TESIS - SK142502

STUDI TERMODINAMIKA DAN KINETIKA ADSORPSI GAS CH_4 PADA MATERIAL KARBON TERTEMPLAT ZEOLIT-NaY

INDRI SUSANTI
NRP. 01211650010012

DOSEN PEMBIMBING
NURUL WIDIASTUTI, M.Si., Ph.D

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA FISIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

THESIS - SK142502

THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY OF CH_4 ADSORPTION ON ZEOLITE-NaY TEMPLATED CARBON

INDRI SUSANTI
NRP. 01211650010012

SUPERVISOR
NURUL WIDIASTUTI, M.Si., Ph.D

MAGISTER PROGRAM
PHYSICAL CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
Indri Susanti
NRP. 01211650010012

Tanggal Ujian : 25 Januari 2018
Periode Wisuda : Maret 2018

Disetujui oleh :

1. **Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D.** **(Pembimbing)**
   NIP. 19710425 199412 2 001

2. **Dr. Hendro Juwono, M.Si.** **(Penguji)**
   NIP. 19610606 198803 1 001

3. **Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.** **(Penguji)**
   NIP. 19600622 198603 2 002

4. **Dr. Yulfi Zetra, MS.** **(Penguji)**
   NIP. 19600727 198701 2 001

Dekan
Fakultas Ilmu Alam

Prof. Dr.rer.nat. Agus Rubiyanto, M.Eng.Sc.
NIP. 19650619 198903 1 001

STUDI TERMODINAMIKA DAN KINETIKA ADSORPSI GAS CH_4 PADA MATERIAL KARBON TERTEMPLAT ZEOLIT-NaY

Nama : **Indri Susanti**

NRP : **01211650010012**

Jurusan : **Kimia ITS**

Pembimbing : **Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D**

Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan studi termodinamika dan kinetika adsorpsi gas CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-NaY. Karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ) disintesis menggunakan sukrosa sebagai prekursor karbon dan zeolit-NaY sebagai templat pada rasio sukrosa: zeolit 12,5:10. KTZ yang disintesis kemudian dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), mikroskop elektron scanning (SEM) dan isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 (BET). Pengujian adsorpsi gas CH_4 dilakukan dengan metode gravimetri pada variasi suhu 30, 40 dan 50°C pada tekanan 1 bar. Hasil yang diperoleh menunjukkan kapasitas adsorpsi CH_4 pada KTZ sebesar 1,618 ; 0,988 dan 0,464 % berat berturut-turut pada suhu 30, 40 dan 50°C. Hasil data adsorpsi gas CH_4 digunakan untuk menghitung kinetika adsorpsi dan studi termodinamika adsorpsi yang meliputi entalpi (ΔH), entropi (ΔS), dan energi bebas Gibbs (ΔG). Adsorpsi CH_4 pada KTZ memiliki nilai entalpi (ΔH) -4,792 kJ/mol, entropi (ΔS) -0,014 kJ/Kmol, dan energi bebas Gibbs (ΔG) sebesar -0,562 ; -0,422 dan -0,283 berturut-turut pada suhu 30, 40 dan 50°C.

Kata kunci: Zeolit-NaY, karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ), adsorpsi, CH_4, kinetika dan termodinamika.

THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY OF CH_4 ADSORPTION ON ZEOLITE-NaY TEMPLATED CARBON

Name : **Indri Susanti**

NRP : **01211650010012**

Department : **Chemistry ITS**

Supervisor : **Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D**

Abstract

This research aims to investigate thermodynamic and kinetic of CH_4 adsorption on zeolite-NaY templated carbon. Zeolite-NaY templated carbon (ZTC) was synthesized with zeolite-NaY as template and sucrose as carbon precursor on sucrose: zeolite ratio 12.5:10. ZTC was characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and isotherm adsorption-desorption N_2 (BET). CH_4 adsorption capacity on ZTC was examined using gravimetric method at temperature 30°C, 40°C, and 50°C and pressure 1 bar. The results showed that the CH_4 adsorption capacities were 1.618, 0.988, and 0.464 wt.% at temperature 30°C, 40°C, and 50°C, respectively. The data research of CH_4 adsorption was used to calculate kinetic of adsorption and thermodynamic study of adsorption include enthalpy (ΔH), entrophy (ΔS), and Gibbs free energy (ΔG). The enthalpy (ΔH) and entrophy (ΔS) were -4.792 kJ/mol and -0.014 kJ/Kmol. Gibbs free energy (ΔG) of CH_4 adsorption on ZTC were -0.562; -0.422 and -0.283 at temperature 30, 40, and 50°C, respectively.

Keywords: Zeolite-NaY, zeolite-NaY templated carbon (ZTC), adsorption, CH_4, kinetics, thermodynamics.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyusun TESIS yang berjudul **"Studi Termodinamika dan Kinetika Adsorpsi Gas CH_4 pada Material Karbon Tertemplat Zeolit-NaY"**.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan TESIS ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing atas semua bimbingan, masukan, arahan dan nasihat yang berharga dalam penyusunan Tesis ini, serta semua motivasi yang telah diberikan untuk selalu maju meraih mimpi dan cita-cita saya.
2. Prof. Mardi Santoso, Ph.D, selaku Kaprodi Magister Kimia ITS
3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku Ketua Jurusan Kimia ITS
4. Dr. Ir. Endah Mutiara Marhaeni Putri, M.Si, selaku dosen wali atas semua arahan, nasihat dan bimbingannya.
5. Kedua orang tua tercinta atas dukungan serta do'a yang tiada henti. Bapak Ibu adalah alasan terbesarku untuk selalu berjuang mewujudkan mimpi.
6. Adik tersayang dan keluarga yang selalu memberikan semangat, dukungan dan do'a.
7. Sahabat-sahabat saya, Novia, Ririn, Hasna, Irsalina, Cindy, dan Omita, yang selalu memberikan semangat selama studi.
8. Keluarga besar Kimia ITS angkatan 2012 "SPECTRA" dan Teman-teman S2 angkatan 2016, Kimia Fisik angkatan 2016 serta rekan-rekan satu grup penelitian terutama Mas Riyan, Mbak Rika, Raha, Tatak, Anif, Ajeng, Himma, Afifah, Fafa, Ricky, Cimot dan teman-teman yang lain.
9. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam TESIS ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Semoga TESIS ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan.

Surabaya, 25 Januari 2018

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL..... i

HALAMAN PENGESAHAN..... iii

ABSTRAK..... iv

KATA PENGANTAR..... vi

DAFTAR ISI..... vii

DAFTAR GAMBAR..... x

DAFTAR TABEL..... xii

DAFTAR LAMPIRAN..... xiii

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang 1

1.2 Permasalahan..... 5

1.3 Tujuan Penelitian..... 5

1.4 Manfaat Penelitian 6

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Gas Alam dan Teknologi Penyimpanan ……..…… 7

2.2 Material Berpori Untuk Adsorpsi Gas Alam (CH_4) ……..... 10

2.3 Zeolit ...……..... 12

2.4 Material Karbon ……....……..... 14

2.5 Karbon Tertemplat Zeolit …….. 16

2.6 Metode Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY ……... 20

2.6.1 Sintesis Zeolit-NaY sebagai Templat ……... 20

2.6.2 Impregnasi Prekursor Karbon pada Templat Zeolit-NaY ……... 21

2.6.3 Karbonisasi Templat ……. 21

2.7 Pengujian Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY…….…… 22

2.8 Laju Adsorpsi ……..…… 24

2.8.1 Orde Satu Semu …….. 24
2.8.2 Oder Dua Semu …….. 25
2.8.3 Difusi Intra Partikel …… 27
2.9 Studi Termodinamika adsorpsi CH_4 ……... 28
2.10 Karakterisasi ……... 30
2.10.1 Difraksi Sinar X (XRD) ...…….. 30
2.10.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM)……... 32
2.10.3 Analisis Adsorpsi-Desorpsi Gas N_2 …… 33

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan..... 35
3.1.1 Alat..... 35
3.1.2 Bahan..... 35
3.2 Prosedur Kerja..... 35
3.2.1 Sintesis Zeolit-NaY 35
3.2.2 Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY 36
3.2.3 Karakterisasi 38
3.2.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD) …… 38
3.2.3.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM) ……. 38
3.2.3.3 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Gas Nitrogen...…….....**...** 38
3.2.4 Pengujian Adsorpsi Gas CH_4 ……... 38
3.2.5 Penentuan Model Kinetika Adsorpsi CH_4 …….…… 40
3.2.6 Penentuan Termodinamika Adsorpsi CH_4……. 40

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Zeolit-NaY...…….…… 41
4.2 Sintesis dan Karakterisasi Karbon Tertemplat Zeolit-NaY…….....… 45
4.3 Pengujian Kapasitas Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY……. 51
4.4 Model Kinetika Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY. 54
4.4.1 Orde Satu Semu……... 55

4.4.2 Orde Dua Semu……...….... 56
4.4.3 Difusi Intra Partikel…...……. 57
4.5 Studi Termodinamika Adsorpsi Gas CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY…….…… 59

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN
5.1 Kesimpulan……...…….…… 63
4.2 Saran……... 64

DAFTAR PUSTAKA..... 65
LAMPIRAN..... 81

DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Struktur primer dan sekunder zeolit ……..……	13
Gambar 2.2	Skema sintesis karbon tertemplat zeolit-Y …….....	17
Gambar 2.3	Proses adsorpsi gas CH_4 ……...…….....	23
Gambar 2.4	Grafik model kinetika orde satu semu ……...	25
Gambar 2.5	Grafik model kinetika orde dua semu ……...	27
Gambar 2.6	Grafik model difusi intra partikel …….....	27
Gambar 2.7	Grafik termodinamika adsorpsi …….	29
Gambar 2.8	Skema XRD ……...	30
Gambar 2.9	Pola XRD pada zeolit-Y, komposit karbon-zeolit-Y dan karbon tertemplat zeolit-Y …….....	31
Gambar 2.10	Skema SEM ……...	32
Gambar 2.11	Hasil SEM sintesis karbon tertemplat zeolit-Y …….	33
Gambar 2.12	Grafik Isoterm BET ……	34
Gambar 3.1	Rangkaian alat metode gravimetri ……..	39
Gambar 4.1	Pengamatan fisik *seed gel*, *feedstock gel*, *overall gel* dan zeolit-NaY setelah dikeringkan……..…	42
Gambar 4.2	Pola XRD zeolit-NaY hasil sintesis dan zeolit-Y standart JCPDS No. 39-1380……..……...	43
Gambar 4.3	Mikrograf SEM Zeolit-NaY……...	44
Gambar 4.4	Molekul sukrosa berhasil masuk ke dalam *window* pori zeolit-NaY dan tidak berhasil masuk ke dalam *window* pori zeolit NaY Hasil SEM sintesis karbon tertemplat zeolit-NaY ……..	45
Gambar 4.5	Difraktogram zeolit-NaY hasil sintesis, komposit zeolit/karbon dan karbon tertemplat zeolit-NaY…….	47
Gambar 4.6	Mikrograf SEM karbon tertemplat zeolit-NaY….....	49
Gambar 4.7	Isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 pada material zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY ...…….....	50

Gambar 4.8	Grafik adsorpsi gas CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-NaY pada tekanan 1 bar ...……....	52
Gambar 4.9	Plot model kinetika orde satu semu pada variasi suhu adsorpsi CH_4……...	55
Gambar 4.10	Plot model kinetika orde dua semu pada variasi suhu adsorpsi CH_4……...	56
Gambar 4.11	Plot model kinetika difusi intra partikel pada variasi suhu adsorpsi CH_4……...	57
Gambar 4.12	Grafik plot ln (P/P^0) terhadap 1/T ……...…	60

DAFTAR TABEL

		Halaman
Tabel 2.1	Perbandingan polutan yang dihasilkan dari bahan bakar fosil ……...	8
Tabel 2.2	Perbandingan teknologi penyimpanan gas alam ……	9
Tabel 2.3	Material berpori untuk adsorpsi CH_4 …….....	11
Tabel 2.4	Performa zeolit dalam menangkap CH_4	14
Tabel 2.5	Ukuran karbon berpori ……..	15
Tabel 2.6	Performa karbon dalam menangkap CH_4 ……..	16
Tabel 2.7	Kapasitas adsorpsi gas CH_4 pada beberapa material karbon tertemplat zeolit …….	18
Tabel 2.8	Sifat permukaan karbon tertemplat zeolit-Y dengan sukrosa sebagai prekursor karbon …….....	20
Tabel 2.9	Model kinetika adsorpsi gas pada karbon ……..……	24
Tabel 2.10	Data termodinamika untuk adsorpsi CH_4 pada material karbon …….....	29
Tabel 4.1	Karakteristik pori zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY…….	51
Tabel 4.2	Hasil adsorpsi gas CH_4 pada variasi suhu dan tekanan 1 bar …….…….....	53
Tabel 4.3	Parameter model kinetika adsorpsi gas CH_4 pada material KTZ …….....	58
Tabel 4.4	Parameter termodinamika adsorpsi CH_4 pada material KTZ ……...	60

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

1. Sintesis Zeolit-NaY ……..……..... 81
2. Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY ……..……..…….. 83
3. Penentuan Kapasitas Adsorpsi CH_4 84
4. Penentuan Kinetika Adsorpsi dan Termodinamika Adsorpsi…….…….. 84

LAMPIRAN B : PERHITUNGAN FORMULA ZEOLIT-NaY

1. Prosentase Komposisi Bahan……..... 85
2. Pembuatan *Seed Gel*……. 85
3. Pembuatan *Feedstock Gel*……..... 87

LAMPIRAN C : DATA DIFRAKTOGRAM XRD

1. XRD Standart JCPDS No. 39-1380…..... 90
2. XRD Zeolit-NaY Hasil Sintesis……..…..... 90
3. XRD Komposit Zeolit-NaY/Karbon……..….. 91
4. XRD Karbon Tertemplat Zeolit-NaY setelah Pencucian…….. 91

LAMPIRAN D : DATA ISOTERM ADSORPSI-DESORPSI N_2

1. Hasil BET Zeolit-NaY……..……..... 92
2. Hasil BET Karbon Tertemplat Zeolit-NaY……..... 94

LAMPIRAN E : PERHITUNGAN KAPASITAS ADSORPSI CH_4

1. Cara Perhitungan Kapasitas Adsorpsi Metana Secara Gravimetri……... 96
2. Data Adsorpsi CH_4 pada Zeolit-NaY……..... 97
3. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada Suhu 30°C……... 98
4. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada Suhu 40°C……... 99

5. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada Suhu 50°C……..…… 100

LAMPIRAN F : ANALISA DATA MODEL KINETIKA ADSORPSI

1. Model Kinetika Adsorpsi Orde Satu Semu..... 101
2. Model Kinetika Adsorpsi Orde Dua Semu…….. 105
3. Model Kinetika Adsorpsi Difusi Intra Partikel……..... 111

LAMPIRAN G : PERHITUNGAN ENERGI AKTIVASI 117

LAMPIRAN H : ANALISA DATA TERMODINAMIKA

1. Penentuan Entalpi (ΔH) dan Entropi (ΔS)……. 118
2. Penentuan Energi Bebas Gibbs (ΔG)……..... 119

BAB 1
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Gas alam merupakan salah satu energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar fosil karena sumbernya jauh lebih besar dibandingkan sumber minyak bumi, yaitu mencapai 152,89 tcf (*trillion cubic feet*) (Putri dkk., 2013). Sebagai energi alternatif, konsumsi gas alam mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Menurut hasil pengamatan NOAA (2017), penggunaan gas alam semakin meningkat dari tahun ke tahun, yaitu sebesar 26,593 bcf (*billion cubic feet*) (pada tahun 2014); 27,306 bcf (pada tahun 2015); 27,491 bcf (pada tahun 2016). Gas alam ini terdiri dari gas metana (CH_4) sebesar 80% dan sisanya seperti gas etana (C_2H_6) sebesar 5-15%, propana (C_3H_8) dan butana (C_4H_{10}) yang kurang dari 5% serta komponen gas pengotor seperti air, H_2S dan CO_2 dengan jumlah yang bervariasi sesuai dengan sumber gas alam (Smill, 2015). Gas metana yang merupakan komponen utama gas alam termasuk salah satu penyebab efek rumah kaca dan pemanasan global. Gas metana yang teremisi mengakibatkan terjadinya pemanasan global yang ditandai adanya peningkatan suhu bumi hingga 1,9 °C (Li dkk., 2013) dan diperkirakan terus meningkat hingga 1,4 – 5,8 °C pada tahun 2100 (Houghton dkk., 2001). Oleh karena itu, dalam upaya mengurangi pemanasan global, diperlukan suatu teknologi untuk menyimpan gas metana yang merupakan komponen utama dari gas alam kemudian digunakan sebagai energi alternatif.

Teknologi yang pernah dilakukan untuk menyimpan gas alam yang komponen utamanya adalah gas metana antara lain LNG *(Liquified Nuatural Gas),* CNG *(Compressed Natural Gas)* dan ANG *(Adsorbed Natural Gas)* (Remick, 1985; Bastos-Neto dkk., 2005; Cahyadi, 2013; Pratama, 2014). Teknologi LNG dinilai kurang efisien karena menggunakan peralatan yang kompleks dan membutuhkan energi yang cukup besar (Pratama, 2014). Pada teknologi CNG, semakin banyak gas alam yang disimpan pada tangki, maka semakin besar tekanan tangki. Tekanan yang tinggi menyebabkan tingginya biaya

operasi penyimpanan gas alam (Elliott dan Topaloglu, 1986; Menon, 1998). Teknologi ANG lebih banyak dikembangkan saat ini karena tidak membutuhkan tekanan yang besar, sehingga biaya operasional lebih murah. Teknologi ANG dikembangkan melalui teknik adsorpsi menggunakan adsorben berpori (Bastos-Neto dkk., 2005). Namun, kemampuan adsorben menyerap gas alam masih lebih sedikit dibandingkan teknologi CNG untuk ukuran tangki yang sama. Oleh karena itu, material adsorben terus dikembangkan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi gas alam agar sesuai dengan standart *US Department of Energy* (DEO) yaitu *volumetric storage capacity* adsorben > 180 volum per volum (V/V) (Nelson, 1993; Kumar, 2011; Cahyadi 2013).

Material adsorben yang menarik perhatian untuk adsorpsi gas alam yang mayoritas terdiri dari gas metana (CH_4) adalah karbon (Shen dkk., 2015; Zheng dkk., 2015; Li dkk., 2016; Djeridi dkk., 2017) dan zeolit (Talu dkk., 1993; Menon dan Komarneni 1998; Almasi dkk., 2015). Karbon merupakan material yang sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai material penyimpan gas CH_4 karena memiliki luas permukaan tinggi yakni antara 300-1000 m^2/g (Kelut dkk., 2014), mudah diperoleh, ekonomis dan memiliki sifat daur ulang yang baik (Cheng dkk., 2001 dan Tibbets dkk., 2001). Zhu dan Zheng (2016) melaporkan bahwa karbon yang dijadikan adsorben gas CH_4 memiliki luas permukaan hingga 1118 m^2/g dan kapasitas adsorpsi sebesar 6 mmol/g. Namun, struktur pori karbon kurang teratur dan porositas relatif lebih rendah dibandingkan dengan zeolit (Alam & Mokaya, 2011). Di sisi lain zeolit merupakan material yang memiliki struktur pori mirip sangkar (*cage like*) dengan ukuran molekular 0,5 - 1,2 nm (Kelut, dkk., 2014). Pori-pori pada permukaan zeolit bisa diatur sesuai kebutuhan baik mikropori (<2 nm) maupun mesopori (2-50 nm) dan pori-pori ini terdistribusi dengan baik. Zeolit dengan porositas tinggi mampu menangkap CH_4 hingga 5 mmol/g (Kamarudin, 2008). Namun, zeolit memiliki luas permukaan lebih rendah dibandingkan dengan karbon yaitu 570 m^2/g (Almasi dkk., 2015).

Upaya untuk mendapatkan material yang memiliki luas permukaan dan porositas relatif tinggi yang diperlukan untuk material penyimpan gas metana adalah dengan mengkombinasikan material karbon dan zeolit menjadi karbon tertemplat zeolit. Karbon tertemplat zeolit merupakan material karbon yang

memiliki replika pori dari templat zeolit. Metode sintesis karbon tertemplat zeolit antara lain pirolisis, *chemical vapour deposition* (CVD), impregnasi dan metode *two-step* (Barata-Rodrigues dkk., 2003; Su dkk., 2004; Chen dkk., 2007). Impregnasi merupakan salah satu metode yang paling sederhana, mudah dan tidak membutuhkan peralatan yang rumit. Pada impregnasi, prekursor karbon ditambahkan dalam zeolit dan dipolimerisasi dengan cara pemanasan. Kemudian suhu dinaikkan hingga sekitar 1000 °C untuk proses karbonisasi (Guan dkk., 2009). Pada penelitian ini, sintesis karbon tertemplat zeolit dilakukan dengan metode impregnasi dan karbonisasi.

Pemilihan templat zeolit pada pembuatan karbon tertemplat zeolit menjadi parameter yang penting agar diperoleh kapasitas adsorpsi CH_4 yang besar. Berbagai jenis zeolit yang telah digunakan sebagai templat diantaranya adalah zeolit-Y, zeolit-L, zeolit-β dan zeolit-M, serta ZSM-5 (Kyotani dkk., 2003). Zeolit-Y memiliki beberapa keunggulan diantaranya reaktivitas oksidasi lebih tinggi (Cordero dkk., 1992) dan keteraturan struktur pori zeolit-Y lebih besar dibandingkan dengan beberapa jenis zeolit lain (Kyotani dkk., 2003) serta memiliki stabilitas termodinamik yang relatif tinggi (Nishihara dkk., 2009). Selain itu, luas permukaan zeolit-Y lebih besar (520-725 m^2/g) dibandingkan zeolit-A (360-383 m^2/g), zeolit-MOR (418-460 m^2/g) dan zeolit-RHO (3-90 m^2/g) (Langmi dkk., 2003; Chung dkk., 2010; Suci, 2016). Chen dkk (2007) menunjukkan bahwa ukuran kation Na^+ yang lebih kecil dibandingkan Ca^{2+} dan K^+ menyebabkan proses difusi prekursor karbon ke dalam pori zeolit pada saat proses impregnasi menjadi lebih mudah. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan zeolit-NaY sebagai templat.

Selain pemilihan templat, pemilihan prekursor karbon juga menjadi parameter yang penting agar diperoleh kapasitas adsorpsi CH_4 yang besar. Sumber karbon dapat diperoleh dari propilena (Armandi dkk., 2007), butilena (Chen dkk., 2007), sukrosa (Su dkk., 2005; Sevilla dkk., 2010), asetonitril (Yang dkk., 2006), dan furfuril alkohol (Masika dan Mokaya., 2014 dan Konwar dkk., 2015). Di antara sumber karbon tersebut, sukrosa merupakan sumber karbon yang memiliki *yield* karbon yang tinggi dan memiliki ketersediaan yang banyak. (Sevilla dkk, 2010). Selain itu, sukrosa memiliki harga yang lebih murah

dibandingkan dengan bahan karbon lain (Gunawan dkk., 2015). Sukrosa dengan diameter molekul sebesar 0,7 – 0,9 nm (Ramm, 1982; Malvern, 2009) memungkinkan bisa masuk ke dalam pori zeolit-Y yang memiliki diameter pori 0,65 – 0,74 nm (Langmi dkk., 2003; Chester dan Derouane, 2009). Berdasarkan hal tersebut, karbon tertemplat zeolit-Y yang dihasilkan akan mampu menangkap gas CH_4 yang memiliki diameter molekul 0,38 nm (Aguilar-Armenta dkk., 2001; Li dkk., 2006; Phuong dkk., 2016; Abdelrasoul dkk., 2017).

Karbon tertemplat zeolit-Y telah berhasil disintesis oleh Su dkk. (2005) dengan zeolit-NaY sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon, dihasilkan luas permukaan 1752 m^2/g dan volume mikropori 1,320 cm^3/g. Karbon tertemplat zeolit-Y telah digunakan untuk adsorpsi gas CH_4 (Guan dkk., 2008; Guan dkk., 2011; Shi dkk., 2015). Pada penelitian yang dilakukan oleh Guan dkk. (2008), karbon tertemplat zeolit-Y dengan templat zeolit-NH_4Y dan prekursor karbon sukrosa, memiliki luas permukaan sebesar 1500 m^2/g dan volume mikropori 0,78 cm^3/g serta kapasitas adsorpsi CH_4 sebesar 8 mmol/g. Kapasitas adsorpsi CH_4 dapat ditingkatkan dengan penentuan kondisi optimum pada proses adsorpsi melalui aspek termodinamika dan kinetika.

Studi tentang termodinamika adsorpsi pada material karbon telah banyak dilakukan sebelumnya. Song dkk. (2017) melaporkan bahwa karbon dengan luas permukaan 1018,94 m^2/g dan volume mikropori 0,4460 cm^3/g memiliki kapasitas adsorpsi CH_4 tertinggi pada suhu 25 °C yaitu sebesar 5,04 mmol/g, sedangkan pada suhu 35 dan 45 °C, kapasitas adsorpsi CH_4 berturut-turut sebesar 4,56 dan 4,20 mmol/g. Adsorpsi CH_4 pada karbon memiliki harga entalpi (ΔH^0) sebesar -6,73 kJ/mol, entropi (ΔS^0) sebesar -0,018 kJ/mol) dan energi bebas Gibbs (ΔG^0) pada suhu 25°C sebesar -1,50 kJ/mol). Namun pada suhu yang lebih tinggi (35 °C dan 45 °C) dengan tekanan yang sama, energi bebas Gibbs (ΔG^0) menjadi lebih tidak negatif, yaitu -1,29 kJ/mol dan -1,14 kJ/mol. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi berjalan lebih spontan pada suhu yang lebih rendah.

Selain aspek termodinamika adsorpsi, beberapa model kinetika adsorpsi seperti orde satu semu, orde dua semu dan difusi intra partikel (Plazinski dkk., 2009; Widiastuti dkk., 2011; Othman dkk., 2017) digunakan untuk mengetahui laju adsorpsi CH_4 pada karbon tertemplat zeolit-Y. Othman dkk. (2017)

menentukan kinetika adsorpsi CH_4 pada karbon aktif nanofiber menggunakan model kinetika adsorpsi orde satu semu dan orde dua semu. Nilai koefisien korelasi (R^2) pada orde satu semu sebesar 0,6383 dan pada orde dua semu sebesar 0,9986. Hal tersebut menunjukkan bahwa model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk adsorpsi CH_4 pada karbon aktif nanofiber adalah orde dua semu. Berdasarkan penelitian dari Lopes dkk. (2009), konstanta waktu difusi adsorpsi CH_4 pada karbon aktif sebesar 0,00941/detik (30 °C/ 7 bar); 0,00164/detik (50 °C/ 7 bar) dan 0,00271/detik (70 °C/ 7 bar). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi CH_4 berlangsung lebih cepat pada suhu 30 °C dibandingkan suhu 50 dan 70 °C. Berdasarkan aspek termodinamika dan model kinetika adsorpsi pada material karbon, suhu sangat berpengaruh dalam proses adsorpsi CH_4. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan studi adsorpsi gas CH_4 dengan variasi suhu sesuai dengan penelitian Lee dkk. (2006) yaitu 30, 40 dan 50 °C pada tekanan 1 bar, serta menentukan aspek termodinamika dan kinetika adsorpsi.

1.2 Permasalahan

Karbon tertemplat zeolit (KTZ) merupakan material yang berpotensi untuk adsorpsi gas CH_4. Studi yang berfokus terhadap mekanisme adsorpsi metana pada KTZ sebagai fungsi suhu adalah salah satu aspek yg perlu diperhatikan. Oleh karena itu, penelitian ini mempelajari mekanisme adsorpsi metana di dalam material KTZ dari segi kinetika adsorpsi pada suhu 30, 40, dan 50 °C. Selain itu, aspek termodinamika seperti entalpi (ΔH), energi bebas gibbs (ΔG) dan entropi (ΔS) juga diperlukan di dalam studi ini untuk menentukan efektivitas material KTZ sebagai material penyimpan metana.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi metana di dalam material KTZ dari segi kinetika adsorpsinya pada suhu 30, 40, dan 50 °C. serta aspek termodinamika seperti entalpi (ΔH), energi bebas gibbs (ΔG) dan

entropi (ΔS) untuk menentukan efektivitas material KTZ sebagai material penyimpan metana.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil studi termodinamika dan kinetika adsorpsi pada penelitian ini diharapkan dapat memberikan pengetahuan mengenai mekanisme proses adsorpsi sehingga dapat memberikan kontribusi terhadap perkembangan penelitian tentang adsorben yang digunakan dalam teknologi penyimpan CH_4. Gas metana (CH_4) tersebut diharapkan dapat dimanfaatkan kembali secara komersial untuk kepentingan lainnya atau dikembangkan menjadi alternatif energi baru.

BAB 2
KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Gas Alam dan Teknologi Penyimpanan

Peningkatan populasi penduduk serta pertumbuhan industri yang pesat pada abad ke-21 telah menyebabkan ledakan konsumsi energi di dunia. Hampir 85% konsumsi energi yang dibutuhkan negara-negara di dunia berasal dari bahan bakar fosil (Figueroa dkk., 2008; Yang dkk., 2008; Li dkk., 2011). Konsumsi energi tersebut akan menyebabkan persediaan bahan bakar fosil berkurang. Oleh karena itu, energi alternatif pengganti bahan bakar fosil sangat diperlukan.

Gas alam merupakan salah satu energi alternatif pengganti bahan bakar fosil yang banyak digunakan dalam industri dan kendaraan bermotor (Zamzami, 2009 dan Bastian, 2014). Penggunaan gas alam memiliki keuntungan apabila dibandingkan dengan bahan bakar fosil yaitu pembakaran yang bersih dan menghasilkan polutan yang lebih sedikit seperti yang tertera pada Tabel 2.1 sehingga lebih ramah lingkungan (Hartanto, 2011; Beer, 2013; Pandu, dkk., 2014). Selain itu, gas alam juga memiliki persediaan yang melimpah yaitu mencapai 152,89 tfc *(trillion cubic feet)* (Guan dkk., 2008; Putri dkk., 2013; Smill, 2015). Gas alam dapat ditemukan di dekat ladang minyak bumi, ladang gas bumi, dan tambang batu bara (Rojey, dkk., 1997 dan Abidin, 2010). Konsumsi gas alam sebagai energi alternatif mengalami peningkatan dari tahun ke tahun, yaitu 26,593 bcf (*billion cubic feet*) (pada tahun 2014); 27,306 bcf (pada tahun 2015); 27,491 bcf (pada tahun 2016) (NOAA, 2017).

Gas alam terdiri atas gas-gas hidrokarbon (C_nH_{2n+2}) dan gas lain sebagai *impurities* (Chandra, 2006 dan Putri, dkk.,2013). Gas alam dalam keadaan murni memiliki beberapa sifat seperti mudah terbakar, tidak berwarna, tidak berbau, nyala suhu tinggi, lebih ringan dari pada udara, dan nilai kalor yang tinggi (Kelkar, 2008 dan Febijanto, 2010). Komposisi gas alam terbesar adalah gas metana (CH_4) sebesar 80% dengan sisanya seperti gas etana (C_2H_6) sebesar 5-15%, propana (C_3H_8) dan butana (C_4H_{10}) yang kurang dari 5% serta komponen gas pengotor seperti air, H_2S, dan CO_2 dengan jumlah yang bervariasi sesuai dengan sumber gas alam (Smill,

2015). Selain sebagai komponen utama gas alam, gas metana merupakan gas rumah kaca yang dapat menyebabkan pemanasan global setelah terlepas di atmosfer dengan kenaikan emisi 152% per tahun (sekitar 86 juta ton) (NOAA, 2017).

Tabel 2.1 Perbandingan polutan yang dihasilkan dari bahan bakar fosil (kg polutan per TJ konsumsi energi) (Beer, 2013)

Polutan	**Gas Alam**	**Minyak Bumi**	**Batu Bara**
CO_2	117	164	208
CO	40	33	208
Nitrogen oksida (NO_x)	43	142	359
Sulfur dioksida	0,3	430	731
Partikel	2	36	1333
Merkuri	0	0,007	0,016

Secara umum, gas alam lebih unggul dibandingkan bahan bakar fosil, kecuali dalam teknik penyimpanan karena densitas gas alam lebih rendah 0,12 % dari bahan bakar fosil (Talu, 1992 dan Cahyadi, 2013). Selain itu, gas alam yang mayoritas terdiri dari gas metana merupakan salah satu penyebab terjadinya efek rumah kaca maupun pemanasan global. Fenomena tersebut ditandai dengan kenaikan suhu bumi hingga 1,9 °C (Yang dkk., 2008 dan Li dkk., 2013), pergeseran iklim dan naiknya permukaan laut hingga 38 m (Figueroa dkk., 2008; Yang dkk., 2008; Li dkk., 2011).

Cara yang dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan gas alam adalah menggunakan teknologi penyimpanan gas alam. Teknologi penyimpanan gas alam yaitu teknologi LNG (*Liquified Natural Gas*), teknologi CNG (*Compressed Natural Gas*), dan teknologi ANG (*Adsorbed Natural Gas*) (Remick, 1985; Bastos-Neto dkk., 2005; Cahyadi, 2013; Pratama, 2014). Perbandingan ketiga metode penyimpanan gas alam yang mayoritas terdiri atas gas metana tercantum pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbandingan teknologi penyimpanan gas alam.

Teknologi	Kelebihan	Kekurangan	Pustaka
LNG *(Liquified Natural Gas)*	Gas alam cair memiliki densitas volumetrik yang cukup besar yakni 600 kali lebih besar dari gas alam atau sekitar 72% dari densitas volumetrik bensin.	Gas alam cair disimpan sebagai cairan mendidih pada temperatur kriogenik -161 °C pada tekanan dibawah 10-20 bar	(Crancknell, dkk., 1993; Menon dan Komarneni, 1998; Kumar, 2011; Putri, dkk., 2013; Pandu, dkk, 2014 dan Pratama, 2014)
		Peralatannya kompleks dan mengkonsumsi energi yang cukup besar untuk degasifikasi.	
CNG (*Compressed Natural Gas*)	Gas alam terkompresi disimpan dalam bentuk cairan superkritis pada suhu kamar.	Gas alam terkompresi beroperasi pada tekanan tinggi yakni 3-240 atm.	(Remick, dkk., 1985; Elliot, dkk., 1986; Menon dan Komarneni, 1998)
	Densitas volumetrik maksimum sebesar 230 kali gas alam atau sekitar 26% dari densitas volumetrik bensin.	Biaya operasional mahal termasuk pembelian alat seperti kompresor dan konsumsi energy listrik.	
ANG (*Adsorbed Natural Gas*)	Tangki penyimpanan gas memerlukan tekanan yang rendah.	Kemampuan adsorben untuk menyerap gas alam masih lebih sedikit dibandingkan dengan teknologi CNG untuk ukuran tangki yang sama.	(Nelson, 1993; Quinn, dkk., 1994; Bastos, dkk., 2005; Ginzburg, 2006; Mota, 2008; Sun, dkk., 2009; Kumar, 2011; Cahyadi, 2013; Pratama, 2014).
	Biaya operasional murah.		
	Mampu menyimpan densitas energi volumetrik hingga 80%.	Adsorben harus memiliki kapasitas volumetrik lebih dari 180v/v sesuai standar DOE.	

Masing-masing teknologi penyimpanan gas alam memiliki kelebihan dan kekurangan. Berdasarkan Tabel 2.2, teknologi LNG dinilai kurang efisien karena menggunakan peralatan yang kompleks dan membutuhkan energi yang cukup besar (Pratama, 2014). Pada teknologi CNG, semakin banyak gas alam yang disimpan pada tangki, makan tekanan tangki semakin besar. Tekanan yang tinggi

menyebabkan tingginya biaya operasi penyimpanan gas alam (Elliott dan Topaloglu, 1986; Menon, 1998). Teknologi ANG lebih banyak dikembangkan karena tidak membutuhkan tekanan yang besar sehingga biaya operasional lebih murah. Teknologi ANG dikembangkan melalui teknik adsorpsi menggunakan adsorben berpori (Bastos-Neto dkk., 2005 dan Mota, 2008). Namun, kemampuan adsorben menyerap gas alam masih lebih sedikit dibandingkan teknologi CNG untuk ukuran tangki yang sama. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan teknologi ANG untuk menyimpanan gas alam menggunakan adsorben berpori.

