

Pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada Proses Pirolisis terhadap Hasil Gasifikasi Batubara Bituminus dengan medium Gas CO_2

Saripah Sobah

Jurusan Teknik Kimia, Sekolah Tinggi Teknologi Industri Bontang
Jl Brigjend Katamso No. 40 Bontang

sobahypk@yahoo.com

Abstrak

Pemanfaatan batubara melalui proses gasifikasi perlu dikembangkan lebih lanjut karena proses ini dapat dijadikan alternatif untuk menggantikan peranan gas alam sebagai sumber gas sintesis. Di samping itu, proses ini dapat mengurangi pencemaran lingkungan karena teknologi gasifikasi merupakan teknologi yang bersih dan dapat mengurangi jumlah gas CO_2 yang dibuang ke lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada proses pirolisis terhadap hasil gasifikasi arang batubara bituminus dengan medium gas CO_2 . Reaksi karbon dari arang batubara dengan gas CO_2 pada proses gasifikasi merupakan reaksi endotermis dan berlangsung sangat lambat pada suhu di bawah 1000°C sehingga digunakan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai katalisator. Proses gasifikasi batubara dijalankan dalam reaktor *fixed bed*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa gasifikasi arang batubara dengan penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada proses pirolisis memberikan pengaruh terhadap komposisi gas hasil yaitu berkurangnya kadar gas CO_2 dan menyebabkan berkurangnya kadar belerang pada arang hasil pirolisis dan gasifikasi. Proses ini juga dapat mengurangi kadar gas CO_2 sebesar 63,17% dan untuk gasifikasi tanpa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 dapat dikurangi kadarnya sampai 35,2%.

Kata kunci: kalsium hidroksida, gasifikasi, batubara, karbon dioksida.

Abstract

The utilization of coal through the gasification process needs to be developed further, because this process is an alternative method to substitute natural gas to produce the synthesis gas. In addition, this process can reduce environmental pollution as gasification technology is a clean technology and it can reduce the amount of CO_2 discharged to the atmosphere. This research aims to find out the influence of the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on pirolisis process against the result of gassifikasi charcoal bituminous coal with medium CO_2 . The reaction of carbon from charcoal coal with CO_2 to the process of gassifikasi a reaction endotermis and was a very slow at temperatures below 1000°C so used $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as catalyst. The process of gassifikasi coal run in the reactor 's fixed bed. The result showed that gassifikasi charcoal coal with additional $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on pirolisis process give influence against composition the result gas is reduced levels CO_2 and causing a diminution levels sulphur on coals results pirolisis and gassifikasi. This process can also reduce CO_2 levels of 63,17 % and to gassifikasi without $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 can be reduced the content until 35,2 %.

Keywords: calcium hydroxide, gassifikasi, coal, carbon dioxide.

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki potensi batubara yang cukup besar. Jumlah sumber batubara di Indonesia pada tahun 2010 tercatat 105,187 miliar ton dengan cadangan 21,131 miliar ton (Ariyono, 2011). Penggunaan batubara di Indonesia masih terbatas. Produksi batubara mencapai 275 juta ton pada tahun 2010 dan tahun 2011 diproyeksikan sekitar 327 juta ton. Jumlah batubara yang terserap pasar dalam negeri pada tahun 2010 hanya 24,36% dari total produksi nasional (Ariyono, 2011). Pemerintah Indonesia menargetkan

peningkatan penggunaan batubara dari 23% menjadi 33% sesuai dengan diversifikasi energi atau eneri *mix* yang telah dicanangkan sehingga sudah selayaknya ekspor batubara dikurangi

Gasifikasi batubara adalah proses konversi batubara yang berwujud padat menjadi campuran gas. Proses gasifikasi batubara terdiri dari beberapa tahap dan tidak ada batasan yang pasti antara tahap satu dengan tahap lainnya. Gasifikasi batubara diawali dengan proses pirolisis kemudian diikuti dengan proses gasifikasi. Reaksi gasifikasi adalah reaksi heterogen gas-padat yang mengakibatkan perubahan struktur pori.

Laju gasifikasi arang sangat lambat dibandingkan dengan laju evaporasi dan devolatilisasi atau pirolisis sehingga laju yang menentukan proses dalam gasifikasi batubara adalah laju gasifikasi arangnya (Kim dkk, 2011)

Proses pirolisis mulai terjadi pada suhu 400°C (Ismail, 1995). Pirolisis dibedakan menjadi pirolisis cepat dan pirolisis lambat. Laju pemanasan yang lambat pada saat pirolisis akan menghasilkan produk berupa arang, sebaliknya pirolisis dengan laju pemanasan cepat akan menghasilkan produk berupa senyawa-senyawa dengan berat molekul ringan atau gas-gas (Cortés dkk., 2009).

