



REPUBLIK INDONESIA
KEMENTERIAN HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA

SERTIFIKAT PATEN

Menteri Hukum dan Hak Asasi Manusia atas nama Negara Republik Indonesia berdasarkan Undang-Undang Nomor 13 Tahun 2016 tentang Paten, memberikan hak atas Paten kepada:

Nama dan Alamat Pemegang Paten : DIREKTORAT PENELITIAN UNIVERSITAS GADJAH MADA
Gedung Pusat UGM Lantai 3 Sayap Selatan
Bulaksumur Yogyakarta

Untuk Invensi dengan Judul : PROSES PEMBUATAN KATALIS CHROM (Cr)
TERIMPREGNASI PADA ZIRKONIA TERSULFATASI
UNTUK HIDRORENGKAH MINYAK KELAPA

Inventor : Karna Wijaya
Akhamad Syoufian
Hasanudin
Riska Puteri Rahmawati

Tanggal Penerimaan : 31 Mei 2018

Nomor Paten : IDP000082739

Tanggal Pemberian : 29 Agustus 2022

Pelindungan Paten untuk invensi tersebut diberikan untuk selama 20 tahun terhitung sejak Tanggal Penerimaan (Pasal 22 Undang-Undang Nomor 13 Tahun 2016 tentang Paten).

Sertifikat Paten ini dilampiri dengan deskripsi, klaim, abstrak dan gambar (jika ada) dari invensi yang tidak terpisahkan dari sertifikat ini.



a.n MENTERI HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA
DIREKTUR JENDERAL KEKAYAAN INTELEKTUAL
u.b.

Direktur Paten, Desain Tata Letak Sirkuit Terpadu dan
Rahasia Dagang



Drs. YASMON, M.L.S.
NIP. 196805201994031002

Deskripsi

PROSES PEMBUATAN KATALIS CHROM (Cr) TERIMPREGNASI PADA ZIRKONIA TERSULFATASI UNTUK HIDRORENGKAH MINYAK KELAPA

Bidang Teknik Invensi

5 Invensi ini berhubungan dengan suatu proses pembuatan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ untuk hidrorengkah minyak kelapa yang dapat dibuat melalui metode impregnasi logam Cr pada ZrO₂-SO₄.

Latar Belakang Invensi

10 Saat ini bahan bakar minyak (BBM) semakin sedikit atau krisis BBM karena penggunaannya yang tidak sebanding lagi dengan persediaan. Hal ini dapat berdampak bagi kehidupan sehari-hari karena BBM sangat berkaitan dengan berbagai sektor seperti transportasi, industri, dan rumah tangga. Oleh karena itu
15 diperlukan adanya alternatif baru untuk membantu mengurangi krisis BBM, salah satunya dengan energi baru terbarukan (EBT) yang ramah lingkungan. Salah satu jenis EBT yaitu biofuel.

 Biofuel merupakan cairan atau gas yang berfungsi sebagai bahan bakar transportasi yang berasal dari biomassa. Biofuel
20 adalah salah satu bahan bakar alternatif yang dapat mengurangi emisi gas dan meningkatkan ketahanan energi. Biofuel memiliki peluang besar dalam pengembangannya karena teknologinya relatif mudah dan murah. Terdapat jenis EBT yang lain selain biofuel yaitu seperti bioetanol, biodiesel, dan biogasolin yang
25 memiliki sifat mudah terdegradasi dan ramah lingkungan karena terbuat dari tumbuhan. Jenis EBT yang diteliti pada penelitian ini yaitu biodiesel dan biogasolin yang dapat digunakan dalam mesin pembakaran internal.

 Biogasolin memiliki kandungan oksigen sebesar 11-15% sehingga
30 dapat mempercepat proses pembakaran dalam mesin. Senyawa hasil samping dari pembakaran seperti karbon monoksida lebih rendah daripada petroleum dan bebas dari kandungan sulfur serta senyawa aromatik merupakan keuntungan dari biogasolin (Kloprogge dkk.,

2005). Demirbas (2002) menyatakan bahwa minyak goreng dari tumbuh-tumbuhan dapat dimanfaatkan sebagai alternatif bahan bakar mesin diesel, salah satunya minyak goreng dari minyak kelapa. Pembuatan biofuel dari minyak kelapa dilakukan dengan proses hidrorengkah, dimana proses ini merupakan pemecahan rantai hidrokarbon panjang menjadi hidrokarbon pendek dengan bantuan katalis.

