

Pengaruh Penggunaan Katalis (Zeolit) Terhadap *Kinetic Rate Tar* Hasil Pirolisis Serbuk Kayu Mahoni (*Switenia Macrophylla*)

Dody Candra Kumara*, Widya Wijayanti, Denny Widhiyanuriyawan
Teknik Mesin Universitas Brawijaya Indonesia, MT Haryono, 167 – Malang (65145) –
Indonesia
E-mail: dodyck23@gmail.com

Abstract

This research was conducted to find out the influence of the use of a catalyst (zeolite) against kinetic rate results of tar pyrolysis of sawdust mahogany. research process undertaken experimentally with temperature 523K and 873K on the heating rate 673 K/hour. pyrolysis is done for 3 hours with wood powder particle size 0,5 – 1 mm. before use activated zeolite in advance by means of heated at a temperature of 400 °c for 1 hour. the results showed the value of kinetic rate tar with zeolites greater than without zeolites, where the value of the kinetic rate equation obtained i.e. $k = 185,49 \cdot e^{-2779/T}$ (heating rate 673 K/hour without zeolite) and $k = 93,037 \cdot e^{-2034/T}$ (heating rate 673 K/hour with zeolite). The results of the validation shows the value addition in the calculation of the volume is already approaching the actual value.

Keywords: pyrolysis, zeolite, mahogany, heating rate, temperature, kinetic rate

PENDAHULUAN

Pirolisis merupakan salah satu teknologi yang telah dikembangkan untuk menghasilkan sumber energi alternatif. Pirolisis disebut juga dengan termolisis yaitu proses dekomposisi kimia bahan organik melalui pemanasan tanpa atau sedikit O_2 [1], sehingga material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase gas. Termolisis adalah cara untuk memperoleh hidrokarbon yang merupakan dasar bahan bakar.

Dalam proses pirolisis proses dekomposisi biomassa terpengaruhi oleh beberapa faktor yaitu temperatur, *heating rate*, waktu tinggal, tekanan, ukuran partikel, kelembaban dan komposisi bahan. Selain itu dalam proses dekomposisi juga bisa menambahkan suatu katalis yang bertujuan untuk mempercepat reaksi dekomposisi dan memperpendek rantai hidrokarbon panjang sehingga mudah untuk di kondensasi menjadi minyak pirolisis / *tar* [2].

Penelitian dengan menambahkan katalis telah dilakukan oleh beberapa peneliti seperti Beltrame *and* Carniti [3] membandingkan berbagai macam katalisator yang digunakan dalam pirolisis polietilen. Mereka menemukan bahwa katalisator zeolit merupakan katalisator yang paling efektif, kemudian Ishihara *et al* [4] melaporkan bahwa pirolisis polietilen menggunakan katalisator silika-alumina dapat memperpendek rantai polimer dan meningkatkan cabang rantai dan Manos *et al* [5] menemukan proses pirolisis dengan

katalisator zeolit menghasilkan produk cair berupa hidrokarbon dengan range $C_3 - C_{15}$. Selain itu Walendzie *et al* [6] juga menemukan temperatur optimum pirolisis sampah polyolefin yaitu 410 - 430°C sedangkan pirolisis sampah polyolefin dengan penambahan katalis memiliki temperatur optimum berkisar 390°C.

Katalis yang dapat digunakan dalam proses pirolisis bermacam-macam jenisnya dan dalam penelitian ini katalis yang digunakan yaitu zeolit, dimana zeolit memiliki tingkat keefektifan yang tinggi. Zeolit merupakan senyawa zat kimia alumino-silikat berhidrat dengan kation natrium, kalium dan barium. Secara umum, zeolit memiliki molekular struktur yang unik dimana atom silikon dikelilingi oleh 4 atom oksigen sehingga membentuk semacam jaringan dengan pola yang teratur.