Gasifikasi batubara dapat dilakukan dengan medium udara, *steam*, H₂, CO₂, atau campuran dari medium-medium tersebut. Gasifikasi dengan medium gas CO₂ menghasilkan gas sintesis terutama gas CO yang dapat digunakan sebagai bahan baku industri petrokimia. Gasifikasi batubara dengan gas CO₂ menghasilkan produk utama berupa gas CO. Reaksi utama yang terjadi adalah reaksi Boudouard.

Reaksi Boudouard :



Reaksi Boudouard adalah reaksi yang sangat endotermis sehingga tanpa katalisator reaksi ini berlangsung sangat lambat pada suhu di bawah 1000 K (Cortés dkk., 2009). Reaksi tersebut dapat berlangsung cepat pada suhu rendah jika digunakan katalisator. Katalisator yang dapat digunakan untuk proses batubara adalah unsur-unsur dari golongan alkali dan alkali tanah dalam bentuk oksida atau karbonatnya dan golongan transisi dalam bentuk oksidanya. Kalsium hidroksida merupakan salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai katalisator reaksi gasifikasi batubara dengan gas CO₂.

Gasifikasi batubara merupakan teknologi yang bersih karena tidak menghasilkan gas SO_x dan NO_x. Keuntungan yang diperoleh dari proses gasifikasi tersebut adalah mengurangi jumlah gas CO₂ yang dibuang ke atmosfer, meningkatkan nilai ekonomis dari CO₂ dan batubara, dan menjadi alternatif untuk memenuhi

kebutuhan gas sintesis sebagai bahan baku industri petrokimia.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan penelitian yang digunakan dalam penelitian adalah batubara Bituminus yang berasal dari Bontang, Kalimantan Timur, Ca(OH)₂ *pro analysis* diperoleh dari Bratachem, gas CO₂ 99%, dan Gas Nitrogen teknis 95%. Hasil Analisis Ultimat batubara disajikan pada Tabel 1

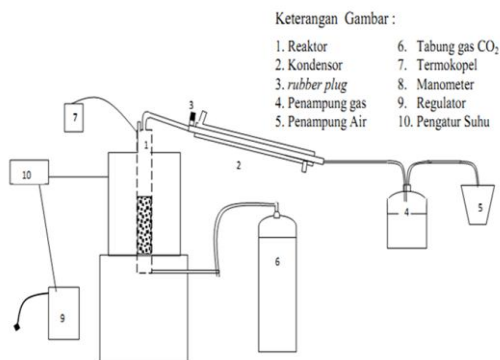
Tabel 1. Hasil Analisis Ultimat Batubara

Bahan	Abu %, <i>adb</i>	Karbon %, <i>adb</i>	Hidrogen %, <i>adb</i>	Nitrogen %, <i>adb</i>	Bele rang Total %, <i>adb</i>	Oksigen %, <i>adb</i>
Batubara bahan baku	5,76	63,63	5,52	1,50	1,06	22,53
Metode	ASTM D.5373	ASTM D.5373	ASTM D.5373	ASTM D.5373	ASTM D.4239	ASTM D.3176

Ket: *Adb* = *air dried basis* (Sobah, 2012)

Alat Penelitian

Alat gasifikasi terdiri dari reaktor *fixed bed* yang terbuat dari bahan kuarsa dengan ukuran: panjang 41,5 cm, diameter dalam 3,81 cm, diameter luar 3,97 cm, Pendingin (*condenser*) dengan ukuran panjang 34 cm, penampung gas dengan ukuran 19 L, ember penampung air dengan ukuran 10 L, tabung gas CO₂, *termocouple*, manometer, regulator, dan pengatur suhu yang dirangkai seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat Gasifikasi (Sobah, 2012)

Prosedur Penelitian

Batubara dengan ukuran 4 - 5,6 mm sebanyak 100 gram dicampur dengan 10 gram serbuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kemudian dipirolisis pada suhu 700°C selama 90 menit dengan laju pemanasan kurang lebih $20^\circ\text{C}/\text{menit}$. Proses pirolisis dilakukan untuk meningkatkan kadar karbon dan menghilangkan *volatile matter* sehingga gas yang dihasilkan selama gasifikasi dapat diasumsikan hanya berasal dari reaksi C dan CO_2 . Proses pirolisis diawali dengan pembilasan menggunakan gas nitrogen selama 30 menit. Arang batubara hasil dipirolisis seberat 10 gram digasifikasi selama 120 menit dengan laju pemanasan $20^\circ\text{C}/\text{menit}$. Proses ini dimulai dengan pembilasan menggunakan gas Nitrogen selama 20 menit. Setelah suhu yang diinginkan tercapai, gas CO_2 dialirkan dengan kecepatan 544 ml/menit. Pengambilan sampel gas dilakukan setiap menit ke 20, 40, 60, 80, 100, dan 120. Gas yang dihasilkan ditampung di dalam penampung gas dan volumenya dicatat. Volume gas yang dihasilkan dihitung dengan cara menghitung volume air yang keluar dari penampung gas.

