



- Laju reaksi meningkat menjadi 2 kali laju reaksi semula pada setiap kenaikan suhu  $15^{\circ}\text{C}$ . jika pada suhu  $30^{\circ}\text{C}$  reaksi berlangsung 64 menit, maka waktu reaksi berlangsung pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$



- Susu dipasteurisasi pada suhu  $63^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit, jika dipasteurisasi pada suhu  $74^{\circ}\text{C}$  hanya membutuhkan waktu 15 detik.  
Hitunglah energi aktivasi pasteurisasi tsb.



$$t_1 = 30 \text{ min} \quad \text{at a} \quad T_1 = 336 \text{ K}$$

$$t_2 = 15 \text{ sec} \quad \text{at a} \quad T_2 = 347 \text{ K}$$

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{R}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{30}{0.25} = \frac{\mathbf{E}}{8.314} \left( \frac{1}{336} - \frac{1}{347} \right)$$

$$\underline{\underline{\mathbf{E} = 422\,000 \text{ J/mol}}}$$



# Katalis

Shinta Rosalia Dewi



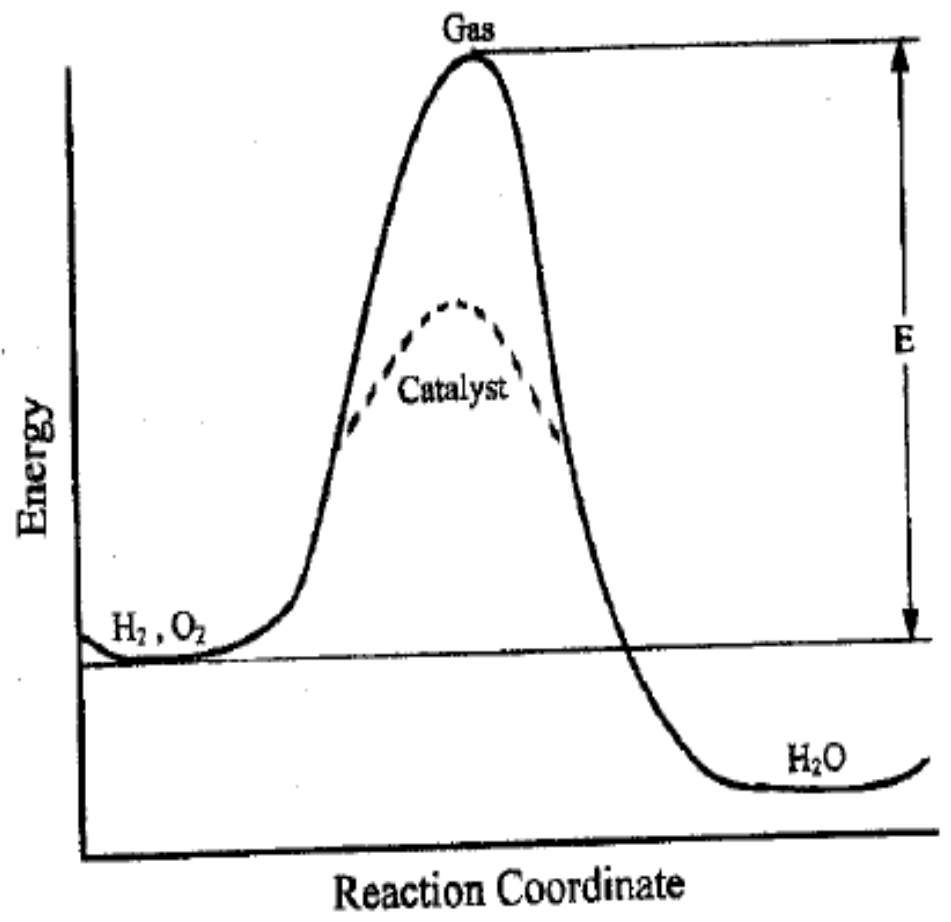
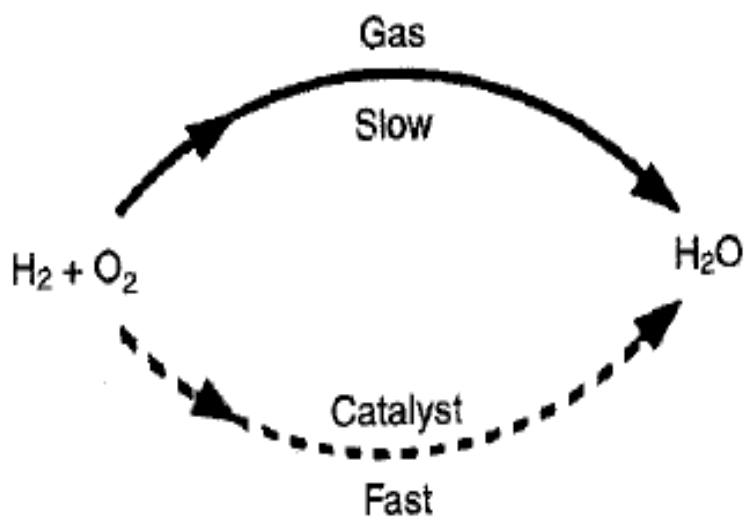
# Katalis

