

CATALYTIC HYDROCRACKING OF WASTE LUBRICANT OIL INTO LIQUID FUEL FRACTION USING ZnO, Nb₂O₅, ACTIVATED NATURAL ZEOLITE AND THEIR MODIFICATION

Hidrorengkah Katalitik Oli Bekas Menjadi Fraksi Bahan Bakar Cair Menggunakan ZnO, Nb₂O₅, Zeolit Alam Aktif dan Modifikasinya

Wega Trisunaryanti^{1,*}, Suryo Purwono², and Arista Putranto¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gadjah Mada University, Jl. Grafika, Yogyakarta 55281

Received 23 April 2008; Accepted 9 September 2008

ABSTRACT

Catalytic hydrocracking of waste lubricant oil into liquid fuel fraction using ZnO, Nb₂O₅, activated natural zeolite (ZAAH) and their modification has been investigated. The zeolite was produced in Wonosari, Yogyakarta. Activation of the zeolite was carried out by refluxing with HCl 3M for 30 min, produced the activated natural zeolite (ZAAH). The ZnO/ZAAH catalyst was prepared by impregnation of Zn onto the ZAAH by ion exchange method using salt precursor of Zn(NO₃)₂·4H₂O. The Nb₂O₅/ZAAH catalyst was prepared by mixing the ZAAH sample with Nb₂O₅ and oxalic acid solution until the paste was formed. The impregnation of Zn onto Nb₂O₅/ZAAH was carried out using the same method to that of the ZnO/ZAAH catalyst, resulted ZnO/Nb₂O₅-ZAAH catalyst. Characterization of catalyst include determination of Zn metal by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), acidity by gravimetric method and catalyst porosity by Surface Area Analyzer (NOVA-1000). Catalytic hydrocracking was carried out in a semi-batch reactor system using ZnO, ZAAH, ZnO/ZAAH and ZnO/Nb₂O₅-ZAAH catalysts at 450 °C under the H₂ flow rate of 15 mL/min. and the ratio of catalyst/feed = 1/5. The composition of liquid products was analyzed by Gas Chromatography (GC). The results showed that impregnation of ZnO and/or Nb₂O₅ on the ZAAH increased the acidity and specific surface area of catalyst. The products of the hydrocracking process were liquid, coke and gas. Conversion of liquid products was increased by the increase of catalyst acidity. The highest liquid product was produced by ZnO/Nb₂O₅-ZAAH catalyst, 52.97 wt-%, consist of gasoline, 38.87 wt-% and diesel, 14.10 wt-%.

Keywords: hydrocracking, waste lubricant oil, liquid fuel fraction

PENDAHULUAN

Proses *recycling* minyak pelumas bekas menjadi bahan bakar merupakan cara yang paling efektif untuk mencegah polusi lingkungan yang berasal dari pembuangan minyak pelumas bekas yang mengandung senyawa hetero atom poli aromatik yang beracun. Kandungan senyawa beracun ini seperti, belerang, nitrogen klor dan brom didalam minyak pelumas bekas merupakan masalah yang sangat serius di dalam pemanfaatannya kembali sebagai bahan bakar. Pemanfaatan kembali dan regenerasi minyak pelumas bekas merupakan hal yang sangat sulit bahkan hampir tidak mungkin dilaksanakan, karena pelumas bekas telah mengalami perubahan struktur kimia. Untuk menghilangkan senyawa heteroatom poliaromatik dari minyak pelumas bekas, dibutuhkan katalis yang tepat dan memiliki aktivitas yang tinggi serta mudah dibuat dan diaplikasikan.

