

Parameter Kinetik *Char* Hasil Pirolisis Serbuk Kayu Mahoni (*Switenia Macrophylla*) dengan Variasi *Heating Rate* dan Temperatur

Farid Majedi, Widya Wijayanti, Nurkholis Hamidi
Teknik Mesin Universitas Brawijaya Indonesia, MT Haryono, 167 – Malang (65145) -
Indonesia
E-mail: farid_otopnm@yahoo.com

Abstract

The value of k (rate constant) is one of the important parameters in the equation speed of reaction (kinetics of reactions). This paper discusses the value of k (rate constant) at each heating rate (673 K / h and 873 K / h). Where k is the value obtained by calculating the value of k temperature 523 K, 623 K, 723 K, 773 K and 873 K heating rate of 673 K / h and k values of temperature 523 K, 623 K, 723 K, 773 K and 873 K heating rate 1073 K / h. From the k value of each temperature, calculated values of k in the heating rate. Calculation results obtained kinetic parameters heating rate of 673 K / h Kinetic is $k = 24,022 \cdot e^{-1230/T}$, $E_a = 10226.2$ kJ Mol⁻¹, $A = 269.4548$ min⁻¹ and a heating rate of 1073 K / h is $k = 8,998 \cdot e^{-787,9/T}$, $E_a = 6550.6$ kJ Mol⁻¹, $A = 100.9273$ min⁻¹. From the k value of each heating rate validated into the mass loss is calculated, which obtain the actual mass loss results with the mass loss calculation results of kinetic equations for each temperature and heating rate can be seen that the value of mass loss value calculation results is approaching mass reduction so the actual kinetic equation respectively temperature and heating rate. Rate constant is one of the important parameters in the equation speed of reaction (kinetics of reactions)

Keywords : Pyrolysis, mahogany, heating rate, temperature, rate constant

PENDAHULUAN

Pirolisis adalah proses dekomposisi kimia bahan organik dengan menambahkan proses pemanasan dengan sedikit atau tanpa oksigen, di mana material mentah/biomassa akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase gas [1]. Proses dekomposisi termal merupakan rangkaian kompleks yang dipengaruhi banyak faktor seperti *heating rate*, temperatur, tekanan, waktu tinggal, kelembaban, komposisi bahan dan ukuran partikel [4]. Temperatur semakin tinggi maka konstanta dekomposisi termal makin besar mengakibatkan laju pirolisis bertambah dan konversi naik [1]

Laju pemanasan (*heating rate*) pada proses pirolisis mempengaruhi produk hasil pirolisis. Pada laju pemanasan (*heating rate*) rendah atau lambat maka produk yang dihasilkan akan cenderung lebih ke arang aktif / *char*. Sedangkan jika laju pemanasan (*heating rate*) tinggi atau cepat maka produk

yang dihasilkan berupa minyak pirolisis / *tar* [7].

Dari beberapa penelitian yang berorientasi pada temperatur dan laju kenaikan temperatur antara lain: Dengan variasi temperatur sangat berpengaruh terhadap hasil pirolisis dan parameter kinetik [6]. Laju pemanasan akan mempengaruhi komposisi dan peningkatan kuantitas rantai hidrokarbon [1]. Variasi temperatur dan *heating rate* berpengaruh terhadap nilai E_a (Energi aktivasi) dan A (*pre-exponential factor*) pada kayu Balau, Durian, Kapur dan Meranti [3]. Dengan variasi temperatur dan *heating rate* sangat berpengaruh terhadap nilai E_a dan A pada kayu poplar baik dengan model Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), dan Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [4]. Selain itu laju kenaikan pemanasan pada proses pirolisis mempengaruhi produk hasil pirolisis, jika laju pemanasan (*heating rate*) rendah atau lambat maka produk yang dihasilkan akan cenderung lebih ke arang

aktif / *char*, sedangkan jika laju pemanasan (*heating rate*) tinggi atau cepat maka produk yang dihasilkan berupa minyak pirolisis / *tar* [7].

