

Kode>Nama Rumpun Ilmu: 431 / Teknik Mesin

Bidang Fokus: Penciptaan dan Pemanfaatan Energi Baru dan Terbarukan

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN DASAR UNGGULAN PERGURUAN TINGGI**



**PEMANFAATAN *METHANE HYDRATE*
UNTUK PRODUKSI BAHAN BAKAR HIDROGEN
DENGAN METODE ARGON PLASMA JET**

Tahun ke-1 dari rencana 2 tahun

Ketua/Anggota Tim

Dr-Eng. Ismail, ST., MT. / NIDN. 0014017605 (Ketua)

Dr-Eng. Muhammad Agung, ST., MT. / NIDN. 0007037202 (Anggota 1)

Dr. Moh. Ahsan S. Mandra, ST. MT. / NIDN 0007047202 (Anggota 2)

**UNIVERSITAS NEGERI MAKASSAR
NOVEMBER 2018**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pemanfaatan Metane Hydrate untuk Produksi Bahan Bakar Hidrogen Dengan Metode Argon Plasma Jet

Peneliti/Pelaksana

Nama Lengkap : Dr.Eng ISMAIL,
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Makassar
NIDN : 0014017605
Jabatan Fungsional : Asisten Ahli
Program Studi : Mesin Otomotif
Nomor HP : +6282292920514
Alamat surel (e-mail) : ismail_rahim@unm.ac.id

Anggota (1)

Nama Lengkap : Dr.Eng MUHAMMAD AGUNG S.T, M.T
NIDN : 0007037202
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Makassar

Anggota (2)

Nama Lengkap : MUHAMMAD AHSAN S MANDRA S.T, M.T, Dr.
NIDN : 0007047202
Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Makassar

Institusi Mitra (jika ada)

Nama Institusi Mitra : -
Alamat : -
Penanggung Jawab : -
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp 66,500,000
Biaya Keseluruhan : Rp 66,500,000



Mengetahui,
Dekan
(Prof. Dr. H. Muhammad Yahya, M.Kes.,
M.Eng.)
NIP/NIK 196306231991031002

Kota Makassar, 14 - 11 - 2018
Ketua,

(Dr.Eng ISMAIL,)
NIP/NIK 197601142009121001



Menyetujui,
Ketua Lembaga Penelitian

(Prof. Dr. Usman Mulbar, M.Pd.)
NIP/NIK 196308181988031004

RINGKASAN

Indonesia sebagai salah satu negara yang berkembang di dunia terus mengalami pertumbuhan jumlah penduduk. Hal ini menyebabkan penggunaan energi untuk menunjang kebutuhan hidup yang meliputi sektor industri, transportasi, rumah tangga dan lainnya juga semakin meningkat. Kebutuhan akan energi alternatif semakin diperlukan untuk menunjang pemakaian energi.

Sebagai negara kepulauan yang besar, laut Indonesia menyediakan sumber energi alternatif yang melimpah. Selain minyak bumi di lepas pantai dan laut dalam, sumber energi yang tak terbarukan yang berasal dari laut dalam di wilayah Indonesia adalah metana hidrat. Metana hidrat merupakan senyawa padat campuran antara gas metan dan air yang terbentuk di laut dalam akibat adanya tekanan hidrostatik yang besar dan suhu yang relatif rendah dan konstan di kedalaman lebih dari ± 500 meter. Selain metana hidrat terdapat banyak jenis gas *hydrate* lainnya yang bisa diekstrak gas hidrogennya seper *cyclopentane hydrate*, CO_2 *hydrate*, dan lain-lain.

Produksi hidrogen adalah suatu topik penelitian yang penting untuk mendukung sumber energi masa depan yang ramah lingkungan untuk menggantikan minyak bumi dan gas alam. Hidrogen yang banyak digunakan secara ekstensif dalam industri kimia dapat dioptimalkan sebagai bahan bakar gas

Penelitian ini merupakan langkah awal untuk mengaplikasikan teknologi argon jet plasma untuk mendekomposisi kandungan hidrogen pada metana hidrat sehingga dapat menghasilkan sumber energi baru. Tahun pertama penelitian akan fokus pada pembuatan metana hidrat sintesis sehingga spesifikasinya mendekati spesifikasi sesungguhnya dari metana hidrat yang terdapat di dasar laut. Tahun kedua penelitian akan fokus pada aplikasi argon jet plasma pada metana hidrat untuk menghasilkan hydrogen. Penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan suatu rekayasa teknologi yang dapat menyelesaikan masalah keterbatasan energi.

Kata Kunci : metana hidrat, argon jet plasma, hidrogen, energi alternatif

PRAKATA

Puji syukur sudah semestinya kita panjatkan kehadiran Allah SWT. karena atas curahan rahmat serta karuniaNya lah sehingga kami berada pada tahap proses penyelesaian laporan kemajuan Penelitian dengan judul ” Pemanfaatan Methane Hydrate untuk Produksi Bahan Bakar Hidrogen dengan Metode Argon Plasma Jet”.

Kami sekaligus pula menyampaikan rasa terimakasih yang sebanyak-banyaknya kepada semua pihak yang telah berperan serta baik secara langsung maupun tidak langsung dalam perampungan laporan kemajuan ini. Kami sungguh-sungguh berharap sekali laporan ini bisa berguna pada tujuan untuk meningkatkan pengetahuan sekaligus wawasan terkait metode pembangkitan plasma jet.

Kami pun menyadari sejujurnya bahwa pada laporan penelitian ini tetap ditemukan banyak kekurangan serta jauh dari kesempurnaan. Dengan demikian, kami benar benar menerima kritik dan saran untuk perbaikan laporan penelitian yang hendak kami tulis di masa yang selanjutnya, mengingat tidak ada suatu hal yang sempurna tanpa disertai kritik dan saran yang konstruktif. Kami berharap laporan kemajuan penelitian sederhana ini bisa dimengerti oleh setiap pihak terutama untuk para pembaca yang memiliki bidang penelitian yang serumpun. Kami mohon maaf yang sebesar-besarnya jika ada perkataan yang tidak berkenan di hati.

Sebagai penutup kami sekali lagi menghaturkan ucapan terima kasih kepada sponsor dan pihak-pihak lain yang memberikan sumbangan terhadap pelaksanaan penelitian. Besar harapan kami agar laporan ini bias memberikan kontribusi dan manfaat kepada para ilmuwan maupun kepada khalayak pembaca, dalam kaitan dengan penelitian yang telah kami lakukan.

Makassar, 14 November 2018

Tim Peneliti

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
RINGKASAN	3
PRAKATA	4
DAFTAR ISI	5
DAFTAR TABEL	6
DAFTAR GAMBAR	6
BAB I. PENDAHULUAN	7
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	10
BAB III. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN	13
BAB IV. METODE PENELITIAN	14
BAB V. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI	17
BAB VI. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA	22
BAB VII. KESIMPULAN DAN SARAN	22
DAFTAR PUSTAKA	22
LAMPIRAN Artikel Ilmiah (<i>Status Accepted</i>)	24

DAFTAR TABEL

Tabel 1.	Komposisi Gas Produk Hasil Dekomposisi Metana Hidrat	19
----------	--	----

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Berbagai aplikasi energi hidrogen	8
Gambar 4.	Diagram Alir Penelitian	14
Gambar 5.1	Peralatan pembuatan Metana hidrat sintesis	16
Gambar 5.2	Peralatan eksperimental menggunakan dekomposisi plasma RF	17
Gambar 5.3	Kandungan gas produk dengan kenaikan tekanan (a) Jumlah energi yang digunakan untuk dekomposisi hidrat (b)	18
Gambar 5.4	Spektrum garis emisi dari argon plasma jet (kiri) & Perbandingan Temperatur rotasional OH dari eksperimen dan simulasi (kanan)	20