- Katalis : zat yang dapat mempengaruhi laju reaksi (biasanya mempercepat), tanpa dikonsumsi selama reaksi berlangsung
- Katalis bekerja dengan mengubah mekanisme reaksi dan energi aktivasi sistem
- Kesetimbangan dalam sistem tetap



# Katalis

- Katalis yang dipergunakan untuk mempercepat reaksi memberikan mekanisme suatu reaksi yang lebih rendah dibandingkan reaksi yang tanpa katalis.
- Dengan energi aktivasi lebih rendah menyebabkan maka lebih banyak partikel yang memiliki energi kinetik yang cukup untuk mengatasi halangan energi aktivasi sehingga jumlah tumbukan efektif akan bertambah sehingga laju meningkat.





# Katalis

- Katalis homogen
- Katalis heterogen
- Katalis enzim



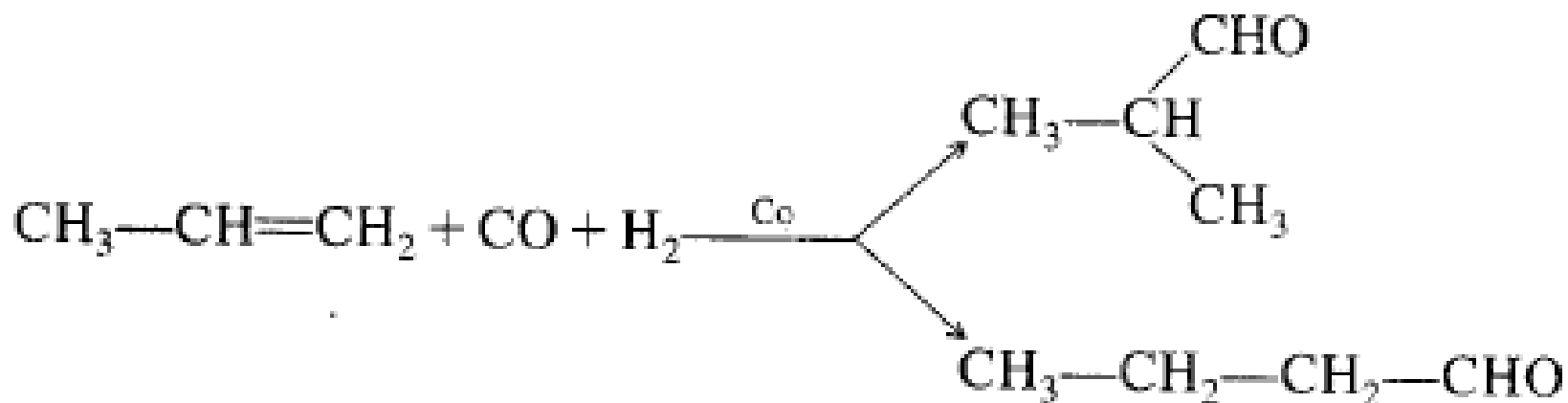


- Katalis homogen : katalis yang fasenya sama dengan fase reaktan
- Katalis heterogen : katalis yang fasenya berbeda dengan fase reaktan; biasanya melibatkan lebih dari satu fasa
- Katalis enzim : katalis yang menggunakan enzim → biokatalis



# Katalis homogen

- Pada industri pembuatan isobutilaldehid, reaktan : propilen, CO, hidrogen dengan katalis larutan kobalt.





