



**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 : UNIVERSITAS AIRLANGGA
Kampus C UNAIR,
Jl. Mulyorejo Surabaya, 60115

Untuk Inovasi dengan Judul : SINTESIS ZEOILIT Y MESOPORI DAN PENGGUNAANNYA
DALAM SINTESIS BAHAN PEWANGI (FRAGRANS) ASETAL
DARI 3,4-DIMETOKSI BENZALDEHIDA

Inventor : Dr. Hartati, M.Si
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D
Harsasi Setiawati, S.Si., M.Si
Alfa Akustia Widati, S.Si., M.Si
Lukluk Im Akla Mahardika, S.Si

Tanggal Penerimaan : 08 Desember 2015

Nomor Paten : IDP000057841

Tanggal Pemberian : 08 April 2019

Perlindungan Paten untuk inovasi 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 inovasi yang tidak terpisahkan dari sertifikat ini.



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

Dr. Freddy Harris, S.H., LL.M., ACCS.
NIP. 196611181994031001

Deskripsi

SINTESIS ZEOILIT Y MESOPORI DAN PENGGUNAANNYA DALAM SINTESIS BAHAN PEWANGI (FRAGRANS) ASETAL DARI 3,4-DIMETOKSI BENZALDEHIDA

5

Bidang Teknik Invensi

Invensi ini berhubungan dengan sintesis zeolit Y mesopori dan aplikasinya sebagai katalis dalam sintesis pewangi asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida.

10

Latar Belakang Invensi

Saat ini kesadaran masyarakat dalam menjaga kelestarian lingkungan sudah cukup tinggi. Salah satu cara yang dilakukan adalah upaya untuk meminimalkan limbah. Salah satu upaya yang dapat dilakukan dalam meminimalkan limbah adalah dengan penggunaan kembali (*reuse*) bahan yang digunakan (Clark dan Rhodes, 2000), misalnya dalam reaksi kimia atau sintesis. Hal ini dapat pula dilakukan dalam sintesis pewangi (*fragrans*).

20 Kebutuhan *fragrans* dalam kehidupan masyarakat modern saat ini sudah tidak dapat dihindari lagi. Jika sampai dengan abad ke 19 *fragrans* hanya dapat digunakan oleh masyarakat dengan tingkat kehidupan mapan (orang kaya), maka saat ini *fragrans* sudah menjadi kebutuhan
25 semua kalangan, yang digunakan dalam pewangi badan, pakaian, sabun, ruangan, dsb. Oleh karena kebutuhan yang sangat banyak, maka orang kemudian melakukan sintesis untuk membuat *fragrans* dengan jumlah yang cukup besar, untuk memenuhi kebutuhan yang tidak dapat dicukupi hanya
30 dari cara isolasi dari bahan alami (Hagen, 2006).

Salah satu jenis *fragrans* yang banyak digunakan adalah bentuk asetal, misalnya *vanilla* dan *blossom*

orange, yang dapat disintesis melalui reaksi asetalisasi. Asetal, di samping penting sebagai gugus pelindung (*protecting groups*), juga digunakan secara langsung sebagai pewangi dalam kosmetik, zat aditif dalam makanan dan minuman, farmasi, detergen, dan industri laker (Climent, dkk., 2004; Justus, dkk., 2008; Umbarkar, dkk., 2009).

Metode umum yang paling banyak digunakan untuk sintesis asetal adalah melalui reaksi antara senyawa karbonil dengan alkohol atau ortoester (Justus, dkk., 2008). Sejumlah reaksi asetalisasi melibatkan penggunaan katalis, namun katalis homogen saat ini telah dihindari karena beberapa kerugian yang ditimbulkannya, misalnya terkait dengan penjagaan kelestarian lingkungan maupun upaya menghindari bahaya korosif yang ditimbulkannya (Justus, dkk., 2008).

