

Pengaruh Temperatur Terhadap Entalpi dan *Kinetic Rate Gas* Pirolisis Kayu Mahoni

Purbo Suwandono*, Widya Wijayanti, Nurkholis Hamidi
Teknik Mesin Universitas Brawijaya Indonesia, MT Haryono, 167 – Malang (65145)
- Indonesia
E-mail: purboswndn@gmail.com

Abstract

This study was conducted to determine the effect of temperature on gas enthalpy and kinetic rate of mahogany wood powder pyrolysis results. Research process carried out experimentally with the temperature 673 K, 773 K, 873K, 973 K and 1073 K. Pyrolysis process is carried out for 2 hours with a particle size of sawdust from 0.5 to 1 mm. The results showed that the enthalpy value increase as the temperature increase. Highest enthalpy value achieved at 1073 K, with enthalpy value is 35015.97J. Kinetic rate for temperature 873 K, 973 K and 1073 K is $k = 1,484e^{-2759/T}$, kinetic rate for temperature 673 K and 773 K is $k = 16,5306e^{-5368/T}$ and $k = 3,0373e^{-2980/T}$ respectively. As the temperature increase, activation energy (Ea) to decompose biomass into gases is decrease.

Keywords : *pyrolysis, enthalpy, mahogany, gases , temperature, kinetic rate, chromatograph gas*

PENDAHULUAN

Pirolisis merupakan proses dekomposisi kimia bahan organik melalui proses pemanasan tanpa melibatkan oksigen, untuk mendapatkan molekul yang lebih kecil dan ringan. Pada temperatur diatas 200°C, lignocellulosic material (kayu), terdegradasi dan akan terbentuk gas, cairan (tar) dan padatan (char) sebagai hasil utamanya, dimana semua komponen tersebut mampu terbakar[1].

Penelitian telah dilakukan dengan menggunakan berbagai bahan baik bahan organik maupun non-organik seperti: serbuk kayu jati[2], batubara[3], kayu *Gmelina Arborea*[4], kayu pelawan[5], *tyre wastes*[6], *rubber*[7], kayu cemara[8]. Pada penelitian ini digunakan kayu mahoni yang termasuk dalam jenis kayu keras.

Proses pirolisis, biomassa dipanaskan sampai temperatur yang ditentukan mulai dari temperatur awal sampai temperatur akhir. Temperatur akhir inilah yang disebut dengan temperatur pirolisis. Penelitian ini difokuskan untuk mengetahui efek dari entalpi gas dan *kinetic rate* gas jika dilakukan pada temperatur pirolisis yang berbeda. Temperatur pirolisis mempengaruhi hasil dan komposisi produk pirolisis[9]. Selama proses pirolisis berlangsung, terjadi pelepasan

berbagai macam produk gas yang bervariasi tergantung pada temperatur pirolisisnya[10].

Penelitian mengenai entalpi dari gas hasil pirolisis penting untuk dilakukan, apabila ditinjau dari proses gasifikasi. Hasil dari proses pirolisis bereaksi bersama-sama dengan media gasifikasi untuk membentuk produk akhir dari gasifikasi. Dengan mengetahui jumlah entalpi yang ada dalam gas, dapat diketahui jumlah energi yang terkandung sehingga dapat meningkatkan energi pada proses pembakaran [11].

Jumlah energi yang diperlukan untuk pirolisis biomassa yang bisa kita sebut dengan Q_{py} bisa diperkirakan dengan persamaan berikut:

$$Q_{py} = H_{char}T_{out} + H_{tar}T_{out} + H_{gas}T_{out} - H_{biomassa}T_{in}$$

Dimana T_{in} adalah temperatur yang masuk ke dalam piroliser dan T_{out} adalah temperatur hasil dari masing-masing produk pirolisis sehingga nilai dari T_{out} untuk setiap produk tidaklah sama. Pirolisis adalah proses dekomposisi biomassa yang membutuhkan energi panas (endoterm), menurut hukum kekekalan energi panas yang dibutuhkan dalam proses pirolisis akan digunakan untuk memecah komposisi kimia dalam biomassa

menjadi hidrokarbon. Akan terkandung banyak energi baik pada char, tar maupun gas. Reaksi endotermis pada proses pirolisis berbanding terbalik dengan reaksi pembakaran yang merupakan reaksi eksotermis. Pada pirolisis, energi yang terkandung dalam char, tar dan gas merupakan nilai entalpi pembentukannya[12].

