

Pemodelan Keseimbangan Termodinamika Non-Stoikiometrik Gasifikasi Biomassa

Mazlani, Hari Rionaldo, Zulfansyah*)

Laboratorium Pengendalian dan Perancangan Proses
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru 28293

*)zulfansyah@lecturer.unri.ac.id

ABSTRACT

Biomass gasification is a technology that can be used to convert biomass into gas fuel, chemicals, and energy which is more convenient and usable. The quality of the resulting product depends on the of gasification agents such as air, steam, oxygen, and process parameters such as temperature, type of biomass, and equivalent ratio. The biomass gasification process presents the mathematical model that has been given and solve the modeling with non-stoichiometric thermodynamic equilibrium method. The non-stoichiometric thermodynamic equilibrium model involves minimizing the Gibbs free energy. This model is useful for further research if there are changes in the gasification agent and process parameters.

Keywords : *biomass gasification, gibbs free energy, non-stoichiometric*

1. Pendahuluan

Gasifikasi biomassa adalah salah satu teknologi menjanjikan dalam pemanfaatan limbah pertanian, kehutanan, dan peternakan menjadi sumber energi [Gambarotta *et al*, 2018]. Gasifikasi biomassa mengkonversi biomassa menjadi bahan bakar gas yang dapat digunakan dalam peralatan konvensional atau peralatan canggih. Gasifikasi biomassa menghasilkan bahan bakar gas yang bervariasi tergantung pada penggunaan agen gasifikasi seperti udara, uap, oksigen, dan parameter proses seperti suhu dan jenis biomassa [Htut *et al*, 2015].

Studi eksperimental proses gasifikasi biomassa membutuhkan biaya yang mahal, sehingga perlu melakukan perancangan model matematika untuk menghemat waktu dan uang. Pemodelan berkontribusi dalam

pengembangan teknologi proses gasifikasi biomassa. Pemodelan sangat penting dalam memahami proses, mengevaluasi parameter yang mempengaruhi hasil, dan menentukan kondisi proses yang optimal [Silva *et al*, 2019].

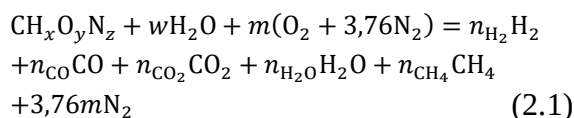
Model keseimbangan termodinamika non-stoikiometrik dapat digunakan untuk menghitung komposisi setiap komponen gas dari proses gasifikasi biomassa. Model keseimbangan termodinamika non-stoikiometrik melibatkan minimasi energi bebas Gibbs dari sistem dan rumus kimia biomassa yang umumnya menggunakan metode pengali Lagrange. Model keseimbangan termodinamika non-stoikiometrik memiliki keuntungan utama yaitu tidak perlu memasukkan reaksi kimia yang terlibat dalam proses dan hanya

mempertimbangkan rumus kimia bahan baku. [Gambarotta *et al*, 2018].

Penelitian ini bertujuan untuk membuat model kesetimbangan termodinamika non-stoikiometrik gasifikasi biomassa. Model matematika yang telah dibuat dapat digunakan untuk menghitung komposisi setiap komponen gas yang dihasilkan pada proses gasifikasi biomassa.

2. Asumsi Kondisi

Model kesetimbangan termodinamika non-stoikiometrik gasifikasi biomassa diterapkan asumsi-asumsi yaitu proses yang terjadi dianggap sebagai sistem *steady state*, dimana tekanan dan suhu seragam. Biomassa yang digunakan sebagai umpan adalah pelepah sawit yang dianggap terdiri dari unsur C, H, O, dan N dengan menganggap molekul $CH_xO_yN_z$ sebagai model molekul untuk bahan baku biomassa. Reaksi dalam sistem terjadi dalam kondisi setimbang, produk yang dihasilkan adalah metana (CH_4), karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO_2), hidrogen (H_2), nitrogen (N_2), dan air (H_2O), dan semua gas yang terlibat dalam proses dianggap sebagai gas ideal. Oleh karena itu, seluruh reaksi yang terjadi dapat digambarkan dalam reaksi global pada Persamaan 2.1.



