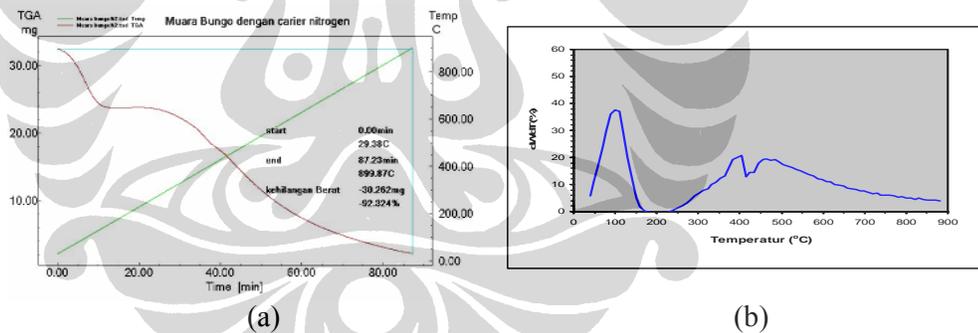


4.2 Dekomposisi Termal Batubara

Thermogravimetry Analyser (TGA), *Differential Thermal Analyser (DTA)*, dan *Differential Scanning Calorimeter (DSC)* telah banyak digunakan untuk menganalisis dekomposisi termal dari suatu bahan bakar padat, termasuk didalamnya adalah batubara. Pemilihan instrumen TGA pada penelitian kali ini dikarenakan kesederhanaan pada alat tersebut tetapi dapat lebih efektif dan efisien dalam memonitor profil pembakaran dan devolatilisasi akibat dekomposisi termal batubara secara kimiawi.

TGA merupakan instrumen yang dapat mengukur perubahan massa dari suatu contoh material yang dipanaskan dengan laju konstan (Gambar 4.2). Dari hasil TGA (Lampiran 1), hanya dapat dilihat nilai temperatur awal dan temperatur akhir dari sebuah proses dekomposisi suatu material, tetapi lain halnya bila dilakukan dengan teknik *differential* pada kurva tersebut maka temperatur maksimum (T_m) pada saat terjadinya dekomposisi akan terlihat jelas. Selain itu banyak informasi yang didapat bila dilakukan analisis dari hasil *differential* tersebut, seperti yang akan dibahas dalam penelitian ini.

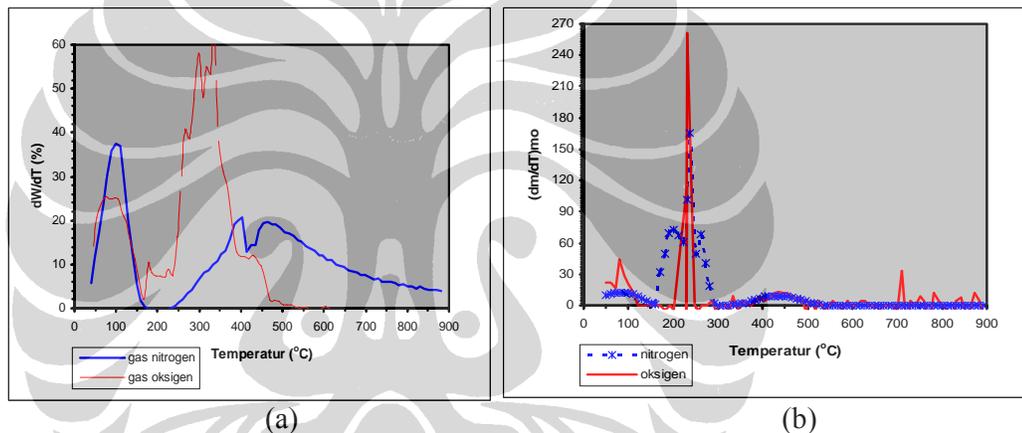


Gambar 4.2. (a) Kurva TGA, (b) Kuva DTG

Dalam penggunaan alat ini ada beberapa parameter kondisi yang harus diperhatikan, karena dapat mempengaruhi hasil kurva yang didapat. Parameter tersebut adalah jenis *gas carrier*/gas pembawa, laju aliran gas, dan laju pemanasan.

Analisis termal dapat dikategorikan menjadi dua bagian didasarkan atas pemakaian gas dalam proses pemanasannya. Pirolisis menggunakan gas inert dan karbonisasi yang memakai udara (O_2) sebagai gas pembawa dalam analisa

termalnya. Kedua jenis gas tersebut memberikan hasil kurva TGA/DTG yang berbeda, seperti yang terlihat pada Gambar 4.3. Kurva DTG tersebut akan lebih jelas dalam menampilkan peak-peak yang terjadi selama proses devolatilisasi dengan menggunakan nitrogen sebagai gas pembawa yang dipakai dalam proses pemanasan bila dibandingkan dengan menggunakan O_2 . Pemakaian gas nitrogen memungkinkan tidak terjadinya reaksi sekunder seperti perengkahan termal, repolimerisasi, dan rekondensasi yang akan terjadi bila digunakan O_2 dalam proses pemanasannya. Sehingga pemakaian nitrogen akan memberikan hasil reaksi devolatilisasi/dekomposisi yang sebenarnya dari senyawa batubara tersebut. Oleh karena itu maka nitrogen dipilih sebagai gas pembawa dalam proses pengukuran TGA selanjutnya.

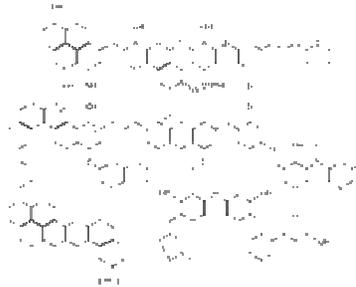


Gambar 4.3. Kurva DTG dengan menggunakan gas pembawa yang berbeda, (a). Batubara Fresh (b). Batubara Teroksidasi

Seperti pada penentuan gas pembawa yang dipakai, laju pemanasan juga mempengaruhi kurva yang didapat. Laju pemanasan yang terlalu tinggi dapat menyebabkan fragmentasi termal batubara akan semakin lebar, akan tetapi bila digunakan laju pemanasan rendah maka pembebasan *volatile matter* juga akan ikut melambat dan mengakibatkan terjadinya reaksi sekunder pada produk dekomposisinya. Dari beberapa literatur yang didapat^{[6][15]}, laju aliran gas dan laju pemanasan yang optimum atau yang sering digunakan dalam proses dekomposisi bahan padat adalah 20 ml/menit dan $10^{\circ}C$ /menit.