2.2 Material Berpori untuk Adsorpsi Gas Alam (CH_4)

Adsorpsi merupakan peristiwa penyerapan suatu zat pada permukaan zat lain. Zat yang diserap disebut adsorbat dan zat yang menyerap disebut adsorben (Rouquerol dkk., 2013). Peristiwa penyerapan ini disebabkan molekul-molekul pada permukaan penyerap mempunyai gaya tarik ke arah dalam. Saat kesetimbangan antara adsorben dan adsorbat tercapai, maka proses adsorpsi akan berhenti. Setelah berhenti, molekul yang diserap akan membentuk ikatan dengan adsorbat. Ada dua macam ikatan yang mungkin terbentuk, yaitu ikatan kimia dan ikatan fisika (Atkins & Paula, 2010).

Adsorpsi fisika disebabkan oleh gaya Van der waals dan gaya elektrostatik antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben. Adsorpsi fisika bersifat reversible sehingga bila tekanan diturunkan, maka akan terjadi desorpsi gas. Sedangkan adsorpsi kimia terjadi karena ada ikatan kovalen antara adsorbat dengan adsorben. Adsorbsi kimia bersifat irreversible, sehingga diperlukan suhu yang tinggi untuk proses desorpsi (Zulfa, 2011 dan Smith, 2013).

Material adsorben yang menarik perhatian untuk adsorpsi gas alam yang mayoritas terdiri dari gas metana (CH_4) adalah silika mesopori (Menon dan Komarneni, 1998; Furukawa dan Yaghi, 2009), MOF (Furukawa dan Yaghi, 2009; Peng dkk., 2013; Li dkk., 2016), COF (Furukawa dan Yaghi, 2009 dan Li dkk., 2016), zeolit (Talu dkk., 1993; Furukawa dan Yaghi, 2009; Li dkk., 2016) dan karbon (Najibi, dkk., 2006; Grande, dkk., 2013; Yi, dkk., 2013; Casco dkk., 2015; Sadasivam dkk., 2015; Li dkk., 2016). Material untuk adsorpsi CH_4 tercantum dalam Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Material berpori untuk adsorpsi CH_4

Material		Jenis adsorpsi	a (nm)	b (cm^3/g)	Kondisi adsorpsi		c (mmol/g)	Pustaka
					T (°C)	P (bar)		
Silika Mesopori	MCM-41	Kimia	0,3-0,4	0,713	25	1	0,19	(Glover dkk., 2008)
Karbon	LMA-738	Fisika	-	1,10	25	35	13,87	(Casco dkk., 2015; Li dkk., 2016)
	Karbon aktif		0,2-0,4	0,814	25	10	12,5	(Yi, dkk., 2013; Sadasivam dkk., 2015)
	Karbon nanopori		2,1	0,460	25	25	5,50	(Djedidi dkk., 2017)
	MAC		1,98	0,333	25	1	0,98	(Yi dkk., 2013)
Zeolit	Zeolit X	Fisika	0,75	0,29	30	1	1,24	(Anson, dkk., 2009; Bao, dkk., 2011)
	Zeolit Y		1,6	0,304	30	1	5	(Kamarudin, 2008)
	Zeolit CaX		-	0,36	25	35	5,12	(Talu dkk., 1993; Li dkk., 2016)
	Zeolit 5A		-	0,20	25	35	3,12	(Li, dkk., 2013)
MOF	MOF-199	Kimia	0,35	0,54	35	5	9,15	(Nik dkk., 2012)
	IRMOF-6		-	-	25	85	10	(Furukawa dan Yaghi, 2009)
	NiMOF-74		-	0,51	25	35	8,44	(Peng dkk., 2013; Li dkk., 2016)
COF	COF-1	Kimia	-	0,30	25	85	2,5	(Furukawa danYaghi, 2009; Makal dkk., 2012; Li dkk., 2016)
	COF-6		-	0,32	25	35	3,87	

Keterangan: a = diameter pori (nm); b = volume pori (cm^3/g); c = kapasitas adsorpsi CH_4 (mmol/g); T = suhu (°C); P = tekanan (bar)

Material silika mesopori, MOF dan COF memiliki jenis adsorpsi kimia, sedangkan karbon dan zeolit termasuk ke dalam jenis adsorpsi fisika. Adsorpsi secara kimia relatif membutuhkan tekanan sangat tinggi agar CH_4 dapat teradsorpsi lebih banyak dan membutuhkan energi tinggi untuk melepaskan ikatan antara adsorben dan adsorbat saat proses desorpsi, sehingga CH_4 akan sulit dilepaskan kembali dari material penangkap CH_4 (Liu dkk., 2012). Pada adsorpsi fisika dalam material karbon dan zeolit, gas metana yang teradsorp lebih banyak dibandingkan silika mesopori. Jankowska dkk. (2001) menyatakan bahwa adsorpsi secara fisika bersifat reversibel dan cenderung memerlukan energi rendah saat desorpsi. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan metode adsorpsi fisika menggunakan material zeolit dan karbon.

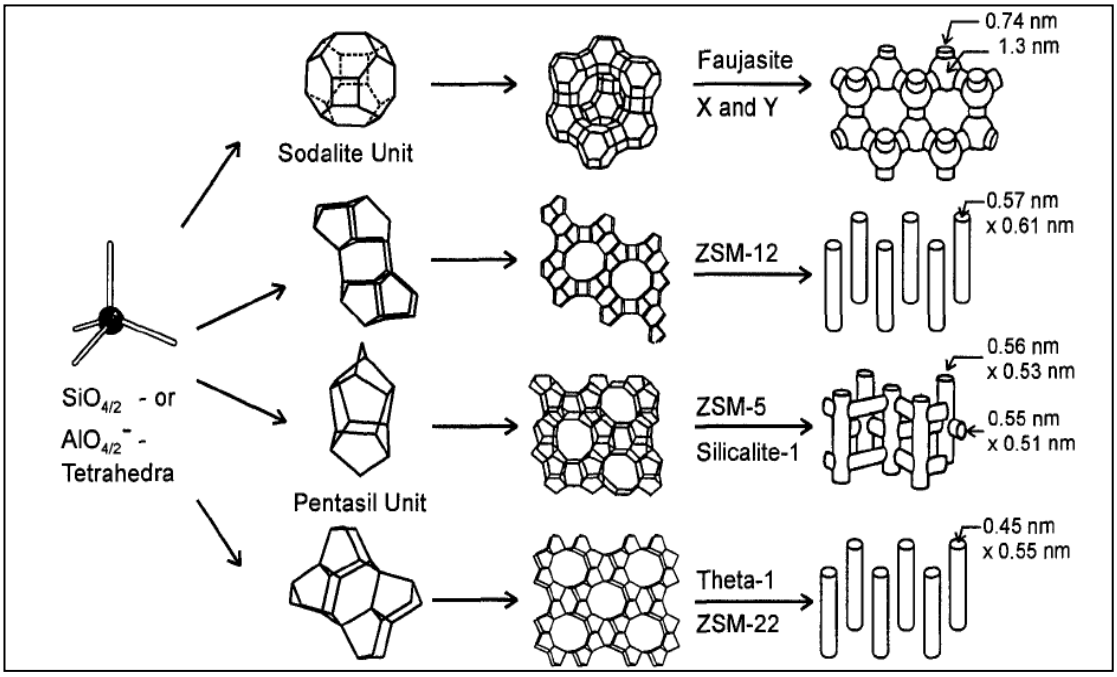
2.3 Zeolit

Zeolit merupakan material yang terdiri dari kristal aluminosilikat yang membentuk struktur pori mirip sangkar (cage like) atau bingkai (framework) dengan ukuran molekular 0,5-1,2 nm. Rumus empiris zeolit secara umum adalah $M_2/nO[(AlO_2)x(SiO_2)y]\bullet mH_2O$.

Dimana: M = Kation yang dapat dipertukarkan
n = valensi kation
y = jumlah atom Al
z = jumlah atom Si
p = jumlah molekular air

Satuan dasar penyusun zeolit pada umumnya terdiri dari tetrahedral $(SiO_4)^{4-}$ dan $(AlO_4)^{5-}$ yang membentuk kerangka jaringan tiga dimensi dengan atom oksigen sebagai penghubung (Chester dan Derouane, 2009). Struktur dasar tetrahedral Si dan Al disebut sebagai Unit Bagian Primer (UBP) yang kemudian akan membentuk kerangka Unit Bangun Sekunder (UBS) yaitu cincin tunggal (S-4, S-5, S-6, S-8, S-10, dan S-12) atau cincin ganda (D-4, D-6 dan D-8) (Byrappa dan Yoshimura, 2013). Beberapa UBS yang terbentuk akan bergabung menghasilkan berbagai

struktur kristal zeolit seperti Zeolit A, ZSM-5, Zeolit X atau Y (faujasit). Gambar 2.1 menunjukkan struktur primer dan sekunder berbagai zeolit.



Gambar 2.1 Struktur primer dan sekunder zeolit (Weitkamp, 2000).

Berdasarkan Gambar 2.1, zeolit X dan Y merupakan zeolit tipe *faujasite*, tetapi memiliki perbedaan rasio Si/Al, yaitu Si/Al$\leq$1,5 untuk zeolit X dan 2,2<Si/Al<3 untuk zeolit Y (Eulenberger dkk., 1967; Byrappa dan Yoshimura, 2013). Zeolit-Y mempunyai stabilitas dan selektivitas adsorpsi yang tinggi terhadap air dan molekul-molekul polar. Zeolit-Y mempunyai bentuk padat, dengan rumus molekul $Na_2O.Al_2O_3.4{,}8\ SiO_2.8{,}9H_2O$ (Breck, 1974). Beberapa jenis zeolit yang pernah digunakan untuk adsorpsi gas metana antara lain zeolit alam, zeolit-A, zeolit- β, zeolit-Y, zeolit-X dan ZSM-5 (Aguilr-Armenta dkk., 2001; Bourrelly dkk., 2005Lee dkk., 2013; Antoniou dkk., 2014; Antoniou dkk., 2014; Alonso dkk., 2017). Pada suhu 30 °C dan tekanan 1 bar, zeolit-Y memiliki kapasitas adsorgi CH4 lebih besar dibandingkan zeolit-X dan zeolit-β (Kamarudin, 2008; Li dkk., 2013; Yi dkk., 2013). Beberapa penelitian mengenai zeolit sebagai material penyimpan gas metana tertera pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Performa zeolit dalam menangkap CH_4

Jenis Zeolit		Kapasitas Adsorpsi CH_4 (mmol/g)	Kondisi adsorpsi		Pustaka
			T (°C)	P (bar)	
Zeolit alam	Clinoptilolite (ZN-19)	0,36	20	1	(Aguilr-Armenta dkk., 2001)
Zeolit A	Zeolit 5A	3,12	25	35	(Li dkk, 2016)
	Zeolit 5A	8,94	25	100	(Saha dkk., 2010; Alonso dkk., 2017)
Zeolit BEA	Zeolit β	0,93	25	35	(Antoniou dkk., 2014)
	Zeolit β	1,4	29	5,5	(Bourrelly dkk., 2005)
	Zeolit Hβ	0,38	30	1	(Xu dkk., 2009; Yi dkk., 2013)
Zeolit X	Zeolit CaX	5,12	25	35	(Talu dkk., 1993; Li dkk., 2016)
	Zeolit NaX	3,17	30	1	(Li dkk., 2013; Alonso dkk., 2017)
	Zeolit 13X	3,31	25	35	(Li dkk., 2016)
	Zeolit 13X	5,72	25	47	(Cavenati dkk., 2004; Alonso dkk., 2017)
Zeolit Y	Zeolit Y	5	30	1	(Kamarudin, 2008)
	Zeolit MgY	3,87	25	35	(Lee dkk., 2013)
	Zeolit NaY	3,8	29	30	(Bourrelly dkk., 2005)
Zeolit MFI	ZSM-5	2,3	29	24	(Bourrelly dkk., 2005)

2.4 Material Karbon

Karbon merupakan salah satu unsur pada golongan silikat (IV A) dengan nomor atom 6 dan merupakan tetravalent non logam. Secara alami, karbon memiliki 3 isotop yaitu :^{12}C dan ^{13}C yang stabil, sementara ^{14}C adalah radioaktif dengan waktu paruh sekitar 5.730 tahun. Karbon merupakan unsur yang melimpah di kerak

bumi, dan merupakan unsur paling melimpah secara massa setelah hidrogen, helium, dan oksigen di alam semesta. Karbon merupakan unsur kimia penyusun kehidupan yang dapat dibuktikan dengan jumlah karbon dalam tubuh manusia yang mencapai massa 18,5% dan merupakan unsur terbanyak pada tubuh manusia setelah oksigen (Harris, 2004). Karbon dapat digunakan karena ketersediannya yang melimpah, biaya rendah dan stabilitas termal tinggi (Wang dkk., 2011).

Karbon diklasifikasikan menjadi dua, yaitu karbon berpori dan karbon tidak berpori. Karbon tidak berpori hadir dalam modifikasi allotrop karbon, meliputi amorf, grafit dan intan (Aqel, dkk., 2012). Intan dan grafit merupakan allotrop karbon yang sering ditemukan (Pierson, 1993). Sedangkan material yang termasuk ke dalam karbon berpori adalah karbon nanotube (Liu dkk., 2010), karbon nanofiber (Kim dkk., 2008), dan karbon aktif (Janskowska., 1991). Karbon berpori dapat diklasifikasikan berdasarkan ukuran porinya, seperti yang tertera pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Ukuran karbon berpori (Sing, dkk, 1985)

Jenis Karbon Berpori	**Ukuran**
Makropori	> 50 nm
Mesopori	2 nm < w < 50 nm
Mikropori	< 2nm
Supermikropori	0,7 < w < 2 nm
Ultramikropori	< 0,7 nm

Penggunaan karbon sebagai material pengadsorp gas CH_4 banyak dikembangkan pada dunia industri. Beberapa karbon anorganik seperti karbon aktif berpori, *graphene*, karbon nanotube dan karbon molekul penyaring (*carbon molecular sieve*) banyak dikembangkan karena biaya materialnya murah serta ketersediaannya yang melimpah. Beberapa penelitian karbon sebagai material penyimpan gas metana seperti tertera pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Performa karbon dalam menangkap CH_4

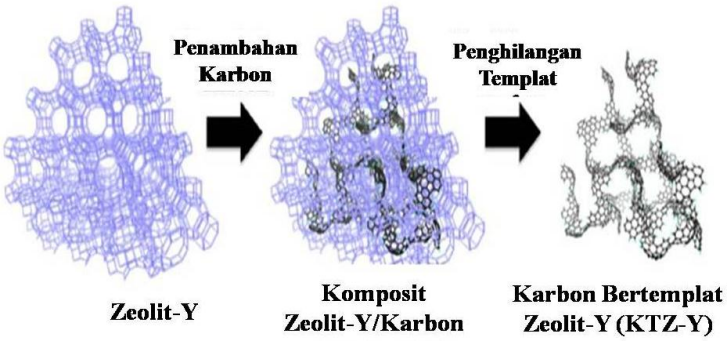
Material Karbon	**A (m^2/g)**	**b (cm^3/g)**	**Kondisi adsorpsi**		**c (mmol/g)**	**Pustaka**
			T (°C)	**P (bar)**		
Karbon aktif	2136	0,76	25	35	10	(Guan dkk., 2011)
CMS	1018,94	0,4460	25	$1,83.10^{-5}$	5,04	(Song dkk., 2017)
Karbon aktif	3227	1,829	2	78	27,31	(Liu dkk., 2014)
ACNF	478	0,1593	37	3,5	1,52	(Othman dkk., 2017)
ACNF/MgO	1893	0,5340	37	3,5	2,37	
Karbon aktif	2201	1,30	20	50	12,22	(Srenscek-Nazzal dk., 2013)
Karbon aktif	1118	0,5841	20	80	111,60	(Zhu dan Zheng, 2016)
MSC-30	3244	1,54	-35	80	14,5	(Stadie dkk., 2013)
Karbon spheres	3350	1,75	25	20	10,7	(Li dkk., 2016)
CMK-3	950	-	25	35	5,2	(Zhou dkk., 2004)
Karbon monolith	-	-	20	0,042	28,447	(Byamba-Ochir dkk., 2017)
MAC	671,17	0,333	25	1	0,98	(Yi dkk., 2013)
Karbon nanopori	920,6	0,460	25	25	5,50	(Djeridi dkk., 2017)
MWCNT (*Multi-Walled Carbon Nanotube)*	250	0,43	30	1	0,227	Lee dkk., 2006
			40	1	0,154	
			50	1	0,064	

Keterangan: a = luas permukaan (m^2/g); b = volume total pori (cm^3/g); c = kapasitas adsorpsi CH_4 (mmol/g) ; T = suhu (°C) ; p = tekanan (bar)

2.5 Karbon Tertemplat Zeolit

Kedua material yang telah dibahas pada sub bab sebelumnya yaitu zeolit dan karbon, yang merupakan material dengan berbagai kelebihan dan kelemahan. Karbon merupakan material yang sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai

material penyimpan gas CH_4 karena memiliki luas permukaan tinggi yakni antara 300-1000 m^2/g (Kelut dkk., 2014), mudah diperoleh, ekonomis dan memiliki sifat daur ulang yang baik (Cheng dkk., 2001; Tibbets dkk., 2001). Zhu dan Zheng (2016) melaporkan bahwa karbon yang dijadikan adsorben gas CH_4 memiliki luas permukaan hingga 1118 m^2/g dan kapasitas adsorpsi sebesar 6 mmol/g. Namun, struktur pori karbon kurang teratur dan porositas relatif lebih rendah dibandingkan dengan zeolit (Alam & Mokaya, 2011). Disisi lain zeolit merupakan material yang memiliki struktur pori mirip sangkar (*cage like*) dengan ukuran molekular 0,5 - 1,2 nm (Kelut, dkk., 2014). Pori-pori pada permukaan zeolit bisa diatur sesuai kebutuhan baik mikropori (<2 nm) maupun mesopori (2-50 nm) dan pori-pori ini terdistribusi dengan baik. Zeolit dengan porositas tinggi mampu menangkap CH_4 hingga 5 mmol/g (Kamarudin, 2008). Namun, zeolit memiliki luas permukaan lebih rendah dibandingkan dengan karbon yaitu 570 m^2/g (Almasi dkk., 2015). Oleh karena itu, untuk memperoleh material dengan luas permukaan dan porositas yang relatif tinggi dilakukan dengan menggabungkan karbon dan zeolit menjadi material karbon tertemplat zeolit atau *Zeolite Templated Carbon* (ZTC).



Gambar 2.2 Skema sintesis karbon tertemplat zeolit-Y (Nishihara, dkk., 2009).

Karbon tertemplat zeolit merupakan material karbon yang dibuat dari prekursor karbon dengan zeolit sebagai templat. Sintesis material ini dilakukan dengan cara membakar prekursor karbon bersama dengan zeolit pada suhu tinggi. Kemudian dilakukan polimerasi, selanjutnya diikuti dengan karbonisasi karbon (Kyotani dkk., 2003). Setelah proses karbonisasi, komposit zeolit/ karbon yang dihasilkan dicuci berturut-turut dengan asam kuat seperti HF (Su dkk., 2004) dan HCl (Yang dkk., 2012) untuk menghilangkan zeolit, sehingga dihasilkan material

karbon yang memiliki ukuran pori sebanding dengan ketebalan dinding kerangka templat yang digunakan (Konwar, 2015) yaitu zeolit dengan ketebalan dinding kurang dari 1 nm (Xia, dkk., 2011). Skema sintesis karbon tertemplat zeolit ditunjukkan pada Gambar 2.2.

Beberapa penelitian telah mensintesis karbon templat dengan berbagai prekursor karbon dan jenis templat untuk diaplikasikan dalam penyimpanan gas metana, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.7. Karbon yang disintesis dengan templat zeolit menghasilkan luas permukaan dan volume mikropori yang lebih besar dari pada templat MOF. Selain itu, karbon tertemplat zeolit juga menunjukkan kapasitas adsorpsi CH_4 yang lebih besar dibandingkan karbon nanotube (MWCNT) seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.6.

Tabel 2.7. Kapasitas adsorpsi gas CH_4 pada beberapa material karbon tertemplat zeolit

Material Karbon Tertemplat Zeolit	**Luas Permukaan (m^2/g)**	**Volume Pori (cm^3/g)**	**Kondisi Adsorpsi**		**Kapasitas Adsorpsi Gas CH_4 (mmol/g)**	**Pustaka**
			T (°C)	**P (bar)**		
Furfuril Alkohol/ Zeolit-NaY	3591	1,66	-35	47	22,1	(Stadie dkk., 2013)
Asetilena/ Zeolit β	1127	0,75	25	35	5	(Antoniou dkk., 2014)
Sukrosa/ Zeolit NH_4Y	1500	0,78	27	35	8	(Guan dkk., 2008)
Poli furfuril Alkohol/ Zeolit NH_4Y	2136	0,76	25	35	10	(Guan dkk., 2011)
Furfuril Alkohol/MOF-5	1141	0,12	-	-	-	(Liu dkk., 2010)
MOF/ACF	1102	0,40	25	1	1,03	(Liu dkk., 2016)
Karbon MOF (tanpa prekursor karbon)	464	0,11	25	1	1,75	(Wang dan Yuan, 2014)

Pemilihan templat zeolit pada pembuatan karbon tertemplat zeolit menjadi parameter yang penting agar diperoleh kapasitas adsorpsi CH_4 yang besar. Berbagai jenis zeolit yang telah digunakan sebagai templat diantaranya adalah zeolit-Y, zeolit-L, zeolit-β dan zeolit-M, serta ZSM-5 (Kyotani dkk., 2003). Zeolit-Y memiliki beberapa keunggulan diantaranya reaktivitas oksidasi lebih tinggi (Cordero dkk., 1992) dan keteraturan struktur pori zeolit-Y lebih besar dibandingkan dengan beberapa jenis zeolit lain (Kyotani dkk., 2003) serta memiliki stabilitas termodinamik yang relatif tinggi (Nishihara dkk., 2009). Selain itu, luas permukaan zeolit-Y lebih besar (520-725 m^2/g) dibandingkan zeolit-A (360-383 m^2/g), zeolit-MOR (418-460 m^2/g) dan zeolit-RHO (3-90 m^2/g) (Langmi dkk., 2003; Chung dkk., 2010; Suci, 2016). Chen dkk (2007) menunjukkan bahwa ukuran kation Na^+ yang lebih kecil dibandingkan Ca^{2+} dan K^+ menyebabkan proses difusi prekursor karbon ke dalam pori zeolit pada saat proses impregnasi menjadi lebih mudah. Pada penelitian ini digunakan zeolit-NaY sebagai templat.

Selain pemilihan templat, pemilihan prekursor karbon juga menjadi parameter yang penting agar diperoleh kapasitas adsorpsi CH_4 yang besar. Sumber karbon dapat diperoleh dari propilena (Armandi dkk., 2007), butilena (Chen dkk., 2007), sukrosa (Su dkk., 2005; Sevilla dkk., 2010), asetonitril (Yang dkk., 2006), dan furfuril alkohol (Konwar dkk., 2013 dan Masika dan Mokaya., 2014) dengan diameter molekul masing-masing 0,3-0,4 nm; 0,3-0,5 nm; 0,7-0,9 nm; 0,2-0,3 nm dan 0,2-0,5 nm. Diantara sumber karbon tersebut, sukrosa merupakan sumber karbon yang memiliki *yield* karbon yang tinggi dan memiliki ketersediaan yang banyak (Sevilla dkk, 2010). Selain itu, sukrosa memiliki harga yang lebih murah dibandingkan dengan bahan karbon lain (Gunawan dkk., 2015). Sukrosa dengan diameter molekul sebesar 0,7 – 0,9 nm (Ramm, 1982; Malvern, 2009; Gunawan, 2015) memungkinkan bisa masuk ke dalam pori zeolit-Y yang memiliki diameter pori 0,65 – 0,74 nm (Langmi dkk., 2003; Chester dan Derouane, 2009). Berdasarkan hal tersebut, karbon tertemplat zeolit-Y yang dihasilkan akan mampu menangkap gas CH_4 yang memiliki diameter molekul 0,38 nm (Aguilar-Armenta dkk., 2001 dan Li dkk., 2006).

Beberapa penelitian sintesis karbon tertemplat zeolit menggunakan sukrosa sebagai prekursor karbon ditunjukkan pada Tabel 2.8. Hasil yang diperoleh

menunjukkan penggunaan sukrosa dapat menghasilkan karbon dengan luas permukaan dan volume mikropori yang besar. Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan sukrosa sebagai prekursor karbon.

Tabel 2.8 Sifat permukaan karbon tertemplat zeolit-Y dengan sukrosa sebagai prekursor karbon

Prekursor Karbon	**Jenis Zeolit**	**Luas permukaan (m^2/gr)**	**Volume mikropori (cm^3/gr)**	**Pustaka**
Sukrosa	NH_4Y	1500	0,78	Guan dkk., 2008
Sukrosa	NaY	1752	0,48	Su dkk., 2005
		1359,254	1,134	Anggraini, 2013
Sukrosa	HY	1650	0,95	Klepel dkk., 2007
Sukrosa	USY	1.071,9 – 1.218,6	0,414 – 0,498	Cai dkk., 2014

2.6 Metode Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Pembentukan pori pada karbon bertemplat zeolit memiliki ketergantungan dengan kondisi sintesis (Kyotani, 2000). Beberapa metode yang dapat digunakan untuk sintesis karbon bertemplat zeolit antara lain metode CVD (*Chemical Vapour Deposition*) (Yang dkk., 2006; Alam dan Mokaya, 2011; Xia dkk., 2011), metode impregnasi (Su dkk., 2004; Klepel dkk., 2007; Guan dkk., 2009), kombinasi metode impregnasi dan CVD (Kyotani dkk., 2003; Nishihara dkk., 2009), *nanocasting* (Permentier dkk., 2009), VPD (*Vapour Deposition Polymerization*) (Yan dkk., 2009), dan lain sebagainya. Diantara metode-metode tersebut, metode impregnasi merupakan metode yang paling sederhana, mudah dan tidak membutuhkan peralatan yang rumit. Tahapan sintesis karbon bertemplat zeolit dengan metode impregnasi meliputi:

2.6.1 Sintesis Zeolit-NaY sebagai Templat

Proses sintesis zeolit-Y terdiri dari tiga tahapan. Pertama, pembentukan gel (*seed gel, feedstock gel* dan *overall gel*) (Robson dan Lillerud, 2001). *Seed gel* disintesis dari SiO_2 dan Al_2O_3 yang diperam selama 1 hari. Pemeraman berfungsi untuk membangun inti kristal zeolit (Ojha dkk., 2004). *Feedstock gel* merupakan

gel yang sama dengan *seed gel* tetapi dengan jumlah lebih besar dan dibuat tanpa proses pemeraman. *Seed gel* yang dihasilkan dicampurkan ke dalam *feedstock gel* membentuk *overall gel*. Dalam hal ini *seed gel* berfungsi memancing pertumbuhan inti kristal pada *feedstock gel*. Tahap kedua, proses hidrotermal *overall gel* yang dilakukan untuk membangun kristal zeolit (Barrer, 1982) dan tahap ketiga yaitu pencucian serta pengeringan hingga diperoleh padatan putih zeolit-Y.

2.6.2 Impregnasi Prekursor Karbon pada Templat Zeolit-NaY

Proses impregnasi diawali dengan proses pengeringan templat zeolit-Y dalam atmosfer nitrogen untuk menghilangkan kontaminan yang terdapat pada zeolit (Su dkk., 2004), kemudian dilanjutkan impregnasi cairan dengan memasukkan prekursor karbon pada struktur pori zeolit (Rodrigues dkk., 2003). Sebelum proses impregnasi, sukrosa dilarutkan dalam asam sulfat encer (0,35 M). Penggunaan asam sulfat encer menjadikan larutan sukrosa dapat mencapai seluruh bagian pori zeolit dan pembentukan karbon dapat terjadi di dalam pori-pori zeolit saat proses karbonisasi, sehingga diharapkan karbon yang dihasilkan memiliki karakteristik struktural zeolit-Y. Pembentukan karbon hitam dengan konsentrasi asam sulfat yang lebih pekat berlangsung secara cepat dalam waktu beberapa detik, sehingga tidak memungkinkan proses pencetakan karbon di dalam pori zeolit.

2.6.3 Karbonisasi Templat

Pada proses karbonisasi, karbon terdekomposisi di dalam saluran pori zeolit-Y, sehingga karbon mereplikasi struktur zeolit. Selain itu, pada proses ini beberapa material volatil dilepas dari bahan dasar karbon dan secara bersamaan membentuk pori. Setelah proses karbonisasi diperoleh komposit zeolit/karbon. Kemudian proses pencucian dilakukan pada komposit zeolit/karbon menggunakan asam untuk menghilangkan templat zeolit. Framework zeolit-Y terdiri atas Si-O-Al-O-Si yang saling terhubung dalam beberapa unit bangun sekunder, sehingga untuk menghilangkan framework zeolit dibutuhkan dua jenis asam yaitu HF untuk menghilangkan Si (Su dkk., 2004) dan HCl untuk menghilangkan Al (Yang dkk., 2006). Proses pencucian komposit zeolit/karbon dimulai dengan HF 5% untuk memecah ikatan Si-O-Al pada kerangka zeolit-NaY, sehingga proses penghilangan templat zeolit selanjutnya menjadi lebih cepat dan mudah. Kemudian pencucian

dilakukan dengan HCl 37% untuk menghilangkan aluminium dari kisi zeolit. Pencucian terakhir dilakukan dengan HF 48% untuk menghilangkan silika dari framework zeolit dengan cara melarutkan silika yang ada pada struktur zeolit dan menghasilkan larutan yang mengandung fluorosilikat. Reaksi yang terjadi pada proses pencucian adalah sebagai berikut:

$$SiO_{2(s)} + 6HF_{(aq)} \rightarrow 2H^{+}_{(aq)} + SiF_{6(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (2.1)$$

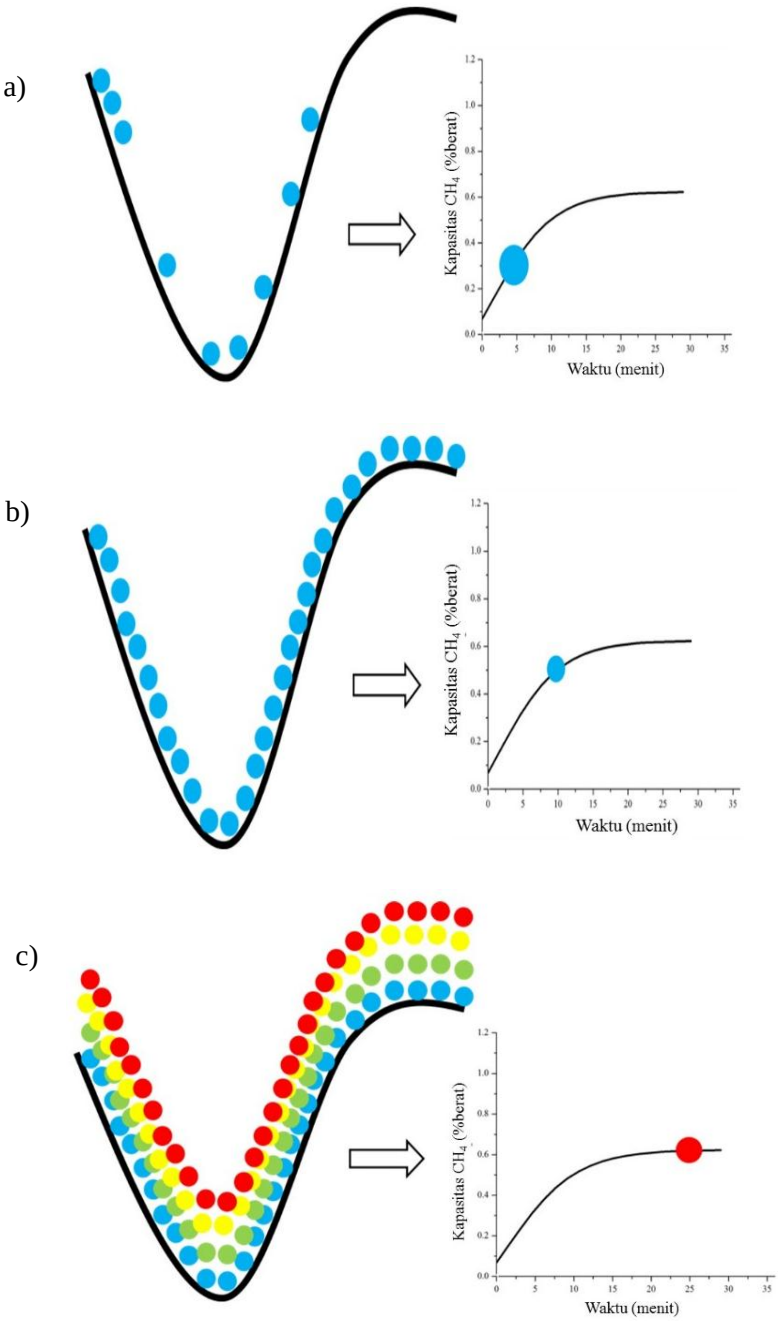
$$Al_2O_3(s) + 6HCl_{(aq)} \rightarrow 2AlCl_{3(aq)} + 3H_2O_{(l)} \quad (2.2)$$

2.7 Pengujian Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Adsorpsi gas CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-Y berdasarkan pada prinsip fisisorpsi (adsorpsi fisika) yang merupakan penyerapan molekul-molekul CH_4 pada permukaan material pengadsorp yang terjadi secara reversibel. Material pengadsorp berperan sebagai adsorben, sedangkan metana berperan sebagai adsorbat. Mekanisme masuknya gas CH_4 ke dalam pori dapat dilihat pada Gambar 2.3 (a). Gas CH_4 awalnya memasuki pori pada permukaan adsorben dan menempati sisi aktif kosong yang ada pada permukaan tersebut (Saragih, 2008 dan Gunawan, 2015). Pengisian yang terus menerus akhirnya membuat gas CH_4 membentuk lapisan *monolayer* diatas permukaan adsorben seperti pada Gambar 2.3 (b). Apabila kondisi ini diteruskan, maka gas CH_4 akan membentuk lapisan *multilayer* hingga mencapai tingkat jenuh (Saragih, 2008; Gunawan, 2015), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3 (c).

Kapasitas adsorpsi gas CH_4 pada karbon bertemplat zeolit-NaY ditentukan dengan metode gravimetri (Assfour dkk., 2011), yaitu dengan mengamati perubahan massa selama proses penyerapan gas CH_4 kemudian dihitung selisihnya terhadap massa awal (massa sebelum dialiri gas). Pengukuran secara gravimetri dinyatakan dalam % berat sesuai persamaan (2.3). Dimana m_t adalah massa sampel setelah adsorpsi gas CH_4 sedangkan m_0 adalah massa sampel awal.

$$\%CH_4(Ads) = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (2.3)$$



Gambar 2.3 Proses adsorpsi gas CH_4 a) mulai mengisi sisi aktif, b) mulai membentuk lapisan *monolayer* dan c) membentuk lapisan *multilayer* hingga jenuh (Sing, 1982 dan Gunawan, 2015).

Metode pengukuran kapasitas adsorpsi gas secara gravimetri yang pernah dilakukan oleh Falahati dan Barz (2013) menggunakan peralatan *microbalance* yang disambungkan pada monitor (*DISBAL-Data acquisition system*) untuk

mengetahui perubahan berat yang terjadi, regulator gas, pengatur suhu, pengatur tekanan gas yang disambungkan dengan multimeter, pengatur tekanan pompa vakum dan pompa vakum.

