BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Indonesia mempunyai potensi lahan gambut sangat luas yang terdapat di Sumatra, Kalimantan dan Irian Jaya. Potensi lahan gambut Indonesia adalah yang terbesar keempat di dunia setelah Kanada, Rusia dan Amerika. Cadangan gambut tersebut menurut perkiraan Shell pada tahun 1983 berketebalan lebih dari satu meter dengan luas sekitar 17 juta hektar yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber energi (Sukandarrumidi, 1995).

Hasil proses pirolisis gambut yang berupa tar,gas dan char dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku industri kimia. Sehingga hasil proses pirolisis gambut mempunyai nilai ekonomis.

Selain dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku industri kimia gambut juga dapat dimanfaatkan sebagai sumber energi. Potensi gambut Indonesia setara dengan minyak sebesar 65 milyar barel ekivalen. Sehingga peluang potensi gambut sebagai sumber energi sangatlah besar apabila dibandingkan dengan sumber daya minyak yang hanya 10 milyar barel ekivalen.

Walaupun industri pirolisis gambut telah dikembangkan sejak lama, perkembangan model kinetika gambut baru diawali hanya dengan pendekatan model pirolisis yang umum oleh van Krevelen dan kawan-kawan pada tahun 1951.Perkembangan selanjutnya dengan peninjauan pada pembentukan hasil pirolisis (gas, tar dan char), seperti yang dilakukan oleh Christiansson tetapi tidak memberikan gambaran kinetika reaksi pirolisis secara kuantitatif. Model kinetika yang terbaru dikembangkan menggunakan gambut Kanada dengan model reaksi paralel (Roy dan Chornet., 1983). Pada penelitian dicoba untuk mengembangkan model kinetika pirolisis gambut guna

mendapatkan hubungan antara laju devolatilisasi pirolisis gambut terhadap suhu gas dan waktu pirolisis, serta menentukan konstanta-konstanta model kinetika pirolisis gambut.

I.2. Tujuan Penelitian dan Manfaat Penelitian

I.2.1. Tujuan Penelitian

1. Menyusun model kinetika pirolisis gambut guna mendapatkan hubungan antara laju devolatilisasi pada proses pirolisis gambut terhadap suhu gas dan waktu pirolisis.
2. Menentukan konstanta-konstanta pada model kinetika pirolisis gambut.

I.2.2. Manfaat Penelitian

Memperoleh model kinetika pirolisis yang akan berguna dalam perancangan reaktor pirolisis.

I.3. Tinjauan Pustaka

I.3.1. Gambut

Gambut adalah sisa timbunan tumbuhan yang telah mati dan kemudian diuraikan oleh bakteri anaerobik dan aerobik menjadi komponen yang lebih stabil. Selain zat organik yang membentuk gambut terdapat juga zat anorganik dalam jumlah yang kecil. Di tempat pembentukannya gambut ini selalu dalam keadaan jenuh air (lebih dari 90 %). Zat organik pembentuk gambut sama dengan tumbuhan dalam perbandingan yang berlainan sesuai dengan tingkat pembusukannya (Sukandarrumidi, 1995). Senyawa-senyawa kimia yang terkandung dalam gambut dapat dikelompokkan (Roy dan Chornet, 1983) sebagai berikut :

a. *Bitumen* : merupakan senyawa organik dalam gambut yang dapat larut dalam pelarut organik panas.

b. *Pyrobitumen* : merupakan bitumen yang diperoleh dari kondensasi produk pirolisis.

c. *Waxes* : merupakan fraksi bitumen yang dapat larut dalam alkohol panas tetapi tidak larut dalam alkohol dingin.

d. *Resins* : merupakan fraksi bitumen yang dapat larut dalam alkohol dingin.

e. *Asphaltenes* : merupakan fraksi bitumen yang tidak dapat larut dalam alkohol panas.

f. Bahan-bahan yang mudah terhidrolisis dan larut dalam air : merupakan fraksi gambut yang terdebitumenisasi yang dapat larut pada pemanasan dengan asam klorida 6 % dalam waktu dua jam.

g. *Hemicellulose* : merupakan fraksi bahan yang mudah terhidrolisis dan termasuk senyawa karbohidrat.

h. *Polypeptida* : merupakan fraksi bahan yang mudah terhidrolisis dalam ganbut yang mengandung gugus rantai asam amino.

i. Asam humus : merupakan fraksi gambut yang dapat larut dalam larutan basa encer pada suhu sedang dan tidak dapat larut dalam asam.

j. Asam fulvat : merupakan bahan-bahan organik yang tetap tertinggal dalam larutan setelah asam humus diendapkan melalui proses asidifikasi larutan alkali humat.

k. Selulosa : merupakan fraksi gambut yang termasuk karbohidrat.

l. Lignin : merupakan fraksi residu setelah asam humus dipisahkan. Lignin bersifat dapat larut dalam larutan pekat panas natrium hidroksida.

m. Humus : merupakan fraksi organik dengan berat molekul tinggi yang tertinggal setelah bitumen, karbohidrat (hemiselulosa dan selulosa), asam humus dan lignin dipisahkan.

n. Abu : merupakan residu gambut setelah proses pembakaran.

