

## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Hidrogen

Hidrogen merupakan unsur bermassa rendah yang kelimpahannya cukup besar di alam. Unsur ini banyak ditemukan dalam bentuk senyawaan dengan karbon, dalam molekul air, dan sedikit dalam bentuk molekul diatomiknya, yaitu H<sub>2</sub>. Molekul hidrogen berbentuk gas pada temperatur kamar (25 °C) dan mencair pada temperatur di bawah minus 253 °C [4]. Hidrogen memiliki diameter molekul kinetik sebesar 2,89 Å [5].

#### 2.1.1 Hidrogen sebagai Bahan Bakar

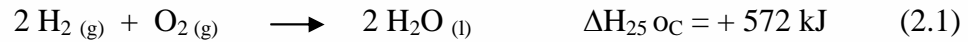
Hidrogen mempunyai potensi cukup besar sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar minyak. Energi yang dimiliki hidrogen per unit massa lebih besar daripada energi yang dimiliki oleh bahan bakar minyak dan bahan bakar lainnya. Hal ini berarti untuk mendapatkan besar energi yang sama dengan bahan bakar minyak hanya memerlukan massa hidrogen yang lebih sedikit. Perbandingan kerapatan energi berbagai bahan bakar dapat dilihat pada Tabel 2.1 di bawah ini .

**Tabel 2.1** Kerapatan Energi Berbagai Bahan Bakar Relatif terhadap Bahan Bakar Minyak [6].

Bahan Bakar	Suhu dan Tekanan Ruang	Kerapatan Energi (per unit massa) Relatif untuk Bensin
Hidrogen	Gas	2.70
Metana	Gas	1.13
Etana	Gas	1.07
Propana	Gas	1.05
Bensin	Cair	1
Etanol	Cair	0.60
Metanol	Cair	0.45

Hidrogen dikenal juga sebagai bahan bakar bebas polutan atau disebut *clean energy*. Pembakaran hidrogen dengan udara hanya menghasilkan air sebagai

produknya, tidak menimbulkan gas CO dan CO<sub>2</sub> seperti yang dihasilkan pada pembakaran bahan bakar minyak. Reaksi pembakarannya dapat dilihat sebagai berikut:



Bahan bakar hidrogen merupakan sumber energi yang tidak akan pernah habis karena selalu dapat diperbarui (*renewable*). Molekul air hasil pembakaran hidrogen dapat diubah kembali menjadi gas hidrogen melalui proses elektrolisa atau fotokatalisa walaupun memerlukan energi yang lebih besar. Selain itu, hidrogen juga dapat diproduksi dari sumber lainnya seperti dari senyawa hidrokarbon (dengan teknologi steam reforming, oksidasi parsial, dan gasifikasi), biomassa (dengan teknologi gasifikasi dan fermentasi) dan batubara (dengan teknologi gasifikasi) [6].

### 2.1.2 Penyimpanan Hidrogen

Penyimpanan hidrogen telah menarik banyak perhatian dunia terkait isu perwujudan energi yang berkelanjutan dan ramah lingkungan. Problem utama dalam menyimpan hidrogen adalah karena hidrogen berbentuk gas pada temperatur dan tekanan kamar sehingga memerlukan volume yang besar untuk menyimpannya dan sulit untuk diaplikasikan terutama sebagai bahan bakar kendaraan bermotor. Satu kilogram hidrogen menempati 12,2 m<sup>3</sup> pada temperatur dan tekanan kamar. Karena dibutuhkan sedikitnya 5 kg hidrogen untuk memiliki kemampuan jarak tempuh yang sama dengan mobil berbahan bakar minyak, maka diperlukan usaha untuk mengurangi volume 5 kg hidrogen dari 60 m<sup>3</sup> menjadi 0,06-0,1 m<sup>3</sup> yang mana merupakan volume yang diperbolehkan untuk tangki bahan bakar [7].

Pada saat ini, telah dikenal empat sistem penyimpanan hidrogen, yaitu pencairan hidrogen, hidrogen bertekanan, metal hidrida, dan adsorpsi pada material berpori. Teknik pencairan dan metal hidrida merupakan sistem yang dapat mengurangi volume hidrogen 600 sampai 1000 kali dari volume pada kondisi kamarnya [7]. Walaupun begitu beberapa kekurangan dari kedua teknik ini menyebabkan kurang dapat digunakan secara komersial sebagai penyimpan hidrogen. Teknik pencairan hidrogen memerlukan energi yang besar untuk

**Universitas Indonesia**

mencairkan hidrogen pada temperatur minus 253 °C dan sering terjadi *boil off*. Teknik penyimpanan dalam bentuk metal hidrida relatif aman, tetapi memiliki bobot yang berat dan memerlukan panas yang tinggi untuk melepaskan hidrogen dari ikatan kimia dengan logamnya.

Teknik hidrogen bertekanan merupakan teknik menekan gas hidrogen pada tekanan tinggi untuk memperoleh kerapatan gas hidrogen yang lebih besar sehingga dapat disimpan lebih banyak. Tekanan yang digunakan dalam teknik penyimpanan ini dapat mencapai 70 MPa [6]. Selain memerlukan energi yang besar dan fabrikasi vessel yang cukup mahal, teknik ini juga kurang aman untuk digunakan karena bekerja pada tekanan yang tinggi. Teknik penyimpanan hidrogen dengan metode adsorpsi dalam material berpori seperti karbon merupakan teknik hidrogen bertekanan yang efektif dan dapat menjawab semua kekurangan dari ketiga metode di atas. Selain relatif aman untuk digunakan, kondisi operasi yang relatif murah dan berat molekul yang rendah dari atom karbon dimana memberikan total tangki penyimpanan yang ringan sangat menjanjikan untuk diaplikasikan pada sistem penyimpanan hidrogen sebagai bahan bakar terutama pada kendaraan. Molekul gas pada yang disimpan dalam keadaan teradsorpsi pada adsorben mengalami kondensasi dimana densitasnya mendekati densitas cair sehingga kapasitas penyimpanan hidrogen dalam teknik ini juga relatif besar walaupun masih lebih kecil dibandingkan dengan teknik pencairan gas.