2.8 Laju Adsorpsi

Model kinetika adsorpsi dapat digunakan untuk mengamati laju adsorpsi CH_4 dan menentukan model kinetika adsorpsi CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-NaY. Beberapa model kinetika adsorpsi gas yang sering digunakan berdasarkan Tabel 2.9 adalah adalah orde satu semu, orde dua semu dan model difusi intra-partikel (Lopes dkk., 2009; Plazinski dkk., 2009; Widiastuti dkk., 2011; Delevar dkk., 2012; Othman dkk., 2017).

Tabel 2.9 Model kinetika adsorpsi gas pada material karbon.

Material berpori	**Model kinetika adsorpsi**	**Kondisi adsorpsi**		**Pustaka**
		T (°C)	**P (bar)**	
Karbon nanotube	- Orde satu semu - Difusi intra-partikel	10	1	(Delavar dkk., 2012)
		25		
		45		
Karbon aktif nanofiber	- Orde satu semu - Orde dua semu	37	3,5	(Othman dkk., 2017)
Karbon aktif	Difusi intra-partikel	30	7	(Lopes dkk., 2009)
		50		
		70		

2.8.1 Orde Satu Semu

Model kinetika orde satu semu digunakan secara umum untuk menggambarkan laju adsorpsi yang ditentukan dengan persamaan 2.4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \tag{2.4}$$

Dengan q_t (mmol/g) adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t (menit), q_e (mmol/g) adalah kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan dan k_f (menit^{-1}) yaitu konstanta laju orde satu semu. Persamaan 2.4 dapat diintegrasi dengan kondisi mula-mula $q_t = 0$ pada $t = 0$ dan $q_t = q_t$ pada $t = t$, sehingga didapatkan Persamaan

2.8 (Widiastuti dkk., 2011; Delavar dkk., 2012; Wardani, 2016) melalui penjabaran berikut ini:

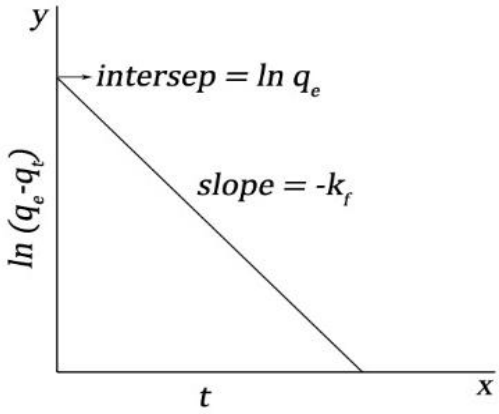
$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t k_f \, dt \tag{2.5}$$

$$-ln(q_e - q_t)|_0^{q_t} = k_f \, t|_0^t \tag{2.6}$$

$$-\ln(q_e - q_t) + \ln(q_e - 0) = k_f(t - 0) \tag{2.7}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \tag{2.8}$$

Persamaan 2.8 digunakan untuk menggambarkan grafik model kinetika adsorpsi orde satu semu seperti Gambar 2.4. Plot dari $\ln(q_e - q_t)$ dan t akan memberikan *slope* yang menunjukkan harga konstanta laju orde satu semu (k_f).



Gambar 2.4 Grafik model kinetika orde satu semu (Delavar, 2012).

2.8.2 Orde Dua Semu

Model kinetika adsorpsi orde dua semu digunakan untuk menggambarkan laju adsorpsi gas yang ditentukan dengan Persamaan 2.10.

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_s(q_e - q_t)^2 \tag{2.9}$$

Dimana k_s (g/mg menit) adalah konstanta laju orde dua semu, q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t (menit), q_e (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan. Persamaan 2.9 dapat diintegrasi lebih lanjut dengan kondisi mula-mula $q_t = 0$ pada $t = 0$ dan $q_t = q_t$ pada $t = t$, sehingga menghasilkan

persamaan 2.17 (Guererro dkk., 2010; Wardani, 2016) melalui perhitungan berikut ini:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^{t} k_s \, dt \tag{2.10}$$

Dimisalkan : $u = q_e - q_t$, $\frac{du}{dq_t} = -1,\ dq_t = -du$

$$\int_0^{q_t} \frac{-du}{u^2} = \frac{1}{u} = \frac{1}{(q_e - q_t)} \Big|_0^{q_t} \tag{2.11}$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} \Big|_0^{q_t} = k_s \, t \Big|_0^{t} \tag{2.12}$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{(q_e - 0)} = k_s(t - 0) \tag{2.13}$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_s t \tag{2.14}$$

$$\frac{q_t}{q_e^2 - q_e q_t} = k_s t \tag{2.15}$$

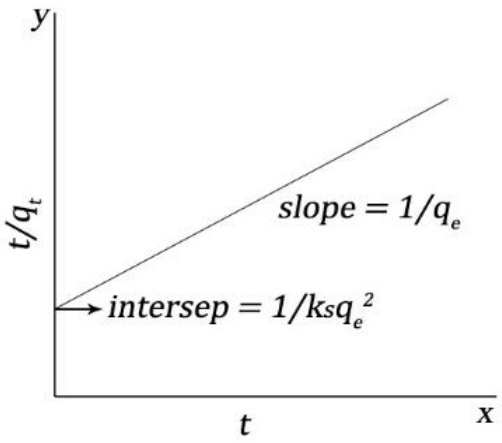
$$\frac{q_e^2}{q_t} - q_e = \frac{1}{k_s t} \tag{2.16}$$

$$\frac{q_e^2}{q_t} = \frac{1 + q_e k_s t}{k_s t} \tag{2.17}$$

Ruas kiri dan kanan dikalikan dengan t/q_e^2 sehingga persamaan 2.17 menjadi :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s \, q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2.18}$$

Persamaan 2.18 digunakan untuk menggambarkan grafik model kinetika adsorpsi orde dua semu seperti Gambar 2.5. Plot t/q_t dan t akan menghasilkan *slope* yang menunjukkan harga konstanta laju adsorpsi orde dua semu (k_s).



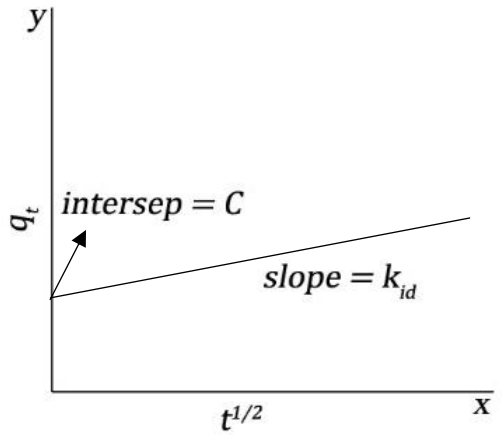
Gambar 2.5 Grafik model kinetika orde dua semu (Wardani, 2016).

2.8.3 Difusi Intra Partikel

Model difusi intra-partikel digunakan untuk menentukan proses adsorpsi yang terjadi pada material berpori dan dinyatakan dalam Persamaan 2.19 (Widiastuti dkk., 2011; Delavar dkk., 2012; Rashidi dkk., 2013).

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \tag{2.19}$$

Dengan k_{id} (mmol g^{-1} $menit^{-0,5}$) adalah konstanta laju difusi intra-partikel, t (menit) adalah waktu dan nilai *C* menyatakan ketebalan dari batas lapisan. Plot q_t dan $t^{1/2}$ berdasarkan Persamaan 2.19 akan menghasilkan grafik model kinetika difusi laju partikel (Gambar 2.6). *Slope* yang dihasilkan menyatakan konstanta laju difusi intra-partikel (k_{id}).



Gambar 2.6 Grafik model difusi intra partikel (Delavar, 2012 dan Wardani, 2016).

2.9 Studi Termodinamika Adsorpsi CH_4

Aspek termodinamika adsorpsi gas metana (CH_4) pada karbon tertemplat zeolit-NaY dapat ditentukan melalui nilai entalpi adsorpsi (ΔH_{ads}), entropi adsorpsi (ΔS_{ads}) dan energi bebas adsorpsi (ΔG_{ads}) (Zhang dkk., 2014 dan Song dkk., 2017).

Entalpi adsorpsi merupakan karakteristik dari kekuatan interaksi antara molekul adsorbat dan material adsorben. Harga entalpi dapat ditentukan menggunakan persamaan Van't Hoff sebagai berikut:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta S}{RT} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q \tag{2.20}$$

Persamaan 2.20 dapat diintegrasi lebih lanjut hingga diperoleh persamaan 2.21:

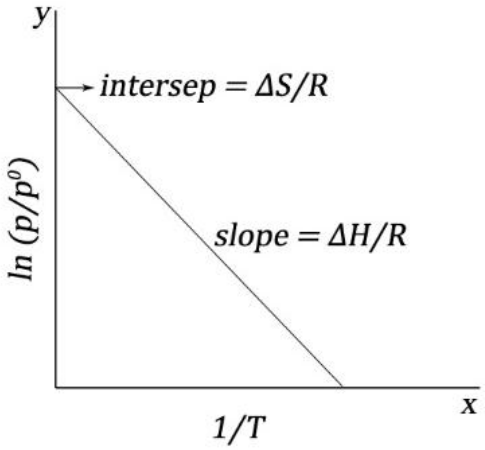
$$\ln \frac{P}{P^o} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \tag{2.21}$$

Dimana ΔH adalah entalpi adsorpsi (kJ/mol), T adalah suhu (K), P adalah tekanan pada saat kesetimbangan (bar), q menunjukkan kesetimbangan kapasitas adsorpsi dan R adalah tetapan gas (8,314 J/mol K), ΔS adalah entropi adsorpsi (J/mol K) (Zhang dkk., 2014).

Entalpi dan entropi adsorpsi CH_4 dapat dihitung dengan memplot grafik antara ln P/P^o dengan 1/T. *Slope* grafik menunjukkan harga $\Delta H/R$, sedangkan intersep akan menunjukkan harga $\Delta S/R$ (Gambar 2.7), sehingga harga entalpi dan entropi adsorpsi CH_4 dapat dihitung. Parameter termodinamika berupa energi bebas Gibbs (ΔG) dapat ditentukan dengan menggunakan Persamaan 2.22 (Song dkk., 2017).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \tag{2.22}$$

Dengan K adalah tetapan kesetimbangan yang bergantung pada suhu. Pada umumnya, harga tetapan K didapat dari persamaan isotermal Langmuir atau dapat dihitung dengan permodelan komputasi (Zhang dkk., 2014). *R* adalah tetapan gas (8,314 J/mol K), *T* adalah suhu (K), ΔS_{ads} adalah entropi adsorpsi (J/mol K) (Delavar dkk., 2012).



Gambar 2.7 Grafik termodinamika adsorpsi (Delavar dkk., 2012; Wardani, 2016).

Beberapa penelitian mengenai studi termodinamika adsorpsi gas metana (CH_4) pada karbon tertera pada Tabel 2.10.

Tabel 2.10 Data Termodinamika untuk adsorpsi CH_4 pada material karbon

Karbon	**ΔH (kJ mol^{-1})**	**ΔS (kJ mol^{-1})**	**ΔG (kJ mol^{-1})**	**T (°C)**	**P (bar)**	**Kapasitas Adsorpsi CH_4 (mmol/g)**	**Pustaka**
Karbon CMS	-6,37	-0,018	-1,50	25	10	5,04	(Song dkk., 2017)
			-1,29	35		4,56	
			-1,14	45		4,20	
Karbon aktif	-13,7	-0,037	-2,56	25	1	0,98	(Yi dkk., 2013)

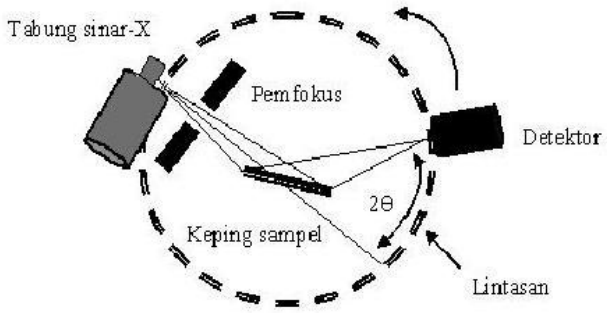
Harga entalpi adsorpsi (ΔH) menunjukkan jenis adsorpsi yang terjadi. Harga entalpi yang lebih kecil dari 80 kJ/mol menunjukkan proses adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi secara fisika (fisisorpsi) dan harga entalpi yang mencapai 80 kJ/mol atau lebih merupakan adsorpsi secara kimia (kemisorpsi) (Delevar dkk., 2012 dan Song dkk., 2017). Berdasarkan Tabel 2.10, karbon memiliki harga entalpi yang bernilai negatif. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara eksotermis dan melepaskan panas. Harga entropi adsorpsi (ΔS) yang lebih negatif menunjukkan bahwa ketidakterauran dalam proses adsorpsi semakin sedikit. Selain itu, harga energi bebas Gibbs (ΔG) yang bernilai negatif menunjukkan bahwa proses adsorpsi yang terjadi adalah spontan. Adsorpsi CH_4 pada karbon dengan

variasi suhu menunjukkan bahwa pada suhu 25°C harga ΔG lebih negatif dibandingkan pada suhu yang lebih tinggi (35°C dan 45°C). Hal tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi berjalan lebih spontan pada suhu yang lebih rendah. Berdasarkan hal tersebut, suhu sangat berpengaruh pada proses adsorpsi CH_4. Oleh karena itu, pada penelitian dilakukan studi adsorpsi dan desorpsi gas CH_4 dengan variasi suhu 30, 40 dan 50°C pada tekanan 1 bar, serta menentukan aspek termodinamika dan kinetika.

2.10 Karakterisasi

2.10.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan metode analisis pada material padatan untuk mengetahui jenis Kristal dan kristalinitasnya dengan prinsip difraksi gelombang sinar x yang mengalami scattering setelah bertumbukan dengan atom Kristal yang menghasilkan pola difraksi. Berdasarkan analisa pola difraksi akan diperoleh informasi mengenai struktur, komposisi dan kristalinitas padatan. Sedangkan untuk jenis material padat ditentukan dengan membandingkan hasil XRD dengan catalog hasil difraksi berbagai macam material (Rakhmatullah, 2007).



Gambar 2.8 Skema XRD (Cullity & Stock, 2001)

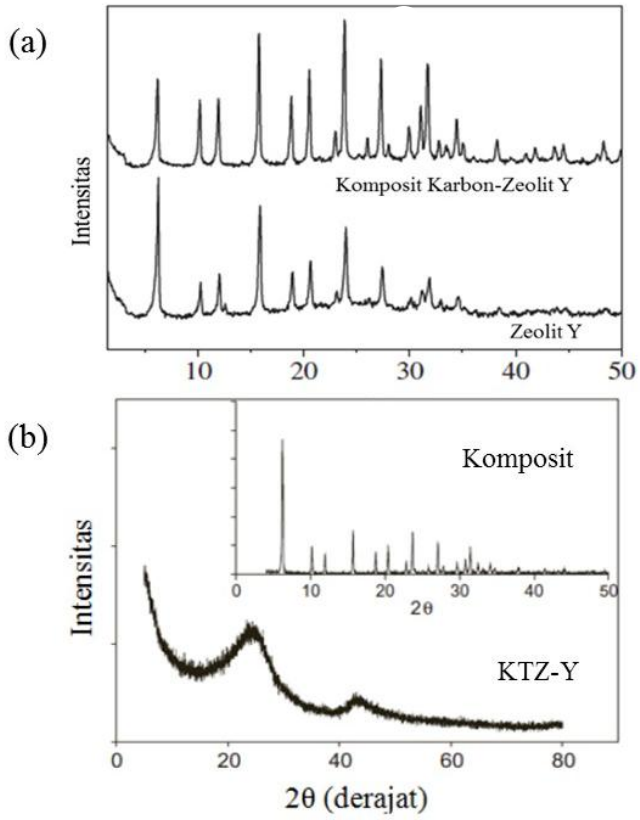
Pola difraksi merupakan plot intensitas sinar terdifraksi sebagai fungsi 2θ. Sebagai hukum Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (2.23)$$

dimana: θ = sudut difraksi
d = jarak antar bidang

λ = panjang gelombang sinar

Ketika sampel diuji, teknik difraksi hanya memberikan tampilan data-data struktur. Perubahan panjang kerangka mempengaruhi posisi puncak diffraktogram. Misalnya penggantian ikatan Al-O (1,69 Å) dengan ikatan yang lebih pendek Si-O (1,61 Å) menyebabkan unit-unit sel mengkerut. Hal ini akan menurunkan jarak d dan menggeser puncak diffraksi kearah 2θ yang lebih tinggi (Hamdan, 1992).



Gambar 2.9 Pola XRD (a) zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit-Y (Youn dkk., 2011); (b) karbon tertemplat zeolit-Y (Guan dkk., 2009).

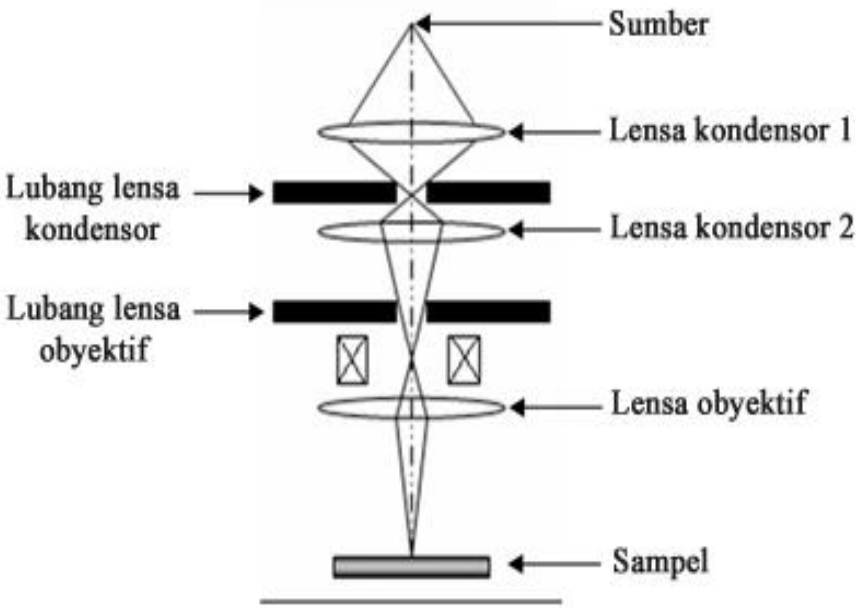
Youn dkk. (2011) telah menunjukkan pola XRD pada zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit-Y yang dapat dilihat pada gambar 2.9 (a). Zeolit-Y menunjukkan puncak karaketristik pada 2θ = 6° sesuai dengan bidang (111). Intensitas puncak karakteristik zeolit-Y lebih kecil pada komposit karbon-zeolit-Y, namun tidak menyebabkan perubahan puncak. Hal tersebut menunjukkan bahwa karbon berhasil memasuki pori zeolit-Y.

Guan dkk. (2009) telah melakukan sintesis karbon tertemplat zeolit menggunakan zeolit-NH_4Y sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon.

Pola XRD pada karbon tertemplat zeolit ditunjukkan pada Gambar 2.9 (b). Karbon tertemplat zeolit memiliki puncak khas pada 2θ = 25° dan 2θ = 43°, yang mengindikasikan bidang (002) dan (110) dari karbon grafit serta terdapat puncak khas pada 2θ = 6° yang mengindikasikan bidang (111) dari zeolit-Y.

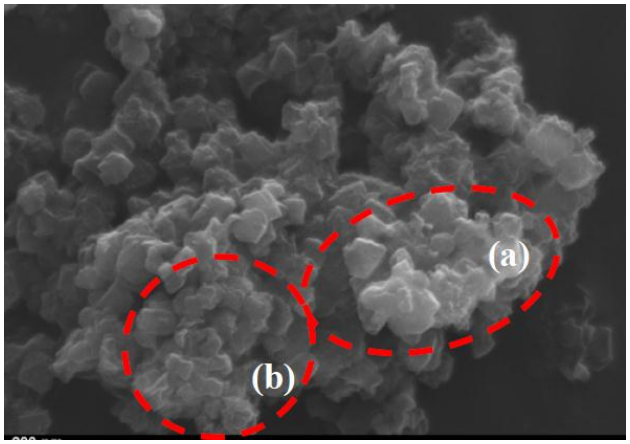
2.10.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Analisis menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui bentuk permukaan padatan seperti kristal. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan sinar elektron pada permukaan padatan, kemudian memanfaatkan sinyal elektron yang didapat dari permukaan padatan tersebut untuk mengetahui struktur morfologi dan topologi (Mukhopadhyay, 2013).



Gambar 2.10 Skema SEM (Mukhopadhyay, 2013).

Wijiyanti (2015) telah melakukan sintesis katbon tertemplat zeolit-Y yang kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM. Hasil uji SEM karbon tertemplat zeolit-Y tersebut terdapat pada Gambar 2.11. Dari hasil SEM dapat diketahui bentuk dari kristal karbon tertemplat zeolit-Y, dimana terdapat dua bentuk karbon yaitu karbon dengan struktur menyerupai zeolit-Y dan karbon amorf. Karbon dengan struktur menyerupai zeolit-Y merupakan karbon tertemplat zeolit-Y.



Gambar 2.11 Hasil SEM sintesis karbon tertemplat zeolit-Y: (a) karbon dengan struktur menyerupai zeolit-Y (b) karbon amorf (Wijiyanti, 2015).

2.10.3 Analisis Adsorpsi-Desorpsi Gas N_2

Material karbon merupakan suatu material padatan dengan jenis pori mikropori hingga makropori (Sing dkk., 1985). Analisis gas pada jenis pori dapat dilakukan menggunakan gas nitrogen karena bersifat *inert*, sehingga tidak mempengaruhi pengukuran. Selanjutnya, untuk menentukan luas permukaan spesifik padatan, digunakan persamaan BET (*Brunauer-Emmet-Teller*). Isotermal BET mengikuti bentuk persamaan di bawah ini:

$$\frac{1}{v\left[(p_0/p)-1\right]} = \frac{c-1}{v_{\mathrm{m}}c}\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \tag{2.24}$$

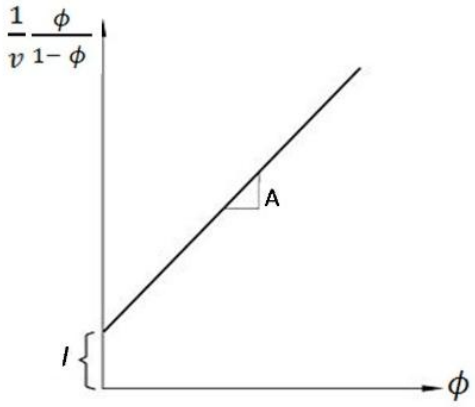
dimana p dan p_o adalah kesetimbangan dan tekanan jenuh adsorbat pada suhu adsorbsi, v adalah jumlah gas yang teradsorb dalam satuan volume, v_m adalah jumlah gas yang teradsorb dalam monolayer, dan C adalah konstanta BET.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_{\mathrm{L}}}{RT}\right) \tag{2.25}$$

dimana E_1 adalah panas adsorbsi lapisan pertama dan El adalah panas adsorbsi lapisan kedua atau lebih yang nilainya sama dengan panas pencairan gas.

Dari Persamaan adsorbsi isotherm (2.24) dapat dibuat suatu grafik linier dengan 1/v [(p_o/p)-1] sebagai sumbu y dan ϕ=p/p_o sebagai sumbu x dengan data yang dimasukkan sesuai hasil eksperimen. Grafik linier dari persamaan tersebut

hanya berlaku pada 0,05<p/p_o<0,35. Pernyataan berikut dapat dijelaskan melalui grafik yang digambarkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Grafik Isoterm BET

Nilai A (kemiringan) dan I (intersep pada sumbu y) digunakan untuk menghitung kuantitas gas yang terserap pada lapisan monolayer (v_m) dan konstanta BET (c) dengan persamaan sebagai berikut:

$$v_m = \frac{1}{A+I} \tag{2.26}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}. \tag{2.27}$$

Metode BET banyak digunakan dalam ilmu permukaan untuk menghitung luas permukaan total S_{total} dan luas permukaan spesifik S_{BET} dengan persamaan berikut:

$$S_{\mathrm{BET}} = \frac{S_{\mathrm{total}}}{a} \tag{2.28}$$

$$S_{\mathrm{total}} = \frac{(v_{\mathrm{m}} N s)}{V} \tag{2.29}$$

dimana v_m merupakan volume molar gas yang teradsorb, N adalah bilangan Avogadro, s adalah luas penampang adsorbsi dari adsorben, v adalah volume molar gas adsorbat, dan a adalah massa adsorben (Bansal dkk., 2005).

BAB 3
METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis karbon tertemplat zeolit-NaY antara lain botol dan gelas polipropilena (PP), pengaduk magnetik, reaktor hidrotermal (*stainless steel autoclave*), *tubular furnace*, oven, *hot plate-stirer* dan alat refluk. Sedangkan instrumen yang digunakan untuk karakterisasi antara lain *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen (*Quantachrome Autosorb iQ*). Pengukuran kapasitas adsorpsi gas CH_4 menggunakan peralatan gravimetri yang ditunjukkan pada Gambar 3.1.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain padatan natrium aluminat (Sigma-Aldrich, 13404-5KG-R)), larutan natrium silikat (Sigma-Aldrich,338443-3L)), air demineralisasi, pelet NaOH (99% p.a, Merck, 011-002-00-6)), sukrosa (98%, Fluka), H_2SO_4 (98% p.a), gas N_2 *high purity* (HP) (99,99% N_2), HCl (37%, SAP), HF (48%, p.a), dan gas CH_4 *Ultra High Purity* (UHP) (99,99% CH_4).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Zeolit-NaY

Pada penelitian ini sintesis zeolit-NaY dilakukan sesuai dengan prosedur yang dilakukan oleh Kayadoe (2013) dan Gunawan (2015) dengan perbandingan komposisi molar Na_2O: Al_2O_3, : SiO_2 : H_2O = 10,67 : 1 : 10 : 180. Sintesis zeolit-NaY diawali dengan penyiapan gel, kemudian dilakukan proses hidrotermal. Proses penyiapan gel terdiri dari 3 tahap yaitu *seed gel, feedstock gel,* dan *overall gel.*

a. Seed Gel

Aqua DM sebanyak 23,991g ditambahkan dengan 3,469g natrium hidroksida dan 1,924g natrium aluminat dalam botol polipropilen 50 dan diaduk menggunakan

pengaduk magnetik sampai tercampur sempurna (homogen). Kemudian, 17,518g natrium silikat ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan diaduk perlahan selama kurang lebih 10 menit. Setelah pengadukan selesai, botol ditutup dan didiamkan (diperam) pada suhu ruang selama 24 jam.

b. Feedstock Gel

Aqua DM sebanyak 157,518g ditambahkan dengan 0,100g natrium hidroksida dan 13,851g natrium aluminat dalam botol polipropilen 500 mL dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik sampai tercampur sempurna (homogen). Kemudian 107,212g natrium silikat ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan diaduk dengan kecepatan 600rpm. Setelah gel tercampur, botol ditutup hingga penambahan *seed gel*.

c. Overall Gel

Seed gel hasil sintesis sebanyak 16,500 g ditambahkan ke *feedstock gel* secara perlahan dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 600 rpm selama 20 menit. Campuran gel yang terbentuk dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal (*autoclave stainless steel*) untuk proses kristalisasi dengan metode hidrotermal. Kemudian pemeraman dilakukan selama 1 hari pada suhu ruang. Selanjutnya hasil pemeraman dimasukkan ke dalam oven pada suhu 100°C selama 7 jam untuk proses hidrotermal. Padatan zeolit-NaY yang terbentuk dari proses hidrotermal disaring menggunakan pompa vakum, dicuci dengan air demineralisasi hingga pH kurang dari 9 dan selanjutnya dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam (Robson dan Lillerud, 2001).

3.2.2 Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Pada penelitian ini, sintesis material karbon tertemplat zeolit-NaY menggunakan zeolit-NaY hasil sintesis sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon. Proses sintesis material karbon tertemplat zeolit-NaY terdiri dari tiga tahapan yaitu impregnasi sukrosa pada zeolit-NaY, karbonisasi dan penghilangan templat. (Maa dkk., 2002; Su dkk., 2004; Guan dkk., 2009; Masika dan Mokaya, 2013; Musyoka dkk., 2014).

Tahap 1. Impregnasi sukrosa pada zeolit-NaY

Proses *degassing* dilakukan terlebih dahulu sebelum tahap impregnasi zeolit-NaY dengan sukrosa. Sebanyak 10g zeolit-NaY ditempatkan pada holder *stainless steel* yang telah diamplas hingga bersih dan dimasukkan ke dalam *furnace tubular*. Kondisi *degassing* diatur pada suhu 200°C selama 4 jam (laju peningkatan panas 1°C/menit) dan dialiri gas nitrogen. Setelah proses selesai, suhu *furnace tubular* secara otomatis akan berangsur turun hingga suhu ruang dengan tetap dialiri gas nitrogen. Pada saat sudah mencapai suhu ruang, zeolit-NaY dikeluarkan dari *furnace tubular*. Kemudian zeolit Na-Y ditambahkan dengan 12,5 g sukrosa yang telah dilarutkan dalam 50 mL asam sulfat 0,35 M. Campuran tersebut diaduk selama 72 jam pada suhu ruang.

Tahap 2. Karbonisasi

Campuran yang diperoleh pada tahap 1, terlebih dahulu disaring dan residu digunakan untuk tahap 2. Sebelum proses karbonisasi dilakukan, holder *stainless steel* diamplas hingga bersih. Kemudian sampel ditempatkan dalam holder *stainless steel* dan dimasukkan kedalam *furnace tubular* untuk proses karbonisasi. Proses karbonisasi dilakukan pada suhu 800^{o}C selama 4 jam dibawah aliran gas N_2 dengan kemurnian tinggi (99,9995%) dan laju pemanasan 2°C/menit.

Tahap 3. Penghilangan templat zeolit-NaY

Komposit karbon/zeolit-NaY yang diperoleh pada tahap 2, selanjutnya direndam dalam HF 5% selama 1 jam, kemudian sampel dibilas dengan air demineralisasi panas beberapa kali hingga pH filtar netral. Padatan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam. Pencucian karbon dilanjutkan direndam dalam HCl 37% menggunakan metode refluks pada suhu 60°C selama 1 jam. Karbon hasil refluks kemudian disaring dan dicuci dengan air demineralisasi hingga pH netral. Selanjutnya karbon dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 12 jam. Pencucian tahap ketiga, dilakukan dengan merendam karbon ke dalam larutan HF 48% selama 1 jam, kemudian sampel dibilas dengan air demineralisasi panas beberapa kali hingga diperoleh filtrat dengan pH netral. Karbon tersebut kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 12 jam. Karbon yang telah dihasilkan merupakan karbon tertemplat zeolit-NaY.

3.2.3 Karakterisasi

3.2.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi padatan hasil sintesis zeolit NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY dilakukan dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) pada skala 2θ antara 5°-50°. Sumber radiasi yang digunakan adalah CuKα dengan panjang gelombang 1,54 Å. Data yang diperoleh berupa harga d *spacing* (2θ) dan intensitas puncak difraksi dari sampel. XRD pada penelitian ini digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristal, kristalinitas, analisis struktur pori, mengkonfirmasi hilangnya templat zeolit dan mengetahui keteraturan struktur karbon tertemplat zeolit-NaY terhadap zeolit-NaY.

3.2.3.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Morfologi padatan zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY dapat diketahui melalui analisis SEM. Sampel diletakkan pada permukaan *holder* yang telah diberi *carbon tape*, kemudian dilakukan pelapisan emas pada permukaan sampel (*coating*). Setelah dilakukan *coating*, sampel dimasukkan dalam ruang sampel yang telah divakum terlebih dahulu, kemudian sampel dianalisa menggunakan SEM untuk mengetahui morfologinya. Selain itu, teknik ini juga untuk membandingkan morfologi permukaan material zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY.

3.2.3.3 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Gas Nitrogen

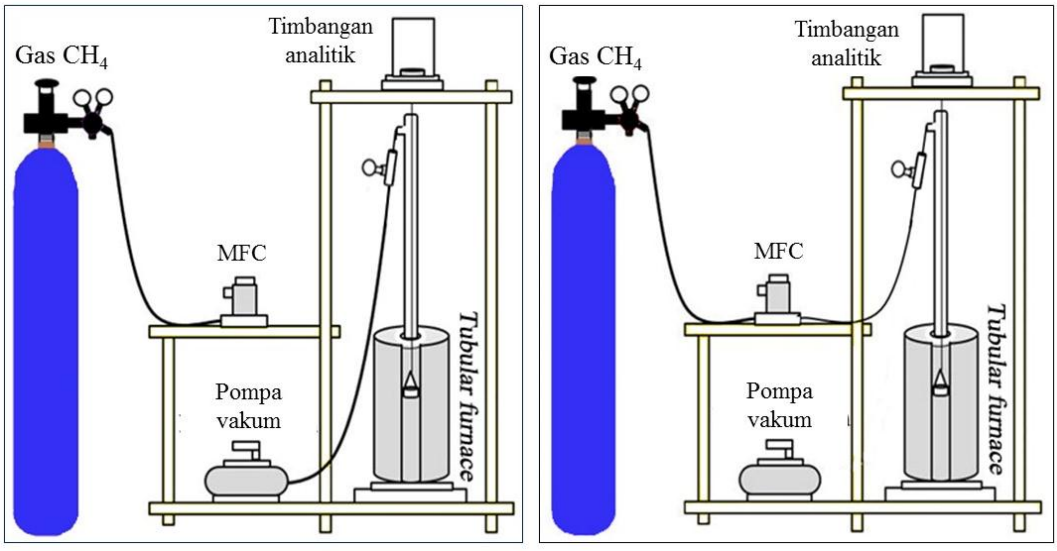
Karakter pori karbon tertemplat zeolit-NaY dianalisis menggunakan adsorpsi N_2 pada 77K dengan metode standar BET (Brunauer – Emmett – Teller). Sebelum analisis dilakukan, sampel di *degassing* terlebih dahulu dalam keadaan vakum untuk menghilangkan gas-gas lain yang mungkin terdapat pada permukaan sampel. Hasil analisis yang didapatkan adalah luas permukaan, diameter pori, serta volume pori karbon tertemplat zeolit-NaY.

3.2.4 Pengujian Adsorpsi Gas CH_4

Pengujian kapasitas adsorpsi gas CH_4 dilakukan pada karbon tertemplat zeolit-NaY. Sampel diambil sebanyak 1,2gram dan dikeringkan pada suhu 105°C

selama 2 jam. Setelah itu, sampel didinginkan pada suhu ruang dan disimpan dalam desikator.

Masing-masing sampel yang telah dikeringkan tersebut, diambil lagi sebanyak ± 1gram dan dimasukkan ke dalam *sample holder* pada rangkaian alat gravimetri. Selanjutnya, sampel di *degassing* menggunakan *tubular furnace* pada suhu 350°C selama 3 jam dalam kondisi vakum, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.1 (a). Setelah proses *degassing*, suhu sistem diatur pada variasi tertentu yaitu 30, 40 dan 50°C pada tekanan 1 bar untuk proses adsorpsi. Aliran gas pada saat proses adsorpsi diatur konstan 20 mL/menit dengan *mass flow control*. Knop tabung gas metana yang telah dihubungkan dengan reaktor gelas dibuka hingga gas metana dapat mengalir secara perlahan, seperti yang terlihat dalam rangkaian alat pada Gambar 3.1 (b). Massa sampel diamati dan dicatat sebagai massa awal (m_0) dan perubahan massanya dicatat sampai tercapai berat konstan. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan yang terjadi setiap 1 menit hingga diperoleh massa konstan. Massa yang konstan ini dicatat sebagai massa akhir setelah adsorpsi (m_t). Kapasitas penyimpanan gas metana menggunakan metode gravimetri ($\%CH_4(g)$) dapat dihitung melalui Persamaan 2.3 pada Sub bab 2.7 di Bab 2.



(a) (b)

Gambar 3.1 Rangkaian alat pada metode gravimetri (a) proses *degassing* dan (b) adsorpsi CH_4.

