$$\text{Oksigen (O}_2\text{)} = 19(0,21) - \frac{1}{2} (0,5) - 3(0,4) \\ = 2,6 \text{ mol } (\bar{cp} = 7,25)$$

Nilai yang dimaksud untuk \bar{cp} adalah pada 25 dan 260 °C:

$$\Delta H_3 = [0,1(19) + 0,5(21) + 0,8(8,25) + 0,8(9,4) + 15(7,0) + 2,6(7,25)](500 - 77)$$

$$= 150 (500 - 77) = 63.500 \text{ Btu/lb mol}$$

panas yang diserap :

$$Q = -47,600 - 25.000 + 63.500 \\ = -234.000 \text{ Btu/lb mol etilen} \\ \text{atau } \frac{234.000}{1,8} (4,1868 \times 10^3) \\ = 544 \times 10^6 \text{ J/(kg mol)}$$

Jadi panas yang harus dipindahkan adalah -234.000 Btu/lb mol etilen yang diumpankan ke reaktor.

2.2 Kestimbangan Kimia

Ketika reaksi terjadi pada kesetimbangan, temperatur dan tekanan dalam sistem konstan dan perubahan energi-bebas adalah nol. Pendekatan ini dapat digunakan untuk mengembangkan hubungan antara perubahan energi-bebas

standard ΔF^o dan konstanta kesetimbangan K .

$$\Delta F^o = -RT \ln K \quad (2-4)$$

Konstanta kesetimbangan K

didefinisikan dalam istilah aktivitas kesetimbangan a_i reaktan dan produk.



Kontanta kesetimbangan K adalah:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2-6)$$

Aktifitas pada kondisi kesetimbangan dalam campuran reaksi didefinisikan sebagai rasio fugasitas campuran kesetimbangan dengan fugasitas standard.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2-7)$$

Untuk reaksi gas-gas pada keadaan standard, fugasitas dinyatakan untuk konstanta kesetimbangan menjadi:

$$K = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \quad (2-8)$$

Untuk gas ideal, fugasitas sama dengan tekanan, sehingga pers. (2-5) menjadi:

$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (2-9)$$

p tekanan parsial, adalah tekanan total p_t dikali mol fraksi komponen y_A dalam campuran.

$$p_A = p_t \cdot y_A \quad (2-10)$$

Dalam banyak situasi asumsi gas ideal tidak dibenarkan, hal

itu diperlukan untuk menentukan fugasitas. Kasus ini seperti dalam reaksi ammonia menggunakan tekanan operasi sangat tinggi (1500 atm). Fugasitas hanya untuk komponen murni yang diketahui. Untuk menghubungkan keduanya harus diketahui pengaruh fugasitas terhadap komposisi. Informasi ini tidak tersedia, sehingga perlu dibuat asumsi untuk sifat-sifat campuran reaksi. Penyederhanaan dilakukan dengan menganggap sebagai larutan ideal. Fugasitas pada kesetimbangan f dihubungkan dengan fugasitas komponen murni f' , pada tekanan dan temperatur yang sama adalah sebagai berikut:

$$K = \frac{(f'_C)^c (f'_D)^d}{(f'_A)^a (f'_B)^b} K_y \quad (2-11)$$

dimana K_y :

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (2-12)$$

Dalam reaksi fasa gas, kuantiti K diganti dengan K_p , sehingga persamaan menjadi:

$$K_p = \frac{(y_C P_t)^c (y_D P_t)^d}{(y_A P_t)^a (y_B P_t)^b} K_y P_t^{(c+d)-(a+b)} \quad (2-13)$$

K_y dapat ditentukan dari konstanta kesetimbangan K . Langkah-langkah penentuan konversi adalah sebagai berikut:

1. Hitung ΔF^o
2. Tentukan konstanta kesetimbangan K
3. K_y diperoleh dari persamaan (2-11)
4. Hitung konversi dari K_y .

Untuk menghitung pengaruh temperatur terhadap ΔF^o agar diperoleh konstanta kesetimbangan pada kondisi reaksi, dapat digunakan persamaan *van't Hoff*.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{R_g T^2} \quad (2-14)$$

Jika ΔH tidak tergantung pada temperatur, maka hasil integrasi persamaan (2-14) dengan batasan T_2 dan T_1 seperti berikut ini.

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^o}{R_g} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2-15)$$

Jika ΔH tidak konstan, dapat dinyatakan oleh persamaan berikut:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_o} + \int_{T_o}^T \Delta C_p dT \quad (2-16)$$

Integrasi persamaan di atas menghasilkan:

$$\ln K_T = \frac{-\Delta H_o}{R_g T} + \frac{\Delta a}{R_g} \ln T + \frac{\Delta b}{2R_g} \ln T + \frac{\Delta C}{6R_g} \ln T^2 + C \quad (2-17)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (2-18)$$

Untuk tiap komponen murni:

$$c_p = a + bT_1 + cT_2$$

$$\Delta F^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2-19)$$

Contoh 2.2:

Data kesetimbangan berikut telah dilaporkan dari reaksi hidrasi fasa uap etilen menjadi etanol pada temperatur 145 °C, nilai $K = 6,8 \times 10^{-2}$ dan pada temperatur 320 °C, nilai $K = 1,9 \times 10^{-3}$. Dari data ini dapat dibentuk harga K sebagai fungsi temperatur.

Penyelesaian:

1. Dari harga K, maka ΔH_o dan C dapat dihitung. Pertama Δa , Δb , dan Δc dapat diperoleh dari data kapasitas panas buku (Smith Vanness, Termodinamika).
2. Untuk reaksi: $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$
3. Dimana:

$$\Delta = C_2H_5OH - C_2H_4 - H_2O$$

$$\Delta a = 6,990 - 2,830 - 7,256 = -3,096$$

$$\Delta b = 0,039741 - 0,02860 - 0,002298 = 0,008842$$

$$\Delta c = (-11,926 + 8,726 - 0,283) \times 10^{-6} = -3,483 \times 10^{-6}$$

Substitusi nilai di atas ke dalam pers. (2-14), $T = 145^\circ C$:

$$Rg \ln(6,8 \times 10^{-2}) = -\frac{\Delta H_o}{418} - 3,096 \ln 418 + \frac{0,0084}{2}(418) - \frac{3,483 \times 10^{-6}}{6}(418)^2 + CRg$$

Atau:

$$\frac{\Delta H_o}{418} - CRg = -Rg \ln(6,8 \times 10^{-2}) - 3,096 \ln 418 + 0,00442(418) - (0,58 \times 10^{-6})(418)^2 = 11,59 \quad \dots\dots\dots(A)$$

dan pada $320^\circ C$:

$$\frac{\Delta H_o}{593} - CRg = -Rg \ln(1,9 \times 10^{-3}) - 3,096 \ln 593 + 0,00442(592) - (0,58 \times 10^{-6})(593)^2 = 4,91 \quad \dots\dots\dots(B)$$

Persamaan (A) dan (B) dapat diselesaikan secara simultan untuk ΔH_o dan C . Hasilnya adalah:

$$H_o = - 9460 \text{ cal}$$

$$C = - 5,56$$

Kemudian untuk K sebagai fungsi temperatur dapat dihitung:

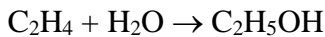
$$\ln K = \frac{-9.460}{R_g T} + \frac{3,096}{R_g} \ln T + \frac{0,00442}{R_g} T + \frac{0,580 \times 10^{-6}}{R_g} T^2 - 5,56$$

$$\ln K = \frac{4.760}{T} - 1,558 \ln T + 0,00222 T - 0,29 \times 10^{-6} T^2 - 5,56 \quad (C)$$

Contoh 2.3:

Perkirakan konversi maksimum etilen menjadi alkohol reaksi hidrasi fasa-uap pada 250 °C dan 500 psia. Gunakan data kesetimbangan contoh 2.1 dan rasio steam: etilen mula-mula adalah 5:1.

Diketahui :



$$\frac{f'_A}{p_t} = 0,84 \quad \text{for ethanol}$$

$$\frac{f'_E}{p_t} = 0,98 \quad \text{for ethylene}$$

$$\frac{f'_W}{p_t} = 0,91 \quad \text{for water}$$

dimana : f adalah fugasitas

Penyelesaian:

Gunakan persamaan (C) di atas untuk menentukan harga K sebagai fungsi temperatur:

$$\ln K = \frac{4760}{523} - 1,558 \ln(523) + 0,00222 (523) - 0,29 \times 10^{-6} (523)^2 - 5,56 = -5,13$$

$$K = 5,9 \times 10^{-3}$$

Substitusi harga K ke persamaan (2.11):

$$K = \frac{(f'_A)^a}{(f'_E)^e (f'_W)^w} K_y$$

$$5,9 \times 10^{-3} = K_y \frac{f'_A}{f'_E f'_W} \dots\dots\dots (A)$$

Dari Persamaan (2.10) $p_A = p_t \cdot y_A$

$$y_A = p / p_t$$

$$y_A = f'_A / p_t$$

Maka:

$$f'_E = 0.98(500/14,7)$$

$$f'_A = 0.91(500/14,7)$$

$$f'_A = 0.84(500/14,7)$$

Substitusi ke persamaan . (A)

$$K_y = K \frac{f'_E f'_W}{f'_A}$$

$$K_y = 5,9 \times 10^{-3} \frac{0,98(0,91)}{0,84} \frac{500}{14,7} = 0,21 \dots\dots\dots(B)$$

Mula-mula terdapat 1 mol etilen dan 5 mol air,
Jika dianggap bahwa etanol yang terbentuk adalah z , maka komposisi dalam kesetimbangan adalah sebagai berikut:

Etanol	$= z$
Etilene	$= 1 - z$
Air	$= 5 - z$
Total mol	$= 6 - z$

Maka fraksi mol masing-masing komponen adalah sebagai berikut:

$$y_A = \frac{z}{6 - z}$$

$$y_E = \frac{1 - z}{6 - z}$$

$$y_W = \frac{5 - z}{6 - z}$$

Substitusi harga-harga di atas ke persamaan (2-12)

$$K_y = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b}$$

$$0,21 = \frac{z(6 - z)}{(1 - z)(5 - z)}$$

$$z^2 - 6,0z + 0,868 = 0$$

$$z = 3,0 \pm 2,85 = 5,85 \text{ atau } 0,15$$

Konversi dapat dihitung menggunakan rumus berikut:

$$X_A = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \times 100\%$$

dimana:

X_A = konversi A

N_{Ao} = mol etilen yang diumpankan mula-mula = 1 mol

N_A = mol etilen sisa = $1 - 0,15 = 0,85$

Substitusi nilai-nilai yang telah diperoleh ke dalam persamaan di atas:

$$X_{C_2H_4} = \frac{N_{C_2H_4in} - N_{C_2H_4out}}{N_{C_2H_4in}} \times 100\% = \frac{1 - 0,85}{1} \times 100\% = 15\%$$

Jadi etilen yang terkonversi menjadi etanol adalah 15%. Dengan demikian konversi etilen pada kesetimbangan adalah 15%.

