

# **TEKNIK REAKSI KIMIA II**

**LUQMAN BUCHORI, ST, MT**

# *DAFTAR PUSTAKA*

1. Levenspiel, O., 1972, "Chemical Reaction Engineering", second edition, John Wiley & Sons, New York.
2. Smith, J.M., 1981, "Chemical Engineering Kinetics", third edition, McGraw-Hill Book Company, Tokyo.
3. Fogler, H.S., 1992, "Element of Chemical Reacion Engineering", second edition, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
4. Hill, C.G., 1977, "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley & Sons, New York.
5. Twigg, M., 1989, "Catalyst Handbook", second edition, Wolfe Publishing Ltd. England.

# *MATERI*

## 1. Reaksi Katalitis Heterogen

- Mekanisme reaksi katalitis
- Sifat-sifat fisik dari katalis
- Kinetika reaksi katalitis heterogen
- Menentukan persamaan kecepatan reaksi katalitis

## 2. Reaksi Heterogen Non Katalitis

- Macam-macam reaksi heterogen
- Persamaan kecepatan untuk reaksi heterogen

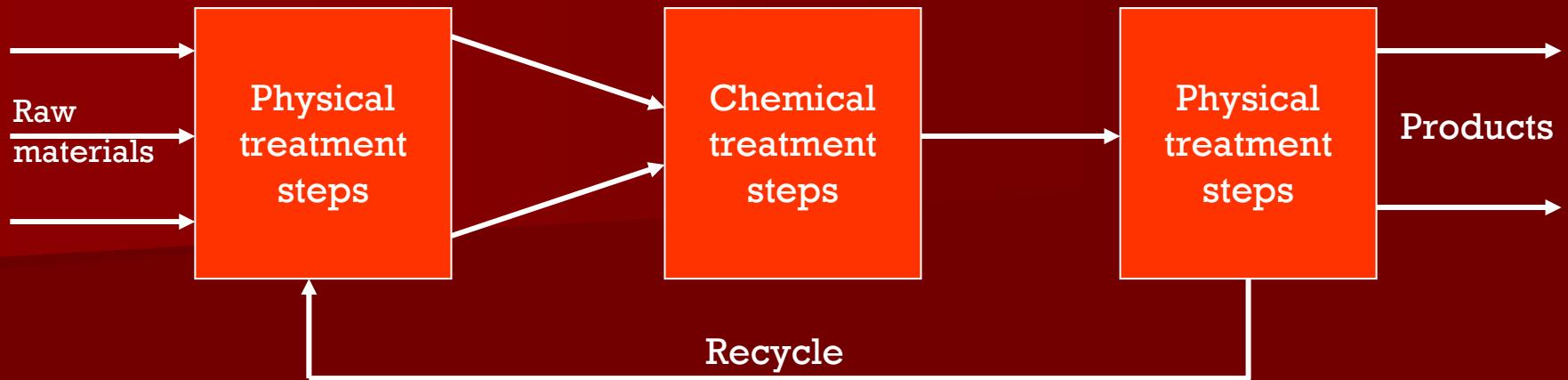
## 3. Reaksi Gas-Padat

## 4. Reaksi Gas-Cair

# **Chemical Engineering Tools**

- 1. Neraca Massa**
- 2. Neraca Panas**
- 3. Kesetimbangan**
- 4. Proses-proses kecepatan (Rate Process), baik yang bersifat fisis (perpindahan momentum, perpindahan panas dan perpindahan massa) maupun yang bersifat kimia (kinetika kimia)**
- 5. Ekonomi**
- 6. Humanitas**

Diterapkan untuk menganalisis alat-alat proses



## Typical Proses Kimia

Differensial, Integral,  
Aljabar, Numerik

Neraca massa

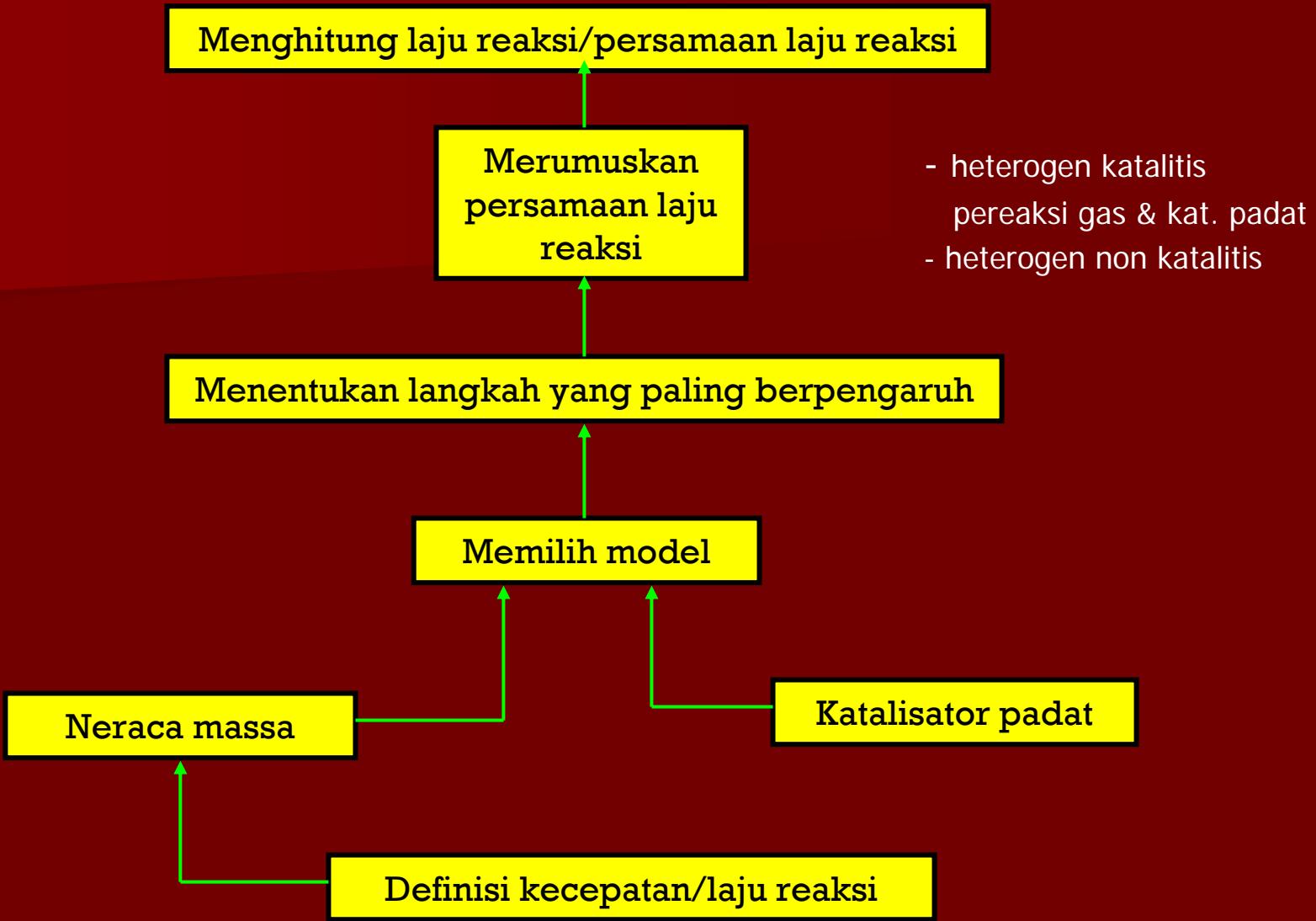
Thermodinamika  
(Keseimbangan)