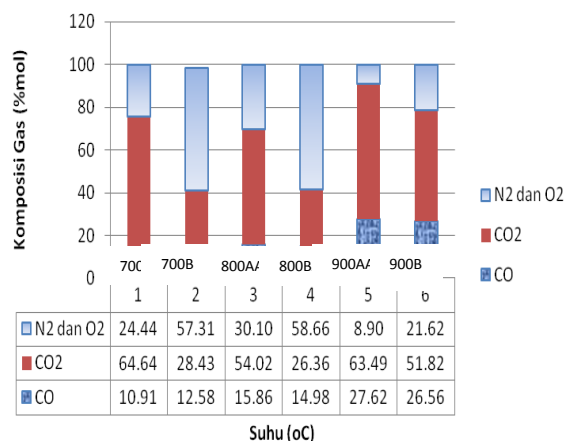
Pengambilan sampel gas keluar reaktor dilakukan untuk menganalisis kadar CO, CO_2 , H_2 , dan CH_4 dengan menggunakan alat Kromatografi Gas. Analisis terhadap arang sisa juga dilakukan untuk mengetahui berapa besar pengurangan berat batubara setelah digasifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap komposisi gas

Pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap komposisi gas disajikan pada Gambar 2. Secara keseluruhan penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada suhu 700°C - 900°C menyebabkan penurunan kadar gas CO_2 lebih banyak dibandingkan dengan tanpa penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hal ini disebabkan oleh peranan gas CO_2 yang dapat meningkatkan konversi melalui beberapa mekanisme yaitu menonaktifkan lempung asam yang mengganggu proses gasifikasi (Wang dkk., 2010), meningkatkan aktifitas mineral-mineral pada proses perengkahan (Franklin dkk.,1981), dekarbonisasi gugus fenol (Wood dan Sancier, 1980), dan

meningkatkan jumlah CO_2 *chemisorbed* (Solano dkk.,1989)



A : tanpa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, B : dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Gambar 2. Grafik Pengaruh Pengaruh Penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap Komposisi Gas (Sobah, 2012)

Penurunan kadar gas CO_2 tidak linear dengan kenaikan suhu. Kadar CO_2 yang paling rendah diperoleh pada kondisi suhu 800°C baik pada gasifikasi tanpa penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atau dengan penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Peningkatan kadar CO_2 pada suhu 900°C dapat terjadi karena ada sebagian gas CO atau karbon dari arang batubara yang bereaksi dengan oksigen membentuk gas CO_2 yang ditandai dengan berkurangnya kadar gas O_2 . Pada gasifikasi dengan penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hal ini disebabkan karena pada suhu 750°C mulai terjadi reaksi antara CaO yang berasal dari $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan CO_2 membentuk CaCO_3 sehingga menurunkan kadar CO_2 . Meningkatnya kembali kadar CO_2 pada suhu 900°C terjadi karena CaCO_3 mengalami dekomposisi menjadi CaO dan CO_2 , menurut Halikia dkk (2001), laju reaksi dekomposisi CaCO_3 berlangsung sangat cepat pada suhu 850°C sampai 870°C .

Pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap arang hasil pirolisis dan gasifikasi

Data yang diperoleh dari hasil analisis ultimat menunjukkan pengaruh penambahan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap kandungan komponen-komponen penyusun batubara seperti karbon, oksigen, sulfur dan abu yang dihasilkan dari proses pirolisis dan hasil gasifikasi sebagaimana yang disajikan pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Hasil analisis ini menunjukkan bahwa penambahan Ca(OH)_2 menyebabkan kandungan abu lebih besar dan kandungan karbon lebih rendah. Hal ini karena kalsium (Ca) yang berasal dari Ca(OH)_2 merupakan komponen yang meningkatkan kadar abu. Selain kadar abu, kadar oksigen pada hasil pirolisis yang ditambahkan Ca(OH)_2 juga lebih besar jika dibandingkan dengan tanpa penambahan Ca(OH)_2 , hal ini juga disebabkan karena penambahan Ca(OH)_2 pada proses pirolisis menyebabkan pembentukan gas CO lebih besar dibandingkan pembentukan gas CO_2 . Kandungan sulfur pada pirolisis yang ditambahkan Ca(OH)_2 lebih rendah. Hal tersebut disebabkan karena ada sebagian sulfur yang bereaksi dengan Ca.