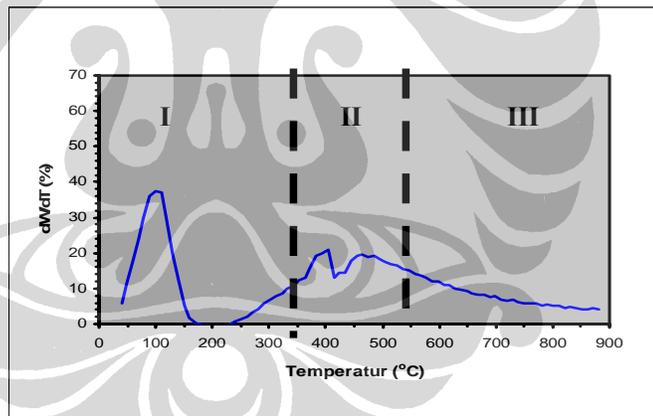
Dengan parameter kondisi TGA yang telah ditentukan diatas, maka sampel batubara Muaro Bungo Jambi dapat diukur serta dianalisis. Batubara adalah

senyawa hidrokarbon kompleks dari molekul raksasa dengan berbagai gugus fungsional di dalamnya (Gambar 4.4).



Gambar 4.4. Struktur molekul batubara^[9]

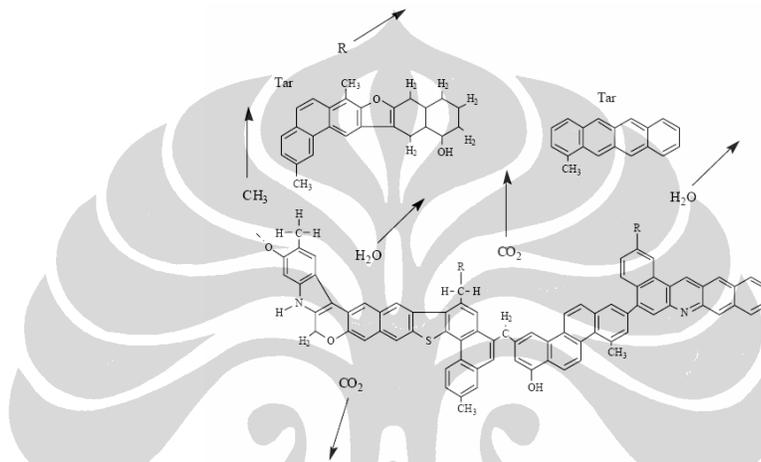
Ketika batubara diberi perlakuan termal, maka molekul besar yang kompleks tersebut mengalami penguraian (termolisis). Hasil penelitian menunjukkan adanya tiga tingkatan atau tiga kelompok reaksi dekomposisi termal yang terjadi pada batubara Muaro Bungo Jambi, seperti yang terlihat pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Tiga tahapan reaksi dekomposisi termal batubara Muaro Bungo Jambi

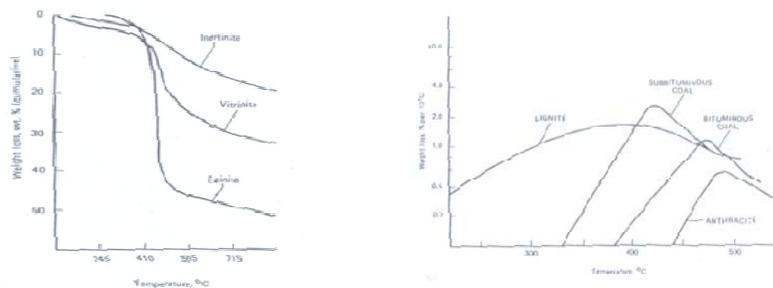
Pada tahap pertama, mulai terjadi pelepasan kombinasi kimia air atau terjadinya kehilangan kelembaban material, diikuti dengan pelepasan senyawa dengan berat molekul ringan yang terikat lemah dengan matriks atau gugus karbon pada batubara. Pada temperatur yang lebih tinggi putusnya ikatan kimia batubara mulai terjadi menghasilkan pembentukan senyawa tar dan hidrokarbon ringan. Tahap ke dua ini dikenal juga sebagai tahap dekomposisi termal aktif,

dimana pada tahap ini temperatur dekomposisi digunakan sebagai penentu derajat kualitas suatu batubara. Temperatur dekomposisi maksimum terjadi pada rentang 330 – 550 °C. Tahap terakhir dari dekomposisi ini ditunjukkan dengan garis kurva yang menurun kembali, dan menghasilkan massa grafit yang padat dengan cara melepaskan hidrogen dari struktur batubara tersebut. Tahap penguraian atau dekomposisi batubara dapat dilihat dari reaksi pelepasan senyawa volatil pada Gambar 4.6.



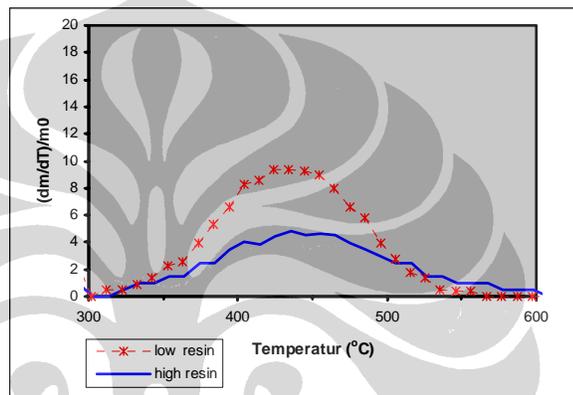
Gambar 4.6. Reaksi pelepasan *volatil matter* pada batubara

Seperti yang sudah di jelaskan sebelumnya, salah satu manfaat analisis ini adalah untuk penentuan derajat atau tingkatan batubara. Menurut Speight^[11] dalam bukunya, kualitas batubara dapat diklasifikasikan kedalam empat tingkatan yang berbeda, yaitu antrasit, bituminus, sub bituminus, dan lignit. Keempat jenis batubara tersebut dapat dibedakan dari pola kurva TGA/DTG yang terjadi pada tahap II.



Gambar 4.7. Kurva hubungan kehilangan berat dengan temperatur pemanasan untuk berbagai jenis dan tingkatan batubara.

Dari kurva pada Gambar 4.7, setiap tingkatan batubara mempunyai pola temperatur dekomposisi tersendiri, untuk batubara sub bituminus mempunyai rentang temperatur dekomposisi T_d kira-kira sebesar 400°C . Dan apabila dibandingkan dengan hasil TGA/DTG dari sampel batubara Muaro Bungo, kedua sampel baik itu low resin ataupun high resin mengikuti pola tersebut. Hal ini dapat dilihat pada temperatur $\pm 400^\circ\text{C}$ pada Gambar 4.5 dan 4.8, terjadi penurunan berat sampel akibat adanya material tertentu yang terdekomposisi yang mengindikasikan kedua sampel tersebut termasuk dalam tingkatan batubara sub bituminus.



Gambar 4.8. Kurva TGA/DTG untuk batubara Muaro Bungo Jambi

Derajat atau tingkatan batubara merupakan salah satu data yang sangat bermanfaat dalam hal penentuan pemanfaatan batubara selanjutnya. Dari hasil penelitian ini, diketahui bahwa batubara yang berasal dari Muaro Bungo Jambi merupakan batubara dengan tingkat sub-bituminus, dimana peringkat batubara tersebut merupakan jumlah terbesar dari total cadangan batubara di Indonesia yang penggunaannya masih kurang disukai dikarenakan nilai kalorinya yang cukup rendah dan parameter kualitas lainnya kurang memenuhi standar.