Porier dan kawan-kawan melaporkan kapasitas penyimpanan hidrogen dengan metode adsorpsi dalam karbon aktif lebih besar daripada dalam metode gas bertekanan. Pada kondisi yang sama, yaitu temperatur 77 °C dan tekanan 50 bar, hidrogen dapat disimpan dalam metode adsorpsi sebesar 35 Kg/m<sup>3</sup> sedangkan dalam metode gas bertekanan sebesar 17 Kg/m<sup>3</sup>. Walaupun begitu metode adsorpsi ini dapat menjadi kurang efisien pada tekanan yang cukup tinggi (di atas 100 bar) karena sudah mengalami kejenuhan sehingga kapasitas penyimpanannya menjadi lebih kecil dibandingkan dengan metode gas bertekanan pada tekanan yang sama [8].

## 2.2 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses dimana komponen-komponen tertentu dari suatu fasa fluida berpindah ke permukaan zat padat yang digunakan sebagai material berpori (adsorben). Secara umum partikel-partikel kecil zat penyerap ditempatkan di dalam suatu hampan tetap (*fixed bed*), dan fluida lalu dialirkan melalui hampan tersebut sampai adsorben itu mendekati jenuh dan penyerapan yang diinginkan tidak dapat lagi berlangsung [9]. Adsorpsi biasanya dilakukan pada *fixed vertical beds* dari adsorben granular yang berpori [10].

Molekul-molekul pada zat padat mempunyai gaya dalam keadaan tidak seimbang. Ketidaksetimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan zat padat tersebut cenderung menarik zat-zat lain atau gas yang bersentuhan pada permukaannya. Fenomena konsentrasi zat pada permukaan padatan disebut fasa teradsorb atau adsorbat, sedangkan zat yang akan menyerap atau menariknya disebut adsorben.

Proses adsorpsi pada suatu adsorben terutama terjadi pada pori-pori kecilnya (mikropori). Sementara itu, makropori hanya berperan sebagai tempat transfer adsorbat dari permukaan luar ke mikropori [11]. Daya serap adsorben terhadap gas bergantung pada jenis adsorbat, karakteristik adsorben, temperatur, tekanan. Adsorpsi gas pada permukaan zat padat menyebabkan terjadinya kesetimbangan antara gas yang terserap dengan gas sisa. Oleh karena itu, daya serap adsorben dipengaruhi oleh besarnya tekanan dan temperatur. Semakin besar tekanan, semakin banyak pula zat yang diserap. Dan sebaliknya, semakin tinggi temperatur untuk adsorpsi fisika, semakin sedikit jumlah zat yang terserap.

### 2.2.1 Jenis-jenis Adsorpsi

Berdasarkan interaksi molekular antara permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi dua bagian, yaitu [12]

#### a. Adsorpsi Fisis

Adsorpsi fisis adalah adsorpsi yang terjadi karena adanya gaya Van Der Waals (gaya tarik-menarik yang relatif lemah) antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi ini terjadi apabila suatu adsorbat dialirkan pada permukaan adsorben yang bersih. Pada adsorpsi fisis, adsorbat tidak terikat kuat pada

**Universitas Indonesia**

permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya, dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat yang satu dapat digantikan oleh adsorbat lainnya. Adsorpsi fisis adalah suatu peristiwa yang reversibel, sehingga jika kondisi operasinya diubah akan membentuk kesetimbangan baru. Peristiwa adsorpsi gas terjadi sangat cepat. Proses adsorpsi disertai dengan pengeluaran panas sesuai dengan prinsip *Le Chatelier*. Panas yang terjadi atau dikeluarkan pada peristiwa adsorpsi disebut panas adsorpsi. Panas adsorpsi fisis umumnya rendah (5 – 10 kkal/grmol gas) dan terjadi pada temperatur rendah yaitu di bawah temperatur didih adsorbat. Hal ini yang menyebabkan kesetimbangan dari proses adsorpsi fisis reversibel dan berlangsung sangat cepat. Proses adsorpsi fisis terjadi tanpa memerlukan energi aktivasi, sehingga pada proses tersebut akan membentuk lapisan multilayer pada permukaan adsorben. Ikatan yang terbentuk dalam adsorpsi fisika dapat diputuskan dengan mudah, yaitu dengan cara pemanasan pada temperatur 150 – 200 °C selama 2 – 3 jam.

#### b. Adsorpsi Kimia

Adsorpsi kimia adalah adsorpsi yang terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben. Ikatan yang terbentuk merupakan ikatan yang kuat sehingga lapisan yang terbentuk adalah lapisan *monolayer*. Untuk adsorpsi kimia, yang paling penting adalah spesifikasi dan kepastian pembentukan monolayer. Pendekatannya adalah dengan menentukan kondisi reaksi, sehingga hanya adsorpsi kimia yang terjadi dan hanya terbentuk monolayer. Adsorpsi kimia bersifat tidak reversible dan umumnya terjadi pada temperatur tinggi di atas temperatur kritis adsorbat, sehingga panas adsorpsi yang dilepaskan juga tinggi (10 –100 kkal/g.mol). Sedangkan untuk dapat terjadinya peristiwa desorpsi dibutuhkan energi lebih tinggi untuk memutuskan ikatan yang terjadi antara adsorben dan adsorbat. Energi aktivasi pada adsorpsi kimia berkisar antara 10 – 60 kkal/g.mol.