Komposisi zat-zat organik yang terkandung dalam gambut ini tidak stabil dan tergantung pada proses pembusukannya. Sebagai contoh selulosa pada tingkat pembusukan awal ada sebanyak 15-20% tetapi pada tingkat pembusukan lanjut hampir tidak ditemukan. Sebaliknya humus pada selulosa pada tingkat pembusukan awal terdapat 0-15 %, sedangkan pada gambut yang telah mengalami pelapukan yang lebih tinggi mencapai 50-60 % (Sukandarrumidi, 1995). Unsur-unsur pembentuk gambut sebagian besar terdiri dari karbon (C), hidrogen (H), nitrogen (N) dan oksigen(O). Selain unsur utama tersebut, terdapat juga unsur lain seperti Al, Si, S, P, Ca dan lain-lain dalam bentuk terikat. Tingkat pembusukan pada gambut akan menaikkan kadar karbon (C) dan akan menurunkan kadar oksigen (O). Komposisi dari unsur-unsur utama yang ada dalam gambut Indonesia adalah sebagai berikut (Panaka, P., 1992) :

Tabel 1. Komposisi Unsur-Unsur Utama Penyusun Gambut Indonesia

Unsur Utama	**Kadar rata-rata (%) (berat kering)**
Karbon (C)	61,8
Hidrogen (H)	4,3
Oksigen (O)	31,8
Nitrogen (N)	0,9
Belerang (S)	0,1
Abu	1,1

Sumber : Panaka, P., Tekno Energi, 1992

Berdasarkan lingkungan pembentukan dan pengendapannya, gambut dapat dibagi menjadi :

1. Gambut Ombrogen (*Ombrogeneous Peat*)

Gambut jenis ini terbentuk dalam lingkungan pengendapan bila tumbuhan asalnya hanya hidup dari air hujan, sehingga kadar abu yang terkandung berasal dari tumbuhan itu sendiri. Gambut jenis ini cocok untuk diproses menjadi bahan bakar dan mempunyai nilai kalor yang cukup tinggi, yaitu berkisar antara 2.000 - 3.000 Kkal/kg dalam bentuk gambut yang sudah digiling (*milled peat*) dan dapat juga berkisar pada 6.000 Kkal/kg dalam bentuk briket atau pelet.

2. Gambut Topogen (*Topogeneous peat*)

Gambut jenis ini terbentuk dalam lingkungan yang tumbuhan asalnya hidup dari air permukaan, sehingga kadar abu yang terkandung dipengaruhi oleh unsur yang terbawa oleh air permukaan. Dibandingkan dengan endapan gambut ombrogen, jenis endapan ini lebih cocok untuk lahan pertanian mengingat lapisan gambut umumnya lebih tipis dengan unsur hara (*nutrient*) yang lebih kaya, sehingga subur.

Pemanfaatan gambut yang telah dilakukan sampai saat ini adalah sebagai berikut (Sukandarrumidi, 1995):

1. Bahan bakar boiler pada industri-industri untuk pembangkit uap atau listrik (misalnya pengolahan hasil perkebunan/pertanian dan sebagainya).
2. Bahan bakar bagi rumah tangga dan industri kecil.
3. Bahan baku arang.kokas.
4. Media semai pada pembibitan untuk Hutan Tanaman Industri (HTI), perkebunan dan hortikultura.

I.3.2. Pirolisis Gambut

Pirolisis adalah proses peruraian bahan-bahan organik oleh panas tanpa adanya udara. Sebutan lain untuk proses pirolisis adalah proses devolatilisasi. Pada proses pirolisis, senyawa-senyawa yang mudah menguap (*volatile matter*) kaya kandungan hidrogen, sedangkan padatan yang tertinggal (dinamakan residu/char) kaya dengan karbon dan mineral. Sehingga pada proses pirolisis, produk yang dihasilkan berupa produk gas, cair (tar) dan padat (char). Karakteristik produk yang dihasilkan dari proses pirolisis berbeda-beda tergantung pada bahan yang digunakan (Roy dan Chornet, 1983).

Produk yang dihasilkan pada proses pirolisis meliputi antara lain (Roy dan Chornet, 1983):

1. Residu karbon (biasanya disebut *coke* atau *semi-coke,* bergantung pada derajat karbonisasinya).
2. Cairan, yang terdiri dari fasa organik kental, yang dinamakan dengan tar gambut dan fasa larutan encer yang biasanya mengandung asam asetat, metanol dan beberapa senyawa organik yang mempunyai berat molekul rendah.
3. Gas-gas yang tidak terembunkan.

Padatan yang diperoleh dari hasil proses pirolisis gambut sampai suhu 550 derajat Celcius dinamakan sebagai *semi-coke* (sering kali disebut sebagai char), sedangkan *coke* gambut merupakan produk padatan dari hasil proses pirolisis gambut sampai suhu 900 derajat Celcius. Adapun yang disebut sebagai *semi-coke* gambut adalah residu padat karbon dengan kandungan senyawa mudah menguap (*volatile matter*) yang tinggi dengan indeks VM lebih besar dari 4-5, sedangkan residu padat karbon yang mempunyai indeks lebih rendah tetapi tidak mempunyai sifat *coke* gambut disebut dengan *pseudo-coke* gambut (Roy dan Chornet., 1983).

Tar gambut adalah suatu cairan yang komplek, dapat digunakan sebagai bahan bakar dan sumber berbagai macam senyawa organik. Komposisi dari senyawa-senyawa organik yang diperoleh tergantung pada jenis dan komposisi gambut.

