# THE KINETICS STUDY OF RICE HUSK PYROLYSIS: COMPARISON OF KINETICS MODEL

Rinny Jelita, Hesti Wijayanti\*, Jefriadi

Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Lambung Mangkurat Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru Kalimantan Selatan 70714 Indonesia

\*E-mail corresponding author: hesti.wijayanti@ulm.ac.id

ARTICLE INFO	ABSTRACT		
Article history:	The increase of the world's population demands the addition of		
Received: 05-09-2018	increasingly scarce energy needs so it is needed an alternative energy		
Received in revised form: 20-09-	sources such as bio oil. Rice husk in the form of waste can be processed		
2018	to produce bio oil through a simple and environmentally friendly		
Accepted: 30-09-2018	pyrolysis process. This study aims to study the decomposition reaction		
Published: 05-10-2018	of rice husk in the pyrolysis process and obtain the kinetics parameters		
Keywords:	involved in the pyrolysis reaction of rice husks. Rice husk is mashed and		
Decomposition	sifted to a size of 0.25-1 mm, dried using an oven at 80°C for 180		
Kinetics	minutes and put into a pyrolysis reactor as much as 500 grams. The		
Pyrolysis	pyrolysis process takes place from room temperature up to 1 hour after		
Rice husk	the temperature is reached, which is at 550°C. The smoke formed is		
	condensed, stored as bio oil and recorded every 10 minutes after the		
	first droplet is released until the pyrolysis time is complete. The weight		
	of bio oil produced is used to simulate the changes in rice husk mass		
	during pyrolysis. Determination of kinetic parameters is done by		
	comparing the three kinetics models. The results showed that the rice		
	husk pyrolysis took place following the first order reaction mechanism		
	with the kinetics parameters of pre-exponential factor (A) 0.0347 s-1		
	and activation energy (E) $27.9517 \text{ kJ}$ / mol. The kinetic parameter that		
	connects the value of the rate constant of reaction with temperature		
	follows the Arhenius equation.		

# STUDI KINETIKA PIROLISIS SEKAM PADI: PERBANDINGAN MODEL KINETIKA

Abstrak: Peningkatan populasi dunia menuntut penambahan kebutuhan energi yang kian langka sehingga dibutuhkan sumber energi alternatif seperti bio oil. Sekam padi yang berupa limbah dapat diolah menghasilkan bio oil melalui proses pirolisis yang sederhana dan ramah lingkungan. Penelitian ini bertujuan mempelajari reaksi dekomposisi sekam padi pada proses pirolisis dan mendapatkan parameter kinetika yang terlibat dalam reaksi pirolisis sekam padi. Sekam padi dihaluskan dan diayak hingga berukuran 0,25-1 mm, dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 80°C selama 180 menit dan dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis sebanyak 500 gram. Proses pirolisis berlangsung sejak suhu kamar hingga 1 jam setelah suhu tercapai, yaitu pada suhu 550°C. Asap yang terbentuk dikondensasikan, ditampung sebagai bio oil dan dicatat setiap 10 menit sejak tetesan pertama keluar hingga waktu pirolisis seleana pirolisis berlangsung. Penentuan parameter kinetika dilakukan dengan membandingkan tiga model kinetika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pirolisis sekam padi berlangsung mengikuti mekanisme reaksi orde satu dengan parameter kinetika pre-exponensial faktor (A) 0,0347 s<sup>-1</sup> dan energi aktivasi (E) 27,9517 kJ/mol. Parameter kinetika yang menghubungkan harga konstanta laju reaksi dengan suhu mengikuti persamaan Arhenius.

Kata kunci: dekomposisi, kinetika, pirolisis, sekam padi

### PENDAHULUAN

Biomassa berpotensi untuk memenuhi kebutuhan energi dunia dengan mengolahnya menjadi bahan bakar. Biomassa itu sendiri adalah suatu materi alam yang tersusun dari senyawasenyawa polimer yang kompleks antara lain hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Disamping itu juga terdapat air dan zat-zat ekstraktif (Bridgwater, 1999). Biomassa seperti sekam padi merupakan sumber energi yang dapat diperbaharui. Metode yang dapat digunakan antara lain adalah pirolisis yang ramah lingkungan dan ekonomis. Melalui pirolisis, sekam diproses secara termal tanpa menimbulkan polusi udara.