### 2.2.2 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Menurut [12] dan [13], jumlah fluida yang teradsorpsi pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu :

**Universitas Indonesia**

## 1. Jenis adsorbat

### a. Ukuran molekul adsorbat

Ukuran molekul yang sesuai merupakan hal yang penting agar proses adsorpsi dapat terjadi, karena molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameternya lebih kecil atau sama dengan diameter pori adsorben.

### b. Kepolaran zat

Apabila berdiameter sama, molekul-molekul polar yang lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul yang kurang polar. Molekul-molekul yang lebih polar dapat menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang telah lebih dulu teradsorpsi.

## 2. Karakteristik Adsorben

### a. Kemurnian adsorben

Adanya pengotor pada permukaan adsorben dapat menghalangi adsorbat untuk masuk ke dalam pori adsorben dan berinteraksi dengan adsorben. Oleh karena itu, pada umumnya kemurnian dari adsorben berbanding lurus dengan kemampuannya dalam mengadsorpsi suatu adsorbat.

### b. Luas permukaan dan volume pori adsorben

Jumlah molekul adsorbat yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya luas permukaan dan volume pori adsorben. Dalam proses adsorpsi seringkali adsorben diberikan perlakuan awal untuk meningkatkan luas permukaannya seperti karena luas permukaan adsorben merupakan salah satu faktor utama yang mempengaruhi proses adsorpsi.

## 3. Tekanan adsorbat

Pada adsorpsi fisika, Banyaknya zat yang diadsorpsi akan bertambah dengan menaikkan tekanan adsorbat. Sebaliknya pada adsorpsi kimia, jumlah zat yang diadsorpsi akan berkurang dengan menaikkan tekanan adsorbat.

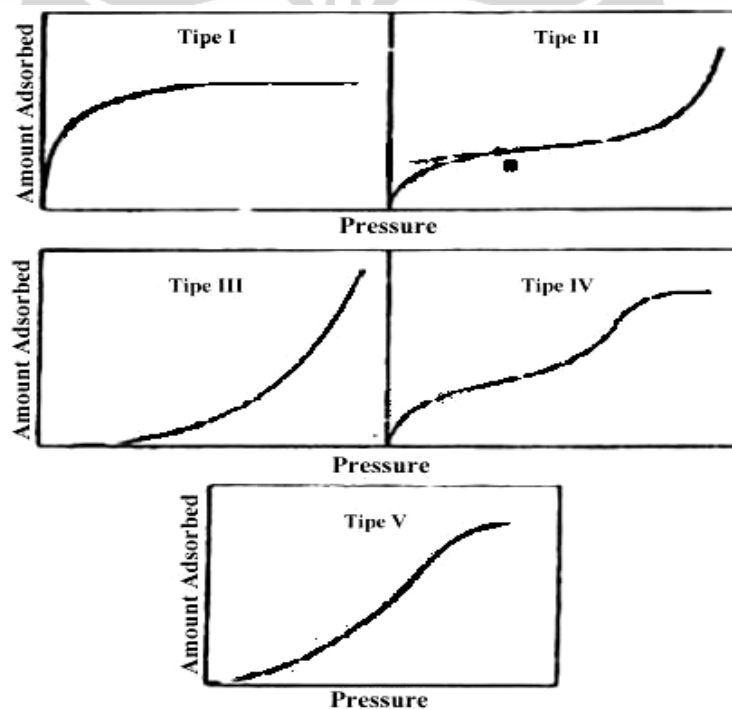
## 4. Temperatur

Proses adsorpsi adalah proses eksotermis, berarti peningkatan temperatur pada tekanan yang tetap akan mengurangi jumlah senyawa yang teradsorpsi, berdasarkan prinsip *Le Chatelier*.

### 2.2.3 Kesetimbangan Adsorpsi

Pada saat fluida yang mengandung adsorbat dikontakkan dengan padatan adsorben, molekul-molekul adsorbat berpindah dari fluida ke padatan sampai konsentrasi adsorbat di aliran fluida berada dalam keadaan setimbang dengan adsorbat yang teradsorpsi dalam padatan adsorben. Data kesetimbangan adsorpsi yang dihasilkan pada temperatur adalah konstan dan biasa disebut adsorpsi isotermis, dimana terdapat hubungan antara banyaknya zat yang teradsorpsi per unit massa padatan dan tekanan gas adsorbatnya. Adsorpsi isotermis dapat dihitung dengan mengukur tekanan adsorbat pada saat awal (sebelum terjadi kesetimbangan) dan pada saat terjadinya kesetimbangan [13], [14] dan [15].

Brunauer mengklasifikasikan adsorpsi isotermis ke dalam lima jenis kurva seperti gambar berikut [16,17].



**Gambar 2.1** Kurva Adsorpsi Isotermis Langmuir dan BET

#### a. Tipe I

Jenis ini disebut *Langmuir Isoterm* menggambarkan adsorpsi satu lapis (*monolayer*). Jumlah molekul adsorbat mendekati harga pembatas saat  $P/P_0$  mendekati satu. Jenis ini biasanya diperoleh dari adsorben berpori kecil

(mikropori) kurang dari 2 nm dan luas area eksternal yang sangat sedikit. Kurva jenis ini biasanya diperoleh dari adsorben karbon aktif dan *zeolit molecular sieve*.