BAB 3

KINETIKA REAKSI HOMOGEN

Kinetika kimia disebut juga reaksi kimia adalah ilmu yang mempelajari tentang kecepatan reaksi-reaksi kimia dan mekanisme reaksi kimia. Sifat kinetika reaksi mengungkapkan hubungan antara kondisi reaksi dengan laju reaksi, dan biasanya dinyatakan dengan persamaan laju reaksi. Menurut teori kinetika gas, reaksi dapat berlangsung apabila terjadi kontak antara molekul reaktan dengan orientasi yang tepat dan energi yang cukup. Dengan demikian laju reaksi sama dengan jumlah tumbukan yang memenuhi syarat di atas setiap satuan waktu, dengan persamaan matematika dapat dirumuskan sebagai berikut (House, 1997):

$$r = Z \cdot f_p \cdot f_o \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3-1)$$

atau dengan persamaan Arrhenius dinyatakan sebagai berikut:

$$r = A_o \cdot C_A \cdot C_B \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3-2)$$

dimana:

- Z = jumlah tumbukan tiap satuan waktu per satuan volume
- f_p = faktor kemungkinan tumbukan antar reaktan
- f_o = faktor orientasi tumbukan
- E_a = energi pengaktifan reaksi
- A_o = faktor frekuensi

Persamaan di atas mengungkapkan bahwa reaksi dapat dipercepat dengan berbagai cara, yaitu:

- menaikkan temperatur reaksi (T)
- menaikkan konsentrasi (C_i) atau tekanan parsial (P_i) reaktan

- meningkatkan kemungkinan tumbukan antar reaktan (f_p)
- meningkatkan ketepatan orientasi tumbukan (f_o)
- menurunkan energi pengaktifan (E_a)

3.1 Definisi Laju Reaksi Kimia

Semua reaksi kimia telah diteliti secara percobaan, laju reaksi tergantung pada konsentrasi satu atau beberapa reaktan. Secara umum laju bisa dinyatakan sebagai fungsi konsentrasi.

$$R = f[A],[B] \quad (3-3)$$

Dalam beberapa kasus, laju reaksi juga dipengaruhi oleh konsentrasi satu atau beberapa senyawa intermediet (senyawa antara) dan oleh beberapa macam zat yang tidak ditampilkan dalam persamaan stoikhiometri, misalnya dalam reaksi enzim dan katalis (Satterfield dan Charles, 1992).

Perubahan kimia yang terjadi dalam suatu reaksi direpresentasikan oleh persamaan stoikhiometri berikut:

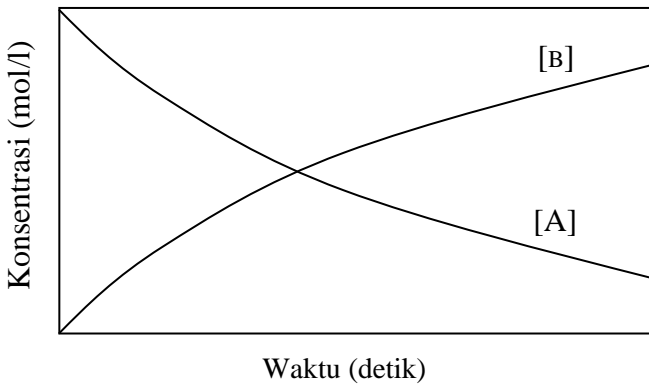


Dimana:

a dan b adalah sebagai jumlah mole reaktan A dan B yang bereaksi menjadi perolehan c dan d mole produk C dan D.

$$\text{Rate } (-r) = k C_A^x C_B^y \quad (3-5)$$

Dalam hukum laju disebut konstanta laju dan eksponen x dan y disebut order reaksi terhadap A dan B. Eksponen x dan y bisa sama atau tidak sama dengan koefisien a dan b seperti dalam persamaan (3-5). x dan y disebut order reaksi.



Gambar 3.1 Perubahan konsentrasi A dan B terhadap waktu, reaksi $A \rightarrow B$

Reaksi kimia diklasifikasikan sebagai reaksi homogen dan reaksi heterogen. Reaksi homogen adalah bila reaksi melibatkan satu fasa reaksi. Reaksi yang terjadi antara dua fasa gas dan dua fasa cair, termasuk dalam kategori ini karena sifat-sifat reaksi ini mirip dengan reaksi fasa tunggal. Reaksi heterogen adalah reaksi yang terjadi antara dua fasa atau lebih dimana reaktan berada dalam fasa gas dan/atau cair.

3.1.1 Laju Reaksi Homogen

Laju reaksi kimia didefinisikan sebagai kecepatan pengurangan jumlah mol reaktan atau penambahan jumlah mol produk.

Perhatikan reaksi berikut:



Konsentrasi A menurun sebanyak A yang dikonsumsi, kecepatan dinyatakan sebagai $-d[C_A]/dt$. Konsentrasi B bertambah terhadap waktu, kecepatan dinyatakan sebagai $+d[C_B]/dt$. Secara matematika hubungan antara konsentrasi

dan kecepatan disebut persamaan kecepatan atau hukum kecepatan. Hubungan antara perubahan konsentrasi A dan B terhadap waktu dipresentasikan seperti pada Gambar 3.1.

Reaksi homogen hanya terlibat satu fasa reaksi. Kecepatan reaksi ($-r_A$) didefinisikan sebagai jumlah mole A yang hilang per unit waktu per unit volume (mole/ml.detik). Kecepatan pengurangan A (Pignolet, 1983):

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{mol A yang bereaksi}}{(\text{volume fluida}) (\text{waktu})} \quad (3-7)$$

Kecepatan pembentukan B:

$$r_B = \frac{1}{V} \frac{dN_R}{dt} = \frac{\text{mol R yang terbentuk}}{(\text{volume fluida}) (\text{waktu})} \quad (3-8)$$

Perubahan-perubahan tersebut dapat terjadi dalam fasa liquid, gas, atau solid. Dalam reaksi homogen volume fluida dalam reaktor sering diidentikkan dengan volume reaktor.

3.1.2 Laju Reaksi Heterogen

Untuk reaksi heterogen kecepatan reaksi biasanya dinyatakan dalam ukuran lain dari volume, seperti luas permukaan reaksi atau berat katalis, dan sebagainya (Levenspiel, 1972). Untuk reaksi katalitik gas-solid, kecepatan reaksi ($-r_A$) didefinisikan sebagai jumlah mole A yang bereaksi per unit waktu per unit massa katalis (mol/detik.gram katalis).

Kecepatan reaksi heterogen dapat dinyatakan sebagai berikut:

- a. Atas dasar massa padatan:
-

$$-r_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{mol } A}{(\text{massa}) (\text{waktu})} \quad (3-9)$$

b. Atas dasar luas permukaan padatan:

$$-r_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{mol } A}{(\text{luas permukaan}) (\text{waktu})} \quad (3-10)$$

c. Atas dasar volume padatan:

$$-r_A = -\frac{1}{V_s} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{mol } A}{(\text{volume padatan}) (\text{waktu})} \quad (3-11)$$

d. Atas dasar volume reaktor:

$$-r_A = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{mol } A}{(\text{volume reaktor}) (\text{waktu})} \quad (3-12)$$

3.2 Kontanta Kecepatan Reaksi (k)

Konstanta kecepatan reaksi (k) dikenal juga sebagai laju reaksi spesifik, yaitu harga laju reaksi pada konsentarsi reaktan sama dengan satu satuan konsentrasi. Satuannya tergantung pada orde total reaksi dan nilainya tergantung pada komponen yang ditinjau. Dalam reaksi kimia jika suatu reaktan A direaksikan menjadi produk, limiting reaktan biasanya dipilih sebagai basis untuk perhitungan. Kecepatan A yang hilang $-r_A$ tergantung pada temperatur dan komposisi. Untuk beberapa reaksi dapat dinyatakan sebagai kontanta laju reaksi (k), merupakan suatu fungsi konsentrasi zat yang terlibat dalam reaksi.

$$-r_A = [k(T)][fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (3-13)$$

BAB 4

KECEPATAN REAKSI KOMPLEKS

Dalam sub bab 3.7 telah dibahas persamaan laju reaksi sebagai fungsi konsentrasi untuk reaksi sederhana. Dalam bab ini akan dibahas tentang persamaan laju reaksi kompleks yang melibatkan lebih dari satu reaktan (Fogler, 1992).

4.1 Kinetika Sistem Reaksi Kompleks

Berikut ini merupakan contoh reaksi orde dua dengan reaktan berbeda (House, 1997).



Persamaan kecepatan reaksinya adalah sebagai berikut :

$$\text{Rate} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A^1 C_B^1$$

Laju pengurangan reaktan tiap satuan waktu adalah sebagai berikut:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^1 C_B^1 \quad (4-2)$$

Persamaan ini dapat diselesaikan dengan cara dinyatakan dalam konversi yaitu:

$$x_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} \quad (4-3)$$

dimana:

$$\begin{aligned}x_A &= \text{konversi} \\C_{Ao} &= \text{konsentrasi awal A} \\C_A &= \text{konsentrasi A pada saat } t\end{aligned}$$

Persamaan (4-3) dapat diselesaikan dengan cara diferensial, sehingga diperoleh pers. (4-4)

$$dx_A = -\frac{1}{C_{Ao}} dC_A \quad (4-4)$$

$$C_{Ao} dx_A = -dC_A \quad (4-5)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^1 C_B^1$$

$$C_A = C_{Ao}(1 - x_A) \quad (4-6)$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ao}x_A \quad (4-7)$$

Substitusi pers. (4-5, 4-6, dan 4-7) ke dalam pers. (4-2), diperoleh pers. (4-8)

$$\frac{C_{Ao} dx_A}{dt} = kC_{Ao}(1 - x_A)(C_{Bo} - C_{Ao}x_A) \quad (4-8)$$

$$\frac{C_{Ao} dx_A}{dt} = kC_{Ao}(1 - x_A)\left(\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \cdot C_{Ao} - C_{Ao}x_A\right) \quad (4-9)$$

Misalkan :

$$\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} = M \quad (4-10)$$

Maka pers. (4-9) dapat ditulis kembali menjadi pers.(4-11):

$$\frac{C_{Ao} dx_A}{dt} = k C_{Ao} (1 - x_A) (M \cdot C_{Ao} - C_{Ao} x_A) \quad (4-11)$$

$$\frac{C_{Ao} dx_A}{dt} = k C_{Ao}^2 (1 - x_A) (M - x_A)$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k C_{Ao} (1 - x_A) (M - x_A) \quad (4-12)$$

$$\frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} = k C_{Ao} dt \quad (4-13)$$

sederhanakan ruas kiri:

$$\frac{1}{(1 - x_A)(M - x_A)} = \frac{A}{1 - x_A} + \frac{B}{M - x_A} \quad (4-14)$$

