



Pengaruh *Fly Ash* sebagai Katalis pada Proses Pirolisis Pelet Sekam Padi terhadap Karakteristik Termal dan Produksi *Synthetic Gas* (*Syngas*)

(The Effect of Fly Ash as a Catalyst on Pyrolysis Process of Rice Husk Pellets on Thermal Characteristics and Synthetic Gas (Syngas) Production)

Joko Waluyo*, Rizky Ridlo Ichlasul Amal, Abdul Aziz Yudistira, Handhianto Mustofa, Muhammad Luthfi Maulana

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
 Jalan Ir. Sutami 36 A, Kentingan, Surakarta, 57126, Indonesia

*Corresponding author: jokowaluyo@staff.uns.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.18.2.55193.148-157

Received 19 September 2021, Accepted 16 March 2022, Published 30 September 2022

Kata kunci:

fly ash;
 katalitik pirolisis;
 sekam padi;
syngas;
 TGA.

ABSTRAK. Ketersediaan bahan bakar sebagai energi semakin menurun, sehingga dibutuhkan suatu energi alternatif dalam upaya menunjang ketersediaan energi, salah satunya melalui pemanfaatan proses pirolisis biomassa. Proses katalitik pirolisis biomassa menjadi pilihan baru karena dapat menurunkan input energi, konsumsi waktu serta meningkatkan kualitas produksi *syngas* dibandingkan dengan non-katalitik. Tujuan penelitian ini adalah menentukan analisa karakteristik termal dan analisis *yield syngas* dalam penambahan *fly ash* sebagai katalis dalam proses pirolisis sekam padi. Penggunaan *fly ash* sebagai katalis menjadi salah satu alternatif dalam pemakaian katalis murah. Sampel biomassa sekam padi dihaluskan terlebih dahulu lalu dilakukan penyaringan hingga ukuran -140+200 mesh (0,074 – 0,105 mm). *Fly ash* yang merupakan limbah hasil pembakaran batubara diperoleh dari industri pembangkit listrik juga disaring dengan ukuran yang sama. Kemudian *fly ash* dan sekam padi dicampurkan untuk dibentuk pelet dengan variasi sampel penambahan *fly ash* 5% (FARH5), 10% (FARH10), 20% (FARH20) dari massa sekam padi. Pelet yang dihasilkan berukuran diameter 5 mm dan panjang 13 – 15 mm. Proses pirolisis dilakukan dalam laju pemanasan 10 °Cmin⁻¹ hingga mencapai suhu 600 °C menggunakan alat makro-TGA dengan gas nitrogen sebagai gas pembawa. Hasil *syngas* dari proses pirolisis ditampung dalam *gas bag* untuk dianalisis menggunakan GC. Pengolahan data hasil pirolisis dilakukan untuk mengetahui karakteristik termal melalui metode DTG (*Differential Thermogravimetric*). Hasil dari penelitian ini diperoleh bahwa penambahan katalis *fly ash* optimal pada variabel FARH20 dapat meningkatkan laju konversi maksimum 0,00893 K⁻¹ pada suhu operasi reaksi yang lebih rendah 567,11 K dan peningkatan *yield syngas* pada variabel FARH10 sebesar 47,04%.

Keywords:

fly ash;
 catalytic pyrolysis;
 rice husk;
syngas;
 TGA.

ABSTRACT. Utilization of the biomass pyrolysis process is one of the efforts to support alternative energy development to overcome the current declining availability of fuel. The catalytic pyrolysis of biomass is a new strategy to reduce energy input and time consumption, and improve *syngas* quality compared to non-catalytic. The purpose of this study was to examine the effect of fly ash as a catalyst in the process of rice husk pyrolysis as a low-cost catalyst for thermal properties and *syngas* yield. The rice husk biomass sample was milled and sieved to -140+200 mesh (0,074 – 0,105 mm). Fly ash, a byproduct of coal combustion obtained from the power generation industry, was sieved to the same size as well. The fly ash and rice husks were then combined to form pellets, with variations of 5% (FARH5), 10% (FARH10), and 20% (FARH20) fly ash provided to the mass of rice husks. The formed pellets have a diameter of 5 mm and a length of 1315 mm. Using a macro-TGA device and nitrogen gas as the carrier gas, the pyrolysis process was carried out at a heating rate of 10 °Cmin⁻¹ to a temperature of 600 °C. The *syngas* was placed in a gas bag for further examination using gas chromatography (GC). Pyrolysis data was processed to determine thermal properties using the DTG (*Differential Thermogravimetric*) method. The addition of an optimal fly ash catalyst in the FARH20 increased the maximum conversion rate to 0.00893 K⁻¹ at a lower reaction operating temperature of 567.11 K and increased the *syngas* yield by 47.04% on the FARH10.

PENDAHULUAN

Implementasi Energi Baru Terbarukan (EBT) di Indonesia tahun 2015 baru mencapai 1,9% dari total potensi EBT yang dimiliki (Yudiartono *et al.*, 2018). Hal ini menyebabkan ketahanan energi terganggu apabila penggunaan energi hanya berfokus pada bahan bakar fosil hingga berkelanjutan. Pemanfaatan energi melalui biomassa dapat menjadi salah satu cara dalam mendukung EBT. Sebagai negara agraris, Indonesia memproduksi

Cite this as: Waluyo, J., Amal, R. R. I., Yudistira, A. A., Mustofa, H., & Maulana, M. L., 2022. Pengaruh *Fly Ash* sebagai Katalis pada Proses Pirolisis Pelet Sekam Padi terhadap Karakteristik Termal dan Produksi *Synthetic Gas* (*Syngas*). *ALCHEMY* Jurnal Penelitian Kimia, 18(2): 148-157. <https://dx.doi.org/10.20961/alchemy.18.2.55193.148-157>.