Zeolit dalam proses pirolis akan memberikan perambatan suhu yang cepat dan stabil pada biomassa dikarenakan adanya kandungan alumina pada zeolit, sehingga dengan adanya proses tersebut suhu akan memutus rangkaian struktur kimia pada biomassa. Proses pemecahan hidrokarbon terjadi dikarenakan adanya peran struktur pori-pori pada zeolit. Karena pori inilah yang berperan untuk memilah secara spesifik dalam menyerap molekul tertentu dan menolak molekul lainnya. Dalam kaitannya dengan sifat ini, zeolit yang banyak mengandung kation di dalam pori digunakan sebagai pemisah gas dimana molekul dibedakan berdasarkan interaksi elektrostatis

mereka dengan ion logam. Dengan demikian zeolit dapat memisahkan molekul berdasarkan perbedaan ukuran, bentuk dan polaritas [7].

Selain terjadi proses pemisahan molekul dalam zeolit, pada saat yang bersamaan zeolit juga berperan sebagai penukar kation dimana proses ini akan terjadi pada permukaan dan dalam pori zeolit. Zeolit akan merangsang molekul-molekul yang bermuatan pada gas produk pirolisis, mula-mula zeolit akan menarik proton dari gas produk pirolisis akibat beda potensial. Gas produk pirolisis memiliki potensial lebih positif sedangkan zeolit lebih negatif, dimana muatan negatif pada zeolit diakibatkan oleh kandungan aluminium. Dengan adanya perbedaan potensial tersebut proton pindah dari gas produk pirolisis ke zeolit sehingga gas produk pirolisis kekurangan proton atau kelebihan elektron. Sehingga molekul-molekul pada gas produk pirolisis akan mudah pecah dan lebih aktif.

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh katalis terhadap perubahan volume dan seberapa besar nilai *kinetic rate tar*, dimana persamaan yang digunakan untuk mengetahui nilai *kinetic rate tar* yaitu persamaan perubahan volume per satuan waktu [8]

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot f \left[\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}} \right] \quad (1)$$

dimana $\frac{dV}{dt}$ adalah fraksi perubahan Volume per satuan waktu (gr/menit), k adalah konstanta laju penambahan volume *tar*, V adalah volume *tar* setiap saat, V_0 adalah volume *tar* pada awal waktu dan V_{∞} adalah volume *tar* pada akhir proses. Selanjutnya, dengan mengganti k yang similar dengan persamaan *Arrhenius* maka k dapat dinyatakan,

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2)$$

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) dan pada kondisi non-isothermal penelitian TGA pada *heating rate* $\beta = dT/dt$, maka persamaan 2 menjadi,

$$k = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-Ea/RT} \quad (3)$$

persamaan 3 dirubah ke bentuk logaritma menjadi persamaan garis lurus untuk mendapatkan nilai energi aktivasi dan *pre-exponential factor*,

$$\ln k = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (4)$$

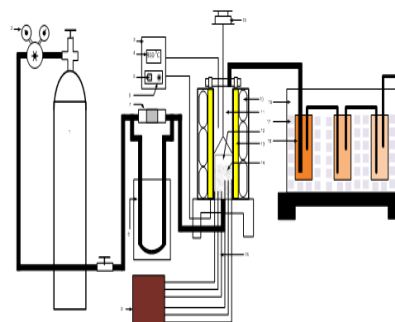
$$\downarrow \quad \downarrow \downarrow \downarrow$$

$$y = a x + c$$

METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini dilakukan secara eksperimental (*experimental research*) pada temperatur 523 K dan 873 K dengan *heating rate* 673 K/jam. Katalis yang digunakan yaitu zeolit yang telah diaktivasi dengan perlakuan *heat treatment* pada temperatur 400°C selama 1 jam.

Skema penelitian dapat dilihat pada gambar 1 yang menjelaskan instalasi penelitian beserta keterangan alat-alat pirolisisnya.