Oleh sebab itu, diperlukan suatu teknologi dengan tujuan meningkatkan kualitasnya agar dapat dipergunakan secara optimal. Salah satunya teknik aglomerasi air-minyak yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya^{[12][13]}. Dari hasil penelitiannya, disimpulkan bahwa dengan teknik aglomerasi dapat meningkatkan kualitas batubara dalam hal kenaikan nilai kalorinya sehingga lebih berguna dalam pemanfaatannya sebagai bahan bakar, seperti terlihat pada data dalam Tabel 4.1. Tetapi akan lebih baik jika diketahui karakteristik

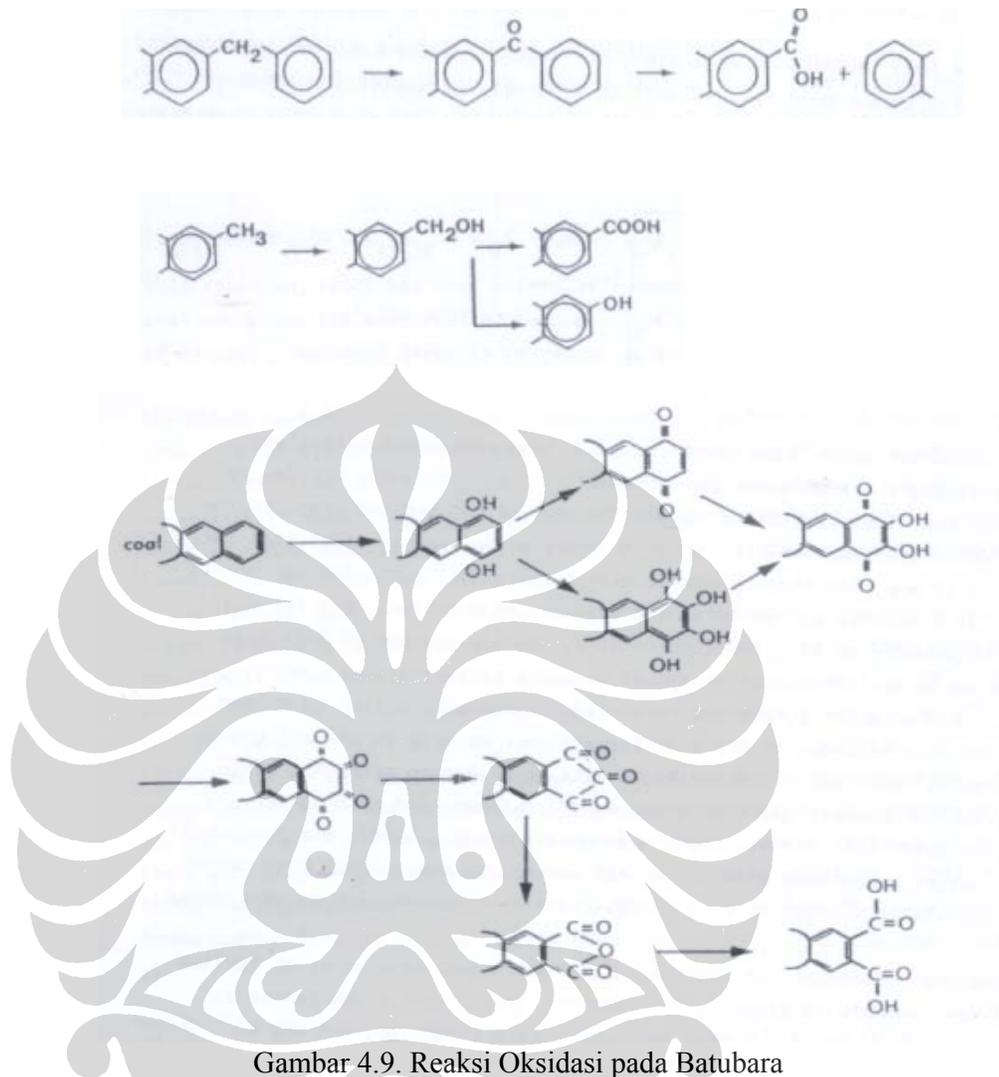
pembakarannya guna mengoptimalkan penggunaannya sebagai bahan bakar langsung atau diaplikasikan dalam bentuk lain.

Tabel 4.1. Analisis Proksimat batubara Muaro Bungo Jambi

No	Parameter	Material				
		BB High Resin	BB Fresh	BB Oksidasi O ₂	BB Aglomerasi	Minyak Mentah
1	Fixed carbon (%)	7.85	41.58	39.6	35.03	-
2	Kadar air (%)	5.49	18.91	16.9	11.42	-
3	Kadar abu (%)	26.09	4.96	6.39	2.66	-
4	Kadar sulfur (%)	0.8	1.2	0.63	0.63	0.44
5	<i>volatil matter</i> (%)	60.57	34.55	37.11	50.9	-
6	Nilai Kalori (kal/g)	5706	5363	5459	7478	10853

Sebelum pembahasan mengenai pengaruh aglomerasi terhadap karakteristik termalnya, akan dijelaskan mengenai reaksi oksidasi yang terjadi pada batubara. Hal ini berkaitan dengan kualitas batubara selama pengoperasian dimulai dari tahap ekstraksi, preparasi, pengangkutan, dan penyimpanan. Sehingga dengan kata lain, teknik aglomerasi juga termasuk di dalamnya. Menurut penelitian Puente^[14], oksidasi yang terjadi dalam batubara akan memberikan efek negatif pada industri yang menggunakan batubara dalam hal sifat *coking* dan *caking* pada daerah plastik selama dekomposisi termalnya. Perubahan sifat ini dikarenakan terjadinya perubahan struktur kimia pada batubara. Pada tahap awal oksidasi oleh udara terjadi reaksi penyerapan oksigen oleh permukaan batubara yang menghasilkan senyawa fenol—OH, =CO, —COOH menurut reaksi pada Gambar 4.9^[9].

Gambar 4.10 merupakan kurva kehilangan berat terhadap temperatur dari batubara teroksidasi secara alami (terpapar udara) dan akibat dari proses aglomerasi. Dari kurva tersebut dapat terlihat adanya pengaruh oksidasi yang terjadi pada batubara. Pengaruhnya yaitu temperatur maksimum saat terjadinya dekomposisi (T_m) tahap II pada batubara fresh akan bergeser ke arah temperatur yang lebih rendah, sehingga mengakibatkan penambahan jenis *volatile matter* yang dilepaskan selama dekomposisi batubara berlangsung.