padi mencapai 16,34 juta ton gabah kering giling (GKG) pada tahun 2020 (Badan Pusat Statistik, 2021). Dalam 1 GKG akan menghasilkan 16% – 28% sekam, 6% – 11% dedak, 2% – 4% bekatul, dan 60% beras (Astawan *et al.*, 2010). Pemanfaatan sekam padi berkisar 20% – 30% masih terbatas sebagai media tanam dan bahan bakar yang cenderung tidak terkendali. Oleh karena itu, perlu pemanfaatan lainnya agar lebih optimal salah satunya sebagai bahan bakar. Sekam padi mengandung senyawa organik dalam jumlah tinggi (hemiselulosa, lignin, dan selulosa), potensi energi tinggi dan nilai kalor tinggi yang sangat potensial untuk pembangkit energi terbarukan (Quispe *et al.*, 2017). Menurut Houston (1972), karakteristik sekam padi memiliki struktur kasar, bergizi rendah, dan kerapatan rendah. Adapun komposisi kimia sekam padi yaitu air 9%, protein 3,5%, lemak 0,5%, selulosa 30% – 42%, pentosan 14% – 18% dan abu 14% – 18% (Tutsek, 1977). Densitas energi per satuan volume sekam padi yang rendah dapat diatasi dengan pembuatan dalam bentuk pelet. Menurut Yoon *et al.* (2012), kandungan gas H₂ dan CO dan nilai kalor dalam *syngas* gasifikasi pelet sekam padi lebih tinggi daripada gasifikasi sekam padi. Hal ini terjadi karena pelet sekam padi menghasilkan peningkatan densitas energi per satuan volume, keseragaman, dan bentuk bahan bakar yang ditentukan.

Fly ash merupakan residu limbah sisa pembakaran batubara pada pembangkit listrik tenaga uap. Produksi *fly ash* menyebabkan polusi lingkungan berupa pencemaran udara dan air tanah. Komposisi kimia *fly ash* menurut (Said *et al.*, 2019) terdiri dari SiO₂ 42% – 45%, FeO 25% – 27%, CaO 11,5% – 13%, Al₂O₃ 9% – 10%, MgO 6% – 7% (%berat). Kandungan SiO₂ dan Al₂O₃ yang tinggi diamati pada spektrum XRF zeolit alam, menunjukkan bahwa zeolit alam mengandung zat aktif asam tinggi yang dapat meningkatkan reaksi dehidrogenasi dan *hydrocracking* dalam pirolisis sekam padi (Loy *et al.*, 2018). Penelitian yang dilakukan oleh Mochizuki *et al.* (2013) dengan meningkatnya ukuran pori katalis SiO₂, dapat mereduksi senyawa teroksidasi dari bio-oil. Kandungan SiO₂ dalam *fly ash* dapat meningkatkan luas permukaan reaksi, sehingga proses reaksi berlangsung lebih cepat. Oleh sebab itu, upaya menjadikan *fly ash* menjadi katalis dengan menggantikan katalis sintesis dalam menunjang proses pirolisis dapat dilakukan.

Pirolisis adalah proses dekomposisi termokimia biomassa yang berlangsung tanpa udara pada rentang suhu 400 – 600 °C (Bridgwater, 2012). Hasil dari proses pirolisis berupa arang, bio-oil/tar, dan gas. Keunggulan dari pirolisis biomassa yaitu mengubah biomassa bernilai rendah menjadi *syngas* berkualitas tinggi yang dapat digunakan untuk menghasilkan listrik (Xue *et al.*, 2017). Teknologi pirolisis mengalami perkembangan dengan adanya penambahan katalis. Penggunaan katalis selama proses pirolisis dapat menurunkan input energi dan konsumsi waktu serta meningkatkan kualitas produksi *syngas* dibandingkan dengan pirolisis non-katalitik pirolisis (Balasundram *et al.*, 2017). Katalis yang sering digunakan umumnya terdiri dari beberapa jenis seperti zeolit (bahan mikropori), nikel (logam transisi), dan bahan mesopori. Tingginya biaya katalis pada jenis nikel dan zeolit, hal ini dapat menjadi salah satu penghambat dalam pengaplikasian proses terutama dalam praktik industri. Berdasarkan sudut pandang implementasi industri, penggunaan katalis yang tinggi tidak memungkinkan untuk dilakukan. Hal ini terjadi karena kebutuhan dan biaya katalis yang sangat besar akan berpengaruh pada pengoperasian proses yang berkelanjutan sehingga tidak ekonomis. Oleh karena itu, perlu adanya kebaruan melalui penggunaan *fly ash* yang merupakan limbah industri sebagai katalis berbiaya rendah untuk proses pirolisis dalam produksi *syngas*.

Dalam penelitian ini, pelet sekam padi akan dimodifikasi dengan penambahan *fly ash* sebagai katalis dalam pemanfaatan limbah industri. Analisa modifikasi pelet sekam padi dilakukan dengan proses pirolisis atmosferis dengan metode *Thermogravimetric Analysis* (TGA) untuk mengetahui karakteristik termal dan *Gas Chromatography* (GC) sebagai analisa produk *syngas*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *fly ash* limbah industri sebagai katalis terhadap karakteristik termal dari proses pirolisis pelet sekam padi dalam peningkatan *yield syngas*.

METODE PENELITIAN

Persiapan Bahan Baku dan Analisa Komposisi

Sekam padi yang diperoleh dari limbah penggilingan padi area Solo Raya, dihaluskan lagi menggunakan *miller*, dikeringkan, dan disaring dengan variasi ukuran -140+200 mesh (0,074 – 0,105 mm). Analisa karakterisasi sekam padi dilakukan untuk menentukan uji proksimat, ultimat, dan nilai kalor. Analisis proksimat dilakukan untuk mengetahui kadar air, *volatile matter*, kadar abu serta *fixed carbon* dihitung dengan selisih antara massa awal dengan massa akhir sampel melalui *thermogravimetric analyzer*. Analisis ultimat dilakukan dengan menggunakan *elemental analyzer* untuk mendapatkan proporsi karbon, hidrogen, nitrogen, dan belerang

dalam sekam padi, dengan juga menghitung kandungan oksigen. Nilai kalor sekam padi diukur menggunakan kalorimeter bom.