Sifat-sifat fisika dan kimia dari tar gambut tergantung pada jenis gambut dan kondisi proses pirolisis yang dilakukan. Tar gambut merupakan suatu cairan berwarna coklat gelap sampai hitam yang mempunyai bau tajam. Pada suhu kamar, tar gambut berbentuk semi padat atau cairan kental. Dari penelitian yang telah dilakukan oleh Christiansson, harga kalor tar gambut adalah 8800 - 9500 Kkal/kg. Densitas tar gambut biasanya berkisar antara 0,92 - 0,98 gr/ml. Dari beberapa penelitian yang dilakukan oleh Keppler dan Hoffman, diperoleh densitas tar 1 - 1,1 gr/ml (Roy dan Chornet, 1983)

Pada umumnya 60 - 70 % tar gambut dapat diperoleh hingga rentang suhu 180 - 350 ^{0} C. Komposisi elementer dari tar gambut pada skala industri atau skala pilot plant yang diperoleh Christiansson (Roy dan Chornet, 1983) dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel 2. Komposisi Elementer Tar Gambut Pada Skala Industri atau Skala Pilot Plant

Elemen	Kadar (% berat)
C	78 - 80
H	8 -10
N	0,8 - 2
O	8 - 10,5
S	0,1 - 0,2

Sumber : Roy dan Chornet, 1983

Komponen-komponen utama tar gambut adalah bermacam-macam senyawa hidrokarbon, yang terbesar adalah hidrokarbon alifatik, ester alifatik, senyawa-senyawa oksigen heterosiklik, asam-asam alifatik, fenol, keton, alkohol (Roy dan Chornet, 1983). Percobaan yang dilakukan oleh Christiansson menunjukkan bahwa tar yang diperoleh dari peruraian gambut relatif tinggi, umumnya mengandung 40 - 55 % *neutral oil* (terutama terdiri dari senyawa-senyawa hidrokarbon dan oksigen), hidrokarbon parafin padat sebesar 5 -15 %, fenol 10 - 20 %, asam 5 - 10 %, basa kurang dari 5 % dan senyawa lain 10 - 20 %(Roy dan Chornet, 1983). Menurut Rachimoellah dan Ismadji, pirolisis gambut menghasilkan tar yang terdiri atas hidrokarbon tak jenuh antara lain, yaitu tetrahidro-2-metil furan, 2 metil heksana, sikloheksana, heptana, toluena, benzena, dan lain-lain yang sifat-sifatnya mendekati minyak bakar, yaitu *fuel oil* no. 6 (nilai kalor 8.500-9.500 Kkal/kg, komponen yang terdapat antara lain senyawa parafin, olefin, aromatis) (Rachimoellah dan S. Ismadji, 1996).

Gas-gas yang dihasilkan dari pirolisis gambut terutama terdiri dari gas karbon monoksida, karbon dioksida, metana, belerang dioksida dan lain-lain (Arpianien, V, 1989).

Proses pirolisis gambut sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi, yaitu suhu, tekanan, inert dan lain-lain (Roy dan Chornet, 1983). Beberapa parameter yang berpengaruh dan dapat divariasikan dalam proses pirolisis gambut meliputi antara lain suhu, perlakuan awal gambut, waktu tinggal dalam reaktor, laju pemanasan, tekanan dan ukuran partikel. Produk pirolisis tergantung pada kondisi proses, tetapi secara umum, produk yang dihasilkan sebagai fungsi suhu adalah sebagai berikut (Zaror. C.A., 1983) :

1. pada suhu dibawah 470 °K, terjadi proses dehidrasi dan diikuti oleh sejumlah kecil produk karbon dioksida, asam formiat dan asam asetat.
2. pada suhu antara 470 °K dan 550 °K, dihasilkan karbon monoksida

3. diatas suhu 550 °K, laju pirolisis meningkat dengan cepat, dan proses ini menghasilkan gas-gas bakar, seperti karbon monoksida, metana, metanol, formaldehid, asam formiat, asam asetat dan hidrogen.
4. pada suhu diatas 770 °K, char yang dihasilkan menjadi lebih kaya akan karbon dan pada saat ini mulai terjadi reaksi sekunder, yaitu reaksi antara produk-produk volatil (dapat berupa dekomposisi tar dan atau oksidasi tar).

I.3.2.1 Suhu

Pada proses pirolisis, suhu dibatasi oleh rentang yang sempit oleh laju reaksi peruraian. Pembentukan tar terjadi dengan cepat pada suhu sekitar 425 ^{0} C, dan pembentukan hidrogen dan metana terbanyak pada suhu 460^{0} C.Peruraian primer menjadi cairan dan gas tercapai dengan sempurna pada suhu sekitar 470^{0} C (Roy dan Chornet, 1983).

Sedangkan dekomposisi char menjadi produk gas terjadi pada suhu diatas 500^{0} C. Hasil penelitian proses pirolisis gambut spagnum muda (gambut Kanada) dengan menggunakan *Waterllo Fast Pyrolysis Process* (WFPP) mencapai optimum dalam rentang suhu 450 -550 C pada tekanan atmosfer. Pada rentang suhu tersebut cairan organik *(moisture free basis)* yang dihasilkan mencapai maksimum yaitu 45 % - 47 %. Pada suhu 550 C, char (*semi-coke* gambut) yang dihasilkan akan turun dari 35 % menjadi 26 % dan gas yang dihasilkan akan naik dari 12 % menjadi 17 % (Piskorz, J., dkk, 1990).