**TRK II**

Data bersama

- Per. Panas
- Per. Massa
- Evaluasi Ekonomi
- dll

**Merancang  
Reaktor**

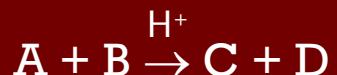


## TRK II mempelajari tentang KINETIKA REAKSI dan KATALIS

**Kinetika Reaksi dan Katalis** → ilmu yang mempelajari tentang kecepatan reaksi kimia secara kuantitatif, di dalamnya termasuk mempelajari mekanisme reaksi, menentukan tetapan kecepatan reaksi dan pengaruh peubah-peubah pada kecepatan reaksi

**Mekanisme Reaksi** → perubahan struktur atom dalam molekul zat pereaksi selama reaksi berlangsung untuk membentuk zat hasil reaksi

**Katalisator** → zat-zat yang dapat mempercepat/memperlambat reaksi yang pada akhir reaksi zat tersebut akan dilepas kembali



**Species Kimia** → elemen kimia dengan identitas tertentu

**Identitas** dinyatakan dengan :

- Jumlah atom
- Konfigurasi (rumus bangun)

Terjadi reaksi jika suatu spesies kehilangan identitasnya baik dengan perubahan macam, jumlah atau konfigurasinya

Ada 3 cara sebuah spesies kimia kehilangan identitasnya :

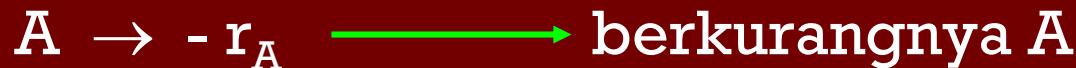
1. **Dekomposisi** : Molekul terurai menjadi molekul-molekul atau atom yang lebih kecil
2. **Kombinasi** : antara atom atau antara molekul
3. **Isomerisasi** : terjadi perubahan identitas karena perubahan konfigurasi

Kecepatan/laju reaksi kimia dapat ditunjukkan dalam beberapa cara :

- ❖ Terhadap berkurangnya reaktan
- ❖ Terhadap terjadinya produk

Misal :  $A + B \rightarrow C + D$

Kecepatan/laju reaksi bisa didasarkan terhadap reaktan :



Jika didasarkan terhadap hasil maka :



## Kecepatan/laju reaksi didasarkan terhadap produk

❖ Didasarkan pada volume fluida :

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{mol i yang terbentuk}}{(\text{volume fluida})(\text{waktu})}$$

❖ Didasarkan pada volume reaktor :

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{mol i yang terbentuk}}{(\text{volume reaktor})(\text{waktu})}$$

❖ Didasarkan pada massa padatan, untuk sistem fluida-padat :

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{mol i yang terbentuk}}{(\text{massa pada tan})(\text{waktu})}$$

# Kecepatan/laju reaksi didasarkan terhadap reaktan

❖ Didasarkan pada volume fluida :

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{berkurangnya mol A}}{(\text{volume fluida})(\text{waktu})}$$

❖ Didasarkan pada volume reaktor :

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

❖ Didasarkan pada massa padatan, untuk sistem fluida-padat :

$$-r_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{berkurangnya mol A}}{(\text{massa padatan})(\text{waktu})}$$

❖ Didasarkan pada luas antar muka dalam sistem 2 fluida atau pada luas padatan pada sistem padat-gas :

$$-r_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{berkurangnya mol A}}{(\text{luas})(\text{waktu})}$$

# *REAKSI KATALITIS HETEROGEN*

Katalisator → materi yang mempercepat/memperlambat reaksi kimia tanpa mengalami perubahan

Peran katalisator pada reaksi katalitis :

- ❑ Katalisator dapat merubah kecepatan reaksi “overall”
- ❑ Katalisator berfungsi membentuk zat intermediate yang memudahkan terjadinya reaksi
- ❑ Katalisator tidak merubah kondisi seimbang tetapi hanya mempercepat reaksi →  $K=k/k'$

K = konstante kesetimbangan

k dan k' = konstante kecepatan reaksi ke kanan dan ke kiri

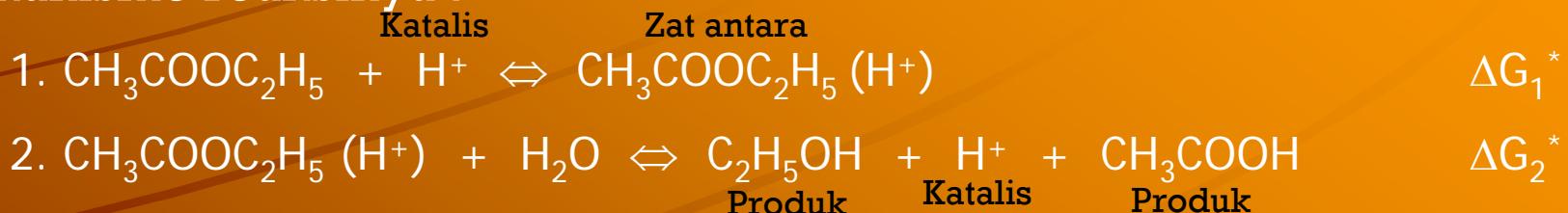
- ❑ Langkah reaksi katalitis terjadi pada permukaan katalitis dan penyebaran reaksi terjadi hanya berjarak satu diameter atom
- ❑ Reaksi katalitis akan berjalan lebih cepat daripada reaksi tanpa katalis

# Mekanisme Reaksi Katalitis

## Reaksi Katalitis Homogen

Contoh : Hidrolisa ester dengan katalis asam

Mekanisme reaksinya :



Jika reaksi berlangsung tanpa katalis :



$\Delta G$  = tenaga bebas aktivasi

$$\Delta G_1^* < \Delta G^* \quad \text{dan} \quad \Delta G_2^* < \Delta G^*$$

Sehingga reaksi katalitis berjalan lebih cepat daripada reaksi non katalitis

## Reaksi Katalitis Heterogen

Contoh : hidrogenasi etilen dengan katalis padat

Mekanisme reaksinya :



Jika reaksi berlangsung tanpa katalis :



$\Delta G$  = tenaga bebas aktivasi

$$\Delta G_1^* < \Delta G^* ; \quad \Delta G_2^* < \Delta G^* ; \quad \Delta G_3^* < \Delta G^*$$

Sehingga reaksi katalitis berjalan lebih cepat daripada reaksi non katalitis

# Type Partikel Katalis

## • Pellet

- Bentuk silinder
- Lebih berat dan kuat daripada jenis granular dan extrusions
- Berukuran 5 – 20 mm
- Kadang-kadang berbentuk raschig ring

## • Extrusions

- Berbentuk silinder panjang tidak beraturan
- Kadang berbentuk seperti clover-leaf
- Rapat massa < rapat massa pellet
- Berukuran diameter  $\pm$  1 mm

## • Granular

- Bentuk bulat
- Rapat massa < rapat massa pellet
- Berukuran  $\pm$  2 mm

# Sifat Fisik Katalis

## 1. Luas permukaan katalis

❖ Semakin halus katalis, jalannya reaksi semakin efektif

## 2. Volume pori ( $V_g$ )

- Katalis dididihkan dengan zat cair misalnya air. Setelah udara dalam pori-pori diganti zat cair, katalis dikeringkan dan ditimbang

$$V_g = \frac{(\text{pertambahan berat katalis sesudah pori - pori diisi zat cair})}{(\text{berat jenis zat cair})(\text{berat katalis})}$$

## b. Helium – mercury method

- ✓ Katalis dimasukkan dalam ruang yang diisi gas He, maka volume He yang dipindahkan katalis = volume zat padat saja ( $V_{He}$ )
- ✓ Katalis yang beratnya sama dimasukkan dalam air raksa dan diukur air raksa yang dipindahkan. Karena air raksa merupakan zat berat maka tak dapat masuk ke dalam pori. Jadi volume yang dipindahkan merupakan volume zat padat ditambah volume pori ( $V_{Hg}$ )

$$\frac{\text{Volume pori}}{\text{gram katalis}} = V_g = \frac{V_{Hg} - V_{He}}{\text{berat katalis}}$$