Fly ash diperoleh dari limbah sisa pembakaran batubara industri PT. Petrokimia Gresik unit utilitas sebagai pembangkit listrik tenaga uap. *Fly ash* dipanaskan dalam oven untuk menghilangkan kadar airnya selama 1–2 jam. Tahap selanjutnya *fly ash* disaring dengan variasi ukuran seperti sekam padi. Analisa kandungan kimia *fly ash* dilakukan melalui uji XRD dan SEM-EDX. XRD (*X-Ray Diffraction*) merupakan uji untuk mengetahui struktur dan jarak atom yang bekerja berdasar pantulan sinar X terhadap sampel. Dalam hal ini, uji dilakukan untuk menentukan struktur kristal atom. Adapun SEM-EDX merupakan gabungan dari 2 jenis instrumen yaitu SEM dan EDX. SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah instrumen yang berfungsi untuk mengetahui morfologi atau struktur permukaan dari suatu sampel padatan. Sementara EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) adalah instrumen yang berfungsi untuk menganalisis unsur atau karakteristik kimia dari suatu material. Berdasarkan hasil pengujian menggunakan SEM-EDX maka akan diperoleh suatu hasil morfologi atau struktur permukaan sampel.

Peletisasi dan Pirolisis dengan Makro TGA

Pembuatan pelet sekam padi dengan *fly ash* sebagai katalis dilakukan di Laboratorium Konversi Energi dan pengambilan data TGA-GC di Laboratorium *Pilot Plant*, Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret.

Bahan baku yang digunakan adalah sekam padi yang sudah digiling, dikeringkan, dan disaring dengan ukuran, -140+200 mesh (0,074 – 0,105 mm). Untuk *fly ash* disaring kembali dengan *sieve analysis* untuk memastikan sesuai dengan ukuran sekam padi. Dalam penelitian ini akan digunakan variasi pelet sekam padi atau *raw rice husk* (RRH) dan pelet campuran penambahan *fly ash*. Variasi pelet untuk campuran ditambahkan massa *fly ash* sebanyak 5% (FARH5), 10% (FARH10), 20% (FARH20) dari massa sekam padi untuk dibentuk pelet. Pembuatan pelet untuk varian tersebut masing-masing 3 – 5 buah. Pelet dibuat dengan *hydraulic press* dengan tekanan sekitar 0,5 ton. Hasilnya berupa pelet dengan dimensi diameter 5 mm, panjang 13 – 15 mm, berat 400–500 mg.

Proses pirolisis dilakukan dengan alat makro-TGA untuk melihat karakteristik degradasi termal dari sampel sedangkan GC digunakan untuk mengevaluasi konsentrasi dari produk *syngas* yang hasilnya akan ditampilkan melalui komputer. Operasi TGA dilakukan dengan mengatur laju alir gas nitrogen pada kecepatan konstan 0,1 NL/menit secara kontinu ke dalam sistem selama proses berlangsung. Sebelumnya dilakukan *purging* dahulu pada suhu 50 °C (323 K) selama 20 menit untuk menghindari oksidasi sampel yang tidak diinginkan. Operasi suhu 50 – 600 °C (323 – 873 K) pada *heating rate* 10 °C/menit dan dijaga konstan ketika mencapai suhu 600 °C selama 10 menit untuk memastikan tidak ada penurunan massa sampel. Percobaan diulang 2 kali untuk memastikan keandalan data yang dikumpulkan. Penurunan massa dan perubahan suhu selama proses dicatat dalam format termogravimetri (TG). Produk padatan setelah proses pirolisis selesai adalah arang dari sampel. Adapun gas hasil pirolisis yaitu *syngas* ditampung dalam *gas bag* untuk dilakukan pengujian dengan mengetahui komposisi kandungan *syngas* menggunakan *Gas Chromatography* (GC). GC yang digunakan adalah “Perkin Elmer 6000 series” dengan detektor TCD (*Thermal Conductivity Detector*) untuk mendeteksi seluruh komponen kecuali gas pembawa serta kolom Shincarbon ST dengan injektor *loop* dan *syringe*.

Pengolahan Data

Algoritma pengolahan hasil data berlaku untuk 1 variasi sampel:

1. Menghilangkan ‘error’ poin pada data TGA

Massa sampel dalam proses pirolisis mengalami penurunan sesuai dengan evaporasi air dan terlepasnya *volatile matter*, tetapi terkadang terdapat poin data yang melawan penurunan tersebut atau mengalami kenaikan dari poin data sebelumnya. Hal tersebut yang dinamakan ‘error’ poin data dan harus dihilangkan.

2. Menghilangkan tahap dehidrasi

Tahap dehidrasi adalah tahap pertama yang terjadi pada proses pirolisis berupa penghilangan kandungan air pada sampel. Pada grafik hasil data TGA asli tahap dehidrasi terindikasi dengan konstan trend (*mass loss plateau*). Konstan trend harus dihindari dari perhitungan agar mencegah dari deviasi yang lebar, maka tahap dehidrasi (1st *mass loss plateau*) harus dihilangkan.

3. Menghitung derajat konversi (α)

$$\alpha = \frac{m_o - m(T)}{m_o - m_f} \quad (1)$$

α adalah derajat konversi. Pada [Persamaan \(1\)](#) m_o adalah massa pada suhu awal T_o , $m(T)$ adalah massa pada suhu T dan m_f adalah massa pada suhu final/akhir ([Balasundram *et al.*, 2017](#)).

