

Pengaruh Diameter Kanal Pelet Katalis Zeolit Aktif dan Ni-Zeolit terhadap Pirolisis Limbah Batang Pohon Sagu (*Metroxylon*sp.)

Fitri Lutfiana Rahayu^a, Rahmad Nuryanto^{a*}, Linda Suyati^a

^a Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: nuryantorahmad@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Zeolite, sago trunk waste, catalyst pellets channel diameter, biooil

Kata kunci:

Zeolit, limbah batang sagu, diameter kanal pelet katalis, biooil

Abstract

Sago stalk waste pyrolysis with active zeolite catalyst and Ni-zeolite with variation of catalyst pellet channel diameter have been performed. The activation of natural zeolite was conducted by soaking in 1% HF solution and 1N HCl for 4 hours, washing with water and calcination. The active zeolite was impregnated with a salt solution $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, calcined, oxidized, and reduced. The result of zeolite activation and impregnation was formed into pellet with given hole/channel with variation 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; and 1 mm and subsequently used as a catalyst in the pyrolysis process. The catalytic pyrolysis was carried out at a temperature of 400°C . The acidity of Ni-zeolite increased by 12 times but there was a decrease of surface area by 4,72%. The percentage of crystallinity increased by 7,40%. The use of Ni-Zeolite catalyst increased bio-oil by 40,39% compared to active zeolite. Bio oil obtained from the active zeolite catalyst achieved optimum results in diameter 1 mm pellet channels of 30,47%. While with Ni-zeolite catalyst, the optimum result obtained at channel diameter 0,7 was 43,52%. The main product of the liquid product using both active zeolite catalyst and Ni-zeolite had 5 hydrocarbon compounds with a successive abundance of acetic acid, phenol, methanol, 1-hydroxy 2-propanone, and methyl acetate.

Abstrak

Telah dilakukan pirolisis limbah batang sagu dengan katalis zeolit aktif dan Ni-zeolit dengan variasi diameter kanal pelet katalis. Pengaktifan zeolit alam dilakukan dengan perendaman HF 1%, HCl 1N (masing-masing selama 4 jam), pencucian dengan akuabides, dan dikalsinasi. Zeolit aktif diimpregnasi dengan larutan garam $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dikalsinasi, dioksidasi, dan direduksi. Hasil pengaktifan zeolit dan impregnasi dibentuk pelet dengan diberi lubang/kanal dengan variasi 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; dan 1mm dan digunakan sebagai katalis dalam proses pirolisis. Pirolisis katalitik dilakukan pada temperatur 400°C . Keasaman Ni-zeolit meningkat sebesar 12 kali tetapi adanya penurunan luas permukaan sebesar 4,72%, Persentasi kristalinitas naik sebesar 7,40%. Penggunaan katalis Ni-Zeolit meningkatkan biooil sebesar 40,388% dibanding zeolit aktif, biooil dengan katalis zeolit aktif didapatkan hasil optimum pada diameter kanal pelet 1mm yaitu 30,468%, sedangkan dengan katalis Ni-zeolit hasil optimum pada diameter kanal 0,7 yaitu 43,52%. Produk utama hasil cair antara penggunaan katalis zeolit aktif maupun Ni-zeolit memiliki 5 senyawa hidrokarbon dengan kelimpahan paling besar yaitu asam asetat, fenol, metanol, 1-hidroksi 2-propanon, dan metil asetat.

1. Pendahuluan

Tanaman sagu merupakan tanaman penghasil karbohidrat yang paling produktif, jumlah karbohidrat mencapai 5 juta ton pati kering per tahun, setara dengan 3 juta kiloliter bioetanol. Sagu merupakan tanaman asli Indonesia, asal tanaman sagu yaitu berada pada sekitar Danau Sentani, Kabupaten Jayapura. Pati sagu merupakan makanan pokok penduduk asli Maluku dan Papua, terutama yang bermukim di daerah dataran rendah. Potensi sagu di Indonesia (1,4 juta ha) mencapai lebih dari 50% potensi pertanian sagu dunia (2,2 juta ha) [1].