# Contoh reaksi katalitik heterogen

- Industri pembuatan amoniak



katalis :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , dan  $\text{K}_2\text{O}$



# Pembuatan amoniak

- Dasar teori pembuatan amonia dari nitrogen dan hydrogen ditemukan oleh Fritz Haber (1908).
- Sedangkan proses industri pembuatan amonia untuk produksi secara besar-besaran ditemukan oleh Carl Bosch.



# Pembuatan amoniak

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -92,4\text{Kj}$  Pada  $25^\circ\text{C}$  :  $K_p = 6,2 \times 10^5$
- Berdasarkan prinsip kesetimbangan kondisi yang menguntungkan untuk ketuntasan reaksi ke kanan (pembentukan  $\text{NH}_3$ ) adalah suhu rendah dan tekanan tinggi.



# Pembuatan amoniak

- Akan tetapi, reaksi tersebut berlangsung sangat lambat pada suhu rendah, bahkan pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$ .
- Reaksi ke kanan eksoterm, penambahan suhu akan mengurangi rendemen.
- Reaksi kekanan pada pembuatan amonia adalah reaksi eksoterm. Reaksi eksoterm lebih baik jika suhu diturunkan, tetapi jika suhu diturunkan maka reaksi berjalan sangat lambat .



# Pembuatan amoniak

- Proses Haber-Bosch semula dilangsungkan pada suhu sekitar  $500^{\circ}\text{C}$  dan tekanan sekitar 150-350 atm dengan katalisator, yaitu serbuk besi dicampur dengan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , dan  $\text{K}_2\text{O}$ .

Faktor	Reaksi : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \Delta\text{H} = -924 \text{ kJ}$	Kondisi Optimum
Suhu	1. Reaksi bersifat eksoterm 2. Suhu rendah akan menggeser kesetimbangan kekanan. 3. Kendala: Reaksi berjalan lambat	400-600°C
Tekanan	1. Jumlah mol pereaksi lebih besar dibanding dengan jumlah mol produk. 2. Memperbesar tekanan akan menggeser kesetimbangan kekanan. 3. Kendala Tekanan sistem dibatasi oleh kemampuan alat dan faktor keselamatan.	150-300 atm
Konsentrasi	Pengambilan $\text{NH}_3$ secara terus menerus akan menggeser kesetimbangan ke arah kanan	
Katalis	Katalis tidak menggeser kesetimbangan kekanan, tetapi mempercepat laju reaksi secara keseluruhan	Fe dengan campuran $\text{Al}_2\text{O}_3$ KOH dan garam lainnya





# Tipe katalis

- Porous (cracking catalyst: silica-alumina, S.A ~ 300 m<sup>2</sup>/g)
- Molecular sieve (zeolite, clay, dll)
- Monolithic (mengurangi pressure drop & tahanan transfer panas). Contoh: catalytic converter
- Supported (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>, dll)
- Unsupported (Pt gauze, promoted Fe, silica-alumina, dll)



# Konsep reaksi katalitik heterogen

- Reaksi Katalitik : terjadi pada antar muka (interface) fluida padat → luas permukaan antar muka hrs tinggi → berpengaruh secara signifikan pada laju reaksi.
- **Active Site (S):**  
Suatu titik pada permukaan katalis yg dpt membentuk ikatan kimia yg sangat kuat dg atom/molekul yg teradsorp.



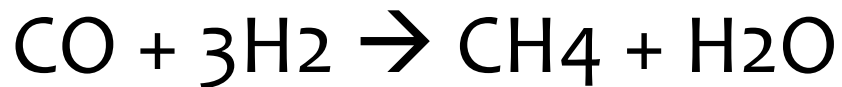
- Parameter kuantitas aktivitas katalis → *turnover frequency* (N), yaitu jumlah molekul yang bereaksi per sisi aktif katalis per detik pada kondisi eksperimental.

$$-r_A = N_p D \left( \frac{1}{MW_{cat}} \right) \frac{\%cat}{100}$$

- *Dispersion* (D) : fraksi atom logam yg terdeposit pada permukaan



- Pembuatan CH<sub>4</sub> dengan reaksi :



menggunakan 0,5% wt Ru pada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
persentase dispersi katalis ditentukan dari kemisorpsi hidrogen adalah 49%. Pada tekanan 988 kPa dan temperatur 475 K, *turnover frequency* untuk metan adalah 0,044 s<sup>-1</sup>. bagaimana laju pembentukan metan (dalam mol/s.g)