Keterangan gambar :

- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. Tabung Gas N ₂ | 9. Data Logger | 17. Es batu |
| 2. Pressure Gauge | 10. Rock Wool (isolator) | 18. Wadah tar / gelas ukur |
| 3. Tercicontrol (Arduino Uno) | 11. Thermo Couple | 19. Timbangan elektrik |
| 4. LCD | 12. Cawan / wadah biomassa | |
| 5. Saklar kontak | 13. Heater / pemanas | |
| 6. Lampu indikator | 14. Biomassa | |
| 7. Orifice | 15. Thermo Couple | |
| 8. Mano meter "U" | 16. Wadah / box kondensasi | |

Gambar 1. Instalasi Penelitian

Persiapan awal yang dilakukan sebelum memulai proses pirolisis yaitu membersihkan serbuk kayu mahoni (biomassa) dari kotoran yang ikut terbawa dari tempat pengambilan serbuk, kemudian diayak untuk menyeragamkan ukuran serbuk kayu mahoni

(biomassa) dengan *range* 0,5 - 1 mm. Selanjutnya serbuk kayu dikeringkan untuk mengurangi kadar air sampai <2%, setelah itu sebelum dilakukan proses pirolisis serbuk kayu mahoni (biomassa) ditimbang dengan berat 200 gr.

Setelah langkah persiapan selesai dilakukan, serbuk kayu mahoni (biomassa) dimasukkan kedalam reaktor untuk selanjutnya dimasukkan kedalam *furnace* / tungku pemanas. Gas N₂ dialirkan kedalam reaktor sampai kadar O₂ hilang hingga paling tidak <2,1% dari volume reaktor. Setelah itu reaktor dipanaskan pada berbagai temperatur dan *heating rate* yang telah ditetapkan. Untuk proses menggunakan zeolit, langkah proses yang dilakukan sama dan menambahkan zeolit yang telah diaktivasi sebanyak 100 gr atau $\frac{1}{3}$ dari massa campuran kedalam reaktor sebelum dilakukan proses pirolisis. Selama dalam proses berlangsung, catat volume *tar* yang terbentuk pada gelas ukur / wadah *tar* per 3 menit selama waktu pirolisis 180 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari Gambar 2 dapat menghitung konstanta laju penambahan volume *tar* dengan temperatur akhir 523K dengan zeolit pada menit 90, dimana garis grafik warna biru menandakan kenaikan volume *tar* pada temperatur akhir 523 K. Untuk melihat jumlah volume *tar* dapat ditarik garis horizontal kearah kiri. pada gambar 2 menunjukkan pada menit ke 90 didapatkan volume *tar* sebesar 6 ml. Kemudian garis grafik warna merah menandakan kenaikan temperatur proses pirolisis, dimana untuk melihat besar nilai temperatur dapat ditarik garis horizontal kearah kanan. Pada gambar 2 menunjukkan pada menit ke 90, besar nilai temperatur yaitu 507K.

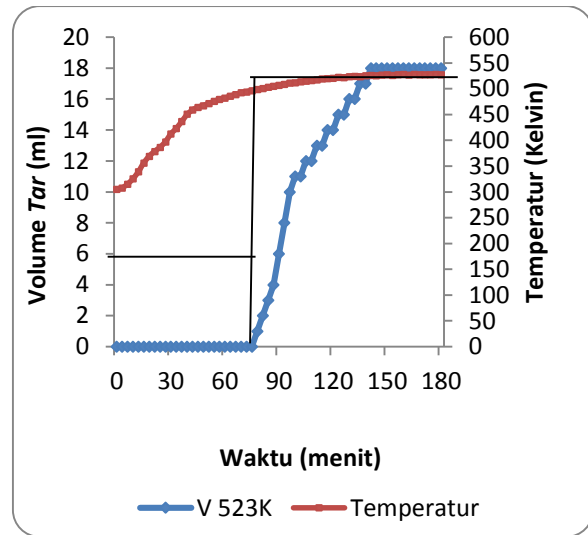
Dari data volume yang dihasilkan, konstanta laju penambahan volume *tar* dihitung dengan persamaan 1.