4. Diferensiasi $\alpha - T$

Menurut [Hatakayema and Quinn \(1999\)](#), DTG (*Differential Thermogravimetric*) adalah turunan atau diferensiasi dari hasil TGA. DTG digunakan untuk mengatasi reaksi yang tumpang tindih sehingga resolusi *rate mass loss* terhadap waktu atau suhu terlihat lebih jelas. Dalam DTG, perubahan massa terhadap suhu (dm/dT) diplotkan terhadap suhu atau waktu. Puncak dalam grafik DTG terjadi pada laju perubahan massa maksimal (*maximum rate of mass loss*). Area dibawah kurva DTG sebanding dengan perubahan massa. Sementara, garis kurva DTG terbentuk dari kumpulan titik nilai laju perubahan massa pada suhu tersebut dalam rentang suhu proses pirolisis tersebut. Friedman *iso-conversional kinetic methods* adalah metode perhitungan yang menggunakan model diferensiasi. Terdapat 3 tahap diferensiasi seperti terjadi pada [Persamaan \(2\), \(3\), dan \(4\)](#).

a. Poin data awal

$$\frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{T_{i+1} - T_i} \quad (2)$$

b. Poin data tengah

$$0,5 \frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} + 0,5 \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{T_{i+1} - T_i} \quad (3)$$

c. Poin data akhir

$$\frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \quad (4)$$

5. *Smoothing* grafik $da/dT - T$

Hasil dari kurva konversi diferensial memiliki banyak fluktuasi. Fluktuasi tersebut harus dihaluskan atau *smoothing session* agar hasil analisa akurat. Dalam proses *smoothing* dilakukan dengan metode spline melalui *software* Matlab dengan *sp* atau derajat dimana *sp* tersebut adalah nilai optimal untuk parameter *smoothing session*. Regresi *spline* adalah suatu pendekatan ke arah plot data dengan tetap memperhitungkan kemulusan kurva. Hal ini dapat memungkinkan model regresi spline menyesuaikan diri secara efektif terhadap karakteristik *raw data*. Selanjutnya, perhitungan analisa dilanjutkan dengan grafik yang sudah *smooth*.

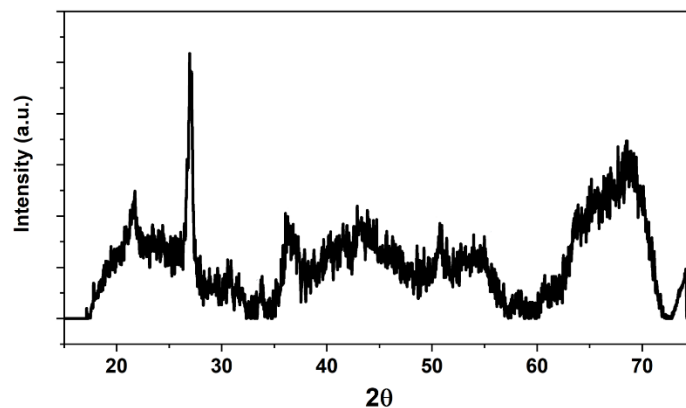
HASIL DAN PEMBAHASAN**Analisa Bahan Baku**

Berdasarkan hasil analisa proksimat dan ultimat yang ditampilkan pada [Tabel 1](#) menunjukkan bahwa sekam padi memiliki *volatile matter* yang lebih tinggi dibandingkan dengan parameter lainnya. Hal ini berkaitan dengan rendahnya jumlah arang yang dihasilkan saat proses pirolisis maupun gasifikasi. Sedangkan pada analisa ultimat menampilkan nilai C, H, O, N, dan S yang merupakan unsur-unsur gas pirolitik sebagai bahan bakar. Kandungan S dan N yang relatif rendah pada sekam padi menunjukkan rendahnya emisi gas rumah kaca (NO_x dan SO_x) yang akan dihasilkan selama proses pirolisis. Nilai kalor sekam padi 14,12 MJ/kg cukup untuk menghasilkan panas yang dibutuhkan untuk aplikasi industri dan pengembangan sektor *biofuel*.

Tabel 1. Analisa proksimat, ultimat, nilai kalor sekam padi.

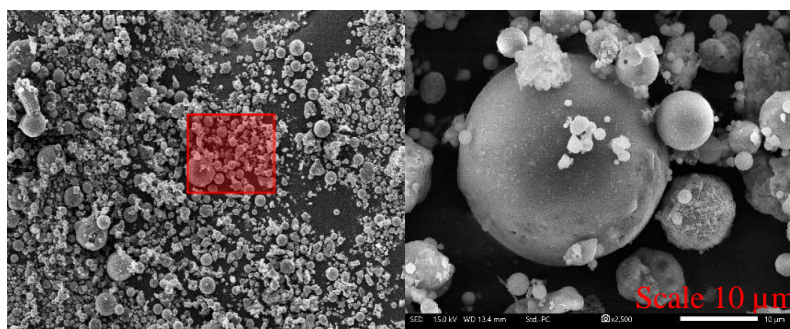
Karakteristik	
Analisa proksimat (% massa)	
Fixed carbon	13,34%
<i>Volatile matter</i>	60,14%
Kadar air	9,28%
Abu	17,24%
Analisa ultimat (% massa)	
C	35,64%
H	5,61%
O	40,79%
N	0,65%
S	0,069%
Nilai kalor <i>High Heating Value</i> (HHV) (MJ/kg)	14,12

Berdasarkan hasil analisa XRD yang ditampilkan pada [Gambar 1](#) menunjukkan bahwa sampel *fly ash* terlihat beberapa puncak difraksi, dan didominasi puncak yang lebar. Struktur amorf *fly ash* berada pada 2θ nilai $21,55^\circ$, $26,75^\circ$, $31,2^\circ$, $35,22^\circ$, $52,31^\circ$ yang diidentifikasi sebagai orde *albite* (Al_2O_3), kuarsa (SiO_2), kalsit (CaO), magnetit (Fe_3O_4), dan *Mullite syn* ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).



Gambar 1. Hasil analisa XRD karakterisasi *fly ash*.

Hasil analisis XRD tersebut diperkuat oleh uji analisis SEM-EDX yang ditunjukkan dalam [Gambar 2](#).



Gambar 2. Analisa SEM-EDX *fly ash*.