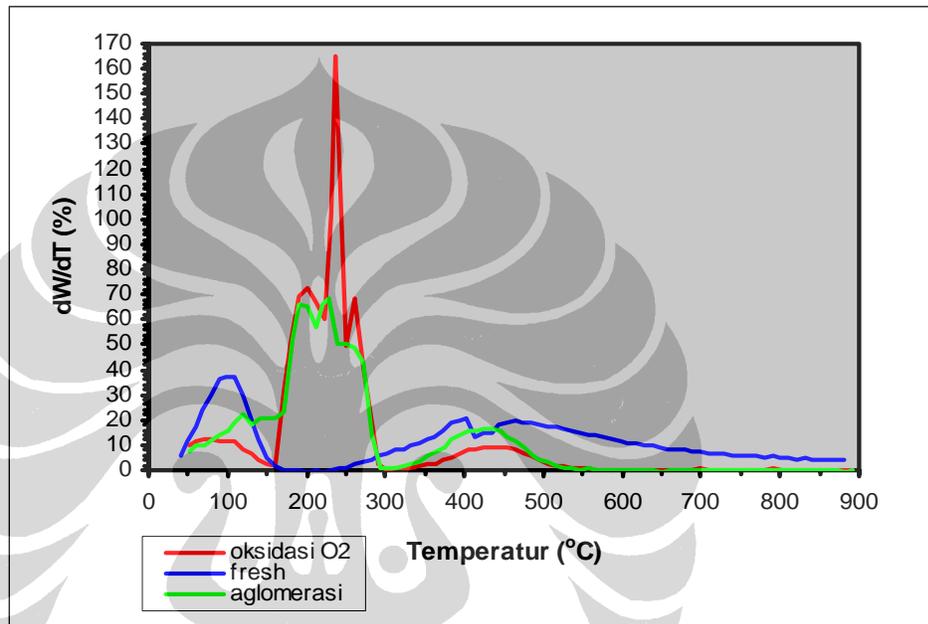


Gambar 4.9. Reaksi Oksidasi pada Batubara

Pergeseran ini menyebabkan kadar *volatile matter* pada tahap II untuk batubara fresh terlihat menurun. Penurunan kadar *volatile matter* pada tahap II berbeda untuk kedua perlakuan oksidasi. Teknik aglomerasi lebih sedikit menurunkan kadar *volatile matter*nya dibandingkan dengan perlakuan yang hanya dipaparkan pada udara terbuka. Walaupun pergeserannya lebih jauh ke arah temperatur yang lebih rendah yang artinya lebih reaktif terhadap oksigen, tapi tidak menyebabkan penurunan kualitas batubaranya, karena sifat *coking* dari batubara dapat dipertahankan. Hal ini dapat juga diartikan bahwa fungsi minyak pada proses aglomerasi dapat menahan serangan oksigen pada batubara.

Sehingga dapat ditarik kesimpulan, bahwa teknik aglomerasi dapat melindungi material batubara dari reaksi oksidasi udara selama proses produksi batubara berlangsung khususnya pada saat penyimpanan.

Untuk lebih memahami reaksi yang terjadi dalam dekomposisi termal ini maka dibahas juga parameter kinetika yang terjadi dan dilengkapi dengan analisis penentuan struktur senyawa yang akan dibahas pada sub bab 4.3.



Gambar 4.10. Kurva hubungan kehilangan berat terhadap temperatur pada sampel batubara teroksidasi.

4.3 Parameter Kinetika

Setiap jenis material padat apabila diberi perlakuan panas akan mengalami dekomposisi yang menyebabkan pengurangan jumlah massanya. Hal ini dapat terlihat dari hasil pengukuran TGA. Begitu juga dengan batubara, bahan ini akan mengalami dekomposisi termal mengikuti hukum Arrhenius yang sudah dijelaskan pada Bab 2. Dengan mendiferensialkan perubahan massa selama proses pemanasan terhadap temperatur, akan dapat diketahui adanya beberapa material yang terdekomposisi pada temperatur yang berbeda.

Dengan meneruskan persamaan (6) pada Bab 2 sebelumnya, batubara yang terdekomposisi mengikuti rumus ^[12]:

$$\frac{dX_i}{dT} = -k_i X_i \quad (8)$$

dengan : $k_i = A_i \exp(-E_i / RT_i)$ dan $X_i = \frac{m_i}{m_0}$

Dekomposisi total pada batubara akan menjadi :

$$\frac{dX}{dT} = -\sum_{i=1}^N \beta_i A_i \exp(-E_i / RT) X_i \quad (9)$$

Harga X_i sebagai fungsi T pada persamaan (9) diperoleh dari penyelesaian persamaan diferensial (8) sebagai berikut :

$$\int \frac{dX_i}{X_i} = -\int k_i dT \quad (10)$$

dengan : $k_i = A_i \exp(-E_i / RT_i)$, maka:

$$\int \frac{dX_i}{X_i} = -\int A_i \exp(-E_i / RT) dT \quad (11)$$

$$\ln X_i = -\int A_i \exp(-E_i / RT) dT \quad (12)$$

$$X_i = \exp\left[-\int A_i \exp(-E_i / RT) dT\right] \quad (13)$$

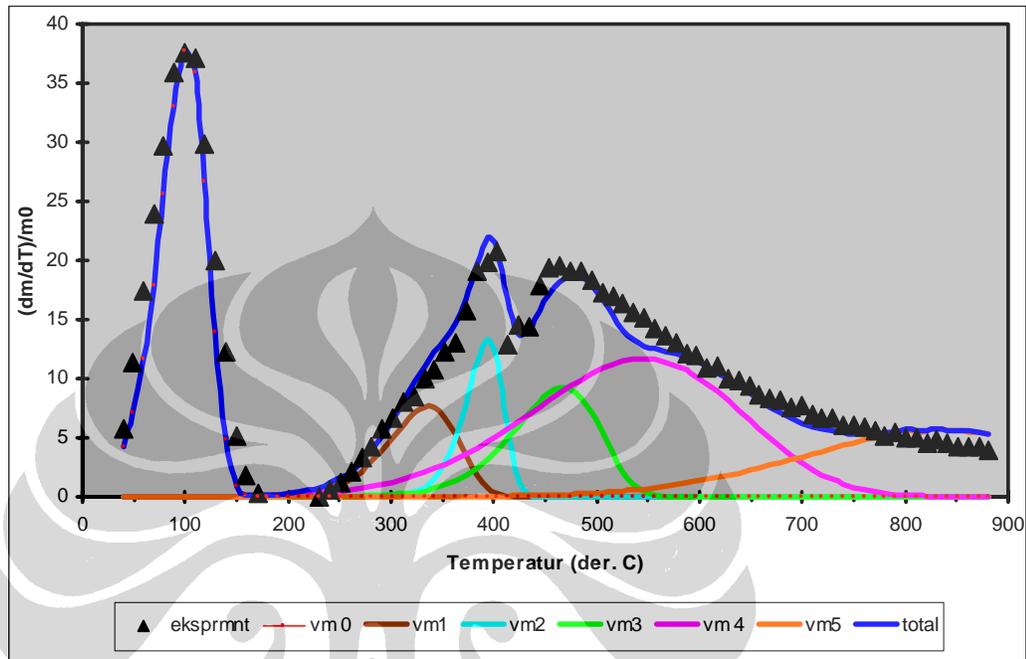
Substitusi persamaan (13) ke (9) didapat

$$\frac{dX}{dT} = -\sum \beta_i A_i \exp(-E_i / RT) \exp\left[-\int A_i \exp(-E_i / RT) dT\right] \quad (14)$$

Integrasi persamaan (13) dapat dilakukan secara numerik, dengan metode penjumlahan luas trapesium. Harga-harga β_i , A_i , E_i , dan temperatur terjadinya dekomposisi maksimum T_m dapat diperoleh dengan melakukan penyesuaian (fitting) antara perhitungan (teori) dengan hasil pengukuran TGA.