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot f \left[\frac{V - V_{\infty}}{V_0 - V_{\infty}} \right]$$

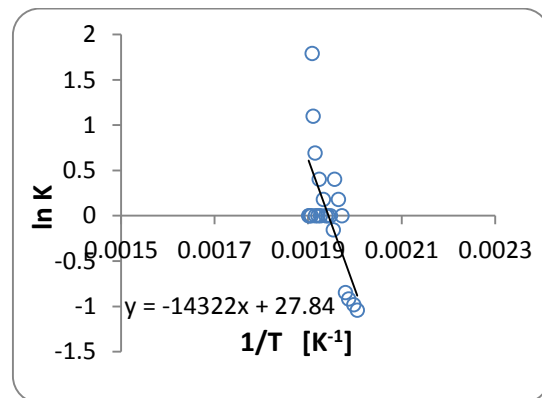
$$\frac{6-4}{3} = k \left[\frac{6-18}{6-18} \right]$$

$$k = 1 \text{ menit}^{-1}$$

Untuk perhitungan nilai *k* seperti contoh juga dilakukan pada menit ke 3 s/d 180 dengan interval 3 menit. Data nilai *k* yang dihasilkan diubah menjadi ln *k* dan dihubungkan dengan nilai 1/T untuk mendapatkan persamaan linear / garis lurus yang identik dengan persamaan 4. Hubungan linear antara ln *k* dengan 1/T ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 2 grafik perubahan volume dan kenaikan temperatur pada temperatur 523K dengan zeolit



Gambar 3 Kinetik rate pembentukan *tar* kayu mahoni di temperatur akhir 523K pada *heating rate* 673 K/jam dengan zeolit

Dari Gambar 3 didapatkan sebuah persamaan garis lurus $y = -14322x + 27.84$,

sehingga hasil perhitungan persamaan 4 mendapatkan persamaan nilai *kinetic rate* $k = 1,232 \times 10^{12} \cdot e^{-14322/T}$.

Dengan cara yang sama akan didapat persamaan *kinetic rate* (k) untuk masing-masing temperatur dan *heating rate* pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1 Persamaan k untuk Temperatur 523K dan 873K dengan *heating rate* 673 K/jam tanpa zeolit

Temperatur (K)	<i>Heating rate</i> 673 K/jam tanpa zeolit k (menit ⁻¹)
523	$k = 2,55 \times 10^{10} \cdot e^{-11524/T}$
873	$k = 309,82 \cdot e^{-2355/T}$

Tabel 2 Persamaan k untuk Temperatur 523K dan 873K dengan *heating rate* 673 K/jam dengan zeolit

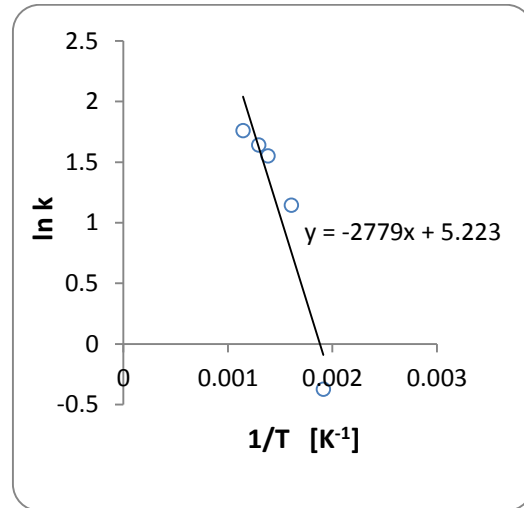
Temperatur (K)	<i>Heating rate</i> 673 K/jam dengan zeolit k (menit ⁻¹)
523	$k = 1,232 \times 10^{12} \cdot e^{-14322/T}$
873	$k = 342,41 \cdot e^{-3280/T}$