Berdasarkan hasil analisa EDX pada [Tabel 2](#) diperoleh elemen atom tertinggi pada O, Si, C, Fe, dan Al. Kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 yang bersifat zat aktif asam pada analisa spektrum dihasilkan nilai yang tinggi, hal ini dapat meningkatkan reaksi dehidrogenasi dan *hydrocracking* dalam pirolisis sekam padi, sedangkan kandungan CaO dapat menyerap kandungan CO_2 dan berkontribusi pada eliminasi tar ([Xue *et al.*, 2017](#)).

Tabel 2. Analisa EDX komposisi kimia *fly ash*.

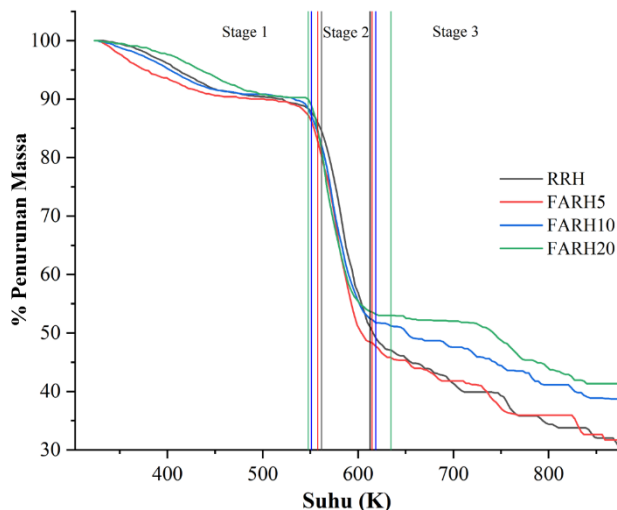
Elemen	% Massa
C	14,16
O	47,84
Mg	0,95
Al	8,45
Si	14,97
K	1,12
Ca	3,38
Fe	9,13

Analisa TGA (*Thermogravimetric Analysis*)

Kandungan biomassa secara umum terdiri dari biopolimer (selulosa, hemiselulosa, dan lignin), sisanya disebut ekstrak seperti (resin, lemak, tanin, pati, gula, protein, dan mineral). Sekam padi mengandung selulosa, hemiselulosa, lignin serta sedikit kandungan ekstrak. Persentase kandungan kimia dalam sekam padi adalah selulosa (32% – 39%), hemiselulosa (19% – 22%), lignin (13% – 24%), dan kandungan kimia lainnya (25% –

6%) (Abaide *et al.*, 2019). Kandungan biopolimer tersebut merupakan senyawa aktif yang akan terdekomposisi secara termal yaitu hemiselulosa akan terdekomposisi pada 150 – 350 °C (423 – 623 K), selulosa pada 275 – 350 °C (548 – 623 K), dan lignin pada 250 – 500 °C (523 – 773 K) (Basu, 2018).

Hasil eksperimen makro-TGA yang dilakukan terhadap variabel penambahan *fly ash* dalam beberapa variasi dapat dilihat pada Gambar 3. Pada gambar tersebut diperoleh data TGA dengan pembagian 3 *stage* utama yaitu, *dehydration stage*, *active pyrolysis stage*, dan *passive pyrolysis stage*.



Gambar 3. Perbandingan grafik TGA pada variasi sampel.

Stage 1 (dehydration stage) variabel RRH terjadi pada suhu 323,15 – 561,95 K, variabel FARH5 terjadi pada suhu 323,15 – 557,89 K, variabel FARH10 terjadi pada suhu 323,15 – 551,20 K, dan variabel FARH20 terjadi pada suhu 303,15 – 547,85 K. Pada *stage* ini terjadi konstan massa yang dilanjutkan dengan degradasi massa yang tidak signifikan, diketahui bahwa hal tersebut adalah jumlah air, *low weight compound* cukup sedikit, dan hemiselulosa yang sedikit terdegradasi.

Stage 2 (active pyrolysis stage) variabel RRH terjadi pada suhu 561,95 – 612,90 K, variabel FARH5 terjadi pada suhu 557,89 – 614,95 K, variabel FARH10 terjadi pada suhu 551,20 – 618,65 K, dan variabel FARH20 terjadi pada suhu 547,85 – 634,52 K. Pada *stage* ini berlangsung degradasi massa yang sangat cepat, sehingga disimpulkan bahwa komponen tersebut merupakan hemiselulosa, selulosa, dan lignin yang terkandung banyak.

Tabel 3. Hasil T_o , T_f , % Pengurangan massa (*wt%*), % abu, dan % *volatile matter*.

Analisa		RRH		FARH5		FARH10		FARH20	
Fase	State	T(K)	wt%	T(K)	wt%	T(K)	wt%	T(K)	wt%
Stage 1	Initiate	323,15	15,49	323,15	17,30	323,15	12,87	323,15	10,01
	Final	561,95		557,89		551,20		547,85	
Stage 2	Initiate	561,95	33,49	557,89	34,40	551,20	35,37	547,85	36,97
	Final	612,90		614,95		618,65		634,52	
Stage 3	Initiate	612,90	20,91	614,95	16,58	618,65	13,15	634,52	11,69
	Final	873,15		873,15		873,15		873,15	
% abu		30,11		31,72		38,61		41,33	
% <i>volatile matter</i>		69,89		68,28		61,39		58,67	

- * RRH = Pelet sekam padi
- * FARH5 = Pelet sekam padi + 5% *fly ash*
- * FARH10 = Pelet sekam padi + 10% *fly ash*
- * FARH20 = Pelet sekam padi + 20% *fly ash*