Diantara produk hasil pirolisis yang berupa char, tar dan gas, entalpi produk gas merupakan produk yang dapat diukur secara akurat sebagai fungsi temperatur, dimana komposisi setiap gas dapat diketahui menggunakan gas chromatograph. Gas yang dihasilkan berupa H_2 , CO_2 , CO , H_2O hidrokarbon ringan dan gas lain yang berupa nitrogen dan sulfur. Entalpi dari tiap-tiap gas dapat kita notasikan sebagai j , dengan standar entalpi pembentukan ($H_{j,0}$) dan kapasitas panas ($C_{p,j}$) adalah:

$$H_j T = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,avg}(T) dT \quad (1)$$

Dimana T_1 adalah temperatur awal dan T_2 temperatur akhir. $C_{p,avg}$ adalah C_p rata-rata dari gas

$$C_{p,avg} = \sum_i^N X_i C_{p,i} \quad (2)$$

C_p untuk tiap gas bervariasi dan berupa fungsi temperatur. Persamaan untuk C_p adalah:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3)$$

Sehingga entalpi gas adalah:

$$\Delta H = \left[aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 \right]_{T_1}^{T_2} \quad (4)$$

$$\Delta H = \left[a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4}d(T_2^4 - T_1^4) \right] \quad (5)$$

Penelitian ini juga dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh temperatur terhadap perubahan volume gas dimana persamaan yang digunakan untuk mengetahui nilai *kinetic rate tar* yaitu persamaan perubahan volume per satuan waktu [13]

$$k = \left(\frac{dV}{120} \right) x \left(\frac{V_{awal} - V_{akhir}}{V_n - V_{akhir}} \right) \quad (6)$$

Dimana dV perubahan volume dengan rentang waktu 120 detik, V_n adalah volume saat tertentu.

Selanjutnya, dengan mengganti k yang similar dengan persamaan *Arrhenius* maka k dapat dinyatakan,

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

Dimana k adalah rate constant (menit^{-1}), E_a adalah energi aktivasi (kJ/mol), R adalah konstanta gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T adalah Temperatur (K), A adalah *pre-exponential factor* (menit^{-1}) persamaan 6 dirubah ke bentuk logaritma menjadi persamaan garis lurus untuk mendapatkan nilai energi aktivasi dan *pre-exponential factor*,

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (8)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ y \end{array} = \begin{array}{c} \downarrow \downarrow \downarrow \\ a x + c \end{array}$$

METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini dilakukan secara eksperimental (experimental research) pada temperatur 673 K, 773 K, 873K, 973 K and 1073 K, dimana data yang diambil adalah flow rate dari gas dan menyimpan gas pada sampling bag yang akan diuji pada gas chromatograph. Skema penelitian dapat dilihat pada gambar 1.

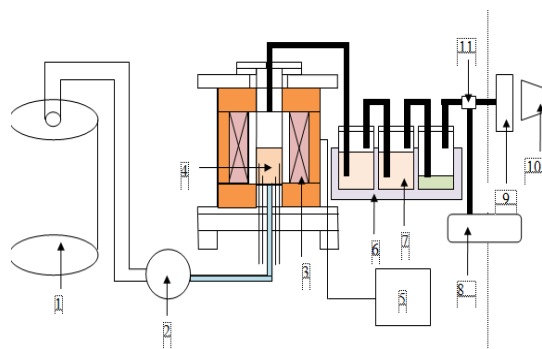
Penjelasan gambar:

1. Tabung nitrogen
2. Flowmeter untuk mengatur masuknya nitrogen
3. Heater

4. Tempat biomassa / furnace
5. Thermo controller atau panel untuk mengatur temperature piroliser
6. Es batu
7. Tar yang terbentuk dari proses kondensasi
8. Sampling bag untuk menampung gas hasil pirolisis
9. Flowmeter untuk mengetahui flow rate dari gas
10. Video kamera
11. Kran untuk mengatur aliran gas ke sampling gas dan flowmeter