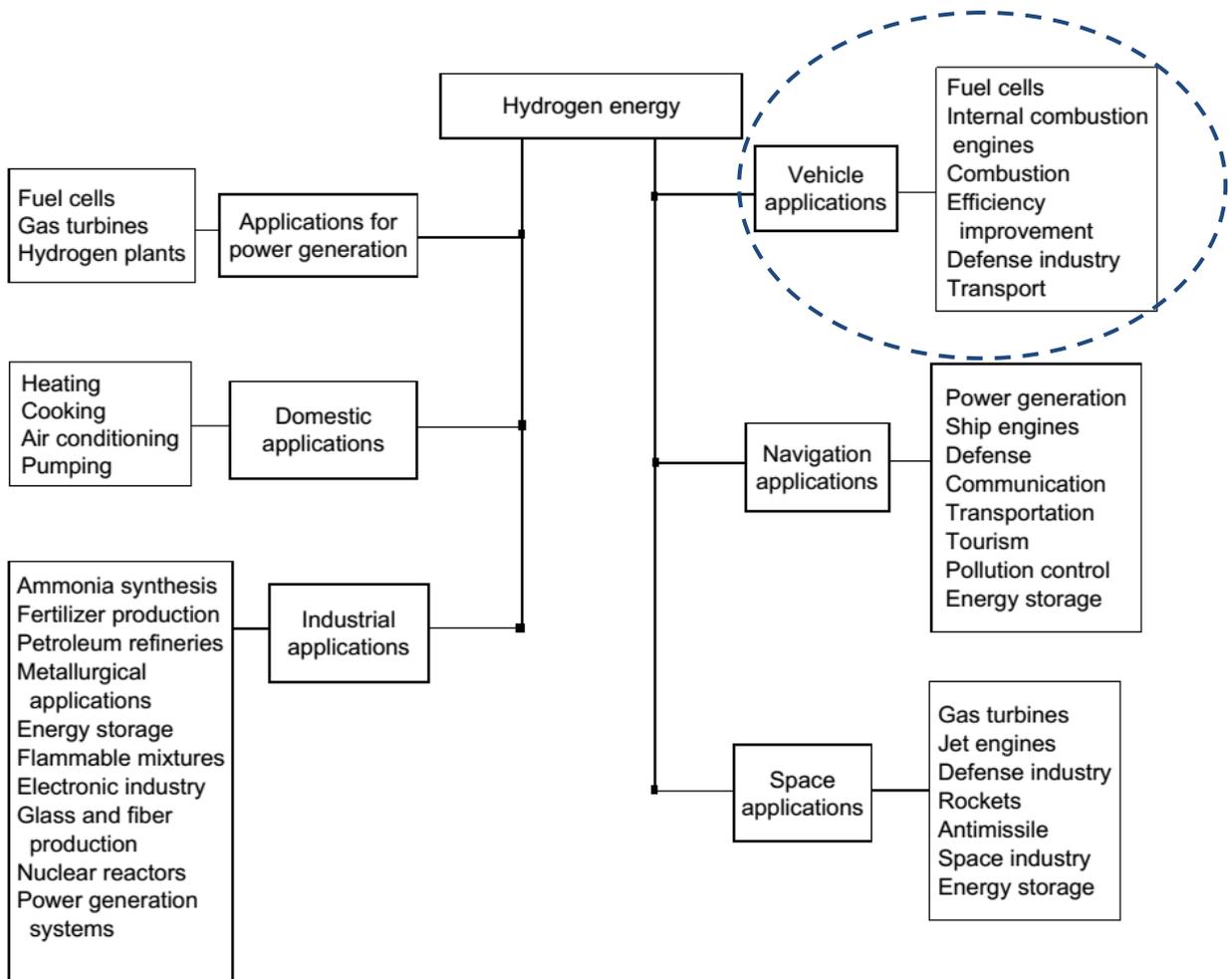
BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Permasalahan lingkungan akibat pembakaran bahan bakar fosil dan meningkatnya emisi gas rumah kaca termasuk karbon dioksida telah menjadi perhatian besar saat ini. Perkembangan teknologi pada masa kini telah dikembangkan dengan tujuan untuk pemanfaatan sumber energi alternatif seperti energi surya, biomassa, biodiesel, panas bumi, dan tenaga pasang surut. Semua sumber energi alami ini akan meminimalkan ketergantungan kita pada bahan bakar fosil. Selain itu, karena karakteristiknya sebagai pembawa energi bersih dan aman bagi lingkungan, hidrogen juga mulai dipertimbangkan sebagai bahan bakar vital untuk digunakan yang dapat menggantikan bahan bakar yang umumnya digunakan untuk mesin pembakaran yaitu bensin dan solar. Namun, dengan alasan bahwa hidrogen tidak dapat dianggap sebagai bahan bakar terbarukan, ia harus diperoleh dari sumber hidrogen lainnya seperti hidrokarbon, biomassa dan limbah organik.

Produksi hidrogen pada skala global sendiri telah mengalami peningkatan setiap tahun hingga mencapai sekitar 55 juta ton dengan konsumsi yang juga meningkat 6% per tahun. Beberapa aplikasi dari energi hidrogen dapat dilihat pada gambar 1 dimana pemanfaatan hidrogen untuk kendaraan menjadi fokus utama.



Gambar 1. Berbagai aplikasi energi hidrogen

Karena bentuk padat metana hidrat, pemulihan metana umumnya melibatkan proses disosiasi (pemisahan) atau peleburan metana hidrat dengan system *in situ*, yaitu dengan menaikkan temperaturnya di atas pembentukan hidrat, atau menurunkan tekanan di bawah tekanan ekuilibrium hidrat [2]. Oleh karena itu, teknik konvensional untuk pemulihan gas dan minyak tidak berlaku.

Untuk mengurai kandungan hidrogen yang terdapat dalam Metana hidrat diperlukan metode yang tepat karena sumber cadangannya berada di dasar laut pada tekanan yang sangat tinggi dan temperatur yang sangat rendah. Aplikasi argon plasma jet dengan iradiasi radio frekuensi adalah metode untuk mendekomposisi hidrogen secara sederhana dan tidak memerlukan biaya yang besar.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *State of The Art*

Salah satu bentuk energi terbarukan yang mendapat perhatian di negara negara maju dewasa ini adalah hidrogen. Selain ramah lingkungan dan lebih efisien, daya hidrogen terutama dalam bentuk sel bahan bakar (*hydrogen fuel cells*) menjanjikan penggunaan bahan bakar yang tidak terbatas karena unturnya yang berlimpah di Bumi. Hal mendasar yang membedakan hidrogen dengan sumber energi lain adalah sifatnya sebagai pembawa energi (*energy carrier*) seperti halnya energi listrik dan bukan sebagai sumber energi (*energy source*). Oleh karena itu, hidrogen tidak dapat ditemukan dalam molekul bebasnya sehingga tidak dapat ditambang sebagaimana energi yang diperoleh dari bahan bakar fosil.

Hidrogen sebagai bahan bakar alternatif mempunyai banyak kelebihan dibandingkan bahan bakar alternatif lainnya. Selain sumbernya mudah ditemukan di alam, bahan bakar ini mempunyai emisi yang rendah dan tidak memberi dampak terhadap masalah polusi dan pemanasan global. Hidrogen memiliki semua kriteria utama sebagai bahan bakar alternatif yang ideal untuk menggantikan bahan bakar fosil karena sumbernya yang tidak akan habis, mudah didapatkan di alam dan tidak menimbulkan polusi [3].

Hidrogen telah diproyeksikan oleh banyak negara berkembang sebagai bahan bakar masa depan yang ramah lingkungan dan juga efisien. Dimana suplai energi yang dihasilkan sangat bersih karena hanya menghasilkan uap air sebagai emisi selama berlangsungnya proses.

Salah satu sumber hidrogen yang belum banyak dimanfaatkan adalah Metana hidrat. Cadangan gas hidrat di Indonesia tersebar di lautan Indonesia dari barat sampai ke timur. Gas hidrat di Indonesia terdapat di Sumatera Utara bagian barat, Selat Sunda, Selat Makassar, perairan sebelah utara Manado, serta di perairan Maluku dan Papua. Total cadangan gas hidrat di Indonesia diperkirakan mencapai 3.000 TCF (Tiga Ribu Milyar Kaki Kubik). Atau dengan kata lain volume gas hidrat yang dimiliki Indonesia mencapai 3 Trilyun ft³, tentunya volume tersebut terukur dalam keadaan standar yaitu pada suhu 60° F dan tekanan 1 atm.

Banyak proses telah dikembangkan untuk memproduksi hidrogen antara lain dengan menggunakan proses elektrolisis air [3], *steam reforming hydrocarbon* [4], gasifikasi biomass [5] dan juga teknologi plasma dalam cairan atau lebih dikenal dengan *in-liquid plasma* [6].

Sedangkan metode argon plasma jet sendiri adalah suatu metode untuk proses dekomposisi gas hidrat pada kondisi, tekanan yang mendekati kondisi sebenarnya di dasar laut yaitu $\pm 5,0$ MPa karena metode ini dapat diterapkan pada kondisi tekanan tinggi [7].

2.2 Penelitian yang telah dilaksanakan

Penelitian yang telah dilaksanakan sebagai penerapan metode plasma adalah produksi hidrogen pada kondisi tekanan atmosfer dengan iradiasi *radio frequency* (RF) yang telah berhasil diterapkan dan menghasilkan 65% hidrogen dari siklopentana (CP) [8], dan juga dari minyak limbah dan *n-dedocane* dengan hasil 70-80% Hidrogen [9], [10]. Metode ini juga memberikan hasil yang memuaskan untuk menghasilkan hidrogen dari dekomposisi metana hidrat [6], [9].

Namun, dalam kasus penerapannya di lingkungan yang ekstrim seperti tekanan tinggi dan temperatur rendah, ditemukan bahwa relatif sulit untuk membangkitkan iradiasi plasma yang stabil. Untuk metode plasma konvensional, plasma dapat dihasilkan selama medan listrik terapan melintasi celah debit yang cukup tinggi untuk memulai pemecahan/pembangkitan plasma. Namun, di bawah kondisi tekanan tinggi, medan listrik yang dibutuhkan untuk merangsang pelepasannya cukup tinggi [11]. Dengan demikian, diperlukan pengembangan metode yang sesuai untuk menghasilkan hidrogen dalam kondisi kritis karena Metan hidrat stabil hanya pada kondisi tersebut [6], [11].