#### b. Tipe II

Jenis ini adalah bentuk normal isoterm pada adsorben tak berpori (nonpori) atau padatan berpori besar (*macropores*) dengan ukuran lebih besar dari 50 nm yang menunjukkan adsorpsi *monolayer - multilayer*. Titik B yang ditunjukkan pada gambar menunjukkan kondisi awal tahap linier dari isoterm, biasanya digunakan untuk mengindikasikan tekanan relatif saat pelapisan monolayer selesai.

#### c. Tipe III

Jenis ini menunjukkan tipe kuantitas adsorben semakin tinggi saat tekanan relatif bertambah. Tidak adanya titik B seperti pada jenis kedua disebabkan karena interaksi adsorbat-adsorbat yang lebih kuat dibanding adsorben-adsorben. Sama seperti tipe II, jumlah lapisan pada permukaan adsorben tidak terbatas (*multilayer*).

#### d. Tipe IV

Jenis ini hampir sama dengan tipe II pada rentang tekanan relatif rendah sampai menengah. Volume terbesar adsorbat yang teradsorpsi dapat dihitung dari *capillary condensation* yang telah sempurna mengisi pori. Kurva jenis ini dihasilkan dari padatan adsorben berukuran *mesopore* (2-50 nm).

#### e. Tipe V

Jenis ini hampir sama dengan tipe III, dihasilkan dari interaksi yang rendah antara adsorben dengan adsorbat. Tipe V ini juga ditunjukkan oleh pori dengan ukuran sama seperti tipe IV.

## 2.3 Model – Model Adsorpsi

### 2.3.1 Model Adsorpsi Isotermis Absolut

#### a. Model Adsorpsi Langmuir

Model adsorpsi Langmuir merupakan model yang paling sederhana dan paling banyak dipakai dalam adsorpsi isotermal. Langmuir isotermal dikembangkan oleh Irving Langmuir pada tahun 1918. Pada awalnya, model



adsorpsi ini dikembangkan untuk menjelaskan adsorpsi gas pada permukaan padat dari karbon aktif, tetapi sekarang telah luas digunakan untuk berbagai biosorben. Teori Langmuir menggambarkan adsorpsi *monolayer* pada permukaan ideal [18]. Persamaan umum yang digunakan pada Langmuir adalah [19].

$$\theta = \frac{\omega}{L} = \frac{BP}{1+BP} \quad (2.2)$$

dimana:

$\omega$  = jumlah mol gas teradsorpsi per satuan massa adsorben

$\theta$  = fraksi luas permukaan yang tertutup oleh lapisan monolayer

B = konstanta adsorpsi Langmuir yang besarnya bergantung pada temperatur

P = tekanan adsorpsi

L = maksimum kapasitas adsorpsi pada model Langmuir dan Model BET

Pada tekanan rendah, persamaan isoterm dapat disederhanakan menjadi bentuk linier mengikuti hukum Henry's sebagai berikut :

$$\theta = BP \quad (2.3)$$

Parameter B dinamakan konstanta afinitas atau konstanta Langmuir. Parameter B mengukur seberapa besar molekul adsorbat yang terserap ke permukaan. Parameter B ini berhubungan dengan kalor adsorpsi ( $Q$ ), dengan persamaan sebagai berikut:

$$b = \left( \frac{\alpha}{k_d \sqrt{2\pi mkT}} \right) \exp\left( \frac{Q}{RT} \right) \quad (2.4)$$

dengan:

$\alpha$  = koefisien *nonperfect sticking*

$k_{d\infty}$  = koefisien kecepatan desorpsi pada temperatur tak terhingga

Persamaan Langmuir diatas didasarkan pada asumsi [18]:

- Adsorben dilapisi satu lapisan molekul gas adsorbat (unimolekular atau *monolayer*)
- Molekul teradsorpsi tidak bebas bergerak pada permukaan
- Tidak ada interaksi lateral di antara molekul-molekul adsorbat
- Entalpi adsorpsi sama untuk semua molekul

b. Model Adsorpsi BET

Isotermal Brunauer-Emmett-Teller atau BET merupakan persamaan teoritikal yang banyak diaplikasikan dalam sistem keseimbangan gas-solid. Model ini merupakan lanjutan dari model isotermal Langmuir yang dikembangkan untuk menjelaskan adsorpsi multilayer. Pada lapisan pertama, kecepatan kondensasi (adsorpsi) dari bagian permukaan adsorben yang kosong sama dengan kecepatan evaporasi (desorpsi) bagian yang tertutupi oleh hanya satu molekul adsorbat. Keseimbangan ini juga terjadi pada semua lapisan berikutnya. Asumsi penting yang kemudian dapat dibuat pada model isotermal ini adalah bahwa panas adsorpsi diluar lapisan pertama adalah konstan dan sama dengan panas pencairan. Model persamaan isotermal dari BET adalah dapat ditulis sebagai berikut [19]:

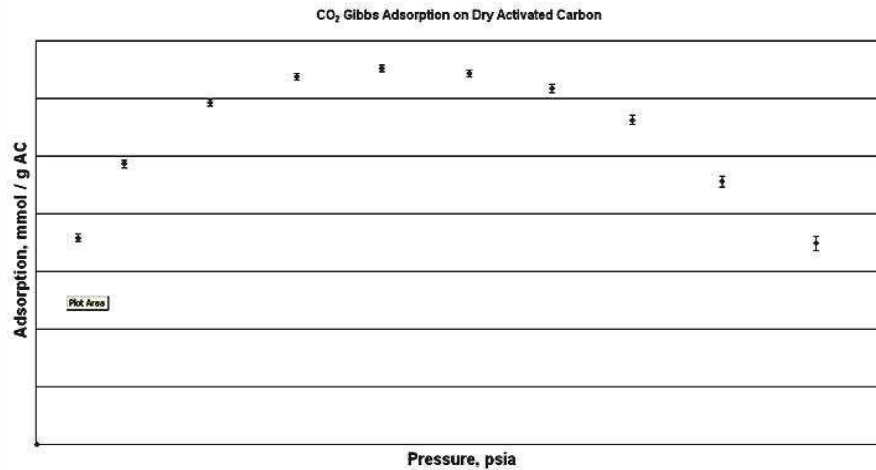
$$\frac{\omega}{L} = \frac{CP}{(P_s - P) \left[ 1 + (C - 1) \left( \frac{P}{P_s} \right) \right]} \quad (2.5)$$

dimana:

