

Heru Susanto *), Wishnu Wijaya **), I Nyoman Widiasa *)
E-mail: heru.susanto@undip.ac.id

Abstract

The use of biogas as an environmentally friendly fuel is limited by the presence of CO₂ and water vapor as impurities. Therefore, biogas purification for CO₂ and water vapor removal is very important step during biogas application. This paper presents a process for biogas purification by means of adsorption using either modified or unmodified activated carbon as an adsorbent. The modification was performed by passing a pure ammonia gas into activated carbon in a quartz reactor. The results showed that the adsorption process using modified activated carbon decreases CO₂ content in biogas up to 67.5% whereas for unmodified activated carbon was of 43%. Further, the modification increased CO₂ adsorption capacity from ~28 to ~38 mg CO₂/g adsorbent. The increase in feed temperature decreases CO₂ adsorption capacity.

Key words: CO₂ adsorption, activated carbon, modification, biogas purification

Pendahuluan

Biogas, campuran gas metan (CH₄), karbon dioksida (CO₂), ammonia (NH₃), uap air dan impuritas lain, merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang pada saat ini mendapatkan perhatian secara serius oleh banyak kalangan. Hal ini disebabkan oleh kenyataan bahwa biogas dapat diproduksi dengan sederhana dari bahan organik kotoran hewan ternak, sampah perkotaan, limbah pertanian dan limbah-limbah yang mengandung biomasa. Penggunaan biogas mempunyai keuntungan ganda menyelesaikan permasalahan lingkungan oleh limbah padat dan keterbatasan energi fosil yang harganya terus meningkat. Dengan demikian penggunaan biogas berarti menjalankan konsep pembangunan berkelanjutan yang menjadi ciri utama teknologi hijau (*green technology*). Keuntungan lain yang diperoleh dari penggunaan biogas meliputi: (i) dapat mengurangi pemanasan global dan perubahan iklim, (ii) dapat menurunkan polusi yang disebabkan oleh bahan bakar fosil, (iii) mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil dan (iv) biogas dapat diproduksi dengan mudah dan banyak masyarakat Indonesia secara tradisional telah dapat memproduksinya. Namun demikian, sampai saat ini penggunaan biogas belum maksimal dan secara umum hanya dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar kompor.

Penggunaan biogas sebagai bahan bakar secara luas dibatasi oleh kemurnian yang dimiliki. Keberadaan CO₂ dan uap air sebagai komponen impuritas menyebabkan biogas tidak dapat digunakan secara luas (Deublein dan Steinhäuser, 2008). Gas CO₂ mempunyai proporsi yang relatif tinggi dan dapat mencapai 50%. Selain menurunkan nilai kalor karena sifatnya yang tidak bisa dibakar, keberadaan gas CO₂ juga menyebabkan proses pengkompresian untuk keperluan transportasi tidak ekonomis. Keberadaan uap air dalam biogas dapat menyebabkan terjadinya korosi pada sistem pemipaan atau peralatan yang dilewati oleh biogas. Oleh karena itu proses pemurnian biogas

dari CO₂ dan uap air merupakan langkah penting yang harus dilakukan untuk memperluas penggunaan biogas.