Sagu merupakan tumbuhan tingkat tinggi yang mengandung banyak selulosa dimana selulosa merupakan komponen utama penghasil biomassa [2]. Limbah batang sagu mempunyai kandungan selulosa sebesar 56,86% dan residu lignin sebesar 37,70%.

Pirolisis dipengaruhi oleh ukuran partikel, laju pemanasan, waktu, suhu serta tekanan [3]. Pirolisis pada temperatur 400°C merupakan metode yang baik karena memaksimalkan senyawa lignin dan selulosa dari tumbuhan untuk menghasilkan bahan bakar cair [2]. Penggunaan katalis dapat membantu proses pirolisis dengan mengkonversi sampel menjadi senyawa hidrokarbon [4].

Zeolit merupakan suatu mineral alumino silikat yang berbentuk rangka tiga dimensi, yang mempunyai rongga dan mengandung ion-ion logam seperti Na, K, Mg, Ca, Fe, serta molekul air. Adanya logam prekursor seperti Ni didalam zeolit mampu menambahkan aktivitas zeolit sebagai katalis yaitu dengan melakukan proses impregnasi larutan logam prekursor $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Penambahan logam Ni ini dapat meningkatkan situs aktif pada zeolit sehingga akan menambah keasaman katalis oleh karena itu proses konversi menjadi produk yang diinginkan tercapai [5]. Zeolit merupakan katalis yang baik, karena memiliki struktur kristal berpori dan mempunyai luas permukaan yang besar serta tingkat keasaman yang tinggi [6]. Adanya diameter kanal pada pelet katalis diharapkan dapat mengurangi tekanan yang terjadi saat proses pirolisis katalitik sehingga diharapkan semakin banyak gas yang akan bertumbukan dengan permukaan zeolit sehingga mempercepat proses degradasi termal hingga akhirnya *biooil* yang dihasilkan akan maksimal.

2. Metodologi

Alat & Bahan

Ayakan, Cawan porselen, Timbangan digital, Desikator, Oven, Furnace, Peralatan gelas, Kertas saring, Kawat email, Seperangkat alat pirolisis, Surface Area Analyzer(SAA) (Quantachrome 11.0), X-Ray Diffraction (XRD), GC-MS Shimidzu QP20105. Limbah batang sagu diperoleh dari kabupaten jepara, zeolit alam dari bayat klaten, HF 1%, HCl 1M(p.a), akuabides, dekstrin, Garam $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck).

Pembuatan Zeolit Aktif

Pertama zeolit alam Bayat diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Zeolit yang lolos ayakan 100 mesh diayak lagi menggunakan ayakan 140 mesh. Zeolit yang diambil adalah zeolit yang lolos ayakan 100 mesh tetapi tidak lolos ayakan 140 mesh, zeolit alam kemudian direndam dalam larutan HF 1% selama 4 jam. Zeolit kemudian dicuci dengan akuabides sebanyak 2-3 kali. Zeolit kemudian direndam dengan HCl 1M selama 4 jam. Zeolit lalu dicuci dengan akuabides hingga pH mendekati netral. Zeolit lalu disaring menggunakan kertas saring kemudian dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 120°C lalu dikalsinasi selama 4 jam dengan dialiri gas N_2 selama 4 jam. Zeolit yang sudah dikalsinasi disebut dengan zeolit aktif.

Pembuatan Ni-Zeolit

Pertama sebanyak 10 gram $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan kedalam 50 ml akuabides. Perendaman 80 gram zeolit aktif kedalam larutan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sampai menjadi bubur selama 24 jam. Zeolit yang mengalami impregnasi tersebut disaring menggunakan kertas saring lalu dikeringkan dalam oven dengan temperatur 120°C selama 4 jam. Tahap selanjutnya yaitu kalsinasi zeolit pada suhu 400°C selama 4 jam di dalam furnace menggunakan aliran gas N_2 , lalu dioksidasi menggunakan gas O_2 selama 2 jam dan direduksi menggunakan gas H_2 selama 2 jam. Zeolit aktif yang mengalami impregnasi dan kalsinasi disebut katalis Ni-zeolit dan kemudian dikarakterisasi menggunakan Surface Area Analyzer (SAA) dan X-Ray Diffraction (XRD).