Secara umum, asetalisasi aldehida dapat dilakukan dengan adanya asam lemah, sedangkan asetalisasi keton dapat dilakukan menggunakan asam kuat seperti asam sulfat, asam klorida, atau asam *p*-toluensulfonat/*p*-toluenesulfonic acid (PTSA) dan sejumlah katalis lainnya. Namun demikian, para peneliti telah membatasi penggunaan pereaksi yang mahal, prosedur yang rumit, serta keharusan untuk melakukan netralisasi, misalnya yang terkait dengan pembuangan cairan limbah yang bersifat asam (Climent, dkk., 2004).

Penggunaan katalis heterogen untuk reaksi asetalisasi dalam sistesis fragrans telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Venkatachalam, dkk. (2010) menggunakan *molecular sieve* Al-SBA-1 dengan diameter pori berukuran mikro dan meso untuk asetalisasi heptanal. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa katalis yang berukuran mesopori lebih baik digunakan daripada mikropori.

Penggunaan *molecular sieve* mesopori yang lain, yaitu Al-MCM-41, dilakukan oleh Jermy dan Pandurangan (2006) untuk asetalisasi sikloheksanon dengan metanol, etilen glikol, dan pentaeritriol, sedangkan Ajaikumar dan Pandurangan
 5 (2008) menggunakannya dalam reaksi benzaldehid dengan beberapa macam glikol alifatik. Rodriguez, dkk. (2000) menggunakan MCM-22 dan MCM-41 untuk sintesis dimetilasetal dan tetrahidropiranilasi alkohol dan fenol. Katalis lain juga digunakan dalam sintesis fragrans
 10 melalui reaksi asetalisasi, seperti $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ mesopori (Umbarkar, dkk., 2009) yang digunakan dalam asetalisasi gliserol dengan berbagai macam aldehid (*p*-tert-butylbenzaldehida; 2-hidroksi, 5-nitro benzaldehida; anisalaldehida; benzaldehida; fenilasetaldehida; *n*-
 15 heptaldehida dan *n*-butiraldehida) dan menghasilkan dua jenis asetal yaitu 1,3-dioksan dan 1,3-dioksolan. Sinhamahapatra, dkk. (2011) menggunakan *mesoporous sulfated zirconia* atau m-SZ untuk asetalisasi berbagai jenis senyawa karbonil dengan metanol atau etilen glikol.
 20 Penggunaan monmorilonit mesopori dalam reaksi asetalisasi keton dengan metanol dilakukan oleh Thomas, dkk. (2004) dan untuk sintesis dimetil asetal dari beberapa senyawa karbonil (Thomas, 2005), sedangkan penggunaan (Ce^{3+} , Fe^{3+} , dan Al^{3+})-monmorilonit dalam reaksi asetilasi senyawa
 25 karbonil dengan metanol dilakukan oleh Thomas, dkk. (2011). Justus, dkk., (2008) menggunakan zirkonia berpendukung isopoli tungstat untuk reaksi pembentukan asetal dan asilal.

Zeolit relatif sering digunakan sebagai katalis
 30 dalam reaksi asetilasi untuk sintesis fragrans. Rodriguest, dkk. (2000) menggunakan zeolit ITQ dalam sintesis dimetilasetal dan tetrahidropiranilasi alkohol dan fenol. Reaksi asetalisasi keton dengan metanol