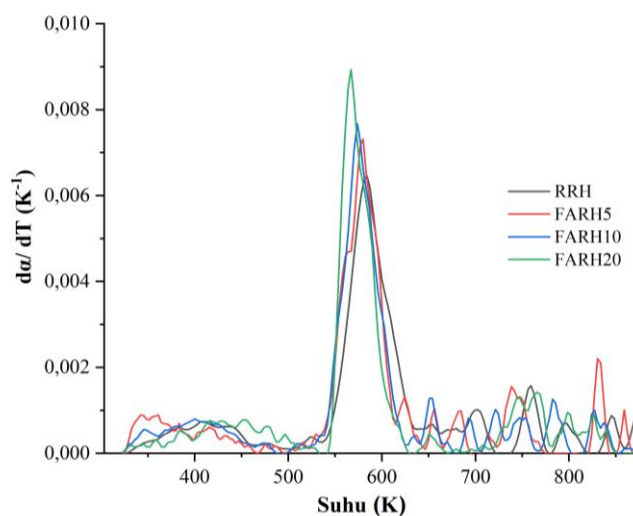
Stage 3 (passive pyrolysis stage) variabel RRH terjadi pada suhu 572,60 – 873,15 K, variabel FARH5 terjadi pada suhu 567,54 – 873,15 K, variabel FARH10 terjadi pada suhu 553,05 – 873,15 K, dan variabel FARH20 terjadi pada suhu 549,30 – 873,15 K. Pada *stage* ini, sisa lignin dan *high weight compound* tidak

mengalami degradasi yang cepat sehingga dapat disimpulkan jumlah lignin dan *high weight compound* yang tersisa hanya sedikit. Sisa sampel padat berupa *char/arang* dengan massa yang konstan.

Penambahan *fly ash* 5%, 10%, 20% dibandingkan dengan pelet sekam padi saja. Namun, % *volatile matter* paling besar cenderung pada sampel RRH. Hal tersebut dapat terjadi dikarenakan kandungan dari pelet sekam padi memiliki kandungan karbohidrat seperti hemiselulosa, selulosa dan lignin terdegradasi lebih mudah tanpa adanya penghambat dari *fly ash* sehingga banyak komponen volatil yang mudah terbakar. Namun, dengan penambahan *fly ash* sebagai katalis dapat mempercepat terjadinya proses pirolisis dimana variabel sampel FARH20 yang paling cepat dengan nilai suhu mulai pirolisis 547,85 K.

Analisa DTG (*Differential Thermogravimetric*)

Pada Gambar 4 terlihat hasil diferensial grafik DTG (da/dT) vs Suhu variabel penambahan *fly ash* dalam beberapa variasi modifikasi pelet yang sudah dilakukan *smoothing*.



Gambar 4. Perbandingan grafik DTG pada variasi sampel.

Pada grafik tersebut terdapat satu kurva besar masing-masing pada variasi sampel penambahan *fly ash* yaitu kurva *maximum rate conversion* pada suhu tertentu. Nilai DTG dalam grafik ini adalah da/dT , dimana nilai tersebut adalah laju konversi variabel terhadap suhu. Kurva inilah yang menjadi suatu patokan nilai *maximum rate conversion*. Dalam hal ini nilai *maximum rate conversion* yang terdapat di puncak dan ditunjukkan dengan suhu saat pirolisis. Kurva DTG dari pengolahan ini masih terdapat banyak fluktuasi nilai maka harus dihaluskan dengan metode *smoothing* jenis spline yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil data DTG *smoothed* spline.

Variabel	Maximum Rate of Conversion	
	T (K)	da/dT (K ⁻¹)
RRH	584,24	0,00646
FARH5	576,91	0,00714
FARH10	573,69	0,00768
FARH20	567,11	0,00893

Variabel FARH20 memiliki nilai *maximum rate conversion* yang paling besar 0,00893 K⁻¹ pada suhu 567,11 K diikuti FARH10 0,00768 K⁻¹ pada suhu 573,69 K, FARH5 0,00714 K⁻¹ pada suhu 576,91 K, dan RRH 0,00646 K⁻¹ pada suhu 584,24 K. Berdasarkan uraian di atas dapat disimpulkan bahwa penambahan *fly ash* pada pelet sekam padi menghasilkan *maximum rate conversion* yang semakin besar dan suhu yang ditunjukkan ketika sampel mengalami pirolisis semakin cepat atau semakin rendah.

Analisa Syngas

Produk *syngas* dari pirolisis biomassa dimanfaatkan sebagai bahan bakar untuk menggantikan bahan bakar fosil. Berdasarkan Tabel 5 terlihat bahwa rasio H₂/CO seiring penambahan massa katalis, nilai rasio semakin

besar. Hal ini menunjukkan proses katalitik pirolisis memiliki keunggulan lebih dibandingkan non-katalitik pirolisis. Nilai kalor yang menjadi parameter yang penting dalam penentuan pemilihan bahan bakar dapat dihitung melalui HHV (*High Heating Value*) dan LHV (*Low Heating Value*). HHV merupakan nilai pembakaran dengan memperhitungkan panas penguapan air, sedangkan pada LHV panas penguapan uap air tidak dihitung. Hal ini yang menjadikan nilai LHV lebih rendah daripada HHV (Basu, 2018). Nilai tersebut dapat dihitung menggunakan Persamaan (5) dan (6).

$$\text{LHV} = (30\text{CO} + 25,7 \text{H}_2 + 85,4 \text{CH}_4) \times 0,0042 \quad (5)$$

$$\text{HHV} = (30,52 \text{H}_2 + 30,18 \text{CO} + 95 \text{CH}_4) \times 0,0042 \quad (6)$$

dengan H₂, CO, CH₄ merupakan konsentrasi % volume gas produk pirolisis (Shahbaz *et al.*, 2017).

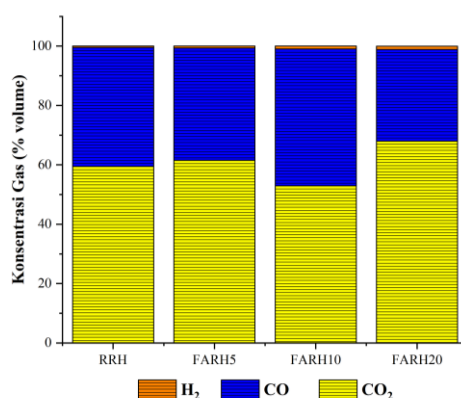
Tabel 5. Karakteristik *syngas* hasil proses pirolisis.