Sekam padi yang diolah melalui proses pirolisis dapat menghasilkan produk cair (bio oil) sebagai energi terbarukan dan sumber energi alternatif. Hal ini tentunya dapat mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil, sehingga memberikan peran penghasil bio oil sebagai salah satu opsi diversifikasi energi. Selain dihadapkan pada krisis energi, masyarakat dunia juga dihadapkan pada krisis lingkungan yaitu iklim global perubahan yang diakibatkan pencemaran udara dari pemakaian bahan bakar fosil. Penggunaan bio oil sebagai pengganti bahan bakar fosil akan mengurangi emisi karbon dioksida dan sulfur dioksida di udara (Agarwal, 1999).

Mekanisme dekomposisi biomassa merupakan proses yang kompleks. Namun demikian pada umumnya pirolisis biomassa diawali dengan pengeringan, tahap ini terjadi pelepasan uap air dan proses ini hampir tidak pernah dijumpai pada suhu dibawah 100°C (Bryden et.al, 2002). Pirolisis biomassa terjadi pada suhu 200°C hingga 400°C, sering disebut dengan peristiwa termolisis vaitu peristiwa terdekomposisinya senyawasenyawa penyusun biomassa seperti selulosa, xylan, dan pectin. Pada suhu yang lebih tinggi akan terjadi dekomposisi kedua pada charcoal termasuk juga proses aromatisasi (Fisher et.al, 2002).

Transformasi dari biomassa yang prosesnya mengarah pada energi, bahan bakar dan bahan kimia sangat banyak karena tingginya variasi bahan baku. Teknis penerapan energi biomassa adalah konversi dengan pirolisis, gasifikasi atau pembakaran. Dengan demikian, studi kinetik pirolisis biomassa relevan karena merupakan awal langkah pembakaran dan gasifikasi (Demirbas, 2002). Beberapa peneliti (Meszaros et.al, 2004; Mohan et.al, 2006; Varhegyi et.al, 2002; Orfao et.al, 2002; Yang, 2006; Varhegyi, 1997), telah menginvestigasi secara intensif kinetika pirolisis biomassa selama hampir setengah abad. Mereka menemukan bahwa termogravimetri adalah alat yang baik dalam menjelaskan dekomposisi berbagai biomassa bahan. Kurva yang dihasilkan dari

analisis termogravimetri dapat memberikan informasi perubahan massa sampel (biomassa) sebagai fungsi temperatur. Melalui kurva ini dapat dipelajari kinetika reaksi dekomposisi biomassa. Perubahan massa sampel padatan selama proses pirolisis tidak dapat diamati secara langsung, tetapi dapat dibuat kurva dekomposisi melalui data yang diperoleh langsung seperti massa cairan (*bio oil*).

## METODE PENELITIAN

Sekam padi dihaluskan dan diayak hingga berukuran 0,25-1 mm (-60 -+18 Mesh), lalu dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 80°C selama 180 menit. Sampel sekam padi yang telah berukuran sesuai dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis sebanyak 500 gram. Proses pirolisis berlangsung sejak suhu kamar hingga 1 jam setelah suhu tercapai, yaitu pada suhu 550°C. Asap yang terbentuk dari proses pirolisis dikondensasikan dan ditampung sebagai *bio oil* yang dicatat setiap 10 menit sejak tetesan pertama keluar hingga waktu pirolisis selesai. Berat *bio oil* yang dihasilkan ini selanjutnya digunakan untuk mensimulasikan perubahan massa sekam padi selama pirolisis berlangsung.

#### **Model Kinetika**

#### Model I

Persamaan dasar kinetika reaksi menurut Arrhenius dapat dinyatakan dengan [13]:

$$\frac{dy}{dt} = Ae^{-E/RT} \tag{1}$$

Dengan y = fraksi massa, m<sub>t</sub>/m<sub>i</sub>

 $m_t = massa \ sekam \ pada \ saat \ t$ 

 $m_i = massa \ sekam \ awal \ pada \ saat \ t = 0$ 

 $A = faktor pre-eksponensial (s^{-1})$ 

E = energi aktivasi (kJ/mol)

 $R = konstanta gas ideal (8,314x10^{-3} kJ/mol.K)$ 

T = temperatur sekam (K)

Persamaan (1) dilinerkan menjadi:

$$\ln\frac{dy}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT}$$
(2)

Persamaan (2) dapat dimisalkan menjadi y = a+bx

Dimana y = 
$$\ln \frac{dy}{dt}$$
; a = ln A; b =  $-\frac{E}{R}$ ; x =  $\frac{1}{T}$ 

Hasil plotting y vs x akan diperoleh nilai energi aktivasi (E) dari *slope* (b), yaitu E=-bR dan nilai faktor pre-eksponensial (A) dari intersep (a), yaitu A = exp(a).

