

Proses Konversi Metana Menjadi Hidrogen dengan Proses Pirolisis dalam Reaktor Kolom Gelembung Menggunakan Logam Cair

Muhammad Sigit Cahyono¹, M. Noviansyah Aridito¹, Irvan², Mochamad Syamsiro³,
Heru Setiawan¹

¹Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Proklamasi 45

²Program Studi Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara

³Jurusan Teknik Mesin, Universitas Janabadra

Corresponding author email : sigitcahyono@up45. ac.id

Abstrak

Proses pirolisis metana yang menghasilkan hidrogen tanpa melepaskan emisi CO₂, sangat menjanjikan karena juga memproduksi hasil samping berupa karbon yang bermutu tinggi. Penggunaan logam cair sebagai media reaksi mampu memperbaiki proses konversi dan mengatasi masalah pengerakan pada reaktor kolom gelembung. Untuk mengetahui pengaruh suhu dan laju aliran gas terhadap konversi metana di dalam reaktor, dilakukan studi eksperimental di laboratorium. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi gas metana meningkat ketika temperatur reaktor dan laju aliran gas menurun. Proses konversi gas metana tertinggi didapatkan pada suhu reaksi 1000°C dan laju aliran gas 50 ml/menit, yaitu sebesar 54,46%.

Kata kunci : hidrogen; logam cair; metana; pyrolysis; reaktor kolom gelembung

Abstract

Methane pyrolysis process which generates hydrogen without releasing CO₂, can also manufacture carbon nanotubes as a byproduct. The use of molten metal as the reaction medium has improved the reaction and overcome the coking problem in the bubble column reactor. To ascertain the effects of temperature and gas flow rate on methane conversion in the reactor, experimental study was conducted. Methane conversion increased as reactor temperature and gas flow rate dropped, peaking at 54.46% CH₄ conversion at 1000°C and 50 ml/min input gas flow rate.

Keywords- bubble column; hydrogen; molten metal; methane; pyrolysis

I. Pendahuluan

Hidrogen adalah salah satu sumber energi yang menjanjikan karena nilai kalorinya yang tinggi (39,4 kWh/kg), atau beberapa kali lipat lebih tinggi daripada metana, bensin, maupun batu bara (Ashik, dkk. 2015). Selain itu, hidrogen adalah bahan bakar yang bersih karena produk samping yang dihasilkan saat diubah menjadi energi dalam sel bahan bakar (fuel cell) adalah air. Oleh karena itu, sangat penting untuk memproduksi hidrogen dalam jumlah besar di masa mendatang sebagai pengganti bahan bakar fosil (Kothari, dkk. 2008).

Ada berbagai metode untuk memproduksi hidrogen, diantaranya adalah Steam Methane Reforming (SMR), elektrolisis air, gasifikasi batubara dan biomassa, serta pirolisis metana (Dawood, dkk. 2020). Meskipun SMR menghasilkan lebih banyak hidrogen per mol metana daripada teknologi lain, emisi yang dihasilkan - rata-rata 13,7 kg

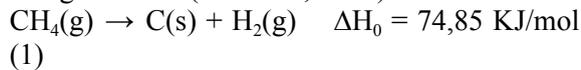
CO₂ per kg hidrogen - tetap menjadi kerugian terbesar (Kang, 2020).

Pirolisis metana bisa menggantikan SMR sebagai metode paling efektif untuk membuat hidrogen. Pirolisis memiliki keunggulan dibandingkan SMR, yaitu menghasilkan lebih sedikit hidrogen per molekul metana daripada SMR dan menggunakan jumlah energi yang hampir sama (H_0 pirolisis = 37,5 kJ/mol H₂, dibandingkan dengan H_0 SMR = 41,3 kJ/mol H₂) (Zhang, dkk. 2018). Tidak adanya emisi karbondioksida (CO₂) dan karbonmonoksida (CO) adalah manfaat utama. Selain itu, pirolisis metana menghasilkan karbon yang lebih mudah ditangani dan digunakan dalam bermacam industri, seperti polimer, karbon aktif, komposit, kertas, ban, tinta, serta prekursor yang dapat digunakan sebagai anoda baterai Li-ion (Dagle, dkk. 2017).

Pirolisis metana adalah reaksi endotermik yang berlangsung pada suhu tinggi. Hal ini

Proses Konversi Metana Menjadi Hidrogen dengan Proses Pirolisis dalam Reaktor Kolom Gelembung Menggunakan Logam Cair

karena pemutusan ikatan C-H yang stabil dalam molekul metana dan membutuhkan banyak energi aktivasi (Bastardo, 2020).