- $\omega$  = jumlah mol gas teradsorpsi per satuan unit massa adsorben
- $L$  = maksimum kapasitas adsorpsi pada model Langmuir dan Model BET
- $P$  = tekanan gas saat teradsorpsi
- $P_s$  = tekanan jenuh adsorbat gas hingga mencapai kapasitas maksimum adsorpsi
- $C$  = parameter adsorpsi isotermis model BET

### 2.3.2 Model Adsorpsi Isotermis Gibbs

Adsorpsi isotermis Gibbs berbeda dengan adsorpsi absolut. Pada adsorpsi isotermis absolut, banyaknya adsorbat yang sudah terlebih dahulu teradsorpsi diperhitungkan, dan model ini hanya bisa digunakan pada tekanan rendah. Pada adsorpsi Gibbs ini, banyaknya adsorbat yang telah teradsorpsi lebih dahulu tidak diperhitungkan, sehingga terdapat titik maksimum dari jumlah mol gas yang teradsorpsi per gram adsorben pada tekanan tertentu. Jika tekanan sudah melebihi dari tekanan dimana terdapat titik maksimum, maka jumlah mol gas yang teradsorpsi per gram adsorben akan turun seperti pada **Gambar 2.2** di bawah ini:



**Gambar 2.2** Grafik Adsorpsi Isotermis Gibbs

Pada adsorpsi Gibbs, jumlah mol gas yang diadsorpsi dan yang tidak diadsorpsi diperhitungkan, dengan menggunakan persamaan di bawah ini:

$$n_{\text{ads}}^{\text{Gibbs}} = n_{\text{inj}} - n_{\text{unads}}^{\text{Gibbs}} - n_{\text{sol}} \quad (2.6)$$

dimana

$$n_{\text{inj}} = \frac{P\Delta V}{ZRT} \quad (2.7)$$

dan

$$n_{\text{unads}}^{\text{Gibbs}} = \left( \frac{PV_{\text{void}}}{ZRT} \right)_{\text{cell}} \quad (2.8)$$

dengan,

$n_{\text{ads}}^{\text{Gibbs}}$  = jumlah mol gas yang teradsorpsi

$n_{\text{inj}}$  = jumlah mol gas yang diinjeksikan ke dalam *dozing cylinder*

$n_{\text{unads}}^{\text{Gibbs}}$  = jumlah mol gas yang tidak teradsorpsi

$V_{\text{void}}$  = volume kosong

$n_{\text{sol}}$  = jumlah mol gas yang larut dalam air

$P$  = tekanan adsorpsi

$T$  = temperatur adsorpsi

$Z$  = faktor kompresibilitas

$R$  = konstanta gas yang nilainya bergantung pada tekanan, temperatur, dan volume.

Sedangkan hubungan antara jumlah mol yang teradsorpsi per gram adsorben pada adsorpsi Gibbs dan jumlah mol yang teradsorpsi per gram adsorben absolut adalah sebagai berikut:

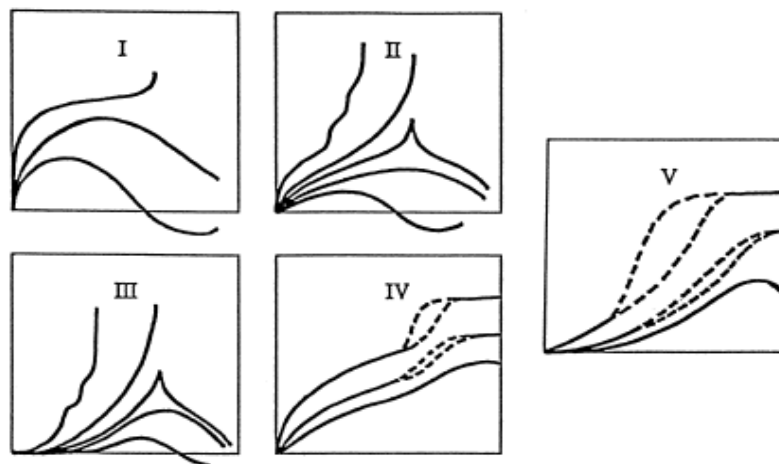
$$n_{\text{Gibbs}} = n_{\text{absolute}} \times \left( 1 - \frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{ads}}} \right) \quad (2.9)$$

dengan

$$n_{\text{ads}}^{\text{abs}} = n_{\text{max}} \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.10)$$

Pada tekanan rendah, densitas gas sangat kecil (jauh lebih kecil daripada densitas adsorpsi) sehingga  $\frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{ads}}}$  bisa dianggap nol dan  $n_{\text{Gibbs}}$  sama dengan  $n_{\text{absolute}}$  sehingga  $n_{\text{Gibbs}}$  terus mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan tekanan. Namun, pada tekanan tinggi,  $\frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{ads}}}$  tidak bisa dianggap nol sehingga nilai  $n_{\text{Gibbs}}$  akan menurun seiring dengan kenaikan tekanan walaupun harga  $n_{\text{absolute}}$  naik.