menggunakan H-zeolit (HFAU-Y, H-Beta, H-ZSM-5, dan H-mordenit) dilakukan oleh Thomas, dkk. (2004), sedangkan sintesis dimetil asetal dari beberapa senyawa karbonil menggunakan zeolit Mg-Y dilakukan oleh Thomas, dkk. (2005). Tahun 2011, Thomas, dkk., meneliti penggunaan Ce^{3+} zeolit Y sebagai katalisator dalam reaksi asetilasi senyawa karbonil dengan metanol. Climent, dkk. (2004) telah mempelajari sintesis fragrans *hyacinth*, *vanilla*, dan *blossom orange* melalui reaksi asetalisasi menggunakan katalis zeolit. Ada beberapa zeolit yang digunakan pada sintesis tersebut, yaitu zeolit USY, zeolite beta, ITQ, ZSM-5, dan MOR. Di samping itu, digunakan pula molecular sieve MCM-22 dan MCM-41. Katalis heterogen yang digunakan tersebut merupakan kristal berukuran 0,05 - 0,5 μm , kecuali ZSM-5 (1,0-3,0 μm), sehingga masih dapat digolongkan sebagai padatan mikropori. IUPAC merekomendasikan bahwa pori dengan diameter bebas kurang dari 2 nm dikatakan sebagai mikropori, sedangkan yang memiliki diameter antara 2 sampai 50 nm adalah mesopori (Sing, dkk., 1985; Rouquérol, dkk., 1994; McCusker, 2001). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa zeolit USY dan beta berhasil dengan baik untuk mengkatalisis reaksi asetilasi fenilasetaldehid (menghasilkan 2-benzil-4-hidroksimetil-1,3-dioksolan sebesar 58-61%) dan asetilasi vanilin (menghasilkan vanilin asetal sebesar 81-88%), namun masih sedikit lebih rendah hasilnya dibandingkan dengan penggunaan PTSA sebagai katalis. Sementara Justus, dkk. (2008) menggunakan H-ZSM-5 sebagai pembanding dalam penggunaan zirkonia berpendukung isopoli tungstat untuk reaksi asetilasi 2-naftil metil keton dengan propilen glikol menunjukkan konversi sebesar 78% dan selektivitas sebesar 100%, namun untuk asetilasi etil asetoasetat

dengan etilen glikol konversinya hanya 24% walaupun selektivitasnya 100%.

Martinez dkk. (2014) mempublikasikan hasil modifikasi kerangka zeolit mesopori dalam Paten Nomor CN 103732537 A. Paten mengklaim pembuatan zeolit mesopori (termasuk zeolit Y atau fauzacit) melalui dealuminasi dan desilikasi, tidak dengan menambahkan surfaktan setil tributil amin bromida (CTABr). Penggunaan bahan mesopori yaitu mordenit sebagai katalis untuk beberapa reaksi organik, termasuk reaksi pembentukan asetal, telah dilaporkan oleh Groen dkk. (2008) dalam Paten nomor WO 2008147190 A1. Pada invensi tersebut tidak menggunakan zeolit Y mesopori. Climent dkk. (1998) melaporkan hasil penelitiannya tentang proses dan katalisis untuk produksi asetal α -alkilcinamaldehida dalam Paten Nomor WO 1998035928 A1 menggunakan katalis *molecular sieve* dan zeolit, termasuk zeolit Y, tetapi invensi tidak menyebutkan penggunaan zeolit Y mesopori. Dalam invensi, asetal yang dihasilkan juga bukan dari 3,4-dimetoksibenzaldehida. Dalam penelitian yang lain Climent dkk. (1999) dalam Paten nomor EP 1229012 A1 menunjukkan invensi penggunaan zeolit, termasuk zeolit Y untuk katalis pembentukan asetal beta-ketoester. Invensi tidak mengungkapkan penggunaan zeolit Y mesopori untuk reaksi pembentukan asetal 3,4-dimetoksi benzaldehida.

Hartati dkk. (2014) melaporkan hasil penelitiannya dalam sintesis asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida menggunakan katalis aluminosilikat berpori hierarkis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aluminosilikat berpori hierarkis mampu mengkonversi 3,4-dimetoksi benzaldehida menjadi asetal sebesar 81,55% dengan selektivitas 100%.

Invensi ini menggunakan zeolit Y mesopori hasil sintesis sebagai katalis dalam sintesis fragrans asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida.

5 Uraian Singkat Invensi

Invensi yang diusulkan ini pada prinsipnya adalah sintesis zeolit Y mesopori dan penggunaannya sebagai katalis dalam sintesis asetal 3,4-dimetoksi benzaldehida. Zeolit Y mesopori disintesis melalui sintesis zeolit Z
 10 mikropori dan penambahan surfaktan setil trimetil amonium bromida (CTABr) pada proses pembuatannya. Penggunaan zeolit Y mesopori sebagai katalis dalam reaksi pembentukan asetal 3,4-dimetoksi benzaldehida ditunjukkan dengan konversi 3,4-dimetoksi benzaldehida
 15 dengan propilena glikol sebesar 17% dan selektivitas 100% menghasilkan asetal yang merupakan bahan untuk pembuatan pewangi (fragrans).