Hidrorengkah terhadap oli bekas baik secara termal maupun katalitik menggunakan katalis ZnO, Fe₂O₃ dan modifikasinya yang diembankan pada SiO₂,

Al₂O₃ dan SiO₂-Al₂O₃ telah dilakukan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa modifikasi katalis tersebut memiliki aktivitas yang baik dalam merengkah oli bekas yang berbobot molekul tinggi [1-3]. Pengembangan yang telah digunakan kebanyakan merupakan bahan sintesis yang harganya mahal. Sebagai alternatif dapat digunakan pengembangan zeolit alam aktif. Zeolit alam Wonosari, Yogyakarta keberadaannya melimpah dan telah diteliti oleh penulis merupakan zeolit dengan komposisi utama (sekitar 75%) mordenit. Proses dealuminasi zeolit alam Wonosari dengan asam nitrat, klorida dan sulfat telah berhasil meningkatkan kandungan mordenit zeolit alam dan aktifitasnya pada proses perengkahan katalitik n-dodekana sebagai model minyak bumi [4-7]. Penambahan Nb₂O₅ pada γ -alumina dan ZrO sebagai pengembangan telah diteliti dapat meningkatkan situs asam permukaan katalis dan selanjutnya meningkatkan aktivitas penghilangan sulfur dan nitrogen dari fraksi minyak bumi [8-10].

Berdasarkan pemaparan di atas, maka pada penelitian ini akan dibuat katalis asam heterogen dengan pengembangan zeolit alam aktif. Katalis dibuat

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274-545188
Email address : wegatri@yahoo.com

dengan cara mengimpregnasi logam Zn melalui larutan garam prekursornya dengan kandungan total logam 10% (berdasarkan berat zeolit alam) ke permukaan pengemban (*support*) yang terdiri dari zeolit alam dan Nb₂O₅ (kandungan Nb₂O₅ 10% dari berat zeolit alam). Proses *recycling* minyak pelumas bekas menjadi bahan bakar, dilakukan dengan sistem *semi-batch reactor* dengan aliran gas hidrogen. Teknik preparasi katalis multifungsi seperti yang diusulkan ini belum pernah diteliti.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: zeolit alam Wonosari (merk ZEODA), ZnO, Zn(NO₃)₂·4H₂O, Nb₂O₅, NH₄Cl, HCl 37%, AgNO₃ 0,1 M, piridin, HF 38% dan HNO₃ pekat (Merck), akuades demineralized (Lab. Biokimia PAU UGM), gas-gas N₂, H₂ dan O₂ (PT. SAMATOR Yogyakarta), *glass wool*, oli bekas dari beberapa bengkel di Yogyakarta.

Alat

Seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, alat timbang elektronik Santorius, alat saringan 100 Mesh, penyaring Buchner, kertas saring biasa, oven, seperangkat alat kasinasi dan oksidasi, alat sentrifuse, desikator, pompa vakum, desikator, *hot plate stirrer*, reaktor *fixed-bed*, *thermocouple*, regulator listrik, *flowmeter*, pompa air, kawat pemanas nikelin, *pyrometer*, *furnace*, *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS, Perkin Elmer 3110), *Gas Chromatography* (Detektor: FID, temperatur awal: 50 °C, temperature akhir: 300 °C, kolom: HP5, 5% phenyl methyl siloxane), dan *Surface Analyzer* NOVA-1000.

Prosedur Kerja

Pembuatan katalis ZnO/Nb₂O₅-ZAAH

Pembuatan katalis ZnO/Nb₂O₅-ZAAH telah dilaporkan [8]. Preparasi dimulai dengan aktivasi zeolit alam Wonosari menggunakan larutan HCl 3 M, pengembanan logam Nb₂O₅ menggunakan larutan asam oksalat dan pengembanan logam Zn melalui metode pertukaran ion menggunakan prekursor garam Zn(NO₃)₂·4H₂O.

Karakterisasi katalis

Kandungan logam Zn ditentukan dengan AAS, sedangkan nilai keasaman ditentukan secara gravimetri menggunakan piridin sebagai basa adsorbat. Luas permukaan spesifik ditentukan dengan *Surface Analyzer*.

Preparasi oli bekas

Oli bekas sebanyak 2 L disaring menggunakan kertas Whatman no. 41, lalu filtrat yang diperoleh disentrifuge dengan kecepatan rotasi 2500 rpm selama 25 menit, kemudian dipisahkan dari kotoran-kotoran yang ada. Oli yang sudah bersih di tempatkan dalam wadah tertutup dan siap digunakan untuk umpan dalam proses hidorengkah.