Adsorpsi Gibbs juga terdiri dari 5 tipe (sama seperti adsorpsi Langmuir atau BET). Gambar 2.4 berikut ini adalah tipe-tipe adsorpsi isothermis Gibbs secara kualitatif [20].



**Gambar 2.3** Kurva Adsorpsi Isothermis Gibbs Berbagai Tipe

Pada gambar di atas, tekanan merupakan absis dan banyaknya zat yang teradsorpsi merupakan ordinatnya. Pada klasifikasi ini, Tipe I menunjukkan

adsorpsi isothermis pada adsorben mikropori untuk kondisi subkritis, dekat dengan titik kritis, dan superkritis. Pada kondisi superkritis, adsorpsi isothermis tidak monoton. Tipe II dan III menunjukkan adsorpsi isothermis pada adsorben makropori dengan afinitas kuat dan lemah. Pada temperatur rendah, Tipe II dan Tipe III mempunyai *steps*, tetapi dengan temperatur yang lebih tinggi kurva tersebut menjadi monoton (seperti pada tipe II dan tipe III adsorpsi isothermis BET). Tetapi, di dekat temperatur kritis, adsorpsi isothermis tipe II dan tipe III ini berubah secara signifikan menjadi tidak monoton yang menunjukkan adanya titik maksimum yang tajam dan pada temperatur yang lebih tinggi menunjukkan adanya titik maksimum yang *smooth*. Tipe IV dan V menunjukkan adsorpsi isothermis pada adsorben mesopori dengan afinitas yang kuat dan lemah [19].

### 2.3.3 Model Dinamika Adsorpsi dan Desorpsi Gas dalam Material Berpori [21].

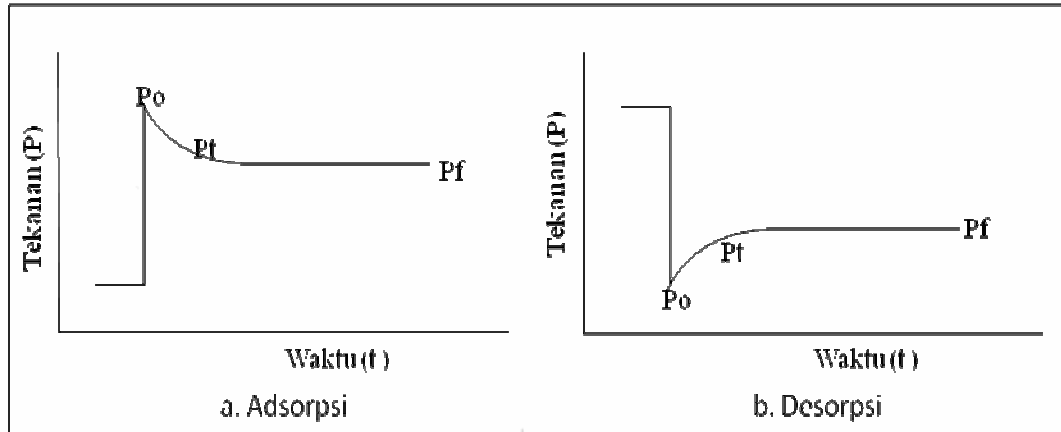
Dinamika adsorpsi dan desorpsi merupakan gambaran perubahan banyaknya zat yang teradsorpsi atau terdesorpsi pada suatu adsorben terhadap waktu dari awal terjadinya adsorpsi atau desorpsi sampai tercapai kesetimbangan. Proses adsorpsi dan desorpsi suatu gas pada suatu material berpori dalam silinder penyimpanan dapat terjadi berdasarkan profil tekanan terhadap waktu sebagai berikut:

a. Proses adsorpsi

pada awal gas dikontakkan dengan partikel adsorban, tekanan gas dalam silinder penyimpanan naik dengan cepat sampai tekanan maksimum. Lalu tekanan mulai menurun yang menandakan mulai terjadinya adsorpsi gas pada pori adsorben. Setelah tercapai keadaan setimbang, tekanan gas tidak berubah terhadap waktu.

b. Proses desorpsi

Pada awal gas dilepaskan dari silinder penyimpanan, tekanan gas dalam silinder turun dengan cepat sampai titik minimum. Lalu tekanan mulai naik yang menandakan mulai terjadinya proses desorpsi. Setelah tercapainya kesetimbangan, tekanan gas tidak berubah terhadap waktu.



**Gambar 2.4** Profil Tekanan Adsorpsi dan Desorpsi terhadap Waktu

dimana :

$P_o$  = Tekanan inisial adsorpsi/desorpsi

$P_t$  = Tekanan adsorpsi/desorpsi pada waktu ke-  $t$

$P_f$  = Tekanan final adsorpsi/desorpsi

Persamaan model dinamika yang menggambarkan proses adsorpsi dan desorpsi di atas digeneralisasikan oleh [20] melalui model sebagai berikut :

$$\theta = \frac{\beta t^\alpha}{1 + \beta t^\alpha} \quad (2.11)$$

$$\alpha = (aP^2 + bP + 0,5)C \quad (2.12)$$

Hubungan antara fraksi zat teradsorpsi dengan jumlah mol zat teradsorpsi sebagai berikut :

$$n_t = \theta(n_f - n_i) + n_i \quad (2.13)$$

dimana :

$\theta$  = fraksi zat teradsorpsi

$P$  = tekanan gas dalam silinder penyimpanan

$t$  = waktu adsorpsi atau desorpsi

$\alpha$  = parameter model yang merupakan fungsi dari tekanan

$\beta, a, b, c$  = konstanta adsorpsi

$n_t$  = jumlah mol zat teradsorpsi pada tekanan waktu ke- $t$

$n_i$  = jumlah mol zat teradsorpsi pada tekanan inisial

$n_f$  = jumlah mol zat teradsorpsi pada tekanan final

## 2.4 Nanokarbon

Nanokarbon didefinisikan sebagai material karbon yang bukan hanya ukuran partikelnya saja yang berukuran nanometer akan tetapi struktur dan teksturnya pun berukuran nanometer [22]. Sejak itu banyak penelitian tentang nanokarbon dilakukan terhadap struktur, sifat, dan metode preparasinya. Karbon *nanotube* telah menarik perhatian para peneliti sebagai komponen yang penting untuk mewujudkan nanoteknologi di masa yang akan datang.