20 Uraian Singkat Gambar

Gambar 1 menunjukkan difraktogram zeolit Y mesopori hasil sintesis (YM) dibandingkan zeolit Y mikropori (YMi). Gambar 2 menunjukkan spektra FTIR zeolit Y mesopori hasil sintesis (YM) dibandingkan zeolit Y
 25 mikropori (YMi)

Uraian Lengkap Invensi

Sebagaimana yang telah dikemukakan pada latar belakang invensi bahwa zeolit sering digunakan sebagai katalis
 30 heterogen dalam sintesis fragrans. Dalam hal ini zeolit yang digunakan adalah zeolit Y mesopori. Sebagai bahan pembanding digunakan zeolit Y mikropori yang dapat disintesis mengacu pada prosedur sintesis yang dilakukan

oleh Breck (1974). Sintesis zeolit Y mesopori dilakukan dengan mencampur 1,64 g natrium aluminat; 11,26 mL tetraetil ortosilikat (TEOS); 8,08 g natrium hidroksida, lalu ditambah 53,80 mL akuades dan diaduk selama 2 jam.

5 Campuran dimasukkan ke dalam reaktor berbentuk botol polipropilena dan ditutup rapat lalu dipanaskan pada suhu 80°C selama 24 jam, sehingga campuran yang diperoleh mempunyai perbandingan mol $10\text{Na}_2\text{O}:0,5\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2:300\text{H}_2\text{O}$. Selanjutnya, campuran ditambah 3,17 g CTABr hingga

10 diperoleh rasio molar CTABr/Si = 0,30; mengacu pada percobaan Eimer dkk. (2008). Campuran didiamkan selama 3 jam, lalu padatan dicuci dengan akuades menggunakan tabung dan peralatan pemusing (*centrifuge*) hingga pH air bekas cucian netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan

15 pada suhu 105 °C selama 12 jam, lalu dikalsinasi pada suhu 550 °C secara bertahap dengan proses menahan suhu 150 °C selama 1 jam, 250 °C selama 1 jam dan 350 °C selama 1 jam kemudian pada 550 °C ditahan hingga 6 jam. Hasil kalsinasi dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, dan

20 adsorpsi/desorpsi nitrogen.

Untuk memperoleh zeolit Y mesopori dalam bentuk asam dilakukan pertukaran kation sebagai berikut. Sebanyak 1 g zeolit Y mesopori (YM) hasil sintesis dimasukkan ke dalam labu alas bulat 50 mL leher dua, lalu direfluks

25 pada suhu 60° C selama 3 jam. Padatan dipisahkan dari larutan dengan cara sentrifugal lalu dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam, sehingga diperoleh H-YM.

Uji keasaman terhadap H-YM dilakukan dengan adsorpsi

30 piridin dan analisis dengan FTIR. Sebanyak 15 mg sampel dibuat pelet dengan menekan sekitar 2,5 ton. Pelet tipis yang telah dibuat ditempatkan dalam pemegang sampel lalu dimasukkan ke dalam sel kaca yang terbuat dari pirex.

Selanjutnya, sel kaca dipanaskan pada suhu 400 °C selama 4 jam. Jenis situs asam Brønsted dan Lewis ditentukan menggunakan molekul piridin sebagai basa. Piridin diadsorbsi pada suhu ruang selama satu jam, dilanjutkan dengan desorpsi pada 150 °C selama tiga jam. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada daerah bilangan gelombang 1800-1400 cm^{-1} . Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh Emeis (1993).

Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan puncak-puncak zeolit Y tampak dengan puncak yang relatif lebih pendek dibandingkan puncak zeolit Y mikropori. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Serrano dkk. (2011).

Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan pita bilangan gelombang pada 470 cm^{-1} yang merupakan regangan T-O pada satuan TO_4 (T = Si atau Al), sedangkan pita pada 570 cm^{-1} menunjukkan struktur fauzacit, yang merupakan penyusun zeolit Y (Tao dkk., 2004).

Data adsorpsi/desorpsi N_2 menunjukkan bahwa zeolit Y hasil sintesis (YM) memiliki luas permukaan mesopori hampir sama dengan luas mikropori yang dimiliki, sedangkan zeolit Y mikropori (YMi) yang digunakan sebagai pembanding hanya memiliki luas permukaan mesopori sebesar sekitar 20% dari luas mikropori. Diameter pori YMi hanya sebesar 1,904 nm, sedangkan zeolit YM menunjukkan diameter pori sebesar 7,878 nm (Tabel 1). Data ini menunjukkan bahwa zeolit YM telah memiliki pori berukuran meso (mesopori).

Tabel 1. Ukuran pori dan luas permukaan pori zeolit Y mesopori (YM) dibandingkan zeolit Y mikropori (YMi)

Katalis	Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^a$	Luas Permukaan Mesopori ^b (m^2/g)	Luas Permukaan Mikropori ^c (m^2/g)	Volume Pori ^b (mL/g)	Diameter Pori ^b (nm)
YMi (pembanding)	5	49,290	289,383	0,220	1,904
YM	5	67,726	62,708	0,363	7,878

a) Rasio mol yang dibuat (komposisi gel)

b) ditentukan dengan metode BJH

c) diukur dengan metode BET pada $P/P_0 = 0,3$

5

Karakterisasi hasil sintesis setelah pertukaran kation (H-YM) dilakukan dengan analisis keasaman menggunakan metode piridin/FTIR. Hasil analisis menunjukkan bahwa H-YM memiliki sisi Lewis dan Brønsted sebesar 0,3679 dan 0,4103 mmol/mg.

10

Penggunaan zeolit Y mesopori sebagai katalis dalam reaksi asetalisasi 3,4-dimetoksi benzaldehida dilakukan mengikuti prosedur Climent dkk, (2004). Sebanyak 1,12 mmol 3,4-dimetoksi benzaldehida ditambah propilen glikol (2,15 mmol) dan pelarut toluena (20 mL) dalam labu alas bulat leher tiga. Campuran ditambah katalis zeolit H-YM sebanyak 22,5 mg yang sudah diaktifkan pada suhu 100°C selama 24 jam. Campuran refluks dengan peralatan Dean Stark yang terhubung dengan tabung pendingin berbentuk spiral dan dipanaskan melalui pemanas dengan pengaduk magnet selama 4 jam pada suhu $\cong 106^\circ\text{C}$. Secara periodik hasil reaksi yang diperoleh kemudian dianalisis dengan kromatografi gas (GC) paling sedikit pada menit ke 0, 120, dan 240, dan pada akhir refluks hasil dianalisis dengan GCMS. Hasil reaksi menunjukkan bahwa katalis zeolit Y mesopori dapat mengkonversi 3,4-dimetoksi benzaldehida menjadi asetal sebesar 17 % dengan selektivitas sebesar 100%.

15

20

25

Klaim

1. Sintesis zeolit Y mesopori dalam sintesis bahan pewangi asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida dengan tahap sebagai berikut.

- 5 • mencampur natrium aluminat; tetraetil ortosilikat (TEOS); dan natrium hidroksida serta 53,80 mL akuades melalui pengadukan dengan pengaduk magnetik selama 2 jam pada suhu kamar,
- 10 • Memasukkan campuran ke dalam reaktor berbentuk botol polipropilena dan ditutup rapat lalu dipanaskan pada suhu 80°C selama 24 jam di dalam oven,
- 15 • menambah ke dalam campuran 3,17 g setil tributil amin bromida (CTABr) lalu diaduk dengan pengaduk magnet selama 3 jam,
- 20 • memisahkan padatan yang terbentuk dengan peralatan pemusing lalu dicuci dengan akuades sehingga pH cairan netral (pH = 7,
- 25 • mengeringkan padatan yang sudah netral dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam,
- 30 • kalsinasi dalam wadah krus porselin dalam *tubular furnace* pada suhu 550°C selama 6 jam dengan laju 2 derajat/menit,
- menukar kation terhadap YM agar agar menjadi H-YM) dengan cara merefluks YM dalam larutan amonium asetat pada suhu 60° C selama 3 jam,
- memisahkan padatan dari larutan lalu dikeringkan pada 100 °C selama 24 jam,
- kalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam, sehingga diperoleh H-YM.