Warren dan kawan-kawan, 1940 (Roy dan Chornet, 1983), melakukan percobaan pirolisis secara lambat pada suhu 250 - 600 ^{0}C dengan menggunakan gambut yang mempunyai komposisi kimia 59,2 % C; 5,9 % H;2,1 %N; 0,2 % S dan 32,6 % O. Hasil yang diperoleh dari proses

pirolisis tersebut menunjukkan bahwa hasil tar yang diperoleh naik sampai suhu 450 °C dan kemudian mengalami penurunan. Hasil selengkapnya ditunjukkan oleh Tabel 3 dibawah ini.

Kokurin dan kawan-kawan melaporkan bahwa pada pirolisis gambut secara cepat, maka padatan turun secara konstan dengan kenaikan suhu (Roy dan Chornet, 1983).

Kenaikan suhu ternyata juga menaikkan nilai kalor dari char yang dihasilkan, seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Nekleevich dan kawan-kawan. Pada penelitian tersebut, suhu yang digunakan dalam rentang 105 - 360 °C dan nilai kalor char yang dihasilkan adalah 5019 - 6342 Kkal/kg (Roy dan Chornet,1983).

Tabel 3. Komposisi Hasil Pirolisis Gambut (% berat) pada berbagai suhu

Produk	Suhu (°C)							
	250	300	350	400	450	500	550	600
Semi coke	88,9	63,9	55,5	51,2	46,3	43,5	40,2	39,1
Tar	3,6	13,2	13,0	13,6	16,6	16,2	14,4	14,8
Air	2,4	8,1	13,8	17,0	18,6	15,7	18,6	18,9
Gas	3,6	14,3	18,8	17,4	22,0	23,1	25,4	26,4

Sumber : Roy dan Chornet, 1983

Komposisi elementer dari *semi-coke* juga dipengaruhi oleh suhu pirolisis. Hal ini ditunjukkan oleh Warren dan kawan-kawan yang melakukan pirolisis gambut dalam rentang suhu 250 - 600 °C (Roy dan Chornet, 1983). Hasil penelitian selengkapnya ditunjukkan oleh tabel berikut ini.

Tabel 4. Komposisi Elementer *Semi-Coke* (% berat) dari Pirolisis Gambut pada berbagai suhu

Elemen	Awal	Suhu (^{0}C)							
		250	300	350	400	450	500	550	600
C	59,2	63,5	74,8	77,2	79,1	84,2	82,6	87,8	89,9
H	5,9	6,2	5,4	5,1	4,4	3,8	4,1	3,4	3,0
O	32,6	27,7	16,7	14,6	13,4	8,7	10,1	5,7	4,1
N	2,1	2,4	3,0	2,9	3,0	3,0	3,1	3,0	2,8
S	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2

Sumber : Roy dan Chornet, 1983

I.3.2.2 Waktu Kontak

Interaksi antara padatan residu (*semi-coke*), uap air, uap tar dan produk-produk gas yang lain sangat ditentukan oleh waktu kontak antara produk-produk tersebut dalam reaktor pirolisis (Roy dan Chornet, 1983).

Dua faktor yang berpengaruh dalam reaksi sekunder adalah laju pemanasan dari bahan awal dan tekanan-tekanan gas yang ada dalam sistem. Laju pemanasan adalah penting terutama pada tahap fasa padat dimana rekondensasi dari produk utama dapat terjadi dibawah kondisi pemanasan lambat. Tekanan total sistem, khususnya tekanan parsial uap-uap organik yang dibebaskan merupakan suatu yang penting dalam pirolisis karena jumlah tumbukan fasa gas antara molekul-molekul akan naik sebanding dengan tekanan pangkat dua (Roy dan Chornet, 1983).

Proses pirolisis dikatakan berlangsung cepat (*fast pyrolysis*) jika waktu kontaknya sekitar 0,1 detik (Roy dan Chornet, 1983). Waktu kontak yang sedemikian singkat antara reaktan dan

produk dalam reaktor dapat dicapai jika laju pemanasan sangat tinggi digunakan dalam proses (lebih besar dari 100^0 C/detik).

Gravil'chik dan kawan-kawan, mempelajari pengaruh waktu kontak dalam kondisi pemanasan secara cepat untuk pirolisis gambut. Proses pirolisis berlangsung pada suhu 800 °C dan waktu kontak 0,05 detik dan produk yang dihasilkan adalah 44,6 % gas, 8,2 % air, 7,5 % tar dan 2,2 % hidrokarbon dengan titik didih rendah. Jika proses pirolisis dilakukan pada waktu kontak 240 detik maka hasil gas dan hidrokarbon bertitik rendah akan naik menjadi 54,7 % dan 3,2 , sedangkan tar dan air akan turun menjadi 3 % dan 4 % (Roy dan Chornet, 1983).

Komposisi dan sifat-sifat kimia semi-coke gambut dipengaruhi oleh waktu tinggal dalam reaktor. Kokurin dan kawan-kawan, melakukan penelitian proses pirolisis gambut secara cepat dan hasilnya memperlihatkan bahwa kandungan H, O, N dan S dalam residu padatan turun pada kenaikan suhu dari 500 C - 900 °C dalam waktu kontak 0,1 - 180 detik, sedangkan kandungan C akan mengalami kenaikan (Roy dan Chornet, 1983).