Dari penelitian sebelumnya terdapat hanya satu variasi temperatur, variasi temperatur dan satu macam *heating rate* dengan beberapa jenis kayu (balau, durian, kapur dan meranti), variasi temperatur dan *heating rate* dengan biomassa kayu poplar (*populus L.*) ataupun kayu cedar. Bahan biomassa yang digunakan belum ada kayu mahoni. Kayu mahoni kami pilih selain disebabkan banyak terdapat di Indonesia juga karena termasuk kayu keras yang mengandung selulose dan hemiselulose yang tinggi. Dimana dalam selulose dan hemiselulose terdapat unsur C dan H, yang merupakan unsur hidrokarbon.

Dengan adanya problem ini penulis mencoba melakukan riset tentang pirolisis yang memvariasikan laju pemanasan dan temperatur untuk mengetahui nilai kalor dan nilai *kinetic rate char* hasil pirolisis kayu mahoni. Variasi temperatur yang digunakan adalah 523 K, 623 K, 723 K, 773 K dan 873 K. Sedangkan laju pemanasan (*heating rate*) yang digunakan adalah 673 K/jam dan 1073 K/jam.

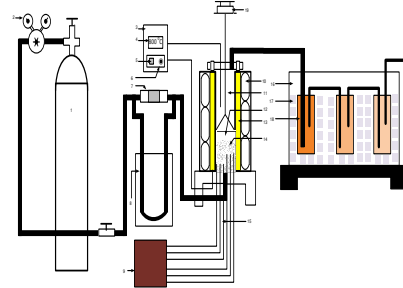
Dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui penurunan massa dari awal sampai akhir dari *char* dengan variasi temperatur dan *heating rate*. Hasil data penurunan massa dan temperatur biomassa diharapkan dapat dihitung *rate constant* (k) masing-masing laju pemanasan. Dari nilai k pada masing-masing laju pemanasan divalidasi dengan rumus penurunan massa, kemudian dibandingkan dengan hasil penurunan massa aktual dari pengujian.

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Bahan baku

Dalam pengujian ini, bahan yang digunakan digunakan adalah serbuk kayu mahoni kering sebagai sampel diayak dengan saringan mesh 18 sehingga memiliki diameter partikel sekitar $D_p = 1000$ micron. Sebelum melakukan pengujian, biomassa dikeringkan

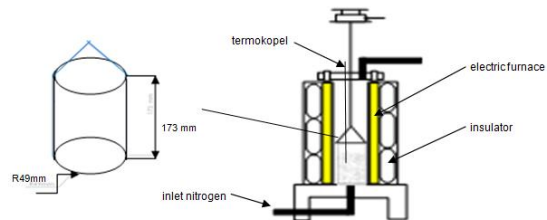
selama 120-180 menit pada suhu 383 - 398 K di dalam mesin pengering.



Gambar 1. Peralatan Pirolisis

Keterangan Gambar 1.

1. Tabung Gas N₂
2. Pressure Gauge
3. *Termocontrol* (Arduino Uno)
4. LCD
5. Saklar kontak
6. Lampu indicator
7. *Orifice*
8. Mano meter “U”
9. *Data Logger*
10. *Rock Wool* (isolator)
11. *Thermo Couple*
12. Cawan / wadah spesimen
13. *Heater* / pemanas
14. Biomassa
15. *Thermo Couple*
16. Tabung katalis
17. Wadah / box kondensasi
18. *Dry Ice*
19. Wadah tar
20. Timbangan elektrik ‘



Gambar 2. Peralatan Tambahan Pengujian Penurunan Massa Char

Teori Kinetik

Proses dekomposisi termal sangat berhubungan dengan pembentukan arang (char), dapat dicari dengan persamaan 1.

$$\frac{dm}{dt} = -k \cdot f \left[\frac{m - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}} \right] \tag{1}$$

Dimana $\frac{dm}{dt}$ adalah fraksi perubahan massa per satuan waktu (gr/menit), k adalah *rate constant* (menit⁻¹), m adalah massa *char* waktu tertentu (gram), m_{∞} adalah massa *char* akhir (gram), m_0 adalah massa *char* awal (gram). Konstanta kecepatan reaksi atau *rate constant* k dipengaruhi oleh temperatur pada persamaan 2.