Langkah pengambilan data:

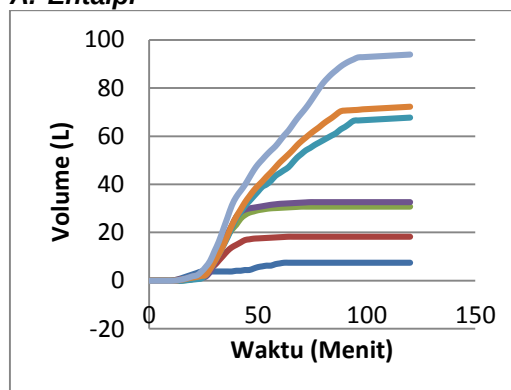
1. Proses pengayakan untuk menyeragamkan ukuran dari serbuk kayu mahoni dengan menggunakan mesh ukuran 1 mm.
2. Mengambil 150 gram kayu mahoni untuk proses pengeringan dengan dimasukkan ke dalam oven yang bertemperatur 100°C dan diholding selama dua jam.
3. Serbuk kayu mahoni dikeluarkan dari oven untuk diuji kandungan airnya dengan mesin moisture analyzer.
4. Setelah dipastikan kadar air kayu mahoni 0-2% maka kayu mahoni ditimbang 150 gram.
5. Katup nitrogen dibuka untuk mengalirkan nitrogen kedalam ruang pemanas piroliser selama lima menit dengan flow rate tiga liter per menit.
6. Katup nitrogen ditutup dan selanjutnya menyeting temperatur pada temperature control lalu heater pada piroliser dihidupkan selama dua jam.
7. Selama proses pirolisis berlangsung selama tiga jam, mengamati gas flow rate dengan cara merekam flowmeter dengan kamera digital.
8. Setiap 20 menit diambil sampel gas yang dimasukkan ke dalam sampling bag.
9. Setelah itu dilakukan pengujian komposisi gas dengan menggunakan gas chromatograph.
10. Menghitung nilai entalpi dan *kinetic rate* dari gas berdasarkan flow rate gas dan komposisi gas.



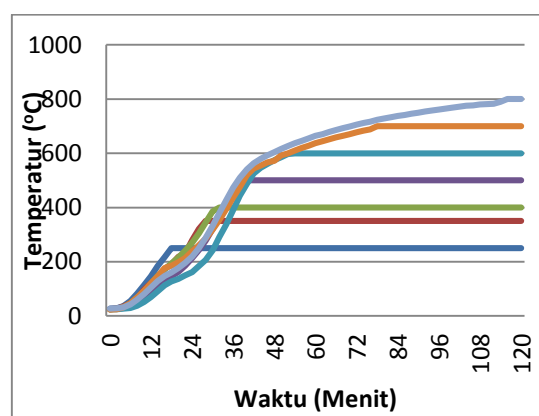
Gambar 1 Instalasi Penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Entalpi



Gambar 2 Grafik Hubungan antara Flow Rate Total dengan Waktu

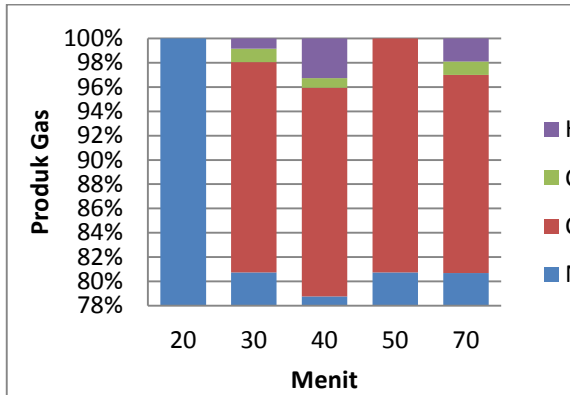


Gambar 3 Grafik Hubungan antara Waktu terhadap Temperatur Pirolisis

Gambar di atas menjelaskan tentang keterkaitan antara temperatur dengan flow rate gas yang terbentuk. Semakin tinggi temperature maka gas yang terbentuk juga semakin banyak karena pada temperatur

tinggi (873 K, 973K dan 1073K) terjadi pemecahan lignin dan juga terjadi reaksi sekunder.