Teknik-teknik untuk pemisahan gas CO₂ dari campurannya telah banyak diusulkan yang secara umum meliputi absorpsi menggunakan pelarut, pemisahan cryogenic, pemisahan menggunakan membran dan adsorpsi (Kazama dkk., 2002; Pevida dkk., 2008; Dong dkk., 1999; Xu dkk., 2003; Chaffee dkk., 2007). Proses absorpsi menggunakan pelarut amin merupakan proses pemisahan gas CO₂ yang sampai banyak digunakan (Leci, 1996). Namun proses ini membutuhkan bahan kimia dan energi yang cukup tinggi untuk pemompaan cairan dalam jumlah yang sangat banyak. Selain itu, proses ini juga dapat menghasilkan produk samping berupa limbah pelarut yang habis digunakan. Pemisahan CO₂ menggunakan membran dewasa ini menjadi pilihan oleh banyak kalangan karena selektifitas dan permeabilitas yang tinggi (Song dkk., 2008; Powell dan Qiao, 2006; Lindmark dan Hedlund, 2010). Namun, teknologi ini tidak tepat untuk aplikasi pemurnian biogas karena biaya investasi yang diperlukan cukup tinggi sementara kapasitas produksi biogas biasanya dalam jumlah yang relatif kecil. Pressure swing adsorption menggunakan adsorbent zolite juga telah diusulkan untuk proses penghilangan CO₂ (Zhao dkk., 2007; Chen dkk., 2011). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa tingkat penghilangan CO₂ dapat mencapai lebih dari 90%; namun proses regenerasi adsorbent menyebabkan operasi berjalan kompleks dan mahal. Regenerasi untuk penggunaan kembali adsorbent dilakukan karena adsorbent yang digunakan sangat mahal. Selain itu, keberadaan uap air (seperti dalam biogas) dapat menurunkan kapasitas penyerapan CO₂ (Diaz dkk., 2008; Siriwardane dkk., 2005). Proses pemurnian yang tepat untuk biogas harus memiliki karakteristik sebagai berikut murah untuk aplikasi dengan kapasitas kecil, sederhana dan mudah diperoleh.

Potensi penggunaan karbon aktif menggantikan zeolit untuk pemisahan CO₂ telah dilaporkan (Plaza dkk., 2009). Selain murah, kapasitas penyerapan CO₂ kar-

*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia FT Undip

**) Staf Laboratorium Pabrikasi & Permesinan
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Undip

bon aktif tidak dibatasi oleh keberadaan uap air. Namun demikian, keberadaan gugus-gugus yang bersifat asam seperti fenol dan karboksil membatasi kapasitas penyerapan karbon aktif terhadap CO₂. Pada penelitian ini, dilakukan modifikasi karbon aktif secara kimia untuk mengurangi gugus-gugus yang bersifat asam sehingga dapat meningkatkan kapasitas penyerapan CO₂. Modifikasi dilakukan dengan cara memasukkan gugus fungsional berbasis nitrogen. Keberadaan gugus fungsional berbasis nitrogen diharapkan dapat meningkatkan kapasitas penyerapan CO₂ melalui terbangunnya ikatan kovalen antara CO₂ dan gugus amine hasil modifikasi.

Eksperimen

Modifikasi karbon aktif

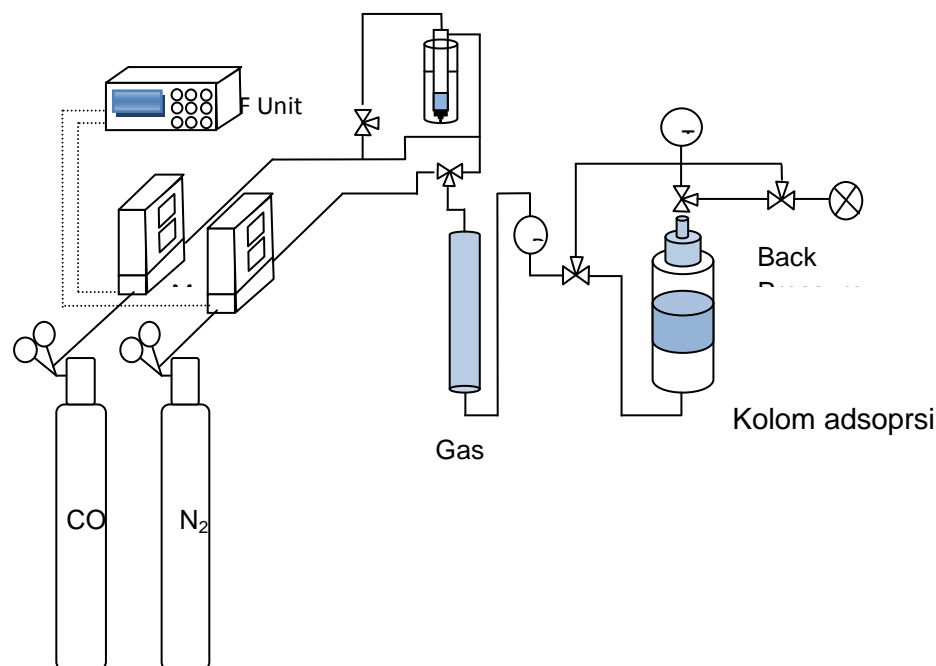
Modifikasi karbon aktif dilakukan dengan menggunakan ammonia dalam suatu reaktor kuarsa. Sejumlah karbon aktif (yang sebelumnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 100 °C selama 18 jam) dengan berat tertentu dimasukkan dalam suatu reaktor kuarsa. Reaktor kemudian dipanaskan sampai temperatur 400 °C dan gas ammonia murni (NH₃) dialirkan dengan laju alir 40 cm³/menit menuju reaktor. Proses ini dilakukan selama 2 jam dan kemudian didinginkan sampai temperatur 100 °C dan diikuti dengan pengaliran gas nitrogen sampai temperatur mencapai temperatur ruangan.