	RRH	FARH5	FARH10	FARH20
<i>Syngas</i> H ₂ + CO (% v)	40,55	42,24	47,04	40,44
LHV (MJ/m ³)*	5,102	5,310	5,909	5,069
HHV (MJ/m ³)*	5,141	5,356	5,964	5,128
H ₂ /CO rasio	0,011	0,017	0,021	0,037

*Komponen CH₄ tidak terhitung.

Syngas hasil pirolisis terdiri dari CO₂, CO, CH₄, dan H₂ memiliki kandungan yang sama dengan hasil *syngas* gasifikasi. Namun, proses pembentukannya berbeda dimana pada proses pirolisis dilakukan tanpa adanya oksigen, sehingga tidak terjadi oksidasi dan reduksi. Pembentukan gas CO₂ dan CO disebabkan oleh pirolisis primer pada *active pyrolysis stage* ditandai dengan hemiselulosa dan selulosa mulai terdegradasi, sedangkan gas CO terbentuk karena degradasi lignin oleh pirolisis sekunder pada *passive pyrolysis stage*. Hemiselulosa dan selulosa mudah terdegradasi pada suhu rendah (150–350 °C) dan CO₂ yang dihasilkan akan berhenti jika kandungan hemiselulosa dan selulosa habis. Sedangkan lignin terdegradasi pada suhu yang lebih tinggi sehingga komponen gas CH₄ dan H₂ akan dihasilkan (Waluyo, 2018).

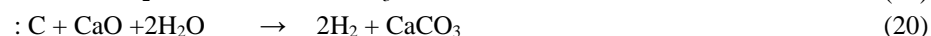
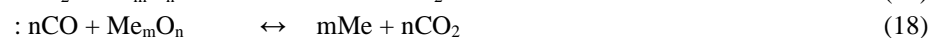
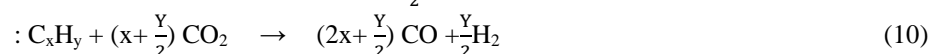
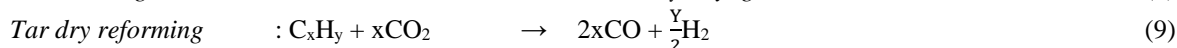
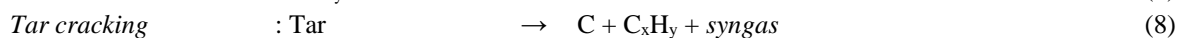
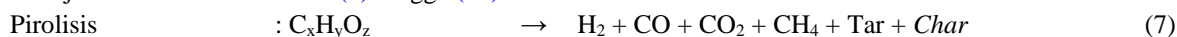
Berdasarkan perhitungan dari data konsentrasi *syngas* yang diperoleh, nilai HHV produk gas reaksi katalitik pirolisis lebih tinggi dari nilai rata-rata HHV bahan bakar gas yang dihasilkan oleh pirolisis biomassa non-katalitik (Bridgwater, 1996). Hal ini menunjukkan bahwa katalitik pirolisis dalam penelitian ini lebih menarik untuk produksi *clean energy*. Peningkatan hasil *syngas* setelah penambahan katalis dengan variabel FARH10 menghasilkan *syngas* 47,04%. Hal ini dapat dikaitkan dengan reaksi termokimia antara tar dan katalis pada suhu tinggi. Tar akan dipecah menjadi komponen *syngas* yaitu CO dan H₂ melalui *tar cracking* dan *tar dry reforming* seperti yang ditunjukkan pada Persamaan (8) hingga (10).



Gambar 5. Komposisi *yield syngas* pada variasi sampel.

Berdasarkan analisa komposisi *syngas*, dengan seiring penambahan katalis maka *yield* hidrogen yang diperoleh semakin besar. Pada variabel FARH20 dihasilkan hidrogen 1,43% dibandingkan dengan variabel RRH hanya menghasilkan *yield* hidrogen 0,45%. Tidak hanya pada komponen hidrogen, terdapat juga perubahan konsentrasi pada komponen CO dan CO₂. Penambahan *fly ash* pada tiap variabel menghasilkan konsentrasi komponen CO dan CO₂ cenderung menurun. Variasi FARH20 menghasilkan kinerja katalis yang baik dengan

menurunkan komponen CO dan CO₂ menjadi 39,01% dan 59,56% dibandingkan dengan variabel RRH yang tanpa katalis 40,10% dan 59,45%. Peningkatan hasil gas dapat dikaitkan dengan reaksi termokimia antara tar dan katalis pada suhu tinggi. Tar akan dipecah menjadi komponen *syngas* CO dan H₂. Reaksi yang terjadi ditunjukkan dalam [Persamaan \(7\)](#) hingga [\(20\)](#).



Komponen CO yang dihasilkan dari komponen volatil sekam padi dapat bereaksi dengan air pada permukaan aktif katalis untuk membentuk produksi CO₂ dan H₂. Berdasarkan [Gambar 5](#) bahwa ada peningkatan tajam dalam konsentrasi H₂ disertai dengan penurunan tajam dalam konsentrasi CO. Selain itu, tingginya kandungan SiO₂ amorf dalam katalis *fly ash* memainkan dua peran penting selama pirolisis biomassa yaitu sebagai reduktor untuk mereduksi CO₂ yang dihasilkan dan adsorptif untuk menyerap ion logam dan tar. Variabel FARH10 dapat menurunkan kandungan hingga 52,96% CO₂. Literatur sebelumnya telah melaporkan bahwa penyerap CaO ditambahkan ke dalam sistem katalis untuk meningkatkan kebasahan katalis yang mengurangi pembentukan CO₂ dan kokas selama pirolisis biomassa ([Nahil *et al.*, 2013](#)). Oleh karena itu, komponen CO₂ yang dihasilkan terutama dari hemiselulosa dan selulosa sekam padi akan diserap pada sisi aktif CaO dalam katalis *fly ash* batubara yang mendukung pembentukan kembali hidrokarbon kering.