4.3.1 Parameter Kinetika Batubara Fresh

Kurva hubungan antara laju kehilangan berat terhadap temperatur dapat dilihat pada Gambar 4.11 dibawah ini.



Gambar 4.11. Perbandingan antara data eksperimen dengan nilai teori yang diprediksi menggunakan model kinetika untuk batubara fresh

Dengan menggunakan model kinetika yang telah dijelaskan sebelumnya, dari keseluruhan proses terdapat enam kelompok *volatile matter* yang terlepas selama pirolisis berlangsung. VM_0 berada pada tahap I, VM_1 , VM_2 , dan VM_3 berada pada tahap II, sisanya merupakan *volatile matter* hasil dekomposisi yang terjadi pada tahap III. Masing-masing kelompok *volatile matter* ini merupakan gabungan dari banyak senyawa yang terdekomposisi pada batubara. Dari kurva tersebut didapat nilai parameter kinetika yang dapat dilihat pada Tabel 4.2, dimana T_{m_i} adalah temperatur maksimum dekomposisi selama reaksi i . E_i adalah energi aktivasi yang dapat memprediksi kereaktifan senyawa yang terdekomposisi. Berdasarkan kemiripan nilai E dan A yang dilaporkan oleh Puente^[14], terjadi pelepasan *volatile matter* dalam bentuk senyawa hidrokarbon alifatik rendah untuk kelompok VM_3 . Seperti yang telah dijelaskan pada sub bab sebelumnya, tahap II dekomposisi merupakan tahapan yang menentukan kualitas

batubara, artinya pembahasan selanjutnya lebih difokuskan pada kelompok VM₁, VM₂, dan VM₃.

Tabel 4.2. Parameter kinetika batubara fresh

FRESH	$\beta_i A_i$	A_i	E_i (kJ/mol)	T_{m_i} (°C)
VM ₀	4.5×10^8	2.0×10^5	48	99.24
VM ₁	6.7×10^8	1.0×10^6	88	332.27
VM ₂	1.9×10^{17}	2.9×10^{14}	201	393.33
VM ₃	5.0×10^8	5.0×10^5	104	464.22
VM ₄	3.0×10^4	1.0×10^1	48	546.26
VM ₅	9.0×10^4	6.0×10^2	80	830.83

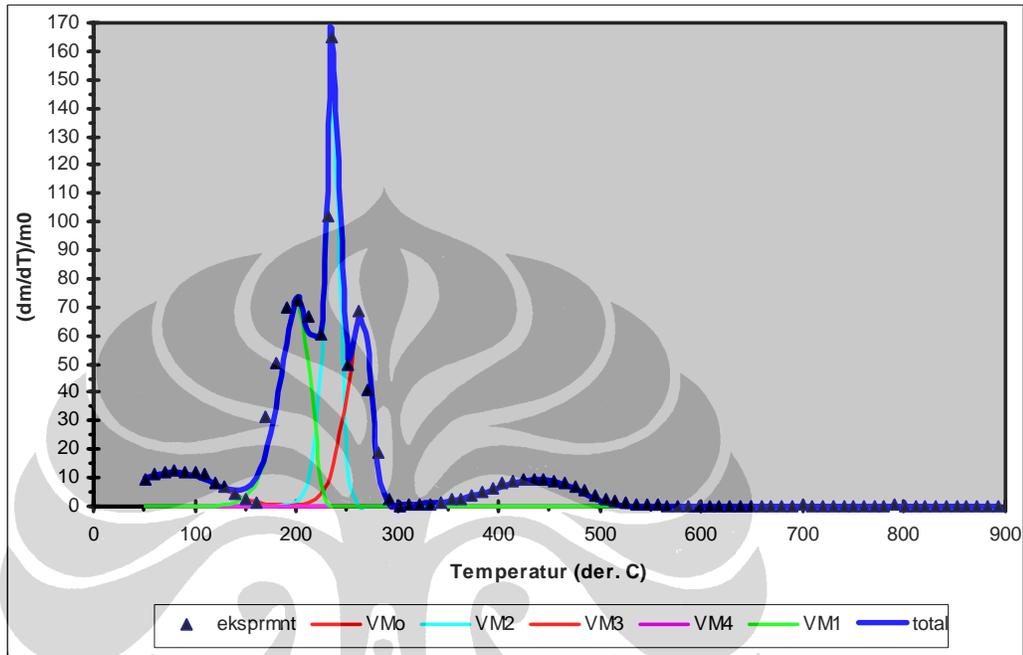
Menurut literatur^[3], setiap material akan melepaskan satu kelompok *volatile matter* pada tiap-tiap tahap dekomposisinya. Tiga kelompok *volatile matter* yang terbentuk pada penelitian ini, menunjukkan bahwa sampel batubara fresh sudah mengalami reaksi sebelumnya. Hal ini dikarenakan waktu pengambilan sampel dengan pengukuran tidak dalam waktu yang bersamaan, sehingga dimungkinkan telah terjadi reaksi pada batubara tersebut. Walaupun demikian sampel ini masih dapat diasumsikan sebagai batubara awal atau fresh. Sehingga dapat dibandingkan dengan sampel batubara yang teroksidasi akibat waktu atau dilakukannya perlakuan tertentu (aglomerasi), seperti yang akan dibahas selanjutnya.

4.3.2 Parameter Kinetika Batubara Oksidasi

Perlakuan oksidasi pada batubara akibat bereaksi dengan oksigen dalam jangka waktu tertentu dapat mempengaruhi *volatile matter* yang dilepaskan pada saat dekomposisi batubara berlangsung, seperti yang terlihat pada Gambar 4.12.

Dari kurva di atas, diperoleh lima kelompok *volatile matter* yang terlepas, dimana pada tahap I tidak ada perubahan jenis *volatile matter* yang terjadi. Sebaliknya pada tahap II dekomposisi, seperti yang dijelaskan sebelumnya, reaksi oksidasi dapat menyebabkan pergeseran temperatur dekomposisi dan penambahan jenis *volatile matter* yang dilepaskan. Ini dibuktikan dengan bergesernya VM₃

pada batubara fresh dari temperatur 464 °C menjadi 444 °C pada batubara yang teroksidasi. Sedangkan nilai E_a yang turun dapat diartikan tingkat kereaktifan material bertambah, dan terlihat dari terbentuknya satu kelompok *volatile matter* baru yang terlepas.