Pada penghitungan entalpi dibutuhkan data berupa volume gas (V) dan temperatur (T).



Gambar 4 Grafik hubungan antara waktu terhadap persentase gas pirolisis temperatur 1073 K

Dari grafik di atas dapat diketahui komposisi gas yang terbentuk pada temperatur 1073 K. Untuk komposisi gas yang lain dapat dilihat pada gambar 9. Dimana volume masing-masing gas dapat diketahui dengan mengalikan volume total dengan persentase gas. Contoh penghitungan untuk temperatur 1073 K menit 88.

$$V_{CO_2} = \frac{88,9 \times 4,45454}{100} = 3,960086 \text{ (L)}$$

$$V_{CH_4} = \frac{88,9 \times 15,6897}{100} = 13,94814 \text{ (L)}$$

$$V_{N_2} = \frac{88,9 \times 77,6072}{100} = 68,9928 \text{ (L)}$$

$$V_{H_2} = \frac{88,9 \times 0,4407}{100} = 0,391782 \text{ (L)}$$

Setelah didapatkan volume masing-masing gas maka dapat diketahui mol masing-masing gas.

$$n_{CO_2} = \frac{PV_{CO_2}}{RT} = \frac{101,3 \times 3,960086}{8,314 \times 1035} = 0,04661908 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{PV_{N_2}}{RT} = \frac{101,3 \times 13,94814}{8,314 \times 1035} = 0,16420087 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{PV_{CH_4}}{RT} = \frac{101,3 \times 68,9928}{8,314 \times 1035} = 0,8122 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT} = \frac{101,3 \times 0,391782}{8,314 \times 1035} = 0,023532 \text{ mol}$$

Menghitung $C_{p_{avg}}$ dengan cara mengalikan C_p tiap gas dengan mol tiap gas. Dimana tiap gas dapat dilihat pada tabel termodinamika A-2.

$$C_{p_{N_2}} \times n_{N_2} = 23,47257 - 0,00128T + 6,56 \times 10^{-6}T^2 - 2,3 \times 10^{-9}T^3$$

$$C_{p_{CO_2}} \times n_{CO_2} = 1,037741 + 0,00278T - 1,6 \times 10^{-6}T^2 + 2,96 \times 10^{-8}T^3$$

$$C_{p_{CH_4}} \times n_{CH_4} = 3,265955 + 0,008249T + 2,08 \times 10^{-6}T^2 - 1,8 \times 10^{-9}T^3$$

$$C_{p_{H_2}} \times n_{H_2} = 0,13426 - 8,8 \times 10^{-6}T + 1,85 \times 10^{-8}T^2 - 3,4 \times 10^{-10}T^3$$

$$C_{p_{avg}} = (C_{p_{N_2}} \times n_{N_2}) + (C_{p_{CO_2}} \times n_{CO_2}) + (C_{p_{CH_4}} \times n_{CH_4}) + (C_{p_{H_2}} \times n_{H_2})$$

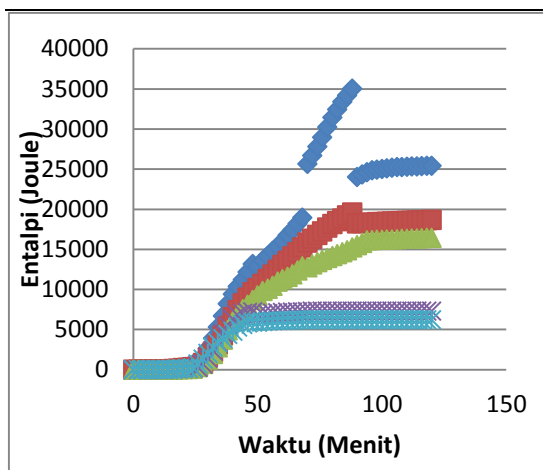
$$C_{p_{avg}} = 27,91053 + 0,009753T + 7,03 \times 10^{-6}T^2 + 2,5 \times 10^{-8}T^3$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{avg}} dT$$

$$\Delta H = \int_{299}^{1035} 27,91053 + 0,009753T + 7,03 \times 10^{-6}T^2 + 2,5 \times 10^{-8}T^3 dT$$

$$\Delta H = \left[27,91053(1035 - 299) + \frac{1}{2} 0,0097537(1035^2 - 299^2) + \frac{1}{3} 7,03 \times 10^{-6}(1035^3 - 299^3) + \frac{1}{4} 2,5 \times 10^{-8}(1035^4 - 299^4) \right]$$

$$\Delta H = 35015,97 \text{ Joule}$$



Gambar 5 Grafik hubungan antara waktu dengan entalpi gas pirolisis pada berbagai variasi temperatur