Preparasi Sampel

Limbah batang sagu dipotong kecil – kecil sehingga berukuran sekitar 2×3 cm, kemudian sampel ditimbang dan siap untuk dijemur dibawah matahari langsung sampai didapat berat yang konstan, lalu penyimpanan dalam desikator

Preparasi katalis

Rasio berat katalis yang digunakan yaitu 6% untuk zeolit teraktivasi dan 4% untuk Ni-zeolit dari berat sampel batang sagu. Katalis dicetak dalam cetakan, agar katalis dapat dicetak maka diberi penambahan dekstrin sebagai perekat katalis dengan rasio penambahan yaitu 3% dari berat katalis yang digunakan. Katalis dicetak dan pada bagian tengahnya dilubangi dengan kawat email. Kawat email yang digunakan yaitu berukuran 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; dan 1 mm. Kawat email inilah yang nantinya akan menjadi variasi diameter kanal pelet katalis dengan 5 variasi. Katalis siap dijemur dibawah matahari sampai kering.

Pirolisis katalitik

Sebanyak 50 gram limbah batang pohon sagu yang sudah kering dimasukkan kedalam reaktor pirolisis dan suhu diatur pada 400 °C. Katalis dimasukkan dalam reaktor katalis dan suhu diatur pada 400 °C. Jika semua sudah terpasang siapkan kondensor dan proses pirolisis dapat dilakukan. Pirolisis dihentikan saat gas hasil pirolisis tidak dihasilkan lagi. *Bio-oil* yang dihasilkan

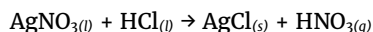
dikarakterisasi menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*.

3. Hasil & Pembahasan

Aktivasi Zeolit

Aktivasi zeolit bertujuan untuk membersihkan zeolit alam dari pengotor agar pori-pori lebih terbuka dan meningkatkan aktivitasnya. Zeolit yang digunakan berukuran antara 100-140 mesh. Aktivasi zeolit dilakukan dengan direndam dalam larutan HF 1% selama 4 jam untuk melarutkan silika bebas sehingga pori-pori zeolit lebih terbuka, selanjutnya direndam dalam larutan HCl 1 M selama 4 jam untuk menghilangkan oksida bebas seperti Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO, CaO, dan lain-lain.

Zeolit yang telah dicuci menggunakan akuabides sampai pH mendekati netral. Pengujian ion Cl^- sudah hilang digunakan larutan $AgNO_3$ dengan cara filtrat hasil pencucian ditambahkan $AgNO_3$ sampai tidak terbentuk endapan putih $AgCl$. Reaksi yang terjadi:



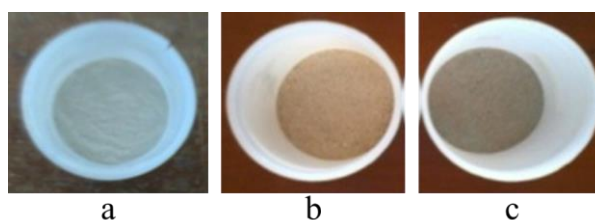
Zeolit kemudian dioven pada suhu $120^\circ C$ selama 4 jam dengan tujuan menghilangkan molekul air yang terserap dan dikalsinasi pada suhu $400^\circ C$ selama 4 jam dengan dialiri gas N_2 . Kalsinasi menyebabkan perubahan ukuran pori, penghilangan senyawa organik, pori menjadi lebih terbuka dan diharapkan dapat meningkatkan aktivitas zeolit. Zeolit yang sudah dikalsinasi disebut zeolit aktif.