Tabel 3 Nilai 1/T dan ln k untuk persamaan *kinetic rate* (k) pada *heating rate* 673 K/jam dengan zeolit maupun tanpa zeolit

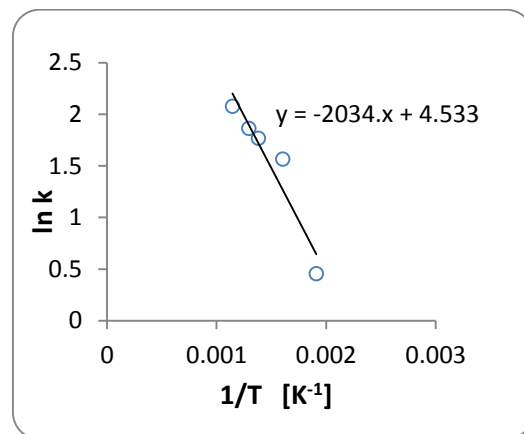
Temp. (K)	1/T	<i>Heating rate</i> 673 K/jam tanpa zeolit	<i>Heating rate</i> 673 K/jam dengan zeolit
		ln k	ln k
523	0.001912	-0.37442	0.45568
873	0.001145	1.76005	2.07884

Dari persamaan *kinetic rate* (k) masing-masing temperatur dan *heating rate* dengan zeolit maupun tanpa zeolit (tabel 1 dan 2) dapat dihitung persamaan *kinetic rate* (k) untuk proses pirolisis dengan zeolit maupun tanpa zeolit, dengan cara memasukkan nilai temperatur pada persamaan k . Hasil

perhitungan nilai k kembali dijadikan dijadikan ln k dan digambarkan ke grafik hubungan ln k dengan 1/T seperti terlihat pada tabel 3, Gambar 4 dan 5.



Gambar 4 *Kinetik rate* pembentukan tar pada *heating rate* 673 K/jam tanpa zeolit



Gambar 5 *Kinetik rate* pembentukan tar pada *heating rate* 673 K/jam dengan zeolit

Dari gambar 4 dan 5 didapat persamaan linear untuk:

- *Heating rate* 673 K/jam tanpa zeolit
 $y = - 2779 x + 5,223$
- *Heating rate* 673 K/jam dengan zeolit
 $y = - 2034 x + 4,533$

Dari persamaan linear untuk proses pirolisis dengan zeolit maupun tanpa zeolit,

akan didapat persamaan *kinetic rate* (k), energi aktivasi (E_a) dan *pre-exponential factor* (A) seperti terlihat pada tabel 4.

Tabel 4 Persamaan *kinetic rate* (k), nilai E_a dan A

Heating rate (K/jam)	Persamaan <i>kinetic rate</i> (k) (menit ⁻¹)	E_a (kj.mol ⁻¹)	A (menit ⁻¹)
673 tanpa zeolit	$k = 185,49 \cdot e^{-2779/T}$	23104,61	2080,58
673 dengan zeolit	$k = 93,037 \cdot e^{-2034/T}$	16910,68	1043,57

Selanjutnya dari persamaan *kinetic rate* (k) untuk proses pirolisis dengan zeolit maupun tanpa zeolit akan didapatkan nilai k seperti terlihat pada Tabel 5.

Tabel 5 Nilai k untuk proses pirolisis dengan zeolit maupun tanpa zeolit

Temp. (K)	Heating rate 673 K/jam tanpa zeolit Nilai k (menit ⁻¹)	Heating rate 673 K/jam dengan zeolit Nilai k (menit ⁻¹)
523	0,9134	1,9039
873	7,6885	9,0531

Dari Tabel 5 dapat dilihat bahwa nilai *kinetic rate* untuk proses pirolisis dengan menggunakan zeolit lebih besar dari pada proses tanpa zeolit, sehingga teori tentang katalis untuk mempercepat proses dekomposisi pada biomassa adalah benar. Selanjutnya dilakukan pengecekan pada perhitungan nilai *kinetic rate* dengan cara membandingkan besar perubahan volume *tar* secara hitungan dengan volume *tar* pengujian.