Tabel 2. Hasil Ultimat Arang Batubara Bituminus Hasil Pirolisis

N o	Paramete r	Baha n Baku (% massa)	Tanpa Ca(OH)_2 (% massa)	Dengan Ca(OH)_2 (% massa)
1	Karbon	63,63	80,93	75,01
2	Hidrogen	5,52	1,73	1,54
3	Nitrogen	1,5	1,70	1,47
4	Sulfur	1,6	1,16	0,8
5	Oksigen	22,53	1,45	3,29
6	Abu	5,76	13,03	17,89

($T= 700^\circ\text{C}$, $t= 90$ menit, $q= 20^\circ\text{C}/\text{menit}$) (Sobah, 2012)

Tabel 3. Hasil Ultimat Arang Batubara Bituminus Hasil Gasifikasi

N o	Paramete r	Bahan Baku (% massa)	Tanpa Ca(OH)_2 (% massa)	Dengan Ca(OH)_2 (% massa)
1	Karbon	63,63	77,28	61,6
2	Hidrogen	5,52	1,38	1,54
3	Nitrogen	1,5	1,62	1,29
4	Sulfur	1,6	1,2	0,83
5	Oksigen	22,53	5,93	16,69
6	Abu	5,76	12,59	18,05

($T= 800^\circ\text{C}$, $t=120$ menit, $q= 20^\circ\text{C}/\text{menit}$) (Sobah, 2012)

Pengurangan kadar gas CO_2

Pengurangan kadar gas CO_2 pada berbagai suhu pada kondisi tanpa menggunakan Ca(OH)_2 dan menggunakan Ca(OH)_2 disajikan pada Tabel 4 dan 5

Tabel 4. Hubungan suhu dan pengurangan CO_2 (Tanpa Ca(OH)_2)

Suhu ($^\circ\text{C}$)	Input	Output		Pengurangan CO_2		CO hasil
	CO_2 (mol/menit)	CO_2 (mol/menit)	CO (mol/menit)	(gram CO_2 /gram arang batubara awal)	% mol	(gram CO /gram arang batubara awal)
700	0,0217	0,0158	0,0267	3,0756	26,89	0,8983
800	0,0217	0,0140	0,0412	4,0257	35,20	1,3851
900	0,0217	0,0172	0,0750	2,3334	20,40	2,5199

($m_{ao}=10$ gram, $d_p=3,5-5$ mesh, $Q_{\text{CO}_2}=544$ ml/L, $q= 20^\circ\text{C}/\text{menit}$) (Sobah, 2012)

Tabel 5. Hubungan suhu dan pengurangan CO_2 (dengan Ca(OH)_2)

Suhu ($^\circ\text{C}$)	Input	Output		Pengurangan CO_2		CO hasil
	CO_2 (mol/menit)	CO_2 (mol/menit)	CO (mol/menit)	(gram CO_2 /gram arang batubara awal)	% mol	(gram CO /gram arang batubara awal)
600	0,0217	0,0199	0,0007	0,8993	7,86	0,2213
700	0,0217	0,0083	0,0083	7,0443	61,59	4,3922
800	0,0217	0,0080	0,0029	7,2244	63,17	1,5232
900	0,0217	0,0147	0,0048	3,6732	32,12	2,5318
1000	0,0217	0,0182	0,0048	1,8028	15,76	2,5488

($m_{ao}=10$ gram, $d_p=3,5-5$ mesh, $Q_{\text{CO}_2}=544$ ml/L, $q= 20^\circ\text{C}/\text{menit}$) (Sobah, 2012)

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pengurangan gas CO_2 terbesar terjadi pada suhu 800°C yaitu sebesar 4,2057 gram CO_2 /gram arang batubara dengan pengurangan kadar gas CO_2 sebesar 35,2%. Pengurangan gas CO_2 pada gasifikasi dengan menambahkan Ca(OH)_2 pada rentang suhu 600°C sampai 1000°C mencapai puncaknya pada suhu gasifikasi 800°C yaitu sebesar 7,2244 g CO_2 /g batubara atau sebesar 63,17 %. Pada suhu 700°C pengurangan kadar CO_2

tidak jauh berbeda dengan suhu 800°C akan tetapi konversi CO yang dicapai paling besar.