Salah satu katalis yang dapat digunakan untuk proses hidrorengkah yaitu katalis dengan logam teremban (katalis heterogen) dengan fungsi asam berasal dari material pengembannya sedangkan fungsi hidrogenasi berasal dari logamnya (Dandik, 1998). Salah satu material pengemban yang dapat digunakan yaitu zirkonia yang memiliki kapasitas penukar ion yang tinggi dan aktivitas redoks, sehingga memungkinkan untuk digunakan dalam banyak proses katalitik sebagai pembantu dan pemercepat reaksi (Li dkk., 2005). Penelitian yang relevan terkait hidrorengkah minyak nabati menggunakan katalis Zirkonia telah dilaporkan dalam paten sebelumnya. Katalis H-ZrO₂ dibuat dari ZrO₂ komersial dengan larutan H₂SO₄, 1, 2, 3 dan 4 M. Hasil uji keasaman menunjukkan katalis H-ZrO₂ 3 M memiliki keasaman tertinggi (1,56 mmol/g). Uji aktivitas katalis H-ZrO₂ pada reaksi hidrorengkah sebesar 67,81% produk cair. Uji selektivitas katalis H-ZrO₂ diperoleh fraksi gasolin sebesar 67,81% dan fraksi diesel sebesar 12,54%. Kelemahan dari hasil ini yaitu produk diesel yang dihasilkan relatif lebih rendah (Wijaya dkk., 2021, P00201909109).

Zirkonia dapat ditambahkan asam sulfat untuk membuat aktivitas katalitik semakin baik. Penambahan asam sulfat dapat meningkatkan keasaman dari katalis zirkonia sehingga akan menghasilkan situs asam Bronsted dan situs asam Lewis (Coma., 1995). Untuk menambah fungsi hidrogenasi dari katalis heterogen maka digunakan logam Cr yang diembankan pada zirkonia tersulfatasi. Penambahan logam Cr digunakan sebagai komponen aktif pada sistem katalis bifungsional, di mana krom cukup efektif dalam keberhasilan reaksi katalitik.

Penelitian ini tentang pengembangan logam Cr pada material pengemban seperti zirkonia tersulfatasi yang akan menghasilkan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ bersifat bifungsional. Katalis tersebut diuji aktivitasnya dalam proses hidrorengkah minyak kelapa menjadi biofuel.

Uraian Ringkas Invensi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi serbuk ZrO₂ komersial, garam Cr(NO₃)₃.9H₂O, aquades, akuabidest, larutan H₂SO₄, (E merck), larutan NH₃ (E Merck), gas H₂, dan minyak kelapa (Barco). Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi peralatan penunjang dan peralatan analisis. Peralatan penunjang yang digunakan terdiri dari satu set alat refluks, alat-alat gelas laboratorium, timbangan analitik (Mettler-AT 200), pengaduk Magnet, *sentrifugase* (Kokusan OSK 6474 B), oven (Mommert), *hot plate*, *furnace* (Carbolite), ayakan 250 mesh, reaktor hidrorengkah beserta pendingin. Peralatan analisis katalis terdiri dari spektrofotometer FT-IR (Shimadzu 8201 PC), XRD (Shimadzu XRD 6000, Atomic Absorption Spectrophotometer, Gas Sorption Analyzer (BET), dan Transmission Electron Microscopy. Produk hidrorengkah yang dihasilkan dianalisis menggunakan GC-MS (Shimadzu QP20108).

Pembuatan katalis Cr/ZrO₂-SO₄, diawali dengan pembuatan ZrO₂-SO₄ dan dilanjutkan metode impregnasi basah untuk mengembangkan logam Cr dengan oksidasi dan tanpa oksidasi. Sintesis ZrO₂-SO₄, dilakukan dengan cara Zirkonia sebanyak 36,4 g dilarutkan ke dalam 546 mL H₂SO₄ 0,5 M. Larutan diaduk dengan pengaduk magnet dalam suhu ruang selama 24 jam. Larutan kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 1500 rpm selama 10 menit, diperoleh hasil sentrifugasi berupa endapan dan air. Endapan diambil dan dioven dengan suhu 100 °C selama 24 jam, kemudian dikalsinasi dengan suhu 600 °C selama 4 jam. Padatan yang diperoleh digerus dan diayak dengan ayakan 250 mesh kemudian dianalisis dengan FT-IR, XRD, TEM, dan GSA.