Untuk memvalidasi penambahan volume *tar* dengan persamaan nilai k yang

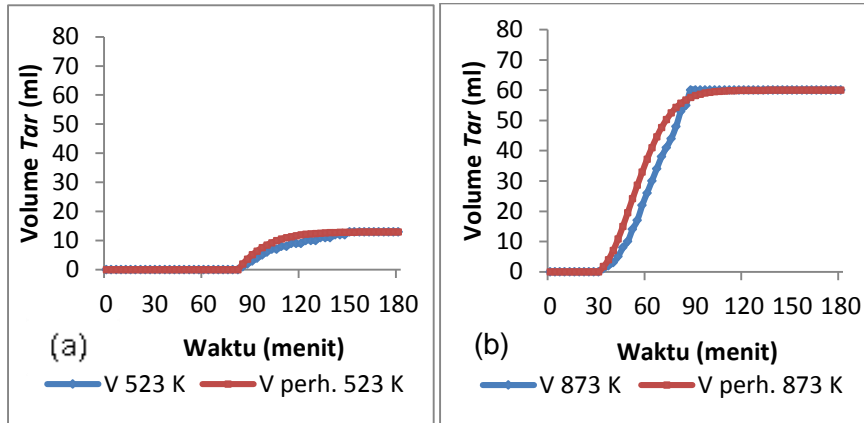
didapat dengan penambahan volume *tar* pengujian, maka kita masukkan lagi ke perhitungan awal, mulai menit ke 3 s/d 180 dengan interval 3 menit pada persamaan 1.

$$\frac{V_3-0}{3} = 93,037 \cdot e^{-2034/T} \left[\frac{V_3-18}{0-18} \right] \quad (1)$$

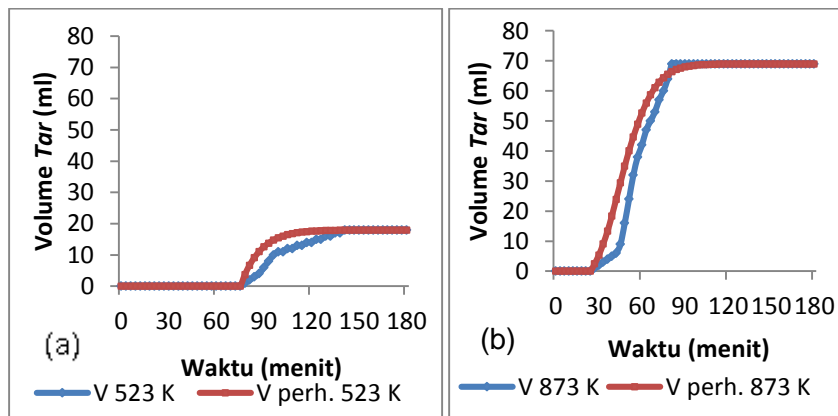
Sehingga dengan perhitungan tersebut didapat nilai perubahan volume *tar* dengan cara perhitungan, yang mana jika digambarkan pada grafik dapat dilihat pada gambar 6 dan 7.