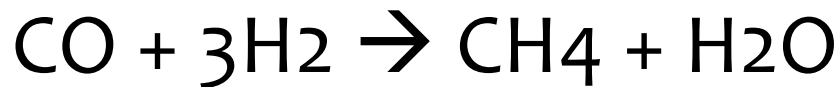


# Jawab

$$\begin{aligned} -r_A &= N_{\text{CH}_4} D \left( \frac{1}{\text{MW}_{\text{Ru}}} \right) \frac{\% \text{Ru}}{100} \\ &= \frac{0,044 \text{ molekul}}{(\text{permukaan atom Ru})} \times \frac{1 \text{ mol CH}_4}{6,02 \times 10^{23} \text{ molekul}} \times \frac{0,49 \text{ permukaan atom}}{\text{total atom Ru}} \\ &\quad \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ atom Ru}}{\text{g atom (mol) Ru}} \times \frac{\text{g atom Ru}}{101,1 \text{ g Ru}} \times \frac{0,005 \text{ g Ru}}{\text{g total}} \\ &= 1,07 \times 10^{-6} \text{ mol/s.g katalis} \end{aligned}$$



- Pembuatan CH<sub>4</sub> dengan reaksi :



menggunakan 0,3% wt Ru pada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

persentase dispersi katalisnya adalah 55%.

Pada tekanan 988 kPa dan temperatur 375

K, *turnover frequency* untuk metan adalah

0,032 s<sup>-1</sup>. bagaimana laju pembentukan

metan (dalam mol/s.g)