Karakterisasi

Karakterisasi karbonaktif dilakukan untuk mengetahui luas permukaan spesifik, ukuran partikel dan sifat kimia permukaan karbonaktif. Pengukuran luas permukaan spesifik dilakukan dengan menggunakan metode BET. Scanning electron microscope (SEM) digunakan untuk memvisualisasikan partikel karbonaktif sehingga dapat diketahui ukuranpartikelnya. Permukaan kimia karbonaktif dikarakterisasi dengan menggunakan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Adsorpsi karbon dioksida

Pada tahap ini kemampuan karbonaktif sebelum dan setelah modifikasi dalam menyerap karbondioksida diselidiki. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan unit adsorpsi skala laboratorium yang dikembangkan berdasarkan Lee dkk.(2012) seperti ditunjukkan pada Gambar1. Gas CO₂ dengan konsentrasi 40% (dicampur dengan N₂) dimasukkan ke dalam kolom adsorber yang telah berisi karbon aktif dengan kecepatan 50 cm³/menit. Kapasitas adsorpsi CO₂ karbon aktif dihitung dari selisih konsentrasi gas CO₂ sebelum dan setelah melewati kolom adsorber. Konsentrasi gas CO₂ diukur dengan menggunakan kromatografi gas.



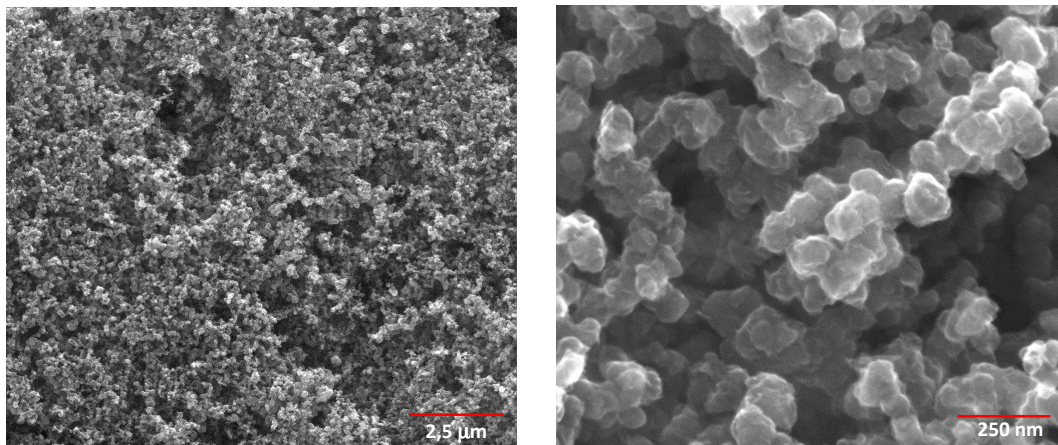
Gambar 1. Skematik rangkaian alat percobaan adsorpsi CO₂