### 3. Density

❖ Density solid

$$\rho_s = \frac{\text{berat katalis}}{\text{volume zat padat}}$$

❖ Density partikel

$$\rho_p = \frac{\text{berat katalis}}{\text{volume partikel}} = \frac{\text{berat katalis}}{\text{volume zat padat} + \text{volume pori}}$$

### 4. Porosity


$$\varepsilon_p = \frac{\text{volume pori 1 partikel}}{\text{volume total 1 partikel}} = \frac{V_g \rho_s}{V_g \rho_s + 1}$$

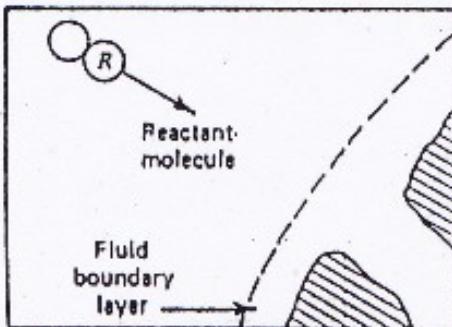
$$\varepsilon_p = \frac{\text{volume pori}}{\text{volume total}} = V_g \rho_p$$

Secara umum, katalis yang digunakan dalam industri terdiri dari 30% volume pori, 30% volume katalis padat dan 40% volume antar partikel

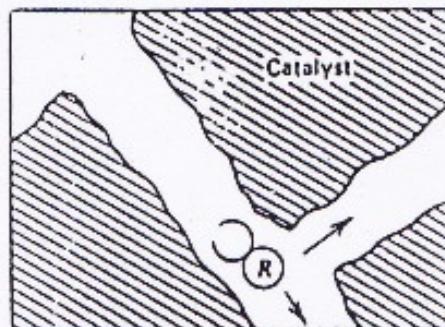
# Kecepatan Reaksi Katalitis Heterogen

Tahap-tahap dalam reaksi katalitis heterogen :

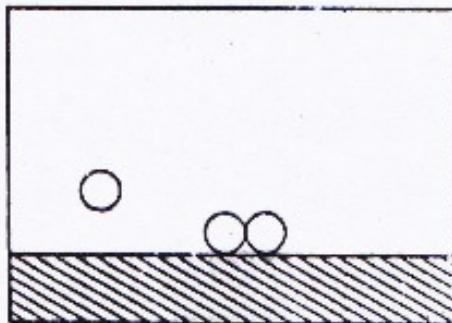
1. Transfer massa (difusi) reaktan (misal : species A) dari “bulk fluid” ke interface yaitu batas antara fluida dengan permukaan padatan (external diffusion)
2. Jika katalisator porous maka terjadi difusi reaktan dari mulut pori ke dalam pori katalisator
3. Adsorpsi reaktan A pada puncak aktif (situs aktif) di permukaan katalisator
4. Reaksi pada permukaan katalisator (misal :  $A \rightarrow B$ )
5. Desorpsi produk (misal B) dari permukaan katalisator
6. Difusi hasil dari permukaan katalisator atau jika berpori, ke mulut pori pada bagian luar katalisator
7. Transfer massa (difusi) hasil dari bagian luar katalisator ke “bulk fluid”



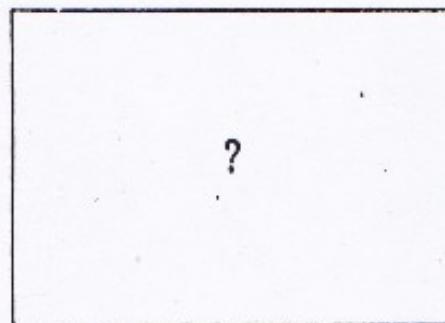
1. Mass transfer through  
external boundary layer



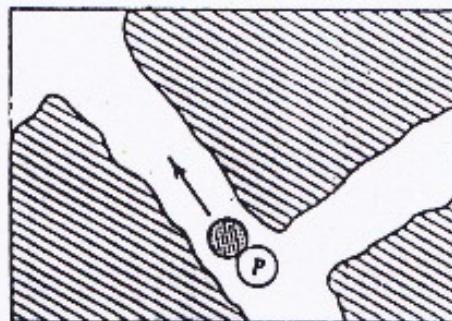
2. Diffusion into pores



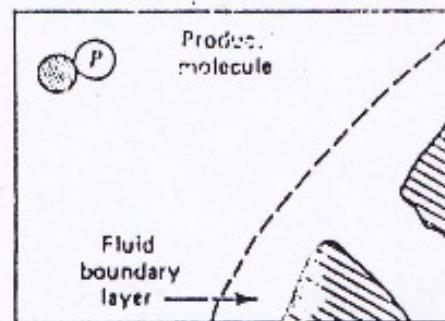
3. Chemisorption



4,5 Reaction and desorption  
of products



6. Diffusion of products  
out of pores



7. Mass transfer back to  
bulk fluid



Kecepatan reaksi katalitis ditentukan oleh langkah 3, 4 dan 5.

Langkah 1, 2, 6, 7 dapat diabaikan karena tahanan sangat kecil.

Kecepatan reaksi total ditentukan oleh langkah yang paling lambat.

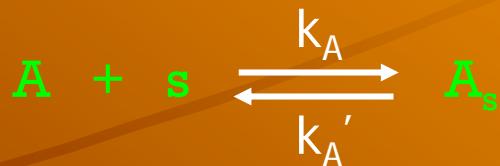
# KECEPATAN ADSORPSI PADA PERMUKAAN KATALIS

Misal reaksi :



Supaya reaksi tersebut dapat berlangsung, satu atau keduanya harus diadsorpsi.

## Adsorpsi gas A :




$$(r_a)_A = k_A p_A \theta_v - k_A' \theta_A$$
$$k_A \left( p_A \theta_v - \frac{\theta_A}{K_A} \right)$$

$p_A$  = tekanan parsial gas A pada permukaan

$\theta_A$  = fraksi puncak aktif pd permukaan katalis yang ditempati A

$\theta_v$  = fraksi puncak aktif yang kosong

$k_A, k_A'$  = konstanta kecepatan adsorpsi dan desorbsi A

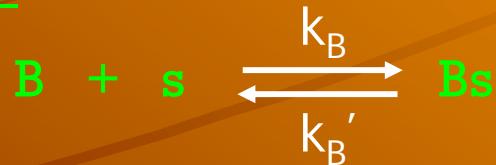
$K_A$  = konstante kesetimbangan adsorpsi A

$$= k_A / k_A'$$

Jika adsorpsi berjalan cepat, maka adsorpsi gas A selalu dalam keadaan setimbang sehingga  $(r_a)_A = 0$

$$\theta_A = K_A p_A \theta_v$$

### Adsorpsi gas B



Jika adsorpsi berjalan cepat,  $(r_a)_B = 0$

$$\theta_B = K_B p_B \theta_v$$

## Reaksi Permukaan

Mekanismenya tergantung sifat reaksi.