I.3.2.3. Laju Pemanasan

Pada reaksi pirolisis secara cepat, digunakan anggapan bahwa bahan asal dibawa ke suhu operasi secara spontan. Pada proses pirolisis secara cepat, waktu kontak antara residu padat dengan campuran uap-gas merupakan sesuatu yang penting dalam menentukan sifat reaksi antara padatan dan gas. Pada laju pemanasan yang lebih lambat, waktu kontak tetap merupakan parameter yang penting. Pada laju pemanasan yang rendah, timbulnya bahan-bahan volatil dari padatan akan berkurang, terutama dalam rentang suhu 200 - 400 °C dan hal ini secara simultan akan mempengaruhi waktu kontak antara campuran uap-gas dengan residu padat dalam daerah reaksi (Roy dan Chornet, 1983).

Pada beberapa percobaan yang telah dilakukan oleh Roy dan Chornet, menunjukkan bahwa reaksi kimia yang terjadi pada kondisi pemanasan secara cepat berbeda secara substansial dengan kondisi pemanasan secara lambat, baik hasil maupun komposisi produk yang dihasilkan. Pada proses pirolisis dengan laju pemanasan secara cepat menunjukkan bahwa bahan-bahan volatil yang diperoleh adalah 20 % lebih besar daripada proses pirolisis dengan laju pemanasan secara lambat. Pada proses pirolisis dengan pemanasan cepat akan menghasilkan char 20 % lebih sedikit daripada proses pirolisis dengan laju pemanasan lambat (Roy dan Chornet, 1983).

I.3.2.4. Tekanan

Pengaruh tekanan pada proses pirolisis gambut adalah pada hasil dan kualitas gas serta cairan yang dihasilkan. Pengaruh total kenaikan tekanan bergantung pada jenis gambut dan kondisi proses. Pirolisis gambut dengan proses *Rapid Pressurized Pyrolysis* pada tekanan 1,5 MPa menghasilkan char lebih sedikit bila dibandingkan dengan proses pirolisis secara lambat pada tekanan atmosfer dan produk gas yang dihasilkan akan meningkat (Sjostrom dan Guanxing, 1990).

I.3.2.5. Ukuran Partikel

Pengaruh ukuran partikel terhadap pirolisis gambut telah diteliti dan diperoleh hasil, yaitu bahwa bahan volatil yang dihasilkan meningkat dengan bertambah kecilnya ukuran partikel dari 148 mikrometer sampai 74 mikrometer. Gravil'chik dan kawan-kawan melakukan percobaan pirolisis gambut dengan ukuran partikel 0,05 sampai 2 mm pada suhu 800 °C. Hasil penelitian itu menunjukkan bahwa kenaikan ukuran partikel menyebabkan hasil tar, air dan gas berubah dari 2,7 %, 4 % dan 54,8 % menjadi 7,8 %, 7,8 % dan 43,3 %, dan hasil hidrogen dan karbon monoksida

turun sebesar 2 dan 1,5 kali. Senyawa aromatis pada tar mengalami kenaikan dengan naiknya ukuran partikel (Roy dan Chornet, 1983).

I.3.3. Kinetika Pirolisis

Kinetika pirolisis sudah banyak dipelajari tetapi interpretasi terhadap data-data penelitian bermacam-macam sekali. Hal ini mungkin disebabkan beraneka jenisnya bahan baku dan ukurannya, kompleksnya susunan bahan, reaktor, cara dan keadaan proses (waktu, suhu, laju pemanasan, tekanan dan lingkungan) (Warnijati, 1994).

Untuk bahan-bahan yang susunannya kompleks dan heterogen keadaannya, kinetika reaksi pirolisisnya didekati dengan kecepatan pembentukan hasil ditinjau dari segi maksimal yang diperoleh. Banyak penelitian yang didukung dengan pendekatan ini, dan beberapa diantaranya ialah pirolisis polimer butil metakrilat dan heksil metakrilat dalam reaktor filamen menunjukkan bahwa konstanta kecepatan reaksi pembentukan setiap hasilnya hanya dapat diketahui bila setiap jenis hasil itu ditentukan secara kuantitatif. Jika tidak demikian, maka yang dapat dihitung adalah hanya konstanta kecepatan reaksi order satu untuk seluruh hasil (Warnijati, 1994).

Pada pirolisis *shale oil* dalam reaktor terisi, hasil maksimal dicari dengan cara ekstrapolasi dan reaksinya berorder satu (Warnijati, 1994). Order reaksi pirolisis *shale oil* diteliti dan ternyata nilainya 1,1, maka sangat dekat dengan 1, sehingga reaksinya dianggap berorder satu. *Shale oil* yang dipirolisis secara non isotermal, kecepatan pembentukan minyak didasarkan atas volume maksimal minyak yang dapat dihasilkan dan ternyata order reaksinya adalah satu (Sohn dan Yang, 1985). Pirolisis serbuk arang batu terdiri atas sejumlah penyusun semu yang masing-masing mempunyai tenaga pengaktif dan semuanya mengurai secara pararel. Dengan dasar berat hasil maksimal setiap penyusun, ditemukan bahwa pirolisis penyusun-penyusun semu tersebut mengikuti

reaksi order satu (Vargas dan Perlmutter, 1986). Pada pirolisis buangan arang batu dengan *thermogravimetric analyzer* dan pemanasan perlahan-lahan, didapatkan model bahwa peruraian terjadi melalui pembentukan hasil antara yang pecah lebih lanjut menjadi arang dan zat yang mudah menguap, kinetika reaksinya berorder satu (Lu dan Do, 1991).