Dua bentuk susunan unsur karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Intan memiliki karbon dengan empat ikatan  $sp^3$  membentuk susunan tiga dimensi yang simetris dan tersusun rapat sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, berupa lembaran tersusun dari ikatan heksagonal atom-atom karbon  $sp^3$ . Selain kedua bentuk tersebut, ada beberapa bentuk susunan unsur karbon lainnya yaitu [23] :

1. *Fullerenes* atau *buckminsterfullerene* atau *bucky ball* adalah lembaran grafit yang terbungkus baik satu lapis maupun lebih yang membentuk bola yang stabil.
2. Nanotube adalah lembaran grafit yang terbungkus baik satu lapis maupun lebih yang membentuk tabung molekul
3. Nanofibers adalah susunan dari berlapis-lapis grafit yang membentuk fiber yang berdiameter kurang dari satu mikrometer.
4. Karbon aktif biasanya berarti granula atau partikel kecil grafit yang dimurnikan.
5. Karbon fibers yaitu polimer karbon berantai dengan kandungan karbon yang tinggi.

### 2.4.1 Nanotube Karbon

Pada tahun 1991, Iijima pertama kali menjelaskan bentuk baru dari nanokarbon yang dikenal sebagai nanotube karbon (NTC). Nanotube karbon dibentuk oleh lembaran grafit yang melingkar, dengan diameter dalam lebih besar dari 0,7 nm dan panjang 10-100  $\mu\text{m}$ . Nanotube yang dibentuk oleh hanya dari satu lapisan grafit disebut SWNT (Single Wall Nanotubes) sedangkan yang dibentuk dari beberapa lapisan grafit disebut MWNT (Multi Wall Nanotubes).

Universitas Indonesia

SWNT memiliki diameter dari 0,671 - 3 nm, sedangkan MWNT menunjukkan tipikal diameter yang lebih besar yaitu 30 sampai 50 nm [24].

Nanotube karbon jenis SWNT memiliki 2 jenis bentuk geometri berdasarkan helicitasnya antara lain: armchair dan zig-zag. SWNT cenderung bertumpuk dan membentuk bundel dari beberapa nanotube. Nanotube dalam bundel adalah terkemas secara dekat dan memiliki jarak antar tabung sebesar 0,334 nm [24].

Nanotube karbon telah dikarakterisasi didasarkan pada luas permukaannya yang besar, daya hantar listriknya yang baik, serta sifat kimia dan mekanikalnya yang baik. Karakter ini membuat nanotube karbon menjadi subjek investigasi para peneliti untuk dapat memanfaatkan dalam berbagai bidang aplikasi. Struktur nanotube karbon yang berongga dan sifat transfer elektron yang dimilikinya membuat material ini mempunyai kemampuan untuk berinteraksi dan menyimpan molekul asing. Sifat nanotube karbon ini baik digunakan sebagai adsorben. Tensile strength dan modulus elastisitas yang besar dari nanotube karbon dapat digunakan sebagai material komposit. Kestabilan kimia dan konduktivitas elektrik yang baik dari nanotube karbon dapat digunakan sebagai bahan elektroda dan komponen listrik. Selain aplikasi di atas, nanotube karbon juga dapat digunakan sebagai bahan filter dan biosensor [25].

#### **2.4.2 Nanotube Karbon sebagai Penyimpan Hidrogen**

Adsorpsi hidrogen pada nanotube karbon merupakan salah satu teknik penyimpanan hidrogen yang berpotensi dalam memenuhi target DOE (6,5 %) untuk kapasitas sistem penyimpanan bahan bakar pada kendaraan. Berat nanotube karbon yang ringan dan kemudahan dalam proses desorpsi menjadi nilai tambah penggunaan nanotube karbon dibandingkan teknik penyimpanan hidrogen lainnya.

Hidrogen dapat disimpan di sisi bagian dalam dari nanotube karbon, pada permukaan luar, atau di antara nanotube yang terdapat dalam satu bundel. Interaksi antara hidrogen dengan karbon dari nanotube karbon dapat terjadi di atas atom karbon, di tengah ikatan C-C atau di pusat dari struktur heksagonal karbon.



Kapasitas adsorpsi hidrogen pada nanotube karbon dipengaruhi oleh banyak faktor seperti jumlah dinding nanotube karbon (*single wall* atau *multi wall*), kemurnian, diameter luar, luas permukaan, volume mikropori, total volume pori, dan distribusi ukuran pori [26,27]. SWNT memiliki kapasitas adsorpsi hidrogen yang lebih baik dari MWNT pada tekanan dan temperatur yang sama. Volume mikropori yang kecil dan seragam, makroporositas yang minimal, dan konduktivitas yang tinggi membuat SWNT mempunyai potensi yang cukup baik sebagai penyimpan hidrogen [28]. SWNT dapat mengadsorpsi hidrogen pada permukaan pori dan celah diantara tumpukan SWNT dalam bundel. Sedangkan MWNT hanya dapat mengadsorpsi hidrogen pada permukaan porinya saja, tidak pada celah antara lapisan MWNT. Mekanisme proses adsorpsi hidrogen pada nanotube karbon terjadi berdasarkan interaksi fisis dan hanya sedikit terjadi interaksi kimia. Panas adsorpsi yang dihasilkan pada interaksi fisis ini sebesar 19,6 kJ/mol [29].