Misalnya reaksi :

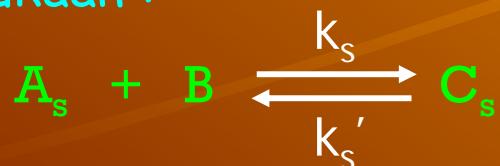


Mekanisme yang mungkin terjadi :

1. A teradsorpsi + B fase gas  $\longrightarrow$  C teradsorpsi
2. A teradsorpsi + B teradsorpsi  $\longrightarrow$  C teradsorpsi
3. A fase gas + B teradsorpsi  $\longrightarrow$  C teradsorpsi

Ditinjau kemungkinan 1 dan 2

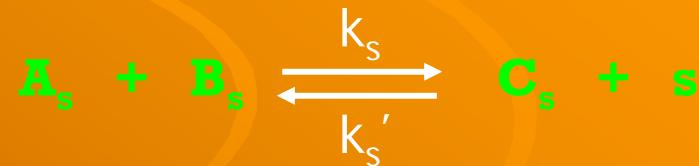
1. Reaksi permukaan :



Jika reaksi berjalan cepat,  $r_s = 0$

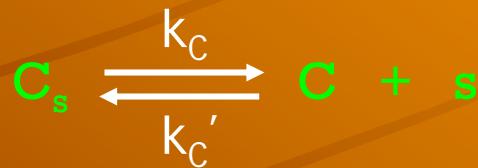
$$\theta_A = \frac{\theta_C}{p_B K_s}$$

## 2. Reaksi permukaan :



Jika reaksi berjalan cepat,  $r_s = 0$   $\longrightarrow K_s = \frac{\theta_C \theta_v}{\theta_A \theta_B}$

### Desorpsi hasil (C)



Jika desorpsi C berjalan sangat cepat maka  $r_d = 0$

$$\theta_C = K_C p_C \theta_v$$

## MENENTUKAN PERSAMAAN KECEPATAN REAKSI KATALIS

Persamaan kecepatan reaksi katalitis dapat ditentukan jika diketahui langkah mana yang menentukan (yang berjalan paling lambat). Jika suatu langkah menentukan, maka langkah-langkah yang lain berjalan sangat cepat dan dalam kesetimbangan. Selanjutnya persamaan kecepatan reaksi dijabarkan dari persamaan kecepatan dari langkah yang menentukan.

Jumlah situs aktif di permukaan katalis = 1

Misalnya reaksi :



Mekanisme reaksinya adalah sbb :



1. Reaksi permukaan merupakan langkah yang menentukan

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

$$r_s = \frac{(k_s K_A K_B) \left( p_A p_B - \frac{p_C}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C)^2}$$

2. Adsorpsi A merupakan langkah yang menentukan

Adsorpsi B, reaksi permukaan dan desorpsi C berjalan cepat berada dalam kesetimbangan

$$r_a = \frac{k_A \left( p_A p_B - \frac{p_C}{K} \right)}{p_B \left( 1 + \frac{K_A p_C}{K p_B} + K_B p_B + K_C p_C \right)}$$

3. Desorpsi C merupakan langkah yang menentukan  
Adsorpsi A, adsorpsi B dan reaksi permukaan berjalan cepat  
dan berada dalam keadaan setimbang

$$r_d = \frac{k_C K \left( p_A p_B - \frac{p_C}{K} \right)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K K_C p_A p_B)}$$

## Pedoman untuk menjabarkan laju reaksi permukaan :

- ◆ Koefisien pada reaksi permukaan akan menjadi pangkat pada persamaan laju reaksi
- ◆ Jika reaksi katalitis merupakan reaksi dapat balik maka reaksi permukaan juga merupakan reaksi dapat balik
- ◆ Zat pereaksi dan zat hasil (yang teradsorpsi pada permukaan) katalisator dinyatakan dengan fraksi situs aktif yang ditempati oleh zat pereaksi/zat hasil
- ◆ Zat pereaksi atau zat hasil yang tidak teradsorpsi pada permukaan katalisator dinyatakan dengan tekanan parsial pada permukaan katalisator ( $p_i$ )
- ◆ Puncak aktif kosong yang ikut bereaksi dinyatakan dengan fraksi puncak aktif kosong ( $\theta_v$ ) dengan memperhitungkan semua gas pereaksi, gas hasil dan gas inert yang teradsorpsi pada permukaan katalisator
- ◆ Situs aktif sebelah kiri dan sebelah kanan anak panah pada persamaan reaksi harus sama.
- ◆ 75% semua reaksi heterogen umumnya reaksi kimia/permukaan merupakan langkah yang menentukan.

Contoh :

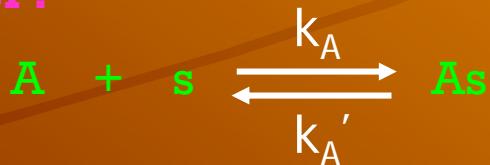
Suatu reaksi mengikuti persamaan reaksi



Kemungkinan reaksi permukaan adalah :



**Adsorpsi Assosiasi :**



**Adsorpsi Dissosiasi :**



Contoh pereaksi mengalami dissosiasi :

Misal suatu reaksi



$A_2$  teradsorpsi dan mengalami dissosiasi

Mekanisme reaksinya adalah :



Kemungkinan reaksi permukaan yang terjadi



Misalkan langkah yang menentukan adalah reaksi kimia/permukaan 1 maka adsorpsi  $A_2$  dan desorpsi  $R$  selalu dalam kesetimbangan.

Persamaan laju reaksi katalitiknya adalah :

$$r_{\text{kat}} = -r_A = k_s \frac{(K_A p_{A_2} - K_R p_P p_R / K_s)}{(1 + \sqrt{K_A p_{A_2}} + K_R p_R)^2}$$

## PERSAMAAN KECEPATAN REAKSI KATALITIS

Jika diketahui data-data hasil percobaan, persamaan kecepatan reaksi katalitis ditentukan dengan jalan sebagai berikut :

- a. Trial untuk mekanisme reaksinya.
- b. Dicari kemungkinan-kemungkinan persamaan kecepatan reaksinya dan bentuk persamaan dibuat sesederhana mungkin.
- c. Dari data-data dicari harga konstanta-konstanta yang ada pada persamaan kecepatan reaksi. Harga konstanta-konstanta tersebut harus positip. Jika didapat harga negatip berarti mekanisme tidak benar. Jika didapat 2 persamaan yang menghasilkan harga-harga positip, harus dipilih mana yang sesuai. Untuk ini diperlukan pengetahuan tambahan, misalnya mengenai sifat-sifat fisisnya.

## Contoh 1 :

Tentukanlah persamaan kecepatan reaksi katalitis untuk reaksi :



Jika dari percobaan yang dilakukan pada  $741^\circ C$  didapat data-data sbb :

$t$ (waktu)	315	750	1400	2250	3450	5150
$p_B$	10	20	30	40	50	60
$p_A$	85	75	65	55	45	35
$\frac{1}{-r_A}$ (terhitung)	26,7	55,9	73,1	97,7	142,8	196

B teradsorpsi pada permukaan katalis, gas C tidak. A mungkin teradsorpsi, mungkin tidak. Langkah yang menentukan adalah reaksi permukaan.

Penyelesaian :

Kemungkinan I : Gas A teradsorpsi pada permukaan katalis.

$$-r_A = \frac{kp_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \longrightarrow \frac{p_A}{-r_A} = \frac{1}{k} + \frac{K_A}{k} p_A + \frac{K_B}{k} p_B$$

$$y = A + B p_A + C p_B$$

Dimana  $A = 1/k$ ,  $B = K_A/k$ ,  $C = K_B/k$ , dan  $y = p_A/(-r_A)$

Dicari dengan teori Least Square yaitu dengan Metode Kuadrat Terkecil

$$H = \sum (A + B p_A + C p_B - y)^2$$

Nilai H minimum jika :

$$\frac{\partial H}{\partial A} = 0; \quad \frac{\partial H}{\partial B} = 0; \quad \frac{\partial H}{\partial C} = 0;$$

$p_A$	$p_B$	$1/-r_A$	$\gamma = p_A/-r_A$	$p_A^2$	$p_A p_B$	$p_B^2$	$p_A \gamma$	$p_B \gamma$
85	10	26,7	2.270	7.225	850	100	192.950	22.700
75	20	55,9	4.193	5.625	1.500	400	314.475	83.860
65	30	73,1	4.752	4.225	1.950	900	308.880	142.560
55	40	97,7	5.374	3.025	2.200	1.600	295.570	214.960
45	50	142,8	6.426	2.025	2.250	2.500	289.170	321.300
35	60	196	6.860	1.225	2.100	3.600	240.100	411.600
360	210	592,2	29.875	23.350	10.850	9.100	1.641.145	1.196.980