Uji aktivitas katalis

Proses hidorengkah dilakukan pada tekanan atmosfer di dalam reaktor *fixed-bed* pada temperatur reaksi 450 °C dengan rasio umpan/katalis 1/5.

Katalis yang digunakan dibentuk menjadi pelet dengan berat ± 1 g, sedangkan umpan yang berupa oli bekas dibuat tetap yaitu dengan berat 5 g. Katalis yang sudah berada dalam bentuk pelet dimasukan ke dalam reaktor konversi yang terbuat dari stainless steel dan dimasukan ke dalam tanur pemanas. Untuk umpan berupa oli bekas dimasukan ke dalam reaktor yang terbuat dari *stainless steel* juga diletakan di dalam tanur pemanas. Bagian bawah reaktor konversi dihubungkan dengan sistem pendingin, sedangkan reaktor umpan dihubungkan dengan tabung gas H₂. Kedua reaktor dihubungkan dengan pipa yang terbuat dari stainless steel yang telah dililit dengan kawat nikel dan dilapisi dengan aluminium foil dan dihubungkan dengan listrik melalui regulator dengan tegangan sebesar 20 volt. Proses hidorengkah berlangsung selama 1 jam, dan setelah proses selesai diperoleh produk berupa cair, gas dan kokas.

Data-data yang diperoleh setiap proses hidorengkah adalah berat produk fraksi cair, berat umpan sisa, berat katalis sebelum dan sesudah proses. Untuk mengetahui berat kokas yang dihasilkan, katalis bekas dioksidasi pada 500 °C dengan laju alir gas O₂ 20 mL/menit. Besarnya konversi fraksi cair, kokas dan gas, dihitung dengan persamaan-persamaan berikut:

$$\text{Konversi produk cair } \left(\% \cdot \frac{b}{b} \right) = \frac{\text{berat produk fraksi cair}}{\text{berat umpan yang habis bereaksi}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Konversi kokas } \left(\% \cdot \frac{b}{b} \right) = \frac{\text{berat katalis sebelum oksidasi} - \text{berat katalis sesudah oksidasi}}{\text{berat umpan yang habis bereaksi}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Konversi produk gas } \left(\% - \frac{b}{b} \right) = 100\% - (\% \text{ konversi fraksi cair} + \% \text{ kokas}) \quad (3)$$

Untuk mengetahui distribusi produk fraksi cair, dilakukan *spiking* terhadap salah satu produk cair dengan menambahkan standar dodekan (C₁₂H₂₆), sehingga dapat diperkirakan interval waktu retensi dari fraksi bensin (fraksi hidrokarbon dengan jumlah atom karbon C₅ – C₁₂) dan fraksi minyak diesel (fraksi hidrokarbon dengan jumlah atom karbon

>C₁₂) berdasarkan kromatogram GC dari masing-masing produk cair hasil hidrorengkah oli bekas. Persentase luas area fraksi bensin dan diesel dihitung berdasarkan luas area GC, menggunakan persamaan:

$$\text{Luas area fraksi bensin (\%)} = \frac{\text{luas area GC untuk fraksi bensin}}{\text{luas area GC secara keseluruhan}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Luas area fraksi minyak diesel (\%)} = \frac{\text{luas area GC untuk fraksi minyak diesel}}{\text{luas area GC secara keseluruhan}} \times 100\% \quad (5)$$

Distribusi fraksi bensin dan diesel di dalam masing-masing produk cair dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Fraksi bensin/diesel (\% - } \frac{b}{b} \text{)} = \frac{\text{luas area GC fraksi bensin/diesel}}{\text{luas area GC lokal}} \times \text{konversi produk cair} \quad (6)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi katalis

Karakter katalis yang meliputi kandungan logam Zn, keasaman dan porositas dari katalis ditampilkan dalam Tabel 1.

Berdasarkan Tabel 1 tampak bahwa pengembanan logam Zn (10%^b/_b) meningkatkan kandungan logam pada ZAAH (dengan/tanpa Nb₂O₅). Pada katalis ZnO/Nb₂O₅-ZAAH tampak memiliki kandungan logam Zn yang paling tinggi. Hal ini dikarenakan adanya logam Nb₂O₅ yang diembankan terlebih dahulu memberikan situs baru bagi terembannya logam Zn, sehingga dimungkinkan logam Zn dapat teremban pada permukaan Nb₂O₅ maupun ZAAH.