3. Model Matematika

Model kesetimbangan termodinamika non-stoikiometrik merupakan model yang banyak digunakan termasuk untuk memprediksi komposisi *syngas* pada gasifikasi biomassa. Model kesetimbangan termodinamika non-stoikiometrik melibatkan minimasi energi bebas Gibbs dari sistem. Komposisi unsur umpan hasil analisis *ultimate* dibutuhkan dalam

perhitungan model kesetimbangan non-stoikiometrik. Jumlah karbon yang diketahui dari analisis *ultimate* harus sama dengan jumlah total semua karbon dalam campuran gas yang dihasilkan. Sehingga untuk setiap j , dinyatakan pada Persamaan 2.2.

$$\sum_{i=1}^N a_{i,j}n_i = A_j \quad (2.2)$$

di mana $a_{i,j}$ adalah jumlah atom dari unsur j dalam spesies i , dan A_j adalah jumlah total atom unsur yang memasuki reaktor. Masalah optimisasi ini memiliki dua kelompok batasan yaitu neraca massa unsur dan non-negativitas jumlah mol n_i dari senyawa kimia *syngas*. Empat neraca massa dari setiap unsur pada Persamaan 2.1 dinyatakan pada Persamaan 2.3 – 2.6.

$$A_C = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} \quad (2.3)$$

$$A_H = 4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} \quad (2.4)$$

$$A_O = n_{CO} + 2n_{CO_2} \quad (2.5)$$

$$A_N = 2n_{N_2} \quad (2.6)$$

Dimana A_C , A_H , A_O , dan A_N adalah jumlah mol unsur C, H, O, dan N pada umpan. Jumlah mol unsur O dan unsur N pada umpan bergantung pada jumlah mol unsur O dan N pada biomassa dan agen gasifikasi maka A_O dan A_N dapat dituliskan dalam fungsi rasio ekuivalen dan komposisi agen gasifikasi yang dinyatakan pada Persamaan 2.7 dan 2.8.

$$A_O = F_O + \alpha\beta \quad (2.7)$$

$$A_N = F_N + \alpha\beta\theta \quad (2.8)$$

Dimana F_O merupakan jumlah mol unsur oksigen pada biomassa, F_N merupakan jumlah mol unsur nitrogen pada biomassa, α merupakan rasio ekuivalen, β merupakan rasio antara nitrogen dan oksigen pada agen gasifikasi, dan θ merupakan jumlah kebutuhan oksigen untuk pembakaran sempurna yang dapat dinyatakan dengan Persamaan 2.9.

$$\theta = 2F_C + 0,5F_H \quad (2.9)$$

Koefisien 2 dan 0,5 pada F_C dan F_H berasal dari jumlah mol unsur O yang dibutuhkan untuk pembakaran sempurna setiap mol unsur tersebut. Satu mol unsur C membutuhkan 2 mol unsur O untuk membentuk CO_2 dan satu mol unsur H membutuhkan 0,5 mol unsur O untuk membentuk H_2O . F_C dan F_H merupakan jumlah mol unsur C dan H pada biomassa yang nilainya sama dengan A_C dan A_H jika agen gasifikasi hanya terdiri dari komponen oksigen dan nitrogen. F_C , F_H , F_O , dan F_N dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan 2.10.

$$F_j = \frac{w_j W}{Mr_j}, \quad (i = C, H, O, \text{ dan } N) \quad (2.10)$$

Menghitung energi bebas Gibbs tiap Komponen ($\Delta G_{f,i}^0$) yang dinyatakan pada Persamaan 2.11.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.11)$$

Hubungan panas reaksi standar dengan suhu dinyatakan pada Persamaan 2.12.

