

Adsorpsi Isotermal Bertekanan Tinggi Hidrogen pada Karbon Aktif Granular Berbahan Dasar Batubara pada Temperatur 283 K dan 298 K

Awaludin Martin^{1,a*}, Nasruddin^{2,b} dan Jossy Kolata^{1,c}

¹Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Riau, Pekanbaru, Indonesia

²Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, Indonesia

Email: ^aawaludinmartin01@gmail.com, ^bnasruddin@eng.ui.ac.id, ^cjossykolata@gmail.com

Abstrak

Penyimpanan hidrogen dengan cara adsorpsi pada karbon aktif merupakan suatu metode yang memberikan hasil lebih baik daripada metode penyimpanan dengan cara kompresi dan tercairkan. Dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas penyerapan hidrogen pada karbon aktif sebagai parameter pengukur pada proses penyimpanan. Selanjutnya, data hasil pengujian dimodelkan menggunakan persamaan adsorpsi isotermal, sehingga kapasitas penyerapan dapat dihitung secara teoritis. Pengujian adsorpsi isotermal hidrogen pada karbon aktif granular berbahan dasar batubara telah dilaksanakan dengan menggunakan metode volumetrik. Pengujian dilakukan pada temperatur isotermal 283 K dan 298 K sampai tekanan 3 MPa. Karbon aktif komersial dengan luas permukaan (A_{BET}) sebesar 885 m²/g dan hidrogen dengan kemurnian 99,9999% telah dipilih dalam pengujian ini. Kapasitas penyerapan terbesar pada pengujian ini adalah $133,29 \times 10^{-5}$ kg/kg pada temperatur 283,2 K dan tekanan 3 MPa. Proses adsorpsi pada temperatur yang lebih rendah memiliki kemampuan untuk menyimpan hidrogen dengan jumlah yang lebih besar. Selain itu, kapasitas penyerapan meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan. Persamaan model Langmuir dan Langmuir-Freundlich digunakan untuk mengkorelasi data eksperimen. Persamaan Langmuir-Freundlich memiliki akurasi terbaik untuk memprediksi besarnya kapasitas penyerapan, dimana nilai simpangan antara data pengujian dengan data korelasi adalah 4,39%.

Kata kunci : adsorpsi isotermal, kapasitas penyerapan, persamaan adsorpsi isotermal, metode volumetrik.

Latar Belakang

Energi berperan penting sebagai sarana yang bertujuan untuk kepentingan sosial, ekonomi, dan lingkungan. Konsumsi energi final di Indonesia pada tahun 2011 yaitu bahan bakar minyak (BBM) mencapai 32,7%, biomassa 25,1%, batubara 13%, gas bumi 10,8% dan sisanya adalah *liquified petroleum gas* (LPG), produk BBM lainnya, dan briket [1]. BBM yang berasal dari olahan minyak bumi menjadi produk yang dikonsumsi paling banyak oleh masyarakat Indonesia.

Minyak bumi merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbaharui dan saat ini jumlahnya semakin sedikit. Selain itu, dengan mengkonsumsi minyak bumi juga akan menghasilkan polusi udara dan emisi CO₂ [2] dan menimbulkan efek yang merusak lingkungan dan iklim global [3]. Pada tahun 2011 ketergantungan terhadap energi minyak bumi mencapai 49,7% sedangkan pemanfaatan energi baru dan terbarukan (EBT) masih sekitar 6% [1]. Dari permasalahan ini, perlu dilakukan eksplorasi sumber EBT agar ketersediaan energi di Indonesia dapat terjamin.

Salah satu sumber energi baru yang dikembangkan di Indonesia adalah hidrogen. Hidrogen dapat menjadi solusi permasalahan

keterbatasan energi dan kerusakan lingkungan. Hal ini dikarenakan sumber hidrogen sangat berlimpah, memiliki energi kimia yang besar, dan bebas polusi udara [4]. Hasil pembakaran gas hidrogen tidak menghasilkan polusi seperti debu, nitrogen oksida, sulfur oksida, hidrokarbon, dan karbon monoksida [5]. Hidrogen dapat diaplikasikan dengan sangat baik pada teknologi sel bahan bakar (fuel cell) [6]. Hidrogen dapat dimanfaatkan dengan cara dikonversi menjadi energi listrik melalui proses elektrokimia didalam sel bahan bakar dengan efisiensi mencapai 50-60% [7,8].