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \tag{2}$$

Dimana k adalah rate constant (menit⁻¹), Ea adalah energi aktivasi (kJ/mol), R adalah konstanta gas (8314 J K⁻¹ mol⁻¹), T adalah Temperatur (K), A adalah *pre-exponential factor* (menit⁻¹)

Persamaan 2 bisa dibentuk menjadi persamaan 3.

$$k = A \cdot e^{-a/T} \tag{3}$$

Dimana a adalah slope = Ea/R pada kondisi non-isothermal penelitian TGA pada *heating rate* $\beta = dT/dt$, sehingga persamaan (2) menjadi persamaan 4.

$$k = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-Ea/RT} \tag{4}$$

Pengujian penurunan massa pada biomassa

Gambar 1 menunjukkan instalasi eksperimen yang lengkap untuk meneliti pembentukan arang pada biomassa selama proses pirolisis. Setelah pengeringan, sampel serbuk kayu diambil 200 gr dan dimasukkan dalam tabung kecil (tinggi 17,3 cm dan diameter 9,8 cm), tinggi biomassa diukur 15,3 cm. (Gambar 2) Setelah itu dimasukkan dalam tabung pirolisis dan ditutup. Gas N₂ dengan *flow rate* 3 l/menit dialirkan ke

dalam ruang pemanas pirolisis sampai kadar O₂ < 2 % dari volume ruang pemanas dan buka katup buang pada tabung pirolisis supaya gas O₂ keluar. *Thermocontroller (arduino uno)* diatur untuk variasi pertama yaitu 523 K dengan laju pemanasan / *heating rate* 673 K/jam selama 3 jam. Catat perubahan penurunan massa spesimen tiap selang waktu 3 menit sekali. Penelitian ini dilakukan terus dengan variasi temperatur 623 K, 723 K, 773 K dan 873 K *heating rate* 673 K/jam. Juga dengan *heating rate* 1073 K/jam variasi 523 K, 623 K, 723 K, 773 K dan 873 K.

HASIL DAN PEMBAHASAN

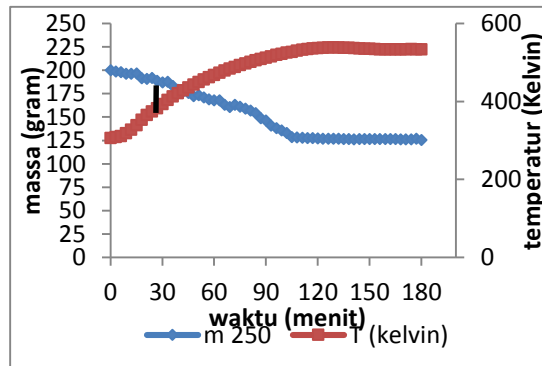
Studi kinetik

Dari gambar 3 Menghitung konstanta laju pembentukan char / *rate constant* (k) dengan temperatur akhir 523 K pada menit ke 30 (persamaan 1) dapat dilihat pada persamaan 6 dan 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k \cdot f \left[\frac{m - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}} \right] \tag{6}$$

$$\frac{187,18 - 188,65}{3} = -k \left[\frac{187,18 - 125,66}{200 - 125,66} \right] \tag{7}$$

$$k = 0,59211 \text{ menit}^{-1}$$



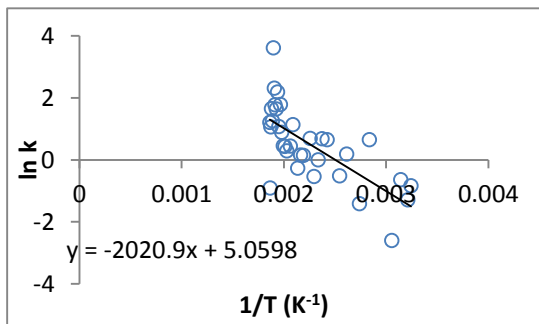
Gambar 3. Grafik Penurunan Massa dan Kenaikan Temperatur pada Temperatur akhir 523 K

Dari nilai k tiap titik pengujian menit ke 3, 6 sampai menit 120. Dari Gambar 5.5 bahwa mulai menit 123 keatas temperatur tidak ada perubahan nilai maka perhitungan nilai k sampai pada menit 120. Dari nilai k dihitung ln k yang nantinya akan di versuskan dengan nilai 1/T untuk mencari persamaan linear yang dapat digunakan untuk mencari persamaan eksponensial dari k untuk temperatur akhir 523 K *heating rate* 673 K/jam. Dengan menggunakan grafik dibawah ini, dimana grafik didapatkan dengan mencari ln k dan 1/T dalam bentuk Kelvin (gambar 4).

