KONVERSI
Homepage: konversi@ulm.ac.id

Making methane gas from CO_2 using Ni/Al_2O_3 catalyst in a fixed bed reactor

Tasya Dwi Yuliani, Robert Junaidi*, Anerasari Meidinariasty

Department of Chemical Engineering, Sriwijaya State Polytechnic, Palembang 30139, Indonesia

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 10 August 2023
Received in revised form: 28 September 2023
Accepted: 29 October 2023

Keywords:
CO_2, Methane (CH_4), Methanation CO_2, in situ, Fixed Bed reactor

ABSTRACT

CO_2 emissions are one component of greenhouse gases, it is estimated that around 18.35 billion tons of CO_2 are released every year (Sulistyono, 2012). This is because the world economy is recovering from the Covid-19 crisis by relying on coal. Based on IEA data, CO_2 emissions from energy combustion and industrial processes accounted for almost 89% of the energy sector's greenhouse gas emissions in 2021, while CO_2 emissions from gas combustion contributed 0.7%. One way to reduce CO_2 in the atmosphere is by converting CO_2 and using it into chemicals, for example hydrogenating CO_2 into methane. The aim of this research is to create a fixed bed reactor for CO_2 methanation so as to reduce carbon dioxide pollution, while the research will use a Ni catalyst with alumina support $(AL_2O_3)_2$. In this research, CO_2 was used as a raw material with a Ni/Al_2O_3 catalyst. Methane gas produced from carbon dioxide using a fixed bed reactor is a little at 1.34% Vol with a flow rate of 0.3 L/m and a concentration of 1 M to 9.25% Vol with a flow rate of 0.1 L/m and a concentration of 3 M for 60 minutes at a temperature of 55°C.

1. Pendahuluan

Perubahan sistem dalam ekosistem bumi telah disebabkan oleh pemanasan global, termasuk perubahan iklim ekstrim, mencairnya es sehingga permukaan air laut naik, dan perubahan dalam jumlah dan pola presipitasi. Salah satu jenis emisi gas rumah kaca (GRK) yang menjadi penyebab pemanasan global adalah karbondioksida (CO_2), yang merupakan salah satu jenis gas rumah kaca yang paling umum. Beberapa jenis gas rumah kaca yang paling umum adalah uap air, karbondioksida (CO_2), metana (CH_4), nitrogen oksida (NO_x) dan sulfur oksida (SO_x). Sektor energi menyumbang emisi GRK terbesar dengan total 175,62 juta ton CO_2. Lebih dari 60% kontribusi karbon dioksida terhadap pemanasan global. Di seluruh dunia, emisi CO_2 meningkat rata-rata 1,6% per tahun, dari 18,3 milyar ton CO_2 pada tahun 1980 menjadi 27,0 milyar ton CO_2. Indonesia hanya menyumbang 1,2% dari total emisi CO_2 dunia, sementara Amerika Serikat menyumbang paling banyak (21,9% dari total emisi dunia pada tahun 2004), diikuti oleh China (17,4%) dan India (4,1%). Oleh karena kehadiran CO_2 yang melimpah yang dilepaskan ke atmosfer telah mendapatkan banyak pertimbangan untuk metode yang efektif untuk mengurangi penumpukan CO_2 dan mendaur ulang sumber karbon.

Beberapa peneliti telah mencoba mengatasi emisi CO_2 dengan menghasilkan methanol dari gas CO_2 [1], memanfaatkan karbondioksida (CO_2) menjadi natrium karbonat menggunakan NaOH [2], mengkonversi gas CO_2 sebagai sumber asam alternatif pengganti asam formiat untuk proses pengasaman kulit [3], memanfaatkan CO_2 dengan metode *in situ* pada proses hidrogenasi dengan adanya nikel tallate selama peningkatan pemulihan minyak berbasis uap [4], memanfaatkan CO_2 menjadi metana yaitu gas alam pengganti (SNG) yang disimpan di tangki [5], sintesis pembakaran menggunakan katalis nikel untuk metanasi karbon dioksida yang menghasilkan katalis yang beroperasi yang stabil dibawah kondisi reaksi selama paling sedikit 50 jam [6].