Penggunaan hidrogen sebagai *energy carrier* mengalami kesulitan akibat permasalahan pada metode penyimpanan [4,5,8]. Metode penyimpanan hidrogen yang telah diterapkan saat ini adalah dengan cara terkompresi hingga tekanan 70 MPa atau dengan cara dicairkan sampai temperatur 20,3 K [6]. Beberapa teknik penyimpanan hidrogen lainnya yaitu terserap pada material hidrida, dan material berpori [4,5].

Dari beberapa jenis material berpori, karbon aktif memiliki kelebihan apabila digunakan sebagai material penyimpan hidrogen dikarenakan

memiliki massa yang ringan, proses adsorpsi kinetik cepat, mudah dalam pengisian, biaya murah, dan memiliki luas permukaan yang tinggi [4,5]. Metode penyimpanan hidrogen dengan cara adsorpsi menggunakan karbon aktif sebagai adsorben merupakan metode terbaik selama memiliki luas permukaan yang besar [9].

Hasil penelitian yang mempelajari adsorpsi hidrogen sebagai adsorbat dan material karbon berpori sebagai adsorben dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Penelitian Adsorpsi Isotermal Hidrogen pada Karbon Aktif

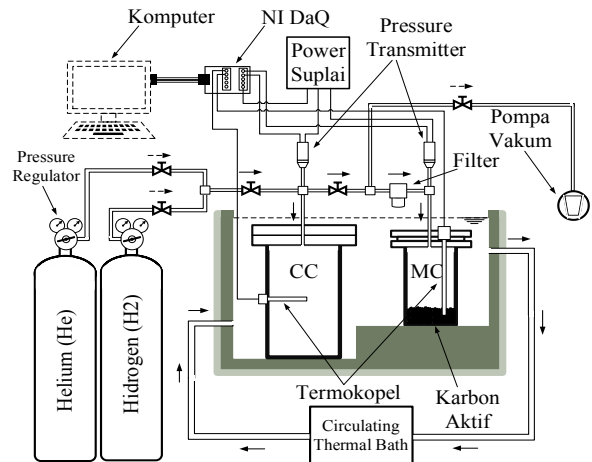
A_{BET} (m^2/g)	P (bar)	T (K)	C_o (wt%)	Referensi
3190	20	77	7,08	[4]
884	10	77	2,02	[5]
3400	1	77	2,89	[9]
2772	40	77	5,30	[10]
300	54	77,15	1,75	[11]
2780	29	77	5,20	[12]

Dari hasil penelitian adsorpsi hidrogen menyebutkan bahwa penyimpanan hidrogen pada material berpori merupakan metode yang menjanjikan karena hidrogen sebagai adsorbat dapat dengan mudah untuk dilepaskan pada temperatur rendah [11].

Dalam penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk melakukan pengujian adsorpsi isotermal hidrogen pada karbon aktif granular berbahan dasar batubara pada temperatur isotermal 283 K dan 298 K sampai tekanan 3 MPa untuk mendapatkan data kapasitas penyerapan. Selanjutnya data kapasitas penyerapan dilakukan regresi menggunakan persamaan adsorpsi isotermal Langmuir dan Langmuir-Freundlich untuk mengetahui persamaan yang terbaik untuk pengujian adsorpsi hidrogen pada karbon aktif.

Metodologi

Dalam pengujian adsorpsi isotermal digunakan hidrogen dengan kemurnian 99,9999% (ultra high purity) dan karbon aktif komersial dengan luas permukaan 885 m^2/g . Proses adsorpsi hidrogen pada karbon aktif diukur dengan menggunakan alat uji adsorpsi secara isotermal berbasis metode volumetrik seperti pada Gambar 2. Metode merupakan metode yang paling mudah untuk dilakukan dan biaya peralatan yang murah [13].