Kemungkinan II : Gas A tidak teradsorpsi

$$-r_A = \frac{k_s p_A}{1 + K_B p_B} \quad \xrightarrow{\text{green arrow}} \quad \frac{p_A}{-r_A} = \frac{1}{k} + \frac{K_B}{k} p_B$$

$$\gamma = A + B p_B$$

Dimana  $A = 1/k$ ,

$$B = K_B/k$$

## Contoh 2 :

Reaksi katalisis dengan katalis padat menghasilkan gas hasil sesuai dengan persamaan :



Dari percobaan laboratorium didapatkan data-data sbb :

Tekanan total, atm	1,25	2,5	4,5	6,0	8,0
$-r_{A0}$ , lbmol/ (jam)(lb.kat)	3,38	5,21	6,87	7,60	8,20

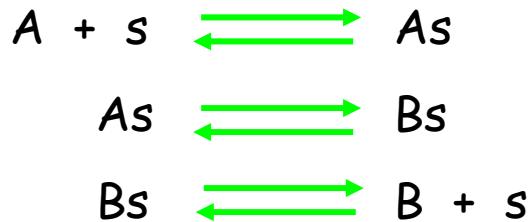
<sup>1</sup>  
Tentukan persamaan kecepatan reaksi yang sesuai dan hitung harga-harga konstantenya.

Pada keadaan awal tidak ada gas B

A dan B teradsorpsi pada permukaan katalis

Penyelesaian :

Mekanisme Reaksi :



I. Langkah yang menentukan : Adsorpsi A

$$-r_A = \frac{k \left( p_A - \frac{p_B}{K} \right)}{1 + K_A p_B} \longrightarrow \boxed{p_B = 0} \quad -r_{A0} = k p_A = k p_t$$

II. Langkah yang menentukan : Reaksi Permukaan

$$-r_A = \frac{k_s K_A \left( p_A - \frac{p_B}{K} \right)}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \longrightarrow -r_{A0} = \frac{k p_t}{1 + K_A p_t} \longrightarrow \frac{p_t}{-r_{A0}} = \frac{1}{k} + \frac{K_A}{k} p_t$$

$$y = A + B p_t$$

### III. Langkah yang menentukan : Desorpsi B

$$-r_A = \frac{k_B K \left( p_A - \frac{p_B}{K} \right)}{1 + (K_A + K K_B) p_A} \longrightarrow -r_{A0} = \frac{k p_t}{1 + A p_t} \longrightarrow \frac{p_t}{-r_{A0}} = \frac{1}{k} + \frac{A}{k} p_t$$

$$y = A' + B' p_t$$

# *REAKSI HETEROGEN NON KATALITIS*

Reaksi heterogen dipengaruhi oleh variabel-variabel yang menentukan kecepatan reaksi dan variabel-variabel yang menentukan kecepatan perpindahan massa, yaitu :

1. Luas permukaan bidang persentuhan
  - a. Menghaluskan zat padat
  - b. Menyemprotkan zat cair melalui nozzle
  - c. Mendispersikan zat cair
2. Kecepatan difusi zat alir ke dan melalui lapisan batas yang dipengaruhi oleh :
  - a. Tekanan gas
  - b. Kecepatan relatif dari kedua fase
  - c. Suhu campuran
  - d. Sifat-sifat fisis dari zat pereaksi dan bentuk tempatnya
3. Kecepatan difusi dari zat hasil menjauhi daerah reaksi  
Hanya penting untuk reaksi bolak-balik

# MACAM-MACAM REAKSI HETEROGEN

## 1. Gas - padat

- a. Pembakaran arang batu
- b. Pembuatan  $H_2$  dari uap air dan besi
- c. Pembuatan  $SO_2$  dengan pembakaran pirit

## 2. Cair - padat

- a. Ion exchange
- b. Hidrasi  $CaO$
- c. Pembuatan  $H_3PO_4$  dari batu phosphat dan  $H_2SO_4$

## 3. Gas - cair

- a. Penyerapan  $CO_2$  dengan MEA (Mono Etilen Amin)
- b. Penyerapan  $NO_2$  dalam air (pembuatan  $HNO_3$ )
- c. Hidrogenasi minyak

## 4. Cair - cair

- a. Pembuatan  $NaOH$
- b. Pembuatan sabun dengan reaksi antara lemak dan larutan  $NaOH$
- c. Nitrasasi zat organik dengan asam nitrat

## 5. Padat - padat

- a. Pembuatan semen
- b. Pembuatan  $CaC_2$  dari  $CaO$  dan  $C$
- c. Pembuatan soda abu dengan proses Leblanc

## PERSAMAAN KECEPATAN REAKSI UNTUK REAKSI HETEROGEN

Persamaan kecepatan untuk reaksi heterogen diperhitungkan dari kecepatan perpindahan massa dan kecepatan reaksi kimia.

Jika  $r_1, r_2, \dots, r_n$  adalah kecepatan perubahan masing-masing proses, maka jika perubahan terjadi secara paralel

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

Jika perubahan terjadi secara berurutan, maka pada keadaan steady state

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

Kecepatan perpindahan massa :  $Q_{\text{perpindahan}} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$

Kecepatan reaksi kimia :  $Q_{\text{reaksi}} = r_A'' = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$

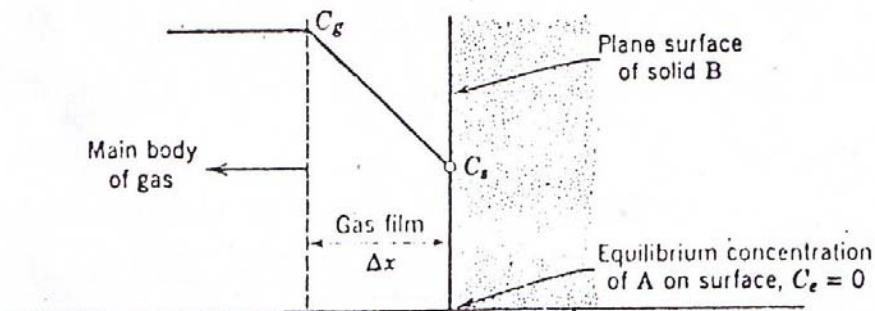
## Contoh :



Gas A terdifusi melalui lapisan ke bidang permukaan zat padat B. A dan B bereaksi menjadi R. R terdifusi kembali ke dalam fase gas

Tuliskan bentuk kecepatan reaksi secara keseluruhan untuk :

1. Kecepatan reaksi tingkat 1
2. Kecepatan reaksi tingkat 2



## Penyelesaian :

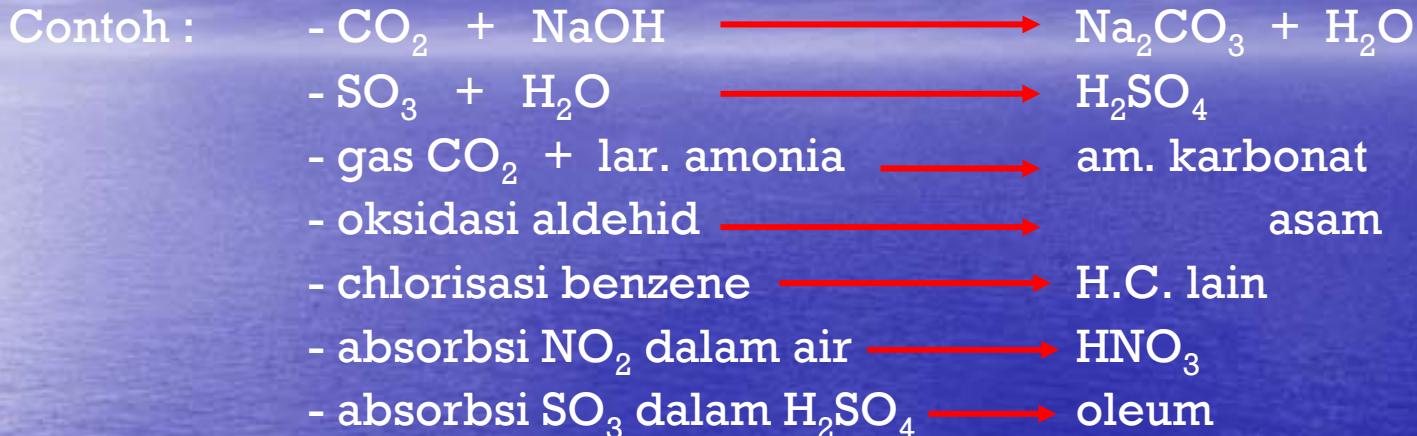
$$1. Q_g = Q_s = -k_{\text{overall}} C_g$$