Impregnasi Zeolit

Tujuan dari impregnasi yang dilakukan adalah untuk mendispersikan logam aktif pada penyangga dengan prosentase *loading* 3%. Pendispersian logam dipilih dengan cara impregnasi karena prosesnya mudah, dapat dibuat dari larutan garam prekursornya dan cukup efektif untuk mendispersikan logam aktif. Logam aktif yang dipakai biasanya adalah logam transisi yang diimbangkan pada padatan yang memiliki luas permukaan tinggi untuk mendistribusikan logam sehingga mengaktifkan terjadinya interaksi logam dengan sampel pada saat proses katalisis. Logam yang digunakan dalam penelitian ini adalah logam nikel dengan zeolit sebagai pengemban. Zeolit adalah katalis yang efektif untuk reaksi perengkahan dan tahan terhadap panas yang tinggi. Logam Nikel merupakan salah satu unsur transisi yang memiliki karakter orbital 3d yang belum terisi penuh. Logam Ni dapat berperan sebagai katalis pada proses pirolisis dengan cara mengadsorpsi reaktan pada permukaan logam.

Pendispersian logam Ni menggunakan metode impregnasi basah yaitu perendaman zeolit dalam larutan garam $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Pengovenan kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi oksidasi dan reduksi. Oksidasi bertujuan mengubah garam prekursor yang mungkin masih menumpuk menjadi bentuk oksida. Reduksi diperlukan untuk mengubah oksida logam menjadi bentuk logam murni.

Berikut ini adalah perbandingan kenampakan fisik zeolit alam, zeolit alam aktif dan Ni-zeolit:



Gambar 1. zeolit alam(a), zeolit alam aktif(b) dan Ni-zeolit(c)

Tampak dari gambar di atas, terdapat perbedaan secara fisik yaitu warna. Sebelum diaktivasi, zeolit alam berwarna coklat agak putih (a), kemudian setelah diaktivasi berwarna coklat kemerahan (b) dan setelah di impregnasi menggunakan logam Ni berwarna hijau keabu-abuan (c). Zeolit setelah diaktivasi berwarna coklat kemerahan karena dimungkinkan terbentuk senyawa oksida, misalnya Fe_2O_3 , setelah itu zeolit aktif diimpreg dengan logam Ni hasilnya berwarna hijau keabu-abuan yang dimungkinkan berasal dari warna logam Ni yaitu hijau dan warna agak keabu-abuan dimungkinkan karena akibat proses oksidasi dan reduksi.

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan jumlah situs asam menggunakan metode gravimetri, NH_3 sebagai basa adsorbatnya, Penentuan luas permukaan menggunakan *Surface Area Analyzer (SAA)* dan kristalinitas menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*.

Keasaman Katalis dan Karakterisasi Katalis Menggunakan *Surface Area Analyzer (SAA)*

Penelitian ini menentukan tingkat keasaman katalis menggunakan amoniak sebagai basa adsorbatnya, dengan asumsi bahwa ukuran molekul NH_3 yang kecil memungkinkan masuk sampai ke dalam pori-pori katalis. Keasaman adalah jumlah milimol asam per satuan berat atau luas permukaan. Besaran ini diperoleh melalui pengukuran jumlah basa amoniak yang diadsorpsi oleh permukaan padatan. Molekul NH_3 memiliki pasangan elektron bebas yang berikatan pada permukaan padatan yaitu pada gugus asam bronsted dan asam lewis dari zeolit. Jumlah molekul NH_3 yang diadsorpsi adalah ekuivalen dengan jumlah situs asam katalis.

Karakter luas permukaan dilakukan pengukuran padatan katalis dengan metode adsorpsi gas N_2 . Padatan katalis mengadsorpsi gas N_2 pada tekanan yang sangat rendah kemudian ditentukan perubahan tekanan yang terjadi sebelum dan sesudah proses adsorpsi gas N_2 hingga jenuh.