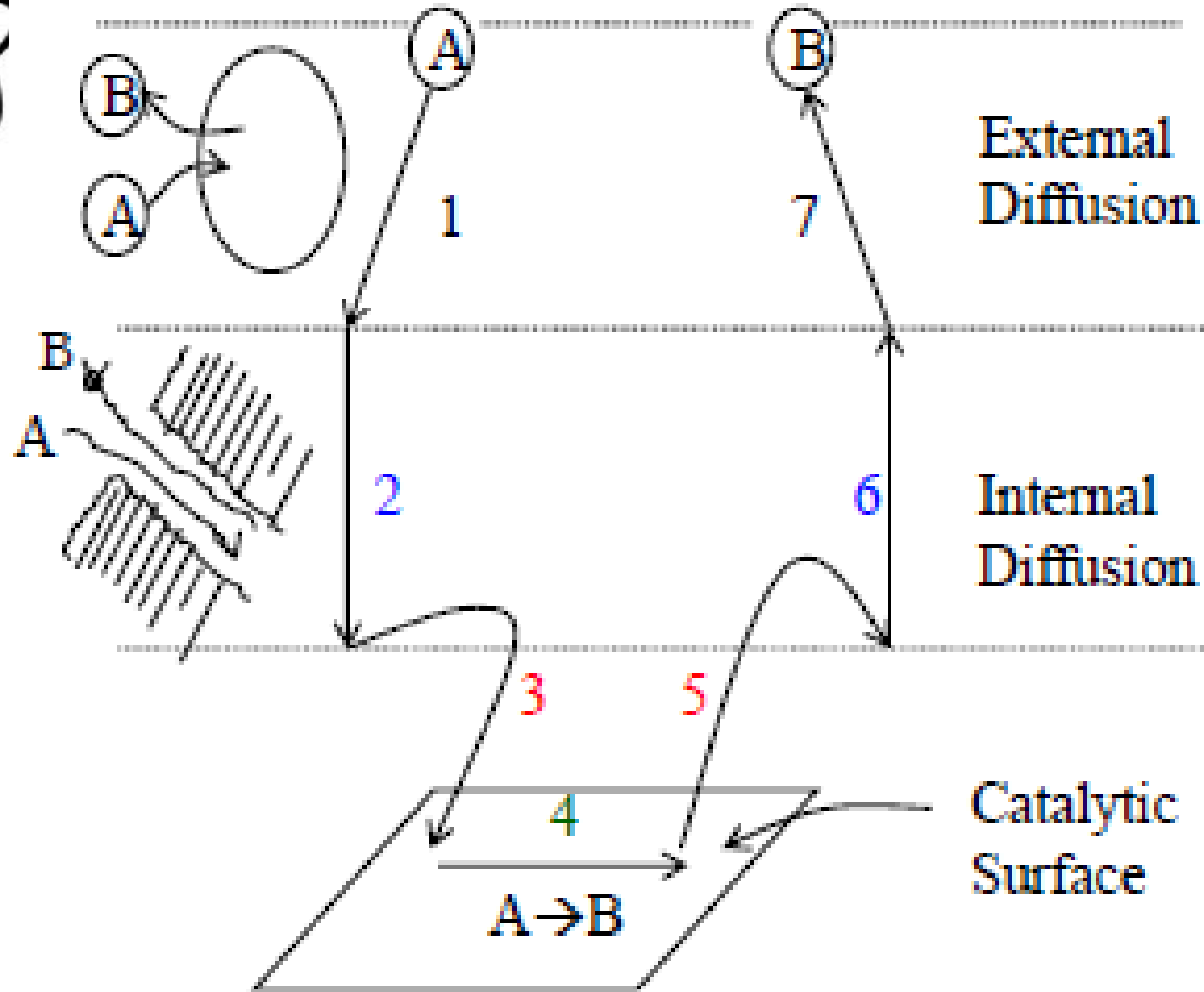
# Tahapan

1. Transfer massa (difusi) reaktan, bulk → permukaan eksternal pelet katalis
2. Difusi reaktan: mulut pori → permukaan internal katalis melalui pori.
3. Adsorpsi reaktan → permukaan katalis.
4. Reaksi pada permukaan katalis



5. Desorpsi produk ( contoh: spesies B) dari permukaan katalis.
6. Difusi produk dari permukaan internal pelet menuju mulut pori pada permukaan eksternal katalis.
7. Transfer massa produk dari permukaan eksternal ke fasa bulk.

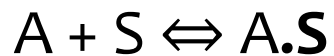






# Adsorpsi isotermis

- Adsorpsi spesies A pada site S ditunjukkan oleh:



S : active site (vacant site , occupied site)

A : atom, molekul

**A . S : A yang teradsorpsi pada site S**

- Konsentrasi total active site (site balance):

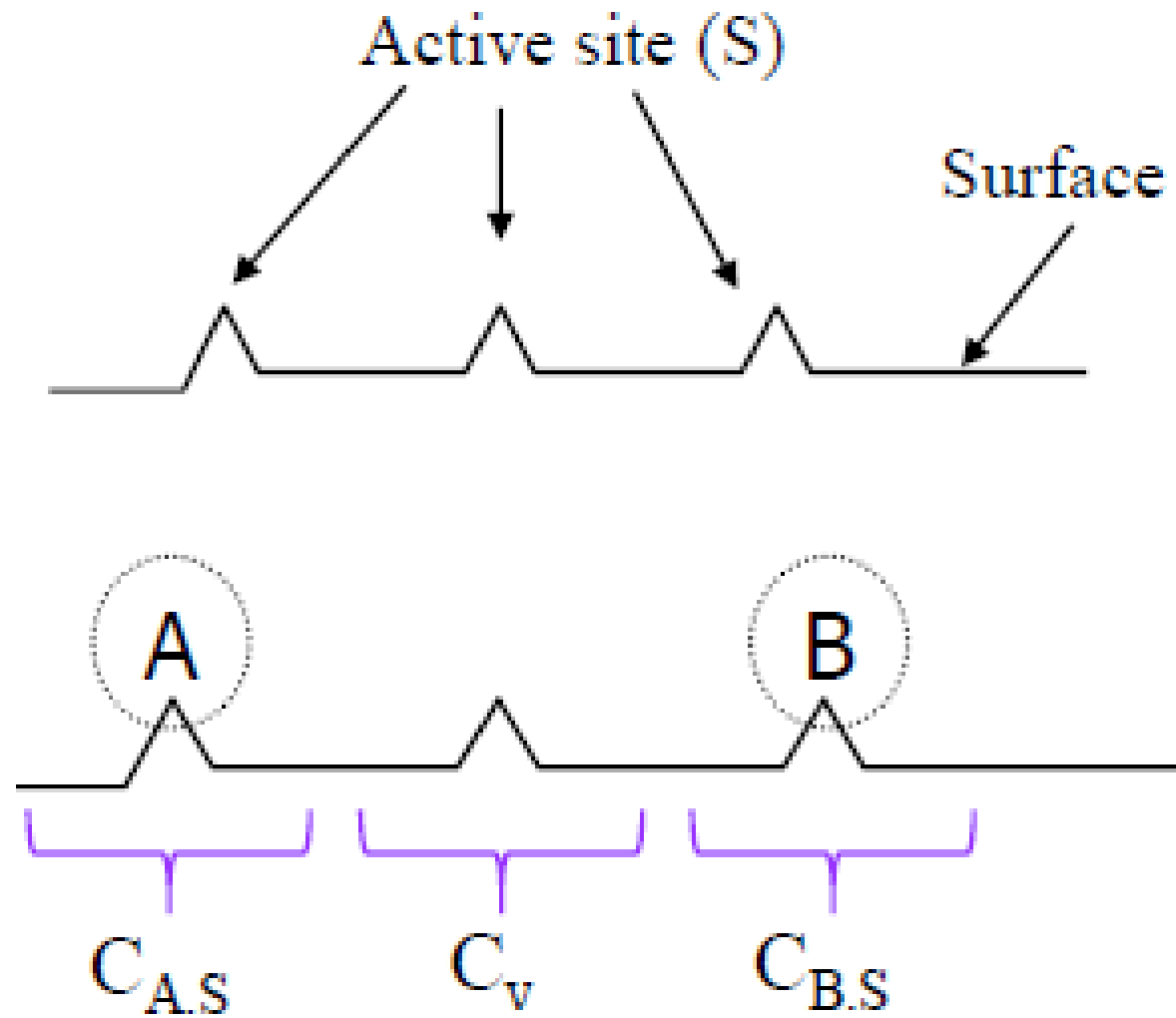
$$C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S}$$