$$2. Q_g = Q_s = -\frac{k_g}{2k_s} \left( 2k_s C_g + k_g - \sqrt{k_g^2 + 4k_s k_g C_g} \right)$$

# *REAKSI HETEROGEN GAS – CAIR*

Reaksi heterogen gas-cair dilakukan dengan tujuan :

1. Untuk memperoleh hasil akhir yang bernilai lebih tinggi



2. Memisahkan komponen yang tidak diinginkan atau memungut kembali gas yang berharga

Contoh :	<u>Solute gas</u>	<u>Reagent</u>
	$\text{CO}_2$	larutan $\text{NaOH}/\text{KOH}$
	$\text{CO}_2$	Mono Ethanol Amine (MEA)
	$\text{SO}_2$	Di Ethanol Amine (DEA)
	$\text{Cl}_2$	larutan KOH
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$
		Ethanol Amine

Faktor yang harus diperhatikan pada penjabaran persamaan kecepatan reaksi antara gas-cair :

1. Pengaruh kecepatan perpindahan massa dari fase gas ke dalam larutan dan kecepatan reaksi kimia antara gas terlarut dengan zat pereaksi yang ada dalam larutan.
2. Daya larut gas ke dalam larutan.
3. Reaktor yang dipakai.

Reaktor yang dipakai untuk mereaksikan gas dengan larutan :

1. Menara isian (packing)
2. Menara yang diisi dengan bubble cup (Plate Tower)
3. Larutan disemprotkan dari atas menara dan gas dialirkan dari bawah
4. Reaktor alir tangki berpengaduk yang diberi sekat
5. Labu leher tiga berpengaduk, gas digelembungkan ke dalam larutan
6. Scrubber

# KINETIKA REAKSI GAS - CAIR

Reaksi antara gas dengan cairan dapat dibagi menjadi 8 kelompok dari reaksi yang sangat cepat sampai reaksi yang sangat lambat.

Jika diambil reaksi sebagai berikut :

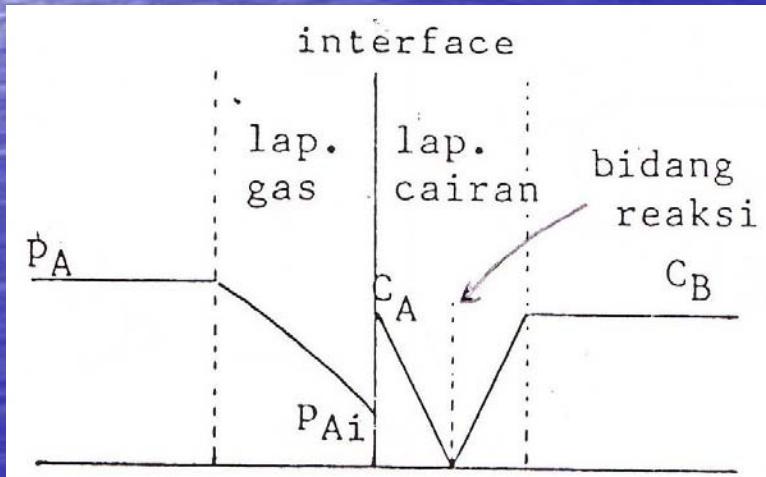


Gas A larut dalam cairan.

B tidak larut dalam phase gas.

Jadi A masuk phase cair dan reaksi hanya terjadi pada phase cair.

## A. REAKSI KIMIA SANGAT CEPAT



Bidang reaksi terletak di dalam lapisan cairan. Kecepatan difusi dari A dan B menentukan kecepatan reaksi.

Gas A habis bereaksi di dalam bidang reaksi.

$$-r_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\frac{D_{Bl}}{D_{Al}} \cdot \frac{C_b}{b} + \frac{p_A}{H_A}}{\frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{Al}}}$$

Jika tahanan lapisan gas tidak berpengaruh :  $k_{Ag} = \infty$  ;  $p_A = p_{Ai}$

$$-r_A = k_{Al} C_{Ai} E \quad \text{dengan} \quad E = 1 + \frac{D_{Bl} C_B}{b D_{Al} C_{Ai}}$$

$D_{Bl}$  = koefisien difusi zat B dalam phase cair

$D_{Al}$  = koefisien difusi zat A dalam phase cair

$p_A$  = tekanan parsial A

$H_A$  = konstanta Henry

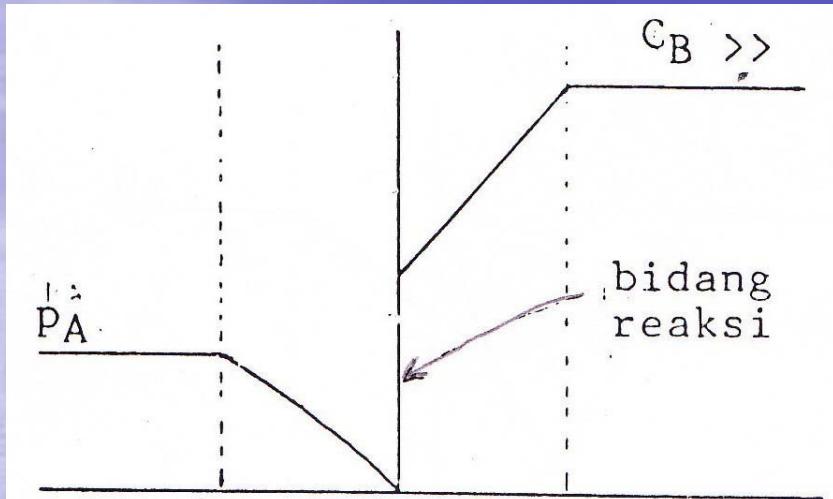
$k_{Ag}$  = koefisien transfer massa A dalam phase gas

$k_{Al}$  = koefisien transfer massa A dalam phase cair

i = interface

E = enhancement factor =  $\frac{\text{kec. mass transfer dengan reaksi kimia}}{\text{kec. mass transfer tanpa reaksi kimia}}$

## B. REAKSI KIMIA SANGAT CEPAT, $C_B \gg$



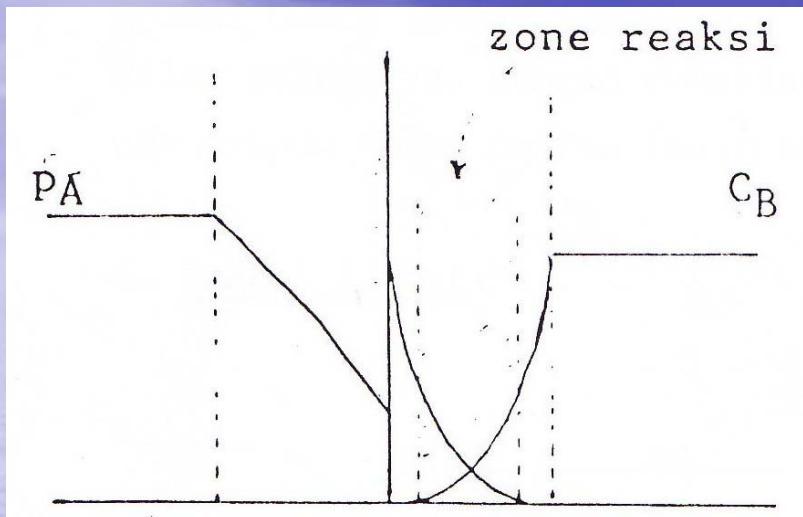
Bidang reaksi bergeser ke interface. Kecepatan reaksi keseluruhan ditentukan oleh difusi A melalui lapisan gas.