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT \quad (2.12)$$

Ketergantungan suhu terhadap perubahan entropi standar dari reaksi dikembangkan secara serupa.

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.13)$$

Persamaan 2.13 ditulis untuk entropi keadaan standar dari spesies i pada keadaan standar P konstan yang dinyatakan pada Persamaan 2.14.

$$d\Delta S^o = \Delta C_P^o \frac{dT}{T} \quad (2.14)$$

Hasil integrasi Persamaan 2.14 dinyatakan pada Persamaan 2.15.

$$\Delta S^o = \Delta S_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.15)$$

Dimana ΔS^o dan ΔS_0^o adalah perubahan entropi standar reaksi pada suhu T dan pada suhu referensi T_0 masing-masing. Penggabungan Persamaan 2.11, 2.12, dan 2.15 dinyatakan pada Persamaan 2.16.

$$\Delta G^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - T\Delta S_0^o - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.16)$$

Namun,

$$\Delta S_0^o = \frac{\Delta H_0^o - \Delta G_0^o}{T} \quad (2.17)$$

Sehingga,

$$\Delta G^o = \Delta H_0^o - \frac{T}{T_r} (\Delta H_0^o - \Delta G_0^o) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.18)$$

Dimana,

$$\int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT = \left(A + \frac{B}{2} T_r (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_r^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_r^2} \right) \times (T - T_r) \quad (2.19)$$

Dan,

$$\int_{T_r}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} = \left(A + \left[B T_r + \left(C T_r^2 + \frac{D}{\tau^2 T_r^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \left(\frac{\tau - 1}{\ln \tau} \right) \right) \times \ln \tau \quad (2.20)$$

Dengan, $\tau = \frac{T}{T_r}$

Energi bebas pembentukan tiap komponen dapat disusun sebagai berikut.

$$\Delta G_{CH_4}(T) = \Delta H_{f,CH_4}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,CH_4}(T_r) - \Delta G_{f,CH_4}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CH_4}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CH_4}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.21)$$

$$\Delta G_{CO}(T) = \Delta H_{f,CO}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,CO}(T_r) - \Delta G_{f,CO}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CO}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CO}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.22)$$

$$\Delta G_{CO_2}(T) = \Delta H_{f,CO_2}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,CO_2}(T_r) - \Delta G_{f,CO_2}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CO_2}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{CO_2}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.23)$$

$$\Delta G_{H_2}(T) = \Delta H_{f,H_2}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,H_2}(T_r) - \Delta G_{f,H_2}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{H_2}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{H_2}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.24)$$

$$\Delta G_{N_2}(T) = \Delta H_{f,N_2}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,N_2}(T_r) - \Delta G_{f,N_2}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{N_2}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{N_2}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.25)$$

$$\Delta G_{H_2O}(T) = \Delta H_{f,H_2O}(T_r) - \frac{T}{T_r} \left(\Delta H_{f,H_2O}(T_r) - \Delta G_{f,H_2O}(T_r) \right) + R \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{H_2O}}{R} dT - RT \int_{T_r}^T \frac{\Delta C p_{H_2O}}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.26)$$

Energi bebas pembentukan tiap komponen akan digunakan pada persamaan minimisasi energi bebas Gibbs. Energi bebas Gibbs total dari sistem kompleks secara matematis harus bernilai minimum. Energi bebas Gibbs Total dari sistem dapat dinyatakan pada Persamaan 2.27.

$$G_{total} = \sum_{i=1}^N n_i \Delta G_{f,i}^0 + n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \right) \quad (2.27)$$

Untuk menghitung komposisi syngas, nilai n_i dihitung dengan meminimalkan fungsi objektif G_{total} . Untuk mengatasi masalah optimisasi ini, dapat diselesaikan dengan menggunakan metode Pengali Lagrange.