3.2.5 Penentuan Model Kinetika Adsorpsi CH_4

Hasil kapasitas adsorpsi CH_4 pada karbon tertemplat zeolit-NaY dalam satuan % berat dan waktu adsorpsi digunakan untuk menghitung laju adsorpsi CH_4 dengan beberapa model kinetika yaitu orde satu semu, orde dua semu dan difusi intra partikel. Persamaan yang digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi adalah Persamaan 2.8 (orde satu semu), 2.18 (orde dua semu) dan 2.19 (difusi intra partikel) pada Sub bab 2.8 di Bab 2. Penentuan model kinetika adsorpsi dilakukan pada variasi suhu 30, 40 dan 50°C serta tekanan 1 bar.

3.2.6 Penentuan Termodinamika Adsorpsi CH_4

Data adsorpsi CH_4 pada variasi suhu 30, 40 dan 50°C serta tekanan 1 bar digunakan untuk menghitung aspek termodinamika adsorpsi CH_4, yaitu entalpi (ΔH), entropi (ΔS) dan energi bebas Gibbs (ΔG). Persamaan yang digunakan untuk menghitung aspek termodinamika adalah Persamaan 2.21 dan 2.22 pada Sub bab 2.9 di Bab 2.

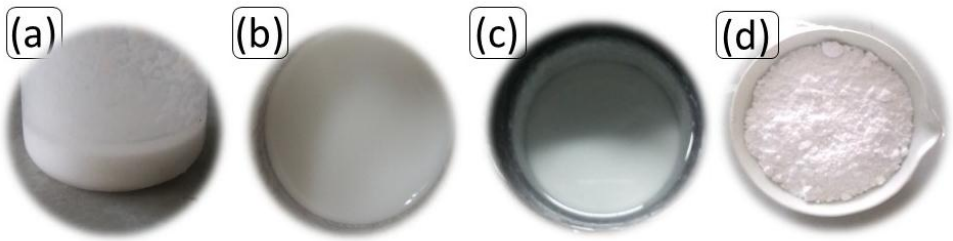
BAB 4
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bagian hasil dan pembahasan dijelaskan mengenai adsorpsi gas metana pada material karbon tertemplat zeolit-NaY, studi termodinamika dan kinetika adsorpsi. Sintesis karbon tertemplat zeolit-NaY dilakukan dengan metode impregnasi disertai karbonisasi menggunakan zeolit-NaY sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon. Karbon tertemplat zeolit-NaY yang dihasilkan selanjutnya disebut KTZ. KTZ kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui keteraturan karbon dalam mereplika templat zeolit-NaY dan selanjutnya diuji kapasitas adsorpsi CH_4 menggunakan metode gravimetri. Data hasil adsorpsi CH_4 digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi dan studi termodinamika adsorpsi. Karakterisasi KTZ diamati menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan Adsorpsi-Desorpsi N_2 (BET).

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Zeolit-NaY

Penelitian ini diawali dengan sintesis zeolit-NaY sebagai templat. Sintesis zeolit-NaY dilakukan melalui tiga tahapan, yaitu pembentukan gel, hidrotermal dan pencucian yang diikuti pengeringan untuk membentuk kristal zeolit-NaY. Pembentukan gel terdiri dari 3 tahap yaitu pembuatan *seed gel*, *feedstock gel* dan *overall gel* (Robson dan Lillerud, 2001) dan menggunakan beberapa reagen diantaranya yaitu Na_2AlO_2, Na_2SiO_3 dan NaOH. Pada pembuatan *seed gel* dilakukan pemeraman selama 1 hari yang berfungsi untuk membangun inti kristal zeolit (Ojha dkk., 2004). *Feedstock gel* merupakan gel yang sama dengan *seed gel*, tetapi dengan jumlah lebih besar dan dibuat tanpa proses pemeraman. *Seed gel* yang dihasilkan dicampurkan ke dalam *feedstock gel* untuk membentuk *overall gel*. Adapun rasio penambahan *seed gel* terhadap *feedstock gel* berdasarkan rasio optimum penelitian Kayadoe (2013), yaitu 1:18. *Overall gel* kemudian direaksikan dalam *autoclave stainless steel* yang tertutup rapat untuk menjaga suhu dan tekanan tetap konstan pada saat hidrotermal hingga diperoleh serbuk putih zeolit-NaY yang selanjutnya dikarakterisasi untuk mengkonfirmasi pembentukan fasa maupun

morfologi zeolit-NaY. Keberhasilan pembentukan gel dan zeolit-NaY secara fisik seperti tertera pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Pengamatan fisik (a) *Seed gel*, (b) *Feedstock gel*, (c) *Overall gel* setelah proses hidrotermal dan (d) Zeolit-NaY setelah dikeringkan

Beberapa faktor yang mempengaruhi hasil sintesis zeolit-NaY yaitu perbandingan komposisi antara *seed ge*l dan *feedstock gel* serta suhu hidrotermal. Semakin banyak *feedstock gel* yang ditambahkan maka kristalinitas zeolit-NaY mengalami penurunan (Kayadoe, 2013). Sedangkan suhu hidrotermal pembentukan kristal zeolit-NaY optimum pada suhu 100°C (Sang dkk, 2006). Proses hidrotermal pada suhu rendah (40°C) akan menghasilkan padatan dengan bentuk amorf yang artinya kristal zeolit-NaY belum terbentuk, sebaliknya apabila suhu hidrotermal tinggi (120°C) akan menghasilkan zeolit-P dari pada zeolit-Y (Sang dkk, 2006).

$$Na_2SiO_{3(s)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow Na_2SiO_{3(aq)}$$

$$NaAlO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow NaAl(OH)_{4(aq)}$$

$$NaOH_{(aq)} + NaAl(OH)_{4(aq)} + NaSiO_{3(aq)} \xrightarrow{\text{suhu ruang}}$$

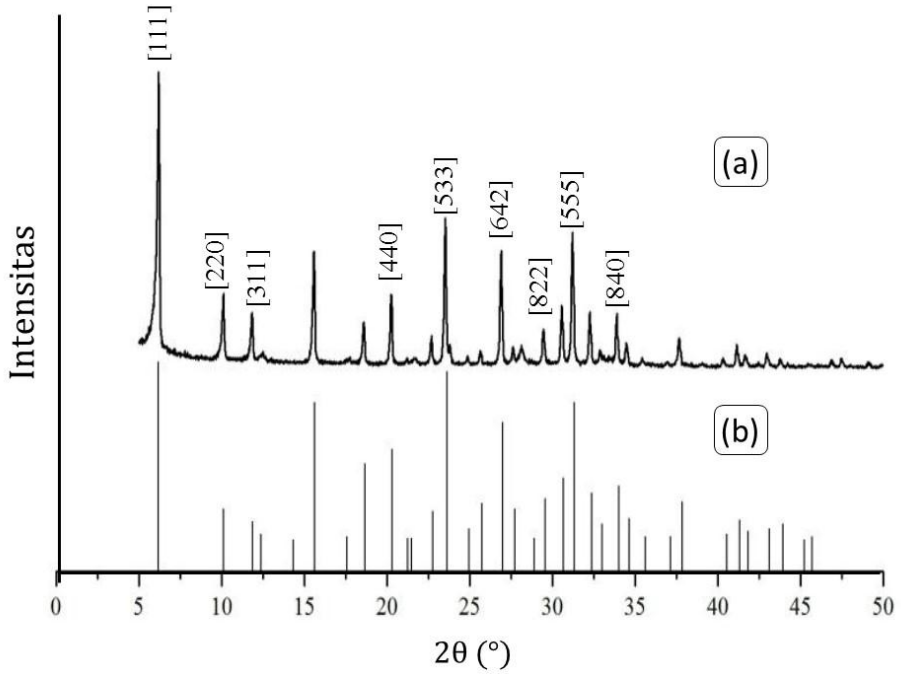
$$[Na_x(AlO_2)_y(SiO_2)_z.NaOH.H_2O]_{(gel)} \xrightarrow{\text{Hidrotermal pada suhu 100°C}}$$

$$Na_j[(AlO_2)_j(SiO_2)_{192-j}].kH_2O_{(s)} \text{ (kristal zeolit)}$$
$$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}].250H_2O_{(s)} \text{ (kristal zeolit NaY)} \qquad (4.1)$$

Seed gel pada pembuatan zeolit-NaY berperan sebagai inti yang terdiri dari unit pembentuk sekunder (Xu dkk., 2012; Melchior dkk., 1985; Thangaraj dkk., 1990). Selama pemeraman dengan *feedstock gel*, inti-inti pada *seed gel* berkembang ke ukuran kritis dan kemudian tumbuh dengan cepat menjadi kristal-kristal kecil berukuran sama melalui proses polimerisasi dan depolimerisasi (Cundy dkk.,

2003). Reaksi keseluruhan yang terjadi selama proses sintesis zeolit-NaY ditunjukkan pada Persamaan (4.1) (Ojha dkk., 2004; Manurung dkk, 2011).

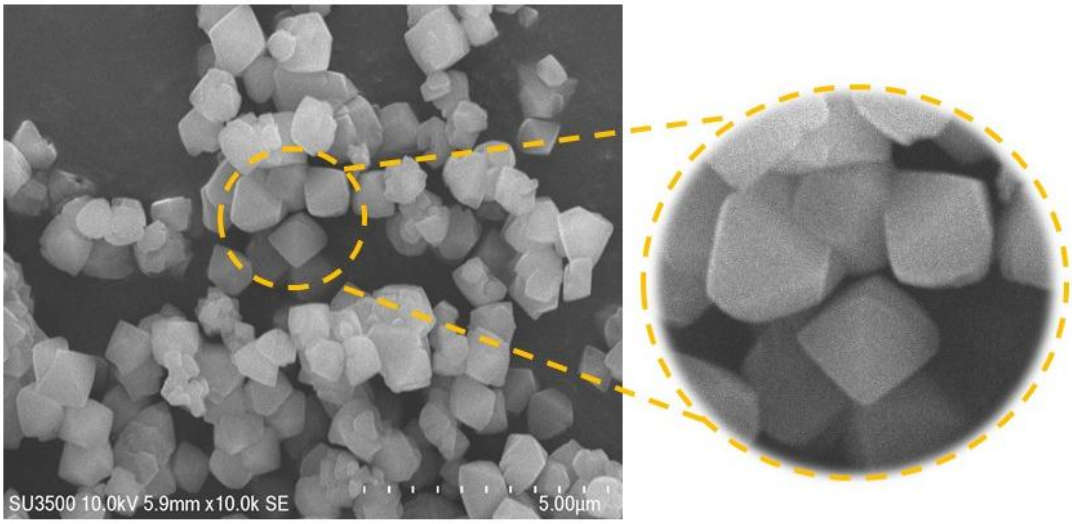
Setelah proses hidrotermal didapatkan larutan yang berwarna bening dan padatan putih yang merupakan zeolit-NaY. Untuk itu perlu dilakukan pemisahan dan pencucian supaya bisa didapatkan serbuk zeolit-NaY untuk proses lebih lanjut. Pemisahan dilakukan dengan alat filtrasi vakum untuk mempercepat penyaringan karena material zeolit-NaY yang didapatkan sangat padat. Kemudian dilakukan pencucian hingga pH kurang dari 9. pH awal yang didapatkan saat melakukan pencucian adalah 12, yang artinya kondisi zeolit sangat basa akibat masih terdapat NaOH berlebih. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan NaOH berlebih dan dilakukan menggunakan aqua DM, karena aqua DM memiliki kandungan mineral yang sangat sedikit, sehingga kemungkinan zeolit akan tercemari oleh mineral-mineral lain dapat dihindari. Setelah diperoleh pH dibawah 9, zeolit-NaY dikeringkan didalam oven pada suhu 110°C untuk menghilangkan kandungan air. Zeolit-NaY yang didapatkan berbentuk serbuk halus berwarna putih, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1 (d).



Gambar 4.2 Pola XRD (a) Zeolit-NaY hasil sintesis dan (b) zeolit-Y standar JCPDS No. 39-1380

Karakterisasi zeolit-NaY menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui puncak karakteristik pembentukan fasa kristal zeolit dan mengamati ada atau tidaknya fasa-fasa lain yang terbentuk pada zeolit. Difraktogram zeolit-NaY hasil sintesis kemudian dicocokkan dengan difraktogram standar JCPDS No. 39-1380, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2. Berdasarkan Gambar 4.2 (a) difraktogram zeolit hasil sintesis menunjukkan adanya puncak difraksi pada 2θ= 6,2° [111], 10,1° [220], 11,8° [311], 20,2° [440], 23,5° [533], 26,9° [642], 30,5° [822], 31,2° [555], dan 32,2° [840]. Puncak kristal zeolit-NaY dengan intensitas tetinggi muncul pada 2θ= ~6° yang menunjukkan kristalinitas yang tinggi dan tidak terdapat fasa lain yang terbentuk selain zeolit-NaY. Puncak difraksi zeolit-NaY hasil sintesis tersebut sesuai dengan difraktogram standart JCPDS No. 39-1380 yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 (b) serta sesuai dengan penelitian Guan dkk. (2009) serta Alam dan Mokaya (2011). Hal ini menunjukkan bahwa zeolit-NaY telah berhasil disintesis.

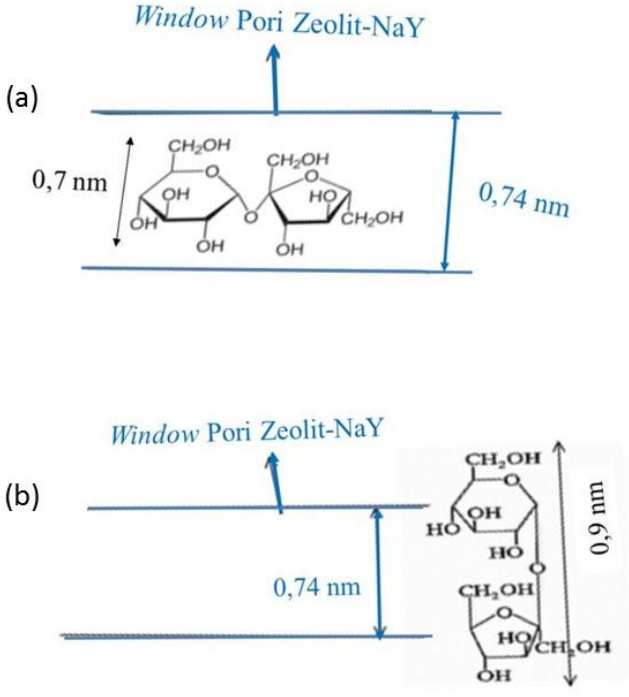
Karakterisasi zeolit-NaY juga dilakukan menggunakan SEM untuk mengkonfirmasi pembentukan morfologi zeolit-NaY hasil sintesis berupa pembentukan kristal oktahedral berbentuk kotak. Hasil karakterisasi dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 4.3. Mikrograf SEM zeolit-NaY hasil sintesis memiliki keteraturan bentuk kristal oktahedral yang mengkonfirmasi pembentukan kristal zeolit-NaY. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Kayadoe (2013). Zeolit-NaY hasil sintesis ini kemudian digunakan sebagai templat pada sintesis karbon tertemplat zeolit.



Gambar 4.3 Mikrograf SEM zeolit-NaY

4.2 Sintesis dan Karakterisasi Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ) disintesis menggunakan zeolit-NaY hasil sintesis sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon. Pemilihan sukrosa sebagai prekursor karbon karena residu karbon tertemplat yang dihasilkan banyak. Sukrosa dengan diameter molekul sebesar 0,7–0,9 nm (Ramm, 1982; Malvern, 2009) memiliki konformasi yang berbeda dalam memasuki *window* pori zeolit-NaY yang berukuran rata-rata 0,74 nm (Weitkamp, 2000). Pada Gambar 4.4 (a), molekul sukrosa bisa masuk ke pori *window* zeolit karena berada pada konformasi yang tepat, sehingga nantinya akan menjadi karbon bertemplat zeolit-NaY (KTZ). Sementara pada Gambar 4.4 (b), menunjukkan molekul sukrosa yang tidak bisa masuk ke dalam pori *window* zeolit-NaY karena berada pada konformasi yang tidak tepat sehingga akan menjadi karbon yang tidak bertemplat zeolit-NaY. Dengan ukuran yang sesuai, maka sukrosa akan sulit untuk keluar kembali dari zeolit-NaY. Oleh karena itu, residu karbon bertemplat zeolit-NaY diperoleh dalam jumlah yang banyak.



Gambar 4.4 Molekul sukrosa (a) berhasil masuk ke dalam *window* pori zeolit-NaY dan (b) tidak berhasil masuk ke dalam *window* pori zeolit-NaY

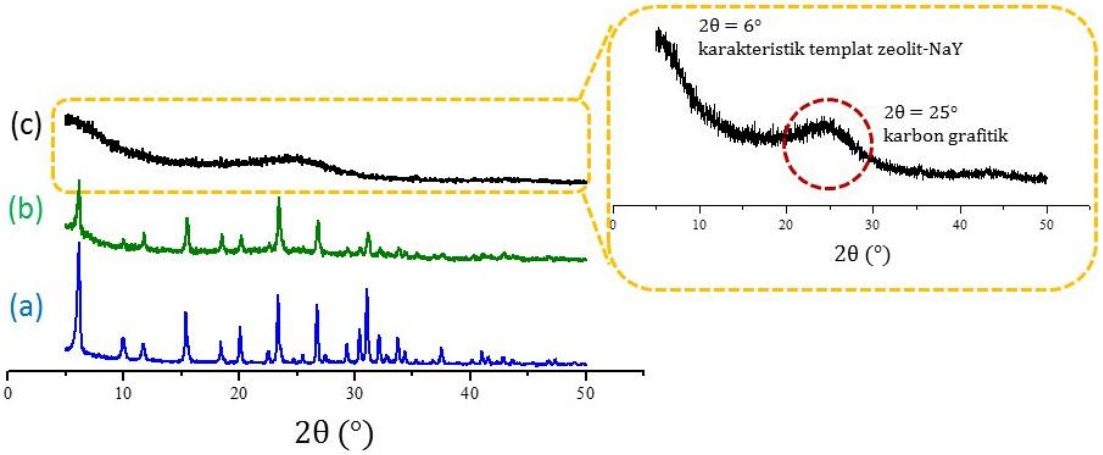
Tahapan sintesis karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ) dalam penelitian ini mengikuti penelitian yang telah dilakukan oleh Kayadoe (2013), yaitu impregnasi sukrosa kedalam pori zeolit-NaY, karbonisasi templat dan penghilangan templat zeolit-NaY. Tahapan sintesis KTZ dalam penelitian ini sesuai dengan yang telah dilakukan oleh Kayadoe (2013) dengan rasio penambahan sukrosa (g)/ zeolit (g) adalah 12,5:10. Sebelum proses impregnasi, zeolit-NaY terlebih dahulu didegass pada suhu 200°C (laju pemanasan 1°C/menit) dengan dialiri gas N_2 karena bersifat inert. Proses degassing ini bertujuan untuk menghilangkan gas-gas yang mengisi pori-pori dari zeolit, sehingga molekul sukrosa akan lebih mudah masuk ke dalam pori zeolit-NaY dan menghindari kemungkinan terjadi reaksi lain yang tidak diharapkan akibat kehadiran gas-gas yang reaktif. Zeolit-NaY diimpregnasi dengan larutan sukrosa yang dibuat dengan melarutkan sukrosa dalam H_2SO_4 0,35 M untuk mengubah sukrosa menjadi karbon (Yu dkk., 2001; Cai dkk., 2014). Selama proses impregnasi, larutan karbon mengisi pori dan channel zeolit-NaY. Campuran zeolit/sukrosa berwarna putih kemudian disaring dengan alat filtrasi vakum hingga terbentuk gel berwarna putih.

Tahap kedua yaitu karbonisasi yang dilakukan pada suhu 800°C (laju pemanasan 1°C/menit) selama 4 jam dengan dialiri gas N_2 sesuai kondisi optimum dari Kayadoe (2013). Penggunaan gas N_2 bertujuan untuk mencegah terjadinya reaksi pembakaran sempurna antara karbon dan oksigen yang dapat mengakibatkan hilang atau rusaknya struktur pori karbon yang terbentuk. Karbonisasi dilakukan pada 800°C dimaksudkan untuk membentuk karbon di dalam saluran pori zeolit-NaY dan melepaskan material volatil dari bahan dasar sukrosa. Selama proses karbonisasi, karbon terdekomposisi di dalam saluran pori zeolit-NaY sehingga karbon mereplikasi struktur zeolit. Beberapa material volatil dilepas dari bahan dasar karbon, sehingga secara bersamaan membentuk pori. Adapun reaksi pembentukan karbon pada proses karbonisasi adalah sebagai berikut:

$$C_{12}H_{22}O_{11(l)} \xrightarrow{\Delta} 12\ C_{(s)} + 11\ H_2O_{(l)} \qquad (4.2)$$

Komposit zeolit/karbon yang dihasilkan dari proses karbonisasi, kemudian dikarakterisasi dengan XRD. Hasil difraktogram komposit zeolit/karbon

dibandingkan dengan zeolit-NaY untuk melihat keteraturan karbon dalam memasuki struktur pori zeolit-NaY, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.5. Difraktogram komposit zeolit/karbon pada Gambar 4.5 (b) menunjukkan adanya puncak-puncak khas zeolit-NaY (Gambar 4.5 (a)). Hal ini menunjukkan bahwa sukrosa benar-benar masuk kedalam pori zeolit-NaY dan setelah dikarbonasi berubah menjadi karbon yang memiliki bentuk seperti templatnya tanpa merusak atau merubah struktur kristal zeolit-NaY.



Gambar 4.5 Difraktogram (a) zeolit-NaY hasil sintesis, (b) komposit zeolit/karbon dan (c) karbon tertemplat zeolit-NaY.

Tahap ketiga yaitu penghilangan templat zeolit-NaY melalui pencucian menggunakan HF dan HCl secara bertahap. Kerangka zeolit-NaY terdiri dari Si-O-Al-O-Si yang saling berhubungan dalam beberapa unit bangun sekunder, sehingga untuk menghilangkan *framework* zeolit dibutuhkan HF untuk menghilangkan Si (Su dkk., 2004) dan HCl untuk menghilangkan Al (Yang dkk., 2006). Pencucian untuk masing-masing konsentrasi dilakukan selama 1 jam dimana waktu tersebut merupakan waktu yang optimal.

Pencucian awal menggunakan HF 5% bertujuan untuk memutuskan ikatan Si-O-Al pada kerangka zeolit-NaY. Penggunaan konsentrasi HF yang rendah dilakukan agar proses penghilangan templat selanjutnya lebih mudah dan cepat. Selanjutnya komposit karbon/zeolit dipisahkan antara padatan dan filtratnya, kemudian dicuci dengan aqua DM panas. Filtrat awalnya menghasilkan pH 1,

pencucian dilakukan terus hingga didapatkan pH netral. Kemudian sampel dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air di dalamnya.

Pencucian berikutnya menggunakan HCl 37% dengan metode refluks pada suhu 60°C karena HCl pekat memiliki titik didih rendah yaitu 50,5°C (MSDS Sciencelab.com). Pencucian dengan menggunakan HCl bertujuan untuk menghilangkan aluminium dari kisi zeolit dan akan membentuk garam $AlCl_3$ yang disebut sebagai reaksi dealuminasi (Omegna dkk., 2001) seperti tertera pada Persamaan 4.3. Kemudian dipisahkan antara padatan dan filtratnya. Filtrat awalnya menghasilkan pH 0, pencucian dilakukan terus menerus menggunakan aqua DM hingga didapatkan pH netral. Kemudian sampel dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air di dalamnya.

$$Al_2O_{3(s)} + 6HCl_{(aq)} \rightarrow 2AlCl_{3(aq)} + 3H_2O_{(l)} \quad (4.3)$$

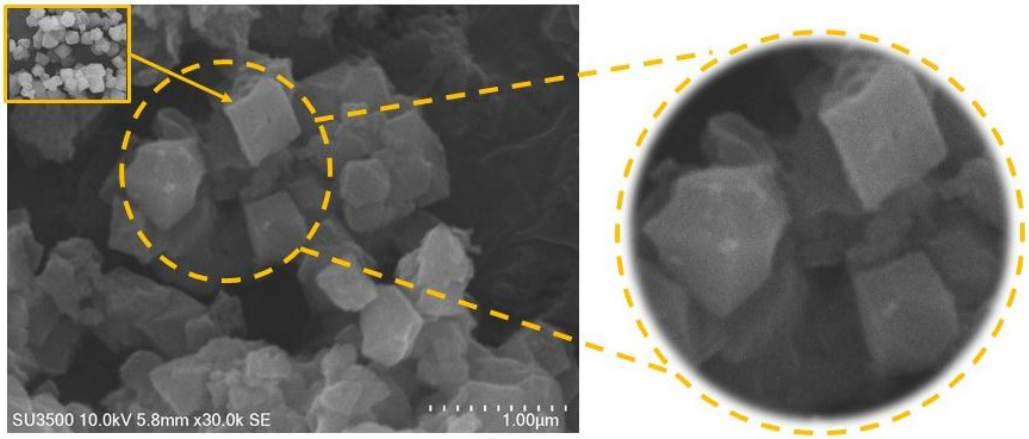
Pencucian terakhir adalah menggunakan HF 48% yang bertujuan untuk menghilangkan silika dari kerangka zeolit-NaY. Penggunaan HF dalam konsentrasi pekat bertujuan untuk melarutkan silika pada zeolit-NaY dalam jumlah besar dan membentuk larutan yang mengandung fluorosilikat (Cotton dkk., 2009), seperti ditunjukkan pada Persamaan 4.4. Filtrat awalnya menghasilkan pH 0, pencucian dilakukan terus dengan menggunakan aqua DM hingga didapatkan pH netral. Kemudian sampel dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air di dalamnya.

$$SiO_{2(s)} + 4HF_{(aq)} \rightarrow SiF_{4(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad (4.4)$$

Setelah proses pencucian selesai, diperoleh karbon bertemplat zeolit-NaY (KTZ). Kemudian dilakukan karakterisasi dengan XRD untuk mengkonfirmasi hilangnya templat zeolit-NaY dan untuk mengetahui keteraturan struktur KTZ yang terbentuk, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5 (c). Difraktogram KTZ pada Gambar 4.5(c) menunjukkan bahwa puncak-puncak khas zeolit-NaY yang terdapat pada komposit zeolit/karbon (Gambar 4.5 (b)) tidak muncul. Hal tersebut menunjukkan bahwa kerangka zeolit-NaY sudah benar-banar hilang dan hanya tersisa karbon yang berbentuk mirip (bertemplat) zeolit-NaY yang ditandai dengan

adanya puncak pada 2θ ~6° (Chen dkk., 2007). Selain itu, pada difraktogram KTZ juga terdapat puncak grafitik di daerah 2θ ~25° bidang (002). Puncak tersebut sangat lemah yang mengindikasikan sedikit pembentukan karbon grafit (Guan dkk., 2009) dan lebih didominasi oleh pembentukan karbon berpori pada sintesis karbon bertemplat zeolit-NaY dengan pencucian HF 5%, HCl 37%, dan HF 48%.

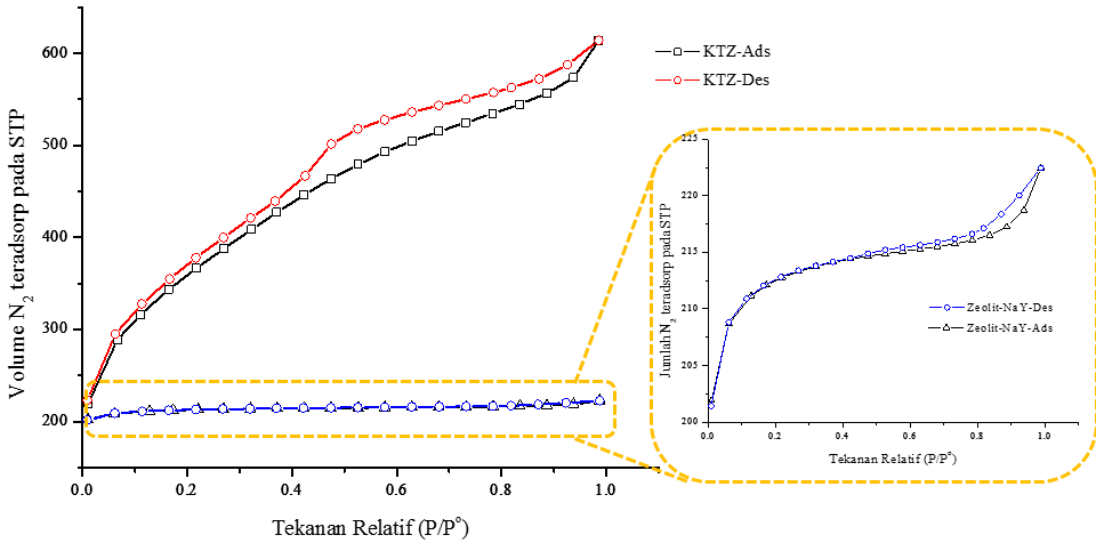
Selain itu, karakterisasi karbon tertemplat zeolit-NaY juga dilakukan menggunakan SEM untuk melihat morfologi karbon tertemplat zeolit-NaY yang selanjutnya dibandingkan dengan mikrograf zeolit-NaY. Mikrograf KTZ pada Gambar 4.6 menunjukkan kristal oktahedral (kotak) seperti pada morfologi zeolit-NaY. Hal tersebut menunjukkan bahwa pencucian dengan asam kuat HF dan HCl pada komposit zeolit/karbon tidak menyebabkan kerusakan struktur karbon, sehingga masih sesuai dengan templat zeolit-NaY. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan peneltian Kyotani dkk. (2003) yang telah menjelaskan selama proses pencucian dengan asam, partikel karbon dijaga dalam bentuk menyerupai partikel templatnya yaitu zeolit.



Gambar 4.6 Mikrograf SEM karbon tertemplat zeolit-NaY

Sifat tekstural karbon tertemplat zeolit-NaY diamati menggunakan isotherm adsorpsi-desorpsi N_2 (BET). Grafik isotherm adsorpsi-desorpsi N_2 pada material zeolit-NaY dan KTZ seperti yang tertera pada Gambar 4.7 menunjukkan gabungan tipe I dan tipe IV. Grafik tipe I menunjukkan karakteristik mikropori yang ditandai dengan adanya adsorpsi sejumlah besar N_2 pada tekanan relatif (P/P^o) yang sangat rendah. Deng dkk. (2010) menyatakan bahwa adanya adsorpsi N_2 pada tekanan

relatif (P/P^o) < 0,3 menandakan pengisian N_2 pada pori-pori berukuran mikro. Zeolit-NaY menyerap sejumlah gas N_2 pada P/P^o rendah. Hal tersebut menunjukkan adanya mikropori pada zeolit-NaY, namun jumlah gas N_2 yang teradsorp cenderung kecil dibandingkan KTZ, yang mengindikasikan zeolit-NaY memiliki luas permukaan lebih kecil dari pada KTZ seperti ditunjukkan pada Tabel 4.1. Langmi dkk. (2003) menjelaskan zeolit termasuk material berpori yang memiliki porositas dalam jumlah tinggi dan distribusi pori yang rapi, namun zeolit memiliki luas permukaan yang kecil.



Gambar 4.7 Isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 pada material zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY

Material KTZ menunjukkan adanya loop histeresis tipe IV dari tekanan 0,5 sampai 0,95. Histeresis tersebut menunjukkan bahwa KTZ juga memiliki sejumlah mesopori. Berdasarkan Tabel 4.1, KTZ memiliki volume total pori yang lebih besar dari zeolit-NaY, namun volume mikropori dari KTZ lebih rendah dibandingkan zeolit-NaY. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat sejumlah besar mesopori yang terbentuk pada KTZ. Sejumlah besar mesopori tersebut dapat diakibatkan karena pengisian karbon dalam pori zeolit-NaY tidak sempurna (Guan dkk, 2009). Adanya sejumlah mesopori dan mikropori serta celah antarpartikel pada karbon mengakibatkan material KTZ memiliki luas permukaan dan volume pori yang lebih besar dibandingkan zeolit-NaY. Selain itu, Gambar 4.7 menunjukkan jumlah gas N_2 yang teradsorp pada KTZ mengalami peningkatan dibandingkan pada zeolit-

NaY. Hal tersebut menunjukkan bahwa modifikasi karbon dengan templat zeolit-NaY dapat menghasilkan material yang memiliki luas permukaan tinggi dan struktur pori yang rapi.

Tabel 4.1 Karakteristik pori zeolit-NaY dan karbon tertemplat zeolit-NaY

Sampel	**Luas Permukaan BET (m^2/g)**	**Diameter Pori (nm)**	**Volume Total Pori (cm^3/g)**	**Volume Mikropori (cm^3/g)**
Zeolit-NaY	656,1289	2,0977	0,3441	0,3128
KTZ-NaY	1254,3831	3,0292	0,9499	0,0947

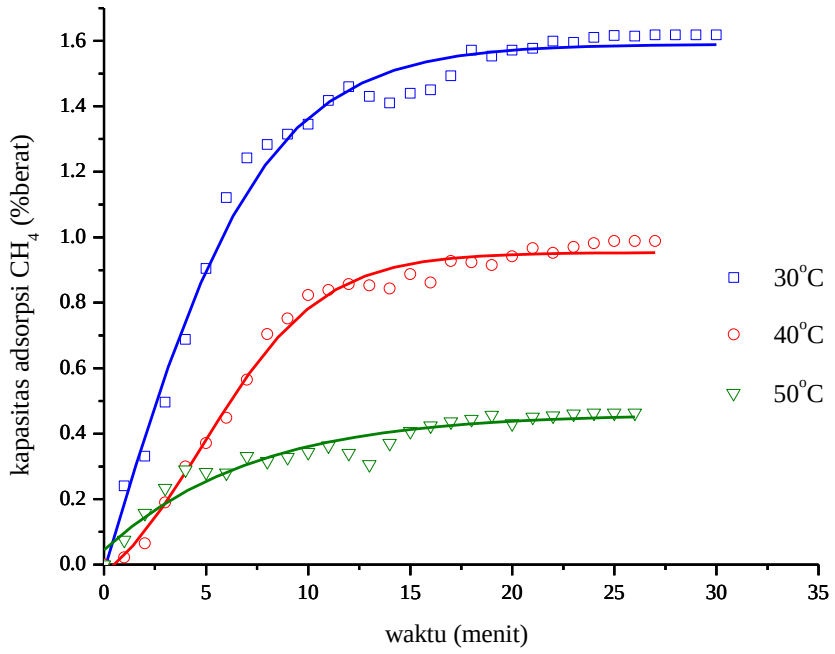
4.3 Pengujian Kapasitas Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Pada penelitian ini, karbon tertemplat zeolit-NaY yang telah disintesis selanjutnya digunakan untuk aplikasi penyimpan gas metana. Proses pengukuran kapasitas penyerapan gas metana diuji menggunakan metode gravimetri pada suhu yang bervariasi.

Sebelum dilakukan pengujian kapasitas adsorpsi gas CH_4, KTZ dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 105°C selama 3 jam untuk menghilangkan kandungan air yang terikat secara fisik di permukaan material (Devianti, 2014). Setelah itu, proses *degassing* dilakukan pada suhu 350°C selama 4 jam untuk menghilangkan gas pengotor maupun uap air pada material adsorben (Zukal dkk., 2011). Setelah proses *degassing*, suhu diturunkan hingga mencapai suhu ruang (30°C), kemudian dimulai proses adsorpsi gas metana dengan laju alir 20 mL/menit yang diatur menggunakan *Mass Flow Control*. Perubahan massa yang terjadi selama proses adsorpsi gas CH_4 dicatat setiap menit, kemudian dihitung selisihnya terhadap massa awal sebelum dialiri gas CH_4. Proses pengujian kapasitas adsorpsi CH_4 diulangi untuk suhu 40°C dan 50°C dengan prosedur yang sama.