Gambar 1. Skema Alat Uji Adsorpsi Isotermal Berbasis Metode Volumetrik

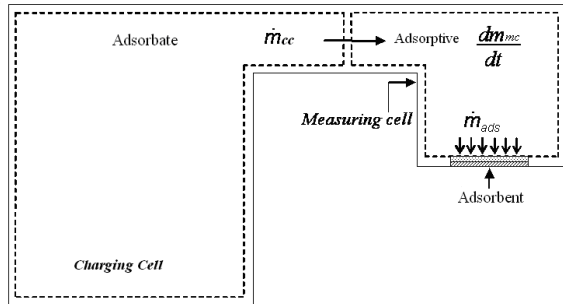
Alat uji adsorpsi isotermal menggunakan dua buah silinder yaitu silinder pengisian (charging cell/CC) dan silinder pengukuran (measuring cell/MC) yang terbuat dari *stainless steel* 304 (SS 304). Temperatur kedua tabung dikontrol oleh *circulating thermal bath* (CTB) merek HÜBER dengan akurasi 0,2°C. Tabung gas dihubungkan dengan kedua silinder menggunakan *tube stainless steel*. Aliran gas menuju tabung dengan tekanan tertentu dikontrol oleh *pressure regulator* merek HARRIS.

Tekanan pada kedua silinder diukur dengan menggunakan *pressure transmitter* yang mampu membaca tekanan dari 0-4 MPa absolut (Druck, PTX 1400) dengan akurasi 0,15%. Temperatur kedua silinder diukur menggunakan termokopel kelas A tipe K. Data pengujian direkam oleh data akuisisi merek *National Instrument* (NI DaQ) tipe NI 9203 untuk pembacaan tekanan dan tipe NI 9211 untuk pembacaan temperatur.

Sebelum dilakukan pengujian, karbon aktif perlu diketahui massa keringnya terlebih dahulu. Pengeringan karbon aktif dilakukan dengan cara dipanaskan sampai temperatur diatas 373 K selama ± 3 jam. Hal ini bertujuan agar air dan gas yang terserap dalam karbon aktif dapat hilang.

Dalam proses adsorpsi tidak diharapkan adanya kotoran-kotoran yang terdapat pada pori. Sehingga proses *degassing* dilakukan untuk membuang semua kotoran-kotoran dan material *volatile matter* lainnya agar dapat keluar dari pori. Tahapan proses *degassing* adalah dengan memanaskan tabung berisi karbon aktif pada temperatur *degassing* sekitar $\pm 403-413$ K. Lalu tabung divakum sampai tekanan 1,00 Pa selama ± 3 jam. Selanjutnya gas helium dengan kemurnian 99,9999% dimasukkan sampai tekanan 0,7 MPa selama ± 30 menit. Proses *degassing* ini dilakukan hingga empat kali pengulangan.

Pengukuran adsorpsi menggunakan tiga parameter yaitu volume, tekanan, dan temperatur. Gambar 2 menjelaskan bahwa adsorpsi terjadi karena adanya kesetimbangan massa di antara dua tabung (MC dan CC).



Gambar 2. Skema Kesetimbangan Massa pada Proses Penyerapan [14]

Laju perpindahan uap di MC, CC dan adsorben merupakan bentuk dari kesetimbangan massa uap, sehingga dibentuk persamaan berikut :

$$m_{d,mc} = |m_{cc}| - m_{ads} \quad (1)$$

Dimana $m_{d,mc}$ adalah laju aliran massa adsorbat di MC, $|m_{cc}|$ adalah laju aliran massa adsorbat di CC, dan m_{ads} adalah laju aliran massa adsorbat yang diserap oleh adsorben.