Metana adalah salah satu hidrokarbon yang paling inert, dan karena ikatan C-H sangat kuat dan memiliki struktur molekul simetris yang tinggi, ia hanya dapat terurai secara efektif pada suhu di atas 12000C tanpa adanya katalis (Msheik, 2021). Pirolisis metana katalitik konvensional telah digunakan untuk prosesnya. Ada banyak katalis yang telah digunakan dalam beberapa dekade terakhir, seperti logam (Ni, Fe, Co, Cu, dll) (Kopp, 2017). Beberapa logam efektif menurunkan energi aktivasi reaksi. Di sisi lain, mereka mengalami penonaktifan situs aktivasi karena pengendapan kerak. Karena deformasi permukaan dan pori-pori, sulit untuk mengembalikan aktivitas awal. Kinerja katalis juga dipengaruhi oleh masuknya pengotor karbon ke dalam katalis (Abanades, 2013).

Penumpukan deposit kerak pada dinding reaktor adalah masalah yang paling umum dalam pirolisis metana. Setelah beberapa jam digunakan, hal itu akan menyebabkan penyumbatan reaktor. Pada awal abad ke-20, Daniel Tyrer (1931) mengusulkan pirolisis metana dalam media cair sebagai solusi untuk masalah ini. Hal tersebut diperbaiki lagi oleh Steinberg (1999) yang mengusulkan pirolisis hidrokarbon dalam timah cair sebagai media perpindahan panas.

Penggunaan reaktor gelembung metana dalam media cair (gambar 1) adalah ide baru. Penggunaan suhu tinggi dari medium logam cair menyebabkan gelembung dan retakan terbentuk saat aliran metana naik ke kolom. Saat gas sisa dan partikel karbon mengapung di permukaan medium di bawah pengaruh gaya apung, hidrogen keluar dari reaktor. Akibatnya, bisa efektif mencegah reaktor tersumbat sebagai akibat dari akumulasi karbon pada dinding reaktor (Schultz, 2015).

Beberapa penelitian telah dilakukan pada proses produksi hidrogen dengan perengkahan termal pada reaktor kolom gelembung. Serban dkk (2003) adalah peneliti pertama yang mempelajari reaktor kolom gelembung logam cair yang beroperasi pada suhu yang sangat tinggi. Mereka menggunakan reaktor tabung yang sebagian diisi dengan logam cair sebagai reaktor kolom gelembung. Reaktor tersebut memiliki karakteristik pemanasan yang baik karena antar-muka cairan gas spesifik yang

besar. Di sisi lain, densitas produk karbon yang lebih rendah dibandingkan dengan logam cair, membuatnya mengapung di atas permukaan logam cair. Oleh karena itu, karbon yang terbentuk selama operasi tidak mempengaruhi zona reaksi.

Eksperimen Serban *et al.* juga menghasilkan pembentukan karbon berat dengan waktu tempuh beberapa jam. Menurut sumber lain (Nazim dkk, 2005), reaksi dekomposisi termal metana telah dipengaruhi oleh tingginya luas permukaan bahan karbon. Oleh karena itu, pembentukan karbon selama reaksi telah mengkatalisis dekomposisi metana di bagian reaktor yang panas. Berdasarkan eksperimen mereka, pengembangan reaktor kolom gelembung logam cair meningkatkan harapan untuk merealisasikan produksi hidrogen melalui dekomposisi termal metana, dengan pembangkit yang efisien dan dapat dioperasikan secara terus-menerus. Namun, sejak publikasi Serban *et al.* tidak ada penelitian lebih lanjut tentang reaktor berbasis logam cair yang telah dicapai hingga penelitian Paxman dkk (2014).