Tabel 1 juga menunjukkan bahwa peningkatan kandungan logam Zn di dalam katalis diikuti meningkatnya keasaman katalis. Hal ini dikarenakan logam Zn merupakan situs aktif, sehingga semakin banyak kandungan logam Zn maka akan semakin banyak basa piridin yang dapat teradsorbi, yang pada akhirnya akan meningkatkan keasaman katalis. Keasaman katalis tertinggi dicapai oleh katalis ZnO/Nb₂O₅-ZAAH sebesar 1,11 mmol/g.

Data luas permukaan spesifik pada Tabel 1 menunjukkan bahwa pengembanan logam Zn (dengan/tanpa Nb₂O₅) meningkatkan luas permukaan spesifik dari katalis. Berdasarkan hal ini maka dimungkinkan logam Zn terdistribusi merata pada permukaan ZAAH maupun Nb₂O₅/ZAAH, sehingga permukaan logam Zn memberikan kontribusi terhadap luas permukaan total katalis. Berdasarkan peningkatan luas permukaan spesifik dari katalis, maka pengembanan logam Zn ini diduga menyebabkan terbentuknya pori baru dan merubah distribusi ukuran pori di dalam katalis. Data kelimpahan jejari pori di dalam katalis ditampilkan dalam Tabel 2.

Tabel 1. Data karakter katalis

Katalis	Kandungan logam	Keasaman (mmol piridin/g)	Luas permukaan spesifik (m ² /g)
	Zn (% ^b / _b)		
ZnO	80,34	0,49	3,14
ZAAH	0,01	0,94	22,08
ZnO/ZAAH	0,19	1,06	58,93
ZnO/Nb ₂ O ₅ -ZAAH	0,53	1,11	34,00

Tabel 2. Kelimpahan ukuran pori katalis

Katalis	Kelimpahan (% ^v / _v)	
	Mikropori	Mesopori
ZnO	-	100
ZAAH	55,05	44,95
ZnO/ZAAH	63,30	36,70
ZnO/Nb ₂ O ₅ -ZAAH	71,25	28,75

Tabel 2 menunjukkan bahwa oksida logam Zn memiliki pori berukuran meso, tanpa adanya pori berukuran mikro. Keberadaan ZnO yang diembankan pada pengembanan ZAAH (dengan/tanpa Nb₂O₅) meningkatkan kelimpahan jejari mikropori dari katalis yang signifikan (lebih dari 60%). Fenomena ini terjadi karena pengembanan ZnO terdistribusi membentuk pilar vertikal di dalam lubang pori berukuran meso sehingga terbentuk pori-pori baru dengan ukuran yang lebih kecil.

Distribusi produk hasil hidrorengkah

Produk yang dihasilkan dari hidrorengkah oli bekas baik secara termal maupun katalitik ditampilkan dalam Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3 tampak bahwa produk yang dihasilkan berupa cairan, gas dan kokas. Pada penelitian ini juga dilakukan perengkahan secara termal dengan tujuan untuk melihat kinerja dari katalis yang digunakan. Perengkahan termal mayoritas menghasilkan produk fraksi gas. Hal ini disebabkan karena perengkahan termal melalui mekanisme pembentukan radikal yang dipicu oleh temperatur yang relatif tinggi tanpa katalis menghasilkan senyawa hidrokarbon rantai pendek (C₁ – C₄).

Penggunaan katalis akan meningkatkan laju reaksi hidrorengkah oli bekas menghasilkan produk fraksi cair. Hal ini disebabkan karena perengkahan katalitik melalui mekanisme pembentukan karbokation dengan jumlah atom C minimal C₇, sehingga dihasilkan produk hidrokarbon fraksi cair lebih dominan [11].