2.3 Penelitian yang diusulkan

Penelitian yang diusulkan ini merupakan pengembangan dari metode yang telah dilakukan sebagai bagian dari penyelesaian disertasi. Penelitian ini untuk memanfaatkan sumber energi terbarukan secara berkelanjutan di mana sumber-sumber tersebut mudah ditemukan dan ketersediaannya cukup berlimpah.. Tahun pertama penelitian akan fokus dalam pembuatan metana hidrat sintesis yang spesifikasinya mendekati kondisi sebenarnya dari cadangan metana hidrat yang terdapat di dasar laut. Tahun kedua penelitian akan fokus pada produksi hidrogen dari metana hidrat dengan mengaplikasikan

metode argon plasma jet. Penelitian ini diharapkan dapat dikembangkan dengan tujuan untuk menghasilkan sumber energi baru yang masih kurang pemanfaatannya yaitu energi hidrogen, dimana energi ini juga merupakan energi yang sifatnya ramah lingkungan sehingga dapat mengatasi permasalahan efek rumah kaca yang menimbulkan pemanasan global. Diharapkan hasil penelitian ini dapat mendukung peta jalan penelitian baik tingkat jurusan, fakultas dan universitas terutama di bidang rekayasa teknologi.

BAB III

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian dasar ini dibagi atas tujuan jangka pendek dan tujuan jangka panjang sebagai berikut :

Tujuan Jangka Pendek:

Mengaplikasikan teknologi argon plasma jet dengan iradiasi gelombang elektromagnetik pada frekuensi radio pada sampel metana hidrat sintesis untuk mendapatkan kandungan hidrogen pada tekanan yang tinggi dimana kondisi eksperimen yang akan dilakukan di laboratorium ini mendekati kondisi aktual di dasar laut.

Tujuan Jangka Panjang:

Tujuan akhir dari penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan sumber energi terbarukan yaitu hidrogen dari metana hidrat. Selain itu akan menjadi laboratorium riset untuk mengembangkan teknologi plasma untuk berbagai aplikasi.

3.2 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat sebagai studi awal yang nantinya akan dikembangkan sehingga berguna untuk mengatasi kelangkaan sumber energi dari bahan bakar fosil. Sumber energi dari hidrogen yang tersedia sangat banyak di alam akan dapat dimanfaatkan dengan menggunakan teknologi plasma. Untuk jangka panjang, teknologi *plasma in-liquid* dapat dikembangkan dalam skala besar sehingga mampu memproduksi hidrogen secara maksimal sebagai bahan bakar alternatif.

3.3 Target Luaran

Penelitian ini untuk tahun pertama telah disajikan dalam pertemuan ilmiah tingkat internasional yaitu pada International Heat and Transfer Conference di China Oktober 2018 dan untuk tahun kedua akan dimasukkan ke Jurnal ilmiah International terakreditasi.

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Tempat dan Waktu Penelitian

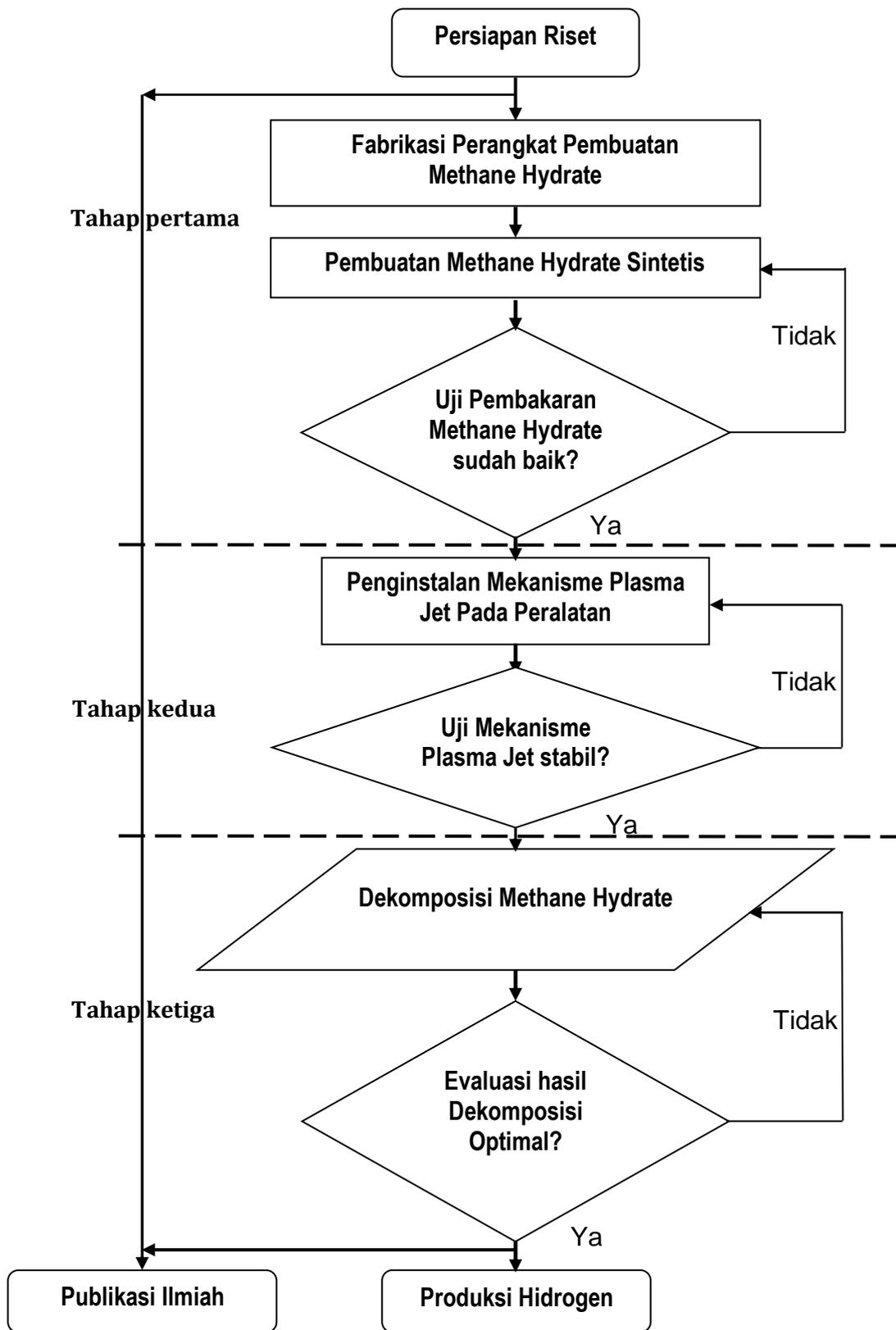
Penelitian dilaksanakan di dua lokasi yang berbeda yaitu Laboratorium Perpindahan Panas & Massa, Ehime University di Laboratorium Otomotif Fakultas Teknik Universitas Negeri Makassar. Secara keseluruhan penelitian akan dilaksanakan selama 2 (dua) tahun, dimulai pada bulan Februari 2018 hingga Desember 2020. Analisis laboratorium akan dilakukan pada Laboratorium Perpindahan Panas & Massa, Ehime University, dan pengolahan data serta penyelesaian laporan akhir akan dilakukan pada Laboratorium Otomotif Fakultas Teknik Universitas Negeri Makassar.

4.2 Tahapan Penelitian

Penelitian tentang pemanfaatan teknologi plasma untuk berbagai aplikasi merupakan topik penelitian yang sedang dikembangkan. Salah satu aplikasi dari teknologi plasma yang diuji coba adalah dekomposisi metana hidrat sintetis untuk memproduksi gas gas berguna yang dilakukan pada kondisi yang mendekati kondisi sebenarnya di tempat sumber metana hidrat tersimpan di dasar laut. Hal ini terkait dengan penelitian yang akan dikembangkan lebih jauh tentang dekomposisi metana hidrat untuk menghasilkan hidrogen dengan menggunakan teknologi plasma.

Dengan terlebih dahulu mendesain dan melakukan rancang bangun alat pembangkitan plasma memanfaatkan gelombang elektromagnetik dari iradiasi radio frekuensi, selanjutnya plasma diaplikasikan dengan menggunakan metode argon plasma jet pada metana hidrat untuk beberapa variasi kondisi tekanan. Dengan menggunakan analisa *Gas Chromatograph Mass Spectrometry* (GCMS), kadar hidrogen pada tiap-tiap variasi kondisi tekanan diukur dan dibandingkan komposisi gas hasil dekomposisinya.