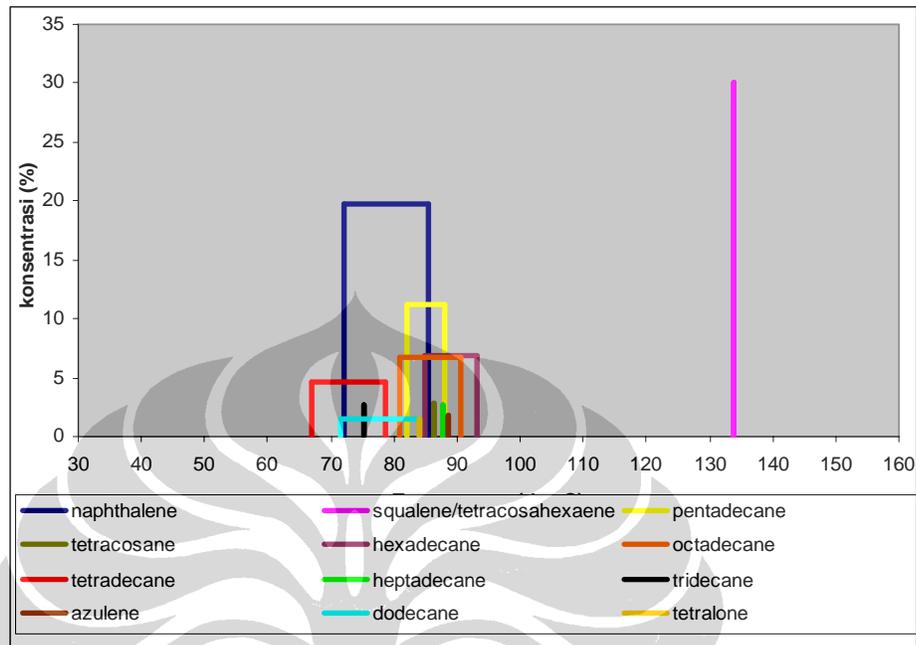
Gambar 4.12. Perbandingan antara data eksperimen dengan nilai teori yang diprediksi menggunakan model kinetika untuk batubara oksidasi

Tabel 4.3. Parameter kinetika batubara oksidasi

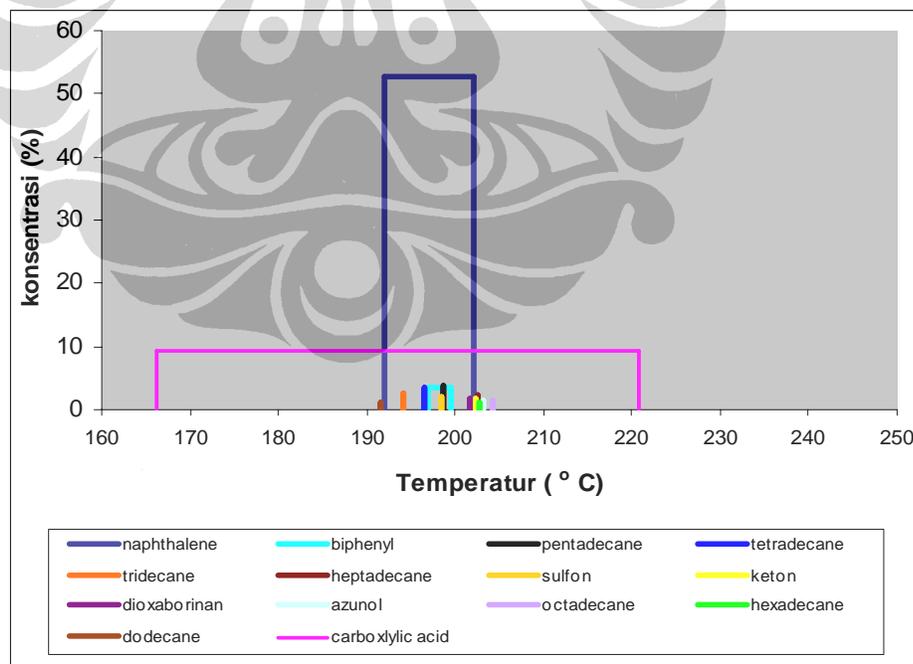
OKSIDASI (O ₂)	$\beta_i A_i$	A_i	E_i (kJ/mol)	T_{m_i} (°C)
VM ₀	1.55×10^3	1.5×10^1	19.5	79.8
VM ₁	1.80×10^{16}	6.4×10^{11}	127	200.86
VM ₂	1.30×10^3	3.5×10^{28}	289	236.01
VM ₃	2.05×10^{22}	9.0×10^{18}	206.3	261.56
VM ₄	5.00×10^8	5.0×10^5	100	444.44

Untuk melengkapi data yang diperoleh dari pengukuran TGA/DTG, maka dilakukan pula analisis senyawa hasil dekomposisi batubara menggunakan pyrolysis-GC-MS. Alat ini dapat melakukan proses pirolisis pada suhu tertentu, dimana gas yang dihasilkan diteruskan untuk diukur menggunakan alat GC-MS.

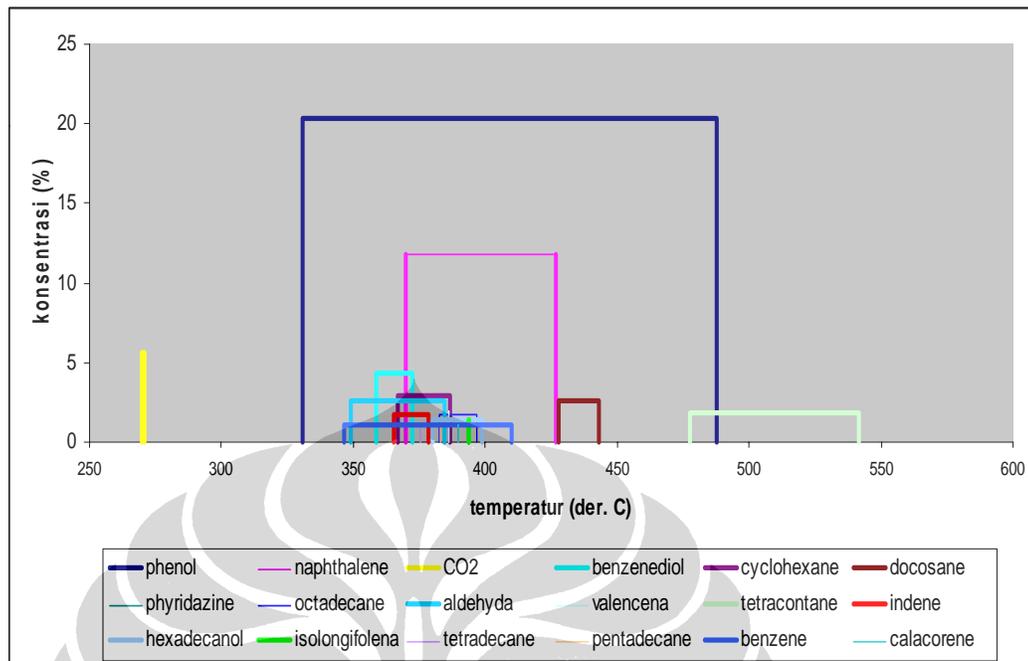
Hasil dari pengukuran tersebut dapat dilihat pada Lampiran 2, dan dapat diinterpretasikan dalam Gambar 4.13.