Tabel 1: Data hasil penentuan jumlah situs asam total katalis dan luas permukaan

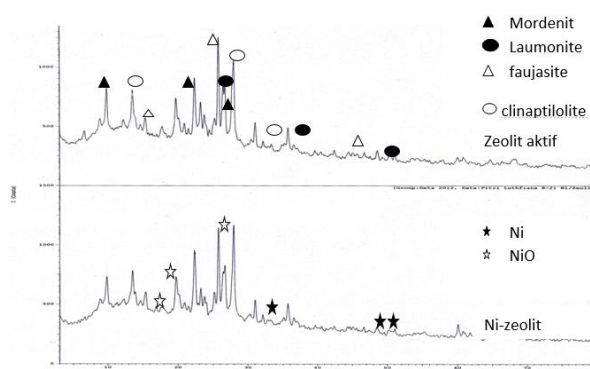
Parameter	Zeolit aktif	Ni-zeolit
Basa adsorbat(mmol.g ⁻¹) ¹⁾	0,0132	0,18
Luas permukaan(m ² . g ⁻¹) ¹⁾	40,892	38,959

Seperti terlihat pada Tabel 1, pengembangan logam Ni meningkatkan umlah keasaman dari pada zeolit aktif. Keasaman dari zeolit berasal dari situs asam Bronsted dan asam Lewis. Logam aktif (Ni) akan mengakibatkan adanya muatan positif parsial pada permukaan logam karena distribusi elektron cenderung tertarik oleh atom oksigen dalam kerangka zeolit. Muatan parsial positif ini dapat menarik pasangan bebas dari basa untuk membentuk asam konjugatnya. Sumbangan jumlah situs asam logam Ni ini merupakan situs asam Lewis.

Sedangkan Analisis dengan metode BET menunjukkan katalis hasil pengembangan logam Ni menghasilkan luas permukaan lebih kecil dibandingkan dengan zeolit aktif. Katalis Ni-zeolit dimungkinkan mengalami distribusi logam Ni tidak merata pada permukaan katalis. Hal ini berkaitan dengan fenomena impregnasi yaitu adanya logam Ni pada satu tempat dan menutup permukaan atau mulut pori dan saluran pori. Dimungkinkan logam Ni terakumulasi pada pori-pori besar atau mulut pori yang besar sehingga menutupi pori.

Karakterisasi Katalis Menggunakan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi struktur zeolit dengan XRD dilakukan untuk mengetahui komposisi utama mineral zeolit, mengetahui perubahan kristalinitas zeolit akibat perlakuan saat aktivasi maupun setelah diimpregnasi menggunakan logam. Hasil difraktogram zeolit aktif disajikan pada gambar 2 berikut ini:



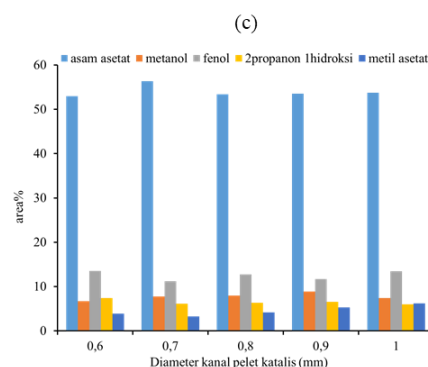
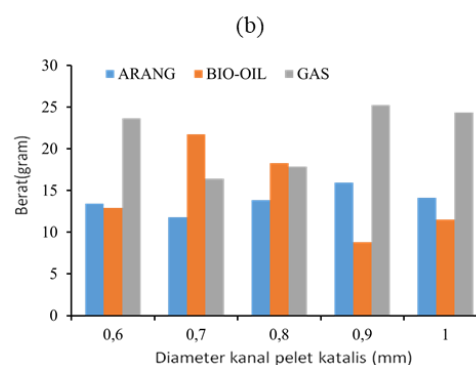
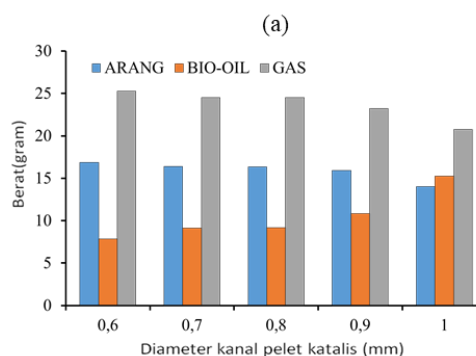
Gambar 2. Difraktogram Zeolit Aktif dan Ni-Zeolit