Adapun tahapan penelitian digambarkan dalam bagan alir sebagai berikut:



Gambar 4. Diagram Alir Penelitian

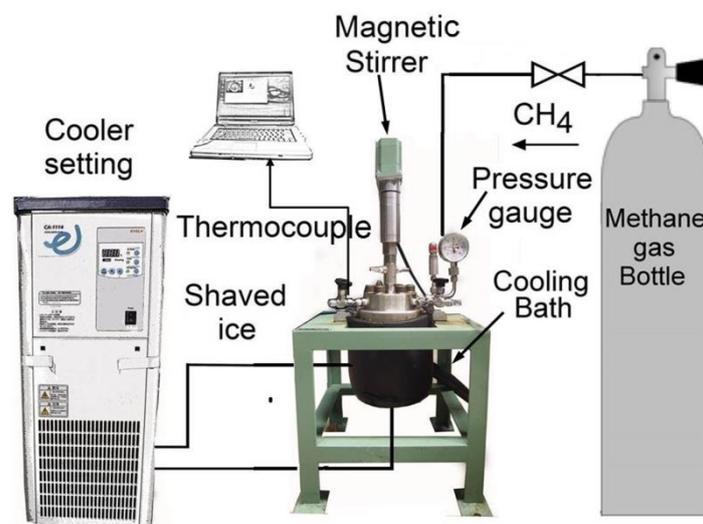
4.3 Pelaksanaan Penelitian

Pada penelitian ini terdapat 3 orang personil peneliti yang meliputi satu orang ketua dan dua orang anggota peneliti. Selain itu, penelitian ini juga didukung oleh 1 orang teknisi dan beberapa orang mahasiswa S1 di program studi Pendidikan Teknik Otomotif Universitas Negeri Makassar. Pembuatan metana hidrat sintesis dan pengaplikasian plasma dilakukan oleh ketua peneliti (Dr-Eng. Ismail, ST., MT.) dan Anggota 1 (Dr-Eng. Muhammad Agung, ST., MT.) yang mempunyai keahlian di bidang konversi energi khususnya teknologi plasma. Untuk proses pembuatan alat dikoordinir oleh anggota 2 (Dr. Moh. Ahsan S. Mandra, ST., MT.) yang mempunyai keahlian di bidang konversi energi. Penelitian ini juga didukung oleh teknisi dan beberapa mahasiswa untuk membantu jalannya penelitian.

BAB V HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

5.1 Peralatan Pembuat Metana Hidrat sintetis

Peralatan untuk pembentukan Metana hidrat ditunjukkan pada Gambar. 5.1 Perangkat tersebut terdiri dari bak pendingin, alat pengontrol suhu, pengaduk magnetik, Tabung gas metana, termokopel dan unit pengukur tekanan. Metana hidrat dibentuk dengan menginjeksi gas metana bertekanan ke dalam es serut dalam bak pendingin.



Gambar 5.1 Peralatan pembuatan metana hidrat sintesis

Diameter bagian dalam dan tinggi bak pendingin masing-masing adalah 60 mm dan 140 mm, sehingga menghasilkan volume 400 ml. Tekanan maksimum yg dapat dipenuhioleh bak adalah 15 MPa, dan suhunya dijaga tetap dingin dengan cara menggunakan etilen glikol. Sebuah pengaduk magnetic berdiameter 40 mm bersama dengan tabung injeksi metana diletakkan pada posisi 30 mm dari dasar bak. Selanjutnya, 100 gram es serut dimasukkan ke dalam bak pendingin yang sebelumnya telah dicuci dengan air. Suhu bak pendingin dipertahankan konstan pada 0 °C, gas metana diatur mencapai tekanan sekitar 7 MPa dan pengaduk magnet diputar pada 600 rpm untuk mencampur larutan gas metana dan es serut. Suhu pembentukan Metan hidrat dimonitor oleh termokopel yang terletak 30 mm dari dasar bak. Tekanan dan suhu di seluruh proses dicatat setiap 15 menit.

Proses pembuatan metana hidrat dalam penelitian ini membutuhkan waktu 70 jam

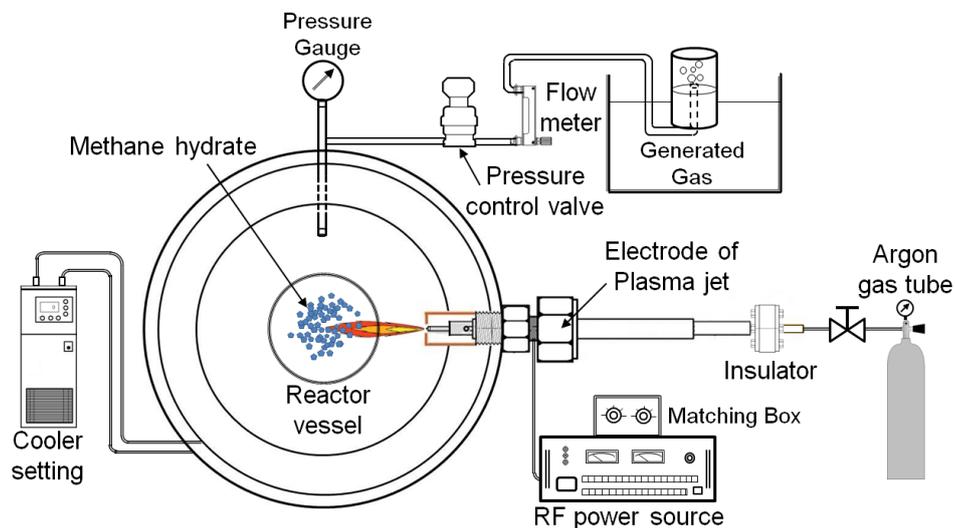
pada range temperatur 272 sampai 279 K dan tekanan 6 sampai 7 MPa. Dengan pengukuran langsung didapatkan bilangan hydrate (Hydrate number, n) yang dihitung dari jumlah gas methane dan air yang dihasilkan selama proses dekomposisi dengan menggunakan persamaan (1):

$$\text{Hydrate number } (n) = \frac{\text{mole H}_2\text{O in methane hydrate}}{\text{mole CH}_4 \text{ in methane hydrate}} \dots\dots(1)$$

Didapatkan bilangan hidrat dari metana hidrat sintetis ini sebesar 5.9. Sehingga rumus molekulnya dapat dituliskan menjadi CH₄.5.9H₂O. Natural metana hidrat mempunyai nilai bilangan hydrate 5.61 sampai 6.10 pada range tekanan 1.9 sampai 9.7 MPa dan temperatur 263 sampai 285 K [12]. Sehingga dapat disimpulkan metana hidrat sintetis ini dapat merepresentasikan natural metana hidrat yang terdapat di dasar laut

5.2 Dekomposisi Plasma dari Metana Hidrat dengan Gelombang Frekuensi Radio (RF)

Unit peralatan utama dari eksperimen dekomposisi plasma Frekuensi Radio (RF) ditunjukkan pada Gambar. 5.2. Sebuah *power source* frekuensi radio dengan panjang 27,12 MHz digunakan untuk menguraikan Metan hidrat. Gas Argon diinjeksikan ke dalam bejana reaktor untuk mengeluarkan udara sebelum pembangkitan plasma di ujung elektroda dan Metan hidrat diurai di dalam bejana reaktor pada kondisi tekanan atmosfer.



Gambar 5.2 Peralatan eksperimental menggunakan dekomposisi plasma RF

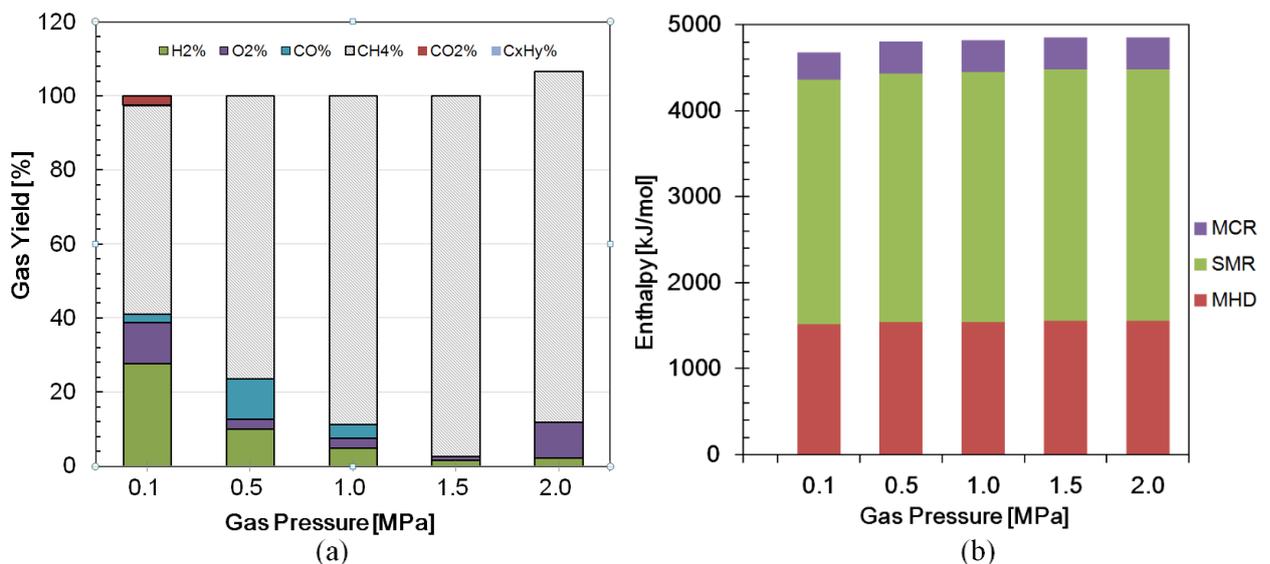
Input energi di atur pada 250 W. Plasma jet akan terbentuk melalui elektroda berongga dimana gas mengalir dihubungkan ke penampungan gas Argon. Laju aliran gas argon dikontrol pada 200 mL/menit. Sekitar 7 gram metana hidrat yang telah dibuat

dimasukkan ke dalam reaktor. Sesaat setelah plasma terbentuk, tekanan dalam reaktor diatur sesuai dengan tekanan yang diinginkan yaitu 0.1 MPa sampai 2.0 MPa dengan mengatur katup control. Waktu iradiasi plasma akan dihitung sampai seluruh hydrate terdisosiasi dan gas yang dihasilkan dikumpulkan dengan metode *water displacement*. Analisis gas kemudian dilakukan menggunakan Gas Chromatograph. Dan selama iradiasi plasma berlangsung, dilakukan pengukuran spektrum emisi dengan menggunakan multichannel spectral analyser (Hamamatsu Photonics-PMA 11 C7473-36).