Gambar 4.13.a. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara oksidasi O_2 pada temperatur $160^\circ C$



Gambar 4.13.b. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara oksidasi O_2 pada temperatur $161^\circ C-250^\circ C$

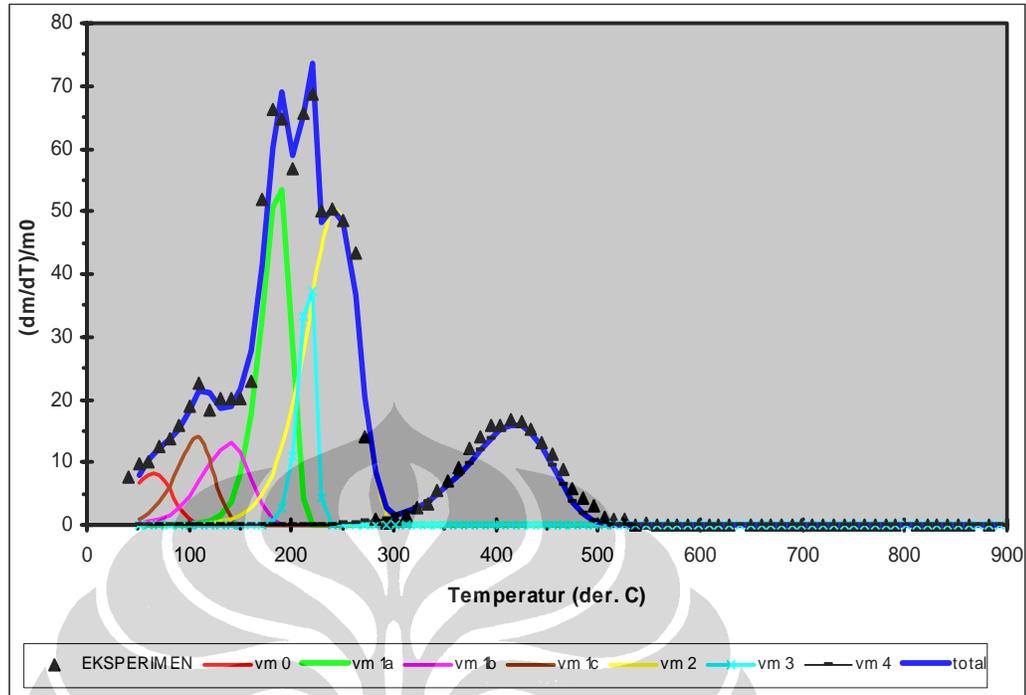


Gambar 4.13.c. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara oksidasi O₂ pada temperatur 251°C-500°C

Dari analisis senyawa hasil dekomposisi pada berbagai suhu, dapat dilihat batubara yang terpapar udara dalam jangka waktu tertentu telah mengalami oksidasi. Terbukti dengan jelas bahwa dekomposisi pada temperatur dibawah 251°C menghasilkan berbagai macam senyawa asam karboksilat. Gugus fungsi karboksil ini menandakan senyawa hidrokarbon alifatik maupun hidrokarbon aromatik pada batubara terurai akibat bereaksi dengan udara luar atau oksigen.

4.3.3 Parameter Kinetika Batubara Aglomerasi

Batubara hasil aglomerasi mengalami perubahan sama halnya dengan batubara yang teroksidasi oleh udara. Yaitu mengalami pergeseran temperatur dekomposisi maksimum, dan penambahan jenis *volatile matter* yang terlepas. Gambar 4.14. memperlihatkan *volatile matter* yang terbentuk berada pada tahap I, hal ini mencirikan bahwa reaksi oksidasi yang terjadi menghasilkan senyawa volatil baru yang mempunyai berat molekul yang lebih ringan.

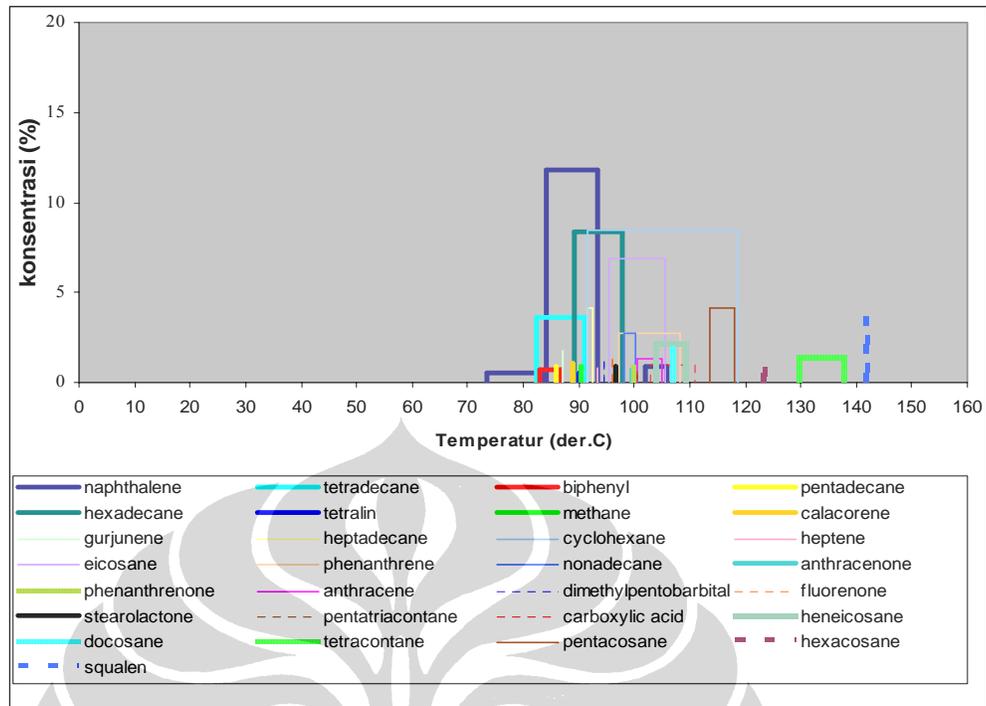


Gambar 4.14. Perbandingan antara data eksperimen dengan nilai teori yang diprediksi menggunakan model kinetika untuk batubara aglomerasi.