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi karbon aktif

Selain karakteristik kimia yang dimiliki, kapasitas adsorpsi suatu adsorben sangat dipengaruhi oleh ukuran partikelnya (*spesifik surface area*). Untuk mendapatkan gambaran ukuran partikel karbon aktif, karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM). Hasil visualisasi disa-

jikan pada Gambar 2. Dari hasil SEM tersebut tampak bahwa karbon aktif yang digunakan mempunyai ukuran yang relatif seragam dan dalam kisaran nano meter (65-75 nm). Ukuran partikel karbon aktif dalam nanometer ini akan menguntungkan dalam proses pemurnian CO₂ karena luas permukaan kontak akan semakin besar yang berdampak pada peningkatan kapasitas adsorpsi.



Gambar 2. Visualisasi morfologi karbon aktif dengan menggunakan SEM: perbesaran 20000 kali (kiri) dan 200000 kali (kanan)

Pengukuran luas permukaan spesifik dengan menggunakan BET menunjukkan bahwa karbon aktif mempunyai luas spesifik 1162 m²/g sebelum modifikasi dan 1216 m²/g setelah modifikasi. Hal ini mengindikasikan bahwa modifikasi kimia karbon aktif dapat meningkatkan luas permukaan kontak adsorpsi.

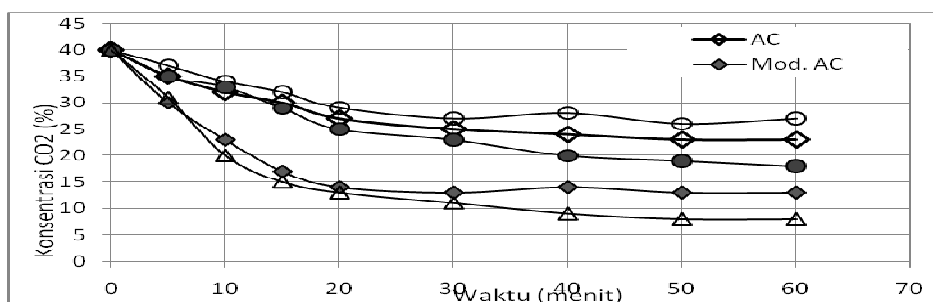
Untuk mengetahui keberhasilan modifikasi, permukaan kimia karbon aktif sebelum dan setelah modifikasi dibandingkan dengan menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa karbon aktif sebelum modifikasi mempunyai peak pada panjang gelombang 1138 cm⁻¹ yang mengindikasikan C-O stretching, 1423 cm⁻¹ yang mengindikasikan cincin aromatik, 1730 cm⁻¹ (ikatan rangkap dua C=O dari karboksilat) dan 3500-3600 cm⁻¹ yang mengindikasikan O-H stretching. Spektrum IR setelah modifikasi menunjukkan N-H stretching pada panjang gelombang 3375-3290 cm⁻¹. Selain itu, peak baru

pada panjang gelombang 1640-1660 cm⁻¹ yang mengindikasikan gugus amida dapat dilihat dengan jelas. Hasil ini membuktikan bahwa modifikasi telah berhasil dilakukan. Ammonia akan bereaksi dengan gugus asam karboksilat yang menyebabkan terbentuknya amida, imida dan laktam.

Adsorpsi CO₂

Pemurnian biogas dilakukan dengan menghilangkan CO₂ dengan proses adsorpsi. Studi penghilangan CO₂ dilakukan dengan mencampurkan gas CO₂ dan nitrogen dengan komposisi gas CO₂ 40%. Hasil percobaan disajikan pada Gambar 3.