Impregnasi logam Cr pada zirkonia tersulfatasi dengan oksidasi dilakukan dengan cara Garam $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,32 g dilarutkan dalam akuabides 50 mL kemudian ditambahkan $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ dengan rasio 1% (b/b) dalam labu leher tiga. Larutan direfluks dengan suhu 80-90 °C selama 4 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnek. Hasil larutan dari refluks tersebut dioven dengan suhu 100 °C selama 24 jam. Kemudian sampel dikalsinasi (dioksidasi) dengan suhu 600 °C selama 4 jam dilanjutkan reduksi dengan aliran gas H_2 20 mL/menit pada suhu 400 °C selama 2 jam. Sampel katalis $\text{Cr/ZrO}_2\text{-SO}_4$, yang diperoleh kemudian dianalisis dengan FT-IR, XRD, AAS, TEM, dan GSA.

Aplikasi katalis dalam proses hidrorengkah minyak kelapa dilakukan dengan menggunakan katalis $\text{Cr/ZrO}_2\text{-SO}_4$. Hidrorengkah dilakukan dalam *microreactor* dengan perbandingan antara katalis dengan minyak kelapa yaitu 100:1. Kemudian dialiri gas H_2 dengan laju alir 20 mL/menit pada suhu katalis 300 °C dan suhu umpan 350 °C selama 40 menit. Produk yang dihasilkan dianalisis menggunakan GC-MS untuk mengetahui jenis senyawanya selain itu juga untuk melihat hasil konversi dari hidrorengkah minyak kelapa.

20

Uraian Lengkap Invensi

Sintesis katalis $\text{Cr/ZrO}_2\text{-SO}_4$, diawali dengan penambahan asam sulfat yang berfungsi untuk mengaktifkan sisi aktif zirkonia sehingga memiliki sifat keasaman lebih tinggi dari sebelumnya. Penambahan asam sulfat dapat meningkatkan jumlah situs asam Brensted dan situs asam Lewis sehingga kekuatan asamnya semakin bertambah.

Setelah zirkonia tersulfatasi, selanjutnya dilakukan proses impregnasi logam Cr ke dalam zirkonia tersulfatasi dengan metode impregnasi basah, yaitu refluks. Impregnasi logam Cr ini berfungsi untuk meningkatkan jumlah situs aktif pada permukaan katalis, di mana semakin besar luas permukaan katalis maka daya adsorbsivitas semakin tinggi sehingga laju reaksi pada proses hidrorengkah semakin meningkat.

Karakterisasi katalis yang dilakukan meliputi analisis gugus fungsi menggunakan spektrofotometer FTIR, analisis kandungan logam menggunakan AAS, analisis keasaman katalis menggunakan adsorpsi amonia, analisis kristalinitas pada katalis menggunakan XRD, analisis luas permukaan, diameter dan volume pori menggunakan GSA serta analisis morfologi menggunakan TEM.

Sampel ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 , Cr/ZrO_2-SO_4 , dikarakterisasi dengan FTIR. Pada seluruh spektra tersebut terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 740 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur Zr-O-Zr. Hal ini sesuai dengan penelitian Kuwahara dkk. (2014) yang menyatakan bahwa terdapat pita di daerah bilangan gelombang $748-501\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur Zr-O-Zr.

Pada spektra ZrO_2-SO_4 , Cr/ZrO_2-SO_4 terlihat di daerah panjang gelombang 1100 cm^{-1} yang merupakan ikatan koordinasi dari ion sulfat dengan kation zirkoniumnya (Zr^{4+}) (Sun dkk., 2005). Pada material zirkonia pun terlihat spektra pada bilangan gelombang 1100 cm^{-1} , namun intensitasnya sangat rendah sehingga dapat dikatakan bahwa pada zirkonia tidak terdapat ion sulfat. Selain itu, menurut Fu dkk. (2009) keberadaan ion sulfat pada zirkonia dapat dilihat pada daerah bilangan gelombang 1236, 1155, 1064, dan 1008 cm^{-1} dan pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur S=O yang menunjukkan terbentuknya spesi SO_3 di permukaan zirkonia (Li dkk., 2005).