Serbuk kayu fir yang dipirolisis secara fluidisasi pada suhu 400 - 500 °C, menunjukkan reaksi order satu bila ditinjau terhadap berat hasil maksimal (Warnijati, 1994) dan peruraian berlangsung melalui tiga reaksi pararel menjadi gas, cair dan arang. Peneliti yang lain mengajukan bahwa pada pirolisis serbuk gergaji terjadi reaksi primer pararel menjadi tar, gas dan arang, dan bila dibiarkan terus maka tar yang ada terurai menurut reaksi sekunder yang paralel menjadi gas dan arang. Kecepatan reaksi order satu dinyatakan dengan bagian berat suatu hasil terhadap jumlahnya yang mungkin ada mula-mula, atau terhadap hasil maksimal yang mungkin diperoleh dalam waktu tak berhingga (Thurner dan Mann, 1981). Pada pirolisis kulit buah almond secara fluidisasi dalam reaktor *pyroprobe* 100 (Warnijati, 1994), mengajukan model bahwa kulit buah almond terurai menurut tiga reaksi pararel (*three lump model*) menjadi gas, cairan dan arang. Kecepatan reaksi didasarkan atas berat suatu hasil (gas atau cairan secara menyeluruh) dibagi dengan hasil maksimal yang diperoleh. Hasil penelitian dengan kedua jenis alat sesuai dengan model yang diajukan.

Pirolisis gambut dalam *thermobalance* dan lingkungan gas nitrogen pada tekanan 1 - 4MPa, berjalan menurut reaksi order satu (Warnijati, 1994).

I.3.4. Model-Model Kinetika Pirolisis

Pendekatan untuk pemodelan laju devolatilisasi total (yaitu laju kehilangan berat) pada proses pirolisis dapat dibentuk secara fisik (kinetika) atau numerik. Pendekatan model kinetika selalu dihubungkan terhadap bentuk kinetika reaksi, sedangkan pendekatan secara numerik lebih ditekankan terhadap penyelesaian secara empirik dan menggambarkan model itu dalam bentuk kajian pencocokan kurva (*curve fitting*) (Liliedahl dan Sjostrom, 1994)

Secara garis besar model kinetika pirolisis menurut Liliedahl dan Sjostrom, 1994, dapat dibagi menjadi tiga kategori umum, yaitu :

1. Model reaksi tunggal
2. Model reaksi paralel dalam jumlah terbatas.
3. Model reaksi paralel dalam jumlah tak terbatas.

I.3.4.1. Model Reaksi Tunggal (Model 1)

Pendekatan untuk model kinetika yang pertama ini, devolatilisasi total diasumsikan mengalami reaksi tunggal dan berorde satu. Pendekatan ini merupakan pendekatan yang paling sederhana dibandingkan dengan model yang lain, dan hanya berlaku untuk kisaran suhu dan waktu yang relatif sempit (Liliedahl dan Sjostrom, 1994).

Oleh karena kompleksnya penguraian dan fenomena perpindahan yang ada pada proses pirolisis, maka banyak peneliti yang memperkirakan proses pirolisis menyeluruh sebagai penguraian reaksi order satu yang terjadi secara seragam dalam partikel. Model kinetika untuk reaksi tunggal (Gavalas, 1982, Howard, 1981, Liliedahl dan Sjostrom, 1994, Caballero, 1995) adalah :

$$-\frac{dm_t}{dt} = k.m_t \qquad (1)$$

dengan m_t adalah jumlah *volatile matter* tiap saat dalam bahan pada waktu t. Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu dinyatakan oleh persamaan Arrhenius, yaitu :

$$k = ko.\ exp(-E/RT) \qquad (2)$$

dengan ko adalah faktor preeksponensial, E adalah energi aktivasi, R tetapan gas dan T adalah suhu absolut. Jika mo adalah jumlah awal *volatile matter* dalam bahan, persamaan (1) dapat diintegrasi dan ditulis sebagai :

$$-\frac{dm_t}{dt} = k.m_o.exp(-k.t) \qquad (3)$$

atau bila dinyatakan sebagai jumlah bahan volatil tiap saat adalah :

$$m_t = mo.\ exp(-k.\ t) \qquad (4)$$

Karena dimensi k tidak dipengaruhi oleh massa, persamaan (4) dapat dinormalisasi dengan mendefinisikan $m'_t = m_t/m_o$, sehingga :

$$-\frac{dm'_t}{dt} = k.\ exp(-k.t) \qquad (5)$$

Pendekatan ini hanya akurat untuk interval suhu yang relatif sempit, yang juga menunjukkan bahwa pendekatan ini kurang akurat (Howard, 1981). Peneliti yang lain menyatakan bahwa model reaksi tunggal dapat digunakan untuk kisaran suhu antara 300 °C sampai 500 °C (Roy dan Chornet., 1983). Karena proses pirolisis bukan reaksi tunggal, maka harga parameter yang diperoleh dalam dari model persamaan ini tidak dapat menyatakan data secara tepat diatas kisaran kondisi yang luas (Liliedahl dan Sjostrom, 1994) .

I.3.4.2. Model Reaksi Paralel Dalam Jumlah Terbatas

Pada model kinetika yang kedua ini, laju devolatilisasi dari spesies tertentu yang sangat berpengaruh diamati. Pendekatan ini dapat memperkirakan laju devolatilisasi total lebih tepat untuk interval suhu dan waktu yang lebih lebar dibandingkan model kinetika yang pertama. Bentuk pendekatan dengan model ini lebih kompleks karena harus melibatkan penentuan jumlah awal dari *volatile matter*, faktor preeksponensial dan energi aktivasi untuk setiap reaksi.