Penelitian sistem kompetitif untuk methanasi CO_2 dimana ditambahkan lantanum yang dapat meningkatkan aktivitas Ni/Al_2O_3 yang didapat hasil selektivitas meningkat hingga 100% pada suhu 493K dan 523K dengan energi aktivasi 80 kj/mol, orde reaksi yang sedikit lebih tinggi untuk hidrogen dan lebih rendah untuk CO_2 daripada Ni/Al_2O_3[7]. Penelitian dengan menggunakan katalis heterogen yang memanfaatkan CO_2 menjadi metana yang dapat digunakan sebagai sumber energi atau bahan kimia berharga dan konversi katalitik CO_2 menjadi metana yang dapat mengurangi pemanasan global dan memberikan solusi untuk krisis penipisan energi.

Konversi CO_2 menjadi metana dalam air dengan katalis nanopartikel Ni yang disintesis *in situ* berhasil mengembangkan produksi hidrogenasi dari air dan hidrogenasi CO_2 menjadi metan [8], aktivitas katalitik Ni-nanopartikel tetap stabil dalam reaksi dan suhu tinggi dan juga bagus sehingga didapat konversi metana mencapai 98% dari metana baik dari CO_2 atau HCO_3 pada suhu 300 °C. Sintesis hidrotermal dengan metode *in situ* dari nanopartikel nikel/oksida sebagai katalis pada metanasi dimana di *stirred* selama 20 jam, hasil penelitian %yield tertinggi sebesar 18,35% dan 17,63% pada suhu proses 673K yang

* Corresponding author. *Telepon +620711353414, Fax +62711355918*
Email: Robert.junaidi@polsri.ac.id
https://doi.org/10.21924/cst.7.2.2022.1001

This open access article is distributed under a Creative Commons Attribution (CC-BY-SA) 4.0 license

menghasilkan metana sedikit [9]. Penilaian dampak sifat tekstur pada katalis Ni-Fe untuk kinerja metanasi CO_2 didapat hasil konversi CO_2 10% lebih tinggi, seletivitas >80% dan metanasi CO_2 dengan katalis Ni/Al_2O_3 dengan suhu optimum 400°C konversi CO_2 yang dihasilkan baik sekitar 3% penurunan konversi 3% yang diuji dengan 3x siklus berkelanjutan selama 74 jam [10].

Dari beberapa penelitian di atas dapat disimpulkan bahwa waktu yang digunakan untuk menkonversi CO_2 membutuhkan waktu yang lama, hasil konversi CO_2 menjadi gas metan masih sedikit, suhu yang digunakan masih terlalu tinggi. Untuk mengatasi masalah yang ada guna meningkatkan hasil produk gas metan maka pada penelitian ini akan dilakukan menggunakan katalis Ni/Al_2O_3 secara *in situ* dengan memvariasikan konsentrasi NaOH terhadap laju alir gas karbondioksida yang disirkulasikan pada *fixed bed reactor* katalitik. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh laju alir CO_2 terhadap gas metana yang dihasilkan dan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH terhadap gas metana dan H_2 yang tidak bereaksi.

2. Metode Penelitian

2.1. Alat

Gelas kimia, spatula, labu ukur, kaca arloji, batang pengaduk kaca, neraca analitik, pipet tetes, corong kaca, kertas pH, tangki CO_2, regulator CO_2, reaktor PFR (tipe *Fixed Bed Reactor*).

2.2. Bahan

Karbon dioksida (CO_2), natrium hidroksida (NaOH), katalis Ni/Al_2O_3, Aquadest

2.3. Prosedur penelitian

Natrium hidroksida (NaOH) sebanyak 10 g, 15 g, 20 g, 25 g dan 30 g masing-masing ditambahkan aquadest sebanyak 500mL. Alat *metanasi* disambungkan ke *power supply* dengan semua katup mengarah ke aliran yang diinginkan. Katalis Ni/Al_2O_3 dimasukkan ke dalam realtor kemudian larutan NaOH dimasukkan ke dalam tangki secara berulang 1M, 1,5M, 2M, 2,5M, 3M. Selang dari tangki NaOH dan selang CO_2 dihubungkan ke dalam reaktor. Laju alir NaOH, gas dan waktu tinggal yang telah divariasikan, serta pH larutan dicatat saat gas metan keluar dari reaktor. Percobaan diulangi dengan variasi laju alir NaOH dan laju alir gas. Gas CH_4 yang dihasilkan didistribusikan ke *tube* produk selanjutnya dilakukan analisa menggunakan *Multi Gas Detector Analyzer.*