Hasil dari dekomposisi gas hidrat metana oleh jet plasma argon umumnya sesuai dengan hasil sebelumnya [11], [13], di mana hidrogen (H_2), karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO_2), dan metana (CH_4) adalah produk utama. Namun, molekul hidrokarbon seperti asetilena (C_2H_2) dan etilen (C_2H_4) terdeteksi. Hasil analisis hasil gas plasma dekomposisi dari hidrat ditunjukkan pada Gambar. 5.3 (a)

Tabel 1. Komposisi Gas Produk Hasil Dekomposisi Metana Hidrat

Gas Pressure (Mpa)	Gas production rate [mL/s]	$H_2\%$	$O_2\%$	CO%	$CH_4\%$	$CO_2\%$
0.1	1.67	27.69	11.20	2.26	56.30	2.55
0.5	0.17	9.96	2.71	10.90	74.43	0.00
1.0	0.10	4.97	2.57	3.76	88.70	0.00
1.5	1.67	1.52	1.03	0.00	97.45	0.00
2.0	0.67	2.33	9.52	0.00	94.81	0.00



Gambar 5.3 Kandungan gas produk dengan kenaikan tekanan (a)
Jumlah energi yang digunakan untuk dekomposisi hidrat (b)

Reaksi dasar yang diperlukan untuk proses dekomposisi metana hidrat adalah sebagai berikut:

◇ **Methane hydrate dissociation (MHD):**



◇ **Steam methane reforming (SMR):**



◇ **Methane cracking reaction (MCR):**

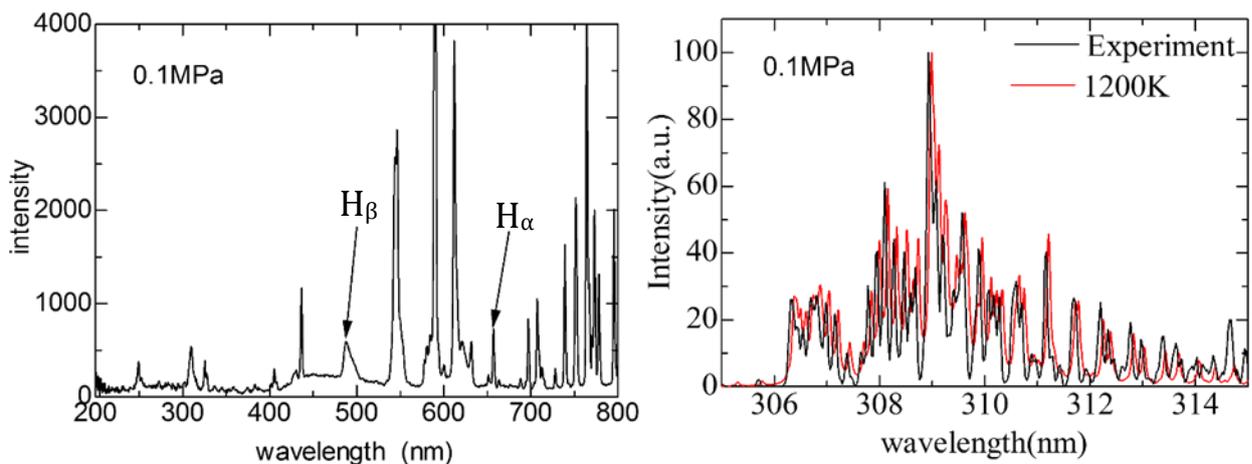


Terlepas dari pembangkitan plasma yang sukses dari iradiasi argon jet plasma pada tekanan tinggi, hasil produksi gas hidrogen menunjukkan kecenderungan menurun dengan meningkatnya tekanan. Hal ini disebabkan utamanya karena aliran bersamaan gas argon selama proses iradiasi plasma di dalam bejana reaktor, sejumlah besar CH_4 dipaksa keluar lebih awal ke dalam bak pengumpulan gas produk sebelum proses dekomposisi dimulai. Akibatnya, reaksi dasar yang diperlukan untuk dekomposisi hidrat hidrat seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (2) sampai (7) tidak sepenuhnya terjadi, karena jumlah CH_4 yang signifikan terlihat tetap berada di dalam bejana reaktor. Dalam proses awal, reaksi *Methane Hydrate Dissociation* (MHD) akan menghasilkan CH_4 dan H_2O [6], [11]. Kemudian pelepasan CH_4 yang direaksikan dengan air akan berubah menjadi uap oleh plasma dan segera terdekomposisi menghasilkan H_2 , CO , dan CO_2 oleh reaksi *Steam Methane Reforming* (SMR).

Kemungkinan pembentukan Hidrogen dan karbon padat, $\text{C}(s)$ sebagai produk sampingan dari Reaksi *Metane-Cracking reaction* (MCR) juga sesuai dengan Gambar 5.3 (b) yang menunjukkan jumlah entalpi energi efektif yang digunakan untuk penguraian 1 mol metana hidrat untuk menghasilkan hidrogen menggunakan jet argon plasma tergantung pada tekanan. Selain itu, dalam sistem hidrat nyata dalam medium berpori, $\text{C}(s)$ yang melekat pada dinding reaktor dalam percobaan juga menempel pada permukaan medium berpori. Endapan $\text{C}(s)$ pada media berpori secara substansial dapat mengurangi permeabilitas yang mengarah ke penyumbatan media berpori yang mungkin mengganggu produksi hidrogen [6]. Gambar 5.3 (b) juga mengungkapkan bahwa entalpi yang

diperlukan selama proses cenderung tetap konstan ketika tekanan meningkat untuk reaksi *Methane Hydrate Dissociation* (MHD), sedangkan reaksi dasar lainnya, yaitu, *Steam Methane Reforming* (SMR) dan *Methane Cracking Reaction* (MCR), menunjukkan kecenderungan untuk meningkat. Dalam perbandingan dengan reaksi dasar lainnya, ditemukan bahwa reaksi *Steam Methane Reforming* (SMR) menjadi dominan untuk mengubah metana menjadi hidrogen.

5.3 Temperatur Eksitasi dan Temperatur Rotasional dari Argon Plasma Jet



Gambar 5.4 Spektrum garis emisi dari argon plasma jet (kiri) & Perbandingan Temperatur rotasional OH dari eksperimen dan simulasi (kanan)

Spektrum garis emisi dari argon jet plasma dan perbandingan temperatur rotasional OH antara eksperimen dan simulasi ditunjukkan pada Gambar. 5.4. Intensitas emisi pada dasarnya dipengaruhi oleh medan listrik mikroskopik dari ion dan elektron yang berdekatan yang mengarah kepada pelebaran garis spektrum yang mencolok, dan garis spektrum ini semakin panjang seiring meningkatnya tekanan [15]. Berdasarkan penelitian sebelumnya oleh Nomura et.al. Temperatur gas plasma diketahui sekitar 3500 K di bawah kondisi tekanan atmosfer [15].

Temperatur eksitasi, yang diasumsi menjadi temperatur elektron, ditentukan oleh rasio intensitas emisi $H\alpha$ dan $H\beta$, dan temperatur rotasi sebagai suhu gas dihitung dengan perbandingan spektrum emisi OH dan kode LIFBASE [16]. Pada eksperimen diperoleh, temperatur eksitasi menurun saat tekanan meningkat. Sebaliknya, Temperatur rotasional OH meningkat. Emisi OH diamati hingga 1 MPa dan emisi $H\alpha$ dan $H\beta$ terdeteksi hingga 5 MPa. Dapat dipastikan bahwa argon plasma jet mendekati kesetimbangan termal pada

tekanan sekitar 1,5 MPa.

BAB VI

RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

Untuk tahapan selanjutnya, eksperimen pembangkitan plasma pada metana hidrat akan diaplikasikan dengan menggunakan argon plasma jet untuk beberapa variasi tekanan yang lebih tinggi lagi sampai mencapai kondisi tekanan aktual di dasar laut. Dengan menggunakan analisa *Gas Chromatograph Mass Spectrometry* (GCMS), kadar hidrogen pada tiap-tiap variasi kondisi tekanan akan diukur dan dibandingkan komposisi gas hasil dekomposisinya.