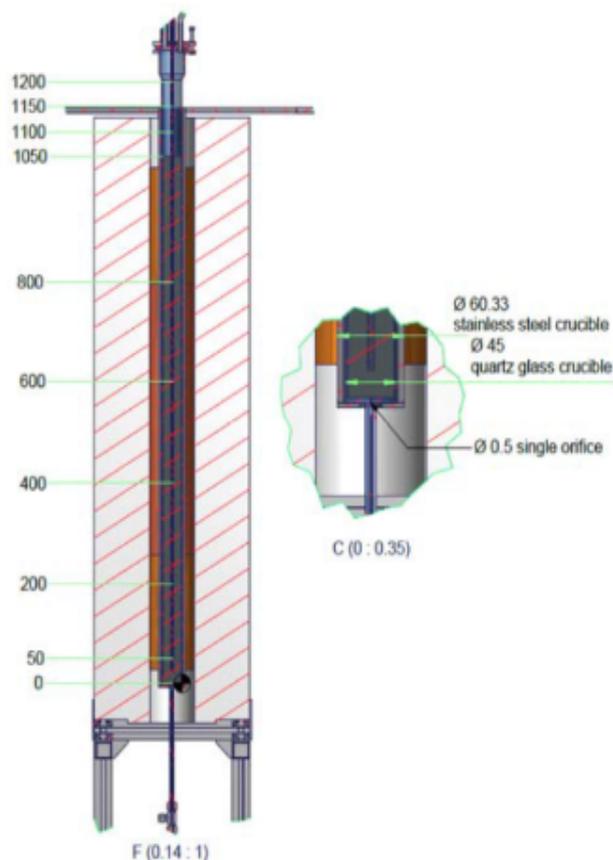
Paxman dkk. melaporkan penyelidikan teoretis pirolisis metana dalam reaktor kolom gelembung dengan desain injektor yang berbeda (tabung 6 mm dan 3 mm, sparger berpori 7 μm dan 0,5 μm). Selain mereka, Plevan dkk (2013) melakukan eksperimen dalam reaktor stainless steel sepanjang 1150 mm, dengan diameter 35,9 mm. Mereka menggunakan timah murni sebagai media dengan tingkat pengisian 600 mm. Gas metana diinjeksikan dari bawah menggunakan lubang tunggal berukuran 1 mm dengan laju aliran volume berkisar antara 5–200 ml/menit. Dari percobaan, mereka menghasilkan konversi metana maksimum 18 % pada suhu 900°C.

Selanjutnya, percobaan terbaru dalam reaktor kolom gelembung logam cair dilakukan oleh Geißler dkk (2019). Mereka melakukan percobaan dalam reaktor kaca kuarsa dengan panjang 1150 mm, yang diisi dengan timah cair dan pecahan kaca kuarsa dengan tingkat pengisian 1100 mm. Gas metana diinjeksikan dari bawah dengan lubang tunggal 0,5 mm. Tingkat suhu reaktor diatur antara 820°C dan 1000°C dan laju aliran volume dalam kisaran 50–200 ml/menit. Dari percobaan mereka, mencapai hasil hidrogen maksimum sekitar 30%.

II. Metodologi

Percobaan pirolisis metana untuk menghasilkan hidrogen dalam reaktor kolom gelembung logam cair dilakukan di Laboratorium Energi dan Lingkungan Universitas Proklamasi 45. Semua percobaan dilakukan dalam reaktor tabung vertikal dengan panjang 1150 mm dan diameter 35,9 mm.

Selama penyelidikan, 60% volume reaktor diisi dengan timah cair (30 kg). Timah dipilih sebagai media perpindahan panas karena tekanan uapnya yang rendah $3.21E-07$ bar pada 1000°C dan rentang cairan yang luas ($232\text{--}2600^{\circ}\text{C}$) sesuai suhu reaksi pirolisis ($930\text{--}1175^{\circ}\text{C}$) (Geiger, 1987).



Gambar 1. Desain reaktor kolom gelembung

Dalam struktur ini, reaktor stainless steel ditempatkan di dalam tungku pemanas kawat listrik dengan daya total 2.500 W. Termokopel tipe K digunakan untuk memantau suhu di dalam reaktor, di tengah zona reaksi pada tingkat 600 mm. Mereka mengontrol suhu pada tiga variabel 800, 900, dan 1000°C

Metana dengan kemurnian tinggi (99,99 %) diinjeksikan dari dasar reaktor melalui lubang tunggal. Tekanan dikontrol oleh pengukur absolut dan pengontrol laju aliran yang dikalibrasi digunakan untuk mengontrol umpan masuk ke reaktor. Laju aliran gas diatur pada 50, 100, dan 150 ml/menit sebagai variabel bebas. Pada bagian atas reaktor, produk gas keluar dan dimasukkan ke dalam gas holder

untuk diukur volumenya dan sampel gas diambil untuk dianalisa komposisinya.

Analisis produk gas dilakukan dengan Gas Chromatograph (GC) dengan dua kolom pemisah dan Thermal Conductivity Detector. Berdasarkan pengukuran GC, fraksi mol metana, hidrogen, dan pengotor lainnya dihitung pada berbagai kondisi operasi.