Dalam proses adsorpsi, kondisi hidrogen tidak ideal sehingga dibutuhkan nilai faktor kompresibilitas hidrogen. Nilai faktor ini bisa didapatkan menggunakan REFROP versi 8. Dengan menganalisis kondisi ideal hidrogen pada CC dan MC, maka akan didapatkan perkembangan dari persamaan (1) yaitu:

$$|m_{cc}| = \Delta m_{cc} = m_{cc}(t) - m_{vcc}(t + \Delta t)$$

$$|m_{cc}| = \frac{(p_{cc}(t) - p_{cc}(t + \Delta t)) \cdot V_{cc}}{Z \cdot R_{cc} \cdot T_{cc}} \quad (2)$$

$$dm_{d,mc} = m_{d,mc}(t + \Delta t) - m_{d,mc}(t)$$

$$dm_{d,mc} = \frac{(p_{mc}(t + \Delta t) - p_{mc}(t)) \cdot V_{mc}}{Z \cdot R_{mc} \cdot T_{mc}} \quad (3)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (2) dan (3) ke dalam persamaan (1), maka akan terbentuk persamaan (4) berikut :

$$m_{ads} = \rho_{cc}(p, T) \cdot V_{cc} - \rho_{mc}(p, T) \cdot V_{mc} \quad (4)$$

Hasil

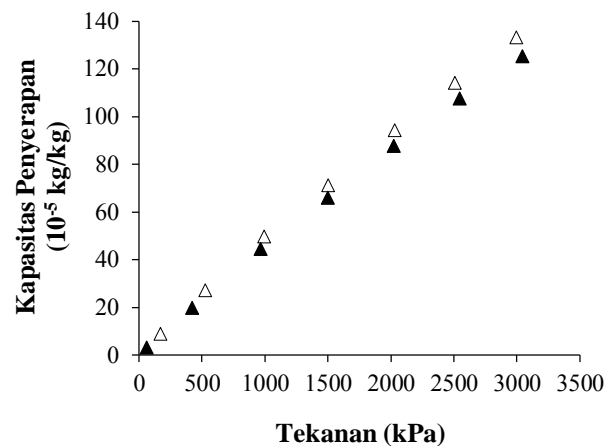
Pengujian adsorpsi isothermal hidrogen pada karbon aktif telah dilakukan pada temperatur 283 K dan 298 K, sampai tekanan maksimum 3 MPa

dengan menggunakan metode volumetrik. Data hasil pengujian adsorpsi isothermal dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data Pengujian Adsorpsi Isothermal Hidrogen pada Karbon Aktif ($\times 10^{-5}$)

T (°C)	P (MPa)	*Co (kg/kg)	T (°C)	P (MPa)	*Co (kg/kg)
283 K			298 K		
283,1	0,17	9,10	298,1	0,06	3,36
283,1	0,53	27,28	298,2	0,42	20,04
283,1	0,99	49,95	298,2	0,97	44,69
283,2	1,50	71,34	298,1	1,50	66,23
283,2	2,03	94,54	298,1	2,02	87,92
283,2	2,51	114,16	298,2	2,55	107,69
283,2	3,00	133,29	298,2	3,05	125,52

Data hasil pengujian adsorpsi isothermal hidrogen pada karbon aktif komersial pada temperatur pengujian yang berbeda dibandingkan dalam satu buah grafik pada Gambar 3. Dari grafik tersebut dapat diketahui dengan lebih jelas perbedaan kapasitas penyerapan masing-masing pengujian.



Gambar 3. Adsorpsi Isothermal Hidrogen pada Karbon Aktif; \triangle 283 K dan \blacktriangle 298 K.