Persamaan (4-13) dikali dengan $(1 - x_A)(M - x_A)$ maka diperoleh pers. (4-15):

$$\frac{(1 - x_A)(M - x_A)}{(1 - x_A)(M - x_A)} = \frac{A(1 - x_A)(M - x_A)}{1 - x_A} + \frac{B(1 - x_A)(M - x_A)}{M - x_A} \quad (4-15)$$

$$\text{Jika: } 1 = A(M - x_A) + B(1 - x_A)$$

$$1 = AM - Ax_A + B - Bx_A$$

$$1 = AM + B - (A + B)x_A \quad (4-16)$$

Derajat tertinggi dari persamaan di atas adalah 1 maka:
 $x_A^o = 0$: substitusi ke dalam pers. (4-16) diperoleh:

$$AM + B = 1 \quad (4-17)$$

$x_A^1 = 1$: substitusi ke dalam pers. (4-16) diperoleh :

$$-A - B = 0 \quad (4-18)$$

Sehingga :

$$A = -B \quad (4-19)$$

$$-BM + B = 1$$

$$B(1 - M) = 1 \quad (4-20)$$

$$B = \frac{1}{1 - M}$$

$$\frac{A}{1 - x_A} + \frac{B}{M - x_A} = \frac{A(M - x_A) + B(1 - x_A)}{(1 - x_A)(M - x_A)}$$

Substitusi pers. (4-19 dan 4-20) ke dalam pers. (4-15) diperoleh pers. berikut:

$$-B(M - x_A) + B(1 - x_A) = (1 - x_A)(M - x_A) \quad (4-21)$$

$$B(1 - x_A) - B(M - x_A) = (1 - x_A)(M - x_A) \quad (4-22)$$

$$\frac{1}{1 - M}(1 - x_A) - \frac{1}{1 - M}(M - x_A) = (1 - x_A)(M - x_A) \quad (4-23)$$

Bagian sebelah kiri persamaan dapat diselesaikan dengan menyusun persamaan kembali dan diselesaikan secara integrasi:

$$\int_{x=0}^{x=x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)(M - x_A)} = kC_{Ao} \int_0^t dt \quad (4-24)$$

Ruas sebelah kiri dapat disusun dengan secara parsial dan pemisahan variabel

$$\int_{x=0}^{x=x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)(M-x_A)} = -\frac{1}{1-M} \int_{x=0}^{x=x_A} \frac{dx_A}{1-x_A} + \frac{1}{1-M} \int_{x=0}^{x=x_A} \frac{dx_A}{M-x_A} \quad (4-25)$$

$$\frac{1}{1-M} \ln(1-x_A) \Big|_0^{x_A} - \frac{1}{1-M} \ln(M-x_A) \Big|_0^{x_A} \quad (4-26)$$

$$= \frac{1}{1-M} \{ \ln(1-x_A) - \ln 1 \} - \frac{1}{1-M} \{ \ln(M-x_A) - \ln M \} \quad (4-7)$$

$$= \frac{1}{1-M} \cdot \ln(1-x_A) - \frac{1}{1-M} \ln \frac{M-x_A}{M} \quad (4-28)$$

$$= \frac{1}{1-M} \cdot \ln \left(\frac{1-x_A}{M-x_A} \cdot M \right) \quad (4-29)$$

Substitusi M dari pers (4-10) ke dalam persamaan (4-29) diperoleh persamaan (4-30):

$$= \frac{1}{1 - \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}}} \cdot \ln \left(\frac{1-x_A}{\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} - x_A} \cdot \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \right) \quad (4-30)$$

$$= \frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \left\{ \frac{1-x_A}{C_{Bo} - C_{Ao}x_A} \cdot C_{Bo} \right\} \quad (4-31)$$

BAB 5

FORMULASI PERSAMAAN LAJU REAKSI

Seperti telah disebutkan dalam Bab I bahwa reaksi pada dasarnya adalah proses penyusunan (pemutusan dan pembentukan) ikatan atom dalam molekul-molekul reaktan, sehingga diperoleh molekul dengan struktur kimia yang berbeda dari reaktannya. Tahapan terkecil pemutusan dan pembentukan ikatan atom disebut reaksi elementer. Rangkaian reaksi elementer yang dialami reaktan disebut mekanisme reaksi. Pembentukan persamaan laju reaksi dapat didekati dengan beberapa cara antara lain (Fogler, 1992):

1. mekanisme reaksi
2. teori tumbukan
3. teori keadaan transisi

5.1 Berdasarkan Mekanisme Reaksi

Mekanisme reaksi merupakan hipotesis yang menjelaskan fakta yang diperoleh dalam percobaan. Dalam menentukan persamaan laju reaksi perlu mengetahui gambaran mekanisme reaksi yang terjadi. Dari gambaran ini barulah diturunkan persamaan laju reaksi, selanjutnya dicocokkan dengan hasil percobaan. Dalam menurunkan persamaan laju dari mekanisme perlu dilakukan penyederhanaan dengan menggunakan pendekatan-pendekatan yaitu:

- a. menganggap bahwa reaksi yang terjadi irreversibel.
- b. pendekatan hypothesis tahap pengendali.
- c. metoda pendekatan reaksi pada keadaan tunak.

5.1.1 Menganggap Reaksi yang terjadi Irreversibel

Pada tahap ini reaksi yang dipelajari adalah reaksi irreversible. Anggapan ini dapat direalisasikan bila pengamatan dilakukan pada awal reaksi yaitu pada $t = 0$ (Smith, 1981).

Contoh 5.1:

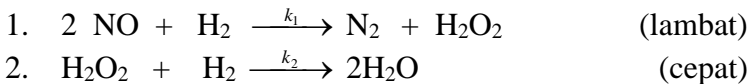
Perhatikan reaksi berikut:



Formulasikan persamaan laju reaksi berdasarkan asumsi reaksi terjadi secara irreversible.

Penyelesaian:

Mekanisme yang diusulkan adalah:



Reaksi 1 jauh lebih lambat dari reaksi 2. Pendekatan yang digunakan disini adalah pendekatan 5.1.1 dan 5.1.2, artinya setiap tahap reaksi irreversible dan salah satu reaksi menjadi tahap pengendali reaksi. Maka persamaan laju reaksi adalah sebagai berikut:

$$\frac{d_{\text{N}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} \quad (5-2)$$

5.1.2 Pendekatan dengan Hipotesis Tahap Pengendali.

Pendekatan dengan hipotesis tahap pengendali menganggap bahwa suatu reaksi elementer berlangsung lebih lambat dari reaksi-reaksi elementer yang lain. Untuk kasus ini secara keseluruhan reaksi dikontrol oleh tahap reaksi yang paling lambat dan laju reaksi total sama dengan laju reaksi pengendali tersebut. Tahap ini disebut dengan tahap pengendali “*rate controlling step*” atau “*rate determining*”

step” atau “*rate limiting step*”.

Jika tahap satu reaksi elementer dalam suatu mekanisme terjadi lebih lambat dari lainnya, tahap ini akan menentukan laju reaksi keseluruhan. Asumsi ini akan digunakan untuk menerangkan kinetika reaksi nitrit nitrogen-oksida .

Contoh 5.2:

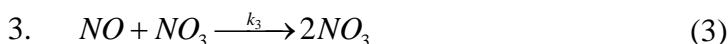
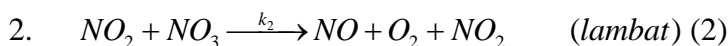
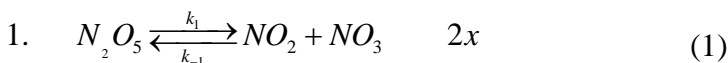
Pertimbangkan reaksi dekomposisi N_2O_5 berikut:



Penyelesaian:

Reaksi order pertama dengan mengacu pada N_2O_5 . Reaksi tidak mungkin menjadi suatu reaksi elementer. Mekanisme yang diusulkan meliputi tiga tahap, dengan tahap pertama terjadi dua kali.

Mekanisme reaksi:



Tahap pertama reaksi reversible. Tahap ke dua NO_2 tidak bereaksi menyebabkan dekomposisi NO_3 . Karena tahap ke dua sangat lambat, maka tahap 2 merupakan tahap pengendali reaksi, artinya laju reaksi total sama dengan laju reaksi tahap ke dua, sehingga persamaan laju reaksi adalah:

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = r = k_2 C_{NO_2} C_{NO_3} \quad (5-4)$$

Tahap pertama reaksi reversible berlangsung lebih cepat dari tahap 2 sehingga tahap 1 selalu berada dalam keadaan kesetimbangan. Senyawa NO merupakan senyawa antara sehingga konsentrasi NO tidak dapat diukur dan tidak

kelihatan dalam persamaan laju reaksi. Selain itu tahap ke tiga lebih cepat dari reaksi ke dua. Jika tahap satu juga cepat dan reversible maka pada kesetimbangan berlaku (Smith, 1982):

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{C_{NO_2} C_{NO_3}}{C_{N_2O_5}} \\
 C_{NO_2} C_{NO_3} &= K_1 C_{N_2O_5} \\
 C_{NO_3} &= K_1 \frac{C_{N_2O_5}}{C_{NO_2}} \\
 \frac{dC_{O_2}}{dt} = r &= K_1 k_2 C_{NO_2} \frac{C_{N_2O_5}}{C_{NO_2}} \quad (5-5)
 \end{aligned}$$

maka persamaan laju reaksi adalah:

$$r = (k_2 K_1) C_{N_2O_5} \quad (5-6)$$

K_1 adalah konstanta kesetimbangan untuk tahap satu.