### Model II

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{3}$$

Dimana  $\alpha$  adalah rasio konversi massa, yaitu  $\alpha = (m_o - m_t)/(m_o - m_f)$ , dengan  $m_o$  adalah massa sekam mula-mula dan  $m_f$  adalah massa sekam akhir.

 $f(\alpha)$  merupakan fungsi mekanisme kinetika yang terlibat dalam degradasi sekam dan k(T)adalah konstanta laju yang berubah terhadap waktu berdasarkan hukum Arrhenius.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

Dengan mengombinasikan persamaan (3) dan (4), laju reaksi dapat dituliskan sebagai:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$
(5)

Analisis kinetika dari kurva dekomposisisi beberapa material sering digunakan [14–16] berdasarkan persamaan kinetika:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \tag{6}$$

Persamaan (6) dilinerkan menjadi:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n\ln\left(1 - \alpha\right) - \frac{E}{RT}$$
(7)

Persamaan (7) dapat dimisalkan menjadi y = a+bx

Dimana y = 
$$\ln \frac{d\alpha}{dt}$$
; a =  $\ln(A) + n \ln(1-\alpha)$ ; b =  $-\frac{E}{R}$ ;  
x =  $\frac{1}{T}$ 

Hasil plotting y vs x akan diperoleh nilai energi aktivasi (E) dari slope (b), yaitu E=-bR. Sedangkan nilai faktor pre-eksponensial (A) diperoleh dari modifikasi persamaan (6).

$$\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = A\left(1-\alpha\right)^{n}$$
(8)

Persamaan (8) dilinerkan menjadi:

$$\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}\right] = \ln(A) + n\ln\left(1-\alpha\right)$$
(9)

e- ISSN: 2541-3481

Selanjutnya plotting 
$$\ln \left[ \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\exp \left( -\frac{E}{RT} \right)} \right]$$

versus  $\ln(1-\alpha)$  akan menghasilkan faktor preeksponensial (A) dari nilai intersep dan orde reaksi (n) dari nilai *slope*.

#### Model III

Model ini mengadaptasi persamaan (6) pada model II, namun reaksi diasumsikan mengikuti orde satu [18].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha) \tag{10}$$

Pada laju pemanasan yang konstan selama pirolisis,  $\beta = dT/dt$ , Persamaan (10) bisa diubah menjadi

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$
(11)

Hasil integral dan linierisasi persamaan 11 menghasilkan

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}$$
(12)

Persamaan (12) dapat dimisalkan menjadi y = a+bx

Dimana y = 
$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$$
; a =  $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)$ ; b =  $-\frac{E}{R}$ ;  
x =  $\frac{1}{T}$ 

Hasil plotting y vs x akan diperoleh nilai energi aktivasi (E) dari *slope* (b), yaitu E=-bR dan nilai faktor pre-eksponensial (A) dari intersep (a), yaitu A =  $\left(\frac{\beta E}{R}\right)$ exp(a).

Validasi model dilakukan dengan membandingkan massa sekam yang diperoleh dari perhitungan (model) dengan massa sekam hasil percobaan (data). Massa sekam hasil perhitungan diperoleh dari neraca massa dekomposisi sekam padi.

R.input - R.output - R.reaction = R.accumulation $0 - 0 - k.m = \frac{dm}{dt}$  $\frac{dm}{dt} = -k.m$ 

$$\int_{m_0}^{m_t} \frac{dm}{m} = -k \int_0^t dt$$
$$\ln m_t - \ln m_0 = -kt$$
$$\ln\left(\frac{m_t}{m_0}\right) = -kt$$
$$\left(\frac{m_t}{m_0}\right) = \exp(-kt)$$
$$m = m_e \exp(-kt)$$

Dengan nilai k diperoleh dari parameter-parameter kinetika dari tiap model.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada proses pirolisis, massa sekam padi dalam reaktor akan berkurang karena komponen penyusun sekam padi terurai menjadi cairan (bio oil), gas dan padatan. Bio oil dan gas yang dihasilkan akan terus meningkat seiring lamanya waktu pirolisis hingga tidak ada lagi sekam padi yang terdekomposisi, sedangkan padatan merupakan sisa sekam padi dalam reaktor setelah proses pirolisis berakhir. Padatan itu sendiri pada awalnya merupakan sekam padi yang massanya terus berkurang seiring dengan peningkatan temperatur. Penurunan massa padatan tersebut disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva Dekomposisi Sekam Padi

Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui bahwa penurunan massa sekam tidak terlalu signifikan hingga suhu 120°C. Dekomposisi sekam padi terjadi pada suhu 280-360°C dengan massa yang hilang pada sampel sekitar 45%. Dari Gambar 1 juga diketahui bahwa pirolisis sekam padi termasuk *single step decomposition* sehingga tidak ada lagi dekomposisi sekam padi pada suhu yang lebih tinggi. Penurunan massa sekam padi terus terjadi pada suhu yang dipertahankan selama 1 jam, yaitu 550°C. Pirolisis dihentikan setelah mencapai suhu dan waktu yang ditetapkan sehingga tidak terlihat persen massa maksimal yang tertinggal dalam reaktor.

Interpretasi kurva dekomposisi sekam padi seperti Gambar 1 dapat diaplikasikan sebagai teknik analisa kuantitatif termasuk studi kinetika. Data yang dihasilkan dapat digunakan untuk menentukan model kinetika yang menggambarkan mekanisme reaksi pirolisis sekam padi. Pada penelitian ini dicoba tiga model kinetika yang masing-masing model tersebut berbasis persamaan arhenius. Model I menggunakan penurunan fraksi masssa sekam dengan hasil linerisasi model ditunjukkan Gambar 2. Model II menggunakan penurunan rasio konversi massa dan memungkinkan diperoleh informasi orde reaksi. Model III menggunakan persamaan yang sama pada Model II namun orde reaksi dianggap 1 dan laju pemanasan dianggap konstan. Plotting hasil linierisasi dan penentuan orde reaksi Model II masing-masing ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Gambar 5 merupakan plotting hasil linearisasi Model III.



**Gambar 2.** Hubungan  $\ln \frac{dy}{dt}$  vs  $\frac{1}{T}$  Model I



**Gambar 3.** Hubungan  $\ln \frac{d\alpha}{dt}$  vs  $\frac{1}{T}$  Model II



**Gambar 5.** Hubungan  $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$  vs  $\frac{1}{T}$  Model III

Gambar 2-5 menunjukkan persamaan linier pada setiap model yang digunakan untuk menentukan beberapa parameter kinetika seperti faktor pre-eksponensial (A), energi aktivasi (E) dan orde reaksi. Model I tidak dapat memberikan informasi orde reaksi dan orde reaksi yang diperoleh dari model II pada Gambar 5 yaitu 0,53, sedangkan orde reaksi pada Model III telah ditentukan sebelumnya. Adapun parameter kinetika (A dan E) yang diperoleh dari simulasi model disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Simulasi Parameter Kinetika

Parameter	Model I	Model II	Model III
A (s <sup>-1</sup> )	2,7547	3,6789	0,0347
E (kJ/mol)	11,3037	8,1235	27,9517
Ralat (%)	39,5791	42,5267	15,5019

Data Tabel 2 menunjukkan bahwa masingmasing model kinetika yang diajukan memberikan nilai A dan E yang jauh berbeda. Namun dari data tersebut diketahui bahwa semakin kecil nilai faktor pre-eksponensial (A) maka energi aktivasi (E) akan semakin besar. Faktor pre-eksponensial merupakan besarnya tumbukan yang terjadi, sehingga jika nilainya kecil maka butuh energi aktivasi yang besar agar suatu reaksi dapat terjadi, yang mana dalam penelitian ini adalah reaksi dekomposisi.

Hasil simulasi parameter kinetika kemudian digunakan untuk memvalidasi nilai parameter tersebut terhadap data percobaan. Validasi dilakukan dengan menghitung kembali massa sekam padi yang berkurang sesuai peningkatan temperatur menggunakan data kinetika yang telah diperoleh (model) dan membandingkannya dengan massa sekam padi hasil percobaan laboratorium (data). Massa sekam hasil simulasi yang dibandingkan dengan massa sekam hasil percobaan ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Perbandingan Massa Sekam Model dengan Data Percobaan

Dari Gambar 6 dapat diketahui bahwa model III menunjukkan trend yang lebih mendekati data laboratorium dibandingkan model I dan model II. Dengan demikian dapat diasumsikan bahwa reaksi pirolisis merupakan mekanisme reaksi orde satu. Selain itu diketahui bahwa pirolisis sekam padi membutuhkan energi aktivasi cukup besar, yakni di atas 20 kJ/mol, seperti hasil yang diperoleh beberapa peneliti lainnya (Hu et.al, 2007; Wang et.al, 2012). Berdasarkan Model III, konstanta laju reaksi pirolisis dapat dirumuskan:

$$k = 0,0347 \exp\left(\frac{-27,9517}{RT}\right)$$

Justifikasi kesesuaian model dengan data dilakukan menggunakan metode ralat relatif rerata yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 2. Dengan ralat (*error*) sebesar 15,5019%, dapat dikatakan bahwa Model III telah mewakili proses pirolisis sekam padi untuk keadaan proses dan alat yang digunakan dalam percobaan.