Gas A habis bereaksi di interface. Penambahan  $C_B$  tidak akan merubah kecepatan reaksi.

$$k_{Ag} p_A \leq \frac{k_{Bl}}{b} C_B$$

$$-r_A = -\frac{l}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ag} p_A$$

## C. REAKSI KIMIA CEPAT



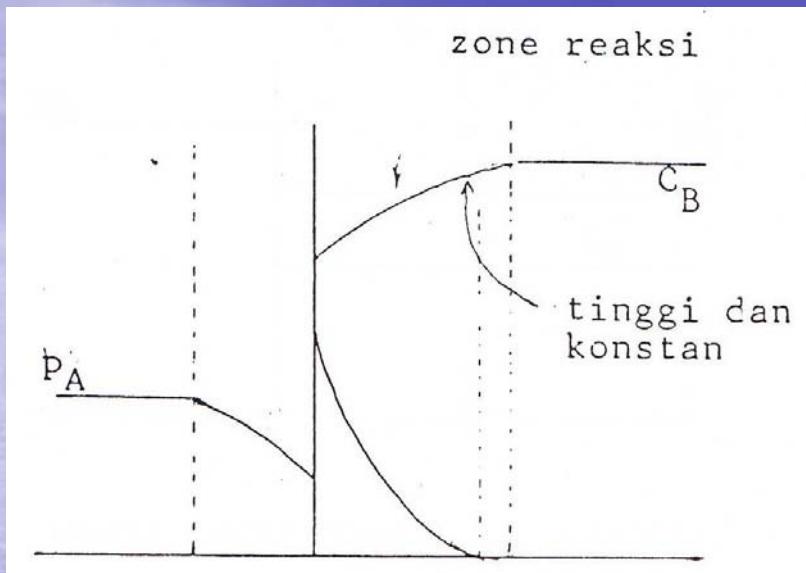
Reaksi merupakan reaksi tingkat dua dengan persamaan

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Reaksi terjadi secara sempurna di dalam zone reaksi. Tidak ada gas A yang berdifusi ke phase larutan.

$$-r_A = \frac{1}{\frac{H_A}{k_{Al}E} + \frac{1}{k_{Ag}}} p_A$$

## D. REAKSI KIMIA CEPAT, $C_B \gg$



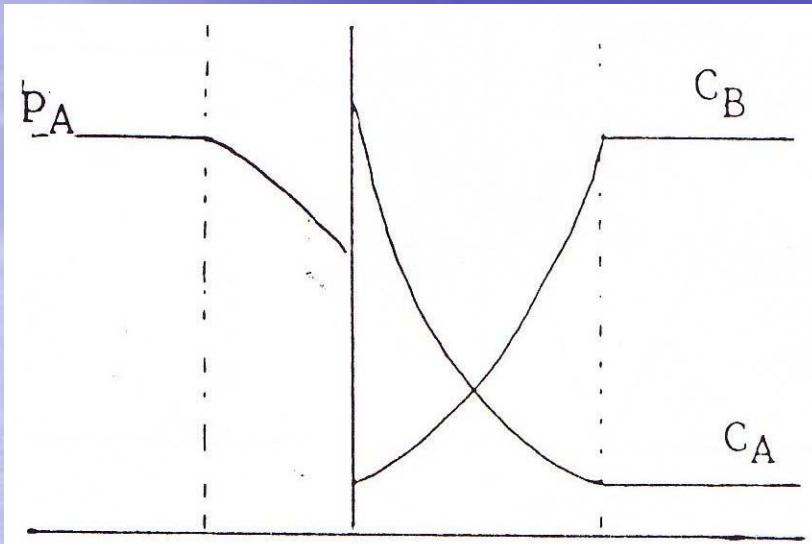
Karena  $C_B \gg$  maka banyaknya  $C_B$  yg bereaksi dengan A membentuk hasil relatif kecil thd  $C_{B0}$  shg  $C_B$  dianggap tetap. Reaksi menjadi tingkat 1 (semu)

$$-r_A = k_1 C_A$$

Karena kec. reaksi berbanding lurus dengan  $C_A C_B$ , jika  $C_B$  makin besar, kec. reaksi juga makin besar.

$$-r_A = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{\sqrt{D_{Al} k C_B}}} p_A$$

## E. REAKSI KIMIA SEDANG



Karena kec. reaksi kurang cepat, A yang belum bereaksi dengan B akan terus berdifusi masuk ke larutan dan bereaksi dengan B di fase cairan.

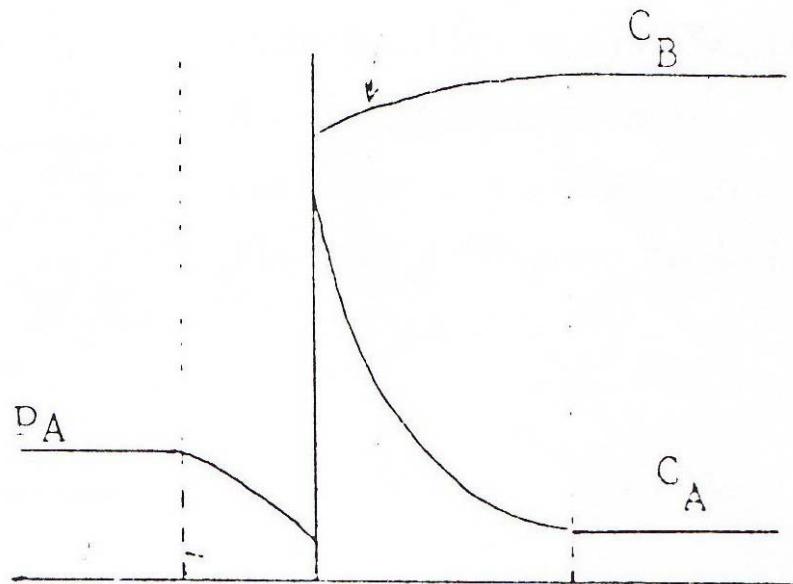
Kecepatan reaksi ditentukan oleh kecepatan perpindahan massa gas A melalui lapisan gas, melalui lapisan cair difusi masuk ke dalam larutan dan reaksi kimia.

Reaksi terjadi di lapisan cairan dan di dalam fase larutan sehingga persamaan kecepatan reaksinya kompleks sehingga tidak dibicarakan.

Kecepatan reaksi dipengaruhi oleh luas bidang batas antara lapisan gas dan cairan dan juga oleh volume gas fase larutan.

## F. REAKSI KIMIA SEDANG, $C_B >>$

tinggi dan kostan



Karena kec. reaksi kurang cepat, A yang belum bereaksi dengan B akan terus berdifusi masuk ke larutan dan bereaksi dengan B di fase cairan.