Dari Gambar 4 didapatkan sebuah persamaan garis lurus $y = -2020,9x + 5,059$. Diubah menjadi persamaan eksponensial k menjadi persamaan 8.

$$k = 157,433 \cdot e^{-2020/T} \tag{8}$$

Berdasarkan pada persamaan 8 maka dapat dihitung dengan cara yang sama akan didapat persamaan eksponensial k untuk masing-masing temperatur dan *heating rate* (tabel 1 dan 2)



Gambar 4. Plot *rate constant / kinetic rate* (k) pembentukan char kayu mahoni pada temperatur akhir 523 K

Dari persamaan eksponensial masing-masing temperatur dan *heating rate* (tabel 1 dan 2) dapat dihitung persamaan eksponensial k untuk masing-masing *heating rate*, dengan cara memasukkan nilai temperatur pada persamaan k, kemudian

dijadikan nilai ln k dan nilai Temperatur tersebut dibuat 1/T (gambar 5 dan 6).

Tabel 1. Persamaan k untuk Temperatur 523K, 623K, 723K, 773K dan 873K dengan *heating rate* 673 K/jam

Temperatur (K)	<i>Heating rate</i> 673 K/jam k (menit ⁻¹)
523	$k = 157,433 \cdot e^{-2020/T}$
623	$k = 7,13 \cdot e^{-501,5/T}$
723	$k = 7,323 \cdot e^{-976,4/T}$
773	$k = 13,08 \cdot e^{-1088/T}$
873	$k = 222,903 \cdot e^{-2355/T}$

Tabel 2. Persamaan k untuk Temperatur 523K, 623K, 723K, 773K dan 873K dengan *heating rate* 1073 K/jam

Temperatur (K)	<i>Heating rate</i> 1073 K/jam k (menit ⁻¹)
523	$k = 88,588 \cdot e^{-2031/T}$
623	$k = 38,206 \cdot e^{-1756/T}$
723	$k = 74,89 \cdot e^{-2015/T}$
773	$k = 29,43 \cdot e^{-1607/T}$
873	$k = 16,25 \cdot e^{-1608/T}$

Dari gambar 5 dan 6 didapat persamaan linear pada persamaan 9 dan 10.

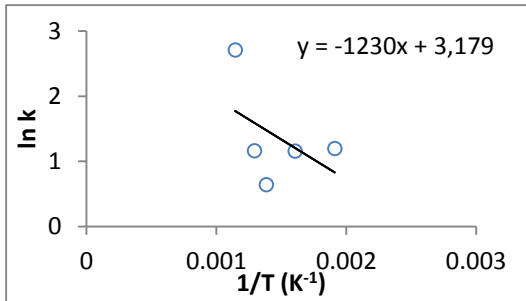
$$\text{Heating rate } 673 \text{ K/jam} \Leftrightarrow y = -1230x + 3,179 \tag{9}$$

$$\text{Heating rate } 1073 \text{ K/jam} \Leftrightarrow y = -787,9x + 2,197 \tag{10}$$

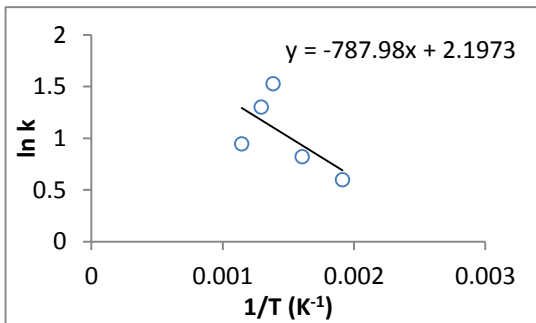
Dengan cara yang sama dengan persamaan (8) maka didapat persamaan eksponensial k untuk masing-masing *heating rate* persamaan 11 dan 12.

$$\text{Heating rate } 673 \text{ K/jam} \Leftrightarrow = 24,022 \cdot e^{-1230/T} \tag{11}$$

$$\text{Heating rate } 1073 \text{ K/jam} \Leftrightarrow = 8,998 \cdot e^{-787,9/T} \tag{12}$$



Gambar 6. Plot rate constant / kinetic rate (k) pembentukan char kayu mahoni heating rate 673 K/jam