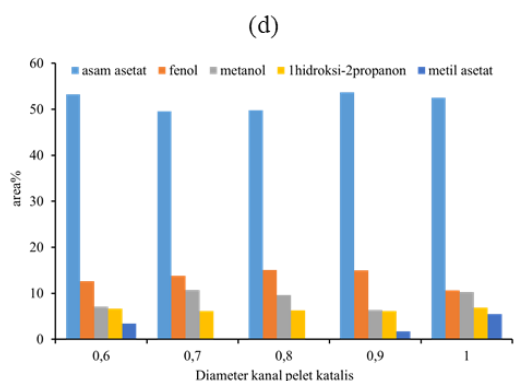
Dari gambar 2 hasil difraktogram dari zeolit aktif dan Ni-zeolit tidak jauh berbeda, hal tersebut menunjukkan bahwa zeolit alam memiliki kestabilan yang tinggi setelah diaktivasi maupun diimpreg dengan logam. Perbedaannya yaitu pada intensitas yang dihasilkan, dimana intensitas Ni-zeolit lebih tinggi daripada zeolit aktif. Intensitas tertinggi pada sampel

dibandingkan dengan data JCPDS dan diperoleh perbandingan 2θ masing-masing sampel dengan beberapa material dan diperkirakan material yang terbentuk pada sampel adalah Mordernite, Faujasite, Clinoptilolite, dan Laumonite.

Tabel 2 menunjukkan bahwa setelah perlakuan impregnasi logam Ni pada zeolit aktif tidak terbentuk puncak-puncak baru yang menandakan bahwa tidak terbentuk senyawa baru. Adanya impregnasi logam Ni justru meningkatkan kristalinitas zeolit yang ditunjukkan dengan meningkatnya intensitas pada nilai 2θ tersebut. Prosentase kristalinitas zeolit aktif dari data yang diperoleh adalah 82,71% dan amorf 17,28%, sedangkan prosentase kristalinitas pada Ni-Zeolit sebesar 90,12% dan amorf 9,88%, hal tersebut menunjukkan bahwa impregnasi logam Ni pada zeolit meningkatkan kristalinitas sebesar 7,40%.

Logam Ni yang diimbankan pada zeolit terdapat dalam dua fase yaitu NiO dan Ni⁰. Logam Ni dalam bentuk NiO dapat dilihat dari nilai 2θ yaitu 17.48; 19.732 dan 27.867, sedangkan adanya logam Ni dalam bentuk Ni⁰ dilihat dari nilai 2θ yaitu 32.831; 40.570 dan 48.495.





Gambar 3. Perolehan biooil dengan (a)katalis zeolit aktif, (b)Ni-zeolit dan hasil senyawa (c) zeolit aktif, dan (d) Ni-zeolit

Impregnasi logam Ni pada zeolit yang selanjutnya dikalsinasi, dioksidasi dan direduksi bertujuan untuk memperoleh Ni dalam bentuk Ni, akan tetapi dari tabel 3 masih terdapat Ni dalam bentuk NiO yang berarti reduksi logam Ni kurang sempurna.