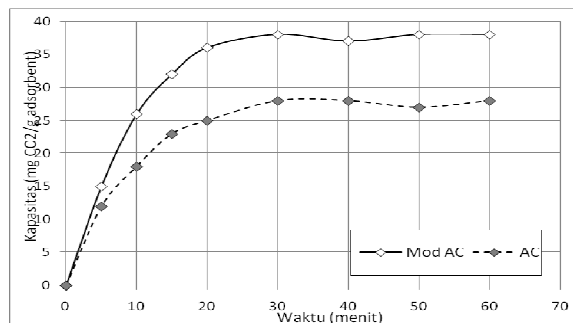
Adsorpsi menggunakan karbon aktif dapat menurunkan CO₂ mencapai 43%. Modifikasi karbon aktif dengan gas ammonia dapat meningkatkan persen penghilangan CO₂ dari 43% menjadi 67%.



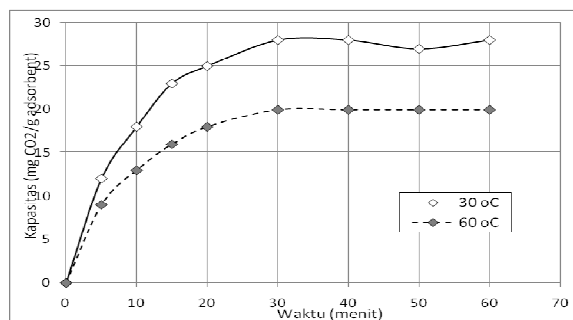
Gambar 3. Adsorpsi CO₂ dengan menggunakan berbagai adsorbent sebagai fungsi waktu. (AC = karbon aktif tanpa modifikasi, Mod. AC = Karbon aktif termodifikasi, FA = abu terbang)

Untuk mengetahui kapasitas adsorpsi CO₂ dilakukan percobaan dengan menggunakan karbon aktif pada temperatur konstan (30±2 °C). Hasil eksperimen ditunjukkan pada Gambar 4. Kapasitas adsorpsi karbon aktif dan karbon aktif yang dimodifikasi mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya waktu adsorpsi dan menunjukkan nilai maksimum berturut-turut adalah ~28 dan ~38 mg CO₂/g adsorbent. Lebih besarnya kapasitas adsorpsi karbon aktif dengan modifikasi dapat dijelaskan dengan dua hal yaitu peningkatan luas permukaan spesifik (lihat data BET) dan adanya tambahan gugus fungsional berbasis nitrogen yang dapat meningkatkan interaksi karbon aktif dengan CO₂. Karbon aktif setelah modifikasi mempunyai luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan sebelum modifikasi. Lebih lanjut, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi CO₂ menggunakan karbon aktif terjadi baik secara fisika maupun kimia.

Pengaruh temperatur pada adsorpsi CO₂ dipelajari dengan menggunakan karbon aktif yang dimodifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan temperatur umpan dari 30 °C ke 60 °C menurunkan kapasitas adsorpsi sebesar 28%. Hal ini dapat dijelaskan oleh karakteristik adsorpsi fisik yang bersifat eksotermik baik kecepatan difusi molekul dan energi adsorpsi permukaan meningkat dengan naiknya temperatur (Shafeeyan dkk., 2011).



Gambar 4. Kapasitas adsorpsi CO₂ oleh karbon aktif sebelum dan sesudah modifikasi (pada T = 30 °C, AC = karbon aktif tanpa modifikasi, Mod AC = karbon aktif termodifikasi).



Gambar 5. Pengaruh temperatur terhadap kapasitas adsorpsi CO₂ oleh karbon aktif (menggunakan karbon aktif yang dimodifikasi).