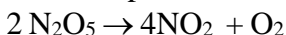
5.1.3 Pendekatan pada Keadaan Tunak (Steady State Approximation)

Pada pendekatan keadaan tunak menganggap bahwa konsentrasi senyawa antara tidak berubah terhadap waktu. Cara ini sangat baik digunakan untuk reaksi yang melibatkan senyawa antara yang sangat reaktif. Pendekatan tahap ini sering disebut dengan “*Steady State Approximation*”

Contoh 5.3 :

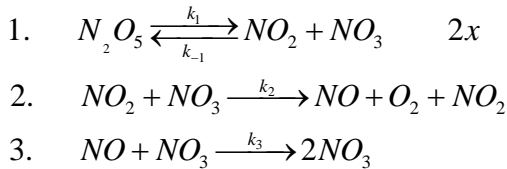
Perhatikan kembali contoh reaksi pada soal 5.2, turunkan persamaan laju reaksi berdasarkan pendekatan bahwa reaksi berada pada keadaan tunak

Tulis kembali persamaan reaksi:



Penyelesaian:

Tulis kembali mekanisme reaksi:



Reaksi di atas merupakan laju pengurangan N_2O_5 atau laju pembentukan NO_2 dan O_2 . Pernyataan persamaan laju reaksi untuk reaksi tersebut adalah:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dC_{NO_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_5}}{dt}$$

Dari mekanisme reaksi 1-3 dapat dilihat bahwa dari ketiga senyawa, hanya O_2 yang terlibat dalam satu reaksi yaitu tahap 2. Maka untuk lebih sederhana dan mudah persamaan laju reaksi dinyatakan sebagai laju pembentukan O_2 .

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_2 C_{NO_3} C_{NO_2}$$

Biasanya konsentrasi senyawa antara (intermediate) dalam suatu reaksi tidak dapat diukur dengan baik sehingga persamaan laju reaksi harus dinyatakan sebagai fungsi dari konsentrasi senyawa yang dapat diukur. Senyawa-senyawa yang dapat diukur untuk reaksi di atas adalah N_2O_5 , NO_2 , dan O_2 .

Dengan pendekatan 3, yang menyatakan bahwa pada keadaan tunak (*steady state*), laju pembentukan netto senyawa antara sama dengan nol. Konsentrasi NO_3 dan NO dapat dinyatakan sebagai fungsi konsentrasi senyawa yang dapat diukur.

BAB 6

ANALISA DATA KINETIKA

Analisa data kinetika bertujuan untuk menentukan orde reaksi dan konstanta laju reaksi. Dalam percobaan reaktor *batch*, konsentrasi, tekanan, dan volume biasanya diukur dan dicatat pada waktu yang berbeda selama reaksi berjalan. Data dikoleksi dari reaktor *batch* ketika reaksi *unsteady-state*. Sedangkan pengukuran pada reaktor diferensial dilakukan ketika operasi *steady-state*. Dalam eksperimen dengan reaktor diferensial biasanya konsentrasi produk dimonitor dari kondisi umpan yang berbeda. Berikut akan dibahas beberapa metode analisa data kinetika antara lain : integrasi, diferensial, waktu paroh (setengah umur), dan laju awal (Fogler, 1992).

6.1 Metode Integrasi

Analisis data kecepatan dengan metode integrasi adalah mencocokkan data percobaan dengan fungsi integrasi suatu persamaan kecepatan yang dipilih. Untuk menentukan orde-reaksi, analisa metode integrasi dilakukan dengan cara :

- a. Menduga orde reaksi
- b. Integrasi persamaan diferensial yang digunakan
- c. Menguji data hasil percobaan dengan menggunakan persamaan hasil integrasi.

Jika orde yang diasumsi benar, perlu di plot kecocokan data konsentrasi vs waktu akan menghasilkan kurva linier. Metode integral sangat sering digunakan jika orde reaksi diketahui.

Biasanya digunakan untuk mengevaluasi konstanta laju spesifik (k) pada berbagai temperatur untuk menentukan energi aktivasi.

1. Reaksi orde-nol :

Pertimbangkan reaksi berikut :



dilangsungkan dalam reaktor *batch* volume-konstan, maka neraca massa adalah :

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (6-2)$$

Untuk reaksi orde-nol, penggabungan laju reaksi dengan neraca massa diperoleh :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (6-3)$$

Persamaan (6-3) dapat diintegrasi dengan batas pada $t = 0$, $C_A = C_{Ao}$, maka diperoleh :

$$C_A = C_{Ao} - kt \quad (6-4)$$

$$y = mx + b \quad (6-5)$$

$$m = -k$$

Plot C_A sebagai fungsi waktu memberikan kurva linier dengan slope ($-k$) untuk reaksi orde-nol yang dilangsungkan dalam reaktor *batch* volume-konstan. Kurva untuk reaksi orde-nol ditampilkan dalam Gambar 6.1a.

2. Reaksi orde-satu

Jika reaksi orde-satu integrasi digabung dengan neraca molar dan hukum laju :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (6-6)$$

Persamaan (6-6) dapat diintegrasikan dengan batas pada $t = 0$, $C_A = C_{Ao}$, maka diperoleh :

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = kt$$

$$\ln C_A = -kt + \ln C_{Ao} \quad (6-7)$$

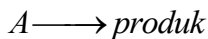
Jika disusun dalam bentuk persamaan linier diperoleh:

$$y = -mx + b \quad (6-8)$$

Plot $\ln \frac{C_{Ao}}{C_A}$ vs t , sebagai fungsi waktu diperoleh garis linier

dengan slope (k) untuk reaksi orde-satu. Kurva untuk reaksi orde-satu ditampilkan dalam Gambar 6.1b.

2. Reaksi orde-dua

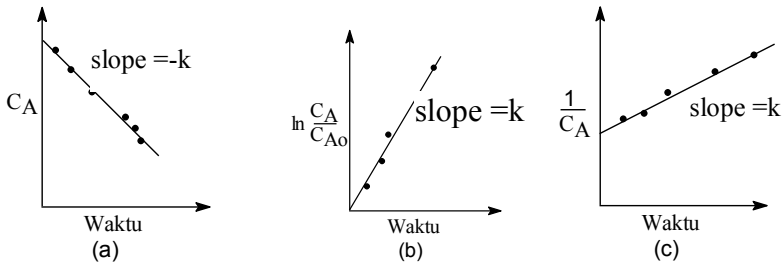


$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Integrasi dengan $C_A = C_{Ao}$ pada $t = 0$:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{Ao}} = kt$$

Plot $\frac{1}{C_A}$ vs t , sebagai fungsi waktu adalah linier dengan slope (k) untuk reaksi orde-dua ditampilkan dalam Gambar 6.1c.

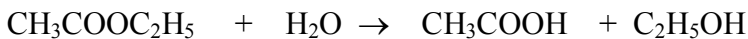


Gambar 6.1 a) Reaksi orde-nol; b) Reaksi orde-satu; c) reaksi orde-dua

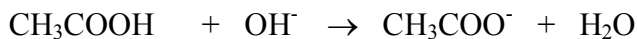
6.1.1 Cara grafik

Contoh 6.1 : Menentukan Kontanta Laju Reaksi Spesifik (k)

Hidrolisa ester menggunakan tipe reaksi orde-dua yang berbeda reaktannya. Hidrolisa etil asetat menghasilkan etil alkohol dan asam asetat.



Reaksi ini dilangsungkan dalam suasana basa, OH^- dikonsumsi oleh reaksi :



125 ml $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ pada 30°C dicampur dengan 125 ml NaOH dengan konsentrasi 0,0058 M dan 0,0100 M. Jika sampel dimasukkan ke dalam larutan HCl, sehingga OH^- sisa dengan cepat dinetralisasi. Titrasi HCl berlebih untuk menentukan HCl yang tidak bereaksi dan menghitung OH^- yang dikonsumsi.

Data yang tersedia seperti dalam Tabel 6.1, diperoleh untuk hidrolisa 0,0058 M $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ pada 30 °C dalam 0,0100 M NaOH. HCl 0,0203 M digunakan untuk menyempurnakan reaksi dan titrasi kelebihan HCl menggunakan 0,0200 M NaOH. Tiap sampel mengandung 25 ml campuran reaksi.

Penyelesaian :

Dengan menganggap reaksi orde-dua tipe reaktan berbeda maka persamaan kecepatan reaksi harus diselesaikan dengan cara berikut :

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dx}{dt} k C_A C_B$$

Lihat Bab 4 gunakan rumus untuk reaksi kompleks orde-2 reaktan berbeda.

Maka :

$$\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \left\{ \frac{C_{Bo} C_A}{C_B C_{Ao}} \right\} = kt$$

(6-9)

Lalu susun kembali menurut persamaan garis lurus diperoleh persamaan berikut :

$$y = mx$$

Plot $\frac{1}{C_{Ao} - C_{Bo}} \ln \left\{ \frac{C_{Bo} C_A}{C_{Ao} C_B} \right\}$ terhadap t akan diperoleh garis lurus

Jika dianggap a dan b konsetrasi awal A dan B, serta (a-x) dan (b-x) konsentrasi A dan B sisa untuk setiap waktu, maka :

$$\begin{aligned} C_{Ao} &= a & \text{dan} & C_{Bo} = b \\ C_A &= C_{Ao} - x & \text{dan} & C_B = C_{Bo} - x \end{aligned} \quad (6-10)$$

BAB 7

SISTEM REAKSI HETEROGEN

7.1 Deskripsi Umum Reaksi Heterogen

Reaksi dikatakan heterogen jika terdapat dua fasa atau lebih. Komponen yang bereaksi terjadi diantara fasa-fasa tersebut dan reaksi terutama terjadi pada interfase.

Reaksi yang melibatkan lebih dari satu fasa adalah sebagai berikut (Treybal, 1985) :

1. Gas-cair
2. Gas-padat
3. Cair-padat
4. Gas-cair-padat
5. Cair-cair (immisible/tidak bercampur)

Contoh-contoh reaksi fasa heterogen :

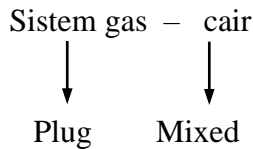
1. Reaksi-reaksi padat-gas : misalnya reduksi logam-oksida dengan hidrogen atau CO, pembakaran bahan bakar padat, dan sebagainya.
2. Reaksi-reaksi gas-cair, misalnya: penghilangan uap ammonia dari “coke oven gas” dengan cara pencucian oleh asam sulfat.
3. Reaksi-reaksi cair-padat, misalnya ekstraksi batuan atau pengendapan pigmen, antara lain TiO_2 dari larutannya.

Kehadiran fasa-fasa berbeda menyebabkan :

- a. Kerumitan persamaan laju reaksi
 - Agar reaksi dapat berlangsung, reaktan pada satu fasa harus berpindah ke fasa yang lain, dimana reaktan lain berada. Laju perpindahan reaktan ini harus

diperhitungkan ke dalam persamaan laju, sehingga :
 persamaan laju = persamaan perpindahan + persamaan kinetika reaksi

- Persamaan yang dihasilkan bergantung pada sistem yang ada.
- b. Pola kontak antara fasa
 - Sistem homogen → pola kontak ideal :
 - i. *plug flow*
 - ii. *mixed flow*
 - Sistem heterogen → masing masing fasa dapat berpola alir sendiri-sendiri misalnya :



7.2 Persamaan Laju Reaksi Heterogen

Persamaan Laju \approx kombinasi persamaan perpindahan dan persamaan kinetika (Levenspiel, 1972).