Gambar 7. Plot rate constant / kinetic rate (k) pembentukan char kayu mahoni heating rate 1073 K/jam

Dalam bentuk tabel persamaan k untuk masing-masing heating rate, nilai Ea (energi aktivasi) dan A (pre-exponential factor) dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Persamaan eksponensial k, Ea dan A

Heating rate (K/jam)	Pers. eks k (menit ⁻¹)	Ea (kJ. Mol ⁻¹)	A (menit ⁻¹)
673	$k = 24,022 \cdot e^{-1230/T}$	10226,2	269,4548
1073	$k = 8,998 \cdot e^{-787,9/T}$	6550,6	100,9273

Dari persamaan eksponensial k pada Tabel 3 didapat nilai k pada masing-masing temperatur dan heating rate. (lihat Tabel 4)

Tabel 4. Nilai k pada masing-masing temperatur dan heating rate

Temp. (K)	Heating rate 673 K/jam Nilai k (menit ⁻¹)	Heating rate 1073 K/jam Nilai k (menit ⁻¹)
523	2,2868	1,994715
623	3,335599	2,540384
723	4,382964	3,025987
773	4,89281	3,246984
873	5,87106	3,649106

Dari Tabel 3 dan 4 dapat dilihat bahwa nilai k pada heating rate besar lebih kecil daripada nilai k heating rate kecil. Maka nilai k dari pengujian ini sudah benar karena secara teori adalah demikian, sesuai dengan persamaan arrhenius kinetic rate k (persamaan 5).

$$k = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-Ea/RT}$$

Nilai k heating rate 1073 K/jam lebih kecil daripada nilai k heating rate 673 K/jam, karena berdasarkan rumus diatas dimana nilai k berbanding terbalik dengan β, sehingga nilai β besar maka nilai k kecil dan nilai β kecil maka nilai k besar.

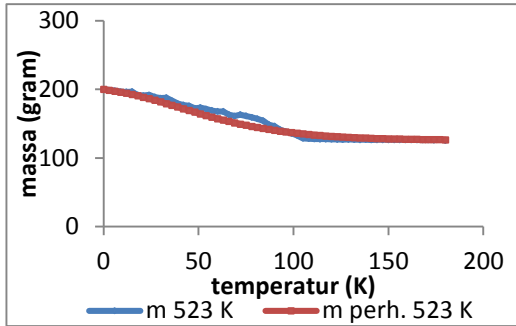
Untuk memvalidasi / mengecek penurunan massa hitung dengan persamaan nilai k yang didapat dibandingkan dengan penurunan massa dari pengujian maka kita masukkan lagi ke perhitungan awal, mulai titik awal menit ke 3 pada persamaan 13.

$$\frac{m_3 - 200}{3} = -24,022 \cdot e^{-1230/T} \left[\frac{m_3 - 125,66}{200 - 125,66} \right] \quad (13)$$

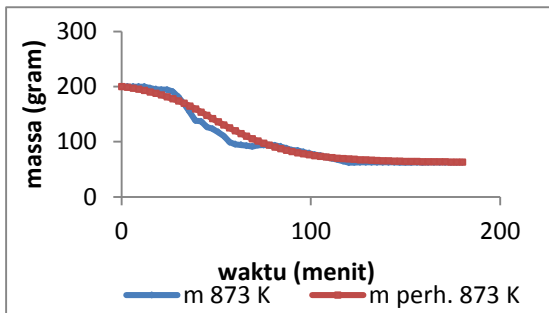
Maka dengan perhitungan persamaan 13 didapat nilai penurunan massa dengan cara perhitungan. (sama persamaan 7) didapat contoh Gambar 8 dan 9.(heating rate 673 K)

Dimana m 523 K, m 873 K adalah penurunan massa serbuk kayu dengan pengujian temperatur 523 K dan 873 K, m

perh. 523 K adalah penurunan massa dengan perhitungan manual dengan nilai k *heating rate* nya.