Dari gambar 6 dan 7 dapat dilihat semakin tinggi temperatur, volume *tar* juga mengalami peningkatan, dimana hal ini terjadi karena adanya proses dekomposisi atau pemutusan ikatan kimia pada biomassa. Reaksi pertama yaitu reaksi primer merupakan reaksi dekomposisi yang menghasilkan produk berupa $char_1$, tar_1 dan gas_1 . Reaksi ini berlangsung pada temperatur 250°C - 450°C dan reaksi kedua / tambahan yaitu reaksi sekunder, dimana hasil dari reaksi ini yaitu sebagian dari tar_1 menjadi gas_2 , reaksi ini berlangsung pada temperatur 450°C - 800°C, sehingga semakin banyak gas dan *tar* yang terbentuk [9].

untuk melihat besar pengaruh dari zeolit dapat dilihat dari waktu pembentukan *tar*, dimana waktu pembentukan *tar* pada proses pirolisis dengan menggunakan zeolit jauh lebih cepat dibanding tanpa menggunakan zeolit, selain itu nilai perubahan volume *tar* secara perhitungan mendekati nilai volume *tar* pengujian.



Gambar 6 Grafik penambahan volume *tar* pengujian dengan penambahan volume *tar* hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 523K (a) dan 873K (b) *heating rate* 673 K/jam tanpa zeolite



Gambar 7 Grafik penambahan volume *tar* pengujian dengan penambahan volume *tar* hasil perhitungan persamaan kinetik pada temperatur 523K (a) dan 873K (b) *heating rate* 673 K/jam dengan zeolit

KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan dapat diambil kesimpulan yaitu

- Temperatur dan penggunaan katalis (zeolit) mempunyai pengaruh yang besar dalam proses pirolisis, dimana semakin tinggi temperatur maka volume *tar* semakin meningkat dan nilai *kinetic rate* semakin besar, demikian pula dengan pengaruh katalis (zeolit) pada proses pirolisis.
- Nilai *kinetic rate tar* pada proses pirolisis dengan menggunakan zeolit lebih besar dibanding tanpa zeolit dan setelah dilakukan validasi nilai penambahan

volume *tar* hitungan mendekati nilai penambahan volume *tar* secara pengujian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fatimah, Is. 2004. Pengaruh laju pemanasan terhadap komposisi Biofuel hasil pirolisis serbuk kayu. Jurnal LOGIKA, vol 1, No. 1
- [2] Danarto, Y.C., Budi Utomo, P., dan Sasmita, F., 2010. Pirolisis Limbah Serbuk Kayu dengan Katalisator Zeolit. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia
- [3] Beltrame, P. and Carniti, P., 1989, *Catalytic Degradation of Polymer: Part II*

- *Degradation of Polyethylene*, *Polym. Deg. Stabil.*, 26, 209-220
- [4] Ishihara, Y., Nanbu, H., Saido, K., Ikemura, T., and Takesue, T., 1992 “*Mechanism for Gas Formation in Polyethylene Catalytic Decomposition*” *Nihon Univ., Coll. Sci. Technology, dep. Industrial Chemistry, Chiyoda-Ku, Tokyo* 101, Japon, vol. 33, no.16, pp. 3482-3486. ISSN 0032-3861
- [5] Manos, G., Garforth, A., and Dwyer, J., 2000, *Catalyst Degradation of High Density Polyethylene Over Different Zeolite Structure*, *Ind. Eng.Chem. Res.*, 39, 1198
- [6] Walendzie, J. and Steininger, M., 2001, *Catal. Today*, 65, 323
- [7] Fatimah, Is. 2013. *Kinetika Kimia*. Edisi pertama, penerbit Graha Ilmu. ISBN : 978-979-756-919-8
- [8] Slopiecka, Katarzyna., Bartoci, Pietro., & Fantozzi, Francesco., 2011 *Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study of Poplar Wood Pyrolysis* : University of Perugia
- [9] Tanoue, Ken-Iciro., Hinauchi, Tatsuya., OO, Thaung., Nishimura, Tatsuo., Taniguchi, Miki., and Sasauchi, Ken-Ichi., 2007 *Modeling of heterogeneous chemical reactions caused in pyrolysis of biomass particles*, Japan : *Advanced Powder Technol.*, Vol. 18, No. 6, pp. 825–84