Grafik warna biru tua menunjukkan entalpi gas pada temperatur 1073 K, grafik warna merah entalpi pada temperatur 973 K, grafik warna hijau entalpi pada temperatur 873 K, grafik warna ungu menunjukkan entalpi pada temperatur 773 K dan warna biru muda entalpi pada temperature 673 K. Semakin temperatur maka entalpi gas juga semakin tinggi, hal ini dikarenakan nilai mol dan volume pada tiap gas yang semakin tinggi.

Peningkatan entalpi pada variasi temperature selain meningkatnya mol dan volume gas, juga dikarenakan adanya komposisi gas H_2 yang tidak terbentuk pada temperatur yang rendah. Pada gambar 5 adanya bentuk patahan pada

temperatur 1073 dikarenakan adanya perbedaan komposisi gas yang signifikan pada rentang waktu tertentu sehingga grafik terlihat patah-patah

Tabel 1 Nilai entalpi (Joule) dengan berbagai variasi temperatur

Menit	Entalpi (Joule)				
	673K	773K	873K	973K	1073K
20	98.5	87.77	50.78	172.26	257.2
30	2033	1416	1254	1498.8	2678
40	4780	6289	5996	6523.9	9414
50	5900	6848	9228	10162	12889
60	6102	7139	11269	13053	16008
70	6203	7251	12772	15845	25654
80	6203	7296	14156	18135	31430
90	6203	7296	15492	18243	24012
100	6203	7296	16196	18398	25016
110	6203	7296	16318	18527	25288
120	6203	7296	16439	18656	25424

B. Kinetik Rate

Untuk mengetahui *kinetic rate* dapat diketahui dari menghitung nilai $k = \left(\frac{dV}{120} \right) \times \left(\frac{V_{awal} - V_{akhir}}{V_n - V_{akhir}} \right)$

Sebagai contoh pada temperature 1073 K, pada menit 100 sampai menit 120

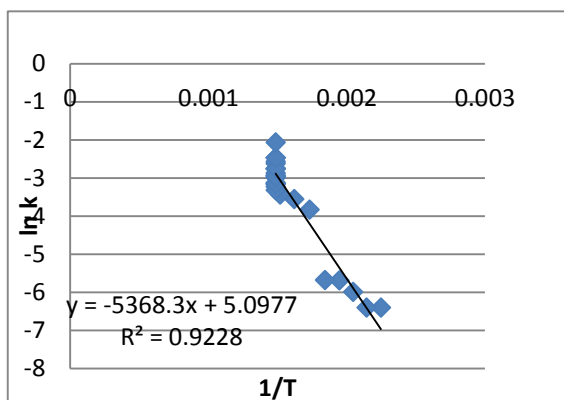
$$k = \left(\frac{93 - 92.9}{120} \right) \times \left(\frac{0 - 93.9}{93 - 93.9} \right) = 0.08694$$

Proses penghitungan dilakukan mulai menit awal sampai menit akhir pirolisis. Pada penelitian ini pengambilan data dilakukan setiap dua menit, sehingga untuk mengetahui *kinetic rate* tiap detik dibagi dengan 120 sesuai dengan contoh di atas.

Setelah dilakukan penghitungan nilai k, maka dapat dilakukan pengeplotan grafik kinetik rate, dimana untuk sumbu x ada $1/T$ dan sumbu y adalah $\ln k$, dan dapat diketahui kinetik ratenya dengan menarik garis linear dari titik-titik yang terbentuk.