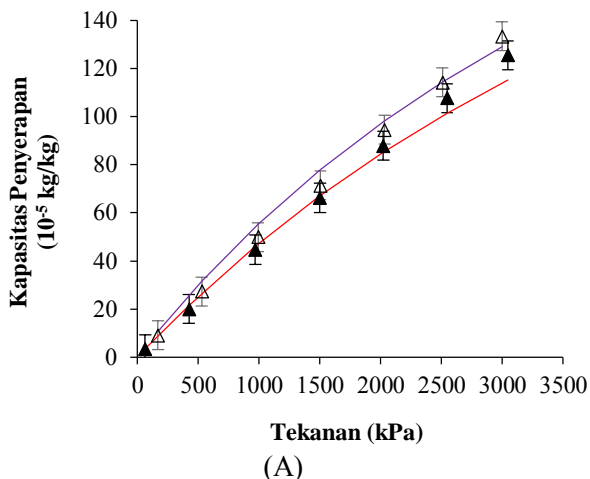
Hasil pengujian adsorpsi pada temperatur 283 K dan 298 K ini menghasilkan kapasitas penyerapan yang berbeda. Pengujian pada temperatur isothermal 283 K menghasilkan kapasitas penyerapan maksimum sebesar $133,29 \times 10^{-5}$ kg/kg pada temperatur isothermal 283,2 K dan tekanan 3 MPa, sedangkan pada pengujian pada temperatur Isothermal 298 K memiliki kapasitas penyerapan maksimum sebesar $125,52 \times 10^{-5}$ kg/kg pada temperatur isothermal 298.2 K dan tekanan 3,05 MPa.

Pembahasan

Adanya perbedaan kapasitas penyerapan yang dihasilkan dari pengujian adsorpsi hidrogen pada karbon aktif ini sesuai dengan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Untuk meningkatkan kapasitas penyerapan salah satu upayanya adalah dengan menurunkan temperatur adsorpsi [10,11]. Karena kapasitas penyerapan hidrogen pada beberapa material karbon termasuk karbon aktif dan karbon nanofiber yang terukur merupakan fungsi dari tekanan dan temperatur [5]. Adsorpsi merupakan sebuah proses untuk meningkatkan massa jenis hidrogen didaerah dinding pori karbon aktif sehingga kapasitas penyerapan hidrogen sangat tinggi dan akan lebih baik apabila pada kondisi temperatur yang rendah [6].

Adsorpsi isothermal hidrogen pada karbon aktif merupakan jenis adsorpsi secara fisika. Pada adsorpsi fisika, hidrogen menempel pada karbon aktif karena adanya gaya ikatan yang lemah atau disebut gaya Van Der Waals [10,15].

Kapasitas penyerapan maksimum terjadi pada tekanan kerja maksimum. Semakin besar tekanan pada suatu gas, maka akan semakin besar laju aliran gas yang menuju karbon aktif sehingga akan lebih mudah terserap oleh kedalam pori dan membentuk ikatan yang lemah antara gas dan karbon aktif. Oleh karena itu, dengan meningkatkan tekanan pada tabung penyimpanan maka kapasitas penyerapan akan meningkat [15].



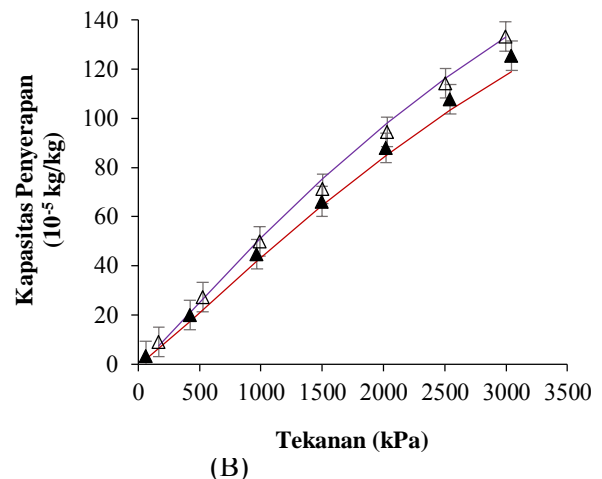
Korelasi adsorpsi isothermal dengan menggunakan persamaan adsorpsi dilakukan untuk mendapatkan persamaan model yang paling cocok yang dapat digunakan untuk memprediksi kapasitas penyerapan pada tekanan dan temperatur isothermal yang berbeda [14].