III. Hasil dan Pembahasan

I.1. Rendemen Produk Pirolisis

Eksperimen dilakukan di reaktor kolom gelembung pada suhu dan laju aliran umpan yang berbeda. Setelah suhu yang ditargetkan (800 , 900 , dan 1.000°C) tercapai, gas umpan (metana murni) diinjeksikan ke reaktor dari dasar selama satu jam. Laju aliran gas diatur

Proses Konversi Metana Menjadi Hidrogen dengan Proses Pirolisis dalam Reaktor Kolom Gelembung Menggunakan Logam Cair

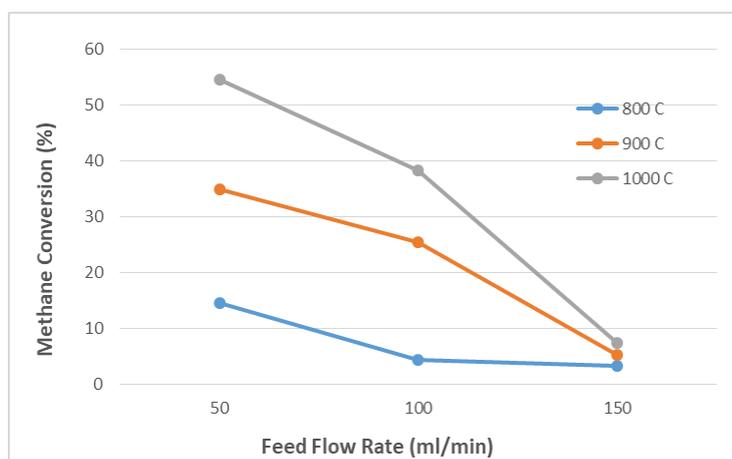
pada 50, 100, dan 150 ml/menit dengan menggunakan flow meter sebelum masuk ke dalam reaktor. Produk gas dikumpulkan dalam gas holder dan sampel diambil oleh gas sampler untuk dianalisa dalam GC.

Dalam tulisan ini, konversi metana akan disajikan reaksi kimianya, dengan asumsi tidak

ada produk gas perantara lain yang terbentuk selama reaksi. Tabel 1 menunjukkan hasil pirolisis metana selama percobaan berjalan..

Tabel 1. Rendemen Produk Pirolisis Sampah Plastik LDPE

Suhu (°C)	Laju aliran gas (ml/min)		
	50	100	150
800	14.49	4.29	3.27
900	34.8	25.47	5.31
1.000	54.46	38.22	7.46



Gambar 2. Konversi gas metana selama percobaan

Berdasarkan Gambar 2, hasil konversi metana disajikan sebagai fungsi laju aliran untuk berbagai temperatur. Peningkatan laju aliran umpan telah menurunkan konversi metana untuk semua temperatur. Kecepatan gas yang tinggi menyebabkan waktu tinggal yang rendah dan efisiensi kontak antara molekul gas dan katalis berkurang. Hasilnya, jumlah metana yang teradsorpsi pada situs katalitik aktif serta laju konversi metana menurun (Bastardo, dkk. 2021). GHSV yang tinggi juga menyebabkan ketidakseimbangan antara difusi melalui partikel katalis dan laju pembentukan karbon, yang mendukung akumulasi karbon dan mempercepat penonaktifan katalis (Rastegarpanah, dkk. 2017).

Di sisi lain, peningkatan suhu telah meningkatkan konversi metana, bahkan pengaruhnya lebih kecil dibandingkan dengan variasi laju aliran. Hal ini terjadi karena

kinetika reaksi bergantung pada temperatur, sehingga yield hidrogen meningkat dengan meningkatnya temperatur. Sebaliknya, waktu tinggal gas akan berkurang dengan meningkatnya suhu sebagai akibat dari pertumbuhan gelembung dan kecepatan terminal yang lebih tinggi akibat ekspansi volume reaksi dekomposisi metana selain pengaruh penurunan tekanan. Secara umum, khususnya pada suhu logam cair yang rendah, waktu tinggal gas harus ditingkatkan untuk mendekati kesetimbangan hasil hidrogen dengan menambah panjang kolom logam cair atau dengan menerapkan packed bed dengan kinerja yang lebih baik (Geißler, 2019).