Dalam model ini, empat unsur dipertimbangkan, jadi empat Pengali Lagrange dinyatakan sebagai λ_C , λ_H , λ_O , dan λ_N . Fungsi Lagrange L dapat dinyatakan pada Persamaan 2.28.

$$L = G_{total} - \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N a_{i,j} n_i - A_j \right) \quad (2.28)$$

Fungsi ini diminimasi ketika semua turunan parsialnya sama dengan nol. Kondisi ini dapat ditulis sebagai sistem 10 persamaan, 6 diantaranya non-linear. Turunan parsial L terhadap masing-masing komponen dinyatakan pada Persamaan 2.29 – 2.38.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{CH_4}} \right) = \Delta G_{CH_4}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{CH_4}}{n_{total}} \right) - \lambda_C - 4\lambda_H = 0 \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{CO}} \right) = \Delta G_{CO}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{CO}}{n_{total}} \right) - \lambda_C - \lambda_O = 0 \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{CO_2}} \right) = \Delta G_{CO_2}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{total}} \right) - \lambda_C - 2\lambda_O = 0 \quad (2.31)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{H_2}} \right) = \Delta G_{H_2}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{H_2}}{n_{total}} \right) - 2\lambda_H = 0 \quad (2.32)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{N_2}} \right) = \Delta G_{N_2}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{N_2}}{n_{total}} \right) - 2\lambda_N = 0 \quad (2.33)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_{H_2O}} \right) = \Delta G_{H_2O}(T) + RT \ln \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{total}} \right) - 2\lambda_H - \lambda_O = 0 \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_C}\right) = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} - A_C \quad (2.35)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_H}\right) = 4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} - A_H \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_O}\right) = n_{CO} + 2n_{CO_2} - A_O \quad (2.37)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_N}\right) = 2n_{N_2} - A_N \quad (2.38)$$

Dimana:

$$n_{total} = n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{N_2} + n_{H_2O} \quad (2.39)$$

Untuk menghitung fraksi mol masing-masing komponen dapat digunakan Persamaan 2.40.

$$y_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (2.40)$$

Dimana, $i = CH_4, CO, CO_2, H_2, N_2, H_2O$

4. Hasil dan Pembahasan

Model kesetimbangan termodinamika non-stoikiometrik pada proses gasifikasi biomassa dirancang dengan melibatkan minimasi energi bebas Gibbs dari sistem. Biomassa yang digunakan sebagai umpan terdiri dari unsur C, H, O, dan N, sehingga menghasilkan empat neraca massa untuk setiap unsur. Jumlah mol setiap unsur bergantung pada agen gasifikasi yang digunakan. Komponen *syngas* yang akan dihasilkan terdiri dari CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , N_2 , dan H_2O , sehingga hasil integrasi energi bebas pembentukan tiap komponen terdiri dari 6 persamaan. Energi bebas pembentukan tiap komponen digunakan pada persamaan minimasi energi bebas Gibbs total yang secara matematis harus bernilai minimum.

Energi bebas Gibbs total diminimasi menggunakan Fungsi Lagrange L yang diintegrasi parsial terhadap masing-masing komponen. Integrasi parsial L menghasilkan 10 sistem persamaan yang terdiri dari 6 persamaan nonlinear dan 4 persamaan linear. Model kesetimbangan

termodinamika non-stoikiometrik dibuat dalam kondisi asumsi dan memerlukan verifikasi lebih lanjut untuk mengetahui keakuratan model.

Daftar Pustaka

- Gambarotta, A., Morini, M., & Zubani, A. (2018). A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process. *Applied Energy*, 227(1), 119-127.
- Htut, Y. M., Khine, M. M., & Win, M. M. (2015). Using a simple modeling and simulation scheme for complicated gasification system. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 1(12), 2250-3153.
- Silva, I. P., Lima, R. M., Silva, G. F., Ruzene, D. S., & Silva, D. P. (2019). Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114(8), 109305.
- Smith, J. M., van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. New York, USA: McGraw-Hill Higher Education.