- Laju adsorpsi spesi A pd perm. katalis :

$$r_{AD} = k_A \left( P_A C_v - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right)$$



- $C_t$  (mol/g) = total konsentrasi molar sisi aktif per unit massa katalis = jumlah sisi aktif dibagi bil Avogadro
- $C_v$  = konsentrasi molar vacant site = jumlah vacant site per unit massa katalis dibagi bil Avogadro
- $C_i.S$  (g mol/g kat) = konsentrasi permukaan sisi yg terisi oleh spesies i





## 1. Molecular Adsorption : $H_2 + S \rightleftharpoons H_2 \cdot S$

At equilibrium:  $r_{AD} = 0 = k \left[ P_{H_2} C_V - \frac{C_{H_2 \cdot S}}{K_{H_2}} \right]$

$$C_{H_2 \cdot S} = K_{H_2} P_{H_2} C_V$$

$$C_t = C_V + C_{H_2 \cdot S}$$

$$C_{H_2 \cdot S} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} C_t$$

## 2. Dissociative Adsorption : $H_2 + 2S \rightleftharpoons 2H \cdot S$

At equilibrium:  $r_{AD} = 0 = k \left[ P_{H_2} C_V^2 - \frac{C_{H \cdot S}^2}{K_H} \right]$

$$C_{H \cdot S} = C_T \frac{\sqrt{P_{H_2} K_H}}{1 + \sqrt{P_{H_2} K_H}}$$

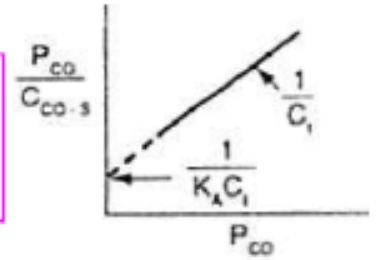


## 1. Molecular Adsorption : $\text{CO} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CO.S}$

$$C_{\text{CO.S}} = \frac{K_A P_{\text{CO}} C_t}{1 + K_A P_{\text{CO}}}$$

linierisasi

$$\frac{P_{\text{CO}}}{C_{\text{CO.S}}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{P_{\text{CO}}}{C_t}$$