Selanjutnya katalis dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi. Dari difraktogram XRD terlihat bahwa puncak difraksi pada 2θ di daerah 28, 31, dan 50° merupakan fasa monoklinik ZrO_2 (Li dkk., 2013 dan Takase dkk., 2014). Puncak monoklinik pada 2θ tersebut memiliki nilai hkl masing-masing (-111) (111) dan (022). Pada zirkonia tersulfatasi terlihat sedikit pergeseran pada 2θ daerah $27,97^\circ$ dari data JCPDS $28,19^\circ$. Pergeseran ini akibat dari proses penambahan asam sulfat pada zirkonia, selain itu intensitas pada difraktogramnya juga terlihat terjadi penurunan yang cukup signifikan. Hal ini dipengaruhi oleh adanya ion sulfat

yang dimungkinkan menutupi permukaan zirkonia sehingga intensitas puncak difaktogramnya menurun. Pada material yang telah diembankan logam Cr tidak terjadi pergeseran difraksi 2θ yang signifikan. Intensitas pada difaktogram zirkonia. Intensitas pada difraktogram zirkonia tersulfatasi teremban logam Cr mengalami kenaikan hampir sama dengan intensitas pada material zirkonia. Hal ini karena ada kontribusi logam Cr sehingga akan meningkatkan intensitas pada 2θ tertentu. Logam yang diembankan pada suatu material cenderung membentuk kristal oksida yang akan meningkatkan intensitas sehingga kristalinitas pada katalis bertambah. Hal ini terjadi karena adanya proses kalsinasi sehingga pada material yang diembankan logam memiliki intensitas yang lebih tinggi daripada intensitas pada material pada zirkonia tersulfatasi (Nugrahaningtyas, 2003).

Selanjutnya dilakukan karakterisasi keasaman pada katalis. Uji keasaman dilakukan untuk mengetahui total keasaman yang dimiliki katalis Cr/ZrO₂-SO₄, secara kuantitatif pada berbagai variasi menggunakan metode gravimetri. Berdasarkan karakterisasi keasamaan yang dilakukan diketahui jika zirkonia murni memiliki total keasaman yang nilainya sangat kecil yaitu sebesar 0,23 mmol/g. Keasaman ini berasal dari situs asam Lewis (Zr⁴⁺) yang sangat lemah (Tanabe dan Yamaguchi, 1994). Pada katalis setelah proses aktivasi menggunakan H₂SO₄, nilai keasamannya mengalami kenaikan yaitu sebesar 0,58 mmol/g. Hal ini karena adanya ion SO₄²⁻ dipermukaan zirkonia yang berperan meningkatkan keasaman pada katalis tersebut (Patel dkk., 2013). Pada katalis yang diembankan dengan logam Cr keasamannya mengalami kenaikan. Hal ini terjadi karena logam Cr merupakan logam transisi yang memiliki orbital d kosong atau terisi setengah penuh maka efektif untuk menerima pasangan elektron dari basa adsorbat sehingga akan memberikan kontribusi terhadap adsorpsi situs asam Lewis. Analisis katalis menggunakan AAS bertujuan untuk mengetahui kandungan logam yang ada di dalam material setelah proses impregnasi. Dalam penelitian ini analisis AAS digunakan untuk menentukan logam Cr yang ada pada

material zirkonia setelah proses impregnasi. Dari hasil analisis diperoleh kadar logam Cr yang teremban pada zirkonia sebesar 0,93 % dari 1% logam yang diembankankan. Analisis TEM digunakan untuk melihat perbedaan morfologi dari katalis yang sudah disintesis.

5 Analisis TEM menunjukkan pada material zirkonia terlihat bahwa warna hitamnya tidak terlalu tebal, untuk zirkonia tersulfatasi sudah mulai menebal. Hal ini diperkirakan bahwa ion sulfat telah menutupi bagian permukaan dari zirkonia sehingga warna hitamnya menebal. Material yang telah diembankan logam terdapat gumpalan
10 pada satu tempat dan berwarna hitam tebal, Hal ini menunjukkan bahwa logam Cr yang teremban mengalami aglomerasi sehingga terlihat hanya pada satu bagian.

Gas Sorption Analyzer (GSA) merupakan analisis yang digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume total, dan ukuran pori
15 yang didasarkan pada adsorpsi molekul gas di permukaan zat padat yang berlangsung pada temperatur konstan. Berdasarkan analisis GSA dapat diketahui bahwa terjadi penurunan luas permukaan dari zirkonia ke katalis ZrO_2-SO_4 . Hal ini disebabkan karena adanya asam sulfat yang tidak terdistribusi merata sehingga terjadi penumpukan
20 asam sulfat pada permukaan zirkonia yang akan menutupi pori katalis sehingga berpengaruh pada penurunan luas permukaannya. Pada katalis Cr/ZrO_2-SO_4 mengalami peningkatan luas permukaannya dari katalis ZrO_2-SO_4 , karena logam Cr yang terembankan membentuk pori baru sehingga luas permukaannya meningkat. Volume pori yang
25 dihasilkan dalam penelitian ini mengalami peningkatan setelah material diembankan logam Cr. Peningkatan volume pori terjadi karena adanya logam Cr yang diembankan dengan ukuran besar masuk ke dalam pori-pori zirkonia tersulfatasi sehingga pori-porinya melebar. Jejari pori mengalami penurunan setelah dilakukan
30 pengembanan logam Cr terhadap katalis ZrO_2-SO_4 , karena logam yang teremban akan membentuk pori baru di mana adanya pori baru akan menurunkan jejari pori tersebut.