Selanjutnya hasil analisa akan dipersiapkan untuk penulisan draf paper untuk disubmit ke jurnal Internasional bereputasi.

BAB VII

KESIMPULAN & SARAN

Eksperimen dekomposisi metana hidrat yang menggunakan metode RF plasma jet dilakukan dan menghasilkan karakteristik plasma yang lebih stabil pada tekanan yang lebih tinggi. Temperatur eksitasi telah ditentukan dari metode plot *Boltzmann* dan dihitung dengan perbandingan spektrum emisi OH dan kode LIFBASE. Dapat teramati bahwa temperatur eksitasi menurun dengan meningkatnya tekanan dan sebaliknya, temperatur rotasional OH menjadi meningkat. Mekanisme jet plasma dikonfirmasi untuk dapat mendekati kondisi kesetimbangan termal pada tekanan sekitar 1,5 MPa

Dengan meningkatnya tekanan, entalpi yang dibutuhkan selama proses cenderung tetap konstan untuk reaksi *Methane Hydrate Dissociation* (MHD), sedangkan untuk reaksi dasar lainnya, *Steam Methane Reforming* (SMR) dan *Methane-Cracking Reaction* (MCR), cenderung meningkat. Jika dibandingkan dengan reaksi dasar lainnya, terlihat bahwa reaksi *Steam Methane Reforming* (SMR) menjadi dominan dalam mengurai metana menjadi hidrogen. Analisis konten gas produk dengan gas kromatografi juga menegaskan bahwa hanya *Methane-Cracking Reaction* (MCR) yang menghasilkan

hidrogen dan C(s) selama iradiasi plasma, karena tidak adanya C₂H₂ dan C₂H₄ sebagai produk sampingan.

Terlepas dari kenyataan bahwa pembangkitan iradiasi plasma lebih stabil pada tekanan tinggi daripada metode plasma frekuensi radio konvensional yang telah dilakukan sebelumnya, perbaikan lebih lanjut dalam peralatan di masa depan diperlukan untuk memperoleh efisiensi pembangkitan hidrogen yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ayhan Demirbas, *Methane Gas Hydrate*. 2010.
- [2] E. Dendy Sloan and C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, vol. 20074156. CRC Press, 2007.
- [3] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [4] M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden, and J. C. Schouten, "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer," *Chem. Eng. J.*, vol. 137, no. 3, pp. 568–578, 2008.
- [5] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, 2006.
- [6] A. E. E. Putra, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "Hydrogen production by radio frequency plasma stimulation in methane hydrate at atmospheric pressure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16000–16005, Nov. 2012.
- [7] A. Sarani, A. Y. Nikiforov, N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, "Characterization of an atmospheric pressure plasma jet and its application for treatment of non-woven textiles," *Ispc_20*, pp. 7–10, 2011.
- [8] S. Nomura, A. E. E. Putra, S. Mukasa, H. Yamashita, and H. Toyota, "Plasma decomposition of clathrate hydrates by 2.45GHz microwave irradiation at atmospheric pressure," *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 6, pp. 2–4, 2011.
- [9] S. Nomura, H. Toyota, M. Tawara, H. Yamashita, and K. Matsumoto, "Fuel gas production by microwave plasma in liquid," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, p.

231502, 2006.

- [10] S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Maehara, and A. Kawashima, "Production of hydrogen in a conventional microwave oven," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, p. 073306, 2009.
- [11] I. Rahim, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "A comparison of methane hydrate decomposition using radio frequency plasma and microwave plasma methods," in *Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, IHTC 2014*, 2014.
- [12] S. Circone, S. H. Kirby, and L. a Stern, "Direct measurement of methane hydrate composition along the hydrate equilibrium boundary.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 19, pp. 9468–75, May 2005.
- [13] I. Rahim, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "Decomposition of methane hydrate for hydrogen production using microwave and radio frequency in-liquid plasma methods," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 90, pp. 120–126, 2015.
- [14] M. Mork and J. S. Gudmundsson, "Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor: experimental results and bubble-to-crystal model," *4th Int. Conf. Gas Hydrates*, May, pp. 19–23, 2002.
- [15] S. Nomura *et al.*, "Characteristics of in-liquid plasma in water under higher pressure than atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, p. 034012, Jun. 2011.
- [16] J. Luque and D. Crosley, "LIFBASE (version 1.5)," *SRI Int. Rep. MP*, vol. 99, p. 19, 1999.

LAMPIRAN

Draf artikel ilmiah yang telah disubmit ke *International Heat Transfer Conference 16th*



Proceedings of the 16th International Heat Transfer Conference, IHTC-16
August 10-15, 2018, Beijing, China

IHTC16-23225

CHARACTERISTIC OF ARGON PLASMA JET FROM METHANE HYDRATE DECOMPOSITION FOR HYDROGEN PRODUCTION

Shinfuku Nomura¹, Ismail Rahim², Shinobu Mukasa¹, Hozutaka Tanaka¹, Jumpei Tokuda¹

¹Department of Engineering for Production and Environment, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime. 790-8577, Japan

² Department of Automotive Technology Vocational Education, Universitas Negeri Makassar, Makassar, South of Sulawesi 90224, Indonesia

ABSTRACT

In this study, decomposition of methane hydrate using an argon plasma jet was investigated in the pressure range of 0.1MPa to 2.0MPa. The plasma was successfully generated under high-pressure conditions, which is difficult to achieve when using the conventional radio frequency plasma in-liquid method. From the emission spectrometer analysis, excitation temperature of the argon plasma jet was found to decrease as the pressure increases, while conversely, the rotational temperature of OH increases. During the plasma irradiation process, the required basic reactions for methane hydrate decomposition, that is, methane hydrate dissociation, steam methane reforming, and methane cracking reaction were not fully satisfied due to an insignificant amount of methane that did not react. The gas chromatography analysis confirmed that only the methane cracking reaction has occurred to generate hydrogen and carbon, due to the absence of acetylene and ethylene as byproducts. In comparison with the other basic reactions of methane hydrate decomposition, the steam methane reforming reaction became dominant in converting methane into hydrogen.

KEY WORDS: Argon plasma jet, methane hydrate, hydrogen, radio frequency, emission spectroscopy, excitation temperature.

1. INTRODUCTION

Much concern has been focused on alternative energy sources such as, solar energy, biomass, biodiesel, geothermal power, tidal power, etc., in order to mitigate the severe environmental problems caused by greenhouse gas emissions. Towards this end, hydrogen has been pointed out as a vital fuel to be used due to its characteristic as a superior energy source and its environmentally green nature [1]. Hydrogen cannot be considered as a renewable fuel, though, it must be obtained from other primary hydrogen rich sources such as hydrocarbon or alcohol [2] as well as biomass and organic waste [3].

In light of this, methane hydrate has become one of the most tempting substances for future hydrogen energy resources due to its enormous reserves that could possibly amount to twice of the global amount of carbon of all other fossil fuels combined [1], [4].

*Corresponding Author: ismail_rahim@unm.ac.id

Additionally, the study of plasma jet has also garnered a lot of attention recently due to the diversity of its application, such as for carbon nanotubes synthesis [5], micro particles/microsphere production [6], [7], surface modification [8], diamond deposition [9], and hydrogen production [10]. Methane reformation using a gliding arc plasma jet reactor can produce hydrogen rich gas with a 54% H_2 yield [11]. Hydrogen generation by a pulsed discharge of plasma jet has been found to produce an optimum energy yield when using an argon carrier and pure methanol [10].

In this study, an argon plasma jet is adopted as the method for decomposition of methane hydrate at pressures ranging from 0.1 to 2.0 MPa since it is applicable under high pressure conditions, without being confined by electrodes and can be adjusted to a small gap [12]. Discharge plasma from the plasma jet mechanism extends beyond the plasma generation region into the surrounding area by a field, such as an electromagnetic field, convective gas flow, shock waves, or by a gradient of a directionless physical quantity such as particle density, pressure, or temperature [13]. The combination of its ability to penetrate and propagate into narrow gaps and its flexible dielectrics makes this method desirable as it is easy to generate and has stable irradiation under the high-pressure condition [12], [14]. There have been no studies reported regarding the characteristics of plasma under a high-pressure condition, nor the decomposition process of methane hydrate by the argon plasma jet method. The ultimate goal of research into this process is the production hydrogen from hydrate fields on the seabed and in permafrost regions using an in-liquid plasma method as illustrated in Fig. 1.

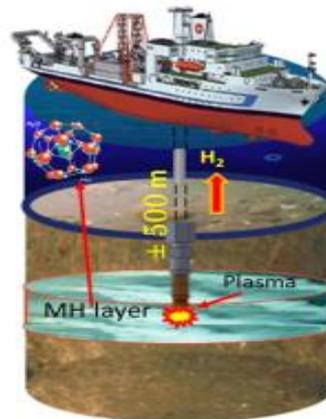


Fig.1 Hydrogen production process from methane hydrate field in subsea sites by the in liquid plasma mechanism

2. EXPERIMENTAL DESIGN

The experimental apparatus of the argon plasma jet is shown in Fig. 2. A pressure control valve was attached to a gas outlet in order to maintain the high-pressure level. This valve was then utilized to increase the pressure inside the reactor vessel to the target pressure. The reactor temperature was kept at 0°C by a surrounding copper tubing coil refrigerated by circulating *ethylene glycol*.