Hasil uji kapasitas adsorpsi gas CH_4 dari suhu 30, 40 dan 50°C pada tekanan 1 bar dikonversi terlebih dahulu menjadi persentase berat (% berat), kemudian diplotkan antara kapasitas adsorpsi CH_4 (% berat) terhadap waktu (menit), seperti tertera pada Gambar 4.8. Berdasarkan grafik adsorpsi pada Gambar 4.8, peningkatan berat pada masing-masing suhu terus terjadi hingga menit ke-22. Pada

menit ke-23, berat material yang terukur mulai mencapai konstan karena telah mencapai kondisi jenuh, sehingga material tidak mampu lagi mengadsorp gas CH_4 yang mengalir dalam sistem. Mekanisme masuknya gas CH_4 ke dalam pori adsorben dapat dilihat pada Gambar 2.3. Gas CH_4 awalnya memasuki pori pada permukaan adsorben dan menempati sisi aktif kosong yang terdapat pada permukaan tersebut (Sing, 1985 dan Saragih, 2008). Pada proses ini, pengisian CH_4 pada KTZ berlangsung cepat dan terjadi terus menerus hingga membentuk lapisan monolayer diatas permukaan adsorben (Gambar 2.3 (a)). Selanjutnya proses adsorpsi mulai berjalan lambat karena semua sisi aktif sudah terisi semua oleh adsorbat yang telah masuk lebih dulu (Gambar 2.3 (b)). Apabila kondisi ini diteruskan, maka gas CH_4 akan membentuk lapisan multilayer hingga mencapai tingkat jenuh (Sing , 1985 dan Saragih, 2008). Proses ini dapat dilihat pada Gambar 2.3 (c).



Gambar 4.8 Grafik adsorpsi gas CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-NaY pada tekanan 1 bar.

Berdasarkan Tabel 4.2, material KTZ memiliki kapasitas adsorpsi CH_4 lebih besar dibandingkan zeolit-NaY pada suhu yang sama (30°C). Hal tersebut

disebabkan oleh luas permukaan dan volume total pori pada KTZ lebih besar dari pada zeolit-NaY, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.1. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi material zeolit dan karbon menjadi kabon tertemplat zeolit dapat meningkatkan luas permukaan dan volume pori sehingga dapt meningkatkan kapasitas adsorpsi CH_4.

Tabel 4.2 Hasil adsorpsi gas CH_4 pada variasi suhu dan tekanan 1 bar.

Material Karbon	**Suhu (°C)**	**Tekanan (bar)**	**Kapasitas Adsorpsi**		**Pustaka**
			(% berat)	**(mmol/g)**	
Zeolit-NaY	30	1	0,436	0,2725	Penelitian ini
KTZ-NaY	30	1	1,618	1,0112	
	40		0,988	0,6176	
	50		0,464	0,2903	
MWCNT	30	1	0,3632	0,227	(Lee dkk., 2006)
	40		0,2464	0,154	
	50		0,1024	0,064	

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.8 dan data pada Tabel 4.2, material karbon tertemplat zeolit-NaY memiliki kapasitas adsorpsi gas CH_4 1,618 %berat pada suhu 30°C, kemudian menurun seiring dengan peningkatan suhu, yaitu 0,988 % berat pada suhu 40°C dan 0,464 %berat pada suhu 50°C. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi gas CH_4 lebih disukai pada suhu rendah dibandingkan pada suhu tinggi. Penurunan kapasitas adsorpsi gas CH_4 pada material karbon akibat kenaikan suhu telah dilaporkan pada penelitian sebelumnya, seperti tertera pada Tabel 4.2.

Material KTZ memiliki kapasitas adsorpsi CH_4 yang relatif besar pada suhu ruang (30°C) diduga karena mengikuti proses fisisorpsi. Dugaan yang menandakan bahwa proses adsorpsi CH_4 pada KTZ ini mengikuti fisisorpsi adalah laju adsorpsi yang relatif cepat. Laju adsorpsi yang cepat ini menunjukkan bahwa CH_4 teradsorp pada permukaan KTZ secara acak (tidak selektif) dan tidak membutuhkan energi aktivasi besar. Sifat tidak selektif dan tidak membutuhkan energi aktivasi besar merupakan ciri dari fisisorpsi (Zheng, 2011; Gunawan, 2015).

Bukti lain proses adsorpsi CH_4 pada KTZ ini mengikuti fisisorpsi adalah pada saat proses adsorpsi CH_4 berlangsung, terdapat beberapa kali pengurangan massa CH_4 yang terjadi. Hal ini disebabkan belum terjadi ikatan yang sangat kuat antara adsorben KTZ dan adsorbat CH_4. Pada fisisorpsi, molekul gas tertahan pada permukaan adsorben melalui gaya lemah dari kohesi intermolekular (khalili, 2013). Interaksi antara adsorben dan adsorbat disebabkan oleh momen dipol antara adsorbat yang bersifat polar dan adsorben yang bersifat netral. Perbedaan muatan tersebut menyebabkan munculnya gaya *van der waals* yaitu gaya tarik atau tolak antara molekul CH_4 dengan permukaan adsorben KTZ.

Menurunnya kapasitas adsorpsi CH_4 pada suhu tinggi juga dapat dijelaskan berdasarkan studi termodinamika. Studi termodinamika terhadap adsorpsi CH_4 pada material karbon dengan variasi suhu adsorpsi telah dilakukan pada penelitian Song dkk. (2017). Hasil penelitian tersebut tercantum pada Tabel 2.10 pada bab 2 sub.bab 2.9. Berdasarkan hasil penelitian tersebut, adsorpsi CH_4 pada material karbon memiliki energi bebas Gibbs (ΔG) yang lebih negatif pada suhu ruang (25°C), sehingga adsorpsi CH_4 akan berlangsung spontan pada suhu yang lebih rendah. Selain itu, proses adsorpsi CH_4 pada karbon bersifat eksotermis. Hal ini ditunjukkan dengan nilai entalpi adsorpsi (ΔH) yang bernilai negatif. Sifat alami adsorpsi yang bersifat eksotermis ini menyebabkan berkurangnya jumlah CH_4 yang teradsorp akibat peningkatan suhu (Ruthven, 1984). Perbedaan utama antara fisisorpsi dan kemisorpsi terdapat pada jumlah panas adsorpsinya (Khalili, 2013). Nilai entalpi adsorpsi (ΔH) yang sangat kecil (< 80 kJ/mol) menunjukkan fisisorpsi dan nilai entalpi yang mencapai 80 kJ/mol atau lebih menunjukkan kemisorpsi (Delevar dkk., 2012 dan Song dkk., 2017). Pada penelitian ini, hasil pengujian adsorpsi CH_4 pada material KTZ dengan variasi suhu diasumsikan telah mengikuti hasil studi termodinamika adsorpsi yang telah dilaporkan oleh Song dkk. (2017). Bukti asumsi tersebut dibahas pada sub.bab 4.5 yang khusus membahas aspek termodinamika adsorpsi CH_4 pada material KTZ.

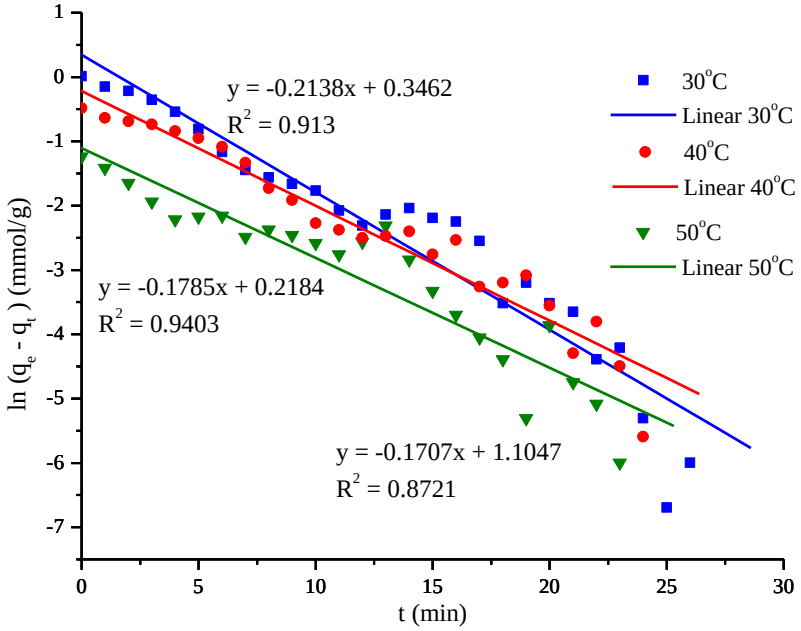
4.4 Model Kinetika Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Data hasil pengamatan adsorpsi CH_4 pada penelitian ini selanjutnya digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi yang sesuai. Beberapa model

kinetika adsorpsi gas yang sering digunakan yaitu orde satu semu, orde dua semu dan difusi intra partikel (Lopes dkk., 2009; Plazinski dkk., 2009; Widiastuti, 2011; Delevar dkk., 2012; Othman dkk., 2017). Pada penelitian model kinetika adsorpsi yang digunakan yaitu orde satu semu, orde dua semu dan difusi intra partikel.

4.4.1 Orde Satu Semu

Reaksi orde satu semu merupakan turunan orde dua dan ditemukan oleh Lagergren pada tahun 1898. Asumsi pada orde satu semu adalah apabila satu reaktan memiliki konsentrasi yang jauh lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi reaktan lain (Chang, 2005). Asumsi tersebut menimbulkan laju reaksi orde dua seolah-olah seperti orde satu. Oleh karena itu, muncul kata semu pada reaksi orde ini karena konsentrasi salah satu reaktan seolah tidak berubah (Chang, 2005). Pada penelitian ini, konsentrasi dari adsorben KTZ dianggap tidak berubah, karena konsentrasinya terlalu besar dibangdingkan konsentrasi adsorbat CH_4.



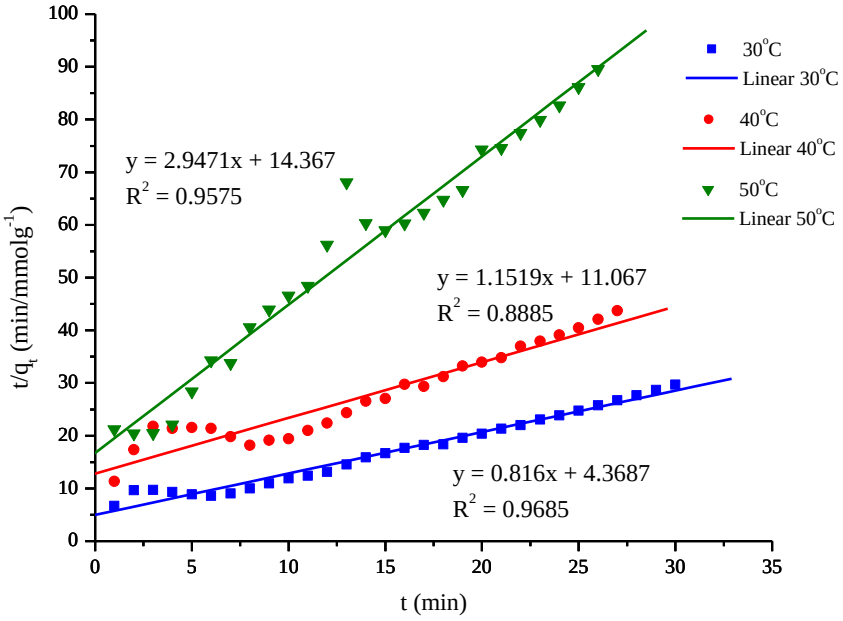
Gambar 4.9 Plot model kinetika orde satu semu pada variasi suhu adsorpsi CH_4

Persamaan orde satu semu dapat dilihat pada Persamaan 2.8. Plot antara ln (q_e–q_t) dengan waktu (t) pada Gambar 4.9 menunjukkan grafik orde satu semu. Dari plot grafik tersebut, diperoleh nilai konstanta laju orde satu semu (k_f) yang dirangkum pada Tabel 4.3. Berdasarkan Tabel 4.3, Nilai konstanta laju k_f lebih

besar pada pada suhu ruang (30°C) dan menurun seiring dengan meningkatnya suhu adsorpsi. Hal tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi CH_4 pada material KTZ pada suhu 30°C lebih disukai dibandingkan suhu yang lebih tinggi.

4.4.2 Orde Dua Semu

Reaksi orde dua semu diturunkan dari Persamaan orde satu semu (Ho, 1999). Model ini didasarkan pada kapasitas adsorpsi kesetimbangan. Asumsi pada orde dua semu adalah kapasitas adsorpsi selalu proporsional dengan banyaknya sisi aktif yang dimiliki oleh adsorben (Ho, 1999).



Gambar 4.10 Plot model kinetika orde dua semu pada variasi suhu adsorpsi CH_4

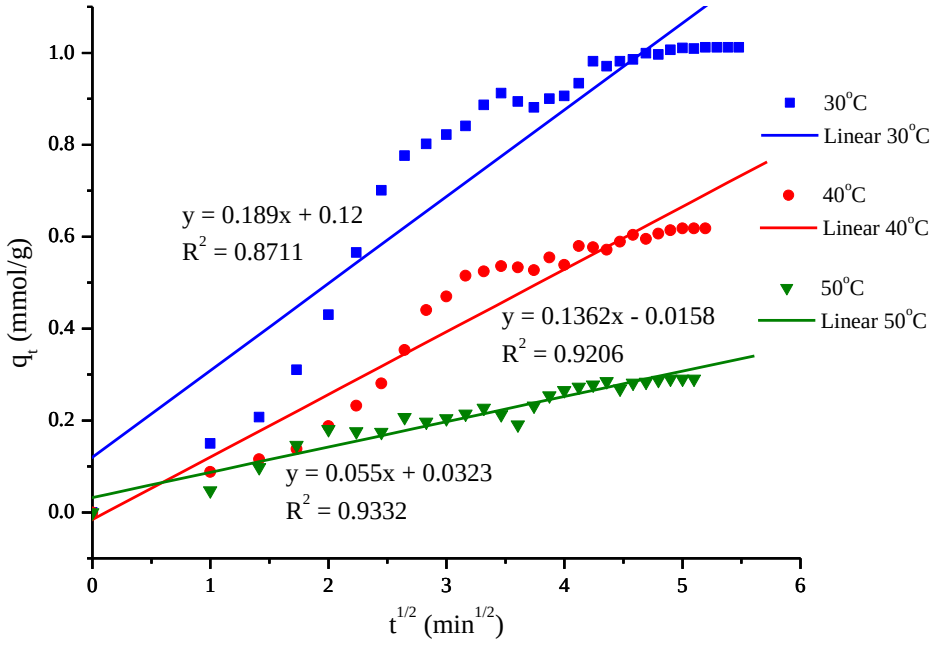
Persamaan orde dua semu dapat dilihat pada Persamaan 2.18. Plot antara t/q_t dengan waktu (t) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.10 merupakan grafik orde dua semu. Dari plot grafik tersebut, diperoleh nilai konstanta laju orde dua semu (k_s) yang dirangkum pada Tabel 4.3. Berdasarkan Tabel 4.3, laju adsorpsi CH_4 lebih besar pada pada suhu ruang (30°C) dibandingkan pada suhu 40°C dan 50°C. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung lebih cepat pada suhu yang lebih rendah. Selain itu, model kinetika orde dua semu juga menunjukkan bahwa kapasitas CH_4 pada saat kesetimbangan hampir sama dengan data eksperimen adsorpsi CH_4 yang didapatkan, yaitu kapasitas adsorpsi CH_4 pada

saat kestimbangan cenderung lebih banyak pada suhu yang lebih rendah, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

4.4.3 Difusi Intra Partikel

Model kinetika difusi intra partikel mengindikasikan proses adsorpsi CH_4 ke dalam pori KTZ berlangsung dalam dua tahap, yaitu tahap difusi makropori dan tahap difusi mikropori. Pada tahap difusi makropori, molekul gas CH_4 teradsorp pada permukaan luar KTZ, sedangkan pada tahap difusi mikropori, molekul gas CH_4 akan terdesorp pada permukaan dalam material KTZ (Widiastuti dkk., 2011 dan Rashidi dkk., 2013).

Persamaan difusi intra partikel dapat dilihat pada Persamaan 2.19. Plot antara q_t (kapasitas CH_4 pada waktu t dalam satuan mmol/g) dan $t^{1/2}$ seperti ditunjukkan pada Gambar 4.10 merupakan grafik difusi intra partikel. Berdasarkan Gambar 4.11, proses awal atau difusi makropori berlangsung cepat yang kemudian melambat pada saat berdifusi ke dalam permukaan adsorben KTZ atau difusi mikropori (Widiastuti dkk., 2011; Khalili dkk., 2013; Rashidi dkk., 2013).



Gambar 4.11 Plot model kinetika difusi intra partikel pada variasi suhu adsorpsi

Berdasarkan nilai koefisien korelasi (R^2) pada Tabel 4.3, adsorpsi CH_4 ke dalam material KTZ pada suhu 30°C dan 50°C mengikuti model kinetika orde dua

semu. Model kinetika orde dua semu yang sesuai dengan laju adsorpsi CH_4 pada suhu 30°C dan 50°C menunjukkan bahwa jumlah kapasitas adsorpsi selalu proporsional dengan banyaknya sisi aktif yang ada pada adsorben (Ho, 1999; Rashidi dkk., 2013; Liu dkk., 2014). Sedangkan adsorpsi pada suhu 40°C mengikuti model kinetika orde satu semu. Model kinetika orde satu semu pada suhu 40°C dapat diasumsikan bahwa gas CH_4 yang teradsorp merupakan reaktan yang konsentrasinya berubah, sedangkan material KTZ merupakan reaktan yang konsentrasinya tidak berubah. Berdasarkan hal tersebut, adsorpsi CH_4 pada KTZ dengan laju reaksi orde dua ini seolah tampak menjadi reaksi orde satu, sehingga mengikuti reaksi orde satu semu (Chang, 2005; Widiastuti dkk., 2011).

Tabel 4.3 Parameter model kinetika adsorpsi gas CH_4 pada material KTZ

Model Kinetika	**Parameter**			
Orde satu semu	k_f		q_e	R^2
30°C	0,2138		1,4137	0,913
40°C	0,1785		0,8038	0,9432
50°C	0,1707		0,3313	0,8721
Orde dua semu	k_s	h	q_e	R^2
30°C	0,1524	0,2288	1,2255	0,9685
40°C	0,1199	0,0904	0,8681	0,8885
50°C	0,6045	0,0696	0,3393	0,9575
Difusi Intra Partikel	k_{id}		C	R^2
30°C	0,1890		0,1200	0,8711
40°C	0,1362		-0,0158	0,9206
50°C	0,0550		0,0323	0,9332

Keterangan:
k_f = konstanta laju orde satu semu ($menit^{-1}$)
q_e = kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan (mmol/g)
h = laju penyerapan awal orde dua semu (mmol/g.menit)
k_s = konstanta laju orde dua semu (g/mmol.menit)
k_{id} = konstanta laju difusi intra partikel ($mmol.g^{-1}.menit^{-0,5}$)
C = intersep yang menyatakan ketebalan batas lapisan

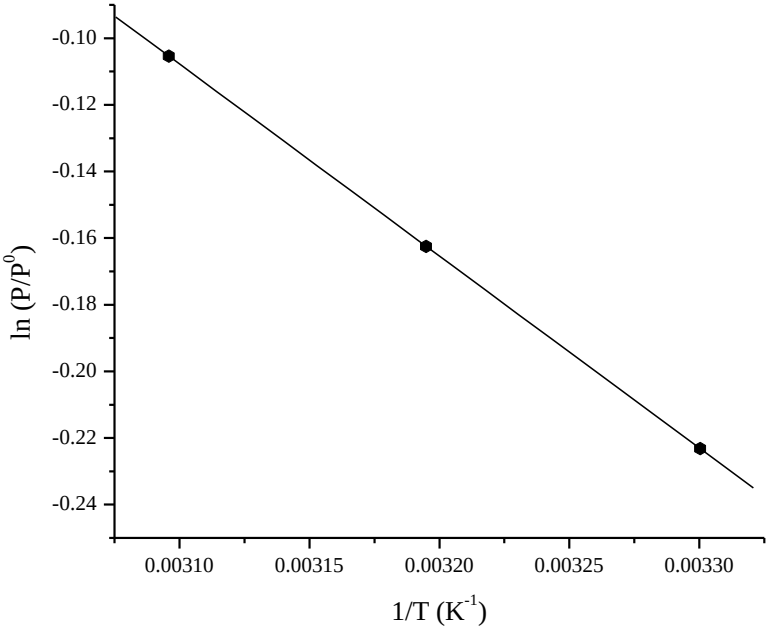
Pada orde satu semu dan orde dua semu, penurunan nilai q_e seiring dengan kenaikan suhu juga didapatkan pada Penelitian Lee dkk. (2006). Pada penelitian Lee dkk. (2006) tentang adsorpsi CH_4 pada material karbon nanotube (*Multi-Walled Carbon Nanotube*) dan pada suhu yang sama yaitu 30, 40 dan 50°C. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa nilai q_e menurun seiring peningkatan suhu adsorpsi, yaitu sebesar 0,227; 0,154 dan 0,064 mmol/g berturut-turut pada suhu 30, 40 dan 50°C. Kapasitas adsorpsi CH_4 dalam penelitian ini lebih besar jika dibandingkan dengan Penelitian Lee dkk. (2006), seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Hal tersebut menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi CH_4 lebih besar pada material KTZ-NaY dibandingkan dengan MWCNT.

Hasil pemodelan kinetika adsorpsi CH_4 dapat digunakan untuk mengetahui jumlah energi minimum atau energi aktivasi (E_a) yang dibutuhkan pada saat adsorpsi. Energi aktivasi dapat dihitung menggunakan persamaan Arrhenius (Rashidi dkk., 2013 dan Liu dkk., 2014). Konstanta laju yang digunakan dalam perhitunga E_a adalah konstanta laju orde dua semu karena memiliki koefisien korelasi paling tinggi, yaitu berkisar 0,8885 – 0,9685. Perhitungan E_a tersebut dilakukan dengan cara memplotkan 1/T pada sumbu x dan ln k_s pada sumbu y (Lampiran G). Slope dari hasil plot tersebut menunjukkan nilai ($-E_a/R$), dimana R merupakan konstanta gas (8,314 J/molK). Nilai E_a pada adsorpsi CH_4 dalam penelitian ini sebesar -31,988 kJ/mol. Nilai E_a tersebut juga membuktikan bahwa proses adsorpsi CH_4 pada material KTZ termasuk fisisorpsi. Dalam fisisorpsi, nilai E_a akan cenderung rendah karena interaksi antara adsorbat dengan adsorben lemah. Nilai Energi aktivasi (E_a) yang lebih kecil dari 40 kJ/mol menunjukkan proses adsorpsi yang terjadi merupakan fisisorpsi (Rashidi dkk., 2013 dan Liu dkk., 2014).

4.5 Studi Termodinamika Adsorpsi CH_4 pada Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Parameter termodinamika adsorpsi CH_4 pada material KTZ ditentukan melalui nilai entalpi (ΔH), entropi (ΔS) dan energi bebas Gibbs (ΔG) (Zhang dkk., 2014 dan Song dkk., 2017). Parameter termodinamika tersebut dapat ditentukan menggunakan persamaan Van't Hoff pada Persamaan 2.21, yaitu dengan memplotkan ln (P/P^o) pada sumbu y dan 1/T pada sumbu x, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.12. Berdasarkan garfik pada Gambar 4.12, dapat ditentukan nilai

entalpi (ΔH) dan entropi (ΔS) dari perhitungan slope dan intersep kurva linear yang diperoleh. Kemudian nilai energi bebas Gibbs (ΔG) diperoleh dari perhitungan menggunakan Persamaan 2.22. (Lampiran H). Adapun hasil perhitungan parameter termodinamikan dari grafik ln (P/P^0) vs 1/T ditunjukkan pada Tabel 4.4.



Gambar 4.12 Grafik plot ln (P/P^o) terhadap 1/T

Tabel 4.4 Parameter termodinamika adsorpsi CH_4 pada material KTZ.

Suhu	**P (bar)**	**P^o (bar)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/K.mol)**	**ΔG (kJ/mol)**
30°C	0,800	1	-4,792	-0,014	-0,562
40°C	0,850	1			-0,422
50°C	0,900	1			-0,283

P = Tekanan saat setimbang
P^o = Tekanan mutlak
ΔH = Perubahan entalpi
ΔS = Perubahan entropi
ΔG = Perubahan energi bebas Gibbs

Panas adsorpsi (entalpi) menunjukkan ukuran kekuatan interaksi antara adsorbat dengan permukaan adsorben (Delevar dkk., 2012; Zhang dkk., 2014). Harga entalpi digunakan untuk membedakan ikatan yang terjadi antara

molekul adsorbat dengan permukaan adsorben. Pada penelitian ini didapatkan nilai entalpi (ΔH) sebesar -4,792 kJ/mol, dimana nilai entalpi adsorpsi bernilai negatif tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi CH_4 pada material KTZ bersifat eksotermis. Selain itu, nilai entalpi yang kecil (<80kJ/mol) menandakan bahwa proses adsorpsi ini mengikuti prinsip fisisorpsi (Song dkk., 2017). Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian Song dkk. (2017), dimana nilai entlapi yang diperoleh dalam adsorpsi CH_4 pada material CMS (*Carbon Molecular Sieve*) juga bernilai negatif, yaitu -6,37 kJ/mol (<80kJ/mol) dan merupakan fisisorpsi. Pada fisisoprsi tidak terjadi ikatan kimia antara adsorbat dengan adsorben, melainkan hanya terjadi interaksi fisika akibat perbedaan dipol-dipol pada permukaan adsorben dengan atom-atom pada adsorbat. Pada dasarnya, panas adsorpsi dipengaruhi oleh tingkat muatan gas pada permukaan adsorben. Apabila permukaan adsorben tertutup oleh sedikit adsorbat, maka akan terjadi interaksi yang kuat antara adsorbat dengan sisi aktif pada permukaan adsorben.

Nilai perubahan entropi adsorpsi (ΔS) yang didapatkan pada penelitian ini sebesar -0,014 kJ/K.mol. Nilai negatif pada entropi tersebut menandakan bahwa molekul CH_4 yang teradsorp ke dalam material KTZ mengalami penurunan ketidakteraturan selama proses adsorpsi CH_4 atau dengan kata lain molekul gas CH_4 memiliki keteraturan yang cukup tinggi dalam material KTZ. Hal tersebut disebabkan karena molekul gas CH_4 teradsorp pada adsorben KTZ, sehingga mengurangi kebebasan pergerakan molekul gas CH_4 dan membuat sistem adsorpsi cenderung teratur (Song dkk., 2017). Song dkk. (2017) telah meneliti adsorpsi CH_4 pada CMS (*carbon molecular sieve*) dan didaptkan nilai entropi (ΔS) sebesar -0,018 kJ/mol. Nilai entropi pada penelitian ini lebih besar dibandingkan dengan nilai entropi yang diperoleh pada penelitian Song dkk. (2017), walaupun perbedaannya tidak terlalu jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi CH_4 pada material CMS lebih teratur dibandingkan pada material KTZ-NaY.

Nilai perubahan energi bebas Gibbs (ΔG) yang didapatkan pada penelitian ini bernilai negatif untuk semua suhu, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.4. Nilai negatif tersebut menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung secara spontan dan proses adsorpsi CH_4 dapat berlangsung dengan mudah (Song dkk., 2017). Berdasarkan Tabel 4.4, harga energi bebas Gibbs (ΔG) terlihat mendekati nilai

positif (kurang spontan) seiring dengan kenaikan suhu. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi CH_4 ke dalam material KTZ semakin sulit terjadi pada suhu yang tinggi. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian Song dkk. (2017) yang telah menunjukkan bahwa adsorpsi CH_4 pada CMS (*Carbon Molecular Sieve*) berlangsung spontan karena memiliki nilai energi bebas Gibbs (ΔG) negatif serta menunjukkan bahwa nilai ΔG mendekati positif seiring dengan kenaikan suhu, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.10.

BAB 5
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Sintesis karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ) berhasil dilakukan menggunakan zeolit-NaY sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon. KTZ disintesis melalui tiga tahapan yaitu impregnasi sukrosa dengan rasio sukrosa : zeolit-NaY sebesar 12,5 : 10, karbonisasi dan penghilangan templat. Karakterisasi KTZ dilakukan menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 (BET). KTZ dengan luas permukaan dan volume total pori berturut-turut 1254,3831 m^2/g dam 0,9499 cm^3/g digunakan sebagai material penyimpan gas metana (CH_4). Pengujian kapasitas adsorpsi gas CH_4 terhadap material KTZ dilakukan menggunakan metode gravimetri pada variasi suhu 30°C, 40°C dan 50°C. Kapasitas adsorpsi gas CH_4 yang diperoleh pada suhu 30°C, 40°C dan 50°C pada tekanan 1 bar berturut-turut sebesar 1,618; 0,988 dan 0,464 %berat.

Proses adsorpsi gas CH_4 dalam material KTZ pada suhu 30°C dan 50°C mengikuti model kinetika orde dua semu dengan derajat penentuan (R^2) berturut-turut 0,9685 dan 0,9575, sedangkan pada suhu 40°C mengikuti model kinetika orde satu semu dengan derajat penentuan (R^2) 0,9432. Energi aktivasi untuk proses adsorpsi gas CH_4 (E_a) sebesar -31,988 kJ/mol. Nilai Ea tersebut relatif rendah dan menandakan jenis adsorpsi gas CH_4 pada KTZ terjadi secara fisika atau fisisorpsi (kemisorpsi = 40 - 50 kJ/mol). Proses adsorpsi gas CH_4 pada material KTZ memiliki nilai entalpi (ΔH) sebesar -4,792 kJ/mol yang menandakan proses adsorpsi berlangsung secara eksotermis. Proses adsorpsi tersebut terjadi secara spontan dengan energi bebas Gibbs (ΔG) bernilai negatif, yaitu -0,562; -0,422 dan -0,283 kJ/mol berturut-turut pada suhu 30°C, 40°C dan 50°C. Nilai entropi sebesar -0,014 kJ/K.mol menandakan bahwa gas CH_4 teradsorpsi ke dalam material KTZ dengan keteraturan yang tinggi.

5.2 Saran

Material karbon tertemplat zeolit-NaY (KTZ) yang telah disintesis pada penelitian ini memiliki keteraturan struktur pori yang cukup baik, namun masih terdapat sebagian karbon grafitik atau karbon yang tidak tertemplat zeolit-NaY. Selain itu, Kapasitas adsorpsi gas CH_4 dalam penelitian ini masih dapat ditingkatkan. Oleh karena itu, perlu dilakukan studi lebih lanjut mengenai:

1. Modifikasi terhadap pori karbon tertemplat zeolit-NaY dengan cara mengurangi mesopori dan meningkatkan mikropori.
2. Pengaruh waktu maupun optimasi lain dalam proses impregnasi prekursor karbon dalam pori zeolit-NaY sehingga dapat mengurangi bahkan menghilangkan karbon grafitik pada karbon tertemplat zeolit.
3. Pengaruh variasi tekanan terhadap kapasitas adsorpsi CH_4 pada suhu ruang.
4. Adsorpsi gas lain pada material karbon tertemplat zeolit-NaY.

DAFTAR PUSTAKA

Abdelrasoul, A., Zhang, H., Cheng, C-H., Doan, H. 2017. "Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites". *Microporous and Mesoporous*, 242, hal. 294-348.". *J. Phys. Chem. B*, 105, hal. 1313-1319.

Abidin, Zainal. 2010. "Analisis Potensi Penggunaan Bahan Bakar Gas Alam". Skripsi Universitas Indonesia.

Aguilar-Armneta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A., Rodriguez-Castellon, E. 2001. Adsorption kinetics of CO_2, O_2, N_2, and CH_4 in cation-exchanged clinoptilolite

Alam, N. and Mokaya, R., 2011. "Characterization and hydrogen storage of Pt-doped carbons templated by Ptex changed zeolite Y", *Journal of Microprous and Mesoporous Materials*. 142. hal. 716-724.

Almasi, M., Zelenak, V., Kuchar, J., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L. 2015. "New members of MOF-76 family containing H (III) and Tm (III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties". *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 496, hal. 114-124.

Alonso, A., Moral-Vico, J., Markeb, A.A., Busquets-Fite, M., Komilis, D., Puntes, V., Sanchez, A., Font, X. 2017. "Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane". *Science of the Total Environment*, 595, hal. 51-62.

Anggarini U. (2013) "Sintesis dan Karakterisasi Karbon Tertemplat Zeolit-Y dengan Aktivasi K_2CO_3 sebagai Material Penyimpan Hidrogen. *Tesis Program Magister Kim.-FMIPA-ITS*.

Anson, A., Lin, C.C.H., Kuznicki, S.M., dan Sawada, J.A. 2009. "Adsorption of carbon dioxide, ethane, and methane on titanosilicate type molecular sieves". *Chemical Engineering Science*, 64, hal. 3683-3687.

Antoniou, M.K., Diamanti, E.K., Enotiadis, A., Policicchio, A., Dimos, K., Ciuchi, F., Maccallini, E., Gournis, D., Agostino, R.G. 2014. "Methane storage in zeolite-like carbon materials". *Microporous and Mesoporous Materials*, 188, hal. 16-22.

Aqel, A., Abou, K. M. M., Ammar, R. A. A. and Warthan, A. 2012. "Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation". *Carbon*, 5, hal. 1-23.

Armandi, M., Bonelli, B., Bottero, I., Arean, Otero, C., Garrone, E., 2007. "Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media", *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, 103, hal. 150 – 157.

Assfour, B., Leoni, S., Yurchenko, S. and Seifert, G., 2011. "Hydrogen storage in zeolite imidazolate frameworks. A multiscale theoretical investigation", *International Journal of Hydrogen Energy* 36, hal. 6005-6013.

Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F. and Hagerman, M. 2010. *Inorganic Chemistry*., W. H. Freeman and Company, New York.

Bansal R. C. dan Goyal M. (2005) *Activated Carbon Adsorption*., Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Bao, Z., Yu, L., Ren, Q., Lu, X., dan Deng, S. 2011. "Adsorption of CO_2 dan CH_4 on a Magnesium-based Metal Organic Framework". *Colloid and Interface Science*, hal.11-14.

Barata-Rodrigues, P., Mays, T. dan Moggridge, G. 2003. "Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates". *Carbon* 41, 2231–2246.

Barrer, R.M. 1982. "Hydrothermal chemistry of zeolitea", *Academic Press Inc.*, London.

Bastian, Indra. 2014. "Optimalisasi Nilai Gas Alam Indonesia". Seminar Universitas Gadjah Mada Yogjakarta.

Bastos-Neto, M. 2005. “A Theoretical and Experimental Study of Charge and Discharge Cycles in a Storage Vessel for Adsorbed Natural Gas. Adsorption”, 11, hal. 147-157.

Beer, J. 2013. “Potential for Industrial Energy-Efficiency Improvement in Long Term”. Springer: Kluwer Academic Publisher.

Bourrelly, S., Liewellyn, P.L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Ferey, G. 2005. "Different Adsorption Behaviors of MEthane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47". *J. Am. Chem. Soc*, 127, hal. 13519-13521.

Breck,W.D., (1974), “Zeolit Molecular Sieves”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 636.

Byamba-Ochir, N., Shim, W>G., Balathanigaimani, M.S., Moon, H. 2017. "High density mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption". *Applied Energy*, 190, hal. 257-265.

Byrappa K. and Yoshimura M. 2013. "Hydrothermal Technology—Principles and Applications". In *Handbook of Hydrothermal Technology (Second Edition)* (eds. K. Byrappa and M. Yoshimura). William Andrew Publishing, Oxford. hal. 1–49

Cahyadi, Andy. 2013. “Pengaruh Luas Permukaan dan Lebar Pori Karbon Aktif pada Sistem Adsorbed Natural Gas (ANG)”. Tesis Universitas Gajah Mada.

Casco, M.E., Martinez-Escandell, M., Gadea-Ramos, E., Kaneko, K., Silvestere-Albero, J., Rodriguez-Reinosos, F. 2015. "High-pressure methane storage in porous materials: are carbon materials in pole position". *Chem. Mater*, 27, hal. 959-964.

Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E. 2004. "Adsorption Equilibrium of MEthane, Carbon dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures". *J. Chem. Eng. Data*, 49, hal. 1095-1101.

Chandra, Vivek. 2006. “*Fundamentals of Natural Gas*”. United States: PenWall.

Chang, Raymond. 2005. Physical Chemistry for the Biosciences. Sausalito, California: University Science Books.