Hasil hidrorengkah dengan katalis Cr/ZrO₂-SO₄, memiliki fraksi diesel yang lebih tinggi dibandingkan dengan fraksi gasolin, namun perbedaan hasil persentase yang diperoleh tidak terlalu besar.

5 Klaim

1. Proses pembuatan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ dilakukan dengan tahapan sebagai berikut:
 - a. mensintesis material ZrO₂-SO₄, dari ZrO₂ komersial dan H₂SO₄ dengan perbandingan berat ZrO₂/volume H₂SO₄ (g/mL) sebesar 1;15;
 - b. mengimpregnasi logam Cr pada ZrO₂-SO₄ dengan melarutkan garam Cr(NO₃)₃.9H₂O sebanyak 0,32 g kedalam akuabides 50 mL kemudian menambahkan ZrO₂-SO₄ dengan rasio 1% (b/b) dalam labu leher tiga kemudian diikuti dengan proses oksidasi dan reduksi.
2. Katalis sesuai dengan klaim 1 dapat digunakan untuk menghidrorengkah minyak kelapa untuk menghasilkan produk hidrorengkah
 - a. Mencampurkan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ dengan minyak kelapa dalam mikroreaktor dengan perbandingan berat antara katalis dengan minyak kelapa yaitu 100:1;
 - b. Mengalirkan gas H₂ dengan laju alir 20 mL/menit pada suhu katalis 300 °C dan suhu umpan 350 °C selama 40 menit;
 - c. Mengkarakterisasi produk yang dihasilkan dari hidrorengkah minyak kelapa dengan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ dengan GC-MS.
3. Katalis sesuai dengan klaim 1 dicirikan:

- Keasaman	= 1,11 mmol/g (amonia)
- Kandungan logam Cr (rata-rata)	= 9311,56
- Luas permukaan (m ² /g)	= 29,52
- Volume pori (cc/g)	= 0,10
- Rerata jari pori (nm)	= 6,63
4. Produk hidrorengkah yang dihasilkan sesuai dengan kalim 2 dicirikan

- Fraksi ringan (C ₁ -C ₄) (%)	= 0
- Fraksi gasoline (C ₅ -C ₁₂) (%)	= 36,61

- Fraksi diesel ($>C_{13}$) (%) = 38,11

5

10

15

Abstrak**PROSES PEMBUATAN KATALIS CHROM (Cr) TERIMPREGNASI PADA ZIRKONIA
TERSULFATASI UNTUK HIDRORENGKAH MINYAK KELAPA**

Proses pembuatan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ dan aplikasinya dalam
5 proses hidrorengkah minyak kelapa telah dilakukan. Proses
pembuatan katalis diawali dengan aktivasi ZrO₂ menggunakan H₂SO₄
0,5 M kemudian dilakukan impregnasi logam Cr dengan cara refluks.
Hasil sintesis katalis kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-Ray*
Diffraction (XRD), *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer*
10 (FT-IR), *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS), *Transmission*
Electron Microscope (TEM), *Gas Sorption Analyzer* (GSA) dan uji
keasaman dengan metode gravimetri. Aktivitas katalis Cr/ZrO₂-SO₄,
diuji dalam proses hidrorengkah dengan perbandingan berat 100:1
antara katalis dengan minyak kelapa. Produk cair hasil
15 hidrorengkah dianalisis menggunakan *Gas Chromatography-Mass*
spectrometer (GC-MS).

Hasil yang diperoleh menunjukkan katalis Cr/ZrO₂-SO₄, memiliki
luas permukaan, volume, dan jejari pori masing-masing sebesar
29,52; m²/g, 0,10 cc/g, dan 6,63 nm. Produk cair hasil proses
20 hidrorengkah menggunakan katalis Cr/ZrO₂-SO₄ sebesar 43,90%.