2.4. Analisis produk gas yang dihasilkan gas detector analyzer

Analisa produk gas dilakukan menggunakan *Gas Detector Analyzer* dengan kalibrasi otomatis atau *self-testing* selama 10 hingga 15 menit sampai menunjukkan angka 0 semua pada layar alat. Sensor gas dihubungkan ke objek sampel yaitu *urine bag*. Instrument membaca dengan kondisi konstan, selanjutnya didapatkan hasil Analisa.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil penelitian

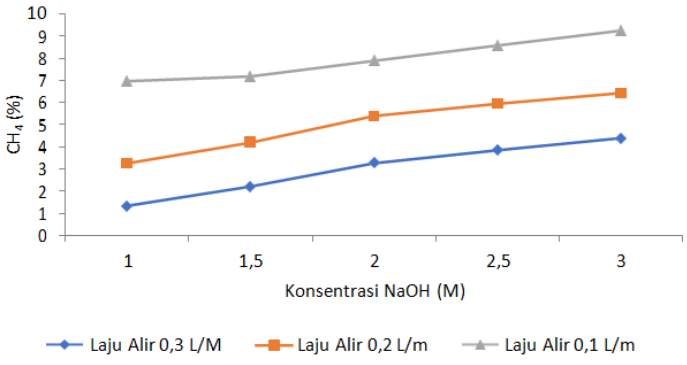
Tabel 1. Data Hasil Analisa Penelitian

Variasi Konsentrasi NaOH (M)	Laju Alir CO_2 (L/min)	Hasil Analisis (%)		
		CH_4 (%Vol)	CO_2 (%Vol)	H_2 (ppm)
1	0,1	6,97	87,08	3,95
1,5		7,19	86,47	4,34
2		7,89	86,78	3,64
2,5		8,58	85,39	4,03
3		9,25	83,94	4,81
1	0,2	3,26	92,72	2,02
1,5		4,2	90,94	2,86
2		5,39	89,36	3,25
2,5		5,95	88,98	3,07
3		6,43	87,73	3,84
1	0,3	1,34	93,79	2,87
1,5		2,22	93,16	2,62
2		3,27	92,24	2,49
2,5		3,85	90,55	3,6
3		4,4	90,45	3,15

3.2. Pembahasan

3.2.1. Pengaruh laju alir terhadap Gas Metana (CH_4) dan konsentrasi NaOH

Konsentrasi NaOH berfungsi untuk menyerap kadar CO_2, pada saat CO_2 dialirkan didalam *reactor* secara kontinyu bereaksi dengan larutan NaOH menghasilkan Gas Metana [11]. Hasil analisa gas metana (CH_4) ditunjukkan oleh Gambar 1.



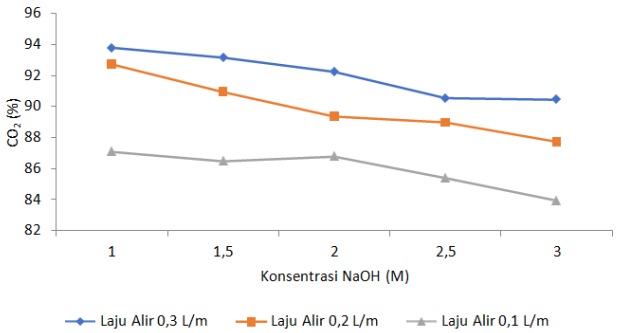
Gambar 1. Pengaruh Variasi Konsentrasi NaOH terhadap Produksi Gas