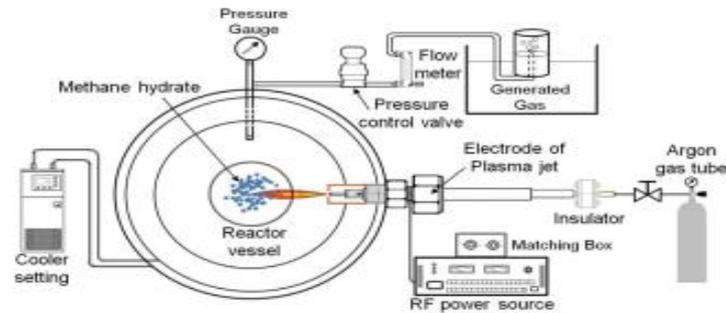


Fig. 2 Experimental design of argon plasma jet irradiation for methane hydrate decomposition

Methane hydrate used in this experiment was artificially made from 90 grams of shaved ice and 10 grams of methane inserted in a cooling bath that remained constant at 1°C using *ethylene glycol*, and agitated by a magnetic stirrer (40 mm) rotated at 500 rpm. Methane gas was then pressurized to about 7.0MPa and the temperature of hydrate formation was monitored by a thermocouple.

Plasma was irradiated by an electrode unit by applying a 27.12MHz high-frequency power source (T161-5766LQ, *Thamway*). An insulator made of a heat resistant polymer resin (PEEK, up to 500°C) was attached to the apparatus to prevent energy loss and carbide generation. The electrode unit for the argon plasma jet was made from 1.8mm diameter stainless steel hollow tube. A cylindrical copper tube was installed as a counter electrode. Moreover, a gas extraction hole was drilled on the side wall of the stainless steel hollow tube. A plasma jet was irradiated from a 2.0mm diameter hole drilled through in the counter electrode, through which was the argon gas flowed from inside the tube connected to the Argon supply unit. The noble gas, Argon, at that time was fed into the annular space between the electrodes with a flow rate of 200mL/min controlled by a flow meter coupled to the apparatus.

Seven grams of artificial methane hydrate was inserted in the reactor vessel. The RF input power was set to 250W for a net power of 200W after subtraction of the reflected power. Directly after the plasma jet initiation, the pressure in the reactor vessel was adjusted to the target pressure (0.1MPa to 2.0MPa) by fine-tuning the control valve. Plasma irradiation time was recorded until the total amount of hydrate was dissolved and the generated gases were collected by the water

displacement method. By this method, any generated gas from the exhaust tube connected to the reaction vessel was captured above the liquid [15], [16]. Analysis of the gas content from the decomposition of methane hydrate was performed using a gas chromatograph (*Shimadzu 8A*) under a flow rate of 34 mL/min and a head pressure of 600 kPa. The column temperature was 60 °C, while the injector and detector temperature are 160°C. During plasma irradiation, emission spectroscopy measurement was conducted using a multichannel spectral analyzer (*Hamamatsu Photonics-PMA 11 C7473-36*).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Excitation and rotational temperature of argon plasma jet

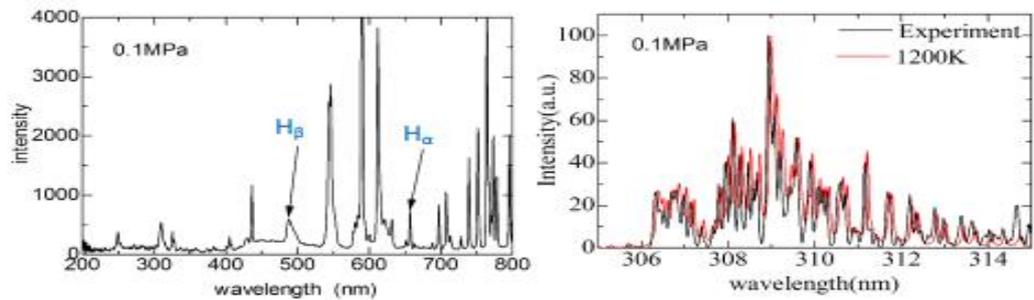


Fig. 3 Emission line spectrum of the argon plasma jet (left) & OH rotational temperature from experiment and simulation (right)

The emission line spectrum of the argon plasma jet and comparison of OH rotational temperature between experiment and simulation is shown in Fig. 3. The emission intensity is basically affected by microscopic electric fields from the adjacent ions and electrons leading to a stark broadening of the spectra lines which was extended by increasing the pressure [17]. Based on previous research by Nomura et.al., the gas temperature of plasma is known to be about 3500 K under atmospheric pressure [17]. The relationship between emission intensity of line (I_{ij}) and excitation temperature, T_{exc} is shown by the following equation [18]–[22]:

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = - \frac{E_i}{k T_{exc}} + \ln \left(\frac{N(T)}{U(T)} \right) \quad (1)$$

Where λ_{ij} is the wavelength, g_i is the statistical weight of the upper level, A_{ij} is the transition probability, E_i is the upper-level energy, k is the Boltzmann constant, $N(T)$ is the total number density of neutrals, and $U(T)$ is the partition function.

The excitation temperature, taken to be the electron temperature, was determined by the emission intensity ratio of H_{α} and H_{β} , and the rotational temperature as gas temperature was calculated by a comparison of the emission spectrum of OH and the LIFBASE code [23].

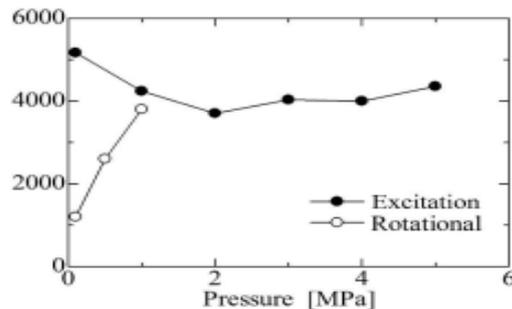


Fig. 4 Excitation temperature and rotational temperature

The excitation temperature decreases as the pressure increases. On the contrary, OH rotational temperature increases as shown in Fig. 4. Emission of OH was observed up to 1 MPa and emission of H_{α} and H_{β} was detected up to 5 MPa. It can be confirmed that the plasma jet is close to thermal equilibrium at the pressure of about 1.5 MPa.

3.2. Methane hydrate decomposition by RF argon plasma jet

The gas yield from methane hydrate decomposition by the argon plasma jet generally concurs with the previous results [16], [24], for which hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), and methane (CH_4) are the main products. However, no hydrocarbon molecules such as acetylene (C_2H_2) and ethylene (C_2H_4) were detected. The result of analysis of the gas yield from the hydrate plasma decomposition is shown in Fig. 5(a).

In spite of the successful generation of argon plasma jet irradiation at high pressure, the hydrogen yield shows a tendency to decrease as the pressure increase. It is assumed that due to the concurrent flow of argon gas during the process of plasma irradiation inside the reactor vessel, a substantial amount of CH_4 was forced out earlier into the collecting bath of product gases before the decomposition process initiated. Consequently, the required basic reactions for the methane hydrate decomposition as shown in Equation (2) to (7) were not completely satisfied, due to an insignificant amount of CH_4 that remained inside the reactor vessel. In the initial process, Methane Hydrate Dissociation (MHD) reaction produced CH_4 and H_2O [16], [25]. Then the release of CH_4 reacted with water that turned into steam by the plasma and immediately decomposed to yield H_2 , CO, and CO_2 by the reaction of Steam Methane Reforming (SMR).