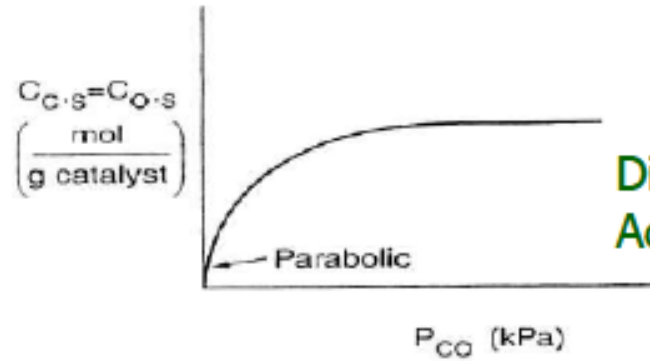
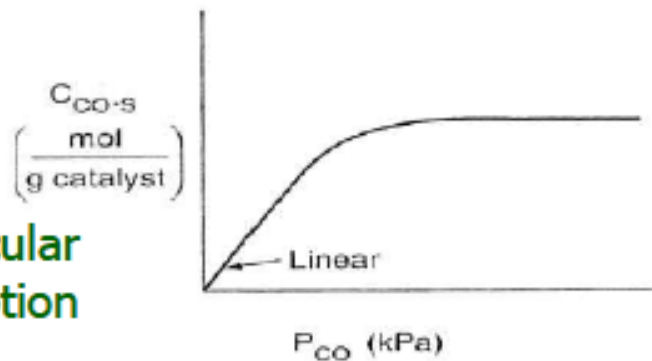
## 2. Dissociative Adsorption : $\text{CO} + 2\text{S} \rightleftharpoons \text{C.S} + \text{O.S}$

$$C_{\text{O.S}} = \frac{(K_A P_{\text{CO}})^{1/2} C_t}{1 + 2(K_A P_{\text{CO}})^{1/2}}$$

linierisasi

$$\frac{(P_{\text{CO}})^{1/2}}{C_{\text{O.S}}} = \frac{1}{(K_A)^{1/2} C_t} + \frac{2(P_{\text{CO}})^{1/2}}{C_t}$$

Molecular  
Adsorption

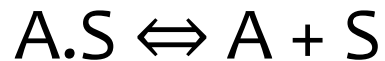


Dissosiative  
Adsorption



# Desorpsi

- Produk-produk hasil reaksi permukaan selanjutnya didesorpsi menuju ke fasa gas.



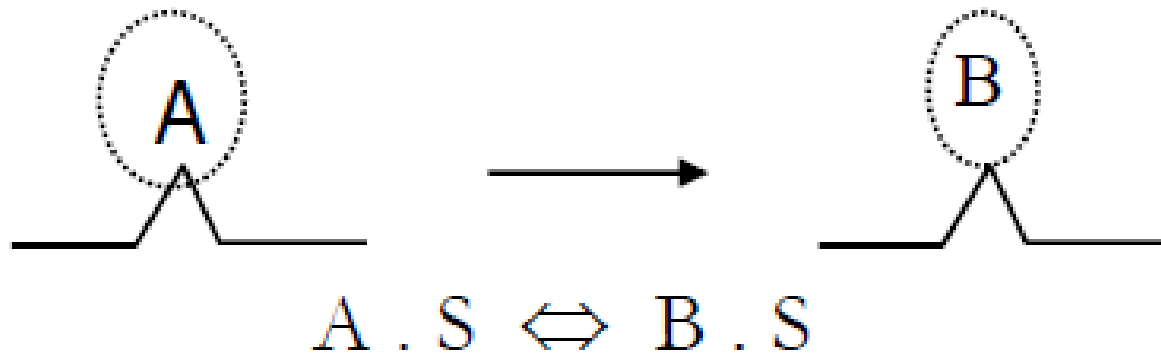
- Laju desorpsi A merupakan kebalikan dari laju adsorpsi A.



# Reaksi permukaan

A teradsorpsi ( $A.S$ ) dapat bereaksi dengan cara:

- **Single-site mechanism** (Langmuir-Hinshelwood, L-H)