KESIMPULAN

Karakteristik termal dari proses pirolisis non-katalitik dan katalitik pada modifikasi pelet sekam padi akan menghasilkan laju konversi reaksi pirolisis. *Fly ash* sebagai katalis menunjukkan kinerja optimal dalam meningkatkan laju konversi reaksi yang ditandai dengan degradasi massa yang besar serta menurunkan suhu operasi pirolisis. Selain itu, katalis ini terbukti dapat menjadi alternatif katalis berbiaya rendah untuk menggantikan katalis komersial seperti logam, zeolit yang dapat diterapkan untuk penunjang konversi pirolisis sekam padi menjadi *biofuel*. Hasil *syngas* yang diperoleh dari proses katalitik pirolisis adalah peningkatan *yield syngas* sehingga nilai kalor dalam *syngas* semakin tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPPM UNS atas didanainya penelitian ini melalui Hibah Penelitian Fundamental tahun 2021-2022 dengan nomor kontrak 254/UN27.22/PT.01.03/2022.

DAFTAR PUSTAKA

- Abaide, E.R., Tres, M.V., Zobot, G.L. and Mazutti, M.A., 2019. Reasons for Processing of Rice Coproducts: Reality and Expectations. *Biomass and Bioenergy* 120, 240–256. doi: 10.1016/j.biombioe.2018.11.032.
- Astawan, M. and Febrinda, A.E., 2010. Potensi Dedak dan Bekatul Beras sebagai Ingredient Pangan dan Produk Pangan Fungsional. *Jurnal Pangan* 19(1), 14–21. doi: 10.33964/jp.v19i1.104.
- Badan Pusat Statistik, 2021. *Produksi Komoditas Sekam Padi 2019-2021*. Jakarta: Badan Pusat Statistik
- Balasundram, V., Ibrahim, N., Kasmani, R.M., Hamid, M.K.A., Isha, R., Hasbullah, H. and Ali, R.R., 2017. Thermogravimetric Catalytic Pyrolysis and Kinetic Studies of Coconut Copra and Rice Husk for Possible

- Maximum Production of Pyrolysis Oil. *Journal of Cleaner Production* 167, 218–228. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.173.
- Basu, P., 2018. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. Academic Press.
- Bridgwater, A.V., 1996. Production of High Grade Fuels and Chemicals from Catalytic Pyrolysis of Biomass. *Catalysis Today* 29(1-4), 285–295. doi: 10.1016/0920-5861(95)00294-4.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- Hatakayema, T. and Quinn, F.X., 1999. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. [sl].
- Houston, D.F., 1972. Rice Hulls. *Rice chemistry and Technology*, 301–352.
- Loy, A.C.M., Yusup, S., Lam, M.K., Chin, B.L.F., Shahbaz, M., Yamamoto, A. and Acda, M.N., 2018. The Effect of Industrial Waste Coal Bottom Ash as Catalyst in Catalytic Pyrolysis of Rice Husk for Syngas Production. *Energy Conversion and Management* 165, 541–554. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.063.
- Mochizuki, T., Atong, D., Chen, S.Y., Toba, M. and Yoshimura, Y., 2013. Effect of SiO₂ Pore Size on Catalytic Fast Pyrolysis of Jatropha Residues by Using Pyrolyzer-GC/MS. *Catalysis Communications* 36, 1–4. doi: 10.1016/j.catcom.2013.02.018.
- Nahil, M.A., Wang, X., Wu, C., Yang, H., Chen, H. and Williams, P.T., 2013. Novel Bi-Functional Ni–Mg–Al–CaO Catalyst for Catalytic Gasification of Biomass for Hydrogen Production with In Situ CO₂ Adsorption. *Rsc Advances* 3(16), 5583–5590. doi: 10.1039/C3RA40576A.
- Quspe, I., Navia, R. and Kahhat, R., 2017. Energy Potential from Rice Husk Through Direct Combustion and Fast Pyrolysis: A Review. *Waste Management* 59, 200–210. doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.001.
- Said, M.S., Nurhawaisyah, S.R., Juradi, M.I., Asmiani, N. and Kusuma, G.J., 2020. Analisis Kandungan Fly Ash sebagai Alternatif Bahan Penetrat dalam Penanggulangan Air Asam Tambang. *Jurnal Geomine* 7(3), 170. doi: 10.33536/jg.v7i3.479.
- Shahbaz, M., Yusup, S., Inayat, A., Ammar, M., Patrick, D.O., Pratama, A. and Naqvi, S.R., 2017. Syngas Production from Steam Gasification of Palm Kernel Shell with Subsequent CO₂ Capture Using Cao Sorbent: an Aspen Plus Modeling. *Energy & Fuels* 31(11), 12350–12357. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02670.
- Tutsek, A. and Bartha, P., Refratechnik GmbH, 1977. *Method of Producing Low-Carbon, White Husk Ash*. U.S. Patent 4, 049, 464.
- Waluyo, J., Makertihartha, I. G. B. N., and Susanto, H., 2018. Pyrolysis with Intermediate Heating Rate of Palm Kernel Shells: Effect Temperature and Catalyst on Product Distribution. *In AIP Conference Proceedings* 1977(1), 020026). AIP Publishing LLC. doi: 10.1063/1.5042882
- Xue, Y., Johnston, P. and Bai, X., 2017. Effect of Catalyst Contact Mode and Gas Atmosphere During Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics. *Energy Conversion and Management*, 142, 441–451. doi: 10.1016/j.enconman.2017.03.071.
- Yoon, S.J., Son, Y.I., Kim, Y.K. and Lee, J.G., 2012. Gasification and Power Generation Characteristics of Rice Husk and Rice Husk Pellet Using a Downdraft Fixed-Bed Gasifier. *Renewable Energy*, 42, 163–167. doi: 10.1016/j.renene.2011.08.028.
- Yudiantono, A., Sugiyono, A., Laode M.A., and Wahid, A. 2018. *Outlook Energi Indonesia 2018*. Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT). Jakarta: Pusat Pengkajian Industri Proses dan Energi (PPIPE).