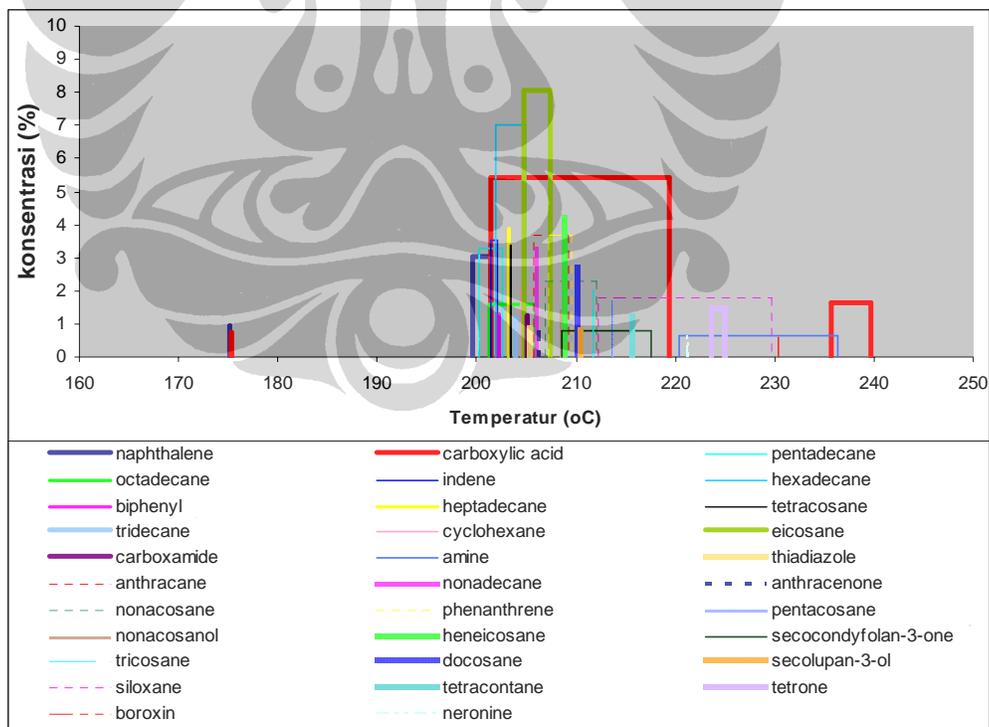
Sedangkan dari nilai parameter kinetiknya, dapat dilihat pada Tabel 4.4 bahwa nilai E_a batubara aglomerasi mempunyai nilai yang lebih kecil dibandingkan batubara yang terpapar oleh udara. Artinya batubara aglomerasi lebih reaktif untuk menghasilkan *volatile matter* baru, sehingga kelompok VM yang terbentuk lebih banyak dibandingkan batubara yang terpapar udara.

Tabel 4.4. Parameter Kinetika Batubara Aglomerasi

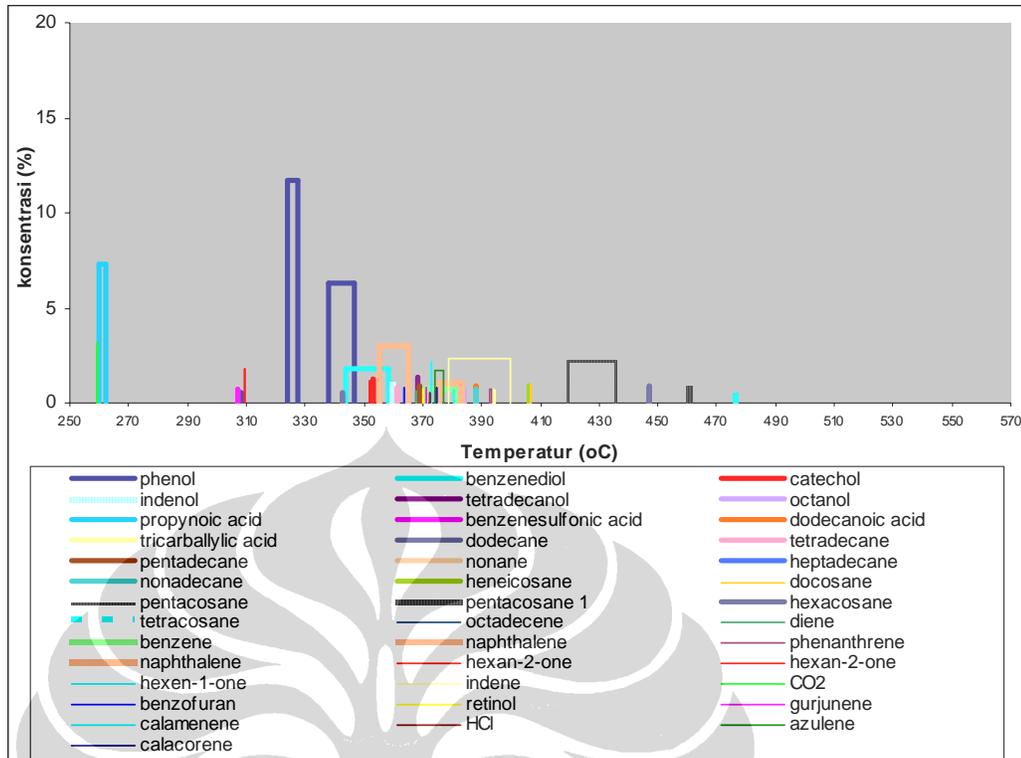
AGLOMERASI	$\beta_i A_i$	A_i	E_i (kJ/mol)	T_{m_i} (°C)
VM ₀	7.0×10^7	2.0×10^5	43	60.82
VM _{1a}	3.0×10^{10}	1.025×10^8	65	110.12
VM _{1b}	2.5×10^9	8.5×10^6	62	140.59
VM _{1c}	9.9×10^{15}	4.6×10^{12}	122	191.43
VM ₂	8.5×10^{30}	9.0×10^{27}	271	221
VM ₃	5.0×10^{10}	1.5×10^7	85	240.63
VM ₄	5.0×10^8	3×10^5	94	414.91



Gambar 4.15.a. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara aglomerasi pada temperatur 160°C



Gambar 4.15.b. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara aglomerasi pada temperatur 161°C-250°C



Gambar 4.15.c.. Grafik analisis senyawa hasil dekomposisi batubara aglomerasi pada temperatur 251°C-500°C

Dari hasil analisis struktur, dapat diketahui pada temperatur dekomposisi berapa proses pirolisis harus dilakukan untuk mendapatkan senyawa tertentu dari bahan baku batubara ini. Sehingga diharapkan selain sebagai bahan bakar langsung, batubara dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan reagen atau bahan sintesis kimia pengganti minyak bumi, serta diolah sebagai bahan bakar sekunder dengan mengubahnya menjadi bahan bakar gas atau cair.