Prinsip perpindahan \approx Prinsip perpindahan panas

- a) Jika perpindahan terjadi secara seri /berurutan :

$$r_{\text{total}} = r_1 = r_2 = \dots = r_n$$

- b) Jika perpindahan terjadi secara bersamaan / parallel:

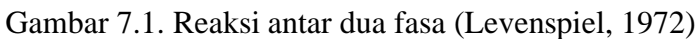
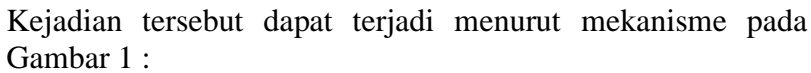
$$r_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n r_i$$

1). Mempunyai satuan sama \rightarrow mol/ satuan luas.satuan waktu

$$r_{perp.massa} = \frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt}$$

$$r_{reaksi} = \frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt}$$

- ### Contoh 7. 1:



A dalam fasa gas berdifusi melalui film gas ke permukaan padatan B. A dan B bereaksi menghasilkan produk R gas, yang kemudian berdifusi ke luar melalui film ke fasa gas.

Laju difusi A ke permukaan B :

$$r_{(g)} = \frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = -D \frac{\Delta C}{\Delta X} = -\frac{D}{\Delta X} (C_g - C_s)$$

$$r_g = -k_g (C_g - C_s) \quad (7.1)$$

Jika reaksi orde satu yang berlaku, maka :

$$r_s = \frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = -k_s C_s \quad (7.2)$$

dimana :

- s = luas permukaan kontak fasa gas dan fasa padat
- k_g = koefisien film gas
- k_s = konstanta kecepatan reaksi pada permukaan
- C_g = konsentrasi A pada fasa gas
- C_s = konsentrasi A pada permukaan B → sulit diukur

Penyelesaian :

$C_s \rightarrow$ perlu dieliminasi dari persamaan (7.1)

Pada keadaan steady, proses perpindahan dan reaksi berlangsung secara seri, sehingga :

$$r_g = r_s$$

atau dari persamaan (7.1) dan (7.2)

$$k_g (C_g - C_s) = k_s C_s$$

sehingga:

$$C_s = \frac{k_g}{k_g + k_s} C_g \quad (7.3)$$

Substitusi persamaan (7.3) ke persamaan (7.1) atau persamaan (7.2) eliminasi dengan konsentrasi zat yang tidak dapat diukur (C_s)

Maka:

$$r_g = r_s = \frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} C_g = -k_{total} C_g \quad (7.4)$$

$$\left(\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1} = k_{total} = \frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_s}, \quad R = \text{tahanan}$$

Jika persamaan reaksi = fungsi linier terhadap konsentrasi dan proses berlangsung secara seri, maka :

$$k_{total} = \frac{1}{\Sigma R}$$

Contoh 7.2

Soal sama seperti pada contoh 7.1, tetapi reaksi berlangsung menurut kinetika orde dua.

$$r_g = -k_g (C_g - C_s) \quad (7.5)$$

$$r_s = k_s C_s^2 \quad (7.6)$$

Pada keadaan steady :

$$r_g = r_s$$

$$k_g (C_g - C_s) = k_s C_s^2$$

$$C_s = \frac{-k_g + \sqrt{k_g^2 + 4 k_s k_g C_g}}{2 k_s} \quad (7.7)$$

BAB 8

KONSEP DASAR KATALIS

8.1 Katalis

Katalis telah digunakan oleh umat manusia sejak 2000 tahun yang lalu. Katalis pertama sekali digunakan dalam pembuatan anggur, keju, dan roti. Katalis sebenarnya telah dimanfaatkan orang jauh sebelum perannya dalam reaksi diketahui. Diperkirakan pada sejak zaman batu orang telah mengenal cara pembuatan minuman beralkohol dengan penambahan ragi. Penambahan dengan sengaja senyawa asing untuk melangsungkan reaksi baru dimulai pada pertengahan abad ke-18, yaitu saat Roebuck memperkenalkan proses kamar timbal untuk oksidasi SO_2 menjadi SO_3 dengan penambahan sedikit NO_2 . Selanjutnya penggunaan senyawa asing terus berkembang sampai Berzelius mengusulkan istilah katalis dan katalisis. Menurutnya katalis merupakan senyawa yang mampu mengaktifkan reaktan-reaktan yang bereaksi dan katalisis adalah peristiwa pengaktifan reaktan tersebut. Gagasan ini ternyata mendapat banyak kritikan walaupun masih digunakan. Kemudian muncul definisi Mitscherlich yang menerangkan *contact action* katalis terhadap reaktan. Pada tahun 1901 Ostwald memperbaiki definisi yang telah diusulkan oleh Berzelius (Richadson, 1989, Husin, 2002)

Katalis merupakan suatu zat yang memegang peranan penting di dalam dunia industri dewasa ini. Hampir semua produk industri dihasilkan melalui proses yang memanfaatkan jasa katalis. Secara sederhana katalis dapat didefinisikan sebagai zat yang dapat mempercepat dan mengendalikan reaksi. Dengan katalis, reaksi dapat diselenggarakan pada kondisi yang lebih lunak (temperatur dan tekanan rendah)

dengan laju dan selektivitas yang tinggi. Kemampuan ini yang menjadi harapan manusia untuk memenuhi tuntutan efisiensi waktu, bahan baku, energi, dan upaya pelestarian lingkungan.

8.1.1 Definisi Katalis

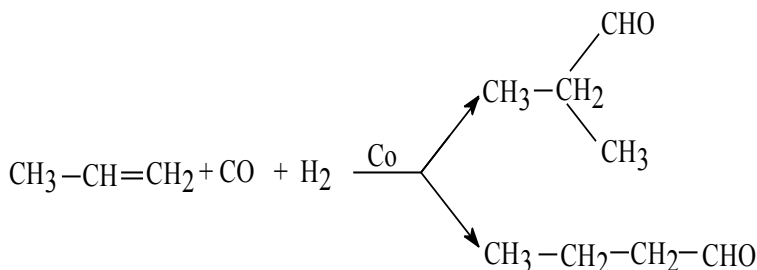
Menurut Ostwald, katalis adalah zat yang apabila dilibatkan dalam reaksi dapat mempercepat reaksi dan tidak tergabung dalam produk reaksi. Lebih lanjut Ostwald menambahkan (Fronment dan Bischoff, 1990) :

1. Katalis dapat mempercepat reaksi yang menurut hukum termodinamika dapat berlangsung, atau dengan ungkapan lain, katalis tidak dapat menyebabkan berlangsungnya reaksi yang menurut hukum termodinamika tidak mungkin
2. Katalis mempercepat reaksi mencapai kesetimbangan, tetapi tidak mengubah kesetimbangan reaksi. Ini berarti bahwa untuk reaksi reversibel, katalis yang mempercepat reaksi ke kanan juga mempercepat reaksi ke kiri
3. Untuk reaksi yang berlangsung mengikuti beberapa arah reaksi (reaksi paralel), katalis tertentu hanya mempercepat satu arah reaksi saja
4. Definisi yang terakhir ini hingga kini masih dapat diterima dan merupakan penjelasan tentang kemampuan yang dimiliki katalis.

8.1.2 Homogenius Katalitik

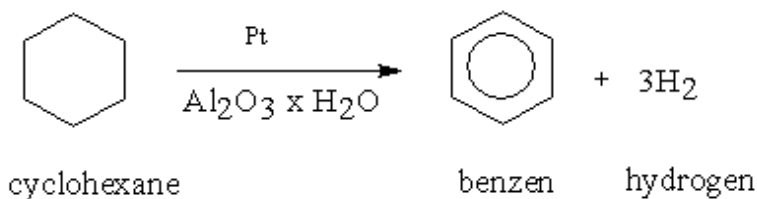
Katalitik homogen adalah proses yang berlangsung menggunakan suatu katalis paling kurang dengan satu reaktan, dimana fasa komponen yang terlibat dalam reaksi sama. Salah satu contoh reaksi katalitik homogen di industri adalah Proses oxo untuk pembuatan normal iso-butanal, propilen, karbon monoksida dan hydrogen sebagai reaktan dan kompleks kobalt fasa liquid sebagai katalis (Pignolet,

1983).



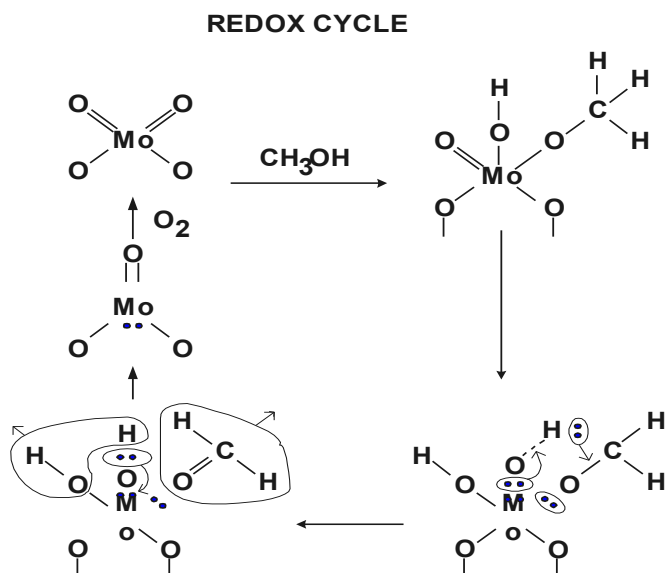
8.1.3 Heterogenous Katalitik

Katalitik heterogen adalah suatu proses yang melibatkan lebih dari satu fasa reaksi. Biasanya katalis sebagai padatan, reaktan dan produk dalam fasa gas atau liquid. Produksi benzen dewasa ini dibuat dari dehidrogenasi sikloheksan (diperoleh dari distilasi minyak mentah) menggunakan katalis platina berpenyangga (Fogler, 1992).