Pada pendekatan model kinetika yang kedua ini, reaksi yang terjadi dianggap sebagai reaksi ganda, devolatilisasi total dianggap terjadi melalui sejumlah reaksi paralel bebas (Liliedahl dan Sjostrom, 1994). Devolatilisasi untuk setiap reaksi, i, didekati sebagai :

$$-\frac{dm_{it}}{dt} = k_i.m_{it} \qquad (6)$$

Laju devolatilisasi total untuk n reaksi dapat ditulis sebagai :

$$-\frac{dm_t}{dt} = \sum_{i=1}^{n} m_{io}.k_i \exp(-k_i.t) \qquad (7)$$

Dengan kriteria normalisasi :

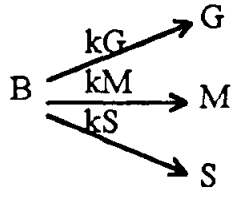
$$m_o = \sum_{i=1}^{n} m_{io} \qquad (8)$$

Energi aktivasi rendah yang diperoleh dari pendekatan model kinetika pertama dapat dijelaskan dengan kenyataan bahwa sejumlah reaksi order satu paralel akan menghasilkan energi aktivasi reaksi tunggal yang lebih rendah daripada energi aktivasi rata-rata reaksi-reaksi yang terlibat. Pendekatan model kinetika yang kedua ini menunjukkan jika jumlah reaksi yang terlibat cukup, maka keakuratannya terhadap waktu sebaik terhadap suhu. Dengan kata lain pendekatan kedua ini lebih akurat dibanding pendekatan model pertama. Keakuratan pendekatan model ini tergantung

pada jumlah reaksi yang terlibat, sehingga keakuratannya berbanding terbalik dengan kompleksitas (Liliedahl dan Sjostrom, 1994).

Karena kompleksnya reaksi penguraian yang ada pada proses pirolisis, maka beberapa penelit menganggap bahwa bahan baku yang kompleks itu terdiri atas beberapa penyusun semu yang pada pirolisis, terurai menjadi tiga kelompok hasil, yaitu gas, cairan dan padatan/arang (*three lumps model*), yang masing-masing terdiri atas beraneka senyawa (Thurner dan Mann, 1981, Vargas dan Perlmutter, 1986).

Biomassa atau hasil alam pada umumnya mempunyai susunan yang amat kompleks dan keadaannya tidak homogen. Karena itu menurut *three lumps model*, peruraian biomassa B menjadi gas G dan minyak/cairan M dan sisa padat atau arang S mengikuti reaksi paralel :



(9)

Karena tidak mudah menentukan berat molekul biomassa, maka kecepatan reaksi pirolisis didasarkan atas perubahan massa per satuan waktu (Warnijati, 1994).

Kecepatan reaksi peruraian B dapat ditulis :

$$-\frac{dB}{dt} = k.B \qquad (10)$$

dengan batas integrasi pada t=to, nilai B=Bo dan pada t=t, nilai B=B, maka diperoleh:

$$-\ln(B/Bo) = k.t - k.to \qquad (11)$$

atau

$$-\ln(B/Bo) = k.t + b \qquad (12)$$

dimana, k.to = b.

Jika kinetika pirolisis ditinjau dari hasil yang diperoleh, yaitu pembentukan gas dan minyak maka bila dikaitkan dengan pengukuran langsung pada setiap saat, yaitu volume gas V_G dan volume cairan V_M (Shih dan Sohn, 1980), maka kecepatan pembentukan kedua jenis hasil seperti itu terhadap hasil maksimalnya masing-masing, $V_{G\infty}$ dan $V_{M\infty}$ dapat dinyatakan dengan :

$$dV_G/dt = k_G (V_{G\infty} - V_G) \qquad (13)$$

$$dV_M/dt = k_M (V_{M\infty} - V_M) \qquad (14)$$

Dengan batas-batas integrasi pada t = to nilai $V_G = 0$ dan $V_M = 0$, serta pada t = t nilai $V_G = V_G$ dan $V_M = V_M$ maka setelah diintegralkan didapat (Warnijati, 1994) :

$$-\ln(1 - V_G / V_{G\infty}) = k_G . t + b_G \qquad (15)$$

dan

$$-\ln(1 - V_M / V_{M\infty}) = k_M . t + b_M \qquad (16)$$

I.3.4.3. Model Reaksi Paralel Dalam Jumlah Tak Terbatas (Model 2)

Pendekatan model kinetika yang ketiga adalah penjabaran dari model yang kedua, karena menggunakan asumsi bahwa reaksi paralel order satu yang terlibat jumlahnya tidak terbatas. Pada pendekatan ini jumlah volatile matter awal dari reaksi yang terlibat mengikuti model distribusi Gauss yang mengacu pada energi aktivasi. Pendekatan ini dapat digunakan pada range suhu dan waktu yang lebih lebar dan sederhana karena memerlukan konstanta laju yang lebih sedikit dibandingkan dengan model yang kedua untuk mendapatkan hasil yang akurat (Liliedahl dan Sjostrom, 1994).