Gambar 1 merupakan grafik pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap produksi gas. Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui bahwa gas metana tertinggi pada terjadi pada konsentrasi 3 M dengan laju alir 0,1 L/min yaitu 9,25%, serta gas metana terendah terjadi pada konsentrasi 1 M dengan laju alir 0,1 L/min yaitu 1,34% selama 60 menit pada suhu 55°C. Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui bahwa gas metana yang dihasilkan mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya konsentrasi. Hal tersebut terjadi pada penambahan konsentrasi

NaOH 1M, 1,5M, 2M, 2,5M dan 3M. Pembuatan gas metana dari karbondioksida dengan konsentrasi 3M pada laju alir 0,05 L/min menunjukkan hasil gas metana tertinggi 12,54% selama 60 menit dan terendah 3,28% selama 30 menit sehingga dapat diketahui bahwa semakin kecil laju alir dan semakin besar konsentrasi NaOH dapat meningkatkan produksi gas metana [12]. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa semakin besar konsentrasi dan semakin kecil laju alir CO_2 yang digunakan, semakin banyak gas metana yang dihasilkan [13]. Semakin tinggi konsentrasi, maka semakin kecil kandungan CO_2. Begitu pula sebaliknya, semakin kecil konsentrasi maka semakin besar pula kandungan CH_4.

3.2.2. Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Gas CO_2

Persen gas karbondioksida (CO_2) yaitu didefinisikan sebagai persentase perubahan kadar CO_2 pada saat sirkulasi yang tidak bereaksi sehingga keluar dari *reactor*.

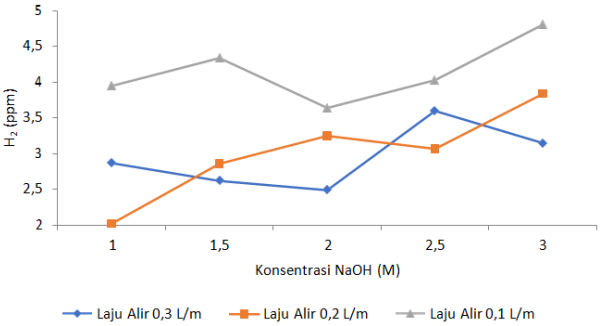


Gambar 2. Pengaruh Variasi Konsentrasi NaOH terhadap Sisa Gas CO_2

Gambar 2 merupakan grafik pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap sisa gas CO_2. Berdasarkan Gambar 2 dapat diketahui bahwa nilai sisa gas CO_2 tertinggi terjadi pada konsentrasi 1M dengan laju alir 0,3 L/min yaitu 93,79%. Nilai karbondioksida sisa terendah terjadi pada konsentrasi 3M dengan laju alir 0,1 L/min yaitu 83,94% dengan volume 500 mL. Penyerapan gas pada biogas menggunakan *absorber bubble column* dengan variasi NaOH yang dihasilkan persentase penyerapan paling optimum yaitu 98,211% dengan variasi 3,25 M dengan volume 2 L dan laju alir 1 L/min persentase penyerapan CO_2 dalam biogas cenderung meningkat selaras dengan peningkatan konsentrasi absorben NaOH [14]. Semakin besar laju alir gas maka semakin sedikit CO_2 yang terserap [15] (Ningrum Sari Sekar, 2017). Tabel 1 menunjukkan jumlah gas CO_2 yang gagal bereaksi dengan H_2. Penurunan hasil CO_2 pada waktu reaksi yang lebih lama mungkin karena CO_2 lebih lanjut direduksi menjadi CH_4 karena katalis nanopartikel Ni sangat aktif dalam mereduksi CO_2 menjadi metana dalam sistem reaksi [8]. Prasetya A, dkk (2016) menyatakan bahwa semakin besar konsentrasi NaOH dalam larutan maka akan semakin banyak CO_2 yang diikat oleh larutan NaOH sehingga kandungan CH_4 akan semakin besar [3]. Semakin tinggi laju alir dan konsentrasi NaOH yang digunakan maka karbondioksida yang bereaksi semakin meningkat sehingga CO_2 sisa menurun [16]. Hal ini dikarenakan larutan NaOH mempunyai sifat higroskopis yaitu kemampuan suatu zat dalam menyerap molekul air dan udara sekitarnya dengan baik. Semakin pekat larutan NaOH yang digunakan maka kemampuan higroskopis yang dimiliki oleh NaOH semakin meningkat [17]. Hal ini disebabkan oleh penurunan kadar karbondioksida pada gas yang disebabkan oleh reaksinya dengan larutan NaOH, NaOH akan mengikat CO_2 melalui proses serapan [18].