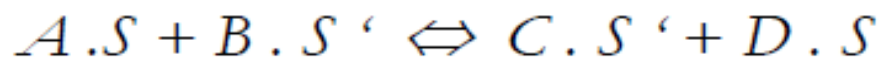
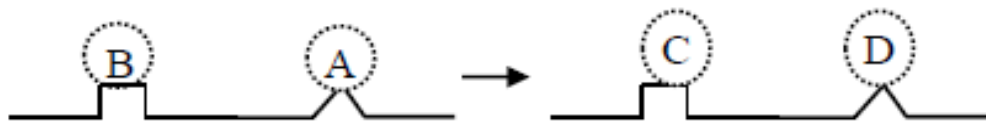
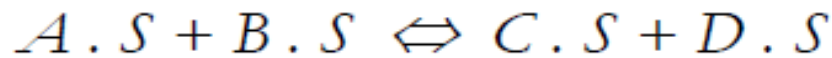
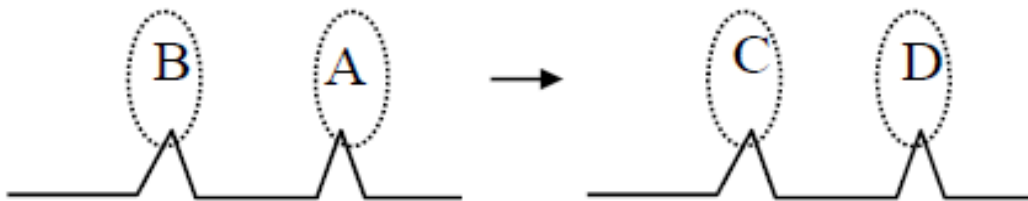
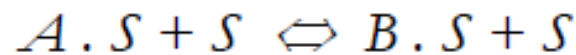
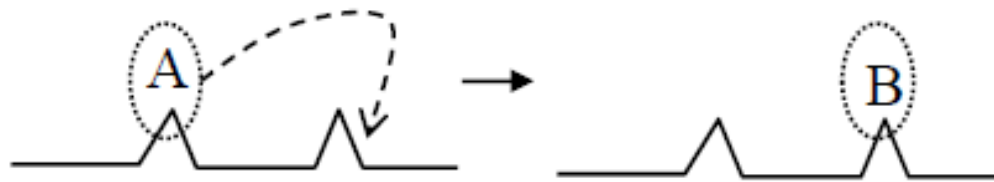






# Reaksi permukaan

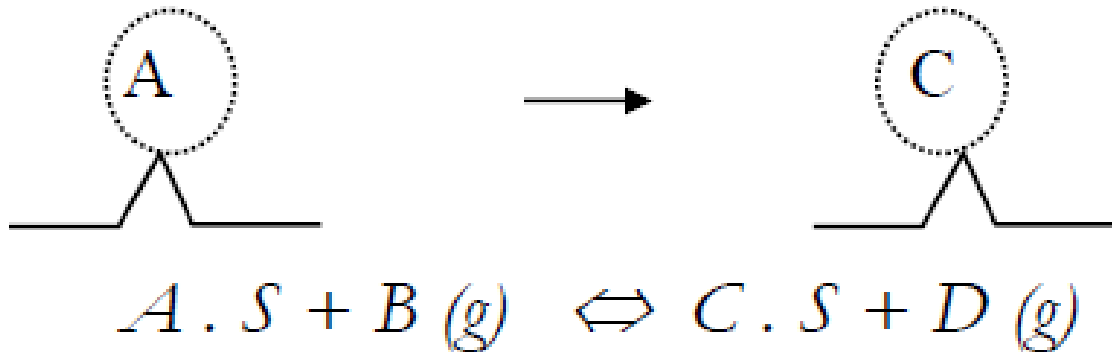
- Dual-site mechanism (L-H)





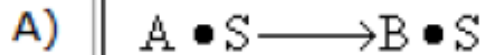
# Reaksi permukaan

- Reaksi antara molekul teradsorpsi dan molekul fasa gas ( **Eley-Rideal** )



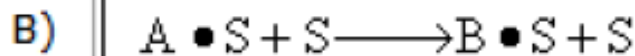


### Single site



$$-r'_A = \frac{kP_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

### Dual Site

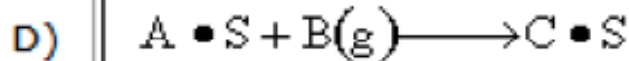


$$-r'_A = \frac{kP_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$



$$-r'_A = \frac{kP_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$$

### Eley-Rideal



$$-r'_A = \frac{kP_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C}$$



# Deaktivasi katalis

- Deaktivasi : penurunan aktivitas katalis seiring dengan berjalannya waktu
- Aging → perubahan struktur permukaan kristal secara bertahap
- fouling → aktivitas katalis non aktif dengan sangat cepat karena deposit material
- Ex : pada catalytic cracking nafta, terjadi deposit bahan karbon (kokas) pada katalis → katalis menjadi tidak aktif



- Poisoning → deposit material asing secara kimia/ kemisorpsi (irreversible) → blocking, modifikasi
- Sintering → terjadi modifikasi active site pd katalis → termal proses → supported & unsupported catalyst



Attitude is everything  
change ur attitude, change ur life