Dengan mensubtitusikan harga diskrit m_{i_o} dan harga k_i pada pendekatan kedua persamaan (7) maka diperoleh :

$$-\frac{dm_t}{dt} = \int_0^\infty m_O(k).k.\exp(-k.t)dk \qquad (17)$$

dengan

$$m_O = \int_0^\infty m_O(k)dk \qquad (18)$$

Persamaan (17) dan (18) merupakan penyelesaian secara umum laju devolatilisasi total untuk pendekatan model ketiga ini. Penyelesaiannya akan bergantung pada distribusi *volatile matter* awal, $m_o(k)$. Model yang mengikuti distribusi semacam ini diasumsikan sebagai distribusi Gauss yang mengacu pada energi aktivasi, E, energi aktivasi rata-rata, E_o, dengan standard deviasi adalah σ. Asumsi-asumsi itu diambil agar penyelesaian secara matematika dapat dilakukan, dimana faktor preeksponensial, k_o, adalah konstan atau dengan kata lain harga k hanya berubah terhadap E, sehingga persamaan diatas dapat dituliskan menjadi (Liliedahl dan Sjostrom, 1994) :

$$-\frac{dm_t}{dt} = m_O \int_0^\infty \frac{\exp\left[\dfrac{-(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right]}{\sigma\sqrt{2\pi}}.k_O\exp\left(\frac{-E}{RT}\right).\exp\left[-t.k_O\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\right]dE \qquad (19)$$

dengan kriteria normalisasi berlapis :

$$1 = \int_{0}^{t}\int_{0}^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{-(E-Eo)^2}{2\sigma^2}\right]}{\sigma\sqrt{2\pi}} . k_O \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) . \exp\left[-t.k_O \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\right] dE dt \qquad (20)$$

Persamaan diatas hanya dapat diselesaikan secara numeris. Dengan metode *nonlinear least square fit* dari sejumlah profil devolatilisasi suhu yang berbeda, E_o, k_o dan σ dapat diturunkan (Liliedahl dan Sjostrom, 1994).

Melalui ekspansi dengan deret Taylor pada persamaan (19) disekitar E_o-X sampai E_o+X, dengan X dipilih sebagai sebuah parameter yang berubah-ubah maka diperoleh :

$$-\frac{dm_t}{dt} = m_O\left(q1 + q2.t + ... + qi.t^{i-1}\right) \exp\left[-t.k_O \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\right] \qquad (21)$$

dengan :

$$1 = \int_{0}^{t} \left(q1 + q2.t + .. + qi.t^{i-1}\right) . \exp\left[-t.k_O . \exp\left(\frac{-E_O}{RT}\right)\right] dt \qquad (22)$$

q1 sampai qi adalah konstanta-konstanta yang tergantung pada suhu yang juga diturunkan melalui perhitungan secara nonlinear least-square dari sejumlah profil suhu devolatilisasi yang berbeda. Penyelesaian secara numeris persamaan (19) dan (20) atau persamaan (21) dan (22) adalah

tidak mudah untuk dilakukan karena persamaannya nonlinear dan konstanta-konstanta yang ada saling bergantung untuk diturunkan (Liliedahl dan Sjostrom, 1994).

I.3.5. Teknik Pirolisis

Pada umumnya pirolisis suatu bahan dilakukan dibawah kondisi tertentu yang ditetapkan, dengan beberapa sifat-sifat bahan, seperti berat, dan sebagainya diukur dan atau produk volatil ditampung selanjutnya dianalisis. Dinamika proses pirolisis dipelajari menggunakan teknik analisis termal. Teknik ini didasarkan pada pencatatan beberapa sifat fisika bahan sebagai fungsi suhu dan waktu selama bahan dipirolisis pada kondisi tertentu yang terkontrol. Tabel dibawah ini memberikan gambaran tentang beberapa teknik pirolisis yang telah dipelajari (Zaror, C.A., 1983)

Tabel 5. Macam-macam teknik termal pirolisis

Nama teknik	Jenis pengukuran	Sifat-sifat yang diukur (sebagai fungsi suhu dan waktu)
Thermogravimetry (TG)	Berat	Berat bahan
Derivative thermogravimetry (DTG)	Berat	Laju pengurangan berat
Differential thermal analysis (DTA)	Suhu	Beda suhu antara bahan dan standard
Differential scanning calorimetry (DSC)	Suhu	Beda entalpi antara bahan dan standard
Thermal Evolution analysis (TEA)	Produk volatil	Panas pembakaran bahan volatil
Evolved gas analysis (EGA)	Produk volatil	Kadar dan jumlah produk volatil

Sumber : Zaror, C.A. 1983

Metode termogravimetri (TG dan DTG) dan DTA (*Differential Thermal Analysis*) telah digunakan secara luas pada penelitian tentang studi kinetika bahan-bahan selulosa. Teknik TG dan DTA hanya memberikan informasi tentang proses secara menyeluruh, bukan informasi tentang reaksi khusus. Beberapa peneliti mencoba mengembangkan teknik ini untuk mencari perubahan densitas bahan setiap saat pada suhu tertentu dengan menggunakan sinar X dan sinar gamma.

Teknik *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) digunakan untuk mempelajari energetika pirolisis secara menyeluruh. Teknik ini didasarkan pada pengukuran aliran panas yang dibutuhkan untuk menjaga bahan pada suhu yang sama. Teknik yang lain seperti *Thermal Evolution Analysis* (TEA) mengukur panas pembakaran hasil komponen volatil yang terjadi pada proses. Kontrol suhu yang baik dan hasil pengukuran yang teliti akan menberikan hasil penelitian yang baik (Zaror, C.A., 1983).