Tabel 3 juga menunjukkan kecenderungan bahwa pengembanan ZnO pada ZAAH (tanpa atau dengan adanya Nb₂O₅) meningkatkan konversi produk cair. Di lain pihak, katalis ZnO saja (tanpa pengembanan) menghasilkan fraksi cair terendah. Hal ini dikarenakan logam Zn merupakan pusat situs aktif dimana reaksi perengkahan terjadi. Pengembanan logam Zn pada permukaan pengembanan menyebabkannya terdistribusi menyebar, sehingga luas permukaan lebih besar dan

Tabel 3. Distribusi produk hasil hidrorengkah

Katalis	Konversi (%-b/b)		
	Cair	Gas	Kokas
Termal	28,47	71,53	-
ZnO	44,12	55,66	0,22
ZAAH	31,78	66,73	1,49
ZnO/ZAAH	45,29	52,41	2,30
ZnO/Nb ₂ O ₅ -ZAAH	52,97	42,65	4,37

Tabel 4. Selektivitas katalis terhadap fraksi bensin dan diesel

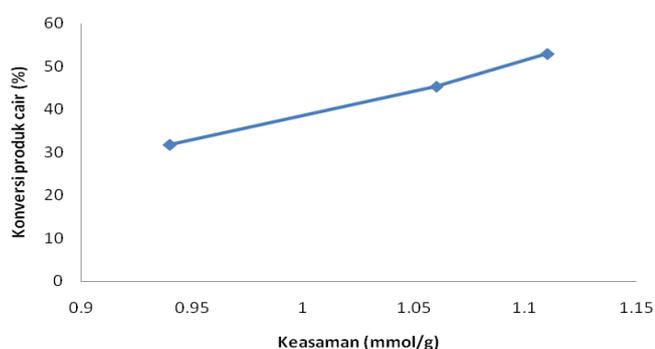
Katalis	Fraksi bensin	Fraksi diesel	Total produk cair
	(%-b/b)	(%-b/b)	(%-b/b)
Termal	20,29	8,18	28,47
ZnO	30,91	13,21	44,12
ZAAH	27,02	4,76	31,77
ZnO/ZAAH	34,26	11,03	45,29
ZnO/Nb ₂ O ₅ -ZAAH	38,87	14,10	52,97

kontak umpan dengan situs aktif ini lebih efektif. Pada kasus katalis ZnO saja, temperatur tinggi dapat menyebabkan terjadinya prose sintering katalis sehingga logam akan menggumpal, akibatnya luas permukaan katalis turun dan situs-situs aktif yang terdapat pada permukaan katalis akan tertutup.

Dari Tabel 3 dan 4 terlihat bahwa konversi produk fraksi cair tertinggi diperoleh dari hasil *recycling* pelumas bekas dengan menggunakan katalis ZnO/Nb₂O₅-ZAAH yaitu sebesar 52,97%-b/b. dengan selektivitas fraksi bensin sebesar 38,87%-b/b. dan minyak diesel 14,10%-b/b.

Hubungan antara produk cair dengan karakter katalis

Hubungan antara konversi produk cair dengan keasaman dan kelimpahan jejari pori katalis berbasis zeolit alam, dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2. Pada gambar ini tidak dibahas jenis katalisnya, tetapi dibahas kecenderungan atau tren nilai keasaman total terhadap produk fraksi cair.

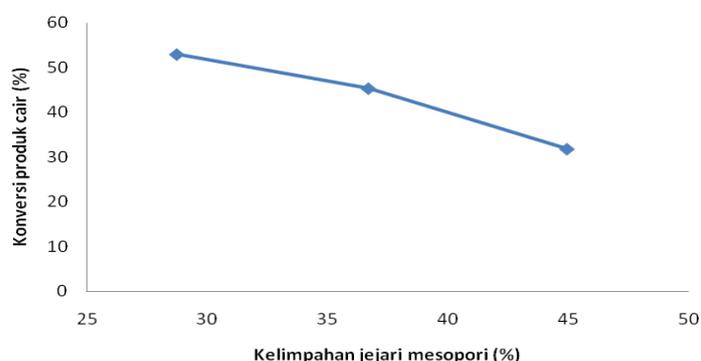
**Gambar 1.** Hubungan antara keasaman dengan konversi produk cair