Kemampuan nanotube karbon dalam menyimpan hidrogen pertama kali dilaporkan oleh Dillon dan kawan-kawan pada tahun 1997 dengan menggunakan SWNT kemurnian rendah (0.2% berat). Dari hasil ekstrapolasi didapat kapasitas penyimpanan hidrogen yang cukup luar biasa yaitu sebesar 5-10% berat untuk SWNT murni pada temperatur ruang dan tekanan yang cukup rendah. Hasil ini jauh lebih besar dari hasil yang dilaporkan oleh beberapa peneliti selanjutnya. Kapasitas penyimpanan hidrogen pada nanotube karbon terbesar dihasilkan pada temperatur percobaan 77 °C dan tekanan tinggi. Walaupun begitu, sampai saat ini hasil penyimpanan hidrogen yang dilaporkan memberikan hasil yang berbeda-beda yang dapat dilihat pada Tabel 2.2 di bawah ini. Hal ini karena dipengaruhi oleh banyak faktor yang telah dijelaskan di atas yang sangat bertanggung jawab terhadap kemampuan nanotube karbon dalam mengadsorpsi hidrogen.

**Tabel 2.2** Beberapa Kapasitas Penyimpanan Hidrogen oleh Nanotube Karbon

Adsorben	Penyimpanan Hidrogen (% berat)	Kondisi	Sumber
		Temperatur (K) / Tekanan (MPa)	
SWNT	5-10	300 / 0.04	Dillon, dkk, 1997 [2]
CNT	0.4 <sup>a</sup>	300 / 10	Rzepka M, dkk, 1998 [30]
SWNT	4.2	300 / 12	Liu , dkk, 1999 [3]
SWNT (ujung terbuka)	7.1	77 / 4	Zhang Xianren, dkk, 2003 [31]
MWNT	3.3	293 / 13	Hou Peng-Xiang, dkk, 2003 [31]
SWNT (sebelum di murnikan)	1.53	298 / 5	Kayiran S. Beyaz, dkk, 2004 [32]
SWNT (setelah di murnikan)	4.54	298 / 5	Kayiran S. Beyaz, dkk, 2004 [32]
MWCNT (sebelum di murnikan)	0.265 <sup>a</sup>	298 / 10	Ning. G.Q, dkk, 2004 [33]
MWCNT (setelah di murnikan)	0.128 <sup>a</sup>	298 / 10	Ning. G.Q, dkk, 2004 [33]
MWNT (kemurniaannya rendah)	0.14 <sup>a</sup>	298 / 1.5	Ren, dkk, 2006 [34]
MWNT (setelah di murnikan)	0.68 <sup>a</sup>	298 / 1.5	Ren, dkk, 2006 [34]
MWNT	0.2 <sup>a</sup>	298 / 9	Zubizarreta L, dkk, 2008 [26]
MWNT 97%	0.14	298 / 760 torr	Ionnatos E. Gerasimos, dkk, 2010 [29]
SWNT 85%	0.36	298 / 760 torr	Ionnatos E. Gerasimos, dkk, 2010 [29]

Ket : a = penyimpanan hidrogen dalam persen excess adsorpsi

### 2.4.3 Multi-Walled Nanotube Carbon (MWNTC) Produksi Lokal

Adsorben yang akan digunakan pada penelitian kali ini adalah NTC yang dihasilkan dari penelitian di Laboratorium Teknologi Energi Berkelanjutan Departemen Teknik Kimia. Namun potensi produk belum pernah diuji

kapasitasnya sebagai adsorben, dengan melakukan penelitian ini diharapkan kapasitas NTC lokal sebagai adsorben dapat diketahui.

Nanotube karbon lokal yang dihasilkan oleh Departemen Teknik Kimia UI diproduksi dari reaksi dekomposisi katalitik gas metana. Katalis yang digunakan merupakan multikatalis dari campuran Ni, Cu dan Al. Secara fisik, nanotube karbon yang dihasilkan berwarna hitam. Hasil karakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) menunjukkan bahwa nanotube karbon yang dihasilkan adalah tipe *Multi-walled* dengan diameter dinding karbon nanotube yang terbentuk kurang lebih sama, yaitu antara 50 – 100 nm. Hasil karakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa nanotube karbon yang dihasilkan belum murni, masih terdapat karbon amorf dan katalis logam Ni yang bercampur dengan nanotube karbon[35]. Hasil pengukuran dengan alat Autosorb menunjukkan nanotube karbon lokal mempunyai luas permukaan, yaitu sebesar 126 m<sup>2</sup>/g (data dapat dilihat pada Lampiran 1).

#### **2.4.4 Multi-Walled Nanotube Carbon (MWNTC) Produk Komersial**

Adsorben alternatif yang digunakan pada penelitian adalah NTC komersial yang dihasilkan dari *Chinese Academy of Sciences* melalui proses dekomposisi katalitik gas alam. NTC komersial ini menjadi pembanding terhadap kemampuan adsorpsi hidrogen dari NTC produk lokal yang dihasilkan.

Beberapa spesifikasi yang ada pada NTC komersial, adalah:

1. Kemurnian nanotube karbon mencapai >95%.
2. Ukuran diameter luar lebih kecil dari 8 nm dan diameter dalamnya sekitar 2-5 nm, dengan panjang 10 -30  $\mu\text{m}$ .
3. Dengan nilai luas permukaan lebih besar dari 500 m<sup>2</sup>/g.
4. Berwarna hitam.