Chen, L., Singh, R.K. dan Webley, P., 2007. "Synthesis, characterization and hydrogen storage properties of microporous carbons templated by cation exchanged forms of zeolite Y with propylene and butylene as carbon precursors". *Microporous Mesoporous Mater*. 102, hal. 159–170.

Cheng, H. M., Yang, Q. H. and Liu, C. 2001. "Hydrogen storage in carbon nanotubes", *Journal of Carbon*, 39, hal. 1447-1454.

Chester, A. W. dan Derouane, E. G., 2009, "Zeolite Characterization dan Catalysis", Springer, New York.

Chung K.-H. 2010. "High-pressure hydrogen storage on microporous zeolites with varyingpore properties". *Energy* 35, hal. 2235–2241.

Cordero, T., Thrower, P.A. and Radovic, L.R., 1992, "On the oxidation resistance of carbon-carbon composites obtained by chemical vapour infiltration of different carbon cloths", *Journal of Carbon*, 30, hal. 365 –374.

Crancknell, R.F., Gordon, P., dan Gubbins, K.E. 1993. "Influence of Pore Geometry on the Design of Microporous Materials for Methane Storage". *J. Phys.Chem*, 97, hal. 494-499.

Cundy C. S. and Cox P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater*. 82, 1–78.

Delavar M., Ghoreyshi Ali A., Jahanshahi M., Khalili S. and Nabian N. 2012. "Equilibria and kinetics of natural gas adsorption on multi-walled carbon nanotube material", *RSC Advances*, 2, hal. 4490-4497.

Deng H., Yi H., Tang X., Yu Q., Ning P. dan Yang L., 2012, "Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X dan 5A zeolite", *Chemical Engineering Journal*, 188, hal. 77–85.

Devianti V. A. 2014. Sintesis Zeolit-X Berpendukung Material Serat dengan Variasi Suhu Dan Waktu Hidrotermal Untuk Adsorpsi Gas Karbon Dioksida. Thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Djeridi, W., Mansour, N.B., Ouederni, A., Liewellyn, P.L., Mir, L.El. 2017. "Study of methane and carbon dioxide adsorption capacity by synthetic nanoporous carbon based on pyrogallol-formaldehyde". *International Journal of Hydrogen*, 42, hal. 8905-8913.

EIA. 2017. Annual Energy Outlook 2017. [Online] Tersedia di: http://www.eia.gov [Diakses pada 7 September 2017].

Elliott, D. dan Topaloglu, T. 1986. "Development of New Adsorbent Material for The Storage of Natural Gas On-Board Vehicles". Conference Paper, Institute of Gas Technology, Vancouver.

Falahati H. and Barz D. P. J. 2013. "Evaluation of hydrogen sorption models for AB_5-type metal alloys by employing a gravimetric technique". *Int. J. Hydrog. Energy* 38, hal. 8838–8851.

Febijanto, Irhan. 2010. "Potensi Penangkapan Gas Metana dan Pemanfaatannya sebagai Bahan Bakar Pembangkit Listrik di PTPN VI Jambi". *Jurnal Ilmu Teknologi Energi*, 10, hal. 30-47.

Figueroa J. D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H. and Srivastava R. D. 2008. "Advances in CO_2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program". *Int. J. Greenh. Gas Control* 2, hal. 9–20.

Furukawa H. and Yaghi O. M. 2009. "Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications". *J. Am. Chem. Soc.* 131, hal. 8875–8883.

Ginzburg, Y. 2006. "ANG Storage as a Technological Solution for the"Chicken-and-Egg" Problem of NGV Refueling Infrastructure Development". 23rd World Gas Conference, Amsterdam.

Glover, T.G., Dunne, K.I., Davis, R.J., dan LeVan, M.D. 2008. “Carbon-silica composite adsorbent: Characterization and Adsorption of Light Gases”. *Microporous and Mesoporous*, 111, hal. 1-11.

Grande, C.A., Blom, R., Moller, A., dan Mollmer, J. 2013. “High-pressure separation of CH_4/CO_2 using Activated Carbon”. *Chemical Engineering Science*, 89, hal. 10-20.

Guan, C., Su, F., Zhao, X.S., Wang, K. 2008. "Methane storage in a template-synthesized carbon". *Separation and Purification Technology*, 64, hal. 124-126.

Guan, C., Wang, K., Yang, C. dan Zhao, X.S., 2009. "Characterization of a zeolite-templated carbon for H_2 storage application". *Microporous Mesoporous Mater*. 118, hal. 503–507.

Guan, C., Loo, L.S., Wang, K., Yang, C. 2011. "Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method". *Enerfgy Conversion and Management*, 52, hal. 1258-1262.

Gunawan, T. 2015. “Adsorpsi-Desorpsi CO_2 Pada Material Karbon Tertemplat Zeolit-Y Dengan Variasi Suhu”, *Skripsi Program Sarjana Kim.-FMIPA-ITS*.

Hartanto, A., Susanti, V., Subekti, R.A., Saputra, H.M., Rijanto, E., dan Hapid, A. 2011. “Program Konversi dari BBM ke BBG untuk Kendaraan”. Pusat Penelitian Tenaga Listrik dan Mekatronik, Bandung.

Ho Y.S., McKay G. 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochemistry*. 34, 451-465

Jankowska H., Swiatkowski A. dan Choma J., 1991. "*Active Carbon*", Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Poldania.

Kamaruddin, K.S.N., Chieng, Y.Y., Hamdan, H., dan Mat, H. 2008. “Methane Adsorption Characteristics of Copper Oxide Modified NaY Zeolite Adsorbents”. *ASM. Sci. J.*, 4, hal. 29.

Kayadoe, V., 2013. “Sintesis dan Karakterisasi Karbon Ter-template Zeolit NaY dengan Prekursor Sukrosa Sebagai Material Penyimpan Hidrogen”. *Tesis Program Magister Kim.-FMIPA-ITS*.

Kelkar, Mohan. 2008. “*Natural Gas Production Engineering*”. United States: PennWell Corporation.

Kelut P., Kulkarni K., Kulkarni A.D. 2014. "CO_2 Adsorption by Various Catalysts". *Chemical and Process Engineering Research,* 18.

Khalili S., Ghoreyshi A.A., Jahanshahi M. 2013. Carbon Dioxide Caprtured by Multiwalled Carbon Nanotube and Activated Charcoal: A Comparative Study. *Scientific Paper*. **19**. 153-164

Kim S.N., Son W.J., Choi J.S., Ahn W.S., 2008. "CO_2 adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated syntesis", Microporous and Mesoporous materials, 115, hal. 497-503.

Klepel, O., Garsuch, A., Bohme, K. 2007. “Investigation of H_2 storage in a templated carbon derived from zeolite Y and PFA”, *Journal of Materials Letters*, 61, hal. 2037 - 2039.

Konwar, R.J. dan De, M. 2015. "Development of templated carbon by carbonisation of sucrose–zeolite composite for hydrogen storage". *John Wiley Sons Ltd* 39, hal. 223–233.

Kumar, A. 2011. “*Adsorption Of Methane On Activated Carbon By Volumetric Method*”. Rourkela: Department Of Chemical Engineering National Institute Of Technology.

Kyotani, Takashi. 2000. “Control of pore structure in carbon”, *Journal of Carbon*, 38, hal. 269 – 286.

Kyotani, Tkashi, Ma, Zhixin, Tomita Akira, 2003. “Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites”, *Journal of Carbon*, 41, hal. 1451-1459.

Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M. M., Johnson S. R., Book D., Speight J. D., Edwards P. P., Gameson I., Danerson P. A. dan Harris I. R., 2003.

"Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y dan RHO", *Journal of Alloys dan Compounds*, 356–357, hal. 710–715.

Lee, J-W., Kang, H-C., Shim, W-G., Kim, C., Moon, Hee. 2006. "Methane Adsorption on Multi-Walled Carbon Nanotube at (303.15, 313.15, and 323.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 51, hal. 963-967.

Li, S., Falconer, J.L., Noble, R.D. 2006. "Improved SAPO-34 Membranes for CO_2/CH_4 separations". *Adv. Mater*, 18, hal. 2601-2603.

Li J.-R., Ma Y., McCarthy M. C., Sculley J., Yu J., Jeong H.-K., Balbuena P. B. and Zhou H.-C. 2011. "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks". *Coord. Chem. Rev.* 255, hal. 1791–1823.

Li, Y., Yi, H., Tang, X., Li, F., dan Yuan, Q. 2013. "Adsorption Separation of CO_2/CH_4 Gas Mixture on the Commercial Zeolites at Atmospheric Pressure". Chemical Engineering Journal, 229, hal. 50-56.

Li, Y., Li, D., Rao, Y., Zhao, X., Wu, M. 2016. "Superior CO_2, CH_4, and H_2 uptakes over ultrahigh-surface-area carbon spheres prepared from sustainable biomass-derived char by CO_2 activation". *Carbon*, 105, hal. 454-462.

Liu, B., Shioyama, H., Jiang, H., Zhang, X., Xu, Q. 2010. "Metal-organic framework (MOF) as a template for synthesis of nanoporous carbon as electrode materials for supercapacitor". *Carbon*, 48 hal. 456-463.

Liu C., Chen Y., Wu C.-Z., Xu S.-T. and Cheng H.-M., 2010. "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Revisited". *Carbon* 48, hal. 452–455.

Liu, B., Wang, W., Wang, N., Au, C.T (Peter). 2014. "Preparation of activated carbon with high surface area for high-capacity methane storage". *Journa; of Energy Chemistry*, 23, hal. 662-668.

Liu, X-W., Hu, J-L., Sun, T-J., Guo, Y., Bennett, T.D., Ren, X-Y., Wang, S-D. 2016. "Template-based synthesis of formate metal-organic framework/activated carbon fibre composite for high-performance methane adsorptive separation". *Chemistry - an Asian Journal*.

Lopes, F., Grande, C., Ana, M. 2009. Separation science and technology N_2 and H_2O in activated carbon and zeolite for hydrogen production". *Separation Science and Technology*, 44, hal. 1045-1073.

Makal, T.A., Li, J-R., Lu, W., Zhou, H-C. 2012. "Methane storgae in advanced porous materials". *Chem. Soc. Rev*, 41, hal. 7761-7779.

Malvern Instrument. 2009. Sub-Nanometre Particle Size Measurement Using Dynamic Light Scattering. *Malvern Instruments Press*.

Manurung T. W., Sunardi, Irawa U., 2011. Kajian Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Karakter Zeolit Sintetik dari Kaolin Lokal Kalimantan Selatan. *Sainsdan Terapan Kimia.* 5. hal 76-83.

Masika, E. dan Mokaya, R., 2013. "Preparation of ultrahigh surface area porous carbons templated using zeolite 13X for enhanced hydrogen storage". *Prog. Nat. Sci. Mater. Int*. 23, hal. 308–316.

Menon, V.C. dan Komarneni, S. 1998. "Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A review". *J.Porous Mater*, 5, hal. 43–58.

Mota, J.B.P. 1999. "Impact of Gas Composition on Natural Gas Storage by Adsorption". *AIChE Journal*, 55, hal. 90-98.

Mukhopadhyay P. dan Gupta R. K. 2013. "Graphite, Graphene, and Their Polimer Nanocomposites", CRC Press, Boca Raton.

Najibi, H., Chapoy, A., dan Tohidi, B. 2008. "Methane/Natural Gas Storage and Delivered Capacity for Activated Carbons in Dry and Wet Conditions". *Fuel*, 87, hal 5-13.

Nelson, C.R., 1993. "*Physical Sciences NGV Gas Storage Research*". Gas Research Institute: Chicago Ltd.

Nik, O.G., Chen, X.Y., dan Kaliaguine, S. 2012. "Functionalized Metal Organic Framework-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation". *Membrane Science*, 413-414, hal. 48-61.

Nishihara H., Yang Q.-H., Hou P.-X., Unno M., Yamauchi S., Saito, R., Paredes J. I., Martínez-Alonso A., Tascón J.M. D., Sato Y., Terauchi M. and Kyotani T. 2009. "A possible buckybowl-like structure of zeolite templated carbon". *Carbon* 47, hal. 1220–1230.

NOAA, 2017. "National Oceanic and Atmosphere Administration". [Online] Tersedia di: http://www.noaanews.noaa.gov/ [Diakses 7 September 2017].

Ojha, K., Pradhan, N.C., Amarnath, S. 2004. "Zeolite from Fly Ash: synthesis and characterization", *Journal of Bull Mater*, 27, hal. 555 – 564.

Omegna, Anna, Haouas, Mohamed, Kogelbauer, Andreas, Prins, Roel, 2001, "Realumination of dealuminated HZSM – 5 zeolites by acid treatment: a reexamination", *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, 46, hal 177 – 184.

Othman, F.E.C., Yusof, N., Hasbullah, H., Jaafar, J., Ismail, A. F., Abdullah, N., Nordin, N.A.H.Md., Aziz, F., Salleh, W.N.W. 2017. "Polyacrylonitrile/magnesium oxide-based activated carbon nanofibers with well-developed microporous structure and their adsorption performance for methane". *Journsl of Industrial and Engineering Chemistry*, 51, hal. 281-287.

Pandu, M.R., Priharnanto, W., dan Wibawa, G. 2014. "Regasification of LNG (Liquefied Natural Gas)". Jurnal Teknik POMITS Volume 3, 2, hal. 2301-9271.

Peng, Y., Krungleviciute, V., Eryazici, I., Hupp, J.T., Farha, O.K., Yildirim, T. 2013. "Methane storage in Metal-Organic Frameworks: Current records, surprise findings, and challenges". *J. Am. Chem. Soc*, 135, hal. 11887-11894.

Permentier, J., Valtchev, V., Gaslain, F., Tosheva, L., Ducrot-Boisgontier, C., Moller, J., Patarin, J., Vix-Guterl, C. 2009. "Effect of the zeolite crystal size on the structure and properties of carbon replicas made by a nanocasting process", *Journal of Carbon*, 47, hal. 1066 – 1073.

Phuong, V.T., Chokbunpiam, T., Fritzsche, S., Remsungnen, T., Rungrotmongkol, T., Chmelik, C., Caro, J., Hannongbua, S. 2016. "Methane in zeolitic imidazolate framwork ZIF-90: Adsorption and diffusion by molecular dynamics and Gibbs ensemble Monte Carlo". *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, hal. 69-77.

Pierson, H. O., 1993. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications., Noyes Publications, New Jersey.

Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A. 2009. "Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review". *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, hal. 2-13.

Pratama, I., Martin, A., dan Nasruddin. 2014. "Adsorption Isothermal Methane Gas with Mass Flow Rate of 10 SLPM and 20 SLPM for Adsorbed Natural Gas Storage". Skripsi Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Riau.

Putri, P.A., Hajar, S.S., Wibawa, G., dan Winarsih. 2013. "Plant Design of Cluster LNG (Liquified Natural Gas) in Bukit Tua Well, Gresik". Jurnal Teknik POMITS Volume 2, 1, hal. 2337-3539.

Quinn D.F., MacDonald J.A., dan Sosin K. 1994. "Microporous Carbons as Adsorbents for Methane Storage". *American Chemical Society*, 39, hal. 451-455.

Rakhmatullah, D., Wiradini, G., Ariyanto, N. 2007. "Pembuatan Adsorben dari Zeolit Alam dengan Karakteristik Adsorption Properties untuk Kemurnian Bioetanol". Skripsi Institut Teknologi Bandung.

Ramm, Louise E., Michael B. Whitlow, and Manfred M. Mayer. 1982. "Trans membrane channel formation by complement: functional analysis of the number of C5b6, C7, C8, and C9 molecules required for a single channel". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 15. hal. 4751-4755.

Rashidi, N.A., Yusup, S., Hameed, B.H. 2013. "Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon". *Energy*, 61, hal. 440-446.

Remick, R.J. dan Tiller, A.J. 1985. “Advanced Methods for Low Pressure Storage of CNG”. *Conference on Non-Petroleum Vehicular Fuels,* Arlington VA.

Robson H. and Lillerud K.P. 2001 “Verified Syntheses of zeolitic materials”. Second ed., Elsevier.

Rojey, A., Jaffret, C., Durand, B., Jullian, S., dan Valais, M. 1997. “*Natural Gases*”. Paris: Institut Francais du Petrole Publications.

Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., Radovic, L.R. dan Rodriguez, J.J. 1998. "Structural and Textural Properties of Pyrolytic Carbon Formed within a Microporous Zeolite Template". *Am. Chem. Soc*. 10.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Liewellyn, P., dan Maurin, G. 2013. “*Adsorption by Powders and Porous Solids (Principle, Methodology, and Application) 2nd edition*”. Great Britain: MPG Books Ltd.

Sadasivam, Y., Bala, R., dan Reddy, K. 2015. “Adsorption and Transport of Methane in Biochars Derived from Waste Wood”. *Waste Management*, 43, hal. 218-229.

Saha, D. dan Deng, S. 2010. "Adsorption equilibrium and kinetics of CO_2, CH_4, N_2O, and NH_3 on ordered mesoporous carbon'. *J. Colloid Interface Sci*. 345, hal. 402–409.

Sang, S., Liu, Z., Tian, P., Qu, L. and Zhang, Y., 2006, “Synthesis of Small Crystals Zeolite NaY”, Materials Letters, 60, hal 1131-1133.

Saragih S.A. 2008. "Pembuatan dan Karakterisasi Karbon aktif dari Batubara Riau sebagai Adsorben". Thesis, UI.

Sevilla, M., Alam, N. dan Mokaya, R., 2010. "Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Zeolite-Templated Carbons by Chemical Activation". *Am. Chem. Soc*. 114, hal. 11314–11319.

Shen, J., Sulkowski, J., Beckner, M., Dailly, A. 2015. "Effect of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on methane adsorption for natural gas vehicular application". *Microporous and Mesoporous*, 212, hal. 80-90.

Shi, J., Li, W., Li, D. 2015. "Rapidly reversible adsorption of methane with a high storage capacity on the zeolite templated carbons with glucose as carbon precursors". *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 485, hal. 11-17.

Sing, K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. 1985. "Reporting Physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Appl. Chem*: 57, hal. 603-619.

Smill, Vaclav. 2015. "*Natural Gas: Fuel for 21st Centuries*". United Kingdom: John Wiley and Sons Ltd.

Smith, J.R. 2013. "*Theory of Chemisorption*". New York: Springer.

Song, X., Wang, L., Ma, X., Zeng, Y., 2017. "Adsorption equilibrium and Thermodynamics of CO_2 and CH_4 on carbon molecular sieves". *Applied Surface Science*, 396, hal. 870-878.

Srenscek-Nazzal, J., Kaminska, W., Michalkiewicz, B., Koren, Z.C. 2013. "Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses". *Industrial Crops and Products*, 47, hal. 153-159.

Stadie, N., Murialdo, M., Ahn, C.C., Fultz, B. 2013. "Anomalous isoteric enthalpy of adsorption of methane on zeolite-templated carbon". *J. Am. Chem. Soc*, 135, hal. 990-993.

Su, F., Zhao, X.S., Lv, L. dan Zhou, Z., 2004. "Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium-form zeolite Y". *Carbon* 42, hal. 2821–2831.

Su, F., Zeng, J., Yu, Y., Lv, L., Lee, J.Y. dan Zhao, X.S. 2005. "Template synthesis of microporous carbon for direct methanol fuel cell application". *Carbon* 43, hal. 2366–2373.

Suci, F. 2016. “Adsorpsi-Desorpsi H_2 pada Karbon Tertemplat Zeolit-Y dengan Aktivasi K_2CO_3 sebagai Material Penyimpan Hidrogen. *Tesis Program Magister Kim.-FMIPA-ITS.*

Sun, Y., Liu, C., Su, W., Zhou, Y., dan Zhou, L. 2009. “Principles of Methane Adsorption and Natural Gas Storage”. *Adsorption*, 15, hal. 133–137.

Talu, O. 1992. “An Overview of Adsorptive Storage of Natural Gas”. *Proceeding of International Conference on Fundamental of Adsorption*, hal. 655-662.

Talu, O., Zhang, S-Y., Hayhurst, D.T. 1993. "Effect of Cations on Methane Adsorption by NaY, MgY, CaY, SrY, and BaY Zeolites". *J. Phys. Chem*, 97, hal. 12894-12898.

Tibbetts, C. G., Meisner, G. P. and Olk, C. H. 2001. “Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filament, and vapour-grown fibers”, *Carbon*, 39, hal. 2291-2301.

Wang, S., Ling, A.K., Tian, H.Y., Rufford, T., Zhu., Z.H., dan Buckley, C.E., 2011. “KOH catalysed preparation of activated carbon aerogels for dye adsorption”. *Journal of Colloid and Interface Science*. 357, hal. 157 – 162.

Wang, W., dan Yuan, D. 2014. "Mesoporous carbon originated from non-permanent porous MOFs for gas storage and CO2/CH4 separation. *Scientific Report*. 4:5711, hal. 1-7.

Wardani A.R.K. 2016. “Pengaruh Suhu dan Waktu Hidrotermal pada Sintesis Zeolit X berpendukung serat *Glasswool* untuk Adsorpsi-Desopsi CO_2”. *Tesis Program Magister Kim.-FMIPA-ITS*.

Weitkamp, J., 2000. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics*, 131, hal. 175-188

Widiastuti, N., Wu, H., Ang H. M. Zhang, D. 2011. "Removal of ammonium from greywater using natural zeolite". *Desalination*, 277, hal. 15-23.

Wijiyanti, R., 2015, “Adsorpsi-Desorpsi Gas H_2 pada Karbon Tertemplat Zeolit-Y”, *Skripsi Program Sarjana Kim.-FMIPA-ITS.*

Xia Y., Mokaya R., Grant D. M. and Walker G. S. 2011. "A simplifiedsynthesis of N-doped zeolite-templated carbons,the control of the level of zeolite-like ordering and its effecton hydrogen storage properties. *Carbon,* 49, hal. 844–853.

Xu G., Li L., Yang Y., Tian L., Liu T. dan Zhang K., 2012, "A novel CO_2 cryogenic liquefaction dan separation system", *Energy,* 42, hal. 522–529

Yan, C., Wang, C., Yao, J., Zhang, L., Liu, X. 2009. "Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid and alkaline-treated zeolite X as template", *Journal Colloids and Surface A*, 333, hal. 115 – 118.

Yang, Z., Xia, Y., Sun, X. dan Mokaya, R. 2006. "Preparation and Hydrogen Storage Properties of Zeolite-Templated Carbon Materials Nanocast via Chemical Vapor Deposition: Effect of the Zeolite Template and Nitrogen Doping". *J. Phys. Chem. B* 110, hal. 18424–18431.

Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E. and Wright I. 2008. "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review". *J. Environ. Sci.* 20, hal. 14–27.

Yi, H., Li, F., Ning, P., Tang, X., Peng, J., Li, P., dan Deng, H. 2013. "Adsorption Separation of CO_2, CH_4, and N_2 on Microwave Activated Carbon". *Chemical Engineering Journal*, 215-216, hal. 635-642.

Youn, H.-K., Kim, J., Chandrasekar, G., Jin, H. dan Ahn, W.-S. 2011. "High pressure carbon dioxide adsorption on nanoporous carbons prepared by Zeolite Y templating". *Mater. Lett.* 65, hal. 1772–1774.

Yu, Jong-Sung, Yoon, Suk Bon, Chai, Geun Seok, 2001, "Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars", *Letters to the editor Carbon*, 39, hal 1421 – 1446.

Zamzami, Moya. 2009. "Pemanfaatan Gas sebagai Bahan Bakar Alternatif pada Kendaraan Bermotor". Skripsi Jurusan Teknik Mesin Institut Teknologi Bandung.

Zhang, J., Burke, N., Zhang, S., Liu, K., Pervukhina, M. 2014. "Thermodynamic analysisis of molecular simulations of CO_2mand CH_4 adsorption in FAU zeolites". *Chem. Eng. Sci*, 113, hal. 54-61.

Zheng, Q.R., Zhu, Z.W., Wang, X.H. 2015. "Experimental studies of storage by adsorption of domestically used natural gas on activated carbon". *Applied Thermal Engineering*, 77, hal. 134-141.

Zhou, H., Zhu, S., Honma, I., Seki, K. 2004. "Methane gas storage in self-ordered mesoporous carbon (CMK-3)". *Chemical Physic Letters*, 396, hal. 252-255.

Zhu, Z.W., Zheng, Q.R. 2016. "Methane adsorption on graphene sheets, activated carbon and carbon black". *Applied Thermal Engineering*, 108, hal. 605-613.

Zukal A., Arean C. O., Delgado M. R., Nachtigall P., Pulido A., Mayerová J. and Čejka J. (2011) "Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO_2 adsorption on Na-A zeolite". *Microporous Mesoporous Mater.* 146, hal. 97–105.

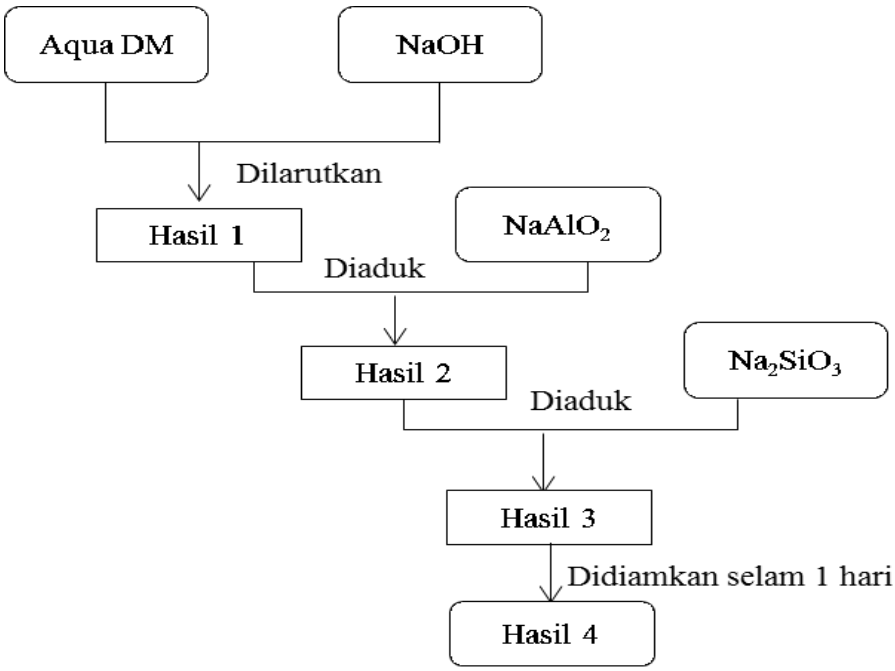
Zulfa, Aditya. 2011. “Uji adsorpsi Gas Karbon Monoksida (CO) menggunakan zeolit alam Malang dan Lampung”. Skripsi Universitas Indonesia.

LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

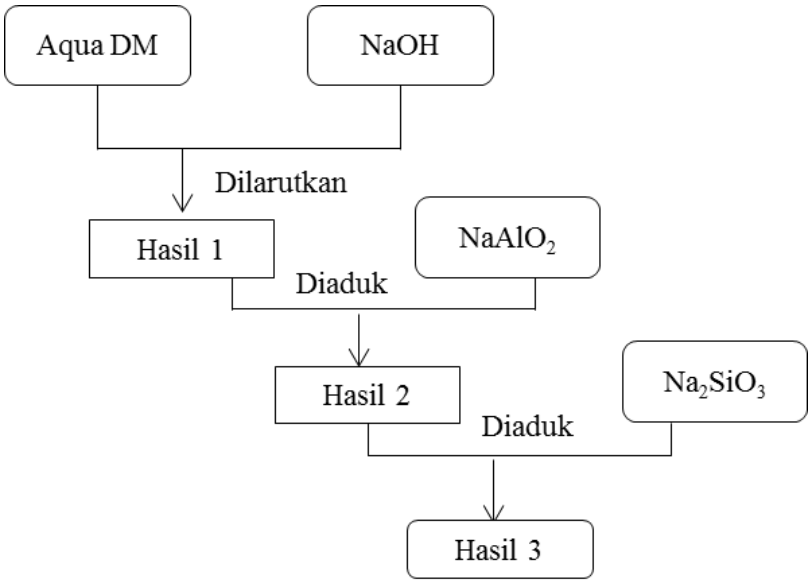
1. Sintesis Zeolit-NaY

a) Pembentukan *Seed Gel*



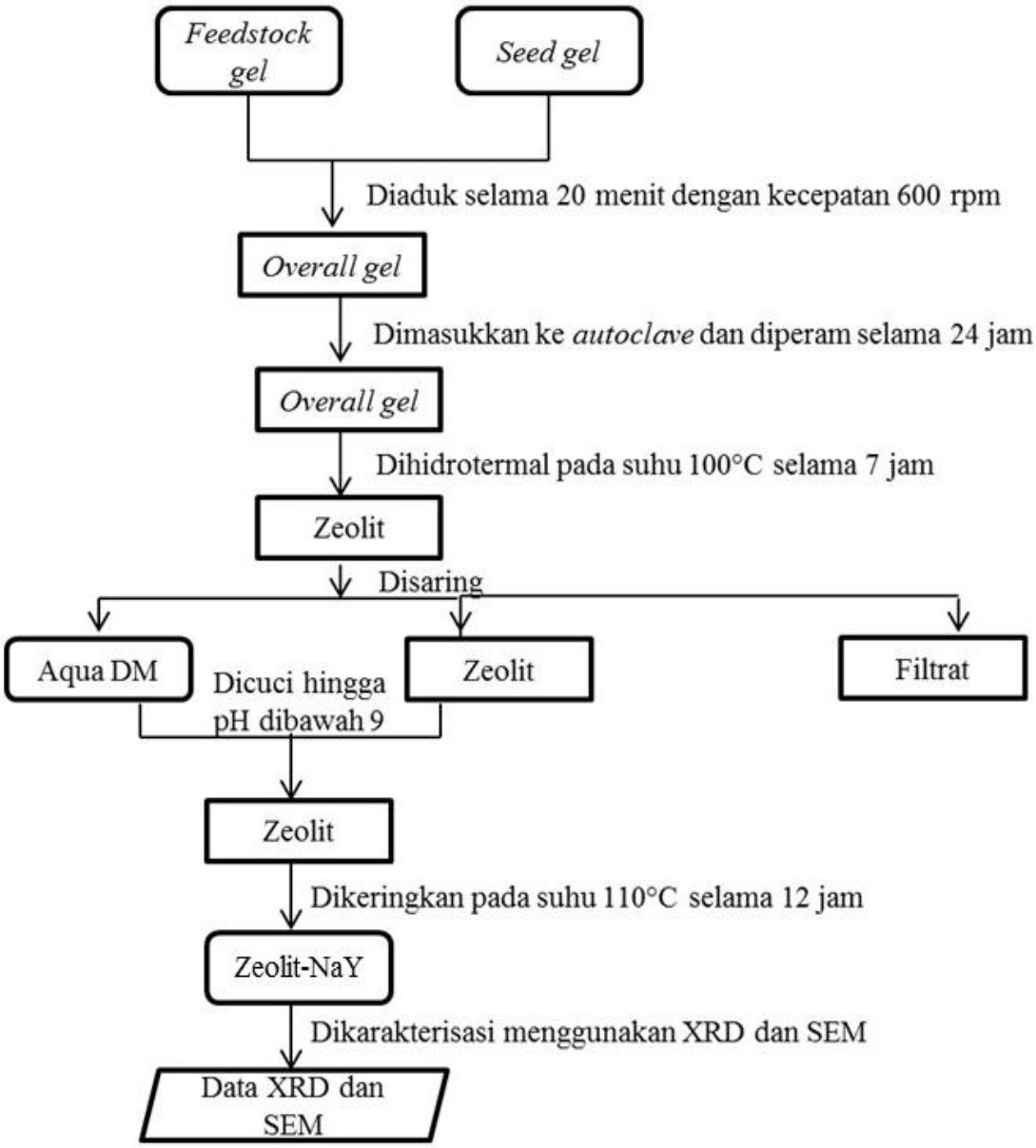
Gambar A.1. Skema Pembuatan *Seed Gel*

b) Pembentukan *Feedstock Ggel*



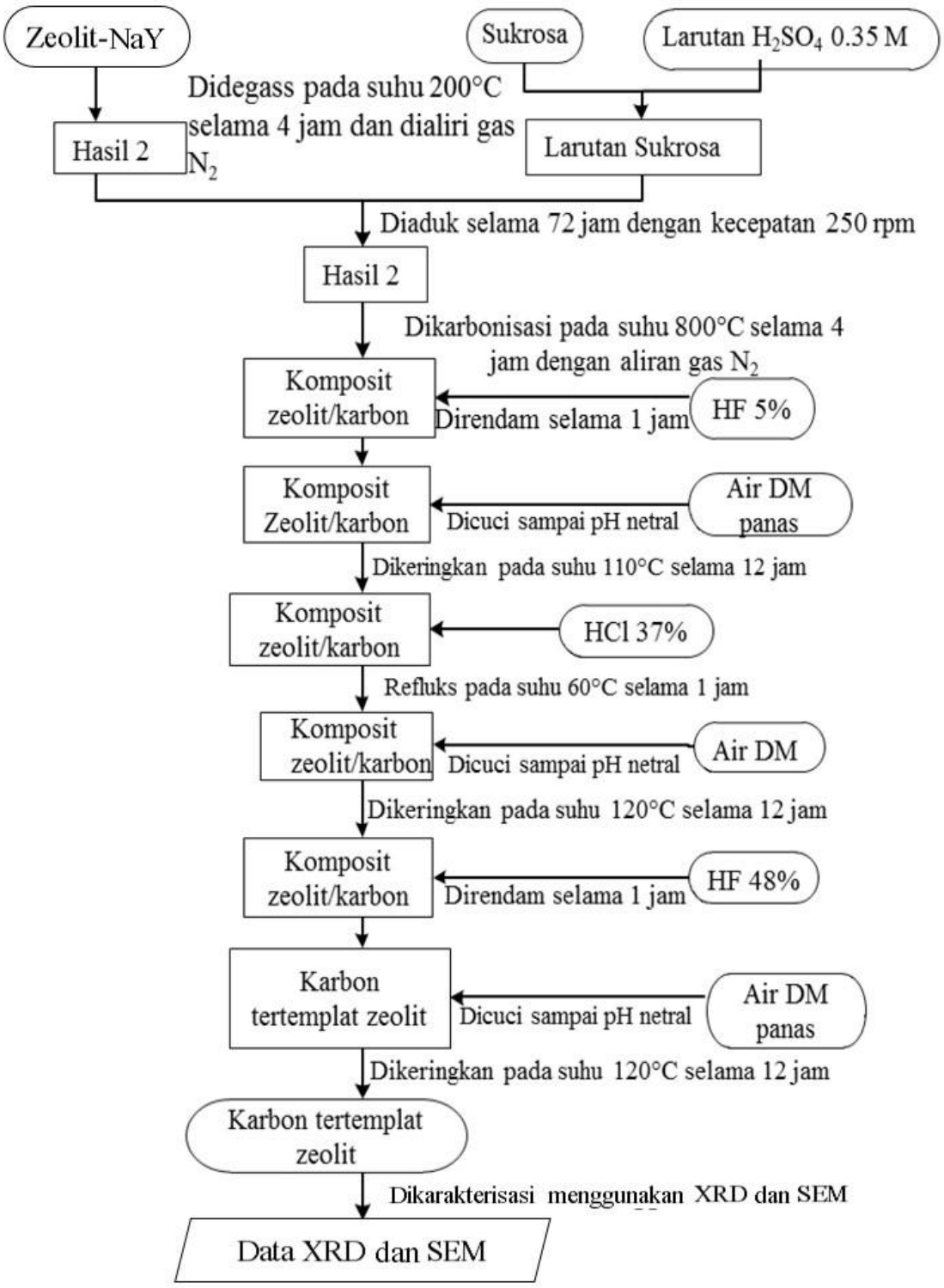
Gambar A.2. Skema Pembuatan *Feedstock Gel*

c) Pembentukan *Overall Gel*



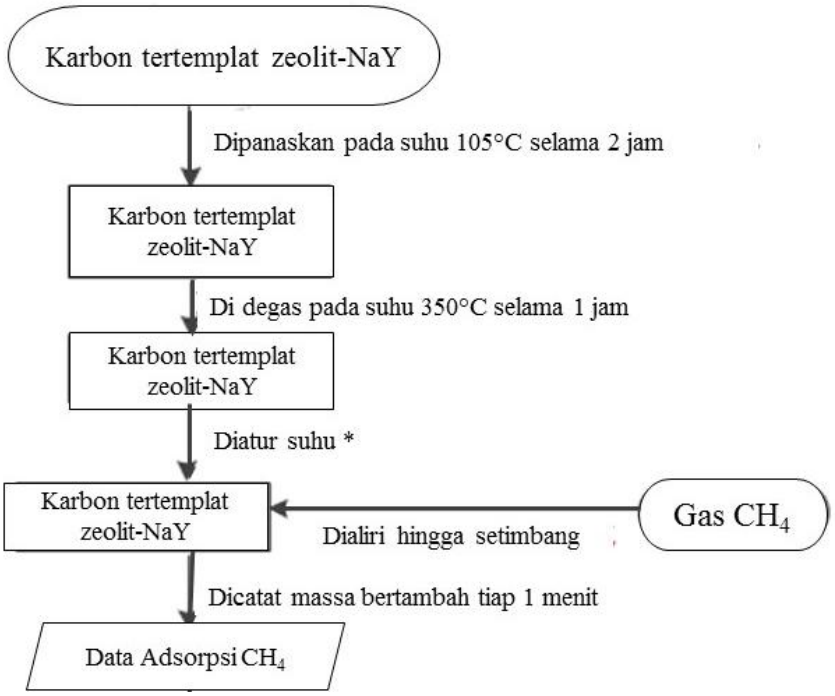
Gambar A.3. Skema Pembuatan *Overall Gel*

2. Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit-NaY



Gambar A.4. Skema Pembuatan Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

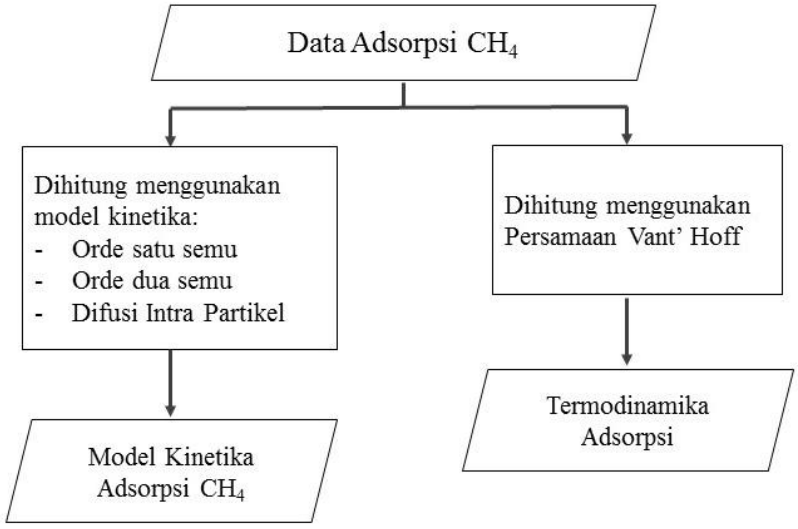
3. Penentuan Kapasitas Adsorpsi CH_4



Gambar A.5. Skema Pengujian Adsorpsi CH_4

Keterangan:
* = Variasi suhu adsorpsi 30, 40 dan 50°C

4. Penentuan Kinetika Adsorpsi dan Termodinamika Adsorpsi



Gambar A.6. Skema Penentuan Kinetika dan Termodinamika Adsorpsi

LAMPIRAN B : PERHITUNGAN FORMULA ZEOLIT-NaY

1. Prosentase Komposisi Bahan

a) Na_2SiO_3 35,5%
- Perbandingan Na_2O : SiO_2 = 1 : 1, Prosentase =21–50%, rata-rata= 35,5% sehingga Na_2O : SiO_2 = 17,75% : 17,75%
- SiO_2 = 16 – 17%, rata-rata = 16,5% (Mr = 60,09 g/mol)
- H_2O = 33 – 63%, rata-rata = 48% (Mr = 18 g/mol)

b) $NaAlO_2$
- Al_2O_3 = 50 – 56%, rata-rata = 53% (Mr = 101,96 g/mol)
- Na_2O = 40 – 45%, rata-rata = 42,5% (Mr = 62 g/mol)
- Fe_2O_3 =0,05%

c) NaOH pelet =99% (Mr = 40 g/mol)

2. Pembuatan *Seed Gel*

Komposisi molar bahan untuk pembuatan *seed gel*
$Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 10,67 : 1 : 10 : 180$

a) Massa $NaAlO_2$ yang dibutuhkan

Gram Al_2O_3 = n x Mr

= 1 mol x 101,96 g/mol

= 101,96 g

Prosentase Al_2O_3 dalam $NaAlO_2$ adalah 53%, maka gram $NaAlO_2$ yang harus diambil adalah:

$$\text{Gram } NaAlO_2 = \frac{\text{gram } Al_2O_3}{53\%}$$

$$= \frac{101,96 \text{ g}}{53\%}$$

= 192,38 g

b) Massa Na_2SiO_3yang diperlukan

Gram SiO_2 = n x Mr

= 10 mol x 60,09 g/mol

= 600,90 g

Prosentase SiO_2 dalam Na_2SiO_3 = 17,75% + 16,5% = 34,25%, maka gram Na_2SiO_3yang harus diambil adalah

$$\text{Gram } Na_2SiO_3 = \frac{\text{gram } SiO_2}{34,25\%}$$

$$= \frac{600,90 \text{ g}}{34,25\%}$$

= 1752,07 g

c) Massa H_2O yang diperlukan

Gram H_2O = n x Mr

= 180 mol x 18 g/ mol

= 3240 g

Prosentase H_2O dalam Na_2SiO_3 adalah 48%

Gram H_2O = 48% x gram Na_2SiO_3

= 48% x 1752,07 g

= 840,99 g

Sehingga gram H_2O yang harus diambil adalah

Gram H_2O = 3240 – 840,99 g

= 2399,01 g

d) Massa NaOH yang diperlukan

Prosentase Na_2O dalam $NaAlO_2$ adalah 42,5%

Gram Na_2O = 42,5% x gram $NaAlO_2$

= 42,5% x 192,38 g

= 81,76 g

Mol Na_2O = $\frac{81,76 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}}$

= 1,32 mol

Prosentase Na_2O dalamNa_2SiO_3 adalah 17,75%

Gram Na_2O = 17,75% x gram Na_2SiO_3

= 17,75% x 1752,07 g

= 310,99 g

Mol Na_2O = $\frac{310,99 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}}$

= 5,02 mol

Total mol Na_2O dari $NaAlO_2$ dan Na_2SiO_3 adalah

= 1,32 + 5,02 mol = 6,34 mol

Maka penambahan mol Na_2O yang dibutuhkan adalah :

= 10,67 – 6,34 mol = 4,33 mol (ditambahkan dari NaOH)

Penambahan NaOH = 2 x 4,33 mol

= 8,67 mol

Gram NaOH yang harus ditambahkan = 8,67 mol x 40 g/mol

= 346,82 g

Semua massa bahan dalam *seed gel* dibagi dengan 100, sehingga massa bahan untuk pembuatan *seed ge*l adalah :

$NaAlO_2$	= 192,38 g : 100	= 1,92	g
Na_2SiO_3	= 1752,07 g : 100	= 17,52	g
H_2O	= 2399,01 g : 100	= 23,99	g
NaOH	= 346,82 g : 100	= 3,47	g +
Massa total teoritis		= 46,03	g

Untuk membuat *overall gel*, massa seed gel yang ditambahkan ke dalam feedstock gel adalah 16,5 g, sehingga komposisi molar masing-masing bahan dalam 16,5 g seed gel adalah :

Tabel B.1. Komposisi Pembuatan *Seed Gel*

Bahan	**Mol**	**Gram**
Na_2O	0,1067	0,1067 mol x 62 g/mol = 6,62 g
Al_2O_3	0,01	0,01 mol x 101,96 g/mol = 1,02 g
SiO_2	0,1	0,1 mol x 60 g/mol = 6 g
H_2O	1,8	1,8 mol x 18 g/mol = 32,4 g

Maka mol komponen dalam 16,5 g *seed gel* adalah tertera pada Tabel B.2.

Tabel B.2. Mol Komponen *seed gel*

Bahan	**Mol**
Na_2O	(16,5 g/ 46,03 g) x 0,1067 mol = 0,0382 mol
Al_2O_3	(16,5 g/ 46,03 g) x 0,01 mol = 0,0036 mol
SiO_2	(16,5 g/ 46,03 g) x 0,1 mol = 0,0358 mol
H_2O	(16,5 g/ 46,03 g) x 0,1067 mol = 0,6452 mol

3. Pembuatan Feedstock Gel

Perbandingan feedstock gel : seed gel yang harus ditambahkan untuk membentuk overall gel adalah 18 : 1

Rasio perbandingan SiO_2 dan Al_2O_3 pada feedstock gel : seed gel

= (0,0645 + 0,6452) : (0,0036 + 0,0358)

= 0,7097 : 0,0394

= 18 : 1

Tabel B.3. Mol Komposisi Pembuatan *Feedstock Gel*

Spesi	**Mol Al_2O_3**	**Mol SiO_2**	**Mol H_2O**
Seed gel	0,0036	0, 0358	0,6452
Feedstock gel	0,0645	0,6451	11,6129
Rasio terhadap Al_2O_3	1	10	18

a) Massa $NaAlO_2$ yang diperlukan

Gram Al_2O_3 = n x Mr

= 0,0645 mol x 101,96 g/mol

= 6,5777 g

Prosentase Al_2O_3 dalam $NaAlO_2$ adalah 53%, maka gram $NaAlO_2$ yang harus diambil adalah

Gram $NaAlO_2$ = $\frac{\text{gram } Al_2O_3}{53\%}$

= $\frac{6,5777 \text{ g}}{53\%}$

= 12,4106 g

b) Massa Na_2SiO_3yang diperlukan

Gram SiO_2 = n x Mr

= 0,6451 mol x 60,09 g/mol

= 38,7072 g

Prosentase SiO_2 dalam Na_2SiO_3 = 17,75% + 16,5% = 34,25%, maka gram Na_2SiO_3 yang harus diambil adalah

Gram Na_2SiO_3 = $\frac{\text{gram } SiO_2}{34,25\%}$

= $\frac{38,7072 \text{ g}}{34,25\%}$

= 113,0137 g

c) Gram H_2O

Gram H_2O = n x Mr

= 11,6129 mol x 18 g/ mol

= 209,0318 g

Prosentase H_2O dalam $NaSiO_3$ adalah 48%

Gram H_2O = 48% x gram $NaSiO_3$

= 48% x 113,0137 g

= 54,2466 g

Sehingga massa H_2O yang harus diambil adalah

Gram H_2O = 209,0318 g – 54,2466 g

= 154,7852 g

d) Gram NaOH

Prosentase Na_2O dalam$NaAlO_2$ adalah42,5%

Gram Na_2O = 42,5% x gram $NaAlO_2$

= 42,5% x 12,4106 g

= 5,2745 g

Mol Na_2O = $\frac{5,2745 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}}$

= 0,0851 mol

Prosentase Na_2O dalam Na_2SiO_3 adalah 17,75%

Gram Na_2O = 17,75% x gram $NaSiO_3$

= 17,75% x 113,0137 g
= 20,0599 g

Mol Na_2O = $\frac{20,0599\ g}{62\ g/mol}$
= 0,3235 mol

Total mol Na_2O dari $NaAlO_2$ dan Na_2SiO_3 adalah
= 0,0851 + 0,3235 mol = 0,4086 mol
Rasio $Na_2O : Al_2O_3$ = 0,4086 : 0,0645
= 6,334
Karena rasio Na_2O 6,334 lebih besar dari perbandingan 4,30 maka jumlah NaOH yang harus ditambahkan adalah 0,1 gram.

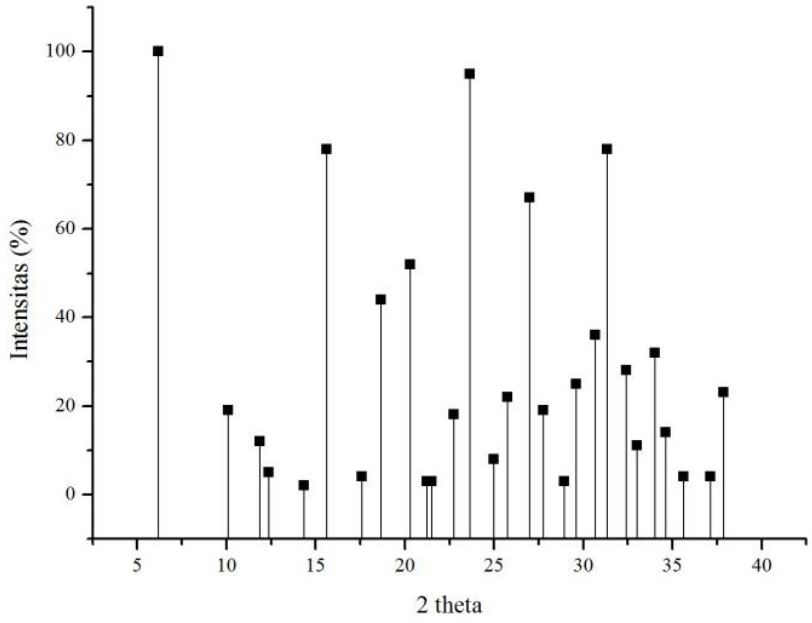
Sehingga massa zat yang harus digunakan dalam pembuatan *feedstock gel* dan *seed gel* adalah :

Tabel B.4. Komposisi Pembuatan *Seed Gel* dan *Feedstock Gel*

Spesi	**$NaAlO_2$ (g)**	**Na_2SiO_3 (g)**	**H_2O (g)**	**NaOH (g)**
Seed gel	1,9238	17,5207	23,9901	3,4682
Feedstock gel	12,4106	113,0137	154,7852	0,1

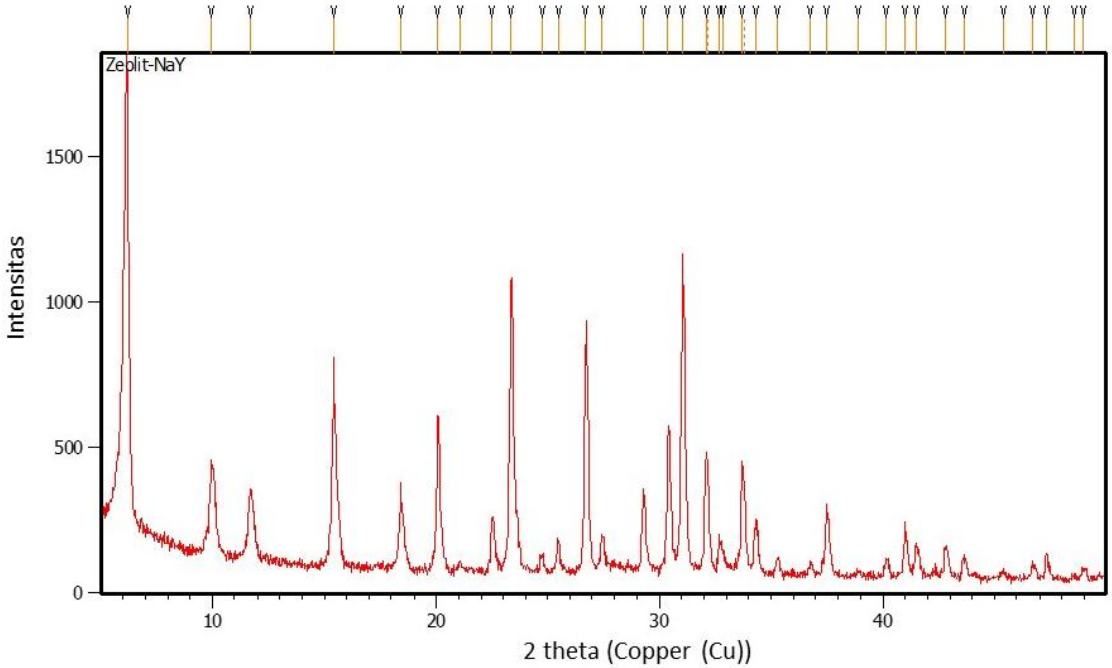
LAMPIRAN C: DATA DIFRAKTOGRAM XRD

1. XRD Zeolit-Y Standar JCPDS No. 39-1380



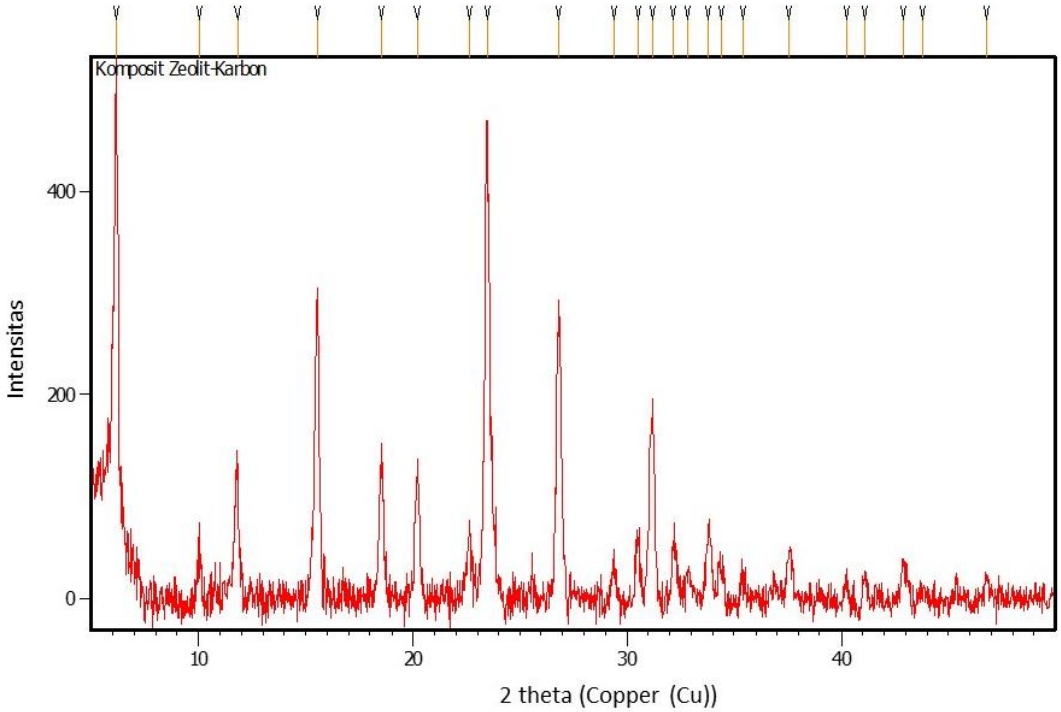
Gambar C.1. XRD Zeolit-Y Standart JCPDS No.39-1380

2. XRD Zeolit-NaY Hasil Sintesis



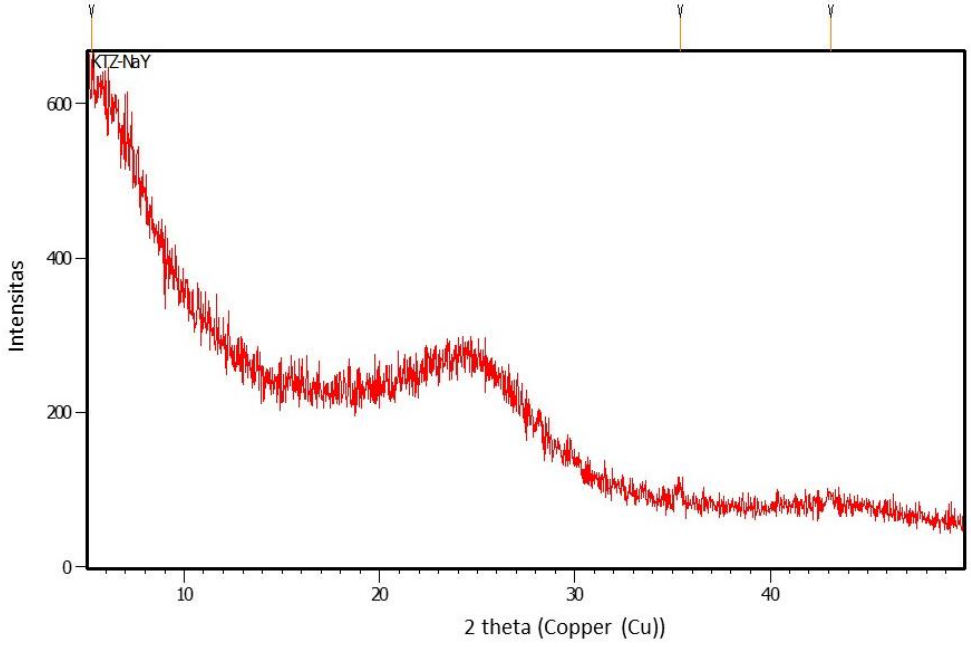
Gambar C.2. XRD Zeolit-NaY Hasil Sintesis

3. XRD Komposit Zeolit-NaY/Karbon



Gambar C.3. XRD Komposit Zeolit-NaY/ Karbon

4. XRD Karbon Tertemplat Zeolit-NaY setelah Pencucian



Gambar C.4. XRD Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

LAMPIRAN D: DATA ISOTERM ADSORPSI-DESORPSI N_2

1. Hasil BET Zeolit-NaY

Sample: Zeolit Y
Operator: Lab Kimia
Submitter: UNJ
File: C:\2020\DATA\000-143.SMP

Started: 4/4/2017 8:02:54PM
Completed: 4/5/2017 7:54:39AM
Report Time: 4/5/2017 7:54:49AM
Sample Mass: 0.1700 g
Cold Free Space: 84.3882 cm³
Ambient Temperature: 22.00 °C
Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -195.805 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 27.2767 cm³ Measured
Equilibration Interval: 5 s
Low Pressure Dose: None

Notes:

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.269350283: 678.4831 m²/g

BET Surface Area: 666.1289 m²/g

Langmuir Surface Area: 965.2070 m²/g

t-Plot Micropore Area: 620.3570 m²/g

t-Plot External Surface Area: 35.7719 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 23.816 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 27.6988 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores less than 158.1945 nm diameter at P/Po = 0.987733208: 0.344086 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.312884 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.025217 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.026666 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 2.09767 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 4.2353 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.8509 nm

Freundlich

Qm-C: 196.4059 ± 0.5814 cm³/g STP

n: 60.9934 ± 4.4710

Temkin

q·alpha/Qm: 0.185848 ± 0.014193 kJ/mol·(cm³/g STP)

A: 2859656860697665360000000.0000 ± 123607683391189857000000000.

Nanoparticle Size

Average Particle Size 9.1445 nm

Horvath-Kawazoe

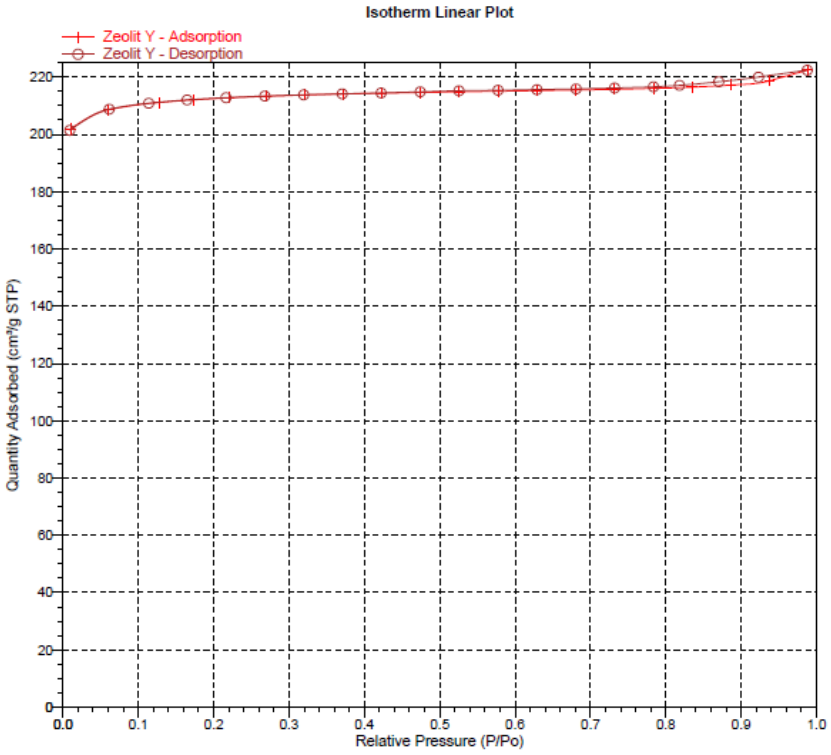
Maximum pore volume at P/Po = 0.987733208: 0.344086 cm³/g

Median pore width: 1.0245 nm

Tabel D.1 Data Isotherm BET Zeolit-NaY

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm³/g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			01:08	759.277466
0.010101798	7.671013	201.8883	01:58	
0.060904423	46.249626	208.6687	02:03	
0.127811275	97.058098	211.1560	02:06	
0.173299779	131.602081	212.0901	02:08	
0.220842996	167.706741	212.7802	02:10	
0.269350283	204.543869	213.3150	02:12	
0.320444156	243.345016	213.7595	02:13	
0.371161180	281.860870	214.1101	02:15	
0.422645235	320.958801	214.4055	02:16	
0.474222187	360.127472	214.6568	02:17	
0.525760458	399.267944	214.8767	02:19	
0.577346419	438.443939	215.0959	02:20	
0.628917114	477.609711	215.2881	02:22	
0.680388554	516.699219	215.5042	02:23	
0.731993642	555.891785	215.7510	02:25	
0.783522997	595.025757	216.0739	02:26	
0.835139380	634.226013	216.5163	02:27	
0.886465197	673.207458	217.2425	02:29	
0.937635074	712.070862	218.7321	02:31	
0.987733208	750.120728	222.4504	02:33	
0.923055484	701.005554	220.0276	02:35	
0.870342251	660.976257	218.3828	02:37	
0.818224266	621.397095	217.1335	02:38	
0.783671563	595.159119	216.6132	02:40	
0.732133385	556.019836	216.2020	02:41	
0.680962749	517.160767	215.8990	02:43	
0.629061626	477.745361	215.6490	02:44	
0.577429608	438.535217	215.4336	02:46	
0.525513363	399.108826	215.2246	02:48	
0.474066847	360.037903	214.8814	02:49	
0.422239335	320.678223	214.4749	02:51	
0.370640409	281.491760	214.1591	02:53	
0.319517269	242.666260	213.8248	02:55	
0.267921988	203.481293	213.3988	02:56	
0.216386730	164.342529	212.8187	02:59	
0.164778200	125.147537	212.0606	03:02	
0.113728913	86.376709	210.8838	03:05	
0.061388941	46.625259	208.8154	03:10	
			03:12	759.509583
0.009036498	6.863307	201.4108	03:26	



Gambar D.1. Plot Linear Isoterm BET Zeolit-NaY

2. Hasil BET Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Sample: KTZ
Operator: Lab Kimia
Submitter: UNJ
File: C:\2020\DATA\000-135.SMP

Started: 3/21/2017 1:20:24PM
Completed: 3/21/2017 5:06:21PM
Report Time: 3/21/2017 5:19:19PM
Sample Mass: 0.0300 g
Cold Free Space: 84.9399 cm³
Ambient Temperature: 22.00 °C
Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -195.815 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 27.4585 cm³ Measured
Equilibration Interval: 5 s
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.269728534: 1233.3650 m²/g

BET Surface Area: 1254.3831 m²/g

Langmuir Surface Area: 2755.4065 m²/g

t-Plot Micropore Area: 202.6649 m²/g

t-Plot External Surface Area: 1051.7182 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 876.734 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 918.3482 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores less than 132.7992 nm diameter at P/Po = 0.985342230: 0.949935 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.094701 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.759997 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.752746 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 3.02917 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 3.4674 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 3.2787 nm

Freundlich

Qm-C: 119.4148 ± 3.1822 cm³/g STP

m: 4.3088 ± 0.2001

Temkin

q-alpha/Qm: 0.007233 ± 0.000597 kJ/mol-(cm³/g STP)

A: 0.5914 ± 0.2794 mmHg

Nanoparticle Size

Average Particle Size 4.7832 nm

Horvath-Kawazoe

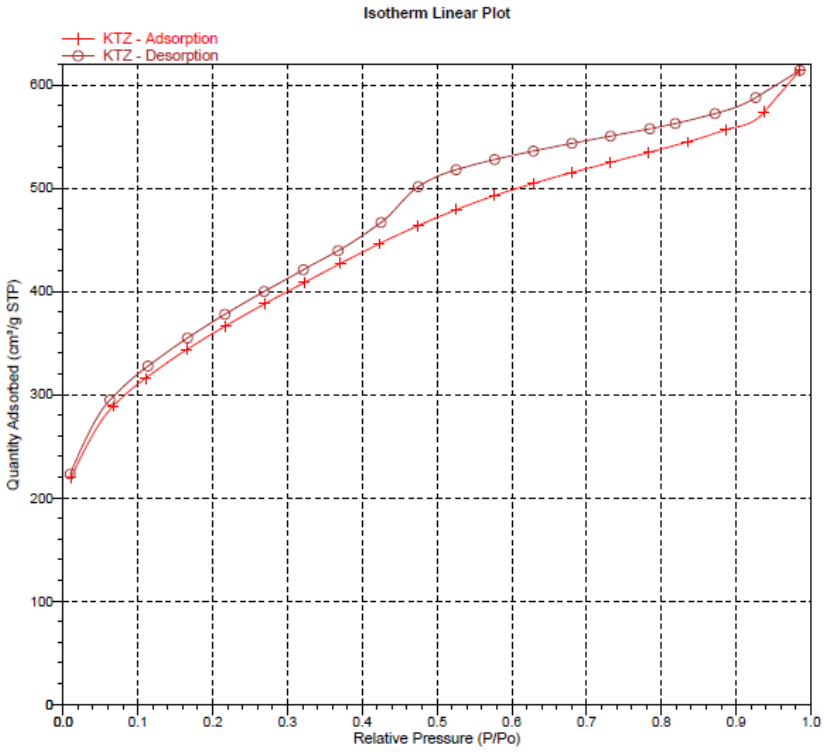
Maximum pore volume at P/Po = 0.985342230: 0.949935 cm³/g

Median pore width: 1.7509 nm

Tabel D.2 Data Isotherm BET Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm³/g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			01:00	758.273804
0.010665331	8.088076	219.5449	01:22	
0.066597402	50.505695	288.6022	01:28	
0.110188816	83.565437	315.8478	01:31	
0.165011893	125.144730	343.5052	01:35	
0.217227235	164.747070	366.4626	01:38	
0.269728534	204.568359	387.9706	01:42	
0.322627566	244.691650	408.5284	01:45	
0.370849162	281.268494	427.0209	01:48	
0.422725168	320.618073	446.0995	01:51	
0.474340395	359.770966	463.5687	01:54	
0.525761936	398.776184	479.0967	01:56	
0.577272549	437.851746	492.8322	01:59	
0.628907536	477.020508	504.5549	02:01	
0.680103244	515.856812	515.1002	02:03	
0.731865853	555.123840	524.9259	02:05	
0.783266839	594.117310	534.6211	02:07	
0.834907856	633.293579	544.7854	02:09	
0.886310694	672.289917	556.6539	02:11	
0.937281068	710.962280	573.6851	02:14	
0.985342230	747.428955	614.1289	02:17	
0.926078369	702.484375	587.6724	02:20	
0.871755090	661.283203	572.2298	02:22	
0.818691312	621.036682	562.6472	02:24	
0.784586708	595.171448	557.4798	02:26	
0.731985451	555.274414	550.4245	02:28	
0.680305382	516.075439	543.3999	02:30	
0.628837403	477.036621	535.9538	02:32	
0.577015493	437.728577	527.7316	02:34	
0.525566302	398.702545	517.8492	02:36	
0.474982714	360.334137	501.4853	02:39	
0.425037600	322.453552	466.6641	02:45	
0.367695818	278.956604	439.3879	02:49	
0.321332290	243.786957	420.9577	02:53	
0.268794116	203.931351	399.8479	02:57	
0.216412329	164.192902	377.7811	03:01	
			03:03	758.711121
0.166379029	126.233620	354.8116	03:07	
0.113398603	86.036781	327.5655	03:11	
0.062523490	47.437267	294.7351	03:16	
0.009326923	7.076440	222.9375	03:30	



Gambar D.2. Plot Linear Isoterm BET Karbon Tertemplat Zeolit-NaY

LAMPIRAN E: PERHITUNGAN KAPASITAS ADSORPSI CH_4

1. Cara Perhitungan Kapasitas Adsorpsi Metana Secara Gravimetri

$$\%CH_4(Ads) = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100\% \qquad \text{(E.1)}$$

Keterangan:
m_t = Massa pada waktu menit ke-t
m_o = Massa awal

Konversi kapasitas adsorpsi metana menjadi mmol/g

Contoh:

Kapasitas adsorpsi CH_4 = 1,618 %berat = $0{,}01618\frac{g}{g}$

$$Qeq = 0{,}01618\frac{g}{g}\ \frac{1}{mr\ CH_4}$$

$$Qeq = \frac{0{,}01618}{16\ g/mol}$$

$$Qeq = 0{,}001011\ \frac{mol}{g}$$

$$Qeq = 1{,}011\ \frac{mmol}{g}$$

2. Data Adsorpsi CH_4 pada Zeolit-NaY

Aliran gas CH_4 = 20 mL/menit

Massa adsorben = 1,1030 gram

Tekanan luar = 1 bar

Tekanan kesetimbangan = 0,80 bar

Tabel E.1. Kapasitas Adsorpsi CH_4 pada Zeolit-NaY pada suhu 30°C

t (menit)	m_{CH4} (g)	Kapasitas Adsorpsi CH_4	
		(% berat)	mmol/g
0	0.000	0.000	0.000000
1	0.038	0.075	0.047085
2	0.081	0.161	0.100365
3	0.098	0.194	0.121429
4	0.106	0.210	0.131342
5	0.112	0.222	0.138776
6	0.121	0.240	0.149928
7	0.137	0.272	0.169753
8	0.149	0.295	0.184622
9	0.165	0.327	0.204447
10	0.173	0.343	0.214359
11	0.185	0.367	0.229228
12	0.177	0.351	0.219316
13	0.176	0.349	0.218077
14	0.183	0.363	0.226750
15	0.193	0.383	0.239141
16	0.182	0.361	0.225511
17	0.190	0.377	0.235424
18	0.198	0.393	0.245336
19	0.204	0.404	0.252771
20	0.202	0.400	0.250292
21	0.207	0.410	0.256488
22	0.209	0.414	0.258966
23	0.212	0.420	0.262683
24	0.216	0.428	0.267639
25	0.220	0.436	0.272596
26	0.220	0.436	0.272596
27	0.220	0.436	0.272596

3. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada suhu 30°C

Aliran gas CH_4 = 20 mL/menit

Massa adsorben = 1,0910 gram

Tekanan luar = 1 bar

Tekanan kesetimbangan = 0,80 bar

Tabel E.2. Kapasitas Adsorpsi CH_4 KTZ pada suhu 30°C

t (menit)	m_{CH4} (g)	Kapasitas Adsorpsi CH_4	
		(% berat)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000000
1	0.121	0.240	0.149987
2	0.167	0.331	0.207007
3	0.250	0.496	0.309891
4	0.347	0.688	0.430128
5	0.456	0.904	0.565241
6	0.565	1.121	0.700353
7	0.626	1.242	0.775966
8	0.647	1.283	0.801997
9	0.663	1.315	0.821830
10	0.678	1.345	0.840424
11	0.715	1.418	0.886287
12	0.736	1.460	0.912318
13	0.721	1.430	0.893725
14	0.711	1.410	0.881329
15	0.726	1.440	0.899923
16	0.731	1.450	0.906120
17	0.753	1.493	0.933391
18	0.792	1.571	0.981734
19	0.783	1.553	0.970578
20	0.792	1.571	0.981734
21	0.795	1.577	0.985452
22	0.806	1.599	0.999088
23	0.804	1.595	0.996609
24	0.812	1.610	1.006525
25	0.815	1.616	1.010244
26	0.814	1.614	1.009004
27	0.816	1.618	1.011483
28	0.816	1.618	1.011483
29	0.816	1.618	1.011483
30	0.816	1.618	1.011483

4. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada suhu 40°C

Aliran gas CH_4 = 20 mL/menit

Massa adsorben = 1,0610 gram

Tekanan luar = 1 bar

Tekanan kesetimbangan = 0,85 bar

Tabel E.3. Kapasitas Adsorpsi CH_4 KTZ pada suhu 40°C

t (menit)	m_{CH4} (g)	Kapasitas Adsorpsi CH_4	
		(% berat)	(mmol/g)
0	0.000	0.000	0.000000
1	0.071	0.141	0.088047
2	0.093	0.185	0.115330
3	0.111	0.220	0.137652
4	0.151	0.300	0.187256
5	0.187	0.371	0.231899
6	0.226	0.448	0.280263
7	0.285	0.565	0.353430
8	0.355	0.704	0.440237
9	0.379	0.752	0.469999
10	0.415	0.823	0.514643
11	0.423	0.839	0.524564
12	0.432	0.857	0.535725
13	0.430	0.853	0.533245
14	0.425	0.843	0.527044
15	0.447	0.887	0.554326
16	0.434	0.861	0.538205
17	0.467	0.927	0.579129
18	0.465	0.923	0.576648
19	0.461	0.915	0.571688
20	0.475	0.942	0.589049
21	0.487	0.966	0.603931
22	0.480	0.952	0.595250
23	0.489	0.970	0.606411
24	0.495	0.982	0.613851
25	0.498	0.988	0.617572
26	0.498	0.988	0.617572
27	0.498	0.988	0.617572

5. Data Adsorpsi CH_4 pada KTZ pada suhu 50°C

Aliran gas CH_4 = 20 mL/menit

Massa adsorben = 1,0420 gram

Tekanan luar = 1 bar

Tekanan kesetimbangan = 0,90 bar

Tabel E.4. Kapasitas Adsorpsi CH_4 KTZ pada suhu 50°C

t (min)	m_{CH4} (g)	Kapasitas Adsorpsi CH_4	
		(% berat)	(mmol/g)
0	0	0.000	0.000000
1	0.038	0.075	0.047143
2	0.079	0.157	0.098007
3	0.118	0.234	0.146390
4	0.146	0.290	0.181127
5	0.142	0.282	0.176165
6	0.141	0.280	0.174924
7	0.167	0.331	0.207180
8	0.159	0.316	0.197255
9	0.165	0.328	0.204698
10	0.173	0.343	0.214623
11	0.183	0.363	0.227029
12	0.172	0.341	0.213383
13	0.154	0.306	0.191052
14	0.187	0.371	0.231992
15	0.205	0.407	0.254322
16	0.214	0.425	0.265488
17	0.22	0.437	0.272931
18	0.224	0.445	0.277894
19	0.23	0.457	0.285337
20	0.217	0.431	0.269209
21	0.227	0.451	0.281615
22	0.229	0.455	0.284097
23	0.232	0.461	0.287818
24	0.234	0.464	0.290300
25	0.234	0.464	0.290300
26	0.234	0.464	0.290300

LAMPIRAN F: ANALISA DATA MODEL KINETIKA ADSORPSI

1. Model Kinetika Adsorpsi Orde Satu Semu

Model orde satu semu dapat ditentukan dengan melakukan plot linear antara ln (q_e-q_t) sebagai sumbu y dan t sebagai sumbu x dari bentuk persamaan berikut.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \qquad \text{(F.1)}$$

Keterangan :

q_e : kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan (mmol/g)
q_t : kapasitas adsorpsi saat waktu ke-t (mmol/g)
t : waktu adsorpsi (menit)
k_f : konstanta orde satu semu (menit^{-1})

Tabel F.1. Hasil perhitungan orde satu semu pada suhu 30°C

t	qe (mmol/g)	qt (mmol/g)	(qe-qt)	ln (qe-qt)
x				Y
0	1.011483	0.000000	1.011483	0.011417878
1	1.011483	0.149987	0.861496	-0.149084632
2	1.011483	0.207007	0.804476	-0.21756376
3	1.011483	0.309891	0.701593	-0.354402399
4	1.011483	0.430128	0.581355	-0.542393709
5	1.011483	0.565241	0.446243	-0.806892446
6	1.011483	0.700353	0.311130	-1.167543538
7	1.011483	0.775966	0.235517	-1.445972405
8	1.011483	0.801997	0.209486	-1.563097762
9	1.011483	0.821830	0.189653	-1.662558556
10	1.011483	0.840424	0.171060	-1.765742792
11	1.011483	0.886287	0.125196	-2.07787596
12	1.011483	0.912318	0.099165	-2.310969843
13	1.011483	0.893725	0.117758	-2.139119586
14	1.011483	0.881329	0.130154	-2.039036127
15	1.011483	0.899923	0.111561	-2.193186807
16	1.011483	0.906120	0.105363	-2.250345221
17	1.011483	0.933391	0.078092	-2.549861751
18	1.011483	0.981734	0.029750	-3.514942647
19	1.011483	0.970578	0.040906	-3.196488916
20	1.011483	0.981734	0.029750	-3.514942647
21	1.011483	0.985452	0.026031	-3.648474039
22	1.011483	0.999088	0.012396	-4.390411384
23	1.011483	0.996609	0.014875	-4.208089827
24	1.011483	1.006525	0.004958	-5.306702116
25	1.011483	1.010244	0.001240	-6.692996477
26	1.011483	1.009004	0.002479	-5.999849297
27	1.011483	1.011483	0.000000	#NUM!
28	1.011483	1.011483	0.000000	#NUM!
29	1.011483	1.011483	0.000000	#NUM!
30	1.011483	1.011483	0.000000	#NUM!

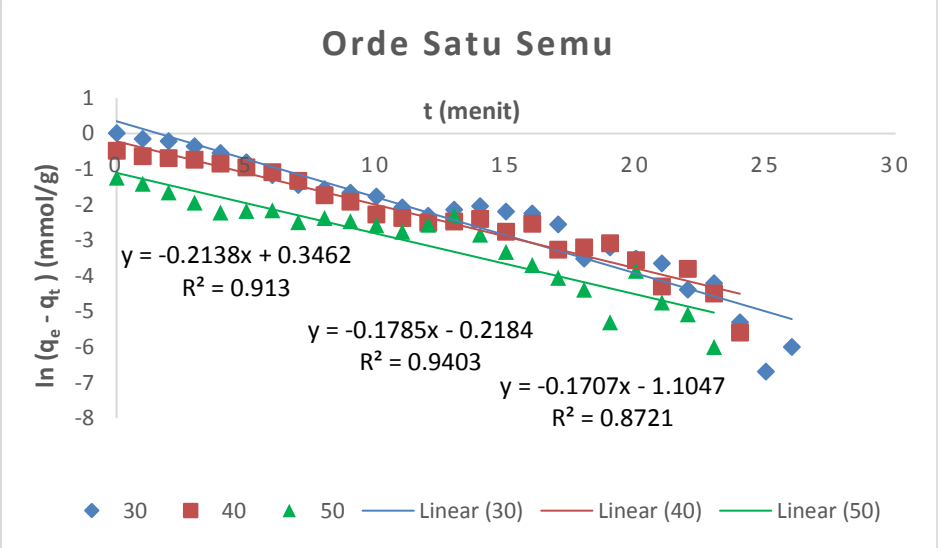
Tabel F.2. Hasil perhitungan orde satu semu pada suhu 40°C

T	qe (mmol/g)	qt (mmol/g)	(qe-qt)	ln (qe-qt)
X				Y
0	0.617572	0.000000	0.617572	-0.481959979
1	0.617572	0.088047	0.529524	-0.635776043
2	0.617572	0.115330	0.502242	-0.688672989
3	0.617572	0.137652	0.479920	-0.734135363
4	0.617572	0.187256	0.430316	-0.843235276
5	0.617572	0.231899	0.385672	-0.952767144
6	0.617572	0.280263	0.337308	-1.08675799
7	0.617572	0.353430	0.264142	-1.33126789
8	0.617572	0.440237	0.177335	-1.729715426
9	0.617572	0.469999	0.147572	-1.913436563
10	0.617572	0.514643	0.102929	-2.273719448
11	0.617572	0.524564	0.093008	-2.375071942
12	0.617572	0.535725	0.081847	-2.502905314
13	0.617572	0.533245	0.084327	-2.473052351
14	0.617572	0.527044	0.090528	-2.402100615
15	0.617572	0.554326	0.063245	-2.760734423
16	0.617572	0.538205	0.079367	-2.533676972
17	0.617572	0.579129	0.038443	-3.258572851
18	0.617572	0.576648	0.040923	-3.196052494
19	0.617572	0.571688	0.045884	-3.081642143
20	0.617572	0.589049	0.028522	-3.55706584
21	0.617572	0.603931	0.013641	-4.294664783
22	0.617572	0.595250	0.022322	-3.802188298
23	0.617572	0.606411	0.011161	-4.495335479
24	0.617572	0.613851	0.003720	-5.593947767
25	0.617572	0.617572	0.000000	#NUM!
26	0.617572	0.617572	0.000000	#NUM!
27	0.617572	0.617572	0.000000	#NUM!

Tabel F.3. Hasil perhitungan orde satu semu pada suhu 50°C

t	qe (mmol/g)	qt (mmol/g)	(qe-qt)	ln (qe-qt)
x				y
0	0.290300	0.000000	0.290300	-1.236842028
1	0.290300	0.047143	0.243157	-1.414048485
2	0.290300	0.098007	0.192292	-1.648738027
3	0.290300	0.146390	0.143909	-1.938572953
4	0.290300	0.181127	0.109172	-2.214826329
5	0.290300	0.176165	0.114135	-2.170374567
6	0.290300	0.174924	0.115375	-2.159563651
7	0.290300	0.207180	0.083120	-2.487470524
8	0.290300	0.197255	0.093045	-2.37467503
9	0.290300	0.204698	0.085601	-2.458056639
10	0.290300	0.214623	0.075676	-2.58128928
11	0.290300	0.227029	0.063270	-2.760337511
12	0.290300	0.213383	0.076917	-2.565028759
13	0.290300	0.191052	0.099248	-2.310136509
14	0.290300	0.231992	0.058308	-2.842015542
15	0.290300	0.254322	0.035977	-3.324867314
16	0.290300	0.265488	0.024812	-3.69643087
17	0.290300	0.272931	0.017368	-4.053105814
18	0.290300	0.277894	0.012406	-4.389578051
19	0.290300	0.285337	0.004962	-5.305868783
20	0.290300	0.269209	0.021090	-3.8589498
21	0.290300	0.281615	0.008684	-4.746252995
22	0.290300	0.284097	0.006203	-5.082725231
23	0.290300	0.287818	0.002481	-5.999015963
24	0.290300	0.290300	0.000000	#NUM!
25	0.290300	0.290300	0.000000	#NUM!
26	0.290300	0.290300	0.000000	#NUM!

Data-data pada Tabel F.1, F.2 dan F.3 kemudian diplot grafik antara ln ($q_e - q_t$) dengan t (menit).



Gambar F.1 Kurva model kinetika adsorpsi orde satu semu

Dari kurva diatas, nilai k_f pada masing-masing suhu dapat dihitung menggunakan Persamaan F.1 dengan penjabaran sebagai berikut:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t$$

$$y = a - bx$$

- Pada suhu 30°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = 0{,}3462 - 0{,}2138x$$

  Sehingga diperoleh,

  $$b = k_f = 0{,}2138 \text{ menit}^{-1}$$

  $$\ln q_e = 0{,}3462$$

  $$q_e = 1{,}4137 \text{ mmol/g}$$

- Pada suhu 40°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = -0{,}2184 - 0{,}1785x$$

  Sehingga diperoleh,

  $$b = k_f = 0{,}1785 \text{ menit}^{-1}$$

  $$\ln q_e = -0{,}2184$$

  $$q_e = 0{,}8038 \text{ mmol/g}$$

- Pada suhu 50°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = -1{,}1047 - 0{,}1707x$$

  Sehingga diperoleh,

  $$b = k_f = 0{,}1707 \text{ menit}^{-1}$$

$$\ln q_e = -1{,}1047$$
$$q_e = 0{,}3313 \text{ mmol/g}$$

Tabel F.4 Parameter kinetika adsorpsi orde satu semu gas CH_4 pada KTZ

Suhu	Orde satu semu		
	k_f (menit^{-1})	q_e (mmol/g)	R^2
30°C	0,2138	1,4137	0,913
40°C	0,1785	0,8038	0,9432
50°C	0,1707	0,3313	0,8721

2. Model Kinetika Adsorpsi Orde Dua Semu

Model kinetika orde dua semu dapat ditentukan dengan melakukan plot linear antara t sebagai sumbu x dan t/q_t sebagai sumbu y dari persamaan berikut.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \text{(F.2)}$$

Keterangan :

q_e : kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan (mmol/g)

q_t : kapasitas adsorpsi saat waktu ke-t (mmol/g)

t : waktu adsorpsi (menit)

k_s : konstanta orde dua semu (g/mmol menit)

Tabel F.5 Hasil perhitungan orde dua semu pada suhu 30°C

T	qt (mmol/g)	t/qt
X		Y
0	0.000000	-
1	0.149987	6.66723967
2	0.207007	9.66150898
3	0.309891	9.680832
4	0.430128	9.29955043
5	0.565241	8.84578947
6	0.700353	8.56710796
7	0.775966	9.02100958
8	0.801997	9.97509737
9	0.821830	10.9511674
10	0.840424	11.8987611
11	0.886287	12.4113231
12	0.912318	13.1533043
13	0.893725	14.5458641
14	0.881329	15.885097
15	0.899923	16.6680992
16	0.906120	17.6576963
17	0.933391	18.2131633
18	0.981734	18.3349091
19	0.970578	19.5759693
20	0.981734	20.3721212
21	0.985452	21.3100075
22	0.999088	22.0200893
23	0.996609	23.0782687
24	1.006525	23.8444138
25	1.010244	24.7465031
26	1.009004	25.7679803
27	1.011483	26.6934706
28	1.011483	27.6821176
29	1.011483	28.6707647
30	1.011483	29.6594118

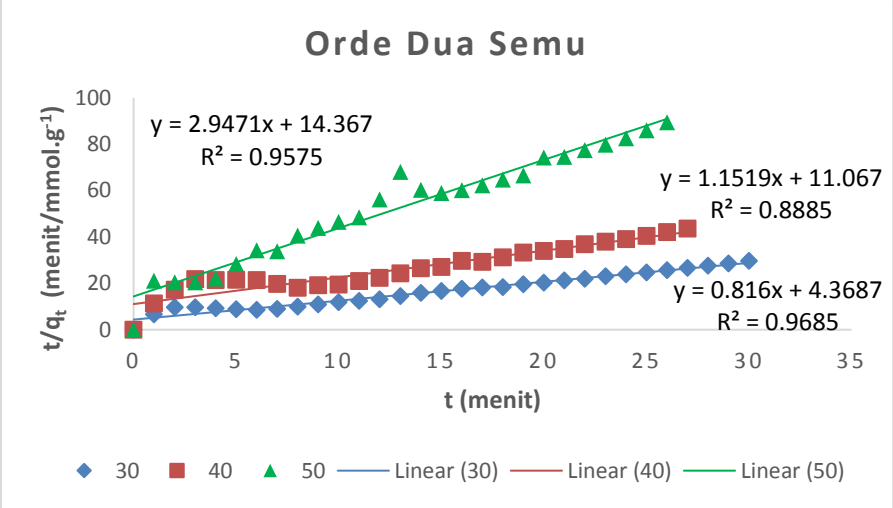
Tabel F.6 Hasil perhitungan orde dua semu pada suhu 40°C

t	qt (mmol/g)	t/qt
x		y
0	0.000000	-
1	0.088047	11.3575211
2	0.115330	17.3415914
3	0.137652	21.7941622
4	0.187256	21.3611656
5	0.231899	21.5610695
6	0.280263	21.4084248
7	0.353430	19.8059228
8	0.440237	18.1720338
9	0.469999	19.1489604
10	0.514643	19.4309398
11	0.524564	20.9697967
12	0.535725	22.3995556
13	0.533245	24.3790512
14	0.527044	26.5632376
15	0.554326	27.0598658
16	0.538205	29.7284424
17	0.579129	29.3544497
18	0.576648	31.2148645
19	0.571688	33.2349154
20	0.589049	33.9530105
21	0.603931	34.7722053
22	0.595250	36.9592667
23	0.606411	37.9280818
24	0.613851	39.0974061
25	0.617572	40.4811245
26	0.617572	42.1003695
27	0.617572	43.7196145

Tabel F.7 Hasil perhitungan orde dua semu pada suhu 50°C

T	qt (mmol/g)	t/qt
X		Y
0	0.000000	-
1	0.047143	21.2122105
2	0.098007	20.4066835
3	0.146390	20.4931525
4	0.181127	22.0839452
5	0.176165	28.3825352
6	0.174924	34.3005957
7	0.207180	33.7871138
8	0.197255	40.5566792
9	0.204698	43.9671273
10	0.214623	46.5932948
11	0.227029	48.4519344
12	0.213383	56.2370233
13	0.191052	68.0443636
14	0.231992	60.3470374
15	0.254322	58.9802927
16	0.265488	60.2664673
17	0.272931	62.2867636
18	0.277894	64.773
19	0.285337	66.5878957
20	0.269209	74.2916129
21	0.281615	74.5697974
22	0.284097	77.4384629
23	0.287818	79.9115172
24	0.290300	82.6732308
25	0.290300	86.1179487
26	0.290300	89.5626667

Data-data pada Tabel F.5, F.6 dan F.7 kemudian diplot grafik antara t (menit) sebagai sumbu x dan t/q_t sebagai sumbu y.



Gambar F.2 Kurva model kinetika adsorpsi orde dua semu

Berdasarkan kurva diatas, nilai ks masing-masing suhu dapat dihitung menggunakan Persamaan F.2 dengan penjabaran sebagai berikut.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$$y = a + bx$$

- Pada suhu 30°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = 4{,}3687 + 0{,}816x$$

  Sehingga diperoleh,

  $$b = \frac{1}{q_e} = 0{,}816$$

  $$q_e = \frac{1}{0{,}816} = 1{,}2255 \text{ mmol/g}$$

  $$a = \frac{1}{k_s q_{e^2}} = 4{,}3687$$

  $$\frac{1}{k_s (1{,}2255)^2} = 4{,}3687$$

  $$k_s = 0{,}1524 \text{ g/mmol menit}$$

  Kemudian laju penyerapan awal yang disimbolkan dengan h, dapat diperoleh menggunakan persamaan berikut:

  $$\boldsymbol{h = k_s q_e^2} \qquad \text{(F.3)}$$

  $$h = 0{,}1524\, x\, (1{,}2255)^2$$

  $$h = 0{,}2288 \frac{mmol}{g\ menit}$$

- Pada suhu 40°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

$$y = 11{,}067 + 1{,}1519x$$

  Sehingga diperoleh,

$$b = \frac{1}{q_e} = 1{,}1519$$

$$q_e = \frac{1}{1{,}1519} = 0{,}8681 \text{ mmol/g}$$

$$a = \frac{1}{k_s q_{e^2}} = 11{,}067$$

$$\frac{1}{k_s (0{,}8681)^2} = 11{,}067$$

$$k_s = 0{,}1199 \text{ g/mmol menit}$$

  Kemudian laju penyerapan awal yang disimbolkan dengan h, dapat diperoleh menggunakan persamaan berikut:

$$h = k_s q_e^2$$

$$h = 0{,}1199 \; x \; (0{,}8681)^2$$

$$h = 0{,}0904 \frac{mmol}{g \; menit}$$

- Pada suhu 50°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

$$y = 14{,}367 + 2{,}9471x$$

  Sehingga diperoleh,

$$b = \frac{1}{q_e} = 2{,}9471$$

$$q_e = \frac{1}{2{,}9471} = 0{,}3393 \text{ mmol/g}$$

$$a = \frac{1}{k_s q_{e^2}} = 14{,}367$$

$$\frac{1}{k_s (0{,}3393)^2} = 14{,}367$$

$$k_s = 0{,}6045 \text{ g/mmol menit}$$

  Kemudian laju penyerapan awal yang disimbolkan dengan h, dapat diperoleh menggunakan Persamaan F.3:

$$h = k_s q_e^2$$

$$h = 0{,}6045 \; x \; (0{,}3393)^2$$

$$h = 0{,}0696 \frac{mmol}{g \; menit}$$

Tabel F.8 Parameter kinetika adsorpsi orde dua semu gas CH_4 pada KTZ

Suhu	Orde dua semu			
	k_s (g/mmol menit)	h (mmol/g menit)	q_e (mmol/g)	R^2
30°C	0,1524	0,1524	1,2255	0,9685
40°C	0,1199	0,0904	0,8681	0,8885
50°C	0,6045	0,0696	0,3393	0,9575

3. Model Kinetika Adsorpsi Difusi Intra Partikel

Model difusi intra partikel dapat ditentukan dengan melakukan plot linear antara $t^{1/2}$ sebagai sumbu x dan q_t sebagai sumbu y menggunakan persamaan berikut :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \qquad \text{(F.4)}$$

Keterangan :

q_t : kapasitas adsorpsi pada menit ke-t (mmol/g)

C : ketebalan batas lapisan

t : waktu adsorpsi (menit)

k_{id} : kontanta (mmol/g menit^{0,5})

Tabel F.9 Hasil perhitungan model difusi intra partikel pada suhu 30°C

t (menit)	**$t^{1/2}$**	**q_t (mmol/g)**
	x	y
0	0	0
1	1	0.149987109
2	1.414213562	0.207007001
3	1.732050808	0.30989072
4	2	0.43012832
5	2.236067977	0.565240674
6	2.449489743	0.700353028
7	2.645751311	0.775966363
8	2.828427125	0.801997184
9	3	0.82183019
10	3.16227766	0.840423633
11	3.31662479	0.88628746
12	3.464101615	0.91231828
13	3.605551275	0.893724837
14	3.741657387	0.881329208
15	3.872983346	0.899922651
16	4	0.906120466
17	4.123105626	0.933390849
18	4.242640687	0.981733801
19	4.358898944	0.970577735
20	4.472135955	0.981733801
21	4.582575695	0.98545249
22	4.69041576	0.999087682
23	4.795831523	0.996608556
24	4.898979486	1.006525059
25	5	1.010243748
26	5.099019514	1.009004185
27	5.196152423	1.011483311
28	5.291502622	1.011483311
29	5.385164807	1.011483311
30	5.477225575	1.011483311

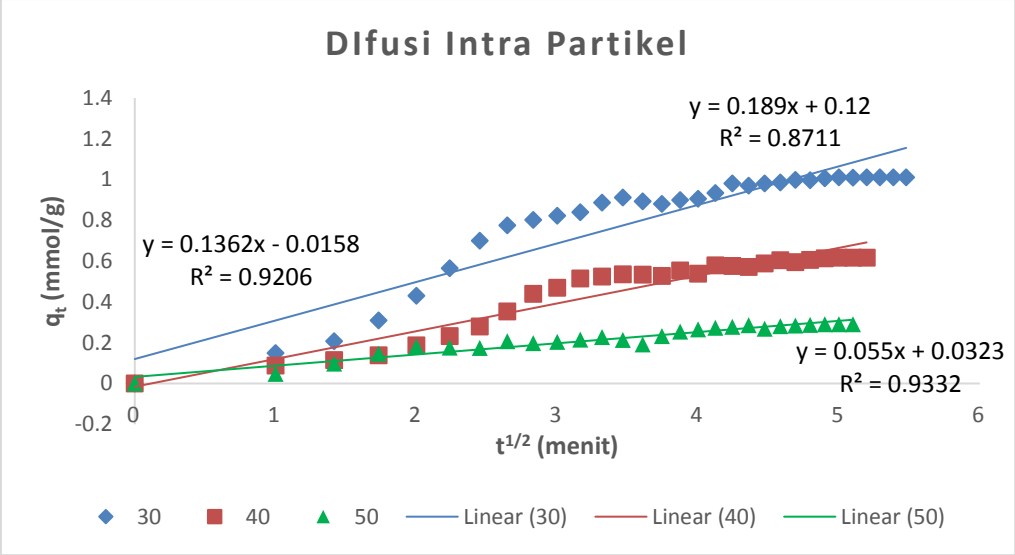
Tabel F.10 Hasil perhitungan model difusi intra partikel pada suhu 40°C

t (menit)	**$t^{1/2}$**	**q_t (mmol/g)**
	x	y
0	0	0.000000
1	1	0.088047
2	1.414213562	0.115330
3	1.732050808	0.137652
4	2	0.187256
5	2.236067977	0.231899
6	2.449489743	0.280263
7	2.645751311	0.353430
8	2.828427125	0.440237
9	3	0.469999
10	3.16227766	0.514643
11	3.31662479	0.524564
12	3.464101615	0.535725
13	3.605551275	0.533245
14	3.741657387	0.527044
15	3.872983346	0.554326
16	4	0.538205
17	4.123105626	0.579129
18	4.242640687	0.576648
19	4.358898944	0.571688
20	4.472135955	0.589049
21	4.582575695	0.603931
22	4.69041576	0.595250
23	4.795831523	0.606411
24	4.898979486	0.613851
25	5	0.617572
26	5.099019514	0.617572
27	5.196152423	0.617572

Tabel F.11 Hasil perhitungan model difusi intra partikel pada suhu 50°C

t (menit)	**$t^{1/2}$**	**q_t (mmol/g)**
	x	y
0	0	0
1	1	0.047142659
2	1.414213562	0.098007106
3	1.732050808	0.146390361
4	2	0.181127057
5	2.236067977	0.176164672
6	2.449489743	0.174924076
7	2.645751311	0.207179579
8	2.828427125	0.197254809
9	3	0.204698386
10	3.16227766	0.214623156
11	3.31662479	0.227029119
12	3.464101615	0.21338256
13	3.605551275	0.191051827
14	3.741657387	0.231991504
15	3.872983346	0.254322237
16	4	0.265487604
17	4.123105626	0.272931182
18	4.242640687	0.277893567
19	4.358898944	0.285337144
20	4.472135955	0.269209393
21	4.582575695	0.281615356
22	4.69041576	0.284096548
23	4.795831523	0.287818337
24	4.898979486	0.29029953
25	5	0.29029953
26	5.099019514	0.29029953

Data-data pada Tabel F.9, F.10 dan F.11 kemudian diplot grafik antara $t^{1/2}$ sebagai sumbu x dan q_t sebagai sumbu y.



Gambar F.3 Kurva model kinetika adsorpsi difusi intra partikel

Berdasarkan kurva diatas, nilai k_{id} masing-masing suhu dapat dihitung menggunakan Persamaan F.4 dengan penjabaran sebagai berikut.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

$$y = ax + b$$

- Pada suhu 30°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = 0{,}189x + 0{,}12$$

  Sehingga diperoleh,

  $$k_{id} = a = 0{,}189$$
  $$C = b = 0{,}12$$

- Pada suhu 40°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = 0{,}1362x - 0{,}0158$$

  Sehingga diperoleh,

  $$k_{id} = a = 0{,}1362$$
  $$C = b = -0{,}0158$$

- Pada suhu 50°C

  Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

  $$y = 0{,}055x + 0{,}0323$$

  Sehingga diperoleh,

  $$k_{id} = a = 0{,}055$$
  $$C = b = 0{,}0323$$

Tabel F.12 Parameter kinetika adsorpsi difusi intra partikel gas CH_4 pada KTZ

Suhu	Difusi intra partikel		
	k_{id} (mmol/g menit$^{1/2}$)	C	R^2
30°C	0,1890	0,1200	0,8711
40°C	0,1362	-0,0158	0,9206
50°C	0,0550	0,0323	0,9332

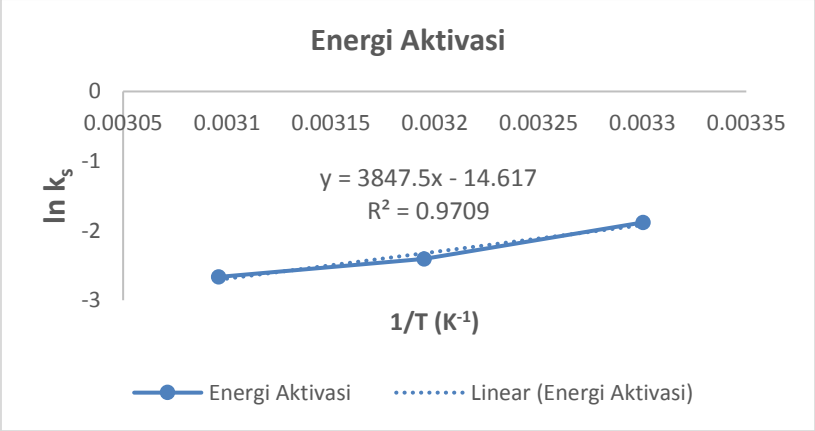
LAMPIRAN G: PERHITUNGAN ENERGI AKTIVASI

Perhitungan energi aktivasi berdasarkan konstanta laju adsorpsi pada orde dua semu karena memiliki koefisien korelasi rata-rata paling tinggi. Selanjutnya, hasil perhitungan pada Tabel G.1 dibuat plot linear antara 1/T sebagai sumbu x dan ln k_s sebagai sumbu y menggunakan persamaan berikut:

$$\boldsymbol{ln\ k_s = ln\ A - \frac{E_a}{RT}} \qquad \text{(G.1)}$$

Tabel G.1 Perhitungan energi aktivasi

T (K)	1/T (K^{-1})	k_s	ln k_s
303	0.00330033	0.1524	-1.88125
313	0.003194888	0.0904	-2.40351
323	0.003095975	0.0609	-2.66499



Gambar G.1 kurva energi aktivasi adsorpsi gas CH_4 pada KTZ

Dari kurva diatas, nilai k_1 pada masing-masing suhu dapat dihitung menggunakan Persamaan G.1 dengan penjabaran sebagai berikut:

$$\ln k_s = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
$$y = a - bx$$

Persamaan diatas analog dengan bentuk persamaan berikut.

$$y = 3847.5x - 14.617$$

Dengan nilai R (tetapan gas) = 8,314 J/mol K.
Sehingga diperoleh,

$$b = \frac{E_a}{R} = -3847{,}5$$
$$E_a = R\ x\ (-3847{,}5)$$
$$E_a = 8{,}314\ x\ (-3847{,}5)$$
$$E_a = -31988{,}115\ \text{J/mol}$$
$$E_a = -31{,}988115\ \text{kJ/mol}$$

LAMPIRAN H: ANALISA DATA TERMODINAMIKA

Analisa termodinamika dalam penelitian ini meliputi penentuan nilai perubahan energi bebas Gibbs (ΔG), entropi (ΔS) dan entalpi (ΔH).

1. Penentuan Entalpi (ΔH) dan Entropi (ΔS)

Entalpi dapat ditentukan melalui plot linear antara ln P/P^0 sebagai sumbu y dan 1/T sebagai sumbu x melalui persamaan vant Hoff berikut.

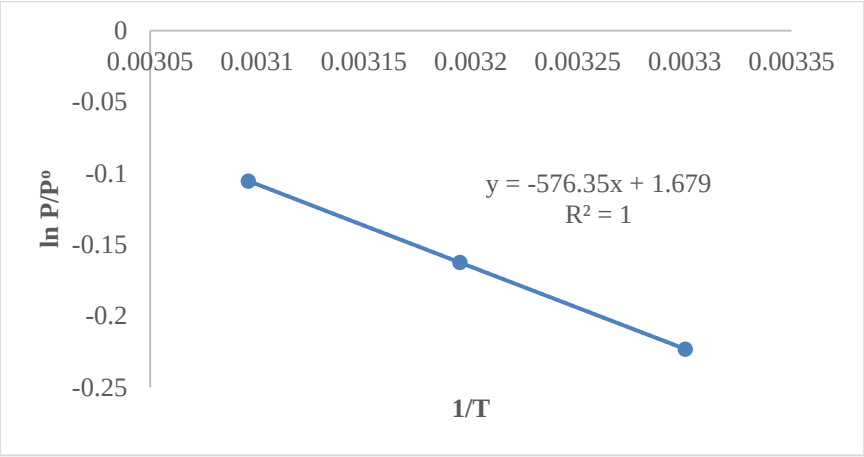
$$\ln \frac{P}{P^o} = \left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right) \quad \text{(H.1)}$$

Keterangan :

ΔH : entalpi (kJ/mol)
R : Tetapan gas (8,314 J/mol K)
T : Suhu (K)
P : Tekanan sistem (bar)
P^o : Tekanan awal (bar)
ΔS : Entropi (J/mol K)

Tabel H.1 Hasil perhitungan entalpi dan entropi

P^o (bar)	T (K)	1/T (K^{-1})	P (bar)	P/P^o	ln P/P^o
1	303	0.00330033	0.80	0.80	-0.22314
	313	0.00319488	0.85	0.85	-0.16252
	323	0.00309597	0.90	0.90	-0.10536



Gambar H.1 Grafik plot ln(P/P^o) terhadap 1/T

Berdasarkan grafik diatas, harga ΔH dapat dihitung dari slope dan ΔS diperoleh dari intersep sebagai berikut:

$$y = -576{,}35x + 1{,}679$$

$$y = ax + b$$

Sehingga diperoleh,

$$a = \frac{\Delta H}{R} = -576{,}35$$

$$\Delta H = -576{,}35 \times 8{,}314$$

$$\Delta H = -4791{,}7739\ J/mol$$

$$\Delta H\ = -4{,}7917\ kJ/mol$$

$$b = -\frac{\Delta S}{R} = 1{,}679$$

$$\Delta S = -8{,}314 \times 1{,}679$$

$$\Delta S = -13{,}959\,\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

$$\Delta S = -0{,}013959\ \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}}$$

2. Penentuan Energi Bebas Gibbs (ΔG)

Energi bebas (ΔG) dapat ditentukan dengan persamaan sebagai berikut.

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \qquad \text{(H.2)}$$

Pada suhu 30°C

$\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - \text{T}\Delta\text{S}$

$\Delta\text{G} = -\ 4791{,}7739\ \text{J/mol} - 303\text{K}(-13{,}959\,\frac{\text{J}}{\text{K mol}})$

$\Delta\text{G} = -562{,}1345\text{J/mol}$

$\Delta\text{G} = -0{,}5621345\ \text{kJ/mol}$

Selanjutnya, dapat dihitung sesuai dengan suhu adsorpsi. Hasil perhitungan tertera pada Tabel H.2.

Tabel K.1 Hasil perhitungan termodinamika

Suhu	**P (bar)**	**P^o (bar)**	**ΔH (kJ/mol)**	**ΔS (kJ/mol)**	**ΔG (kJ/mol)**
30°C	0,80	1	-4,792	-0,014	-0,562
40°C	0,85	1			-0,422
50°C	0,90	1			-0,283

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS

Penulis dilahirkan di Lamongan, 04 Februari 1994 dan merupakan anak pertama. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu:

- MI Islamiyah Kedung Megarih, Kembangbahu, Lamongan
- MTs Hasyim Asy'ari Kedung Megarih, Kembangbahu, Lamongan
- MA Negeri Lamongan.

Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN tes tulis dengan beasiswa bidikmisi dan terdaftar dengan NRP 1412 100 077. Setelah mendapatkan gelar sarjananya, penulis melanjutkan studi S2 di Departemen Kimia Fakultas Ilmu Alam ITS dengan beasiswa fresh graduate. Penulis tercatat sebagai mahasiswa S2 Departemen Kimia-FIA angkatan 2016 dengan NRP 01211650010012. Selama masa studi, penulis pernah menjadi pemakalah dalam konferensi internasional ISST 2017 di Surabaya. Pada masa akhir studi, penulis melakukan penelitian mengenai studi termodinamika dan kinetika adsorpsi gas CH_4 pada material karbon tertemplat zeolit-NaY. Penelitian yang dilakukan penulis dibawah bimbingan Ibu Nurul Widiastuti, M.Si., Ph.D.

Email : indrisusanti077@gmail.com

Telp. : 0857-3300-1326 / 0812-3035-9272