Persamaan model adsorpsi isothermal dari data pengujian dapat diketahui dengan menggunakan model persamaan adsorpsi Langmuir, Toth, dan Langmuir-Freundlich (L-F) [6,16]. Akan tetapi yang akan dibahas dalam penelitian ini korelasi data hasil pengujian menggunakan persamaan model Langmuir dan L-F.

Langmuir merupakan teori adsorpsi isothermal pertama dengan asumsi bahwa permukaan adsorben homogen dan setiap daerah permukaan hanya dapat mengisi satu molekul atau atom [17]. Persamaan langmuir dapat dilihat pada persamaan (5).

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (5)$$

Dimana C_{μ} adalah jumlah penyerapan dalam satuan mol persatuan massa atau volume. $C_{\mu s}$ adalah jumlah penyerapan maksimum dimana seluruh permukaan telah tertutup oleh lapisan monolayer molekul. b adalah konstanta daya tarik menarik atau konstanta langmuir. P adalah tekanan.



Gambar 4. Adsorpsi Isothermal Hidrogen pada Karbon Aktif; \triangle 283 K dan \blacktriangle 298 K; Garis Tebal Adalah Regresi Persamaan (A) Langmuir, dan (B) L-F

L-F mengasumsikan bahwa permukaan adsorben adalah heterogen yang dinyatakan dengan parameter t [17]. Sehingga teori L-F memberikan hasil yang lebih akurat dibandingkan dengan teori Langmuir. Teori L-F dapat dilihat pada persamaan (6).

$$C_{\mu} = C_{\mu s} \frac{(b \cdot P)^{1/t}}{1 + (b \cdot P)^{1/t}} \quad (6)$$

Pada Gambar 4.A menunjukkan data hasil regresi persamaan adsorpsi isothermal Langmuir dengan data hasil pengujian secara eksperimen hidrogen pada karbon aktif pada temperatur pengujian 283 K dan 298 K. Proses regresi

dilakukan dengan menggunakan metode iterasi pada *software add in Microsoft Excel* yaitu *Solver*. Dari hasil regresi data pengujian eksperimen menggunakan persamaan adsorpsi isotermaal Langmuir didapatkan simpangan sebesar 6,39%. Pada Gambar 4.B adalah hasil regresi data pengujian menggunakan persamaan adsorpsi isotermaal L-F. Simpangan yang didapatkan adalah 4,39%.

Persamaan adsorpsi isotermaal L-F memberikan hasil regresi yang lebih baik dibandingkan persamaan Langmuir. Menurut Zheng, persamaan model L-F merupakan persamaan model adsorpsi isotermaal yang terbaik dalam memodelkan data penyerapan hidrogen pada karbon aktif [16]. Pada model persamaan L-F, kondisi karbon aktif dinyatakan berbentuk heterogen dalam artian bahwa struktur karbon aktif tidak sama di setiap daerahnya. Bentuk, ukuran, dan distribusi pori pada karbon aktif berbeda-beda disetiap lokasi.

Parameter hasil regresi pada persamaan adsorpsi isotermaal Langmuir dan L-F dapat dilihat pada Tabel 3. Dimana $C_{\mu s}$ adalah kapasitas penyerapan maksimum (kg/kg), Q/R adalah panas adsorpsi per konstanta gas ideal (K), b_{∞} adalah konstanta daya tarik menarik, $K_{d\infty}$ adalah konstanta desorpsi untuk temperatur tak terhingga, α adalah koefisien perekat, dan t adalah konstanta heterogenitas karbon aktif.

Tabel 3. Hasil Regresi Persamaan Adsorpsi Isotermaal Langmuir dan L-F ($\times 10^{-5}$)

Parameter	Langmuir	L-F
* $C_{\mu s}$ (kg/kg)	380,00	355,45
Q/R (K)	891,55	787,20
* b_{∞}	0,74	1,33
* $K_{d\infty}$	304,36	8,41
* α	0,27	0,014
t	1	0.87
Simpangan (%)	6,39	4,39

Kesimpulan

Kapasitas penyerapan maksimum pada pengujian adsorpsi isotermaal hidrogen pada karbon aktif granular berbahan dasar batubara adalah $133,29 \times 10^{-5}$ kg/kg pada temperatur isotermaal 283,2 K dan tekanan 3 MPa.