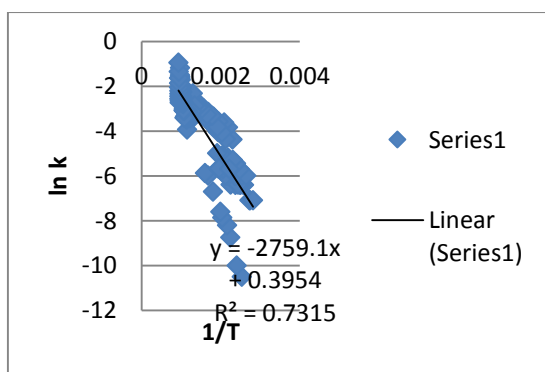
Untuk mendapatkan *kinetic rate* total dilakukan pengeplotan dengan memasukkan nilai $\ln k$ dan $1/T$ mulai temperature 673 K, 773K, 873 K, 973 K dan 1073 K. Sedangkan untuk mendapatkan *kinetic rate* local dilakukan dengan melakukan pengeplotan

sesuai dengan temperaturnya masing-masing,



Gambar 6 Grafik hubungan antara $1/T$ dan $\ln k$ pada temperatur 673 K (*kinetic rate* lokal)

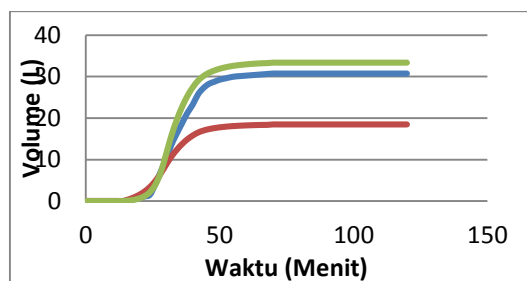
Dari gambar 6 diatas menunjukkan seberapa besar energi yang dibutuhkan untuk melakukan dekomposisi kayu mahoni menjadi gas pada temperatur 673 K yaitu sebesar 44,62955 KJ/mol. Untuk temperature 773 K, 873 K, 973 K dan 1073 K dapat dilihat pada gambar 10 dan untuk nilai Energi Aktivasi dapat dilihat pada Tabel 2. Dengan menggunakan metode yang sama dilakukan pengeplotan grafik pada temperature 773 K, 873 K, 973 K dan 1073 K. Akan dibandingkan *kinetic rate* total atau *kinetic rate* lokal yang lebih mendekati volume awal.



Gambar 7 Grafik hubungan $1/T$ dan $\ln K$ untuk *kinetic rate* total.

Gambar 7 diatas menunjukkan *kinetic rate* total dari penelitian ini, yang berisi data-data seluruh variasi temperatur, yaitu 673 K, 773 K, 873 K, 973 K dan 1073 K. Dengan memasukkan seluruh data dan dilakukan

pengeplotan dimana sumbu x adalah $1/T$ dan sumbu y adalah $\ln k$ dapat ditarik garis linear, sehingga didapatkan energi aktivasi untuk *kinetic rate* total adalah 22,93833 KJ/mol. Dengan memperoleh *kinetic rate* lokal untuk seluruh variasi temperature dan *kinetic rate* total, maka dari masing-masing *kinetic rate* dikembalikan ke bentuk volume.



Gambar 8 Grafik Perbandingan Volume Gas Temperatur 673 K dengan Variasi Kinetik Rate

Dari Gambar 8 di atas garis yang berwarna hijau adalah garis *kinetic rate* lokal, garis berwarna biru adalah volume awal dan garis warna merah adalah garis *kinetic rate* total. Pada temperature 673 K ini yang mendekati volume awal adalah *kinetic rate* lokal. Grafik perbandingan variasi *kinetic rate* untuk temperature yang lain dapat dilihat pada gambar 11.

Untuk temperature 673 K dan 773 K menggunakan *kinetic rate* lokal dan untuk temperature tinggi 873 K, 973 K dan 1073 K menggunakan *kinetic rate* total.