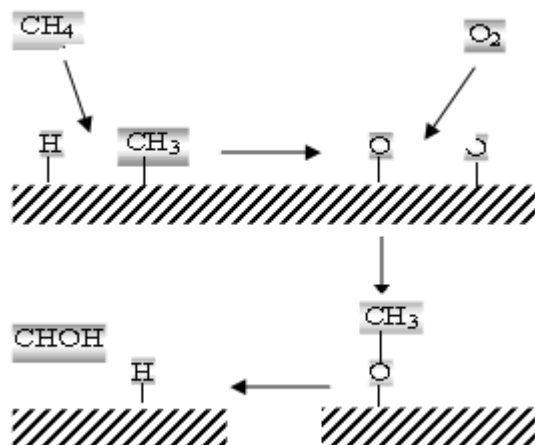
Kadang-kadang campuran reaksi keduanya liquid dan gas, seperti hydrodesulfurisasi fraksi petroleum berat. Kedua type katalitik ini. Katalitis heterogen paling banyak digunakan. Pemisahan sederhana dan kompleks produksi fluida campuran dari katalis padatan membuat katalitik heterogen lebih menarik secara ekonomi, khususnya karena tersedia dalam jumlah banyak dan permintaan juga banyak. Reaksi katalitik heterogen terjadi pada atau sangat dekat dengan interface fluida-padatan. Pada dasarnya reaksi katalitik heterogen dapat diaplikasi pada kedua reaksi katalitik

dan non katalitik fluida-padatan. Kedua type lain reaksi heterogen meliputi sistem gas-liquid dan gas-liquid-solid. Reaksi antara gas-gas dan liquid biasanya perpindahan massa dibatasi. Contoh lain mekanisme reaksi berkatalis padat yaitu reaksi pembentukan formaldehyde menggunakan katalis besi molibdat (Husin, 2000; Husin dkk., 2004):



Gambar 8.1 Mekanisme reaksi oksidasi metanol menjadi formaldehid berdasarkan katalis besi molibdat (Husin, 2000).

Gambar 8.2 merupakan reaksi oksidasi metana menjadi methanol dan formaldehyde pada permukaan katalis. Tahapan yang terjadi adalah: mula-mula CH_4 dan O_2 teradsorpsi secara kimia pada permukaan katalis. Oksigen teradsorpsi sebagai molekul dan atom oksigen. Kemudian terjadi reaksi pada pusat aktif katalis dengan membentuk senyawa antara yaitu CH_3O .



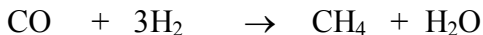
Gambar 8.2 Gambaran peristiwa reaksi pada permukaan katalis padat (Richadson, 1989).

Reaksi antara O dan CH_3 merupakan proses dehidrogenasi intermediate yang diikuti dengan desorpsi produk formaldehida. Katalis harus sanggup menyediakan oksigen sisipan agar proses dehidrogenasi lemah. Dehidrogenasi kuat akan mengakibatkan dekomposisi produk CHOH (formaldehida).

8.1.4 Sifat-Sifat Katalis

Sejak reaksi berkatalis terjadi pada interface fluida-padatan, sejumlah besar luas interfisial dapat berguna.

Contoh 8.1: *Tunover frequency* dalam sintesa Fisher–Tropsch



Sintesa Fisher-Tropsch digunakan secara komersial 0,5% berat $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Katalis didispersi dengan atom, ditentukan dari adsorpsi kimia hydrogen, diperoleh 49%.

BAB 9

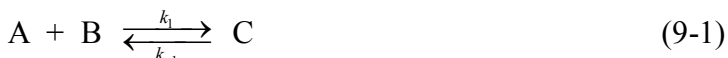
FORMULASI PERSAMAAN LAJU REAKSI

9.1 Formulasi Persamaan Laju Reaksi

Untuk menurunkan persamaan kinetika dari mekanisme ada dua macam cara yaitu : metoda pendekatan tunak dan metoda hipotesis tahap pengendali. Kecepatan reaksi total ditentukan oleh langkah yang berjalan paling lambat. Jika suatu langkah menentukan, maka langkah-langkah yang lain berjalan sangat cepat dan dalam kesetimbangan (Fogler, 1992).

Contoh 9.1 :

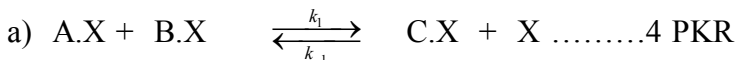
Perhatikan reaksi fasa gas berkatalis padatan sebagai berikut :



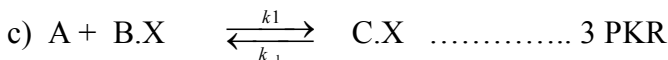
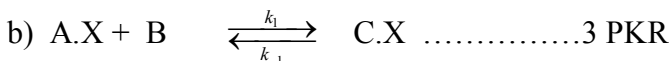
Formulasikan persamaan laju reaksi tersebut!

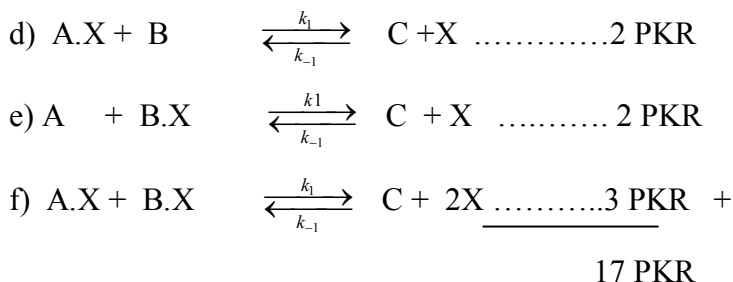
Penyelesaian :

Kemungkinan reaksi di atas dapat terjadi sebagai berikut :

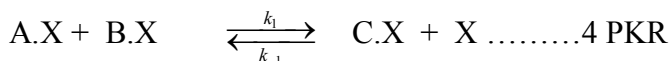


(Persamaan Kecepatan Reaksi)

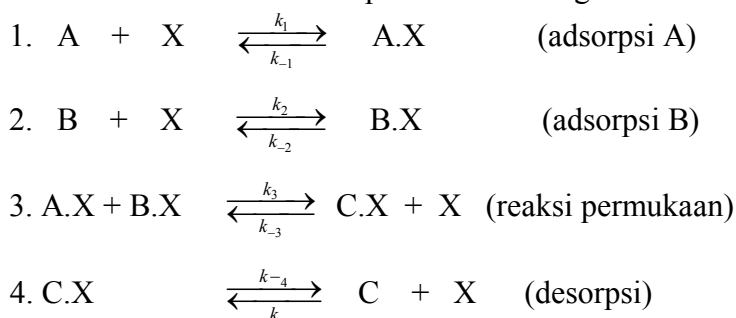




Dalam bahasan ini diberikan contoh formulasi persamaan laju reaksi berkatalis melalui pendekatan metode hipotesis tahap pengendali

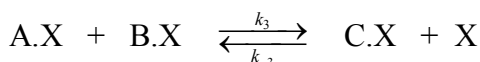


a. Mekanisme reaksi tersebut dapat disusun sebagai berikut :



1. Reaksi permukaan merupakan langkah yang menentukan (rds)

Adsorpsi A, B, dan desorpsi C berjalan cepat dan dalam keadaan kesetimbangan.



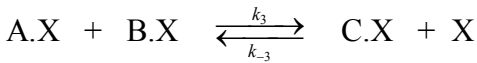
$$K_A = \frac{\theta_A}{P_A \theta_V}; \quad \theta_A = K_A P_A \theta_V$$

$$K_B = \frac{\theta_B}{P_B \theta_V} ; \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V$$

$$K_S = \frac{\theta_C \theta_V}{\theta_A \theta_B} ; \quad \theta_A = \frac{\theta_C \theta_V}{K_S \theta_B}$$

$$K_C = \frac{\theta_C}{P_C \theta_V} ; \quad \theta_C = K_C P_C \theta_V ;$$

Kecepatan reaksi permukaan:



$$-r_A = r_S = k_3 \theta_A \theta_B - k_{-3} \theta_C \theta_V ; \quad K_S = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

$$r_S = k_3 (K_A P_A \theta_V K_B P_B \theta_V - \frac{K_C P_C \theta_V^2}{K_S})$$

$$r_S = k_3 K_A K_B \theta_V^2 (P_A P_B - \frac{K_C P_C}{K_A K_B K_S})$$

$$K = \frac{P_C}{P_A P_B} = \frac{\left(\frac{\theta_C}{K_C \theta_V} \right)}{\left(\frac{\theta_A}{K_A \theta_V} \right) \left(\frac{\theta_B}{K_B \theta_V} \right)} = \frac{K_A K_B}{K_C} \frac{\theta_C \theta_V}{\theta_A \theta_B} = \frac{K_A K_B}{K_C} K_S$$

$$K = \frac{K_A K_B}{K_C} K_S$$

$$\theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_V = 1$$

$$K_A P_A \theta_V + K_B P_B \theta_V + K_C P_C \theta_V + \theta_V = 1$$

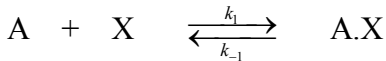
$$\theta_V = \frac{1}{K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + 1}$$

$$-r_A = k_3 K_A K_B \theta_V^2 (P_A P_B - \frac{P_C}{K})$$

$$-r_A = \frac{k_3 K_A K_B (P_A P_B - \frac{P_C}{K})}{(K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + 1)^2}$$

2. Adsorpsi A merupakan langkah yang menentukan:

Peristiwa adsorpsi biasanya reaksi bolak-balik dan akan mencapai keadaan kesetimbangan. Adsorpsi B, reaksi permukaan, dan desorpsi C dalam kesetimbangan



Kecepatan adsorpsi A :

$$-r_A = r_a = k_1 P_A \theta_V - k_{-1} \theta_A; \quad K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$r_s = 0$$

$$K_B = \frac{\theta_B}{P_B \theta_V}; \quad \theta_B = K_B P_B \theta_V$$

$$K_S = \frac{\theta_C \theta_V}{\theta_A \theta_B}; \quad \theta_A = \frac{\theta_C \theta_V}{K_S \theta_B}$$

$$K_C = \frac{\theta_C}{P_C \theta_V}; \quad \theta_C = K_C P_C \theta_V$$

$$\theta_A = \frac{K_C P_C \theta_V}{K_S K_B P_B}$$

$$\theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_V = 1$$

$$\frac{K_C P_C \theta_V}{K_S K_B P_B} + K_B P_B \theta_V + K_C P_C \theta_V + \theta_V = 1$$

$$\theta_V = \frac{1}{\left(\frac{K_C}{K_S K_B} \frac{P_C}{P_B} + K_B P_B + K_C P_C + 1 \right)}$$

$$-r_A = r_A = k_1 P_A \theta_V - k_{-1} \theta_A$$

$$-r_A = k_1 \left(P_A \theta_V - \frac{\theta_A}{K_A} \right)$$

$$-r_A = k_1 \left(P_A \theta_V - \frac{K_C P_C \theta_V}{K_A K_S K_B P_B} \right)$$

$$-r_A = k_1 \theta_V \left(P_A - \frac{K_C P_C}{K_A K_S K_B P_B} \right);$$

$$K = \frac{K_A K_B K_S}{K_C}$$

$$-r_A = k_1 \theta_V \left(P_A - \frac{1}{K} \frac{P_C}{P_B} \right)$$

$$-r_A = \frac{k_1 \left(P_A - \frac{P_C}{K P_B} \right)}{\left(1 + \frac{K_C}{K_B K_S} \frac{P_C}{P_B} + K_B P_B + K_C P_C \right)}$$