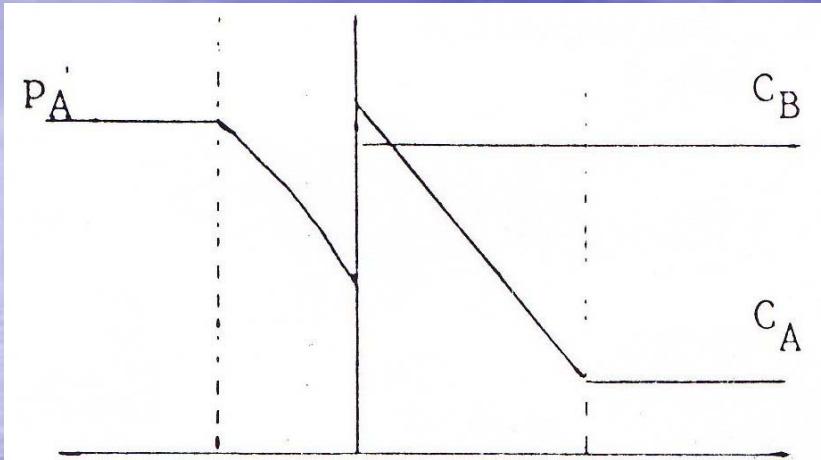
Tapi karena  $C_B$  besar sekali, maka konsentrasi  $C_B$  dianggap tetap sehingga reaksi menjadi seperti reaksi tingkat satu.

$$-r_A = k_1 C_A$$

Reaksi terjadi di lapisan cairan dan di dalam fase larutan sehingga persamaan kecepatan reaksinya kompleks sehingga tidak dibicarakan.

Kecepatan reaksi dipengaruhi oleh luas bidang batas antara lapisan gas dan cairan dan juga oleh volume gas fase larutan.

## G. REAKSI KIMIA LAMBAT



Karena kec. reaksi lambat maka reaksi baru terjadi di dalam fase larutan.

Kecepatan reaksi heterogen ditentukan oleh kecepatan perpindahan massa dan kecepatan reaksi kimia.

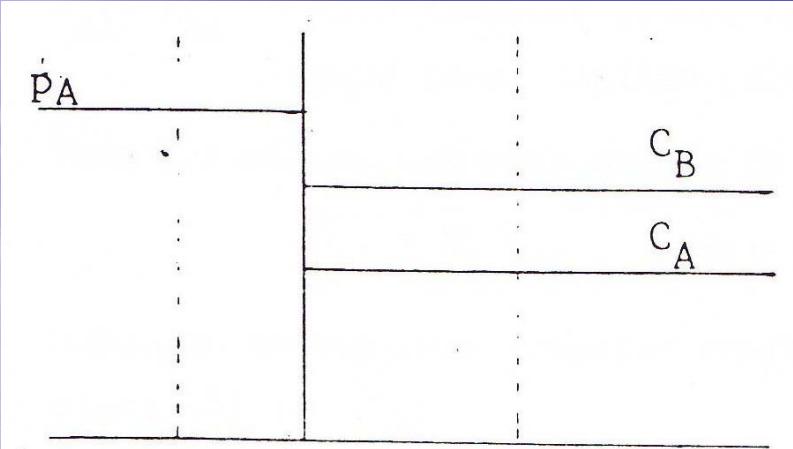
Jadi luas permukaan bidang batas dan volume larutan berperan dalam menentukan kecepatan reaksi heterogen

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}} + \frac{H_A a_i}{kC_B}} p_A$$

$$-\frac{1}{V_l} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a_i} + \frac{H_A}{k_{Al} a_i} + \frac{H_A}{kC_B}} p_A$$

$$a_i = \frac{S}{V_l} = \frac{\text{interfacial surface}}{\text{volume cairan}}$$

## H. REAKSI KIMIA SANGAT LAMBAT



Karena reaksi kimia berlangsung sangat lambat maka kecepatan perpindahan massa gas A jauh lebih cepat dari reaksi kimia.

Komposisi A dan B seragam di dalam cairan sehingga kecepatan reaksi hanya ditentukan oleh reaksi kimia saja.

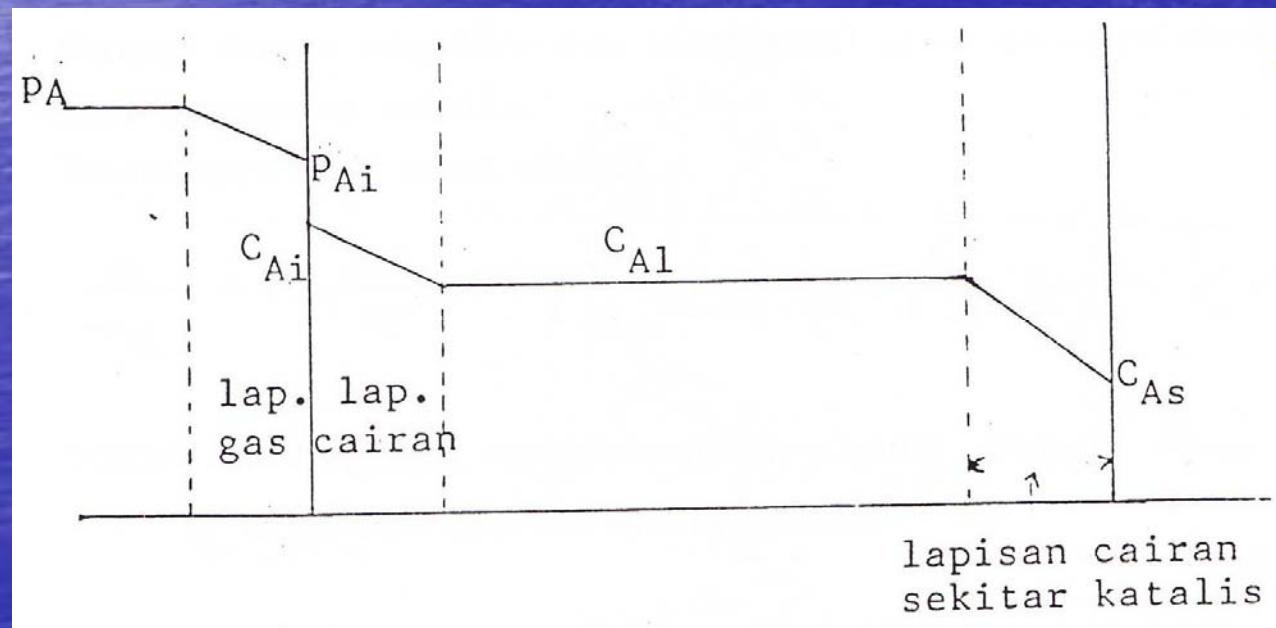
$$-r_{A1} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A C_B$$

# KINETIKA REAKSI SLURRY

Gas yang mengandung zat pereaksi A dialirkkan melalui cairan B dimana terdapat suspensi katalis padat, dan zat pereaksi A harus mencapai permukaan katalisator dan bereaksi dengan B.

Mekanismenya :

1. Reaktan A harus melalui lapisan gas sampai pada interface.
2. A melalui lapisan cairan → sampai pada cairan
3. A menembus lapisan cairan sekeliling katalitis → mencapai permukaan katalis
4. A bereaksi dengan cairan B pada permukaan katalis



## Contoh Soal :

Kadar Asam Sulfida ( $\text{H}_2\text{S}$ ) sebesar 0,1% dalam carrier **gas** pada tekanan total 20 atm akan diabsorpsi dengan **larutan** yang mengandung 0,25 mol/liter Mono Ethanol Amin (MEA). Carilah laju kecepatan reaksi heterogen antara  $\text{H}_2\text{S}$  dan MEA !



Reaksi ini dapat berlangsung **segera** dan tidak bolak balik.

$$k_{AL} = 0,030 \text{ cm}^2/\text{det}$$

$$k_{Ag} = 6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{det}$$

$$D_{AL} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{det}$$

$$D_{BL} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{det}$$

$$HA = 24,1 \text{ atm. liter/mol}$$

$$R = 0,08206 \text{ liter.atm/mol.}^\circ\text{K}$$