Persamaan adsorpsi isotermaal yang menghasilkan simpangan paling kecil untuk melakukan regresi data pengujian adalah persamaan L-F dengan simpangan sebesar 4,39%.

Daftar Pustaka

- [1] Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Mineral, *Kajian Indonesia Energy Outlook*, Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, 2012.
- [2] *Summary Report Transportation Sector*, Indonesia Climate Change Sectoral Roadmap ICCSR, 2010.
- [3] Koh, Guangyong, Yong-Wei Zhang, dan Hui Pan, *First-Principles Study on Hydrogen Storage by Graphitic Carbon Nitride Nanotubes*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4170-4178, Elsevier Ltd.
- [4] Wang, Huanlei, Qiuming Gao, dan Juan Hu, *High Hydrogen Storage Capacity of Porous Carbons Prepared by Using Activated Carbon*, Journal of The American Chemical Society 131 7016-7022, 2009.
- [5] Jimenéz, Vicente, Paula Sánchez, José Antonio Díaz, José Luis Valverde, dan Amaya Romero, *Hydrogen Storage Capacity on Different Carbon Materials*, Chemical Physics Letters 485 (2010) 152-155. Elsevier Ltd.
- [6] Broom, Darren P., *Hydrogen Storage Materials The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer, London, 2011.
- [7] Ang, Sheila Mae C., Eric S. Fraga, Nigel P. Brandon, Nouri, J. Samsatli, dan Daniel J.L. Brett, *Review Fuel Cell Systems Optimisation – Methods and Strategies*. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 14678-14703. Elsevier Ltd.
- [8] Vorgelegt, *Hydrogen Storage in Nanostructure Materials*, Dissertation of der Fakultat Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, Syria, 2011.
- [9] Huang, Chen-Chia, Hsiu-Mei Chen, dan Chien-Hung Chen, *Hydrogen Adsorption on Modified Activated Carbon*, International Journal of Hydrogen Energi 35 (2010) 2777-2780. Elsevier Ltd.
- [10] Fierro, V., W. Zhao, M.T. Izquierdo, E. Aylon, A. Celzard, *Adsorption and Compression Contributions to Hydrogen Storage in Activated Anthracites*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9038-9045.
- [11] Zheng, Qingrong, Xuewen Ji, Shuai Gao, dan Xiaohua Wang, *Analysis of Adsorption Equilibrium of Hydrogen on Graphene Sheets*, International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier Ltd, 38 (2013) 10896-10902.

- [12] Weinberger, B., dan F. Darkrim Lamari, *High Pressure Cryo-storage of Hydrogen by Adsorption at 77 K and Up to 50 MPa*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 3058-3064.
- [13] Keller, Jürgen U., dan Reiner Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science + Business Media, Inc., Boston, USA, 2005.
- [14] Martin, Awaludin, *Adsorpsi Isotermal Karbon Dioksida dan Metana pada Karbon Aktif Berbahan Dasar Batubara Sub Bituminus Indonesia untuk Pemurnian dan Penyimpanan Gas Alam*, Disertasi Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Depok, 2010.
- [15] Wu, Cheng-Da, Te-Hua Fang, dan Jian-Yuan Lo, *Effect of Pressure, Temperature, and Geometric Structure of Pillared Graphene on Hydrogen Storage Capacity*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 14211-14216, Elsevier Ltd.
- [16] Zheng, Qingrong, Xiaohua Wang, Shuai Gao, *Adsorption Equilibrium of Hydrogen on Graphene Sheets and Activated Carbon*, Cryogenics 61(2014) 143-148.
- [17] Do, Duong, D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2008.