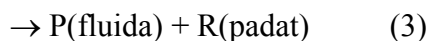
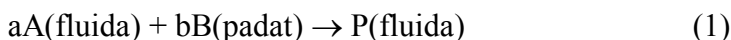
$$K = \frac{K_A K_B K_S}{K_C}; \quad \frac{K_B K_S}{K_C} = \frac{K}{K_A};$$

$$\frac{K_C}{K_B K_S} = \frac{K_A}{K}$$

BAB 10

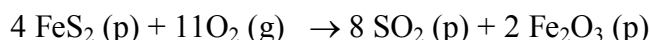
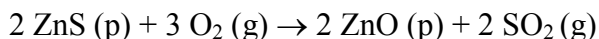
REAKSI FLUIDA-PARTIKEL PADAT

Bab ini membahas tentang reaksi heterogen dimana kontak antara gas, fluida, dan padatan, dan bereaksi menjadi produk. Berikut diberikan salah satu contoh reaksi:

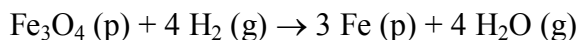


Reaksi fluida-padatan banyak terjadi di industri kimia. Beberapa contoh reaksi yang tidak terjadi perubahan ukuran ketika beraksi adalah :

i) Pembakaran / oksidasi bantuan sulfida atau pirit berisi :



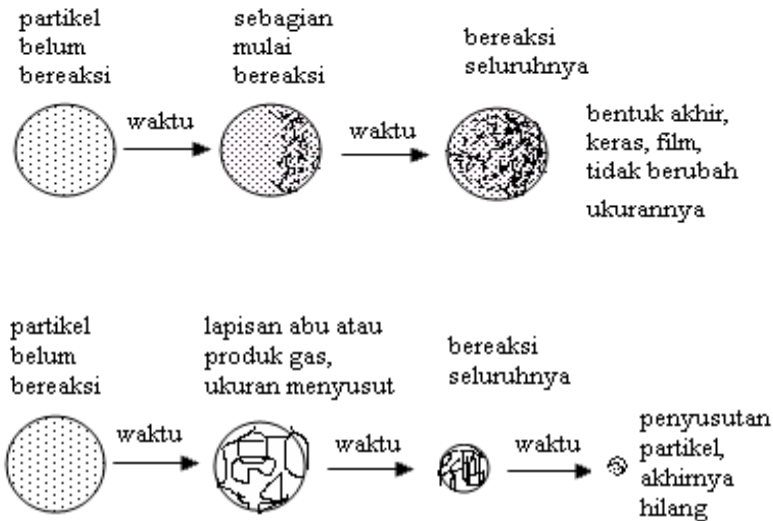
ii) Pembuatan logam dari oksidanya secara reduksi



iii) Nitrogenasi calsium carbida untuk menghasilkan cinamida:



Berbagai pola perubahan partikel padat selama reaksi ditampilkan dalam Gambar 10.1



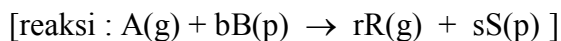
Gambar 10.1 Perbedaan kelakuan dari reaksi partikel padat (Levenspiel, 1972).

Cara menetapkan model yang cocok adalah sebagai berikut:

1. Amati perubahan fisik yang terjadi selama reaksi.
2. Jika tidak mungkin, tetapkan model yang mewakili keadaan dan jika persamaan laju dapat mewakili perubahan kinetika yang terjadi, maka model yang dipilih dapat diterima.

10.1 Model inti tak bereaksi untuk partikel bulat tak berubah ukuran

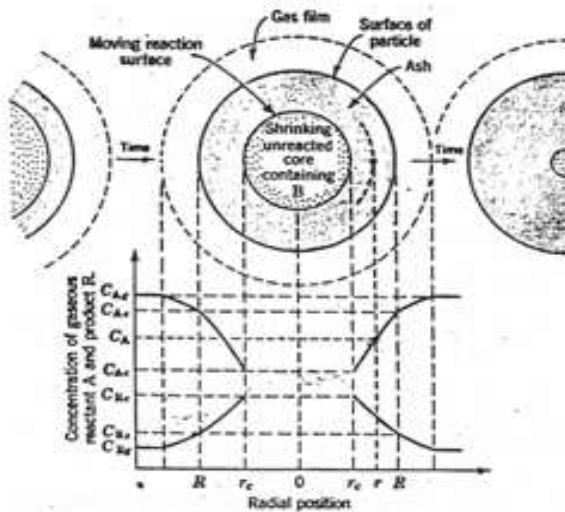
Berikut diberikan contoh reaksi:



5 tahap berurutan terjadi selama reaksi :

1. Difusi reaktan gas A melalui film sekeliling partikel ke permukaan padatan.
2. Penyusutan dan difusi A melewati lapisan debu ke permukaan inti tak bereaksi.
3. Reaksi gas A dengan padatan.
4. Difusi produk gas melewati lapisan debu, balik ke permukaan padatan / partikel bagian luar.
5. Difusi produk gas melewati film gas ke fasa gas.

Model tersebut ditampilkan pada Gambar 10.2.



Gambar 10.2 Konsentrasi reaktan dan produk untuk reaksi $A(g) + bB(s) \rightleftharpoons rR(g) + sS(s)$ untuk partikel padat yang tidak berubah ukuran

Sumber: Levenspiel, 1972

Keterangan :

- a. Tidak semua tahap harus selalu ada.
- b. Jika tidak ada produk gas atau reaksi irreversible, tahap 4 dan 5 bisa diabaikan.

- c. Tiap tahap mempunyai tahanan tersendiri terhadap perpindahan massa dan dapat sangat berbeda satu sama lain, sehingga yang paling besar tahanannya menjadi pengendali laju.

Untuk kasus berikut :

Reaksi : $A(g) + bB(p) \rightarrow rR(g) + sS(p)$, sehingga tahap 4 dan 5 diabaikan.

Model inti tak bereaksi :

- Tahanan film gas tetap
- Tahanan reaksi meningkat ketika luas permukaan inti tak bereaksi menurun
- Tahanan lapisan debu meningkat seiring bertambah tebal lapisan debu.

a. Difusi melalui film gas sebagai pengendali laju

Profil konsentrasi A seperti diilustrasikan pada Gambar 10.3

- $C_{As} = C_{Ac} = 0$
- Driving force = $C_{Ag} - C_{As} \rightarrow$ konstant sepanjang waktu
- Sex = luas permukaan luar partikel \rightarrow tetap
- $dNB = b dNA$, sehingga secara stoikiometri :
-

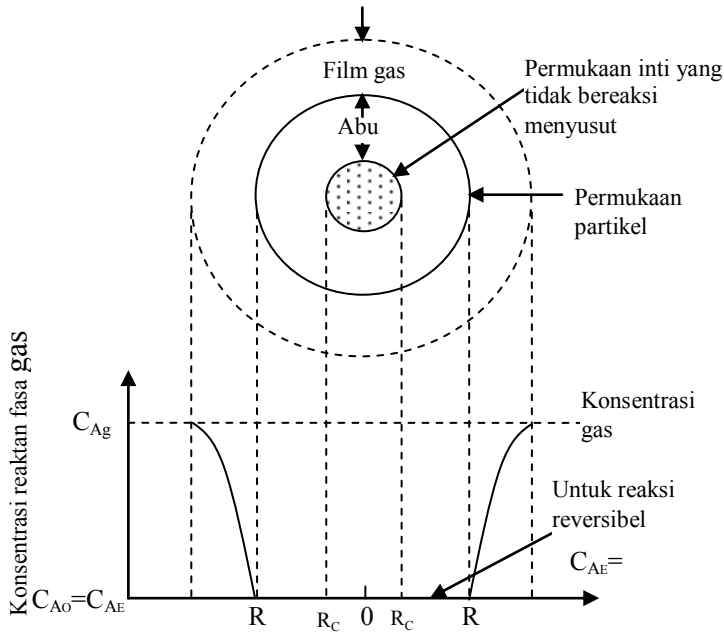
$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} &= -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \\
 &= b k_g (C_{Ag} - C_{As}) = b k_g C_{Ag} \\
 &= \text{konstan}
 \end{aligned}
 \tag{10.1}$$

Keterangan :

ρ_B = Densiti molar B di padatan.

V = Volume partikel.

k_g = Koefisien perpindahan massa pada film gas.



Gambar 10.3 Representasi sebuah partikel bereaksi dimana difusi melalui film gas sebagai pengontrol reaksi Sumber: Levenspiel, 1972

$$N_B = \rho_B V$$

$$\begin{aligned} -dN_B &= -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \quad (10.2) \\ &= -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \end{aligned}$$

Substitusi (10.2) \rightarrow (10.1) :


BAB 11


PENGENALAN POLYMATH


POLYMATH merupakan suatu sistem komputasi yang sengaja diciptakan untuk dunia pendidikan dan profesional. Program POLYMATH ini bisa digunakan oleh pengguna atau user untuk teknik aplikasi numerik secara efektif dalam menyelesaikan berbagai permasalahan. Hasilnya disajikan secara grafik untuk mempermudah pemahaman. Mahasiswa, engineer, peneliti atau siapapun yang menggunakan program ini akan sangat efektif dan cepat dalam menyelesaikan suatu permasalahan.


Menu utama dalam POLYMATH adalah sebagai berikut :


Open : Membuka dokumen yang telah ada yang berisi persamaan dan data untuk satu solver.

 **LEQ**: Penyelesaian persamaan linear. Masukkan data dalam bentuk matrik dan POLYMATH akan menyelesaikannya.


 **NLE**: Penyelesaian persamaan non-linear. Masukkan persamaan yang ada dan POLYMATH akan menyelesaikannya.


 **DEQ**: Penyelesaian persamaan differensial. Masukkan persamaan yang ada dan POLYMATH akan menyelesaikannya secara simultan.

 **REG**: Analisa data dan regressi. Masukkan data, POLYMATH akan menganalisis dan langsung mengregressinya.

 **calc**: Kalkulator.

 **units**: Unit konversi. Bisa mengkonversi satu satuan ke satuan yang lain.

 **const**: Konstanta. Menampilkan berbagai konstanta-konstanta dalam ilmu engineer.

 **setup**: Setting berbagai parameter.

11.1 Penyelesaian Persamaan Linear (LEQ:)

Tujuan dari program ini adalah membantu anda untuk menyelesaikan persamaan linear dimana persamaan ini akan diubah dalam bentuk matrik terlebih dahulu. Banyaknya persamaan yang bisa dimasukkan kedalam sistem ini adalah 64 persamaan. Data yang dimasukkan ini adalah koefisien-koefisien dalam persamaan (dalam bentuk matrik). dengan nama variabel ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$). Setelah semua data dimasukkan, maka untuk menyelesaikannya tekan tanda panah merah.