Tabel 2: Perbandingan Difraktogram Zeolit Alam Dengan Data Standar JCPDS

Jenis Mineral	Data JCPDS		Hasil Sintesis			
			Zeolit aktif		Ni-Zeolit	
	2θ (°)	I/I ₁	2θ (°)	I/I ₁	2θ (°)	I/I ₁
Mordernite	22.205	70	22.34	57	22.337	64
	9.754	100	9.794	42	9.803	36
	27.68	40	27.940	57	27.867	100
Faujasite	25.748	22	25.737	100	25.729	92
	17.582	4	17.74	10	17.84	8
	31.36	78	30.99	25	30.99	25
Laumonite	26.442	94	26.420	50	26.640	
	33.723	7	33.313	6	33.229	
	45.097	6	45.016	6	45.046	
Clinoptilolite	33.193	10	33.313	6	33.229	
	28.195	40	28.850	4	28.9200	
	13.096	15	13.516	39	13.514	

Tabel 3: Hasil Difraktogram Adanya Logam NiO dan Ni

Logam	JCPDS		Data Diperoleh	
	2θ (°)	I (I/I ₀)	2θ (°)	I (I/I ₀)
NiO	16,988	60	17,48	6
	19,626	100	19,732	38
	27,91	60	27,867	100
Ni	40,675	10	40,570	5
	47,512	2	48,295	6
	32,95	40	32,831	4

Hasil Pirolisis

Sampel pirolisis yang digunakan adalah limbah batang tanaman sagu. Sebanyak 50 gram limbah batang sagu dipirolisis di dalam reaktor pirolisis tanpa dialiri gas nitrogen. Pirolisis biomassa menghasilkan 3 fase yang berbeda yaitu fase cair yang disebut biooil dengan kandungan campuran senyawa organik dan air, fase

padat yang disebut char dan gas yang tak terkondensasikan.. Keseluruhan ada 10 pelet katalis yang akan digunakan sebagai katalis dalam pirolisis, yaitu 5 jenis pelet katalis zeolit aktif yang sudah dicetak berdasarkan variasi diameter kanal pelet katalis dengan rasio berat zeolit aktif 6%, dan 5 jenis pelet katalis Ni-zeolit berdasarkan variasi diameter kanal pelet katalis dengan rasio berat Ni-zeolit 4%. Keseluruhan proses pirolisis ada 11 dimana 1 yaitu pirolisis tanpa katalis.

4. Kesimpulan

Keasaman Ni-zeolit naik 12 kali dibanding Zeolit teraktivasi. Luas permukaan Ni-zeolit turun 4,72% dibanding Zeolit teraktivasi. Prosentase kristalinitas naik 7,40% dan adanya logam Ni dalam bentuk atomik. Penggunaan katalis Ni-zeolit meningkatkan hasil biooil sebesar 40,38% dibanding zeolit aktif. Biooil tertinggi dihasilkan pada diameter kanal pelet katalis Ni-zeolit 0,7 mm sebesar 43,52% dan diameter kanal pelet katalis zeolit aktif 1 mm sebesar 30,468%. Produk utama hasil cair pirolisis limbah batang sagu adalah asam asetat, fenol, metanol, 1- hidroksi 2propanon, dan metil asetat.

5. Daftar Pustaka

- [1] Jew Kiat Lim, Preparation and characterization of carboxymethyl sago waste and its hydrogel, Universiti Putra Malaysia,
- [2] Qiang Lu, Xiao-chu Yang, Chang-qing Dong, Zhi-fei Zhang, Xu-ming Zhang, Xi-feng Zhu, Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 2, (2011) 430-438 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- [3] F. Cuypers, L. Helsen, Pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 1, (2011) 111-122 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.002>
- [4] Richard French, Stefan Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Processing Technology*, 91, 1, (2010) 25-32 <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>
- [5] Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Kyung Min Cho, Ji Chul Jung, Heesoo Kim, Kyung Won La, Dong Ryul Park, Sunyoung Park, Sang Hee Lee, In Kyu Song, Effect of support on hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over supported nickel catalysts, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 2, (2008) 236-238 <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-008-0042-1>
- [6] Megumu Inaba, Kazuhisa Murata, Masahiro Saito, Isao Takahara, Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 88, 1, (2006) 135-141 <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-006-0120-5>