Gambar 8. Grafik penurunan massa pengujian dengan penurunan massa hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 523 K *heating rate* 673 K

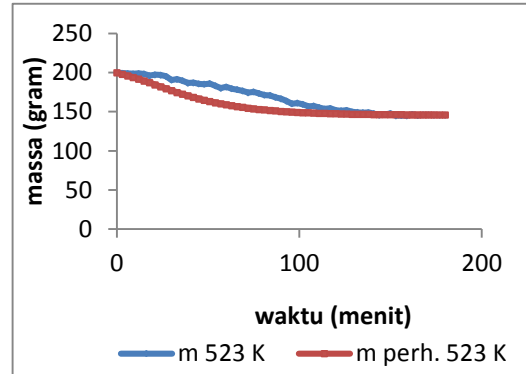


Gambar 9. Grafik penurunan massa pengujian dengan penurunan massa hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 873 K *heating rate* 673 K.

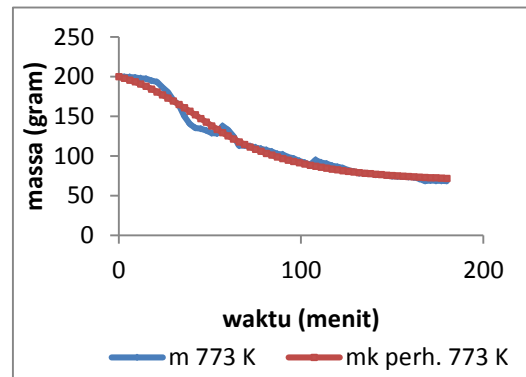
Dimana Gambar 8, 9, 10,11 didapat grafik penurunan massa aktual dengan penurunan massa hasil perhitungan dari persamaan kinetik pada masing-masing temperatur dan *heating rate* dapat dilihat bahwa nilai penurunan massa hasil perhitungan sudah mendekati nilai penurunan massa aktual sehingga persamaan kinetik masing-masing temperatur dan *heating rate*. Ada beberapa titik massa pengujian lebih berat daripada massa perhitungan, hal ini terjadi karena tar dan gas yang terjadi masih

belum lepas dari *char* sehingga massa pengujian lebih berat.

Gambar 10 dan 11 contoh validasi massa perhitungan dengan massa aktual pengujian.



Gambar 10. Grafik penurunan massa pengujian dengan penurunan massa hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 523 K *heating rate* 1073 K.



Gambar 11. Grafik penurunan massa pengujian dengan penurunan massa hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 773 K *heating rate* 1073 K.

KESIMPULAN

Nilai k (*rate constant*) sangat dipengaruhi oleh temperatur dan *heating rate* (persamaan 5). Bila temperatur semakin tinggi maka nilai k akan semakin tinggi. Dan bila *heating rate* besar maka nilai k menjadi kecil.

Dalam penerapan nilai k hasil perhitungan kedalam penurunan massa

hitung, ada faktor yang menyebabkan nilai pada beberapa titik waktu yang tidak sama, antara lain saat perubahan fase dari padat ke gas ada beberapa molekul gas yang belum lepas sehingga massa pengujian menjadi lebih berat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Widya Wjayanti untuk pembimbingan selama menyelesaikan penelitian dan rekan penelitian saya Dody Chandra Kumara atas semua bantuan berharga dalam penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fatimah, Is,. 2003. Pengaruh Laju Pemanasan Terhadap Komposisi Biofuel Hasil Pirolisis Serbuk Kayu. Yogyakarta: Universitas Islam Indonesia
- [2] Levenspiel, Octave,. 1999. Chemical Reaction Engineering. New York : John Wiley & Sons
- [3] Lim, Siew Mei & Chew, Michael Yit Lin., 2005, *Compensation Effects in the Non-isothermal Pyrolysis of Wood*, National University of Singapore.
- [4] Slopiecka, Katarzyna., Bartoci, Pietro., & Fantozzi, Francesco ; 2011 : *Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Poplar Wood Pyrolysis* : University of Perugia.
- [5] Tanoue, Ken-Icuro,. 2007 Modeling of heterogeneous chemical reactions caused in pyrolysis of biomass particles, Japan : *Advanced Powder Technol.*, Vol. 18, No. 6, pp. 825–840
- [6] Wanegaar, B.M., Prins, W., & van Swaaij, W.P.M. 1990.: *Flash Pyrolysis Kinetics of Pine Bar*. Fuel Processing technology, 36 (1993) 291-296. Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam
- [7] Wijayanti, Widya., & Sasongko, Mega Nur. ; 2013 *Char formation and gas products of woody biomass pyrolysis* : Universitas