Contoh tampilan LEQ.

	x1	x2	x3	x4	x5	beta
1						
2						
3						
4						
5						

Contoh 11.1

Selesaikanlah persamaan berikut :

$$0,07 D1 + 0,18 B1 + 0,15 D2 + 0,24 B2 = 10,5$$

$$0,04 D1 + 0,24 B1 + 0,10 D2 + 0,65 B2 = 17,5$$

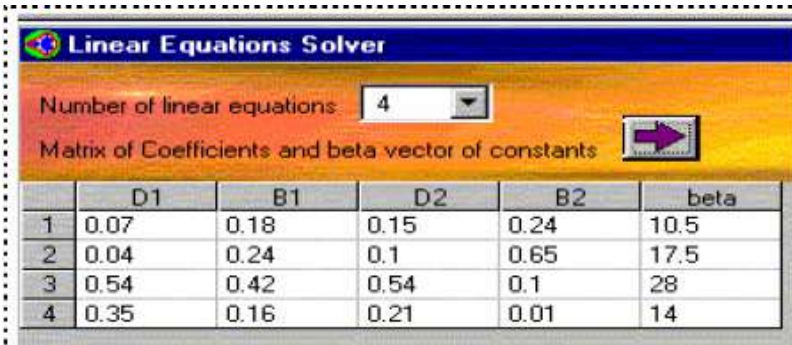
$$0,54 D1 + 0,42 B1 + 0,54 D2 + 0,10 B2 = 28$$

$$0,35 D1 + 0,16 B1 + 0,21 D2 + 0,01 B2 = 14$$

Penyelesaian:

Untuk menyelesaikan persamaan ini anda harus memilih jumlah persamaan terlebih dahulu. Pilih 4, karena jumlah persamaannya 4.

Kemudian semua koefisien persamaan dimasukkan (seperti gambar di bawah ini)



Linear Equations Solver

Number of linear equations: 4

Matrix of Coefficients and beta vector of constants

	D1	B1	D2	B2	beta
1	0.07	0.18	0.15	0.24	10.5
2	0.04	0.24	0.1	0.65	17.5
3	0.54	0.42	0.54	0.1	28
4	0.35	0.16	0.21	0.01	14

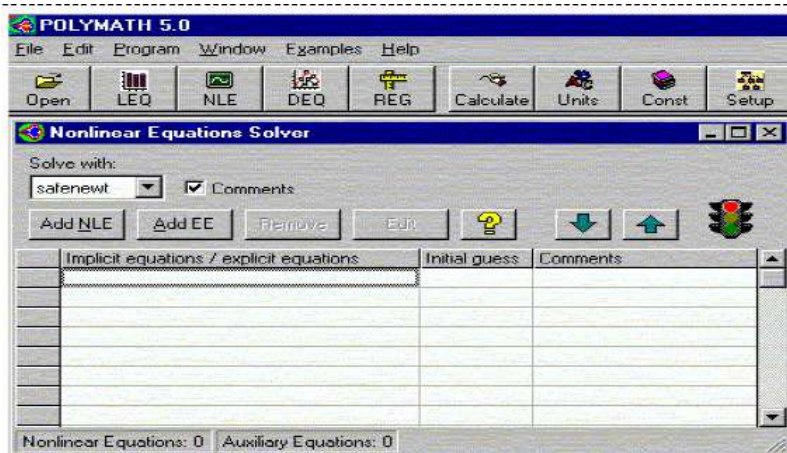
Setelah itu tekan tanda panah merah. Hasilnya akan keluar dalam bentuk report sebagai berikut .:

LEQ SOLUTION

- [1] D1 = 26,5
- [2] B1 = 17,5
- [3] D2 = 8,75
- [4] B2= 17,5

11.2 Penyelesaian Persamaan Non-Linear (NLE)


Tujuan dari program ini adalah untuk membantu anda menyelesaikan Persamaan-persamaan non-linear. Banyaknya persamaan non-linear yang bisa dimasukkan disini adalah 94 buah. Program ini akan mencari nilai akar-akar dari suatu persamaan non-linear.




- Add NLE** : Memasukkan persamaan differensial baru.
- Add EE** : Memasukkan persamaan eksplit baru.
- Remove** : Menghapus persamaan yang telah ada.
- Edit** : Mengedit persamaan yang telah ada.

Lower limit dan Upper limit :

Merupakan nilai perkiraan kita bahwa nilai yang kita cari itu berada dalam range lower limit dan upper limit

 Status dalam penyelesaian suatu masalah. Bila lampu merah yang menyala berarti persamaan yang dimasukkan belum komplet sehingga polymath tidak bisa dirun. Sebaliknya bila lampu hijau yang menyala maka polymath siap untuk menyelesaikan persamaan yang ada.

 Tanda ini akan muncul jika persamaan yang diset itu sudah valid, termasuk variabel nilai awal dan nilai akhir sudah dimasukkan.

Solve with : Memilih algoritma mana yang dipakai untuk penyelesaiannya.

Contoh 11.2 :

Tentukan nilai volume molal (V) pada 400 °K, 4 atm untuk :

$$P = R \cdot T / (V - b) - a / V^2$$

Dimana :

$$a = (27/64) \cdot (R^2 \cdot T_c^2 / P_c)$$

$$b = R \cdot T_c / (8 \cdot P_c)$$

$R = 0.08206 \text{ atm-L/gmol-K}$, $T_c = 304.2 \text{ °K}$ and $P_c = 72.9 \text{ atm}$

Penyelesaian :

Masukkan semua persamaan non-linear yang terlibat. Klik “Add NLE”. Akan muncul kotak dialog seperti dibawah ini. Isi sesuai dengan soal yang ada. V(0) merupakan nilai tebakan kita.

Nonlinear equations solver

Enter nonlinear equation

f() = - 0

Initial guess:
V(0) =

Comments

Masukkan semua persamaan eksplisit yang mendukung persamaan non-linear yang ada. Klik “Add EE”. Akan muncul kotak dialog seperti dibawah ini. Isi sesuai dengan soal.

DAFTAR PUSTAKA

1. Aerosol & Particulate Research Lab., (2000), “*Adsorption*”, www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/
2. Aerosol & Particulate Research Lab., (2000), “*Adsorption*”, www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/ENV6130/Adsorption.ppt.
3. Fogler, S., H., 1992, “*Elements of Chemical Reaction Engineering*”, edisi 2, Prentice-Hall International.
4. Froment G.F., Bischoff, 1990 “*Chemical Reactor Analysis and Design*”, edisi 2, John Wiley and Sons.
5. Jeffrey I, Steinfeld, Joseph S. Francisco, 1992, “*Chemical Kinetics and Dynamics*”, Prentice Hall
6. House, J. E. 1997, “*Principles of Chemical Kinetics*”, edisi 1, Wm. C. Brown Publishers, USA.
7. Husni, H., 2000, *Regenerasi Katalis Besi Molybdate Oksida*, Master Thesis, Departement Teknik Kimia ITB, Bandung, Indonesia.
8. Husni, H., Subagjo, dan IGBN Makertihartha, 2002, “Studi Deaktivasi pada Katalis Besi Molibdate”, *Jurnal Itenas*, **Vol. 6**, No. 1, hal.: 10 – 14.
9. Husni, H., Saifullah, dan Marwan, 2004, “Studi Evaluasi Penggunaan Katalis Tembaga Molibdenum Oksida Berpenyangga Silika ($\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$) dan tanpa penyangga (CuMoO_3) Untuk Oksidasi Metana Menjadi Metanol dan Formaldehyde”, *Proceeding*

National Seminar Research and Studies III, Research Grant, TPSDP, Technological Professional Skill Development Sector Project, Jogyakarta.

10. Husni, H., Satria, S, dan Sulaiman, Y. B., dan Joewanda, 2004, “Pembuatan Arang Aktif dari Batang Pisang secara Pirolisis dan Aktivasi dengan Gas N₂, *Proceedings National Conference On Chemical Engineering Sciences and Applications*, Banda Aceh.
 11. Levenspiel, O. 1972, “*Chemical Reaction Engineering*”, edisi 3, John Wiley and Sons, Chicester New York.
 12. Metcalf and Eddy, (1982), “*Waste Water, Disposal and Reuse*”, McGraw Hill Book, Co, New York,USA.
 13. Muhammad, Nur dkk, 1998, “*Adsorption of Heavy Metal in Slow Sand Filters*”, 24th Conference, Islamabad, Pakistan.
 14. Richadson, J.T., 1989, “*Principle of Catalyst Developmnet*” Plenum Pres, New York and London.
 15. Pignolet, L.H., 1983, “*Homogenius Catalyst With Metal Phosphin Complex*”, edisi 2, McGraw-Hill, New York.
 16. Satterfield dan Charles N., 1992, “*Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*”, edisi 2, McGraw-Hill, New York.
-

17. Smith, 1981, "*Chemical Engineering Kinetics*", edisi 3, McGraw-Hill Book Company International.
 18. Tominaga, H., dan Tamaki, M., 1997, "*Chemical Reaction Analysis and Reactor Design*", John Wiley and Sons New York.
 19. Treybal, R.E, (1985), "*Mass Transfer Operation*", McGraw Hill Book, Co, New York, USA.
 20. Twigg, and Martyn, V., 1989, *Catalyst Handbook*", edisi 2, Wolfe Publishing Ltd.,
-

KINETIKA & KATALISA

Buku ini berisi tentang pengenalan dasar-dasar kinetika dan katalisa yang memuat laju reaksi homogen, reaksi sederhana, reaksi kompleks, formulasi kecepatan reaksi, katalis, reaksi katalitik, kinetika reaksi heterogen, dan interpretasi data kinetika, serta beberapa contoh soal. Materi dan contoh-contoh yang dibahas dalam buku ajar ini diambil dari beberapa referensi dalam bidang kinetika dan katalisa.



Penerbit
Syiah Kuala University Press
Darussalam Banda- Aceh

ISBN: 987-65-4329



Husni Husin, lahir di Samalanga, Kabupaten Bireuen Nanggroe Aceh Darussalam, adalah dosen tetap di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala sejak tahun 1996. Gelar Insinyur diperolehnya pada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala Darussalam Banda Aceh. Gelar Master Teknik diraihinya di Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung Januari 2000. Sejak tahun 2002 menjadi ketua Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Unsyiah dan sejak tahun 2003 menjadi pengurus Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan (RKL). Tahun 2005-2007 penulis juga menjabat sebagai Sekretaris Program Studi Magister Teknik Kimia Program Pascasarjana Universitas Syiah Kuala dan Ketua Tim Penyusunan Rencana Teknis Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala.