

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Energi merupakan salah satu permasalahan utama dunia. Kebutuhan energi di dunia hingga saat ini cenderung bergantung pada bahan bakar fosil. Faktor pendorong konsumsi bahan bakar fosil yang makin tinggi dapat dilihat dari banyaknya penggunaan mesin industri dan transportasi penunjang perekonomian dunia yang menggunakan minyak bumi sebagai bahan bakar penggerakannya. Indonesia merupakan salah satu negara yang sedang menghadapi persoalan energi yang serius akibat ketergantungan yang sangat besar terhadap bahan bakar fosil. Pengembangan energi alternatif masih kurang mendapat perhatian, sementara Indonesia memiliki potensi untuk melakukan pengembangan energi alternatif. Sebagai contoh, dengan memanfaatkan limbah biomassa yang sangat melimpah dari sektor pertanian dan peternakan untuk dijadikan bioenergi.

Biogas merupakan salah satu bahan bakar non fosil bersifat *renewable* (dapat diperbaharui) yang dapat dijadikan bioenergi alternatif. Biogas diperoleh dari proses fermentasi biomassa yang mengandung karbohidrat dengan bantuan mikroorganisme. Kandungan utama biogas yang berfungsi sebagai bahan bakar (*biofuel*) adalah gas metana (CH_4) atau disebut biometana. Hasil fermentasi menunjukkan bahwa gas karbon dioksida (CO_2) dalam biogas yang terbentuk memiliki konsentrasi yang hampir sama dengan konsentrasi gas metana yaitu 50 – 75% gas CH_4 dan 25 – 50% gas CO_2 . Gas CO_2 dalam reaksi pembakaran memiliki karakteristik dapat menurunkan nilai kalor pembakaran, sehingga adanya gas CO_2 dalam biogas menjadi masalah utama dalam pemanfaatan biogas sebagai *biofuel*. Oleh karena itu, perlu adanya perlakuan lanjutan (*post treatment*) setelah biogas diproduksi yaitu berupa pemisahan gas CO_2 dari kandungan biogas (<http://en.wikipedia.org>, 2009).

Salah satu teknologi pemisahan gas CO_2 dari biogas yang sedang berkembang yaitu menggunakan membran (Harasimowicz *et al*, 2007). Pemisahan gas menggunakan membran didasarkan pada perbedaan kelarutan gas-gas dan difusifitas dari membran. Jenis membran yang digunakan juga mengalami perkembangan misalnya membran polimer, membran CMS (*Carbon Molecular Sieving*) dan membran MMMs (*Mixed Matrix Membrane*) (Pabby *et al*,

2009). Salah satu membran polimer yang bisa digunakan untuk pemisahan gas yaitu membran flat sheet asimetrik polyimide, Matrimid 5218. Membran ini memiliki permeabilitas dan selektivitas yang tinggi (Shao *et al*, 2004). Selain itu, polyimide, Matrimid 5218 memiliki *glass transition temperature* (Tg) yang tinggi dan kekuatan mekanis yang baik, sehingga dapat lebih fleksibel digunakan dibandingkan polycarbonate, polysulfone dan material lain, terutama pada temperatur yang tinggi (Clausi *et al*, 2000). Akan tetapi, membran polyimide, Matrimide 5218 ini memiliki kelemahan berupa apabila permeabilitasnya tinggi maka selektivitas menurun. Untuk mengatasi kelemahan tersebut maka material polyimide (membran organik) ini dicampur dengan material zeolit (membran anorganik) menjadi membran campuran polyimide-zeolit (*mixed matrix membrane*). Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian untuk mempelajari pengaruh suhu dan waktu pemanasan membran, perbedaan tekanan dan waktu permeasi pada pemisahan CO₂/CH₄ untuk pemurnian biogas menggunakan membran polyimide dan membran campuran polyimide-zeolit.

1.2 PERUMUSAN MASALAH

Kendala dalam mengaplikasikan biogas sebagai bahan bakar non fosil yaitu tingginya kandungan gas CO₂ dalam biogas sehingga diperlukan proses pemurnian. Keberhasilan proses pemurnian biogas menggunakan membran tergantung pada kinerja transportasi gas yang berupa permeabilitas dan selektivitas. Kinerja transportasi gas sangat tergantung pada beberapa faktor, antara lain karakteristik membran, kondisi operasi, kelarutan gas-gas dan difusifitas pada membran.

Karakteristik membran dipengaruhi oleh jenis material, ukuran pori, nilai *glass transition temperature* (Tg), resistensi terhadap gas yang akan dipisahkan dan resistensi terhadap suhu. Sedangkan kondisi operasi dipengaruhi oleh beda tekanan, luas permukaan membran dan laju alir volumetrik *permeate*. Faktor penting lainnya, terutama pada membran polimer yaitu kelarutan gas dan difusifitas. Oleh karena itu, bagaimana pengaruh suhu dan waktu pemanasan pada membran, perbedaan tekanan dan waktu permeasi pada membran polyimide-zeolit terhadap permeabilitas dan selektivitas gas serta pengaruhnya terhadap plastisasi perlu diteliti lebih lanjut.

1.3 TUJUAN

Penelitian ini memiliki tujuan, antara lain :

1. mempelajari bagaimana pengaruh suhu pemanasan pada membran terhadap permeabilitas gas dan selektivitas CO_2/CH_4 .
2. mempelajari bagaimana pengaruh waktu pemanasan pada membran terhadap permeabilitas gas.
3. mempelajari bagaimana pengaruh perbedaan tekanan terhadap permeabilitas gas.
4. mempelajari bagaimana pengaruh waktu permeasi terhadap permeabilitas gas.

1.4 MANFAAT

Penelitian ini memiliki manfaat, antara lain :

1. biogas dapat digunakan sebagai energi alternatif.
2. teknologi membran dapat digunakan sebagai alternatif lain untuk pemisahan CO_2/CH_4 .
3. pemurnian biogas dapat digunakan untuk meningkatkan nilai kalor pembakaran biogas sehingga dapat diaplikasikan dengan baik sebagai bahan bakar non fosil.

1.5 RUANG LINGKUP

Penelitian ini memiliki ruang lingkup area kerja penelitian sebagai berikut :

1. biogas yang digunakan tidak dimulai dari proses pembuatannya sehingga penelitian akan berpusat pada proses pemisahan CO_2 dari kandungan biogas.
2. membran yang akan digunakan tidak dimulai dari teknik pembuatannya, sehingga komposisi membran yang akan digunakan tidak perlu diamati.
3. kinerja (*performance*) instalasi membran yang akan diamati berupa permeabilitas (P/l) dan selektivitas (α), sehingga tidak membahas mengenai difusifitas gas.
4. rangkaian alat permeasi gas yang akan dibuat menggunakan 1 buah modul dan bekerja pada skala laboratorium.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 BIOGAS SEBAGAI ALTERNATIF ENERGI BIOMASSA

2.1.1 PENGERTIAN BIOGAS

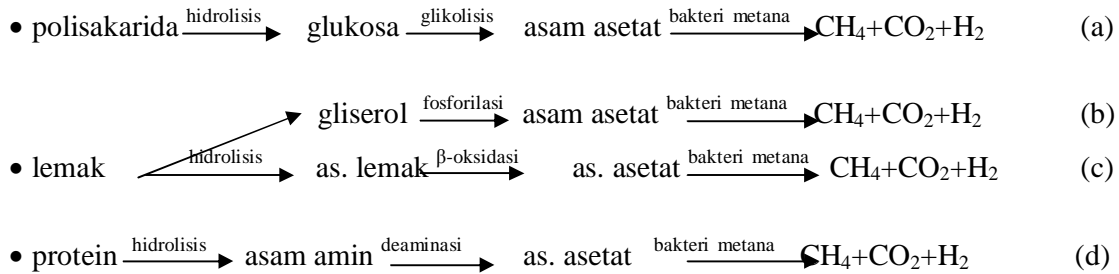
Biogas merupakan bahan bakar gas (*biofuel*) dan bahan bakar yang dapat diperbaharui (*renewable fuel*) yang dihasilkan secara *anaerobic digestion* atau fermentasi anaerob dari bahan organik dengan bantuan bakteri metana seperti *Methanobacterium sp.* Bahan yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biogas yaitu bahan *biodegradable* seperti biomassa (bahan organik bukan fosil), kotoran, sampah padat hasil aktivitas perkotaan dan lain-lain. Akan tetapi, biogas biasanya dibuat dari kotoran ternak seperti kerbau, sapi, kambing, kuda dan lain – lain. Kandungan utama biogas adalah gas metana (CH₄) dengan konsentrasi sebesar 50 – 80 % vol. Gas dalam biogas yang dapat berperan sebagai bahan bakar yaitu gas metana (CH₄), gas hidrogen (H₂) dan gas karbon monoksida (CO) (<http://en.wikipedia.org>, 2009 dan <http://www.bioenergy.org.nz>, 2009).

2.1.2 PROSES PEMBUATAN BIOGAS

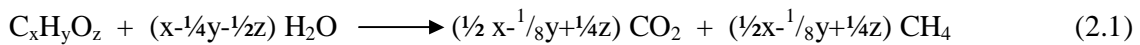
Proses pembuatan biogas dilakukan secara fermentasi yaitu proses terbentuknya gas metana dalam kondisi anaerob dengan bantuan bakteri anaerob di dalam suatu digester sehingga akan dihasilkan gas metana (CH₄) dan gas karbon dioksida (CO₂) yang volumenya lebih besar dari gas hidrogen (H₂), gas nitrogen (N₂) dan gas hydrogen sulfida (H₂S). Proses fermentasi memerlukan waktu 7 sampai 10 hari untuk menghasilkan biogas dengan suhu optimum 35 °C dan pH optimum pada *range* 6,4 – 7,9. Bakteri pembentuk biogas yang digunakan yaitu bakteri anaerob seperti *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* dan *Methanosarcina* (Price and Paul, 1981).

Biogas yang dibuat dari kotoran ternak sapi mengandung gas CH₄ sebesar 55 – 65 %, gas CO₂ sebesar 30 – 35 % dan sedikit gas hidrogen (H₂), gas nitrogen (N₂) dan gas – gas lain. Panas yang dihasilkan sebesar 600 BTU/cuft. Sedangkan, biogas yang dibuat dari gas alam mengandung gas CH₄ sebesar 80 % dengan panas sebesar 1000 BTU/cuft. Kandungan gas CH₄ dari biogas dapat ditingkatkan dengan memisahkan gas CO₂ dan gas H₂S yang bersifat korosif (<http://www.sciencedirect.com/>, 2007).

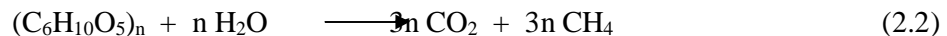
Reaksi pembentukan metana (Price and Paul, 1981) dari bahan – bahan organik yang dapat terdegradasi dengan bantuan enzim maupun bakteri dapat dilihat sebagai berikut:



Secara umum, reaksi pembentukan CH_4 yaitu :



Sebagai contoh, pada pembuatan biogas dari bahan baku kotoran sapi atau kerbau yang banyak mengandung selulosa. Bahan baku dalam bentuk selulosa akan lebih mudah dicerna oleh bakteri anaerob. Reaksi pembentukan CH_4 adalah : (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003)



Kondisi operasi pada pembuatan biogas (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003), antara lain :

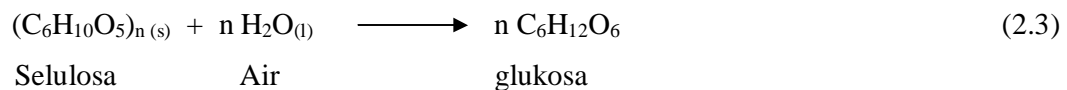
- Temperatur = 20 – 40 °C (paling optimum pada T = 35 °C)
- Tekanan gas = 20 - 25 cmH₂O atau 0,02 – 0,024 atm
- Rasio C/N = 30
- pH = 6,8 – 8,0
- Rasio bahan baku/air = 2 : 3

Reaksi kimia pembuatan biogas (gas metana) ada 3 tahap, yaitu :

1. Reaksi Hidrolisa / Tahap pelarutan

Pada tahap ini bahan yang tidak larut seperti selulosa, polisakarida dan lemak diubah menjadi bahan yang larut dalam air seperti karbohidrat dan asam lemak. Tahap pelarutan berlangsung pada suhu 25° C di digester (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003).

Reaksi:



2. Reaksi Asidogenik / Tahap pengasaman

Pada tahap ini, bakteri asam menghasilkan asam asetat dalam suasana anaerob. Tahap ini berlangsung pada suhu 25° C di digester (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003).

2.1.4 NILAI KALOR PEMBAKARAN BIOGAS

Panas pembakaran dari suatu bahan bakar adalah panas yang dihasilkan dari pembakaran sempurna bahan bakar pada volume konstan dalam kalorimeter dan dinyatakan dalam kal/kg atau Btu/lb. Panas pembakaran dari bahan bakar bisa dinyatakan dalam *High Heating Value* (HHV) dan *Lower Heating Value* (LHV). *High Heating Value* merupakan panas pembakaran dari bahan bakar yang di dalamnya masih termasuk *latent heat* dari uap air hasil pembakaran. *Low Heating Value* merupakan panas pembakaran dari bahan bakar setelah dikurangi *latent heat* dari uap air hasil pembakaran. Nilai kalor pembakaran yang terdapat pada biogas berupa *High Heating Value* (HHV) dan *Lower Heating Value* (LHV) pembakarannya dapat diperoleh dari tabel berikut: (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003)

Tabel 2.2 Nilai Kalor Pembakaran Biogas (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003)

Komponen	<i>High Heating Value</i>		<i>Low Heating Value</i>	
	(Kkal/m ³)	(Kkal/kg)	(Kkal/m ³)	(Kkal/kg)
Hidrogen (H ₂)	2.842,21	33.903,61	2.402,62	28.661,13
Karbon monoksida (CO)	2.811,95	2.414,31	2.811,95	2.414,31
Gas Methan (CH ₄)	8.851,43	13.265,91	7.973,13	11.953,76
Natural gas	9.165,55	12.943,70	8.320,18	11.749,33

2.1.5 PROBLEM BIOGAS

Problem yang muncul ketika biogas baru diproduksi adalah komposisi biogas itu sendiri karena biogas mengandung beberapa gas lain yang tidak menguntungkan. Beberapa gas yang tidak menguntungkan antara lain :

1) Gas Karbon dioksida (CO₂)

Gas CO₂ dalam biogas perlu dihilangkan karena gas tersebut dapat mengurangi nilai kalor pembakaran biogas. Nilai kalor pembakaran gas metana murni pada tekanan 1 atm dan temperatur 15,5 °C yaitu 9100 Kkal /m³ (12.740 Kkal/kg). Sedangkan nilai kalor pembakaran biogas sekitar 4.800 – 6.900 Kkal/m³ (6.720 – 9660 Kkal/kg) (Harasimowicz *et al*, 2007). Tingginya kandungan CO₂ dalam biogas menyebabkan nilai kalor pembakaran turun menjadi sebesar 4.301,63 – 6.213,47 Kkal/m³ (6.022,28 – 8.698,85 Kkal/kg) dari nilai pembakaran CH₄ murni sebesar 9.559,18 Kkal/m³ (13.382,85 Kkal/kg) (<http://www.bioenergy.org.nz>, 2009).

2) Gas Hidrogen Sulfida (H₂S)

Menurut Lastella *et al* (2002), konsentrasi gas ini dalam biogas relatif kecil ± 0,1 – 2%. Gas ini bersifat korosif sehingga konsentrasi yang besar dalam biogas dapat

menyebabkan korosi pada ruang pembakaran. Selain itu, gas ini mempunyai bau yang tidak sedap, bersifat racun dan hasil pembakarannya menghasilkan gas sulfur dioksida (SO₂). Menurut <http://biopact.com> (2007), bila biogas mengandung H₂S pada konsentrasi lebih kecil dari 1 % maka proses desulfurisasi tidak perlu dilakukan.

2.1.6 MANFAAT BIOGAS DALAM KEHIDUPAN

Manfaat pembuatan biogas dari kotoran ternak antara lain :

1. Gas yang dihasilkan dapat mengganti *fuel* seperti LPG atau natural gas. Pupuk sapi yang dihasilkan dari satu sapi dalam satu tahun dapat dikonversi menjadi gas metana yang setara dengan lebih dari 200 liter *gasoline* (<http://www.sciencedirect.com>, 2007).
2. Gas yang dihasilkan dapat digunakan untuk sumber energi menyalakan lampu, dimana 1 m³ biogas dapat digunakan untuk menyalakan lampu 60 Watt selama 7 jam. Hal ini berarti bahwa 1m³ biogas menghasilkan energi = 60 W x 7 jam = 420 Wh = 0,42 kWh (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003).
3. Limbah digester biogas, baik yang padat maupun cair dapat dimanfaatkan sebagai pupuk organik (<http://digilib.petra.ac.id>, 2003).

2.2 TEKNOLOGI MEMBRAN

2.2.1 PENGERTIAN MEMBRAN

Membran merupakan alat pemisah berupa penghalang yang bersifat selektif yang dapat memisahkan dua fase dari berbagai campuran. Campuran tersebut dapat bersifat homogen atau heterogen dan dapat berupa padatan, cairan atau gas. Transportasi pada membran terjadi karena adanya *driving force* yang dapat berupa konveksi atau difusi dari masing-masing molekul, adanya tarik menarik antar muatan komponen atau konsentrasi larutan, dan perbedaan suhu atau tekanan (Pabby *et al*, 2009).

2.2.2 KLASIFIKASI MEMBRAN

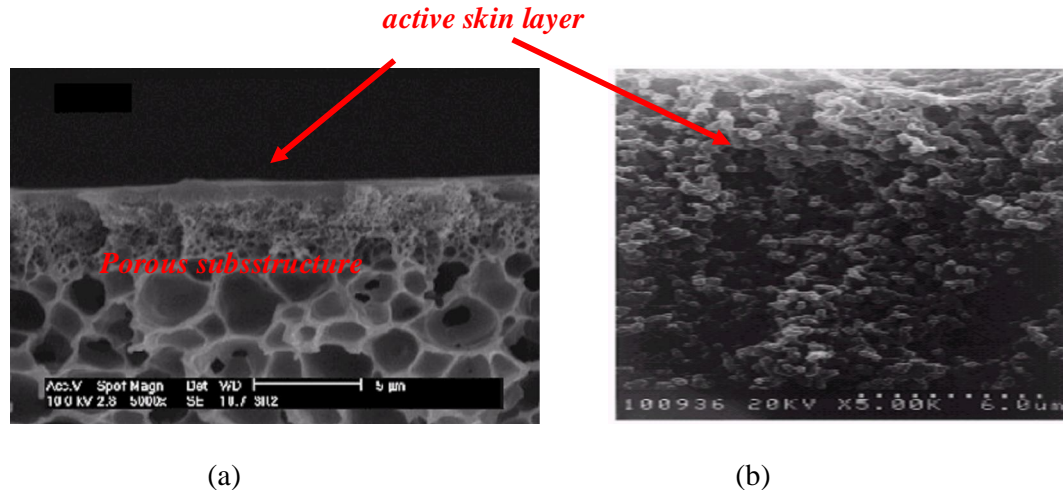
Berdasarkan ukuran pori, membran dapat dibedakan dibagi menjadi 2 yaitu:

1. Membran berpori (*porous membrane*)
Prinsip pemisahan membran berpori didasarkan pada perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran. Membran jenis ini biasanya digunakan untuk proses mikrofiltrasi (melewatkan air, menahan mikroba) dan ultrafiltrasi (melewatkan air menahan garam mineral).

2. Membran non pori (*non-porous membrane*)

Prinsip pemisahannya didasarkan pada perbedaan kelarutan dan kemampuan berdifusi. Membran dengan jenis ini digunakan untuk proses permeasi gas, pervaporasi dan dialisis.

Sedangkan berdasarkan strukturnya, membran dapat dibedakan menjadi membran simetrik dan membran asimetrik (Mulder, 1996).



Gambar 2.1 membran (a) simetrik dan (b) asimetrik

2.2.3 MATERIAL MEMBRAN

Material membran dapat diklasifikasikan menjadi 3 antara lain :

1. Organik (Polimer)

Contoh material : *polycarbonate, polyamide, polysulfone*, dll. Jenis polimer yang dapat dijadikan sebagai material membran yaitu :

- Membran berpori (porous membrane)
Digunakan untuk aplikasi mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi.
- Membran tidak berpori (non-porous membrane)
Digunakan untuk aplikasi permeasi gas, uap dan pervaporasi.

2. Anorganik

Tipe material anorganik membran ada 4 yaitu :

- Membran keramik
merupakan kombinasi dari logam (*aluminium, titanium, silicium* atau *zirconium*) dan non-logam (*oxide, nitride* atau *carbide*).

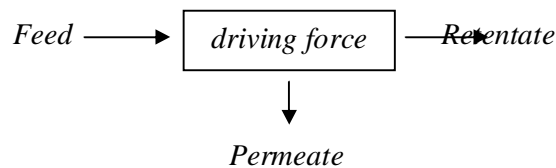
- membran gelas / kaca
berupa silikon oksida / silika (SiO₂)
- membran logam (termasuk karbon)
- membran zeolit

3. Biologi

Merupakan material membran yang berasal dari makhluk hidup misalnya lipida (*phospholipid*). Struktur membran dari material ini sangat kompleks. Tiap molekul lipid terdapat bagian yang hidrofilik dan hidrofobik (Mulder, 1996).

2.2.4 TEORI PEMISAHAN DENGAN MEMBRAN

Pemisahan dengan membran dilakukan dengan mengalirkan *feed* ke dalam membran kemudian akan terpisah sesuai *driving force* yang digunakan. Proses pemisahan dengan membran menghasilkan dua aliran yaitu *permeate* dan *retentate*. *Permeate* merupakan hasil pemisahan yang diinginkan sedangkan *retentate* merupakan hasil sisa (Pabby *et al*, 2009).



Gambar 2.2 Skema Pemisahan menggunakan Membran (Pabby *et al*, 2009)

2.2.5 KINERJA INSTALASI MEMBRAN

Driving force pada pemisahan menggunakan membran ada 4 macam. Kinerja (*performance*) instalasi membran tergantung pada jenis *driving force* yang digunakan (Mulder, 1996). Macam – macam aplikasi pemisahan dengan membran berdasarkan *driving force* dan kinerja instalasinya antara lain:

1. *Driving force* gradien tekanan (ΔP)

Aplikasi penggunaan antara lain : mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, nanofiltrasi, *reverse osmosis*. Kinerja instalasi membran berupa fluks (J) dan rejeksi (R) dapat dihitung dengan persamaan berikut :

$$J_v = \frac{Q_p}{A_m} \quad (2.7)$$

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2.8)$$

Dimana :

J_v = volume fluks (liter/m².sec)

R = rejeksi / retensi (span = 0–1)

Q_p = laju alir *permeate* (liter/sec)

C_p = konsentrasi *permeate*

A_m = luas permukaan membran (m²)

C_F = konsentrasi umpan

Besarnya fluks dihitung dari besarnya laju alir yang melewati setiap luas permukaan membran. Semakin besar laju alir *permeate* dan semakin kecil luas permukaan membran maka fluks yang dihasilkan semakin besar. Rejeksi merupakan ukuran perbandingan konsentrasi *permeate* dan *retentate* yang berhasil dipisahkan.

2. *Driving force* gradien Konsentrasi (ΔC)

Aplikasi penggunaan : pervalporasi, permeasi gas, permeasi uap, dialisis, dialisis – difusi. Selektivitas (α) pada pemisahan campuran gas dapat dihitung dengan persamaan berikut (Cao *et al*, 2002) :

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2.9)$$

dimana, A dan B merupakan komponen - komponen yang terdapat pada campuran yang akan dipisahkan dan x dan y merupakan fraksi mol umpan dan *permeate*. Sedangkan selektivitas dan permeabilitas pada pemisahan gas murni dapat dihitung dengan persamaan :

$$\alpha_{A/B} = \frac{(P/L)_A}{(P/L)_B} \quad (2.10)$$

$$(P/L) = \frac{Q_p}{A_m \cdot \Delta P} \quad (2.11)$$

Dimana :

J_v = volume fluks (liter/m².sec)

$\alpha_{A/B}$ = selektivitas zat A terhadap zat B

Q_p = laju alir *permeate* (liter/sec atau cm³/sec)

(P/L) = permeabilitas

(1bGPU = 1×10⁻⁶ cm³ (STP)/(cm² s

A_m = luas permukaan membran (m² atau cm²)

cmHg))

ΔP = beda tekanan (cmHg)

3. *Driving force* gradien Temperatur (ΔT)

Aplikasi penggunaan: *thermo-osmosis*, distilasi membran. Kinerja instalasi berupa fluks (J) dan selektivitas (α).

4. *Driving force* gradien Potensial Listrik (ΔE)

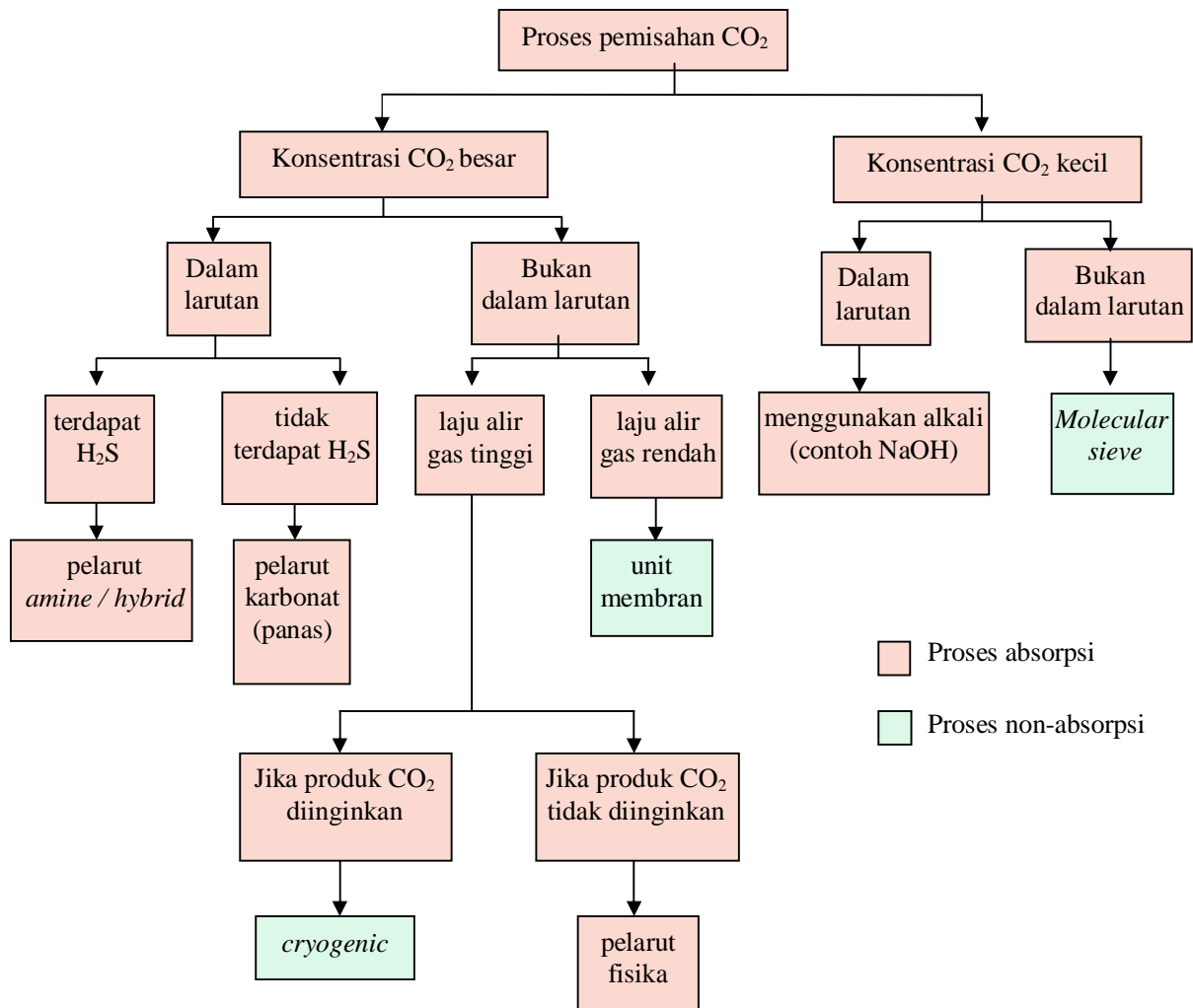
Aplikasi penggunaan : elektrodialisis, elektro-osmosis, membran-elektrolisis. Kinerja instalasi berupa fluks (J) dan selektivitas (α).

2.3 PEMURNIAN BIOGAS DENGAN TEKNOLOGI MEMBRAN

2.3.1 TEKNOLOGI PEMURNIAN BIOGAS

Penggunaan teknologi pemurnian biogas tergantung pada komposisi biogas dan tujuan penggunaannya. Komposisi biogas tergantung pada sumber bahan bakunya. Proses pemurnian biogas menggunakan membran sangat baik pada tekanan operasi 5–7 bar (Lastella *et al*, 2002 dan Pabby *et al*, 2009). Pemilihan metoda yang cocok untuk pemisahan CO₂ dari campurannya tergantung pada beberapa parameter, yaitu : konsentrasi CO₂ di aliran umpan, sifat alami komponen umpan, tekanan dan temperatur (Noverri, 2007). Metode pemurnian biogas (CO₂ removal) ada beberapa, antara lain : absorpsi fisika, absorpsi kimia, adsorpsi, pemisahan dengan membran, *cryogenic*, reaksi kimia (Kapdi *et al*, 2005).

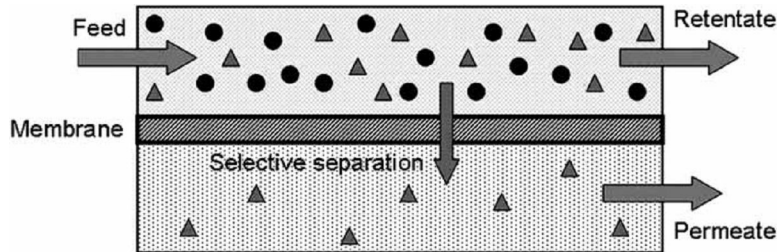
Pemilihan proses pemisahan CO₂ dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar 2.3 Skema teknologi pemisahan gas CO₂ (Noverri, 2007)

2.3.2 PERMEASI GAS

Membran yang dapat digunakan untuk pemisahan gas ada 2 tipe yaitu membran berpori (*porous membrane*) dan membran tidak berpori (*non-porous membrane*) (Mulder, 1996 dan Pabby *et al*, 2009).



Gambar 2.4 Skema Permeasi Gas menggunakan Membran (Scholes *et al*, 2008)

- **Permeasi gas pada membran berpori (*porous membrane*)**

Mekanisme perpindahan yang dapat terjadi pada permeasi gas di sepanjang membran berpori, antara lain :

- a. *Poiseuille / viscous flow*

Ketika gas berpindah di dalam membran secara *viscous flow* (contoh pada mikrofiltrasi), perpindahan yang terjadi tergantung pada ukuran pori membran dan *mean free path of gas molecule*. Persamaan *mean free path of gas molecule* yaitu :

$$\lambda = \frac{R_0 T}{2^{0.5} \pi p N d_m^2} \quad (2.12)$$

Dimana :

- R_0 = konstanta gas ideal (0,082 liter.atm/mol.K)
- T = temperatur (K)
- p = tekanan (atm)
- N = konstanta avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ partikel / mol)
- d_m = diameter molekul (dm)

- b. *Knudsen diffusion*

Mekanisme perpindahan jenis ini sama dengan *viscous flow*. Akan tetapi, penurunan diameter pori membran, maka *mean free path of gas molecule* bisa menjadi lebih besar daripada diameter pori. Mekanisme ini tergantung pada rasio akar kuadrat dari berat molekul penatran. Hal ini menunjukkan bahwa mekanisme ini dapat menghasilkan pemisahan yang tinggi apabila operasi terjadi secara *cascade*.

Mekanisme jenis ini biasanya digunakan untuk pemisahan gas. Menurut Pabby *et al* (2009), *knudsen diffusion* terjadi pada membran anorganik *microporous* atau disepanjang pori kecil dalam membran polimer dense atau pada *mixed matrix membrane*. Mekanisme ini terjadi pada $d_p > 20 \text{ \AA}$, sehingga persamaan koefisien *knudsen diffusion* menjadi :

$$D_{Kn} = \frac{d_p}{3} \bar{v}_A = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} = 48,5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (2.13)$$

Dimana :

- d_p = diameter pori (m)
- \bar{v}_A = rata-rata laju molekul (m/s)
- M_A = berat molekul gas (gram/mol)
- T = temperatur (K)

c. *Sieving action*

Mekanisme ini sering digunakan pada proses adsorpsi dan reaksi. Contoh mekanisme ini yaitu penggunaan zeolit dimana selektivitas berhubungan dengan ukuran molekul gas. Menurut Pabby *et al* (2009), mekanisme ini terjadi pada $d_p = 3 - 5 \text{ \AA}$.

d. *Surface diffusion*

Mekanisme ini disebabkan oleh absorpsi/adsorpsi (sorpsi) gas di dalam permukaan membran serta difusi gas yang terabsorpsi/teradsorpsi (*sorbed*) disepanjang pori membran. Mekanisme ini biasanya untuk pemisahan gas. Mekanisme ini tergantung pada sifat kimia gas dan permukaan membran.

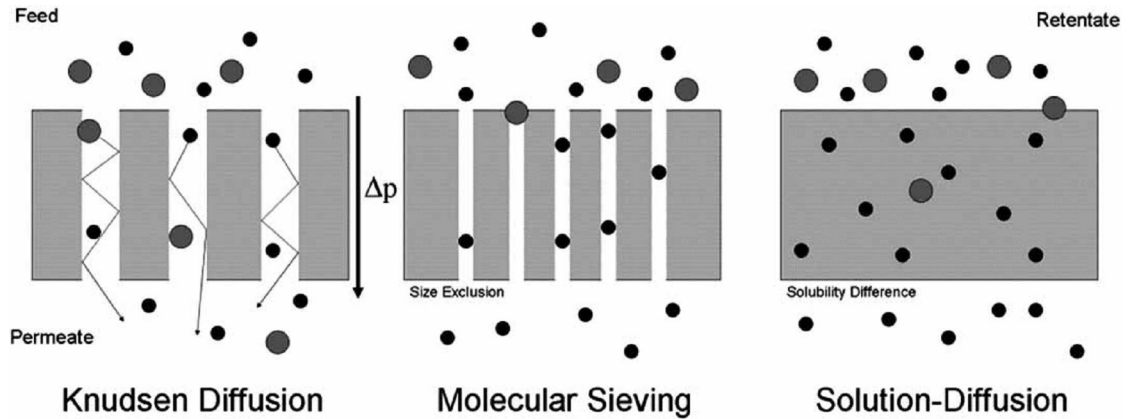
- **Permeasi gas pada membran tidak berpori (*non-porous membrane*)**

Mekanisme perpindahan yang biasa terjadi pada permeasi gas di sepanjang membran tidak berpori (*non-porous membrane*) yaitu mekanisme *solution-diffusion*. Menurut Pabby *et al* (2009), mekanisme ini terjadi pada *dense polymer membrane*. Permeabilitas tergantung pada sifat fisika gas yang akan dipisahkan dan kestabilan polimer (*glassy* atau *rubbery*).

Tabel 2.3 Permeabilitas (P) dan selektivitas (α) gas CO₂/CH₄
(Pabby *et al*, 2009)

Polimer	T(°C)	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$
PDMS (<i>silicon Rubber</i>)	35	4550	3,37
PC (<i>Polycarbonate</i>)	35	6,5	23,2

Keterangan : 1Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)-cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$.



Gambar 2.5 Mekanisme Permeasi Gas pada Membran (Scholes *et al*, 2008)

2.3.3 DASAR PEMILIHAN MEMBRAN

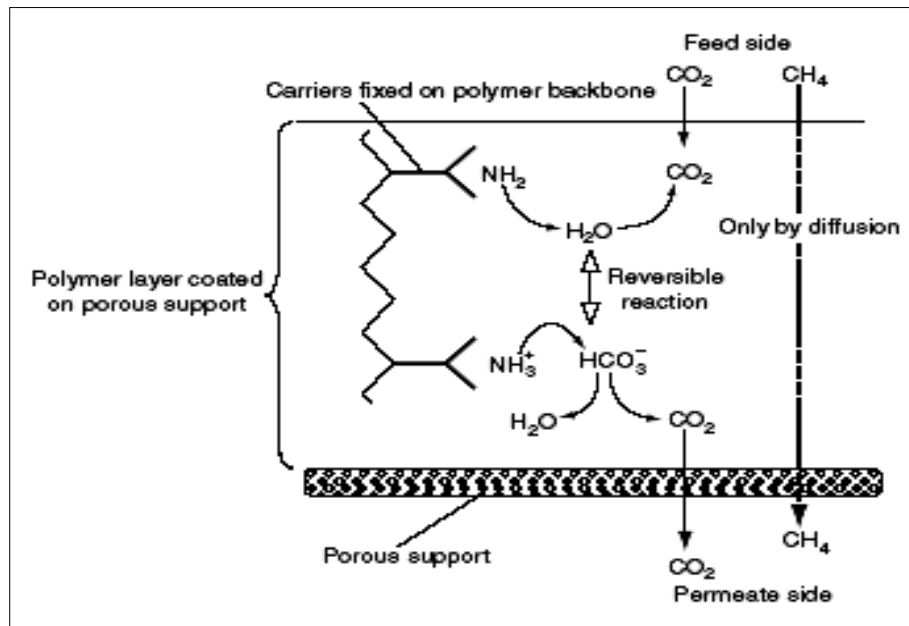
Menurut Pabby *et al* (2009), material membran yang memiliki selektivitas tinggi untuk pemurnian biogas adalah polimer (seperti *cardopolymers*), *carbon molecular sieves*, *mixed matrix* dan *biomimetic*. Material membran yang bisa digunakan untuk pemurnian biogas antara lain:

1. Membran Polimer

Polimer merupakan material membran yang banyak digunakan untuk pemisahan gas. Membran dari polimer dapat berupa komposit ataupun mixed matrix dan bisa berupa simetrik ataupun asimetrik.

Tabel 2.4 Permeabilitas dan Selektivitas Membran Polimer (Pabby *et al*, 2009)

Polymer	Permeabilities at 35°C (Barrer)			Ideal Selectivities at 35°C		
	He 10 atm	O ₂ 2 atm	CO ₂ 10 atm	He/CH ₄ 10 atm	O ₂ /N ₂ 2 atm	CO ₂ /CH ₄ 10 atm
Polycarbonates						
PC	13	1.6	6.8	35	4.8	19
TMPC	46	5.6	18.6	50	5.1	21
HFPC	60	6.9	24	57	4.1	23
TMHFPC	206	32	111	44	4.1	24
TBPC	18	1.4	4.2	140	7.5	34
TBHFPC	100	9.7	32	112	5.4	36
TB/TBHF-co-PC	49	4.9	16	110	6.2	34
Polyimides						
PMDA-ODA	8.0	0.61	2.71	134.9	6.1	45.9
PMDA-MDA	9.4	0.98	4.03	94	4.9	42.9
PMDA-IPDA	37.1	7.1	26.8	41.1	4.7	29.7
PMDA-DAF	1.9	—	0.15	921	—	71.6
6FDA-ODA	51.5	4.34	23	135.4	5.2	60.5
6FDA-MDA	50	4.6	19.3	117.1	5.7	44.9
6FDA-IPDA	71.2	7.53	30	102.1	5.6	42.9
6FDA-DAF	98.5	7.85	32.2	156.3	6.2	51.1



Gambar 2.6 Mekanisme transportasi CO₂ pada membran (Pabby *et al*, 2009)

2. Membran *Carbon Molecular Sieving* (CMS)

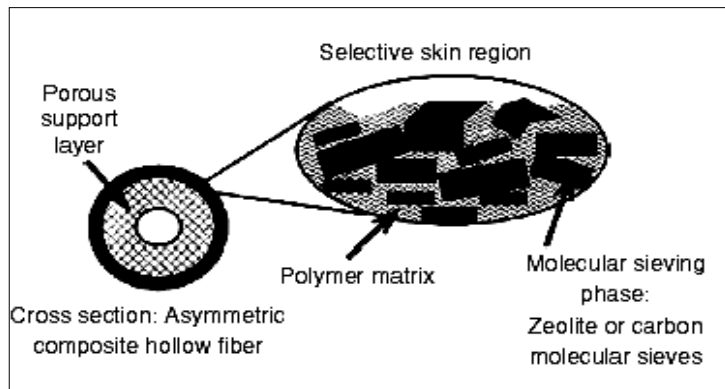
Membran ini merupakan membran karbon *microporous*. Mekanisme perpindahan yang terjadi pada membran ini ada 3 kemungkinan, yaitu *molecular sieving* ($d_p < 5 \text{ \AA}$), *selective surface* ($5 \text{ \AA} < d_p < 12 \text{ \AA}$) dan *knudsen diffusion* ($d_p > 20 \text{ \AA}$). Dalam pemisahan membran modul yang biasa digunakan yaitu *hollow fiber* atau *sheet* (lembaran). Pada pemurnian biogas (CO₂/CH₄), penggunaan membran ini menghasilkan selektivitas yang tinggi jika mekanisme perpindahannya berupa SSF (*selective surface flow*) (Pabby *et al*, 2009).

3. *Mixed Matrix Membrane* / MMM (*Nanocomposites*)

Membran ini terdiri dari polimer dimana material *non-porous* atau anorganik *dense* seperti partikel *silika*, *zeolit*, *carbon* (disebut *nanotube*) didispersikan. Mekanisme yang terjadi pada membran ini yaitu *solution diffusion* dan dikombinasi dengan *surface diffusion* / *molecular sieving*.

Menurut Pabby *et al* (2009), aplikasi *mixed matrix membrane* pada pemurnian biogas, misalnya :

- Polimer dengan CMS (*Carbon Molecular Sieves*)
- Polimer dengan *Nonporous Nanoparticles*



Gambar 2.7 *Mixed Matrix Membrane* (Pabby *et al*, 2009)

4. Membran Anorganik

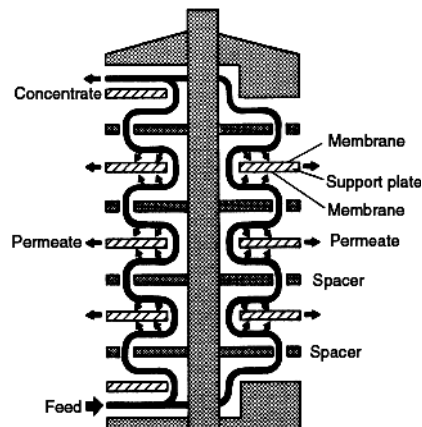
Membran ini dapat berupa simetrik maupun asimetrik. Membran simetrik memiliki struktur homogen, contohnya membran *alumina anodized* dan membran *capillary glass*. Membran anorganik yang sering digunakan adalah membran asimetrik dengan struktur komposit, contoh membran *ceramic alumina* dan membran *carbon-zirconia* (Pabby *et al*, 2009).

2.3.4 DASAR PEMILIHAN MODUL

Menurut Pabby *et al* (2009), modul membran yang bisa digunakan untuk pemurnian gas antara lain:

1. *Flat Sheet Plate and Frame*

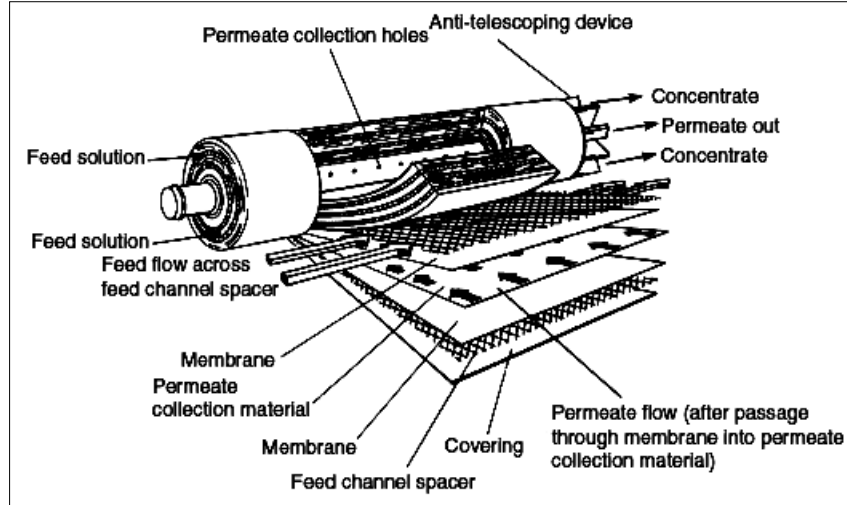
Bentuknya hampir sama dengan *filter press conventional*, memiliki rangkaian *disk anular* dengan diameter luar 0,3 m ditempatkan setiap sisi *plate* yang berfungsi sebagai tempat membran. Luas permukaan untuk satu modul sebesar 19 m².



Gambar 2.8 Modul membran *Plate and frame* (Coulson and Richardson, 2002)

2. *Spiral Wound*

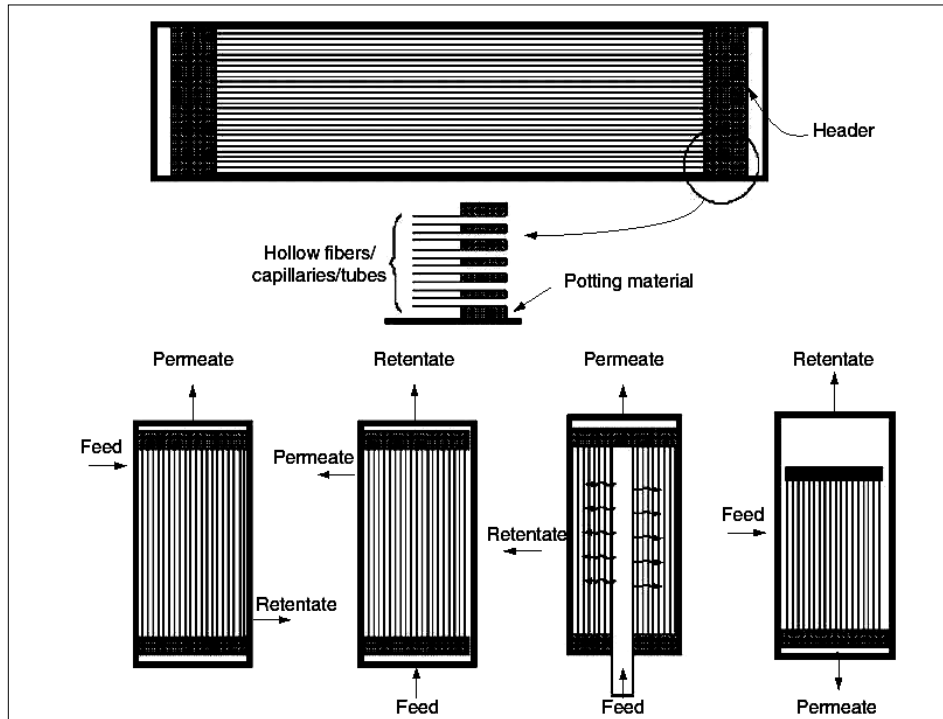
Modul ini terdiri dari beberapa lembaran datar tergulung spiral. Modul ini berdiameter 0,1 m, panjang 0,9 m dan luas permukaan sebesar 5 m².



Gambar 2.9 Modul membran *spiral wound* (Coulson and Richardson, 2002)

3. *Hollow Fiber*

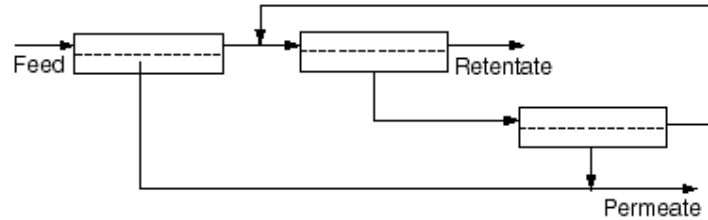
Modul ini merupakan susunan ikatan – ikatan fiber dengan diameter 0,1-2,0 mm yang tersusun dalam sebuah pipa. Modul ini efektif untuk pemisahan dengan luas permukaan besar untuk volume yang kecil.



Gambar 2.10 Modul membran *Hollow Fiber* (Pabby *et al*, 2009)

2.3.5 MODE DAN SISTEM OPERASI

Menurut Pabby *et al* (2009), mode operasi untuk pemurnian biogas yang dikembangkan yaitu mode operasi kontinyu 3 tahap.



Gambar 2.11 Mode operasi *three stage membrane* untuk pemurnian biogas

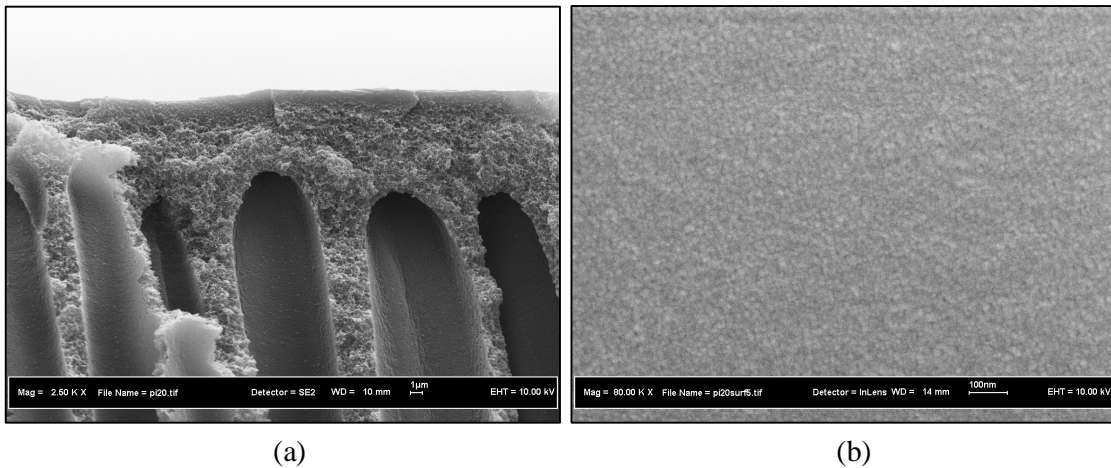
Menurut Mulder (1996), seringkali mode operasi *single stage* tidak menghasilkan produk yang berkualitas dan produk *permeate* dan *retentate* yang diinginkan. Untuk mengatasi hal ini, maka arus *permeate* atau arus *retentate* harus diolah lagi pada *stage* kedua. Kombinasi ini disebut *cascade*. Sedangkan sistem operasi untuk pemisahan gas ada 2 macam yaitu system *dead end* dan *cross-flow*.

2.4 PENGGUNAAN MEMBRAN *POLYIMIDE* DAN *POLYIMIDE – ZEOLIT MIXED MATRIX MEMBRANE* (MMM)

Salah satu teknologi pemisahan gas karbon dioksida (CO_2) dari biogas yang sedang berkembang yaitu menggunakan membran (Harasimowicz *et al*, 2007). Jenis membran yang mengalami perkembangan yang sering digunakan untuk pemisahan gas misalnya membran polimer atau membran MMMs (*Mixed Matrix Membrane*) (Pabby *et al*, 2009). Membran polimer terdiri dari *glassy* dan *rubbery*. Hampir semua industri menggunakan membran *glassy* polimer karena membran tersebut dapat memberikan selektivitas yang baik dan karakteristik bahan yang terkandung juga baik (Shekawat,*et al*, 2003). Polyimide merupakan salah satu bahan membran *glassy* polimer yang baik untuk digunakan dalam pemisahan gas karena karakteristik fisiknya yang stabil terhadap suhu tinggi, resistansi terhadap bahan kimia, kekuatan mekanik yang baik dan mempunyai konstanta dielektrik rendah (Shekawat,*et al*, 2003). Spesifik membran tersebut yang bisa digunakan untuk pemisahan gas yaitu membran asimetrik polyimide, Matrimid 5218. Membran ini memiliki *glass transition temperature* (T_g) yang tinggi dan kekuatan mekanis yang baik, sehingga dapat lebih fleksibel digunakan dibandingkan polycarbonate, polysulfone dan material lain, terutama pada temperatur yang tinggi (Clausi *et al*, 2000). Selain itu, memiliki permeabilitas dan

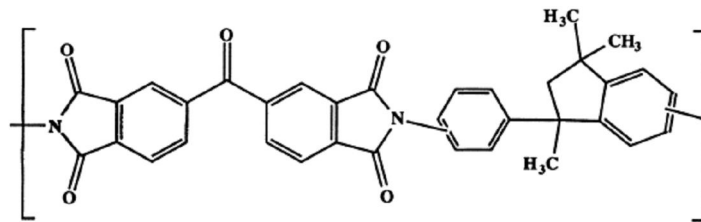
selektivitas yang baik (Shao *et al*, 2004). Akan tetapi, polyimide, Matrimide 5218 ini memiliki kelemahan berupa apabila permeabilitasnya tinggi maka selektivitas menurun.

Membran polyimide, Matrimid 5218 dibuat dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP (*n-methyl-2-pyrrolidone*). Struktur kimia polyimide, Matrimid 5218 dapat dilihat pada gambar 2.12 di bawah ini. Membran polimer ini memiliki *glass transition temperature* (Tg) sebesar 319,5°C jika diamati menggunakan DSC-7 (*Differential Scanning Calorimetry*) pada laju scan 20°C/menit (Budiyono *et al*, 2009).



Gambar 2.12 Struktur morfologi *asymmetric polyimide membrane*, Matrimid 5218 tanpa coating: (a) penampang melintang; (b) penampang permukaan luar membran (Budiyono *et al*, 2009)

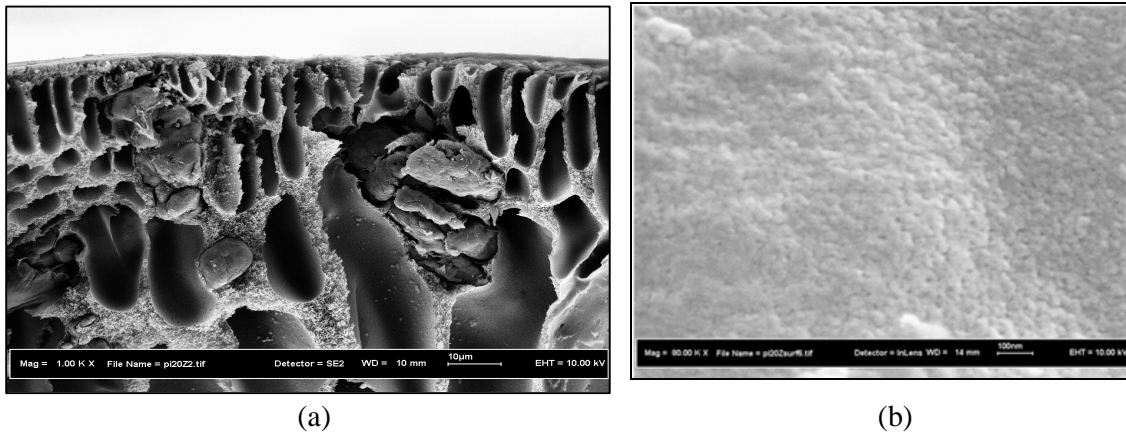
Dari Gambar 2.12 dapat dilihat morfologi membran polyimide, matrimid 5218 yang memiliki struktur asimetrik. Lapisan aktif pada membran berfungsi sebagai tempat terjadinya pemisahan gas. Sedangkan lapisan *porous substructure* berfungsi untuk meningkatkan laju alir permeasi gas karena pada lapisan ini terdapat *porous* yang dapat mempercepat laju alir.



Gambar 2.13 Struktur Kimia Polyimide, Matrimid 5218

Perkembangan penggunaan campuran membran inorganik dan polimer sebagai *mixed matrix membrane* (MMM) memberikan keuntungan, yaitu kemampuan proses dari polimer yang lebih baik dengan transportasi gas secara *molecular sieves* (Shekawat,*et al*, 2003). MMM

biasanya digunakan untuk mengatasi harga permeabilitas yang tinggi serta selektivitas yang rendah dari penggunaan membran polimer. Bahan inorganik yang sering digunakan yaitu zeolit.



Gambar 2.14 Struktur morfologi *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) tanpa coating : (a) penampang melintang; (b) penampang permukaan luar membran (Budyono *et al*, 2009)

Penelitian yang dilakukan oleh Budyono *et al* (2009), MMM dapat dibuat dari campuran polyimide-zeolit dengan komposisi yang terdiri dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP serta 25% berat zeolit. Membran tersebut memiliki *glass transition temperature* (T_g) sebesar $321,7^{\circ}\text{C}$. Gambar 2.14 menunjukkan *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) yang juga memiliki struktur asimetrik seperti *asymmetric polyimide membrane*.

2.5 HAL-HAL YANG PERLU DIPERTIMBANGKAN PADA PERMEASI GAS

2.5.1 SUHU DAN WAKTU PEMANASAN MEMBRAN

Apabila suhu polimer ditingkatkan maka pergerakan matrik polimer yang tadinya kaku akan meningkat sehingga rantai polimer mulai menjadi lebih fleksibel (lentur) dan hasilnya *free-volume* akan meningkat (Omole, 2008). Penelitian yang dilakukan oleh Li, *et al* (2005) menunjukkan bahwa semakin tinggi *free-volume* dalam matrik polimer maka permeabilitas gas akan meningkat. Membran polimer yang melewati suhu T_g -nya maka membran tersebut menjadi *rubber* dan lebih fleksibel rantai polimernya sehingga permeabilitas gas meningkat dan selektivitas menurun (Pabby *et al*, 2009). Penelitian yang dilakukan oleh Ahmad dan I gangga (2009) pada membran campuran polyether sulfone – zeolit skala laboratorium melakukan variabel *heat treatment* (tanpa pemanasan dan pemanasan) dan waktu pemanasan

sebelum tes permeasi. Untuk variabel pemanasan digunakan suhu 180°C dan 200°C. sedangkan untuk variabel waktu adalah 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 menit. Masing-masing membran dipanaskan sesuai variabel di dalam oven/furnace. Dari hasil penelitian yang dilakukan menunjukkan membran tanpa pemanasan memiliki selektivitas yang lebih kecil di bandingkan dengan membran yang di panaskan. Selain itu, permeabilitas membran tanpa dipanaskan lebih besar di bandingkan dengan pemanasan. Hal ini di sebabkan karena ikatan antara zeolit dengan polyethersulfon lemah sehingga terdapat banyak rongga yang menyebabkan permeabilitas tinggi.

2.5.2 PERBEDAAN TEKANAN

Penelitian yang dilakukan oleh Ismaila *et al* (1998) bertujuan untuk memproduksi membran asimetrik *hollow fiber polysulfone* dengan metode *dry/wet spinning* untuk diujikan pada permeasi gas CO₂/CH₄. Kondisi operasi normal untuk memurnikan biogas (CO₂/CH₄) yaitu temperatur 25°C dan tekanan 5,1 atm. Penelitian yang dilakukan oleh Wen-Hui Lin *et al* (2001) menunjukkan adanya faktor- faktor yang berpengaruh pada penggunaan membran *dense flat films polyimide 6 FDA- Durene* untuk pemisahan gas (termasuk pemisahan CO₂/CH₄). Adapun, faktor – faktor yang mempengaruhi antara lain :

- Tekanan (pada range 2 – 10 atm)
Semakin tinggi tekanan maka permeabilitas gas semakin menurun.
- Ukuran molekul gas yang dipisahkan
Semakin besar ukuran molekul gas (diameter molekul) maka permeabilitas semakin meningkat.

Hasil kinerja membran sebagai berikut:

Tabel 2.5 *Performance* membran *dense flat films polyimide 6 FDA- Durene* untuk pemurnian biogas (Wen-Hui Lin *et al*, 2001)

Tekanan (atm) pada T= 35 °C	Permeabilitas (barrer)		Selektivitas CO ₂ /CH ₄
	CO ₂	CH ₄	
2,0	677,8	33,7	20,18
3,5	599,5	32,4	18,51
5,0	546,8	31,7	17,27
7,0	501,1	29,6	16,95
10,0	455,8	28,4	16,05

Penelitian yang dilakukan oleh Harasimowicz *et al* (2007) bertujuan untuk memurnikan biogas dari gas CO₂ menggunakan membran *polyimide*. Hasil penelitian menunjukkan besarnya kandungan konsentrasi awal CH₄ dalam biogas dari 55-85% meningkat menjadi 91 -

94,4%. Pemurnian CH₄ dengan menggunakan membran *polyimide* dapat dilakukan dengan proses satu *stage*. Mekanisme perpindahan yang terjadi berupa *molecular sieving*.

Variabel yang digunakan dalam penelitian Harasimowicz *et al* (2007) yaitu:

- Variabel tetap : Komposisi biogas dan laju alir umpan (Q_F)
- Variabel terikat : Permeabilitas (P/l) dan selektivitas (α)
- Variabel bebas :
 1. Tekanan umpan (P_F) dengan *range* 2,96 – 9,87 atm
 2. Tekanan *retentate* (P_R) dengan *range* 2,76 – 9,77 atm
 3. Temperatur operasi (T) dengan *range* 20 - 50 °C

Tabel 2.6 *Performance* membran polimer (Harasimowicz *et al*, 2007)

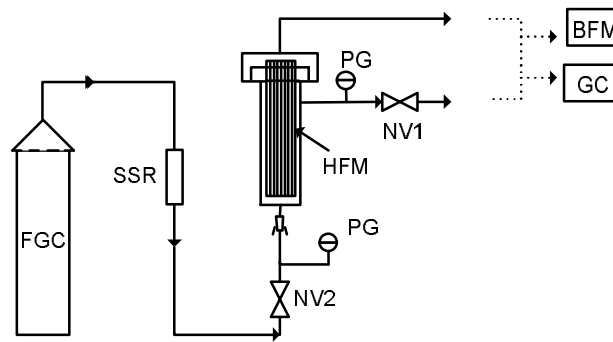
Polimer	Permeabilitas (barrer)		Selektivitas CO ₂ /CH ₄
	CO ₂	CH ₄	
<i>Poly(4-methyl,1-penten)</i>	84,60	14,90	5,68
<i>Polyimide TMPA-6FDA</i>	440,00	28,20	15,60
<i>PPO</i>	65,50	4,10	16,00
<i>Polysulphone</i>	4,90	0,21	23,30

Pada skala laboratorium percobaan pemisahan gas murni menggunakan *mixed matrix membran* dapat dilakukan dengan menggunakan rangkaian *permeation cell* dengan menggunakan variabel tekanan 0,5, 1, 1,5, dan 2 atm (Ahmad dan I gangga, 2009).

2.5.3 WAKTU PERMEASI

Penelitian yang dilakukan oleh Wen-Hui Lin *et al* (2001) pada penggunaan membran *dense flat films polyimide 6 FDA- Durene* menunjukkan faktor waktu permeasi (280 hari) Semakin lama waktu proses permeasi gas maka semakin tinggi permeabilitas.

Penelitian yang dilakukan oleh Chun Cao *et al* (2002) yaitu memproduksi membran asimetrik *hollow fiber polyimide 6FDA-2,6-DAT* untuk diujikan pada pemurnian biogas (CO₂/CH₄). Membran asimetrik *hollow fiber polyimide 6 FDA - 2,6 – DAT (poly(2,6-toluene-2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane diimide)* mempunyai *performance* yang tinggi untuk pemisahan gas CO₂/CH₄. Modul yang paling sesuai untuk pemisahan gas adalah *hollow fiber* karena modul ini memiliki luas permukaan yang besar.



Gambar 2.15 Instrumentasi alat permeasi biogas (Chun Cao *et al*, 2002)

Keterangan :

- BFM = *Bubble Flow Meter* (alat ukur laju alir gas)
- FGC = *Feed Gas Cylinder* (tabung gas umpan)
- GC = *Gas Chromatograph* (alat penentu komposisi gas)
- HFM = *Hollow Fiber Module* (Modul membran jenis *hollow fiber*)
- NV = *Needle Valve* (bukaan kran)
- SSR = *Single Stage Regulator* (alat ukur tekanan)
- PG = *Pressure Gauge* (meter / penunjuk tekanan)

Hasil penelitian Cao *et al* (2002) menunjukkan bahwa membran asimetrik *hollow fiber polyimide 6FDA-2,6-DAT* mempunyai tendensi yang kuat apabila digunakan untuk pemisahan biogas pada kondisi *steady state*. Sedangkan pada pengujian pemisahan gas untuk gas campuran (CO_2 dan CH_4), selektivitas dan *permeance* gas tidak terlalu tinggi. Perbedaan *performance* membran ini dipengaruhi adanya plastisisasi oleh CO_2 .

Tabel 2.7 Hasil Penelitian (Cao *et al*, 2002)

No.	Sistem Uji	Kondisi Operasi		Permeance (GPU)		Selektivitas (α)
		T ($^{\circ}\text{C}$)	P (atm)	CO_2	CH_4	CO_2/CH_4
1.	<u>Gas Murni</u>					
	Mula-mula (1,5 jam)	23	13,6	300	4,60	65
	Setelah 185 hari	23	13,6	76	1,21	63
2.	<u>Biogas</u>					
	Mula-mula (1,5 jam)	18	13,6	59	1,46	40

Dari tabel di atas menunjukkan bahwa penurunan permeabilitas gas terhadap waktu pemeraman pada pemisahan CO_2/CH_4 menggunakan membran polyimide disebabkan karena semakin lama waktu, rantai polimer yang cenderung mengendur dan memadat dengan berjalannya waktu, sehingga kelebihan *free volume* dan pergerakan molekuler menjadi menurun.

2.5.4 PLASTISISASI

Plastisisasi merupakan proses perubahan karakteristik membran yang terjadi akibat adanya reaksi antara molekul CO₂ dengan membran. Jumlah dari penyerapan CO₂ yang berlebihan dapat membuat membran menjadi tidak stabil kemudian akan menghasilkan harga selektivitas yang rendah. Plastisisasi sering terjadi pada pemisahan gas CO₂ karena tingginya tekanan parsial gas CO₂ (Perry, 1997). Menurut Kapantaidakis, *et al* (2003), plastisisasi oleh CO₂ pada permeasi gas terjadi bila semakin tinggi tekanan umpan gas mengakibatkan permeabilitas gas meningkat dan selektivitas menurun.

Penelitian yang dilakukan oleh Cao, *et al* (2002) menyebutkan bahwa pemisahan CO₂/CH₄ menggunakan membran hollow fiber polyimide 6FDA-2,6-DAT memiliki kecenderungan terjadi plastisisasi oleh gas CO₂. Hal itu terlihat dari perbedaan permeabilitas gas antara gas murni dan gas campuran (permeabilitas gas campuran lebih kecil dibandingkan gas murni). Menurut Bos, *et al* (1998) menyatakan bahwa pada pemisahan CO₂/CH₄ menggunakan membran polyimide, Matrimid 5218, gas CO₂ berperan sebagai plastisizer yang menyebabkan terjadinya plastisisasi. Hal ini terlihat pada hubungan antara tekanan umpan terhadap permeabilitas gas, sehingga fenomena ini disebut tekanan plastisisasi (*plasticization pressure*). Plastisisasi oleh gas CO₂ dapat diminimalisasi dengan metode *thermal treatment* dan metode *blending* material polimer, misalnya *blending* antara polyimide matrimide-polysulfone (untuk gas murni) dan matrimide-copolyimide P84 (untuk gas campuran).

BAB III

METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang digunakan untuk mencapai tujuan penelitian yaitu melakukan 4 tahap percobaan. Tahap pertama adalah melakukan analisa komposisi biogas sebagai umpan untuk mengetahui konsentrasi awal gas CO₂ dan gas CH₄ yang ada dalam biogas. Tahap ini dilakukan di Laboratorium Analisa Gas. Tahap kedua adalah melakukan analisa karakteristik morfologi membran untuk mengetahui struktur morfologi membran. Tahap ini dilakukan di Laboratorium Analisa Gas. Tahap ketiga adalah melakukan pengukuran permeabilitas gas. Tujuan tahap ketiga adalah menentukan permeabilitas gas untuk menguji variabel – variabel yang mempengaruhi proses pemurnian biogas (pemisahan gas CO₂/CH₄). Variabel – variabel yang akan diuji adalah suhu pemanasan membran (T), waktu pemanasan membran (t), perbedaan tekanan efektif (ΔP) dan waktu permeasi (t_{op}). Tahap ini dilakukan di Laboratorium Teknologi Pengolahan Limbah. Selanjutnya, setelah tahap ketiga telah dilakukan maka langkah berikutnya yaitu tahap keempat, melakukan analisa komposisi gas hasil permeasi (terhadap *permeate side*). Tujuan tahap ini untuk menentukan selektivitas hasil permeasi gas. Tahap keempat ini dilakukan di Laboratorium Analisa Gas.

3.1 ANALISA KOMPOSISI BIOGAS SEBAGAI UMPAN

3.1.1 ALAT DAN BAHAN

Alat yang digunakan pada tahap ini adalah tabung sampel dan GC (*Gas Chromatography*). Tabung sampel digunakan untuk menampung biogas sebagai umpan dan GC untuk menganalisa komposisi biogas. Sedangkan bahan yang digunakan pada tahap ini adalah biogas yang diproduksi dari kotoran hewan ternak dan cairan rumen dari hewan pemamah biak sebagai inokulum. Biogas diproduksi dari digester anaerob yang dilengkapi kontrol suhu dan tekanan. Waktu fermentasi yang dibutuhkan ± 1 hari pada suhu 45 °C , tekanan dijaga dibawah 1 atm dan range pH 6,5-7,9.

3.1.2 PARAMETER ANALISA

Oleh karena penelitian ini menitikberatkan pada pemisahan gas CO₂/CH₄, maka parameter utama yaitu komposisi gas CO₂ dan gas CH₄.

3.1.3 PRINSIP KERJA

Biogas yang terdapat dalam biodegester ditampung ke dalam tabung sampel. Selanjutnya, dilakukan analisa komposisi gas menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Analisa dilakukan dengan cara menyedot sampel gas dalam tabung sampel ke dalam tabung *gigenbach*. Kemudian tabung *gigenbach* dihubungkan dengan alat GC. *Gas Chromatography* adalah alat yang bekerja dengan metode pemisahan fisikokimia berdasarkan perbedaan afinitas zat yang dianalisa terhadap zat lain (fase diam dan fase gerak).

3.2 ANALISA KARAKTERISTIK MORFOLOGI MEMBRAN

3.2.1 ALAT DAN BAHAN

Alat yang digunakan adalah SEM (*Scanning Elektron Microscope*). Sedangkan bahan yang digunakan adalah membran flat sheet polyimide, Matrimid 5218 dan membran polyimide-zeolit yang telah dilakukan proses *coating* dengan 3% berat larutan *silicon rubber* dalam heksana. Membran polyimide, Matrimid 5218 dibuat dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP (*n-methyl-2-pyrrolidone*). Sedangkan membran campuran polyimide-zeolit dibuat dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP serta 25% berat zeolit (Budiyono *et al*, 2009).

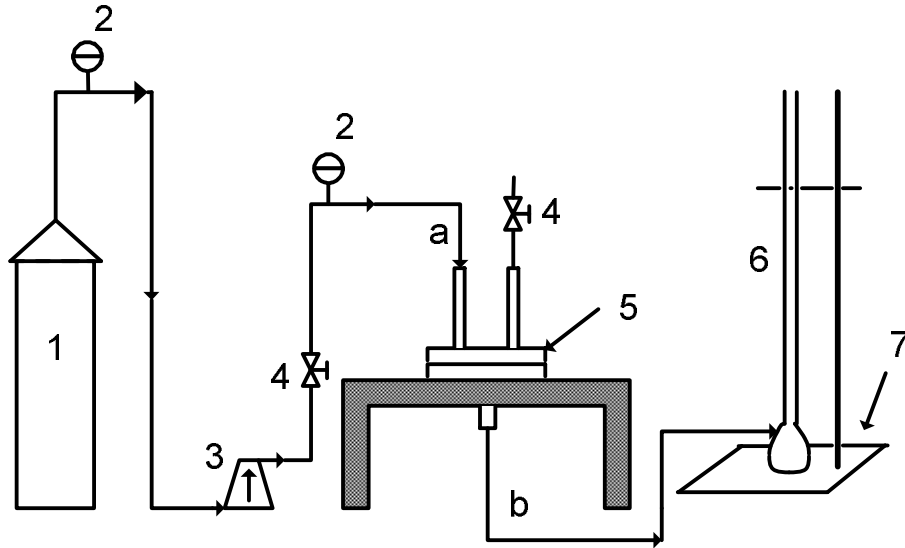
3.2.2 PRINSIP KERJA

Membran diimersi ke dalam larutan nitrogen cair dan dipatahkan menjadi dimensi yang lebih kecil yang sesuai dengan alat SEM. Selanjutnya, sampel tersebut dipercikkan emas dengan menggunakan *SEM sputter coater* sehingga gambar morfologi membran dapat ditangkap oleh SEM.

3.3 PENGUKURAN PERMEABILITAS GAS

3.3.1 ALAT DAN BAHAN

Pada penelitian ini, pengukuran permeabilitas gas dilakukan menggunakan proses batch dan sistem *dead end*. Alat yang digunakan adalah membran dan rangkaian alat permeasi gas. Rangkaian alat yang akan digunakan, secara skematik dapat dilihat pada gambar 3.2 dibawah ini. Dan gambar skematik *gas permeation cell* dapat dilihat pada gambar 3.3. Sedangkan bahan yang digunakan adalah biogas yang mengandung campuran gas CO₂ dan CH₄.



Gambar 3.1 Rangkaian alat permeasi biogas untuk pengukuran permeabilitas gas

Keterangan :

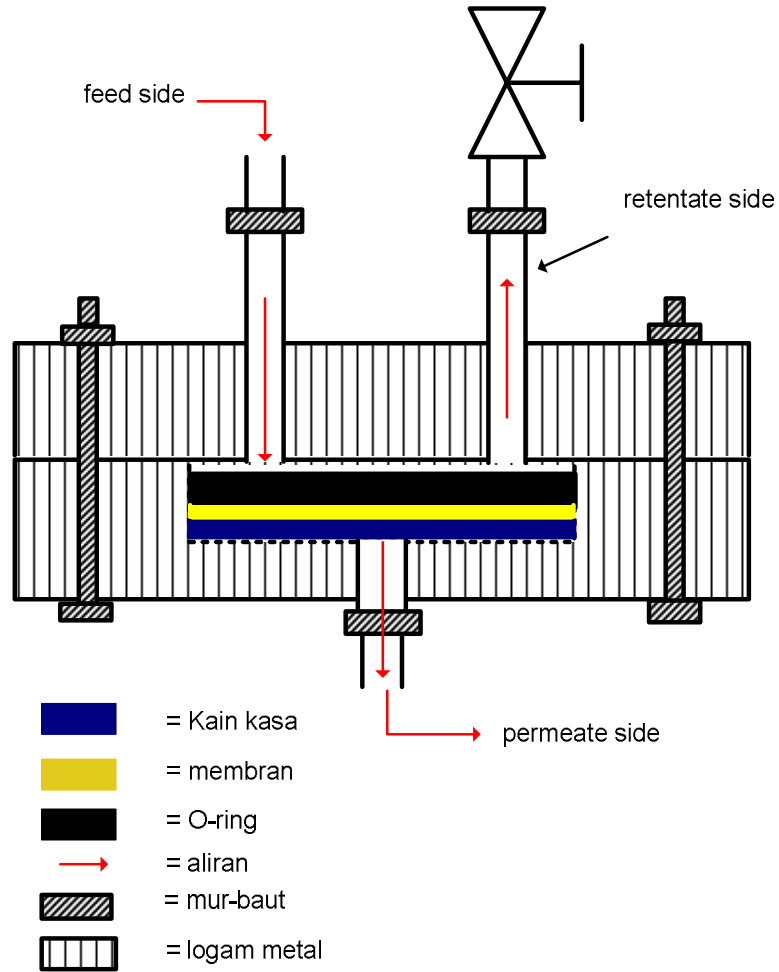
1. Tabung biogas umpan
2. *Pressure Gauge* (meter / penunjuk tekanan)
3. Kompresor
4. *Valve* (bukaan kran)
5. *Gas Permeation Cell*
6. *Bubble Soap Flow Meter* (alat ukur laju alir gas)
7. Klem dan statif
- a. Aliran umpan (*feed side*)
- b. Aliran hasil permeasi (*permeate side*)

3.3.2 VARIABEL PENELITIAN

Pada tahap ini, variabel tetap berupa suhu operasi, laju alir umpan, jenis umpan, mode operasi dan sistem operasi. Sedangkan variabel bebas berupa jenis membran (M), suhu pemanasan membran (T), waktu pemanasan membran (t), perbedaan tekanan efektif (ΔP) dan waktu permeasi (t_{op}). Sedangkan variabel terikat berupa permeabilitas (P/L) dari CO_2 dan CH_4 dan selektivitas (α) CO_2/CH_4 .

Tabel 3.1 Variabel yang divariasikan

Variabel	Satuan	Kuantitas			
		PI-20%	PI-Z-20%		
Jenis Membran (M)					
Suhu Pemanasan Membran (T)	°C	0	150	200	
Waktu Pemanasan Membran (t)	menit	0	1	2	3
Tekanan (P)	cmHg	38	76	114	152
Waktu Permeasi (t_{op})	menit	0	3	dst	60



Gambar 3.2 Gas permeation cell

3.3.3 PRINSIP KERJA

Sebelum melakukan permeasi gas, membran terlebih dahulu dipanaskan sesuai dengan variabel yang divariasikan yaitu suhu pemanasan dan waktu pemanasan. Selanjutnya, proses permeasi gas dilakukan dengan merangkai alat sesuai dengan gambar 3.2 dan 3.3. Membran yang akan diuji, diletakkan pada bagian dalam *gas permeation cell* yaitu diletakkan di antara kain kasa dan o-ring. Setelah rangkaian alat siap dioperasikan, maka kompresor dihidupkan dan valve tabung umpan dibuka dengan bukaan tertentu. Selanjutnya, valve menuju *feed side* diatur supaya mendapatkan perbedaan tekanan sesuai variabel yang divariasikan. Aliran umpan akan mengalir menuju ke bagian atas *gas permeation cell* pada sisi *feed side* dan permeate akan keluar dari bagian bawah *gas permeation cell* pada sisi *permeate side* menuju *bubble soap flow meter*. Setelah proses permeasi berjalan stabil ($\pm 1-2$

menit), maka dilakukan pengukuran kecepatan permeasi gas dengan menggunakan *bubble soap flow meter* dan stopwatch.

Kecepatan permeasi gas ditentukan dengan mengukur volume *permeate* dan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai volume tersebut. Selanjutnya, permeabilitas gas (P/L) pada *permeate side* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan :

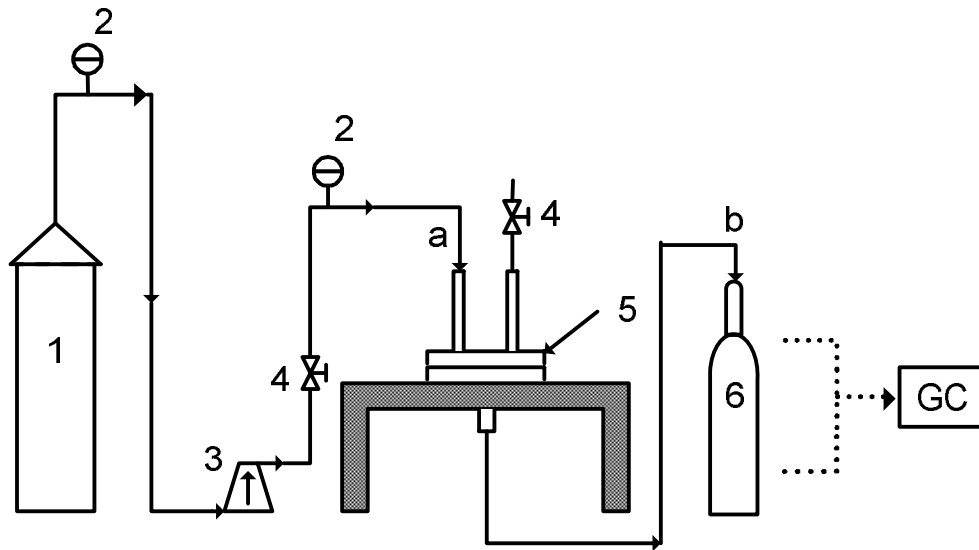
$$(P/L) = \frac{Q_P}{A_m \cdot \Delta P} = \frac{Q_P}{\frac{1}{4} \pi D^2 \cdot \Delta P} \quad (3.1)$$

Dimana, (P/L) = permeabilitas gas ($1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/(cm}^2 \text{ s cmHg)$); Q_P adalah laju alir volumetric *permeate* (cm^3/sec); A_m adalah luas permukaan efektif membran (cm^2); ΔP adalah perbedaan tekanan antara *feed side* dan *permeate side* (cmHg); D adalah diameter membran (cm).

3.4 ANALISA KOMPOSISI GAS HASIL PERMEASI

3.4.1 ALAT DAN BAHAN

Alat yang digunakan pada tahap ini yaitu rangkaian alat permeasi gas, tabung sampel dan *Gas Chromatography* (GC). Rangkaian alat yang digunakan dapat dilihat pada gambar 3.4 di bawah ini. Sedangkan bahan yang digunakan adalah biogas.



Gambar 3.3 Rangkaian alat permeasi gas untuk analisa komposisi gas hasil permeasi

Keterangan :

1. Tabung biogas umpan
2. *Pressure Gauge* (meter / penunjuk tekanan)
3. Kompresor
4. *Valve* (bukaan kran)
5. *Gas Permeation Cell*
6. Tabung sampel
 - a. Aliran umpan (*feed side*)
 - b. Aliran hasil permeasi (*permeate side*)

3.4.2 PRINSIP KERJA

Setelah dilakukan tahap pengukuran permeabilitas gas maka akan diperoleh data harga permeabilitas gas dari berbagai percobaan. Selanjutnya, harga permeabilitas gas tersebut dapat dijadikan dasar untuk menentukan variabel mana yang dapat digunakan untuk melakukan tahap keempat, analisa komposisi gas hasil permeasi. Prinsip kerja pada tahap ini hampir sama dengan tahap sebelumnya (tahap ketiga). Perbedaannya yaitu bahwa pada tahap ini, gas hasil permeasi ditampung ke dalam tabung sampel dan selanjutnya akan dianalisa komposisi gas hasil permeasi. Analisa komposisi gas dilakukan dengan cara gas di dalam tabung sampel disedot ke dalam tabung gigenbach dan selanjutnya dihubungkan dengan alat *Gas Chromatography* (GC). Hasil analisa komposisi gas ini akan menjadi dasar menentukan selektivitas pada membran polyimide, Matrimid 5218. Selektivitas sebagai salah satu parameter penentu kinerja membran, dapat dihitung dengan persamaan :

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4}} \quad (3.2)$$

dimana, x dan y merupakan fraksi mol umpan dan permeate.

3.5 ANALISA DATA

Data – data yang telah diperoleh pada penelitian ini, selanjutnya akan diolah dengan metode tabulasi dan dibuat grafik kemudian dilakukan analisis pengaruh variabel – variabel operasi terhadap permeabilitas dan selektivitas.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 PROSES PERMEASI GAS CO₂/CH₄

Permeasi gas CO₂/CH₄ dalam biogas merupakan proses pemisahan gas campuran (*mixed gas*) menggunakan membran sebagai media pemisah. Pada sebagian besar percobaan terdahulu, pengujian kinerja membran dilakukan pada gas murni (*single gas*). Misalnya, metode untuk menguji pemisahan gas CO₂/CH₄ yaitu dengan melewati umpan gas murni CO₂ ke dalam *permeation cell* untuk diukur harga permeabilitas gasnya pada *permeate side*. Selanjutnya, pengujian dilakukan dengan melewati umpan gas murni CH₄ ke dalam *permeation cell* untuk diukur permeabilitas gasnya pada *permeate side*. Selektivitas membran dihitung dengan membandingkan permeabilitas gas CO₂ dan permeabilitas gas CH₄.

Sedangkan pada penelitian ini, permeasi gas dilakukan pada umpan gas campuran yang mengandung sebagian besar gas CO₂ dan CH₄ (biogas) sehingga gas yang keluar pada *permeate side* juga mengandung gas CO₂ dan CH₄. Proses permeasi gas ini dilakukan dengan sistem operasi *dead end* dan mode operasi *single stage*. Dalam 1 kali proses dilakukan permeasi gas selama 1 jam. Berdasarkan hasil percobaan, diperoleh Tabel 4.1 yang menunjukkan tingkat keberhasilan proses permeasi gas yang terjadi pada beda tekanan 2 atm dan suhu kamar.

Tabel 4.1 Harga permeabilitas gas dan selektivitas membran

No	Jenis Membran	Komposisi umpan (% mol)	Komposisi <i>permeate</i> (% mol)	Permeabilitas (P/L) (GPU)	selektivitas (α)
1.	PI-20% coated (tanpa pemanasan)	CO ₂ = 16,00 CH ₄ = 58,26	CO ₂ = 13,97 CH ₄ = 46,55	5,59839	1,093
2.	PI-20 % coated (pemanasan 200°C)	CO ₂ = 16,00 CH ₄ = 58,26	CO ₂ = 0,39 CH ₄ = 1,29	33,52330 133,10688	1,101 1,115
3.	PI-Z 20 % coated (pemanasan 200°C)	CO ₂ = 19,71 CH ₄ = 73,20	CO ₂ = 13,98 CH ₄ = 46,58		

*) hasil analisa GC BPPTK, 2010

Dari Tabel 4.1 di atas, menunjukkan bahwa membran berbahan dasar polyimide seperti membran polyimide, Matrimid 5218 (PI-20% coated) dan membran polyimide-zeolit (PI-Z 20% coated) mampu memisahkan gas CO₂ dan gas CH₄ dalam biogas karena harga permeabilitas gas dan selektivitas membran lebih dari 1.

Pada pemisahan gas CO₂/CH₄, biasanya gas CO₂ lebih permeabel dibandingkan dengan gas CH₄ sehingga pada *permeate side* mengandung sebagian besar gas CO₂. Hal ini terlihat dari konsentrasi gas CO₂ dalam *permeate side* lebih banyak dibandingkan konsentrasi gas CH₄. Selain itu, CO₂ memiliki karakteristik diameter kinetik molekul yang lebih kecil daripada gas CH₄. Tabel 4.2 dibawah ini menjelaskan mengenai sifat fisika gas CO₂ dan CH₄ (Shekhawat, *et al*, 2003).

Tabel 4.2 Sifat Fisika gas CO₂ dan CH₄

Sifat Fisika	Gas CO ₂	Gas CH ₄
Bobot molekul (kg/kgmol)	44,02	16,04
Diameter kinetik (Å)	3,30	3,80
Spesifik volume (70°C, 1 atm) (ml/g)	547	1479,5
Densitas gas (0°C, 1 atm) (g/l)	1,977	0,72
Temperatur kritis (°C)	31	-82,1
Tekanan kritis (°C)	72,9	45,8
Kelarutan dalam air (ml/l air)	759	-

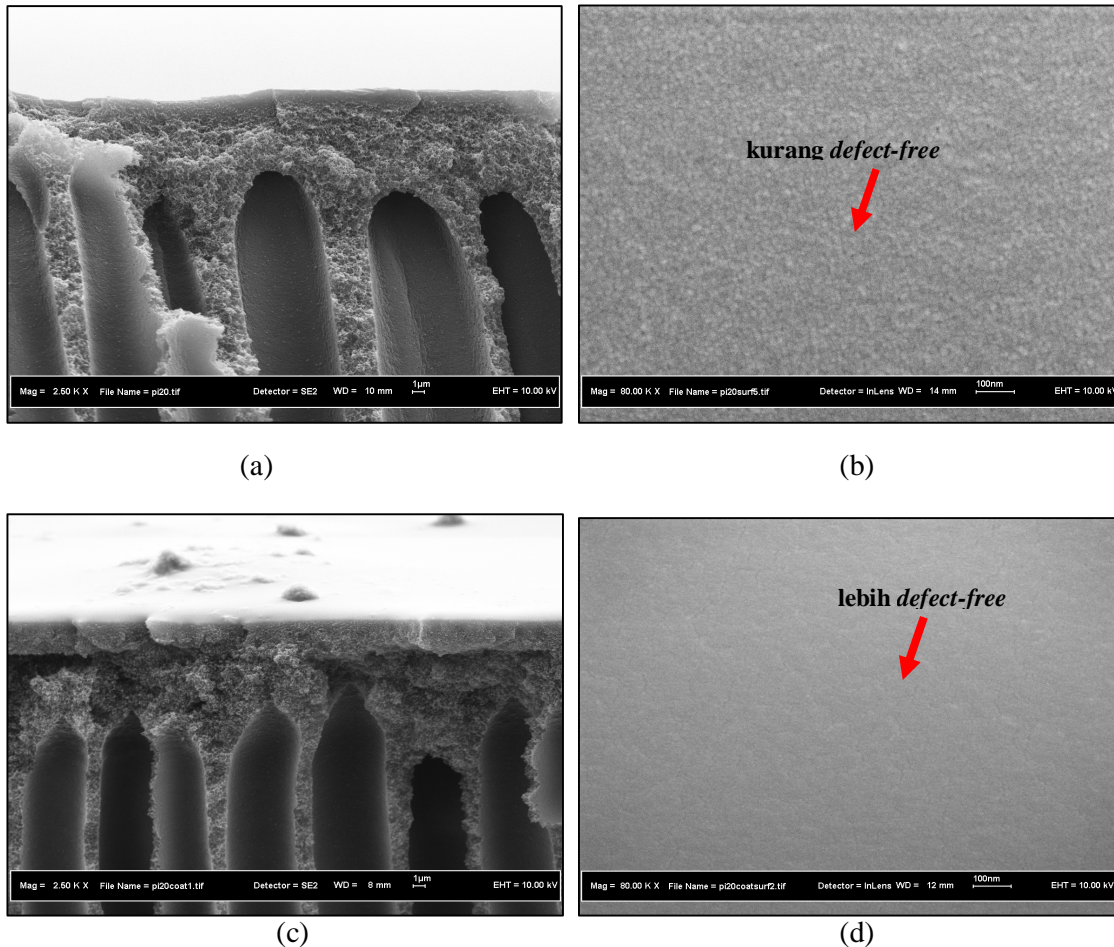
Hal ini karena gas CH₄ memiliki temperatur kritis yang lebih rendah sehingga tidak terlalu bersifat *soluble* dalam membran polimer (Shekhawat, *et al*, 2003). Selain itu, sifat kurang *permeable* dikarenakan gas CH₄ merupakan senyawa nonpolar dan membran polimer bersifat lebih permeabel terhadap senyawa polar. Sedangkan gas CO₂ merupakan senyawa polar sehingga lebih permeabel dalam membran polimer (Fritzsche, *et al* (tanpa tahun)).

4.2 MORFOLOGI MEMBRAN

4.2.1 ASYMMETRIC POLYIMIDE MEMBRANE (PI-20%)

Asymmetric polyimide membrane merupakan membran polimer (polyimide) yang terbuat dari *dope solution* yang terdiri dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP (*n-methyl-2-pyrrolidone*). Untuk mendapatkan membran flat sheet, *dope solution* mengalami proses casting menggunakan teknik *dry/wet phase inversion* dan proses coating menggunakan bahan pelapis berupa 3% berat larutan silicon dalam n-heksana. Karakteristik morfologi membran polyimide dianalisa menggunakan *Scanning Elektron Microscope* (SEM). Hal ini dikarenakan salah satu faktor yang menentukan kinerja transportasi gas pada membran adalah karakteristik morfologi membran. Membran diimersi ke dalam larutan nitrogen cair dan dipatahkan menjadi dimensi yang lebih kecil yang sesuai dengan alat SEM. Selanjutnya, sampel tersebut dipercikkan emas dengan menggunakan *SEM sputter coater* sehingga gambar morfologi membran dapat ditangkap oleh SEM. Berdasarkan hasil analisa SEM, diperoleh

Gambar 4.1 struktur morfologi *asymmetric polyimide membrane*, Matrimid 5218 baik penampang melintang maupun penampang permukaan membran.



Gambar 4.1 Struktur morfologi *asymmetric polyimide membrane*, Matrimid 5218 : (a) penampang melintang (tanpa coating); (b) penampang permukaan luar membran (tanpa coating); (c) penampang melintang (dengan coating *silicon rubber*); (d) penampang permukaan luar membran (dengan coating *silicon rubber*)

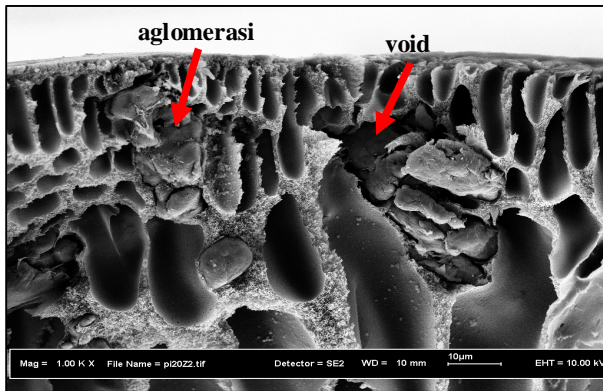
Berdasarkan Gambar 4.1, menunjukkan bahwa membran polyimide, matrimid 5218 adalah asimetrik yang terdiri dari lapisan aktif dan lapisan *porous substructure*. Lapisan aktif pada membran berfungsi sebagai tempat terjadinya pemisahan gas. Sedangkan lapisan *porous substructure* berfungsi untuk meningkatkan laju alir permeasi gas karena pada lapisan ini terdapat *porous* yang dapat mempercepat laju alir. Secara umum, mekanisme pemisahan gas pada membran polimer yaitu *knudsen diffusion* dan *solution diffusion*. Apabila lapisan aktif kurang dense maka kemungkinan mekanisme *knudsen diffusion* menjadi dominan.

Mekanisme ini akan menghasilkan harga permeabilitas yang tinggi dan selektivitas yang rendah. Sebaliknya, apabila lapisan aktif berupa *dense skin* dan tidak terdapat pori /*defect* maka pemisahan gas dapat terjadi dengan baik secara *solution-diffusion* yang menghasilkan harga permeabilitas yang rendah dan selektivitas yang tinggi.

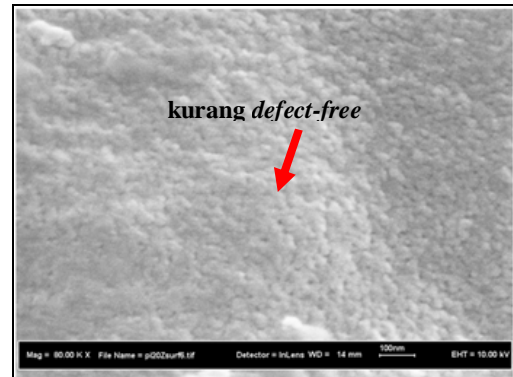
Pada Gambar 4.1 juga terlihat adanya perbedaan antara struktur morfologi membran polyimide, matrimid 5218 dengan coating dan tanpa coating. Pada membran polyimide tanpa coating (Gambar 4.1 (b)) terlihat memiliki penampang permukaan membran yang tidak *defect-free*. Hal ini berbeda dengan membran polyimide, matrimid 5218 dengan coating (Gambar 4.1 (d)) yang memiliki penampang permukaan *defect-free*. Selain itu, Gambar 4.1 (a) dan (b) terlihat bahwa membran tanpa coating dan dengan coating, sama-sama memiliki lapisan aktif berupa *dense skin* dan tidak terdapat pori /*defect* sehingga kemungkinan mekanisme pemisahan gas yang terjadi adalah dominan *solution diffusion*. Membran polyimide, matrimid 5218 yang dilapisi dengan *silicon rubber* (dengan coating) memiliki permukaan luar yang lebih dense dibandingkan dengan membran yang tidak dilapisi *silicon rubber* (tanpa coating). Hal ini menunjukkan bahwa fungsi *silicon rubber* sebagai pelapis adalah hanya untuk memperkecil ukuran pori pada lapisan permukaan membran sehingga membran menjadi lebih dense. Akan tetapi, pelapis ini secara umum tidak memperbaiki tingkat selektivitas membran yang dilapisi. Menurut Cao, *et al* (2002) dalam penelitiannya, juga melakukan proses coating menggunakan 3% berat polydimethylsiloxane dalam larutan heksana setelah *6FDA-2,6-DAT asymmetric composite membrane* dibuat.

4.2.2 POLYIMIDE-ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE (PI-Z 20%)

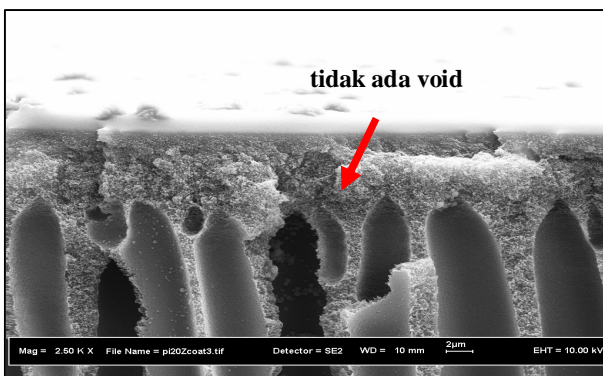
Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane (MMM) merupakan campuran membran polimer (polyimide) dan zeolit yang terbuat dari *dope solution* yang terdiri dari 20% berat polyimide (Matrimid 5218) dan 80% berat NMP (*n-methyl-2-pyrrolidone*) serta 25 % berat zeolite dari total padatan. Proses pembuatan membran ini hampir sama dengan *asymmetric polyimide membrane*. Perbedaan terletak pada cara pembuatan *dope solution* yaitu partikel zeolit terlebih dahulu didispersikan ke dalam pelarut NMP sebelum dicampur dengan material polimer. Berdasarkan hasil analisa SEM, diperoleh Gambar 4.2 struktur morfologi membran flat sheet polyimide-zeolit baik penampang melintang maupun penampang permukaan membran.



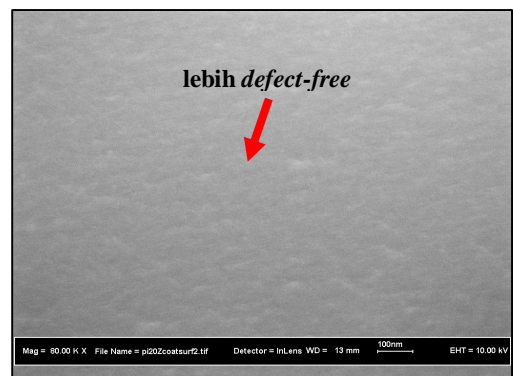
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 4.2 Struktur morfologi *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM): (a) penampang melintang (tanpa coating); (b) penampang permukaan luar membran (tanpa coating); (c) penampang melintang (dengan coating *silicon rubber*); (d) penampang permukaan luar membran (dengan coating *silicon rubber*)

Berdasarkan Gambar 4.2 di atas, terlihat bahwa *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) juga memiliki struktur asimetrik seperti *asymmetric polyimide membrane*. Pada *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) tanpa coating (Gambar 4.2 (a) dan (b)) terlihat terdapat void dan terjadi pula aglomerasi. Menurut Chung, *et al* (2007), terjadinya void dan aglomerasi adalah salah satu persoalan pada pembuatan *mixed matrix membrane* (MMM). Void adalah celah (*interface*) antara material anorganik (zeolit) dan material organik (polyimide). Void terjadi karena perbedaan karakteristik dan densitas antara polyimide dan zeolit, sehingga pada saat kedua material ini dicampur dalam *dope solution* tidak menghasilkan larutan yang homogen. Sedangkan aglomerasi merupakan penggumpalan partikel anorganik (misal zeolit). Menurut Li, *et al* (2005), void pada *mixed matrix membrane* (MMM) dapat terjadi karena pada saat pembuatan membran, dilakukan proses pendinginan dengan metode pendinginan kejut sehingga rantai polimer menjadi tidak teratur

karena pendinginan secara mendadak. Hal ini mengakibatkan *free volume* pada matrik polimer meningkat dan harga permeabilitas menjadi lebih tinggi serta selektivitas menurun. Secara umum, terdapat 3 macam mekanisme pemisahan gas pada *Mixed Matrix Membrane* (MMM) yaitu *knudsen diffusion*, *solution diffusion* dan *molecular sieving*. Adanya void pada MMM menyebabkan mekanisme pemisahan gas cenderung berjalan secara *knudsen diffusion* sehingga menyebabkan harga permeabilitas rendah dan selektivitas tinggi.

Sedangkan pada *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) dengan coating (Gambar 4.2 (c) dan (d)) terlihat tidak terdapat void pada membran dan lapisan permukaan membran terlihat lebih *defect-free*. Adanya lapisan coating *rubber silicon* pada *polyimide-zeolite mixed matrix membrane* (MMM) dapat mengurangi mengurangi ukuran pori pada permukaan luar membran tersebut sehingga menjadi lebih *defect-free*.

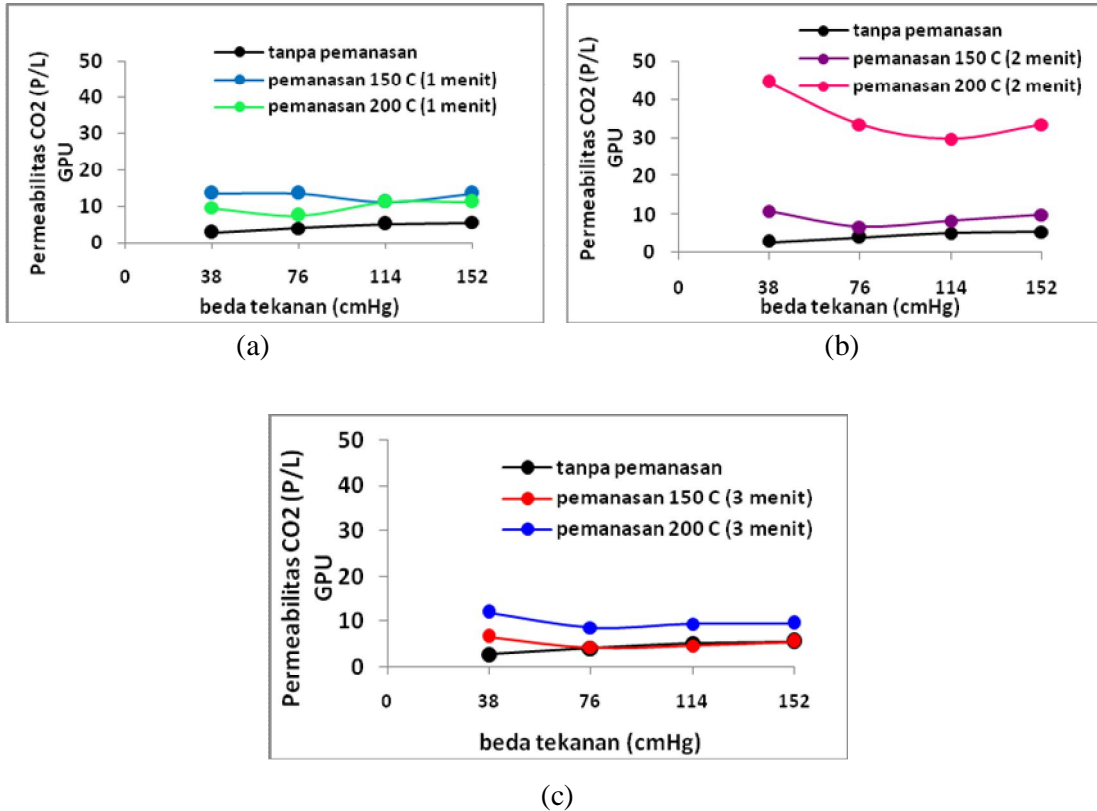
4.3 PENGARUH SUHU PEMANASAN MEMBRAN TERHADAP PERMEABILITAS GAS

4.3.1 ASYMMETRIC POLYIMIDE MEMBRANE (PI-20% COUTED)

Asymmetric polyimide membrane, Matrimid 5218 (PI-20% couted) merupakan membran *glassy polymer* yang memiliki suhu T_g sebesar 319,5°C. Material *glassy polymer* merupakan material *non-equilibrium* karena material ini memiliki *free-volume*. Apabila suhu polimer ditingkatkan maka pergerakan matrik polimer yang tadinya kaku akan meningkat sehingga rantai polimer mulai menjadi lebih fleksibel (lentur) dan hasilnya *free-volume* akan meningkat (Omole, 2008). Untuk mengetahui pengaruh suhu pemanasan membran terhadap kinerja membran, maka sebelum diuji kinerjanya, membran ini dipanaskan terlebih dahulu (*thermal treatment*) pada suhu 150°C dan 200°C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu pemanasan pada membran polyimide, Matrimid 5218 untuk proses permeasi CO₂/CH₄ dapat mempengaruhi tingkat permeabilitas gas dan selektivitas membran. Gambar 4.3 menunjukkan secara kuantitatif perbedaan tingkat permeabilitas gas antara membran tanpa pemanasan, pemanasan 150°C dan 200°C.

Berdasarkan Gambar 4.3, menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pemanasan membran, maka permeabilitas gas semakin meningkat karena pergerakan matrik polimer yang tadinya kaku menjadi meningkat sehingga rantai polimer mulai menjadi lebih fleksibel (lentur) dan hasilnya *free-volume* akan meningkat. Dengan meningkatnya *free-volume* maka dapat menyebabkan harga permeabilitas gas meningkat. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Li, *et al* (2005) yaitu semakin tinggi *free-volume* dalam matrik polimer maka

permeabilitas gas akan meningkat. Mekanisme terjadinya permeasi gas pada membran polyimide, Matrimid 5218 adalah *solution diffusion* sehingga meningkatnya permeabilitas gas akibat tingginya suhu pemanasan pada membran disebabkan oleh meningkatnya difusivitas. Hal ini juga sesuai dengan Pabby *et al* (2009) yang menyatakan bahwa membran polimer yang melewati suhu Tg-nya maka membran tersebut menjadi *rubber* dan lebih fleksibel rantai polimernya sehingga permeabilitas gas meningkat dan selektivitas menurun.



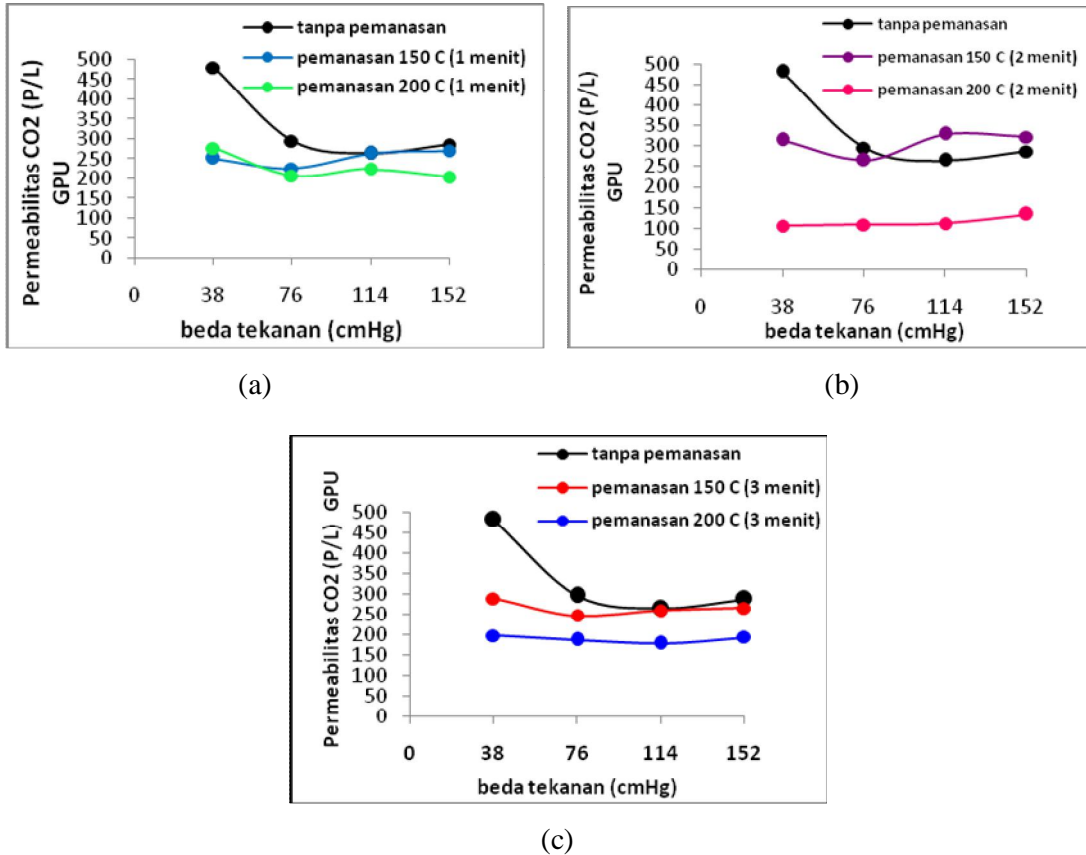
Gambar 4.3 Permeabilitas gas pada berbagai perlakuan suhu pemanasan sebagai fungsi tekanan pada membran PI-20% coated: (a) pemanasan 1 menit; (b) pemanasan 2 menit; (c) pemanasan 3 menit

4.3.2 POLYIMIDE-ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE (PI-Z 20% COUTED)

Polyimide-Zeolit *Mixed Matrix Membrane* (MMM) merupakan campuran dari material organik (polyimide) 20% berat dan material anorganik (zeolit) 25% berat yang memiliki *glass transition temperature* (Tg) sebesar 321,7°C. Untuk mengetahui pengaruh suhu pemanasan membran terhadap kinerja membran, maka sebelum diuji kinerjanya, membran ini juga dipanaskan terlebih dahulu (*thermal treatment*) pada suhu 150°C dan 200°C.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu pemanasan pada membran Polyimide-Zeolit untuk proses permeasi CO₂/CH₄ dapat mempengaruhi tingkat permeabilitas gas dan

selektivitas permeasi. Gambar 4.4 menunjukkan secara kuantitatif perbedaan tingkat permeabilitas gas antara membran tanpa pemanasan, pemanasan 150°C dan 200°C. Berdasarkan grafik tersebut, menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pemanasan pada membran PI-Z 20% coated menyebabkan permeabilitas gas semakin menurun.



Gambar 4.4 Permeabilitas gas pada berbagai perlakuan suhu pemanasan sebagai fungsi tekanan pada membran PI-Z 20% coated : (a) pemanasan 1 menit; (b) pemanasan 2 menit; (c) pemanasan 3 menit

Pada Gambar 4.4 (c) menunjukkan permeabilitas gas pada $\Delta P = 152$ cmHg (2 atm) yaitu 286,47762 GPU (membran tanpa pemanasan), kemudian menurun menjadi 265,43212 GPU pada membran yang dipanaskan pada suhu 150°C selama 3 menit dan mengalami penurunan lagi pada membran yang dipanaskan pada suhu 200°C selama 3 menit (193,43117 GPU). Adanya pemanasan terhadap membran (*thermal treatment*) menyebabkan kedua material membran (polyimide dan zeolit) semakin melekat sehingga void (*interface* antara polyimide dan zeolit) berkurang dan membran menjadi semakin *dense*.

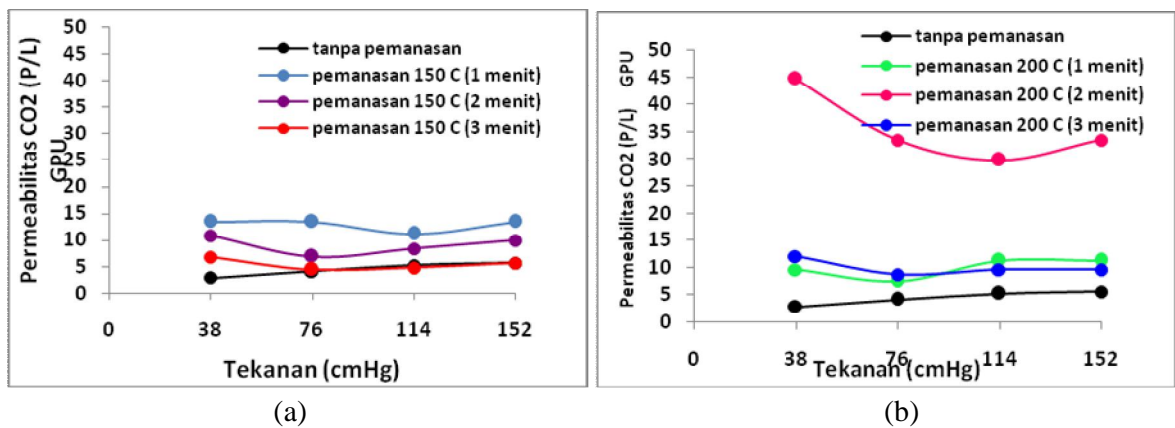
Mekanisme perpindahan gas pada membran MMM (*Mixed Matrix Membrane*) ada 3 yaitu *knudsen diffusion*, *solution diffusion* dan *molecular sieving*. Mekanisme *knudsen*

diffusion terjadi karena adanya interface antara material organik-anorganik. Mekanisme *solution diffusion* terjadi pada material polimer non-pori. Sedangkan mekanisme *molecular sieving* terjadi pada proses adsorpsi pada material anorganik (Pabby *et al*, 2009). Berkurangnya *interface* antara kedua material ini menyebabkan mekanisme *knudsen diffusion* menjadi kurang dominan sehingga permeabilitas gas menjadi menurun.

4.4 PENGARUH WAKTU PEMANASAN MEMBRAN TERHADAP PERMEABILITAS GAS

4.4.1 ASYMMETRIC POLYIMIDE MEMBRANE (PI-20% COUTED)

Pada permeasi gas CO₂/CH₄, variabel waktu pemanasan membran juga mempengaruhi tingkat permeabilitas gas dan selektivitas permeasi. Pada penelitian ini, variabel waktu pemanasan membran yaitu 1 menit, 2 menit dan 3 menit. Gambar 4.5 menunjukkan perbedaan permeabilitas gas antara waktu pemanasan 1, 2 dan 3 menit pada suhu pemanasan membran (150°C dan 200°C). Hasil percobaan pada membran PI-20% coated dengan suhu pemanasan 150°C (Gambar 4.5 (a)) menunjukkan bahwa semakin lama waktu pemanasan membran menyebabkan permeabilitas gas menurun. Penyebab menurunnya permeabilitas yaitu karena semakin lama waktu pemanasan pada membran menyebabkan membran menjadi kaku (*rigid*) sehingga membran menjadi kurang fleksibel. Akan tetapi, hasil percobaan pada membran dengan suhu pemanasan 200°C (Gambar 4.5 (b)) menunjukkan bahwa permeabilitas gas baru



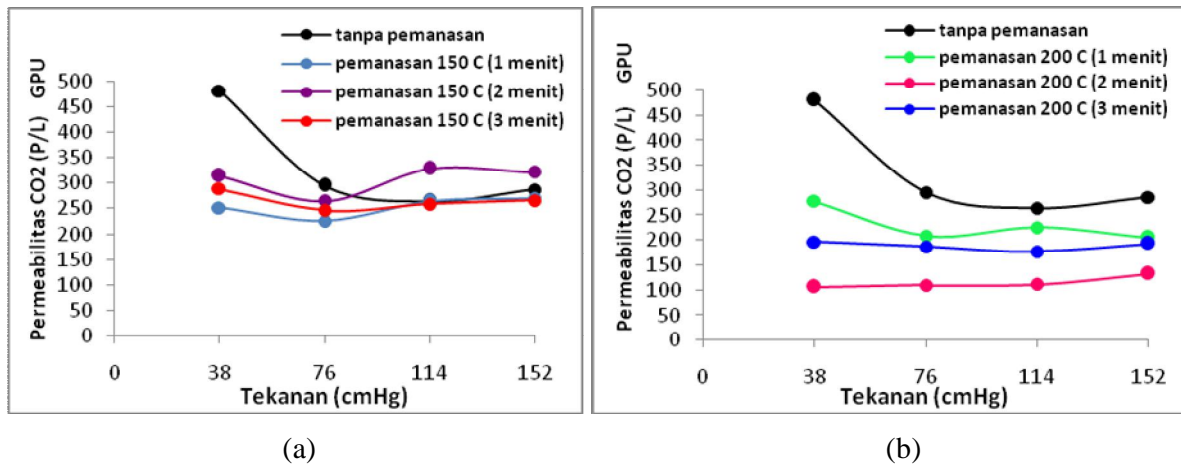
Gambar 4.5 Permeabilitas gas pada berbagai perlakuan suhu pemanasan sebagai fungsi tekanan pada membran PI-20% coated : (a) pemanasan 150°C; (b) pemanasan 200°C

menurun ketika membran dipanaskan selama 3 menit. Sebelum dipanaskan selama 3 menit, permeabilitas gas cenderung meningkat tajam dari pemanasan selama 1 menit sampai 2 menit. Hal ini menunjukkan bahwa pada pemanasan 200°C selama 0 – 2 menit, rantai polimer

membran polyimide, Matrimid 5218 belum mengalami kekakuan (*rigidification*). Pada pemanasan 200°C, membran ini menjadi kaku (*rigid*) setelah pemanasan selama lebih dari 2 menit.

4.4.2 POLYIMIDE-ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE (PI-Z 20% COUTED)

Pada permeasi gas CO₂/CH₄, variabel waktu pemanasan pada membran PI-Z 20% couted mempengaruhi permeabilitas gas. Variabel waktu pemanasan membran yaitu 1, 2 dan 3 menit. Gambar 4.6 menunjukkan perbedaan permeabilitas gas antara waktu pemanasan 1, 2 dan 3 menit pada suhu pemanasan membran (150°C dan 200°C). Hasil percobaan pada membran PI-Z 20% couted dengan suhu pemanasan 150°C (Gambar 4.6 (a)) menunjukkan bahwa, permeabilitas gas meningkat dari waktu pemanasan 1 menit ke 2 menit dan kemudian permeabilitas gas menurun dari waktu pemanasan 2 menit ke 3 menit. Sedangkan hasil percobaan pada membran PI-Z 20% couted dengan suhu pemanasan 200°C (Gambar 4.6 (b)) menunjukkan bahwa, permeabilitas gas menurun dari waktu pemanasan 1 menit ke 2 menit dan kemudian permeabilitas gas meningkat dari waktu pemanasan 2 menit ke 3 menit. Hal ini



Gambar 4.6 Permeabilitas gas pada berbagai perlakuan suhu pemanasan sebagai fungsi tekanan pada membran PI-Z 20% couted : (a) pemanasan 150°C; (b) pemanasan 200°C

menunjukkan adanya pengaruh yang berbeda antara suhu pemanasan dan waktu pemanasan membran terhadap permeabilitas gas. Pada pemanasan 150°C, hubungan antara waktu pemanasan terhadap permeabilitas gas yaitu berupa kurva yang memiliki nilai maksimum pada waktu pemanasan 2 menit. Sedangkan pada pemanasan 200°C, hubungan antara waktu pemanasan terhadap permeabilitas gas yaitu berupa kurva yang memiliki nilai minimum pada waktu pemanasan 2 menit.

4.5 PENGARUH TEKANAN TERHADAP PERMEABILITAS GAS

4.5.1 ASYMMETRIC POLYIMIDE MEMBRANE (PI-20% COUTED)

Pemisahan gas biogas (CO_2/CH_4) menggunakan membrane polyimide (PI-20% coated) dicobakan pada berbagai *pressure drop* (ΔP). Hasil percobaan, menghasilkan permeabilitas gas yang dapat dilihat pada Gambar 4.3. Dari gambar tersebut terlihat bahwa pada permeasi gas menggunakan membran PI-20% tanpa pemanasan, semakin tinggi *pressure drop* (ΔP), permeabilitas gas semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa membran PI-20% coated memiliki kecenderungan terjadi plastisasi oleh adanya gas CO_2 . Hal ini sama seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Cao, *et al* (2002), yang menyebutkan bahwa pemisahan CO_2/CH_4 menggunakan membran hollow fiber polyimide 6FDA-2,6-DAT memiliki kecenderungan terjadi plastisasi oleh gas CO_2 . Hal itu terlihat dari perbedaan permeabilitas gas antara gas murni dan gas campuran (permeabilitas gas campuran lebih kecil dibandingkan gas murni). Menurut Bos, *et al* (1998) menyatakan bahwa pada pemisahan CO_2/CH_4 menggunakan membran polyimide, Matrimid 5218, gas CO_2 berperan sebagai plastisizer yang menyebabkan terjadinya plastisasi. Hal ini terlihat pada hubungan antara tekanan umpan terhadap permeabilitas gas, sehingga fenomena ini disebut tekanan plastisasi (*plasticization pressure*) (Bos, *et al*, 1999). Sedangkan menurut Kapantaidakis, *et al* (2003), plastisasi oleh CO_2 pada permeasi gas terjadi bila semakin tinggi tekanan umpan gas mengakibatkan permeabilitas gas meningkat dan selektivitas menurun.

Selain itu, Gambar 4.3 menunjukkan bahwa jika sebelum permeasi gas dilakukan, membran polyimide (PI-20% coated) di-*treatment* dengan pemanasan, dapat mempengaruhi harga permeabilitas gas. Semakin tinggi suhu dan waktu pemanasan menyebabkan permeabilitas gas sedikit meningkat dibandingkan dengan tanpa pemanasan. Selain itu, pemanasan membran juga menyebabkan, semakin tinggi *pressure drop* (ΔP) maka permeabilitas gas lebih stabil dibandingkan dengan tanpa pemanasan. Hal ini menunjukkan bahwa pemanasan (*thermal treatment*) dapat mengurangi terjadinya fenomena tekanan plastisasi (*plasticization pressure*). Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Bos, *et al* (1998), bahwa plastisasi oleh gas CO_2 dapat diminimalisasi dengan metode *thermal treatment* pada membran polyimide, Matrimide 5218 untuk pemisahan CO_2/CH_4 .

4.5.2 POLYIMIDE-ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE (PI-Z 20% COUTED)

Pemisahan gas biogas (CO_2/CH_4) menggunakan membrane polyimide (PI-Z 20% coated) juga dicobakan pada berbagai *pressure drop* (ΔP). Hasil percobaan, menghasilkan

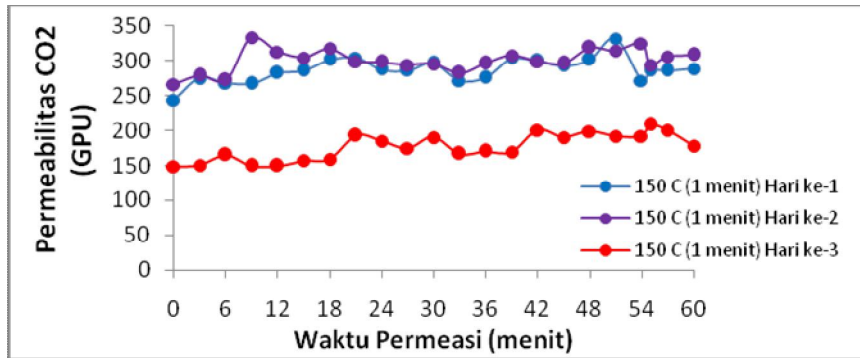
permeabilitas gas yang dapat dilihat pada Gambar 4.4 di bawah ini. Dari gambar tersebut terlihat bahwa pada permeasi gas menggunakan membran PI-Z 20% tanpa pemanasan, semakin tinggi *pressure drop* (ΔP), permeabilitas gas semakin menurun dan tidak stabil. Hal ini menunjukkan bahwa membran PI-20% coated tidak memiliki kecenderungan terjadi plastisasi oleh adanya gas CO₂.

Hal ini sesuai dengan yang disampaikan oleh Bos, *et al* (2001), bahwa pada pemisahan gas murni maupun gas campuran, fenomena plastisasi oleh CO₂ dapat distabilkan dengan metode *blending* material polimer, misalnya *blending* antara polyimide matrimide-polysulfone (untuk gas murni) dan *blending* antara matrimide-copolyimide P84 (untuk gas campuran). Meskipun pada penelitian Bos, *et al* (2001) hanya membahas mengenai *blending* antar polimer, membran polyimide-zeolit (PI-Z 20% coated) masih terdapat kemungkinan dapat mengurangi pengaruh plastisasi karena termasuk metode *blending*.

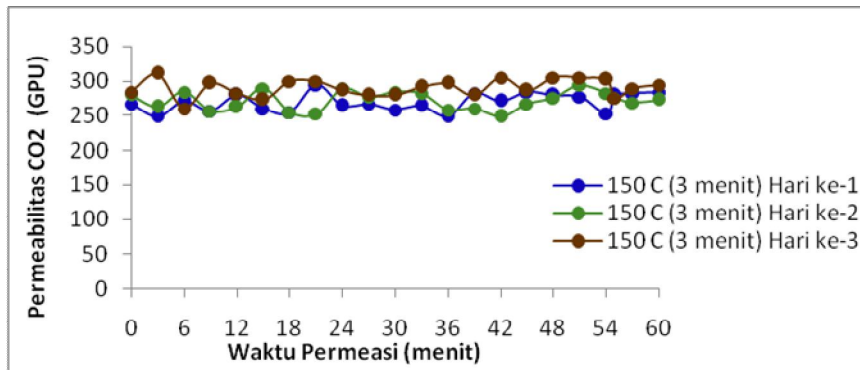
Pada penelitian ini, metode pemanasan (*thermal treatment*) juga dicobakan untuk mengetahui pengaruh tekanan terhadap permeabilitas gas karena membran PI-Z 20% coated tanpa pemanasan memiliki permeabilitas gas yang tidak stabil terhadap beda tekanan. Hasil percobaan menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan waktu pemanasan menyebabkan permeabilitas gas menurun dibandingkan dengan tanpa pemanasan. Selain itu, pemanasan membran juga menyebabkan, semakin tinggi *pressure drop* (ΔP) maka permeabilitas gas lebih stabil dibandingkan dengan tanpa pemanasan. Hal ini menunjukkan bahwa pemanasan (*thermal treatment*) dapat menstabilkan permeabilitas gas.

4.6 PENGARUH WAKTU PERMEASI TERHADAP PERMEABILITAS GAS (POLYIMIDE-ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE (PI-Z 20% COATED))

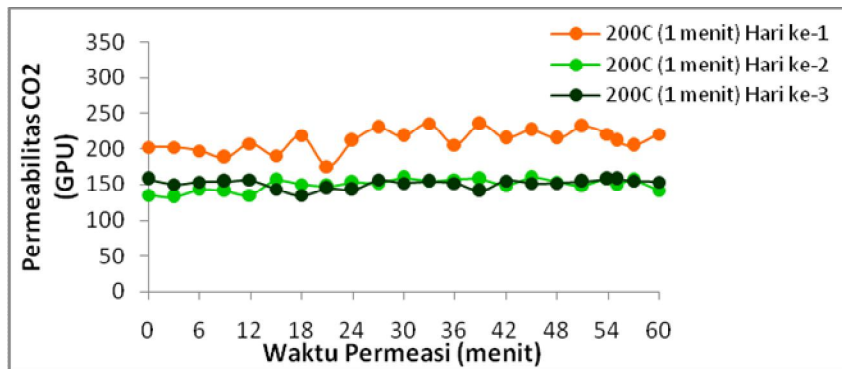
Pemisahan biogas (CO₂/CH₄) menggunakan membran polyimide (PI-Z 20% coated) dicobakan pada berbagai waktu permeasi. Percobaan ini dilakukan pada *pressure drop* (ΔP) 2 atm (152 cmHg). Hasil percobaan, menghasilkan permeabilitas gas yang dapat dilihat pada Gambar 4.7 di bawah ini. Pada pemanasan 150°C (1 menit) (Gambar 4.7 (a)) menunjukkan bahwa pada setiap proses (60 menit), permeabilitas gas cenderung stabil. Akan tetapi pada hari ke-3, harga permeabilitas gas lebih kecil dibandingkan hari sebelumnya. Pada pemanasan 150°C (3 menit) (pada Gambar 4.7 (b)) menunjukkan bahwa permeabilitas gas juga cenderung stabil pada setiap proses (60 menit). Selain itu, harga permeabilitas hari ke-1 sampai hari ke-3 hampir sama (tidak terjadi perbedaan yang signifikan). Sedangkan pada



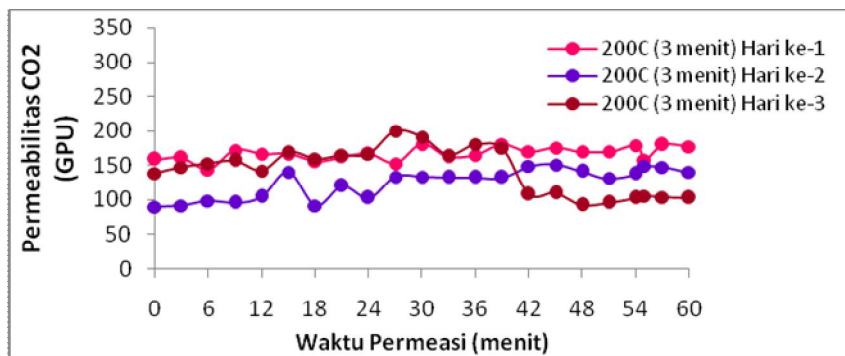
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 4.7 Permeabilitas gas pada berbagai perlakuan suhu dan waktu pemanasan sebagai fungsi waktu permeasi pada membran MMM PI-Z 20% coated : (a) pemanasan 150°C (1 menit); (b) pemanasan 150°C (3 menit); (c) pemanasan 200°C (3 menit); (d) pemanasan 200°C (3 menit)

pemanasan 200°C (1 menit) (Gambar 4.7 (c)) menunjukkan bahwa pada setiap proses (60 menit), permeabilitas gas cenderung stabil. Akan tetapi pada hari ke-2 dan ke-3, harga permeabilitas gas lebih kecil dibandingkan hari sebelumnya. Pada pemanasan 200°C (3 menit) (Gambar 4.7 (d)) menunjukkan bahwa permeabilitas gas juga cenderung stabil pada setiap proses (60 menit). Selain itu, harga permeabilitas hari ke-1 sampai hari ke-3 hampir sama (tidak terjadi perbedaan yang signifikan).

Secara umum, hubungan antara permeabilitas gas terhadap waktu permeasi pada membran polyimide-zeolit (PI-Z 20%) yaitu semakin lama waktu permeasi, pemanasan terhadap membran (thermal treatment) menyebabkan permeabilitas gas cenderung stabil. Hal ini menunjukkan bahwa pemanasan membran dapat mengurangi ketidakseimbangan rantai polimer terhadap waktu permeasi. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Cao, et al (2002), bahwa penurunan permeabilitas gas terhadap waktu pemeraman pada pemisahan CO₂/CH₄ menggunakan membran polyimide disebabkan karena semakin lama waktu, rantai polimer yang cenderung mengendur dan memadat dengan berjalannya waktu, sehingga kelebihan free volume dan pergerakan molekuler menjadi menurun.

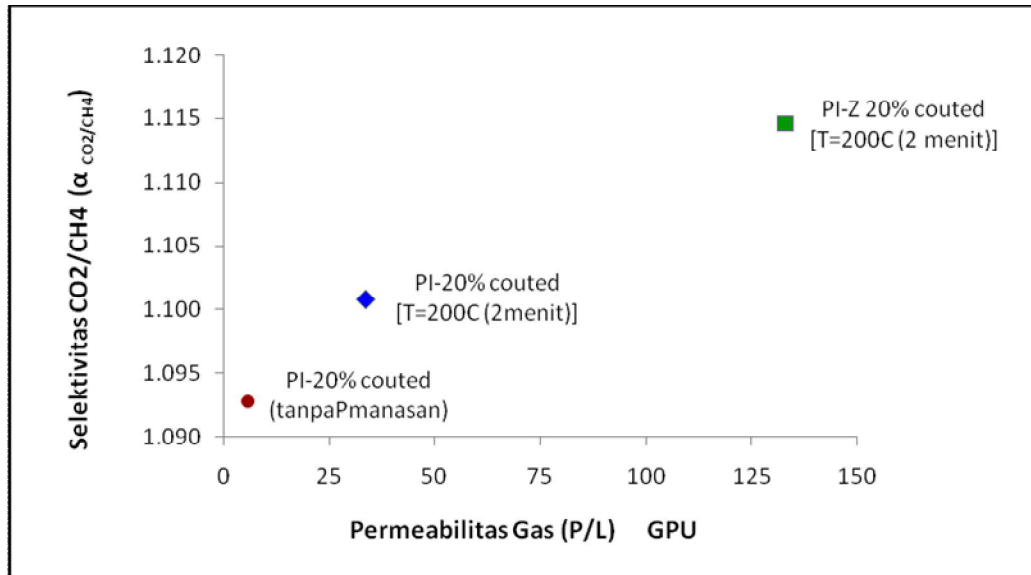
4.7 PERBANDINGAN KINERJA TRANSPORTASI GAS PADA MEMBRAN POLYIMIDE-ZEOLIT (PI-Z 20%) DAN POLYIMIDE (PI-20%) COATED

Tingkat keberhasilan proses permeasi biogas untuk memisahkan gas CO₂/CH₄ menggunakan 2 jenis membran dapat dilihat dari 2 aspek yaitu permeabilitas gas dan selektivitas membran. Gambar 4.8 di bawah ini menunjukkan hubungan antara selektivitas membran terhadap permeabilitas gas. Gambar tersebut menunjukkan bahwa permeabilitas gas dan selektivitas membran paling rendah yaitu 5,59839 GPU dan 1,093 terjadi pada membran polyimide (PI-20% coated) tanpa pemanasan. Sedangkan permeabilitas gas dan selektivitas membran paling tinggi yaitu 133,10688 GPU dan 1,115 terjadi pada membran polyimide-zeolit (PI-Z 20% coated) suhu 200°C (2 menit).

Pada membran PI-20% coated terlihat bahwa permeabilitas gas dan selektivitas membran meningkat oleh karena pengaruh suhu dan waktu pemanasan yaitu dari permeabilitas 5,59839 GPU dan selektivitas 1,093 (tanpa pemanasan) menjadi 33,52330 GPU dan 1,101 (T = 200°C (2 menit)).

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa membran PI-Z 20% coated memiliki kinerja transportasi gas yang lebih baik dibandingkan membran PI- 20% coated. Hal ini menunjukkan bahwa pada komposisi polyimide yang sama (yaitu 20 %) dan perlakuan yang sama,

adanya zeolit dalam membran dapat meningkatkan permeabilitas gas dan selektivitas membran. Selain itu, meningkatnya suhu dan waktu pemanasan pada membran berbahan dasar polyimide, matrimid 5218 dapat meningkatkan harga permeabilitas gas dan selektivitas membran.



Gambar 4.8 Perbandingan kinerja transportasi gas

BAB V

PENUTUP

5.1 KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diperoleh dari penelitian pemisahan CO₂/CH₄ untuk pemurnian biogas menggunakan membran *Asymmetric polyimide membrane*, Matrimid 5218 (PI-20% coated) dan membran polyimide-zeolite MMM (PI-Z 20 % coated) sebagai berikut :

- permeasi gas pada biogas mampu memisahkan gas CO₂ dan gas CH₄ dalam biogas karena harga permeabilitas gas dan selektivitas membran lebih dari 1. Gas CO₂ bersifat permeabel, polar dan *soluble* dalam membran polimer dibandingkan dengan CH₄.
- pengaruh suhu pemanasan 150 °C dan 200 °C pada PI-20% coated yaitu, semakin tinggi suhu pemanasan, maka permeabilitas gas semakin tinggi dan selektivitas CO₂/CH₄ rendah. Sedangkan pada PI-Z 20 % coated, semakin tinggi suhu pemanasan menyebabkan permeabilitas gas semakin rendah dan selektivitas CO₂/CH₄ tinggi.
- pengaruh waktu pemanasan 1, 2 dan 3 menit pada PI-20% coated pada suhu 150 °C yaitu, semakin lama waktu pemanasan membran menyebabkan permeabilitas gas menurun. Pada suhu 200°C permeabilitas gas menurun ketika waktu pemanasan 3 menit. Sedangkan pada PI-Z 20 % coated pemanasan 150°C, permeabilitas gas meningkat dari waktu pemanasan 1 menit ke 2 menit dan kemudian menurun dari waktu pemanasan 2 menit ke 3 menit. Pada suhu pemanasan 200°C, permeabilitas gas menurun dari waktu pemanasan 1 menit ke 2 menit dan kemudian meningkat dari waktu pemanasan 2 menit ke 3 menit.
- pengaruh tekanan 38, 76, 114 dan 152 cmHg pada PI-20% coated yaitu, semakin tinggi tekanan membran, maka permeabilitas gas semakin tinggi dan selektivitas CO₂/CH₄ rendah. Sedangkan pada PI-Z 20 % coated, semakin tinggi tekanan menyebabkan permeabilitas gas semakin rendah dan selektivitas CO₂/CH₄ tinggi.
- pengaruh waktu permeasi pada membran PI-Z 20% yaitu semakin lama waktu menyebabkan permeabilitas gas cenderung stabil.
- membran PI-Z 20% coated memiliki kinerja transportasi gas yang lebih baik dibandingkan membran PI-20% coated karena PI-Z 20% coated memiliki harga permeabilitas gas dan selektivitas membran yang lebih tinggi daripada PI 20% coated.

5.2 SARAN

Selama permeasi gas berlangsung sebaiknya tidak boleh terjadi ada kebocoran gas, membran tidak boleh cacat (berlubang ataupun terlipat) dan pembacaan skala *buble soap flow meter* dilakukan 2 menit setelah permeate keluar agar diperoleh kestabilkan permeate. Untuk mendapatkan pemisahan CO_2/CH_4 yang lebih maksimal sebaiknya dapat dilakukan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan jenis membran lainnya serta variabel suhu, waktu pemanasan, tekanan dan waktu permeasi berbeda.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, Burhanudin dan I Gede Gangga WW, <http://eprints.undip.ac.id>, 2009, *Pengaruh Pemanasan terhadap Campuran Membran Polietersulfon-Zeolit untuk Pemisahan Karbondioksida*, pp. 1-5.
- Bos, A and Punt, I.G.M, and Wessling, M. and Strathmann, H, 1998, *Plasticization Resistant Glassy Polyimide Membranes for CO₂/CH₄ Separations*, *AIChE Journal*, vol. 14, pp. 27-40.
- Bos, A and Punt, I.G.M, and Wessling, M. and Strathmann, H, 1999, *CO₂-Induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers*, *Journal of Membrane Science*, vol. 155, pp. 67-78.
- Bos, A and Punt, I.G.M, and Wessling, M. and Strathmann, H, 2001, *Suppression of Gas Separation Membrane Plasticization by Homogeneous Polymer Blending*, *AIChE Journal*, vol. 47, pp. 1088-1093.
- Budiyono, T.D. Kusworo, A.F. Ismail, I.N. Widiassa, Seno Johari and Sunarso, 2009, *Synthesis and Characterization of Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Biogas Purification*, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*, vol. 10, pp. 1-7.
- Cao, Chun, R. Wang, T. S. Chung and Y. Liu, 2002, *Formation Of High-Performance 6FDA-2,6-DAT Asymmetric Composite Hollow Fiber Membranes For CO₂ / CH₄ Separation*, *Journal of Membrane Science*, vol. 209, pp. 309 – 319.
- Chung, Tai-Shung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, 2007, *Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers With Dispersed Inorganic Fillers For Gas Separation*, *Journal of Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 483-507.
- Clausi, Dominic T and W. J. Koros, 2000, *Formation of Defect-Free Polyimide Hollow Fiber Membranes for Gas Separation*, *Journal of Membrane Science*, vol. 167, pp. 79-89.
- Coulson, J. M. and J. F. Richardson, 2002, *Chemical Engineering Design, 4th Edition*, vol. 6, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Fritzsche, A. Keith and J. E. Kurz, Tanpa tahun, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, pp. 560.
- Hambali, E, S. Mujdalipah, A. H. Tambunan, A. W. Pattiwiri dan R. Hendroko, 2007, *Teknologi Bioenergi*, Agro Media Pustaka, pp. 53.

- Harasimowicz, M., P. Orluk , G. Zakrzewska-Trznadel and A.G. Chmielewski, 2007, *Application of Polyimide Membranes for Biogas Purification and Enrichment*, Journal of Hazardous Materials, vol. 144, pp. 698 – 702.
- <http://biopact.com/2007/12/eco-tec-biogas-purification-technology.html>, 2007.
- <http://digilib.petra.ac.id/jiunkpe/s1/elkt/2003/jiunkpe-ns-s1-2003-23499023-5280-biogas-chapter2.pdf>, 2003, *Teori Penunjang Pembangkit Listrik Tenaga Uap Dengan Fuel Biogas*, Petra Christian University Library, pp. 6 – 13.
- http://en.wikipedia.org/wiki/renewable_natural_gas, Methanation, 2008.
- <http://en.wikipedia.org/wiki/biogas>, Biogas, 2009.
- www.moleculargate.com/biogas-digester-gas-purification.html, 2007.
- <http://www.bioenergy.org.nz/index.asp>, Biogas, 2009.
- <http://www.kolumbus.fi/suomen.biokaasukeskus/en/enperus.html>, Basic Information on Biogas.
- Ismaila, A. F., I.R. Dunkinb, S.L. Gallivanb and S.J. Shiltonc, 1999, *Production of Super Selective Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Gas Separation*, Polymer, vol. 40, pp. 6500.
- Kapantaidakis, G.C., Koops G.H., Wessling M., Kaldis S. P. and Sakellarodoulos G. P., 2003, *CO₂ Plasticization Of Polyethersulfone/Polyimide Gas-Separation Membranes*, AIChE Journal, vol. 49, pp. 1702-1711.
- Kapdi, S.S, V.K. Vijay, S.K. Rajesh and R.Prasad, 2005, *Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context*, Renewable Energy, vol. 30, pp. 1196 – 1199.
- Lastella, G., C. Testa, G. Cornacchia, M. Notornicole, F. Voltasio and V. K. Sharma, 2002, *Anaerobic Digestion of Semi-Solid Organic Waste : biogas production and its purification Energy Conversion ang management*, Vol 43, Issue I, pp. 63 – 75.
- Li, Yi, T.S Chung, C. Cao, S. Kulprathipanja, 2005, *The Effect of Polimer Chain Rigidification, Zeolit Pore Size And Pore Blockage on Polyethersulfone (PES)-Zeolite A Mixed Matrix Membranes*, Journal of Membrane Science, pp. 1 – 11.
- Lin, Wen-Hui, T. T. Chunga, 2001, *Gas Permeability, Diffusivity, Solubility, and Aging Characteristics of 6FDA-Durene Polyimide Membranes*, Journal of Membrane Science, vol. 183, pp. 183 – 193.
- Liu *et al*, 2008, *Mixed Matrix Membranes Incorporating Surface-Functionalized Molecular Sieve Nanoparticles and Methods For Making The Same*, U.S., Patent No. 0039554 A1.

- L., Widarto dan Sudarto, 1997, *Membuat Biogas*, Penerbit Kanisius, pp. 10.
- Mulder, Marcel, 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, London, pp. 51 – 59, pp. 307 – 319, pp. 465 – 479.
- Noverri, Prayudi, <http://majarimagazine.com/2007/12/>, 2007, *Aplikasi Membran Kontaktor untuk Pemisahan CO₂*.
- Omole, Imona C, 2008, *Crosslinked Polyimide Hollow Fiber Membranes for Aggressive Natural Gas Feed Streams*, Georgia Institute of Technology, Georgia.
- Price, Elizabeth C, Paul N.C, 1981, *Biogas Production and Utilization*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, pp.6 – 8, pp.65 – 68.
- Pabby, Anil K, S. S. H. Rizvi and A. M. Sastre, 2009, *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 66 – 100.
- Padmasiri, Sudini I., J. Zhang, M. Fitch, B. Norddahl, E. Morgenroth and L. Raskin, <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00431354>, 2007, *Methanogenic Population Dynamics and Performance of an Anaerobic Membrane Bioreactor (ANMBR) Treating Swine Manure Under High Shear Conditions*.
- Perry, R. H., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition*, Mc Graw Hill Companies Inc., New York, pp. table 2-1 & 2-2.
- Scholes, A.Colin, Sandra E. Kentish, Geoff W. Stevens, 2008, *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*, Recent Patents on Chemical Engineering, pp 52-64.
- Shao, Lu, T. S. Chung, G. Wensley and S. H. Goh, 2004, *Casting Solvent Effect On Morphologies, Gas Transport Properties of A Novel 6 FDA/PMDA-TMMDA Copolyimide Membrane and Its Derived Carbon Membranes*, Journal of Membrane Science, vol. 244, pp. 77-87.
- Shekhawat, Dushyant, D. R. Luebke, H. W. Pennline, 2003, *A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes*, A Topical Report of National Energy Technology Laboratory and United States Department of Energy, United States of America, pp. 12-13.
- Wellinger, A. and A. Lindeberg, 2000, *Biogas Upgrading and Utilization – IEA Bioenergy*, Task 24, International Energy Association, France, pp.20.

LAMPIRAN

1. PENGUKURAN LUAS PERMUKAAN MEMBRAN (A_m)

$$A_m = \frac{1}{4} \pi D^2 = \frac{1}{4} (3,14) (5 \text{ cm})^2 = 19,625 \text{ cm}^2$$

2. PERHITUNGAN PENGUKURAN PERMEABILITAS GAS (P/L)

$$(P/L) = \frac{Q_p}{A_m \cdot \Delta P}$$

Dimana,

(P/L) = permeabilitas gas (1 GPU = 1×10^{-6} cm³ (STP)/(cm² s cmHg); Q_p adalah laju alir volumetric *permeate* (cm³/sec); A_m adalah luas permukaan efektif membran (cm²); ΔP adalah perbedaan tekanan antara *feed side* dan *permeate side* (cmHg).

3. PERHITUNGAN SELEKTIVITAS MEMBRAN (α) UNTUK BIOGAS

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4}}$$

dimana, x dan y merupakan fraksi mol umpan dan permeate.

4. HASIL PERCOBAAN MEMBRAN PI-20% COUTED

(a) Membran PI 20%-couted tanpa pemanasan ($T = 0^\circ\text{C}$; $t = 0$ menit)

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} *(GPU)
1.	38	0,1	49	0,002119	2,84143
		0,1	45		
		0,1	46		
		0,1	49		
2.	76	0,1	17	0,0061	4,0898
		0,1	14		
		0,1	15		
		0,1	17		
		0,1	18		
3.	114	0,1	9	0,01167	5,216225
		0,1	8		
		0,1	8		
		0,1	9		
4.	152	0,1	6	0,0167	5,59838
		0,1	6		
		0,1	6		

(b) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 150^{\circ}\text{C}$ selama $t = 1$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas (P/L) $_{\text{CO}_2}$ *(GPU)
1.	38	0,2	20	0,010	13,40932
		0,2	20		
		0,2	20		
		0,2	20		
2.	76	0,2	10	0,020	13,40932
		0,2	10		
		0,2	10		
		0,2	10		
3.	114	0,2	8	0,025	11,17443
		0,2	8		
		0,2	8		
		0,2	8		
4.	152	0,2	5	0,040	13,40932
		0,2	5		
		0,2	5		
		0,2	5		

(c) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 150^{\circ}\text{C}$ selama $t = 2$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas (P/L) $_{\text{CO}_2}$ *(GPU)
1.	38	0,2	26	0,00810	10,86155
		0,2	24		
		0,2	22		
		0,2	26		
		0,2	26		
2.	76	0,2	20	0,01028	6,89239
		0,2	18		
		0,2	20		
		0,2	20		
3.	114	0,2	12	0,01867	8,34507
		0,2	10		
		0,2	12		
		0,2	10		
		0,2	10		
4.	152	0,2	7	0,02976	9,97653
		0,2	7		
		0,2	7		
		0,2	6		

(d) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 150^{\circ}\text{C}$ selama $t = 3$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} *(GPU)
1.	38	0,1	20	0,005	6,70466
		0,1	20		
		0,1	20		
		0,1	20		
2.	76	0,1	15	0,00646	4,33121
		0,1	15		
		0,1	16		
		0,1	16		
3.	114	0,1	9	0,010556	4,71829
		0,1	10		
		0,1	10		
		0,1	9		
4.	152	0,1	6	0,0167	5,59838
		0,1	6		
		0,1	6		
		0,1	6		

(e) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 200^{\circ}\text{C}$ selama $t = 1$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} (GPU)
1.	38	0,1	14	0,007143	9,57828
		0,1	14		
		0,1	14		
		0,1	14		
		0,1	14		
2.	76	0,1	9	0,011111	7,44888
		0,1	9		
		0,1	9		
3.	114	0,1	4	0,025000	11,17443
		0,1	4		
		0,1	4		
4.	152	0,1	3	0,033333	11,17331
		0,1	3		
		0,1	3		
		0,1	3		
		0,1	3		

(f) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 200^{\circ}\text{C}$ selama $t = 2$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} (GPU)
1.	38	0,2	6	0,033333	44,69326
		0,2	6		
		0,2	6		
		0,2	6		
		0,2	6		
2.	76	0,2	4	0,050000	33,52330
		0,2	4		
		0,2	4		
3.	114	0,2	3	0,066667	29,79998
		0,2	3		
		0,2	3		
4.	152	0,2	2	0,100000	33,52330
		0,2	2		
		0,2	2		
		0,2	2		
		0,2	2		

(g) Membran PI 20%-couted dengan pemanasan $T = 200^{\circ}\text{C}$ selama $t = 3$ menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas ($(P/L)_{\text{CO}_2}$) (GPU)
1.	38	0,2	24	0,00890	11,93429
		0,2	22		
		0,2	22		
		0,2	22		
		0,2	22		
2.	76	0,2	14	0,01295	8,68253
		0,2	16		
		0,2	16		
		0,2	16		
3.	114	0,2	10	0,02125	9,49827
		0,2	8		
		0,2	10		
		0,2	10		
4.	152	0,2	7	0,02857	9,57761
		0,2	7		
		0,2	7		
		0,2	7		
		0,2	7		

5. HASIL PERCOBAAN MEMBRAN PI-Z 20% COUTED

(a) Membran PI-Z 20%-couted tanpa pemanasan ($T = 0^{\circ}\text{C}$; $t = 0$ menit)

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm^3)	Waktu alir (t_{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q_p) (cm^3/sekon)	Pemeabilitas ($(P/L)_{\text{CO}_2}$) *(GPU)
1.	38	1	2,87	0,35837	480,54524
		1	2,61		
		1	2,81		
		1	2,89		
2.	76	1	2,54	0,44093	295,63196
		1	2,43		
		1	2,44		
		1	2,24		
		1	2,03		
		1	2,13		
3.	114	1	1,52	0,59079	264,06911
		1	1,74		
		1	1,74		
		1	1,75		
		1	1,63		
4.	152	1	1,81	0,85456	286,47762
		1	1,24		
		1	1,12		
		1	1,13		
		1	1,24		
		1	1,18		
		1	1,10		
1	1,15				
1	1,22				

(b) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 150°C selama t = 1 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} *(GPU)
1.	38	0,5	2,77	0,18749	251,41042
		0,5	2,32		
		0,5	2,77		
2.	76	1	2,69	0,33652	225,62567
		1	3,29		
		1	3,38		
		1	2,73		
		1	2,79		
3.	114	1	1,82	0,59188	264,55554
		1	1,72		
		1	1,71		
		1	1,83		
		1	1,69		
4.	152	1	1,22	0,80755	270,71273
		1	1,23		
		1	1,22		
		1	1,09		
		1	1,33		

(c) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 150°C selama t = 2 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} *(GPU)
1.	38	1	4,36	0,23437	314,27119
		1	4,26		
		1	4,25		
		1	4,37		
		1	4,24		
2.	76	1	2,54	0,39522	264,98164
		1	2,90		
		1	2,09		
		1	2,85		
		1	2,56		
3.	114	2	2,07	0,73484	328,45649
		2	2,86		
		2	3,17		
		2	2,95		
		2	2,53		
		2	2,83		
4.	152	2	1,96	0,95965	321,70856
		2	2,08		
		2	2,10		
		2	2,16		
		2	2,15		

(d) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 150°C selama t = 3 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} *(GPU)
1.	38	1	4,51	0,21527	288,66444
		1	4,79		
		1	4,55		
2.	76	1	2,91	0,36741	246,33682
		1	2,45		
		1	2,79		
3.	114	1	1,62	0,57884	258,73078
		1	1,69		
		1	1,83		
4.	152	1	1,80	0,79178	265,43212
		1	1,65		
		1	1,24		
		1	1,21		
		1	1,29		
		1	1,32		
		1	1,28		
		1			
		1			

(e) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 200°C selama t = 1 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} (GPU)
1.	38	1	5,04	0,20752	278,26886
		1	4,94		
		1	4,71		
		1	4,61		
		1	4,61		
2.	76	1	3,62	0,31116	208,62554
		1	3,40		
		1	3,30		
		1	3,33		
		1	3,32		
3.	114	1	2,21	0,50413	225,33512
		1	2,05		
		1	2,34		
		1	2,15		
		1	2,07		
4.	152	1	1,39	0,61287	205,45357
		1	1,48		
		1	1,34		
		1	1,25		
		1	1,23		

(f) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 200°C selama t = 2 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} (GPU)
1.	38	0,5	5,60	0,07934	106,42709
		0,5	6,06		
		0,5	6,99		
		0,5	6,93		
2.	76	1	6,39	0,16316	109,39513
		1	6,00		
		1	6,06		
		1	6,08		
3.	114	1	4,06	0,24965	111,58829
		1	4,11		
		1	3,93		
		1	4,09		
4.	152	1	2,49	0,39706	133,10688
		1	2,46		
		1	2,76		
		1	2,56		
		1	2,40		

(g) Membran PI-Z 20%-couted dengan pemanasan T = 200°C selama t = 3 menit

No.	Tekanan (P) (cmHg)	Volume (V) (cm ³)	Waktu alir (t _{alir}) (sekon)	Laju alir permeate (Q _p) (cm ³ /sekon)	Pemeabilitas (P/L) _{CO2} (GPU)
1.	38	0,5	3,36	0,14663	196,62515
		0,5	3,48		
		0,5	2,95		
		0,5	3,51		
2.	76	1	3,86	0,27924	187,21832
		1	3,61		
		1	3,27		
		1	3,29		
3.	114	1	3,66	0,39770	177,76363
		1	2,79		
		1	2,79		
		1	2,51		
4.	152	1	2,51	0,57700	193,43117
		1	2,49		
		1	1,63		
		1	1,77		
		1	1,65		
		1	1,71		
		1	1,88		

*) 1 GPU = 1 x 10⁻⁶ (cm³/sekon)/cm² (cmHg)