Kesimpulan

Penggunaan karbon aktif tanpa dan dengan modifikasi untuk adsorpsi CO₂ dalam pemurnian biogas telah diselidiki. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karbon aktif yang digunakan mempunyai ukuran yang relatif seragam dan dalam kisaran nano meter (65-75 nm). Pengukuran luas permukaan spesifik dengan menggunakan BET menunjukkan bahwa karbon aktif mempunyai luas spesifik 1162 m²/g sebelum modifikasi dan 1216 m²/g setelah dimodifikasi. Spektrum IR karbon aktif setelah modifikasi menunjukkan N-H stretching pada panjang gelombang 3375-3290 cm⁻¹. Selain itu, peak baru pada panjang gelombang 1640-1660 cm⁻¹ yang mengindikasikan gugus amida dapat dilihat dengan jelas. Kapasitas adsorpsi karbon aktif dan karbon aktif yang telah dimodifikasi mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan waktu adsorpsi dan menunjukkan nilai maksimum berturut-turut adalah ~28 dan ~38 mg CO₂/g adsorbent. Lebih lanjut, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi CO₂ menggunakan karbon aktif terjadi baik secara fisika maupun kimia.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai dengan DIPA Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Tahun 2012. Ucapan terima kasih disampaikan kepada Nanotech Indonesia atas bantuannya dalam pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

1. Chaffee, A.L., Knowles, G.P., Liang, Z., Zhang, J., Xiao, P. dan Webley, P.A., (2007), "CO₂ capture by adsorption: Materials and process development", *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1, 11.
2. Chen, C., Kim, J., Yang, D.A., dan Ahn, W.S., (2011), "Carbon dioxide adsorption over zeolite-like metal organic frameworks (ZMOFs) having a sod topology: Structure and ion-exchange effect", *Chem. Eng. J.*, 168, 1134.
3. Deublein, D. dan Steinhauser, A., (2008), "Biogas from waste and renewable resources", Wiley-VCH, Weinheim.
4. Díaz, E.I., Muñoz, E., Vega, A. dan Ordóñez, S., (2008), "Enhancement of the CO₂ Retention Capacity of Y Zeolites by Na and Cs Treatments: Effect of Adsorption Temperature and Water Treatment", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 412.
5. Dong, F., Lou, H., Kodama, A., Goto, M. dan Hirose, T., (1999), "The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: exemplification by separating a mixture of CO₂-CH₄-N₂", *Sep. Purif. Technol.* 16, 159.
6. Kazama, S., Teramoto, T. dan Haraya, K., (2002), "Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes", *J. Membr. Sci.* 207, 91.

7. Leci, C.L., (1996)., “Financial implications on power generation costs resulting from the parasitic effect of CO₂ capture using liquid scrubbing technology from power station flue gases”, *Energy Convers. Manag.* 37, 915.
8. Lee, K.M., Lim, Y.H., Park, C.J. dan Jo, Y.M., (2012)., “Adsorption of low level CO₂ using modified zeolites and activated carbon”, *I&EC Research* 51, 1355.
9. Lindmark, J. dan Hedlund, J., (2008)., “Carbon dioxide removal from synthesis gas using MFI membranes”, *J. Membr. Sci.* 360, 284.
10. Pevida, C., Plaza, M.G., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F. dan Pis, J.J., (2008)., “Surface modification of activated carbons for CO₂ capture”, *Appl. Surf. Sci.* 254, 7165.
11. Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Casal, M.D. Martin, C.F., Rubiera, F. dan Pis, J.J., (2009)., Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture, *Fuel* 88, 2442
12. Powell, C.E dan Qiao, C.G. (2006), “Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases”, *J. Membr. Sci.* 279, 1
13. Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Houshmand, A. dan Arami-Niya, A. (2011)., “Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation”, *Appl. Surf. Sci.* 257, 3396.
14. Siriwardana, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P. dan Losch, J., (2005)., “Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures”, *Energy Fuels* 19, 1153.
15. Song, I, Ahn, H., Jeon, H., Jeong, H.-K., Lee, Y., Choi, S.H., Kim, J.H. dan Lee, S.B. (2008)., “Optimal design of multiple stage membranes process for carbon dioxide separation”, *Desalination*, 234, 307.
16. Xu, X., Song, C., André sen, J.M., Miller, B.G. dan Scaroni, A.W., (2003)., “Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41”, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62, 29.
17. Zhao, Z., Cui, X. Ma, J. dan Li, R., (2007), “Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents”, *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, 1, 355.