Penerapan proses ini akan memberikan beberapa dampak positif baik bagi lingkungan hidup maupun perekonomian. Dampak bagi lingkungan hidup adalah berkurangnya jumlah gas CO₂ yang dibuang ke atmosfer sehingga akan mengurangi pemanasan global dan dampak turunannya. Pemanfaatan batubara melalui gasifikasi lebih ramah lingkungan jika dibandingkan dengan pembakaran batubara yang mengemisikan banyak debu dan gas pencemar seperti SO_x dan NO_x. Penerapan proses ini akan memberikan keuntungan lain selain lebih ramah lingkungan yaitu menciptakan lapangan pekerjaan baru sehingga dapat meningkatkan pendapatan masyarakat di sekitarnya. Selain menciptakan lapangan pekerjaan baru, perusahaan juga mendapatkan keuntungan dari *emission trading* dan telah menerapkan mekanisme pembangunan bersih (CDM). Proses ini juga akan meningkatkan nilai ekonomis batubara yang sebagian besar hanya diekspor atau digunakan sebagai bahan bakar saja.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Penambahan Ca(OH)₂ pada proses pirolisis memberikan pengaruh terhadap komposisi gas dan arang hasil gasifikasi batubara bituminus dengan medium gas CO₂.
2. Penambahan Ca(OH)₂ pada proses pirolisis menyebabkan kadar gas CO₂ dalam hasil gasifikasi lebih rendah jika dibandingkan dengan proses tanpa penambahan Ca(OH)₂.
3. Penambahan Ca(OH)₂ pada proses pirolisis menyebabkan kadar belerang pada arang hasil pirolisis maupun hasil gasifikasi lebih rendah jika dibandingkan dengan proses tanpa penambahan Ca(OH)₂.
4. Gasifikasi arang batubara bituminus yang berasal dari Kalimantan Timur dengan medium gas CO₂ menghasilkan pengurangan jumlah gas CO₂ sebesar 63,17% pada kondisi suhu 800°C dan laju gas CO₂ 544 ml/menit dengan

penambahan Ca(OH)₂ pada proses pirolisis dan sebesar 35,2% untuk gasifikasi tanpa penambahan Ca(OH)₂ dengan kondisi operasi yang sama.

5. Gasifikasi arang batubara bituminus dengan medium gas CO₂ dengan menambahkan Ca(OH)₂ pada proses pirolisis dapat mengurangi kadar gas CO₂ yang dibuang ke atmosfer dan memberikan dampak positif bagi lingkungan hidup dan perekonomian

DAFTAR PUSTAKA

1. Ariyono, B.G., 2011, *Indonesian Coal Mining Up Date*, International Symposium Clean Coal Day in Japan 2011, Japan Coal Energy Centre, Japan
2. Cortés, C. G., Tzimas, E., and Peteves, S. D., 2009, *Technologies for Coal Based Hydrogen and Electricity Co-production Power Plants with CO₂ Capture*, 10.2790/23969
3. Franklin, H.D., Peter, W.A., and Howard, J.B., 1981, *Mineral Matter Effects on The Rapid Pyrolysis Hydrolysis of Bituminous Coal*, American Society National Meeting, fuel Chemistry Division Preprints, 26 No.23, 35-42.
4. Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., & Prattis, D, 2001, *Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis*, **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection** Vol.1, No. 2, 1303-0868, 2001, pp. 89-102.
5. Ismail, S., 1995, *Batubara Indonesia: Potensi dan Harapan*, Pidato Pengukuhan Guru Besar Tetap dalm Ilmu Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya, Palembang.
6. Kim, Y. T., Seo, D. K., and Hwang, J., 2011, *Study of the Effect of Coal Type and Particle Size on Char -CO₂ Gasification via Gas Analysis*, **Energy**, ACS Publications.
7. Sobah, S., 2012, *Gasifikasi Arang Batubara Bituminus dengan Gas CO₂ menggunakan Ca(OH)₂ pada Proses Pirolisis*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
8. Solano, L.A., Alarcon, M.A., De Lecea, S.M., dan Amoros, D.C., *Calcium Deactivation in CO₂ and Steam*

Gasification Reaction, Department of Inorganic Chemistry in the Science Faculty of the University of Alicante, 136–143.

9. Wang, J., Yao, Y., Cao, J., and Jiang, M., 2010, *Enhanced catalysis of K_2CO_3 for steam gasification of coal char by using $Ca(OH)_2$ in char preparation*, ***Fuel***, 89(2), 310-317.