2. Pembuatan asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida dilakukan menggunakan H-YM sebagai katalis dengan langkah berikut:

- menambah 1,12 mmol 3,4-dimetoksi benzaldehida,
5 2,15 mmol propilen glikol, dan pelarut toluena (20 mL) ke dalam sebuah labu bulat leher tiga,
- menambah sebanyak 22,5 mg katalis zeolit H-YM yang sudah diaktifkan dengan memanaskan dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam ditambahkan ke
10 dalam campuran,
- merefluks campuran dengan peralatan Dean Stark yang terhubung dengan tabung pendingin berbentuk spiral dan dipanaskan melalui pemanas listrik dilengkapi dengan pengaduk magnet selama 4 jam
15 pada suhu 106°C.

3. Penggunaan H-YM sebagaimana klaim 2 dapat mengkonversi 3,4-dimetoksi benzaldehida menjadi asetal sebesar 17 % dengan selektivitas sebesar 100%.

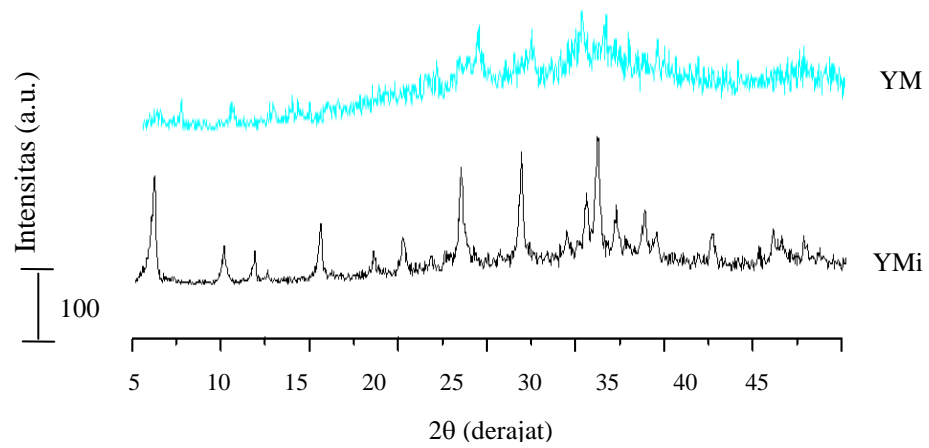
20

25

30

Abstrak**SINTESIS ZEOILIT Y MESOPORI DAN PENGGUNAANNYA****DALAM SINTESIS BAHAN PEWANGI (FRAGRANS)****5 ASETAL DARI 3,4-DIMETOKSI BENZALDEHIDA**

Invensi tentang sintesis zeolit Y mesopori melalui sintesis zeolit Y mikropori dan penambahan CTABr pada saat proses sintesis sehingga menunjukkan zeolit Y
10 mesopori yang berdasarkan hasil karakterisasi dengan XRD, FTIR, dan adsorpsi/desorpsi piridina. Penggunaan zeolit Y mesopori sebagai katalis dalam reaksi pembentukan asetal dari 3,4-dimetoksi benzaldehida menunjukkan bahwa katalis dapat mengkonversi 3,4-dimetoksi benzaldehida dengan
15 propilena glikol sebesar 17% dan selektivitas 100% menghasilkan asetal yang merupakan bahan untuk pembuatan pewangi (fragrans).

Gambar 1**5 Gambar 2**