IV. Kesimpulan

Beberapa percobaan pirolisis metana dalam reaktor kolom gelembung logam cair dengan variasi suhu reaktor dan laju alir gas

umpan telah dilakukan. Eksperimen dilakukan pada tiga tingkat suhu yang berbeda dalam kisaran 800°C hingga 1000°C dan laju aliran volume gas umpan antara 50 ml/menit dan 150 ml/menit. Konversi metana maksimum sebesar 54,46 % diperoleh pada 1000°C dan laju alir volume metana murni 50 ml/menit. Selama percobaan ini, tidak ada masalah penyumbatan karena pengendapan karbon padat pada dinding reaktor atau bagian lain yang terjadi. Karbon yang dihasilkan terutama terakumulasi di atas antarmuka logam cair.

V. Daftar Pustaka

- Abánades, A.; Rubbia, C.; Salmieri, D. (2013). Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas. *Int. J. Hydrog. Energy*, 38, 8491–8496.
- Ashik, W. W. Daud and H. F. Abbas (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, pp. 221-256.
- Bastardo, R. Schlo^gl and H. Ruland (2020). Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness. *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 92, no. 10, pp. 1596-1609.
- Bastardo,, R. Schlögl and Ruland. (2021). Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 32, pp. 11855-11881.
- Dagle, V. Dagle, M. D. Bearden, J. Holladay, T. R. Krause and S. Ahmed (2017). *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*. Pacific Northwest National Lab: Richland, USA.
- Dawood, M. Anda and G. M. Shafiullah (2020). Hydrogen production. *Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 7, p. 3847–3869.
- Geiger, C.A. Busse, and R.I. Loehrke. (2015). The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar. *International Journal of Thermophysics*, 8 (4) : 425 – 436.
- Geißler, M. Plevan, A. Abánades, A. Heinzl, K. Mehravaran, R.K. Rathnam, C. Rubbia, D. Salmieri, L. Stoppel, S. Stückrad, A. Weisenburger, H. Wenninger, and Th. Wetzl. (2019). Experimental investigation and thermo-chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(41):14134 – 141.
- Kang, D., Clarke Palmer, Davide Mannini, Nazanin Rahimi, Michael J. Gordon, Horia Metiu, and Eric W. McFarland (2020). Catalytic Methane Pyrolysis in Molten Alkali Chloride Salts Containing Iron. *ACS Catalysis*, 10, 7032–7042
- Kopp, M.; Coleman, D.; Stiller, C.; Scheffer, K.; Aichinger, J.; Scheppat, B. (2017). Energiepark Mainz : Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42, 13311–13320.
- Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R.L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008, 12, 553–563.
- Msheik, R. Sylvain and A. Stéphane (2021). Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis. *Energies*, vol. 14, p. 3107.
- Muradov Nazim, Smith Franklyn, T-Raissi Ali. (2005). Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction. *Catal Today* 2005;102e103:225e33. *1st International Symposium on Carbon for Catalysis*
- Paxman D, Trottier S, Nikoo M, Secanell M, Ordorica-Garcia G. (2014). Initial experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production. *Energy Procedi.*, 49(0):2027e36. *Proceedings of the SolarPACES 2013 International Conference*.

**Proses Konversi Metana Menjadi Hidrogen dengan Proses Pirolisis
dalam Reaktor Kolom Gelembung Menggunakan Logam Cair**

- Plevan M, Stoppel L, Wetzel Th, Heinzl A, Weisenburger A, Muller. (2013). Hydrogen production via direct thermal cracking of methane: concept of a molten metal bubble column reactor. *In: Proc. of 5th World Hydrogen Technologies Convention (WHTC2013)*, 5; 2013. p. 111.
- Rastegarpanah, F. Meshkani and M. Rezaei. (2017). CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous MgO•Al₂O₃ nanopowder supported nickel catalysts. *Fuel Processing Technology*, vol. 167, p. 250–262.
- Schultz, I.; Agar, D.W. (2015). Decarbonisation of fossil energy via methane pyrolysis using two reactor concepts: Fluid wall flow reactor and molten metal capillary reactor. *Int. J. Hydrog. Energy*, 40, 11422–11427.
- Serban Manuela, Lewis Michele A, Marshall Christopher L, Doctor Richard D. (2003). Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas. *Energy & Fuels*. 17(3):705e13.
- Steinberg, M. (1999). Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *Int. J. Hydrog. Energy*, 24, 771–777.
- Tyrer, D. (1931). Production of Hydrogen. U.S. Patent 1,803,221, 28 April 1931.
- Zhang, X.; Kätelhön, A.; Sorda, G.; Helmin, M.; Rose, M.; Bardow, A.; Madlener, R.; Palkovits, R.; Mitsos. (2018). A CO₂ Mitigation Costs of Catalytic Methane Decomposition. *Energy*, 151, 826–838.