Tabel 2 *Kinetic rate* dan energi aktivasi untuk variasi temperatur

Temperatur	k (1/s)	Ea (KJ/mol)
673	$16,530e^{-5368/T}$	44,62955
773	$3,0373e^{-2980/T}$	24,77572
873	$1,484e^{-2759/T}$	22,93833
973	$1,484e^{-2759/T}$	22,93834
1073	$1,484e^{-2759/T}$	22,93835

KESIMPULAN

Setelah dilakukan penelitian dapat ditarik kesimpulan:

1. Semakin tinggi temperature maka semakin tinggi flow rate (L/min) dan volume gas total (L) yang terbentuk, hal ini dikarenakan lignin pada biomassa semakin banyak yang terdekomposisi seiring dengan semakin besarnya energi yang diberikan.
2. Entalpi gas sangat dipengaruhi oleh besarnya flow rate dan konsentrasi molekul gas, semakin tinggi flow rate maka entalpinya juga relatif semakin tinggi, tergantung pada molekul gasnya.
3. Entalpi gas tertinggi terjadi pada temperature 1073 K, dimana flow rate dan volume total pada temperature ini adalah yang paling tinggi, dengan nilai entalpi 35015,97 Joule. Entalpi gas bernilai plus yang artinya entalpi gas terjadi secara endotermis yaitu proses membutuhkan panas untuk terjadi reaksi.
4. Pada temperature 673 K dan 773 K menggunakan *kinetic rate* lokal, karena nilai *kinetic rate* yang paling mendekati volume awal adalah *kinetic rate* lokal dengan nilai tertentu. Pada temperature 873 K, 973 K dan 1073 K menggunakan *kinetic rate* total, karena nilai kinetik ratenya mendekati volume awal, dengan nilai $k = 1,484e^{-2759/T}$

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Babu, B.V., Chaurasia, A.S., 2004b. *Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum*. Energy Conversion and Management 45 (9–10), 1297–1327
- [2] Fatimah, Is., et., al, 2005. *Identifikasi Hasil Pirolisis Serbuk Kayu Jati Menggunakan Principal Component Analysis*. Jurnal Ilmu Dasar Vol. 6 No. 1, 2005: 41-47.
- [3] Skodras., et., al, 2006. *Effects of Pyrolysis Temperature, Residence Time on The Reactivity of Clean Coals Produced from Poor Quality Coal*. Global NEST Journal, Vol 8, No 2, pp 89-94.
- [4] Okoroigwe., et., al. 2012. *Pyrolysis of Gmelina Arborea Wood for Bio-oil / Bio Char Production: Physical and Chemical Characterisation and Products*. Journal of Applied Science 12 (4): 369 374.
- [5] Panagan., et., al. 2009. *Uji Daya Hambat Asap Cair Hasil Pirolisis Kayu Pelawan (Tristania Albavata) Terhadap Bakter Echerichia Coli*. Jurnal Penelitian Sains Edisi Khusus Desember 2009.
- [6] Fernandez., et., al. 2009. *Pyrolysis of Tyre Waste*. 1st Spanish National of Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy Madrid 12-13 November 2009.
- [7] Charpenay, Sylvie., et., al. *Pyrolysis Kinetik of Waste Tire Constituents: Extender Oil, Natural Rubber, and Syrene-Butadiene Rubber*. Advanced Fuel Research, Inc., 87 Church Street, East Hartford, CT 06108-3742.
- [8] Rath, J., et., al. 2002. *Heat of Wood Pyrolysis*. Fuel 82 (2003) 81-91 Elsevier.
- [9] Wijayanti, Widya., Ken-ichiro Tanoue, 2012. *Char Formation and Gas Products of Woody Biomass Pyrolysis*. Elsevier Ltd.
- [10] Figueroa, Jaiver Efren Jaimes., et., al, 2013. *Evaluation of Pyrolysis and Steam Gasification Processes of Sugarcane Bagasse in a Fixed Bed Reactor*. publication of The Italian Association of Chemical Engineering.
- [11] Basu, Prabir. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory*. Elsevier.
- [12] Yang, Hua., et., al. 2013. *Estimation of Enthalpy of Bio Oil Vapor and Heat Required for Pyrolysis of Biomass*. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
- [13] Tanoea, K, I., Hinauchi, T., Oo, T., Nishimura, Tatsua., Taniguchi, M.& Sasauchi, K, I . 2007. *Modeling of Heterogeneous Chemical Reactions Coupled in Pyrolysis of Biomass Particles*. Advanced Power Technol. 18(6): 825-840.