3.2.3. Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Gas H_2

Konsentrasi NaOH dan laju alir berpengaruh secara signifikan terhadap pengikatan ion H^+ yakni H_2S oleh air serta dapat menurunkan kualitas gas metana yang dihasilkan yaitu menurunkan kandungan gas H_2 [17].



Gambar 3. Pengaruh Variasi Konsentrasi NaOH terhadap Gas H_2

Gambar 3 merupakan grafik pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap Gas H_2. Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat bahwa nilai hydrogen tertinggi terjadi pada konsentrasi 3M dengan laju alir 0,3 L/min yaitu 4,81% dan nilai hydrogen terendah terjadi pada konsentrasi 1M dengan laju alir 0,2 L/min yaitu 2,02%. Kandungan H_2S dalam biogas yang diijinkan maksimal 5 ppm, karena H_2S bila terbakar akar membentuk zat baru bersama oksigen membentuk sulfur dioksida (SO_2) atau sulfur trioksida (SO_3), serta pada saat yang sama membentuk *sulphur acid* (H_2SO_3) dimana senyawa ini yang dapat menyebabkan korosi [19]. Pada konsentrasi yang tinggi berbau seperti telur busuk dan dapat melumpuhkan indera penciuman manusia [20]. Adanya variasi konsentrasi NaOH, semakin meningkat konsentrasi semakin banyak H_2 yang bereaksi dengan menambahkan 20% larutan NaOH [8]. Kadar H_2 terserap semakin besar dengan semakin besarnya laju alir [21]. Pada penelitian yang telah dilakukan pada laju alir 0,2 L/m bahwa H_2 mengalami naik turun, hal ini disebabkan oleh sebagian H_2 yang tidak bereaksi dengan air.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan. Gas metana yang dihasilkan dari karbondioksida dengan alat *fixed bed reactor* yaitu sedikit pada angka 1,34%Vol hingga 9,25%Vol karena dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti jenis katalis, %kemurnian CO_2, suhu, konsentrasi dan laju alir CO_2. Konsentrasi NaOH dan laju alir gas karbondioksida terbaik yang digunakan pada berbagai variasi konsentrasi NaOH yaitu 3M, dengan penambahan konsentrasi NaOH dengan hasil analisa tertinggi yaitu 9,25%Vol dan laju alir 0,1 L/m. Metanasi CO_2 telah menjadi

reaksi yang sangat diperlukan untuk mengubah CO_2 beracun menjadi metana yang dapat digunakan sebagai pembawa energi atau bahan kimia berharga.

Referensi

[1] T. Sutardi, A.H. Budiman, Potensi pemanfaatan CO2 dan hidrogen sebagai bahan bakar alternatif di Indonesia, Jurnal Energi dan Lingkungan (Enerlink), 16 (2020) 31-38.

[2] B.R. Arifin, N. Hidayati, N. Widagdo, pengaruh temperatur larutan NaOH pada pemanfaatan CO2 flue gas boiler pada proses sintesis natrium karbonat menggunakan NaOH, Prosiding Seminar Nasional Teknik Mesin, (2022) 1093-1101.

[3] P. Hermawan, A.R. Nugroho, Studi pemanfaatan gas CO2 (Karbon Dioksida) sebagai sumber asam alternatif untuk pikling pada pengolahan kulit kambing, Berkala Penelitian Teknologi Kulit, Sepatu, dan Produk Kulit, 20 (2021) 148-160.

[4] F. Aliev, O. Mirzaev, T. Kholmurodov, O. Slavkina, A. Vakhin, utilization of carbon dioxide via catalytic hydrogenation processes during steam-based enhanced oil recovery, Processes, 10 (2022) 2306.