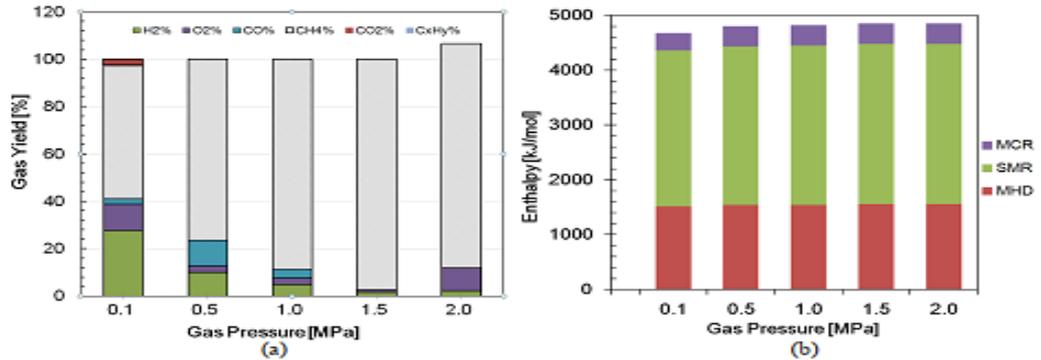


Fig. 5 Content of product gases by pressure rise (a) Amount of energy used for hydrate decomposition (b)

The required basic reactions for the decomposition process of methane hydrate are as follows:

- ♦ **Methane hydrate dissociation (MHD):**
 1. $\text{CH}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\Delta H = +53.5 \text{ kJ/mol}$ [26] (2)
- ♦ **Steam methane reforming (SMR):**
 2. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$, $\Delta H = +206.16 \text{ kJ/mol}$ (3)
 3. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, $\Delta H = -41.16 \text{ kJ/mol}$ (4)
- ♦ **Methane cracking reaction (MCR):**
 4. $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{(s)}$, $\Delta H = +74.87 \text{ kJ/mol}$ (5)
 5. $2\text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, $\Delta H = 376.47 \text{ kJ/mol}$ (6)
 6. $2\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$, $\Delta H = 202.21 \text{ kJ/mol}$ (7)

Moreover, due to the absence of C_2H_2 and C_2H_4 as byproducts, as observed from the content analysis of product gas, it is confirmed that only the Methane-Cracking Reaction (MCR) has taken place to generate hydrogen and solid carbon which is estimated by the balance of reaction in Eqs. (5). The possibility of the hydrogen and the $\text{C}_{(s)}$ generation as byproduct of the Methane-Cracking Reaction (MCR) also correspond to the Fig. 5(b). This shows the amount of effective energy enthalpy used for the decomposition of 1 mole of methane hydrate to produce hydrogen using the argon plasma jet depends on the pressure. In addition, in a real hydrate system in a porous medium, the $\text{C}_{(s)}$ attached to the reactor wall in the experiment also attaches to the surface of the porous medium. The deposition of $\text{C}_{(s)}$ on the porous medium could substantially reduce its permeability leading to the blockage of the porous medium which might interfere with production of hydrogen [25]. Fig. 5(b) also reveals that enthalpies required during the process tend to remain constant as the pressure increases for the Methane Hydrate Dissociation reaction (MHD), while the other of basic reactions, that is, Steam Methane Reforming (SMR) and Methane Cracking Reaction (MCR), show a tendency to increase. In term of comparison with the other basic reactions, it was found that the Steam Methane Reforming (SMR) reaction became dominant for converting methane into hydrogen.

Decomposition of methane hydrate has become feasible under high-pressure levels for hydrogen production. Even though the hydrogen production efficiency in the present study is less than that of the radio frequency plasma in-liquid method, the reduction of CO or CO₂ makes it more attractive for consideration as an advanced technique in the future.

4. CONCLUSIONS

MH decomposition experimentation using the RF plasma jet method was performed. It was possible to generate plasma more stably at higher pressures. The excitation temperature has been determined from *Boltzmann* plot method and calculated by a comparison of emission spectrum of OH and the LIFBASE code. It was observed that the excitation temperature decreases as the pressure increases and conversely, OH rotational temperature increases. The plasma jet is confirmed to come close to thermal equilibrium at a pressure of about 1.5 MPa

As the pressure increases, the enthalpy required during the process tends to remain constant for the Methane Hydrate Dissociation reaction (MHD), whereas for the other basic reaction, Steam Methane Reforming (SMR) and Methane Cracking Reaction (MCR), it tends to increase. In comparison with the other basic reactions, it is shown that Steam Methane Reforming (SMR) reaction becomes dominant for methane conversion into hydrogen. The content analysis of product gas by the gas chromatograph confirmed that only Methane-Cracking Reaction (MCR) has taken place to generate hydrogen and the C_(s) during plasma irradiation, due to the absence of C₂H₂ and C₂H₄ as the byproducts.

In spite of the fact that the plasma irradiation generation is more stable at high pressures than the radio frequency plasma method, further improvement in the apparatus in the future is required to obtain higher hydrogen generation efficiency.

ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by The Directorate of Higher Education of Ministry of Research, Technology and Higher Education Republic of Indonesia (Ristekdikti) who sponsored the author during the doctoral program.

NOMENCLATURE

RF	radio frequency wave		k	<i>Boltzmann</i> constant	(eV/K)
ΔH	enthalpy of formation	(kJ/mol)	T_{exc}	Excitation temperature	(K)
I_j	Emission intensity	(au)	$N(T)$	Number of density of neutrals	
g_i	Statistical weight ratio		$U(T)$	Partition function	
A_{ij}	Transition probability	(s ⁻¹)	H _{α}	Hydrogen alpha	
E_i	Excitation energy	(cm ⁻¹)	H _{β}	Hydrogen beta	

REFERENCES

- [1] Ayhan Demirbas, *Methane Gas Hydrate*. 2010.
- [2] R. Rincón, a. Marinas, J. Muñoz, and M. D. Calzada, "Hydrogen production from ethanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11441–11453, Jul. 2014.
- [3] S. A. Kamal *et al.*, "Pre-Treatment Effect of Palm Oil Mill Effluent (POME) during Hydrogen Production by a Local Isolate *Clostridium butyricum*," *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.*, vol. 2, no. 4, p. 325, 2012.
- [4] E. Dendy Sloan and C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*, vol. 20074156. CRC Press, 2007.
- [5] S. I. Choi *et al.*, "High purity synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition using an arc-jet plasma," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 224–229, Feb. 2006.
- [6] B. Vatzulik and I. Bica, "Production of magnetizable microparticles from metallurgic slag in argon plasma jet," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, pp. 423–429, 2009.
- [7] I. Bica, "Iron micro-spheres generation in argon plasma jet," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 88, pp. 107–109, 2002.
- [8] A. Sarani *et al.*, "Surface modification of PTFE using an atmospheric pressure plasma jet in argon and argon+CO₂," *Surf. Coating: Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2226–2232, 2012.
- [9] T. B. Huang, W. Z. Tang, F. X. Lu, J. Gracio, and N. Ali, "Argon-to-hydrogen ratio in plasma jet diamond chemical vapour deposition," *Surf. Coating: Technol.*, vol. 190, pp. 48–53, 2005.
- [10] R. Burlica, K. Y. Shah, B. Hnatiac, and B. R. Locke, "Hydrogen generation by pulsed gliding arc discharge plasma with sprays of alcohol solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 9466–9470, 2011.
- [11] Y. C. Yang, B. J. Lee, and Y. N. Chun, "Characteristics of methane reforming using gliding arc reactor," *Energy*, vol. 34, pp. 172–177, 2009.
- [12] A. Sarani, A. Y. Nikiforov, N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, "Characterization of an atmospheric pressure plasma jet and its application for treatment of non-woven textiles," *Ispc_30*, pp. 7–10, 2011.
- [13] M. G. Kong, B. N. Ganguly, and R. F. Hicks, "Plasma jets and plasma bullets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 30201, 2012.
- [14] K. G. Kostov, M. Machida, and V. Prysiaznyi, "Generation of Cold Argon Plasma Jet at the End of Flexible Plastic Tube," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, 2012.
- [15] S. Nomura, A. E. E. Putra, S. Mukasa, H. Yamashita, and H. Toyota, "Plasma decomposition of clathrate hydrates by 2.45GHz microwave irradiation at atmospheric pressure," *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 6, pp. 2–4, 2011.
- [16] I. Rahim, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "A Comparison of Methane Hydrate Decomposition Using Radio Frequency Plasma and Microwave Plasma Methods," in *The 15th International Heat Transfer Conference*, 2014, pp. 1–10.
- [17] S. Nomura *et al.*, "Characteristics of in-liquid plasma in water under higher pressure than atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, p. 34012, Jun. 2011.
- [18] B. Le Drogoff *et al.*, "Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys," *Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectrosc.*, vol. 56, no. October 2000, pp. 987–1002, 2001.
- [19] N. M. Shaikh, S. Hafeez, and M. a. Baig, "Comparison of zinc and cadmium plasma parameters produced by laser-ablation," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, pp. 1311–1320, 2007.
- [20] Miotk, R., Hrycak, B., Jasinski, M. and J. Mizeraczyk, "Spectroscopic study of atmospheric pressure 915 MHz microwave plasma at high argon flow rate," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 406, p. 12033, 2012.
- [21] H. Park and W. Choe, "Parametric study on excitation temperature and electron temperature in low pressure plasmas," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, pp. 1456–1460, 2010.
- [22] F. Iza and J. a. Hopwood, "Rotational, vibrational, and excitation temperatures of a microwave-frequency microplasma," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 498–504, 2004.
- [23] J. Luque and D. Crosley, "LIFBASE (version 1.5)," *SRI Int. Rep. MP*, vol. 99, p. 19, 1999.
- [24] I. Rahim, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "Decomposition of methane hydrate for hydrogen production using microwave and radio frequency in-liquid plasma methods," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 90, pp. 120–126, 2015.
- [25] A. E. E. Putra, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "Hydrogen production by radio frequency plasma stimulation in methane hydrate at atmospheric pressure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16000–16005, Nov. 2012.
- [26] M. Mork and J. S. Gudmundsson, "Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor: experimental results and bubble-to-crystal model," *4th Int. Conf. Gas Hydrates, May*, pp. 19–23, 2002.