### **KESIMPULAN**

Dekomposisi sekam padi terjadi pada suhu 280-360°C dengan massa yang hilang pada sampel sekitar 45%. Reaksi pirolisis sekam padi merupakan mekanisme reaksi orde 1 dengan nilai faktor preeksponensial 0,0347 s<sup>-1</sup> dan energi aktivasi 27,9517 kJ/mol.

## DAFTAR PUSTAKA

- AGARWAL, A.K & AGARWAL, G.D., 1999, Recent Technologies for The Conversion of Biomass into Energy, Fuels, and Usefull Chemicals, *TERI Information Monitor on Environmental Science*, 4(1), 1-12.
- BRIDGWATER, A.V., 1999, Principles and Practices of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids", J. Anal. Appl. Pyrolysis., 51, 3-22.
- BRYDEN, K.M., RAGLAND, K.W., & RUTLAND,C.J., 2002, Modelling Thermally Thick Pyrolysis of Wood, *Biomass and Bioenergy*, 22, 41-53.
- DEMIRBAS A, 2000, Biomass resources for energy and chemical industry. *Energy Educat Sci Technol*, 5, 21–45.
- FISHER, T., HAJALIGOL, M., WAYMACK, B., & KELLOG, D., 2002, Pyrolysis Behaviour and Kinetics of Biomass Derived Materials, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 62, 331-349.
- MESZAROS E, VARHEGYI G, & JAKAB E, 2004, Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy Fuels*,18, 497–507.
- MOHAN D, PITTMAN CU, PHILIP H, & STEELE PH., 2006, Pyrolysis of wood/ biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuels*, 20(8), 48–89.
- ORFAO JJM, & MARTINS FG, 2002, Kinetic analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming – a method based on calculations of the temperature integral by interpolation, *Thermochim Acta*, 390, 195–211.
- VARHEGYI G, ANTAL MJ, JAKAB E, & SZABO P., 1997, Kinetic modeling of biomass pyrolysis, J.Anal Appl Pyrol, 42, 73–87.
- VARHEGYI G, SZABO P, & ANTAL MJ, 2002, Kinetics of charcoal devolatilization, *Energy Fuels*, 16(7), 24–31.
- YANG H, YAN R, CHEN H, ZHENG C, LEE DH, & LIANG DT., 2006, In-Depth inverstigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose,

cellulose and lignin, *Energy Fuels*, 20(3), 88–93.

- ORFAO JJM, ANTUNES FJA, & FIGUEIREDO JL., 1999, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-Three independent reactions model, *Fuel*, 78(3), 49–58.
- SUYITNO, 2009, Perumusan Laju Reaksi dan Sifat-Sifat Pirolisis Lambat Sekam Padi Menggunakan Metode analisis Termogravimetri, Jurnal Teknik Mesin, 11(1), 12-18.
- A. MARCILLA, & M. BELTRAIN, 1995, Kinetic Study of The Thermal Decomposition of Polystyrene and Polyethylene-Vinyl Acetate Graft Copolymers by Thermogravimetric Analysis, *Polym. Degrad. Stab.*, 50(1), 117-124.
- B. J. HOLLAND & J. N. HAY, 2002, The Value and Limitations of Non-Isothermal Kinetics in The Study of Polymer Degradation, *Thermochim. Acta*, 388 (1-2), 253-273.
- R. A. RUSECKAITE & A. JIMENEZ, 2003, Thermal Degradation of Mixtures of Polycaprolactone With Cellulose Derivatives, *Polym. Degrad. Stab.*, 81 (2) 353-358.
- HU S, JESS A & XU M., 2007, Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models, *Fuel*, 86, 2778– 2788.
- WANG X, CHEN H, YANG H, WANG J, & XIN F., 2012, The influence of alkali and alkaline earth metal compounds on pyrolysis of peanut shell, Asia-Pac. J. Chem. Eng., 7, 463–468.