[5] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, A. Martin, Methanation of CO2 on Ni/Al2O3 in a structured fixed-bed reactor—A scale-up study, Catalysts, 7 (2017) 152.

[6] M. Aghayan, D. Potemkin, F. Rubio-Marcos, S. Uskov, P. Snytnikov, I. Hussainova, Template-assisted wet-combustion synthesis of fibrous nickel-based catalyst for carbon dioxide methanation and methane steam reforming, ACS Appl. Mater. Interfaces., 9 (2017) 43553-43562.

[7] G. Garbarino, C. Wang, T. Cavattoni, E. Finocchio, P. Riani, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, A study of Ni/La-Al2O3 catalysts: a competitive system for CO2 methanation, Applied Catalysis B: Environmental, 248 (2019) 286-297.

[8] H. Zhong, G. Yao, X. Cui, P. Yan, X. Wang, F. Jin, Selective conversion of carbon dioxide into methane with a 98% yield on an in situ formed Ni nanoparticle catalyst in water, J. Chem. Eng., 357 (2019) 421-427.

[9] Y. Krisnandi, I. Abdullah, I.B.G. Prabawanta, M. Handayani, In-situ hydrothermal synthesis of nickel nanoparticle/reduced graphene oxides as catalyst on CO2 methanation, AIP Conf. Proc. 2242 (2020).

[10] R.-Y. Chein, C.-C. Wang, Experimental study on CO2 methanation over Ni/Al2O3, Ru/Al2O3, and Ru-Ni/Al2O3 catalysts, Catalysts, 10 (2020) 1112.

[11] S. Ardhiany, Proses absorbsi gas CO2 dalam biogas menggunakan alat absorber tipe packing dengan analisa pengaruh laju alir absorben NaOH, Jurnal Teknik Patra Akademika, 9 (2018) 55-64.

[12] T.M. Putri, R. Junaidi, A. Meidinariasty, Pembuatan gas metana dari gas karbon dioksida menggunakan katalis Ni/Al2O3 dengan promotor logam Fe, Jurnal Serambi Engineering, 8 (2023).

[13] F. Maarif, J. J Arif F, Absorbsi gas karbondioksida (CO2) dalam biogas dengan larutan NaOH secara kontinyu, (2009).

[14] E. Purba, C.N.R. Barutu, The co2 gas absorption in biogas using absorber bubble column with variation of NaOH absorbent concentration and sparger forms, Indones. J. Chem., 10 (2021) 68-74.

[15] S.S. Ningrum, A. Mindaryani, M. Hidayat, Absorpsi CO2 pada biogas dengan larutan methyldiethanolamine (mdea) menggunakan kolom bahan isian, Prosiding SENIATI, 3 (2017) 11-16.

[16] L. Trisnaliani, D.E. Pranata, K. Ridwan, M.N. Alfarizi, M.P. Lumbantoruan, The Effect of flowrate and NaOH concentration to CO2 reduction in biogas products using absorber, J. Phys. Conf. (2020) 012054.

[17] H. Hermanto, A. Susanty, Pengaruh konsentrasi Naoh dan laju alir gas pada proses pemurnian biogas, Jurnal Riset Teknologi Industri, 10 (2016) 88-93.

[18] A. Nugroho, Y.B. Susanto, V.L. Kamilah, R. Prameswari, Carbon dioxide (CO2) absorption process using sodium hydroxide (NaOH), IPTEK The Journal of Engineering, 9 (2023) 30-34.

[19] R. Rostika, Biofiksasi CO2 oleh mikroalga Chlamydomonas sp untuk pemurnian biogas, Universitas Diponegoro, (2011).

[20] I.V. Harahap, Uji beda komposisi campuran kotoran sapi dengan beberapa jenis limbah pertanian terhadap biogas yang dihasilkan, Universitas Sumatera Utara, (2007).

[21] K. Aditya, P. Melisa, A. Hadiyarto, Pemurnian Biogas dari Kandungan Hidrogen Sulfida (H2S) dengan NaOH, CuSO4, Fe2(SO4)3 dalam packed column secara Kontinyu, Jurnal Teknologi Kimia dan Industri, 1 (2012) 389-395.