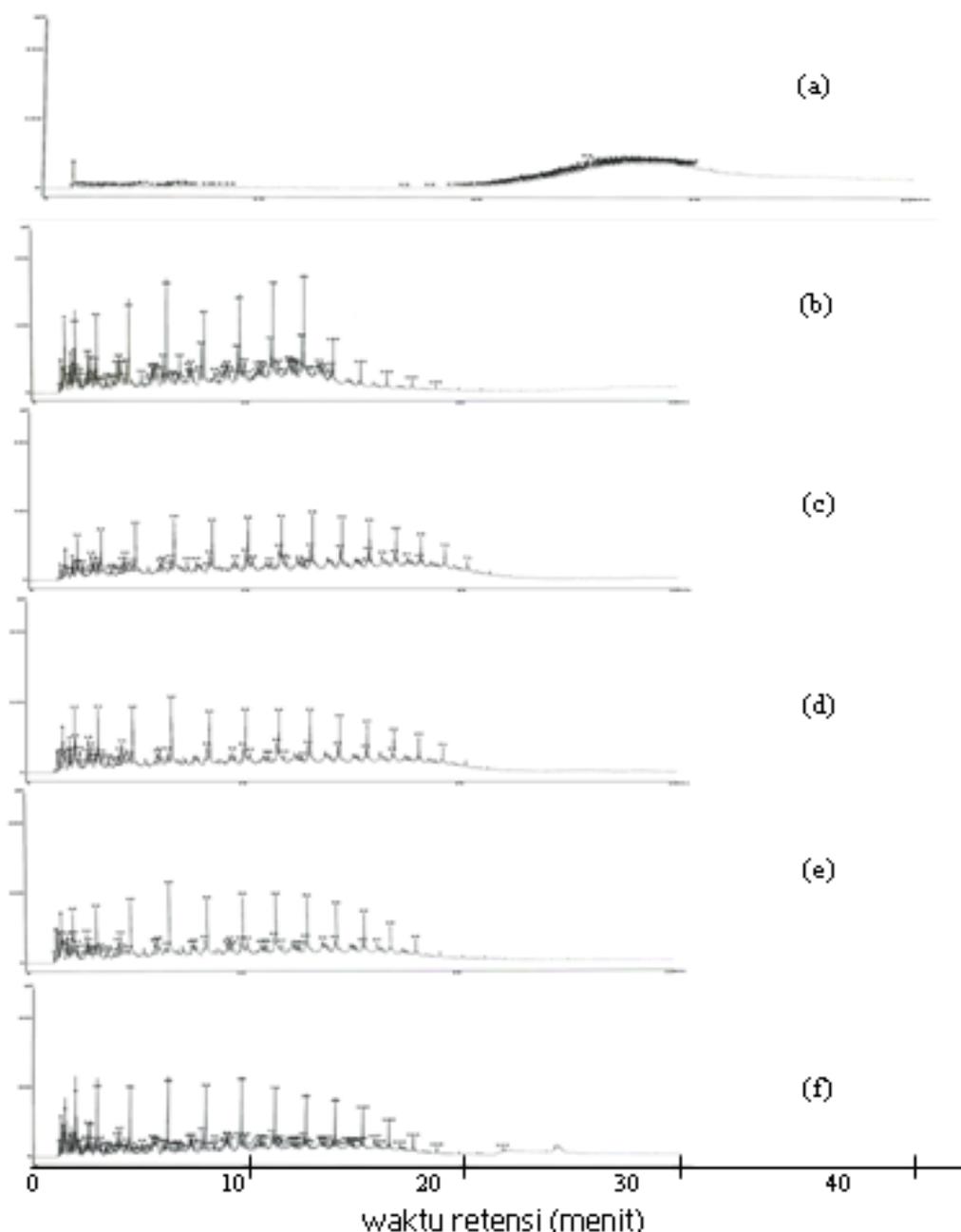
Berdasarkan Gambar 1 tampak bahwa semakin tinggi nilai keasaman katalis maka konversi produk cair akan meningkat. Nilai keasaman merupakan jumlah situs asam total, menunjukkan jumlah situs aktif pada permukaan katalis, maka semakin tinggi nilai keasaman akan semakin banyak situs aktif di dalam katalis, yang pada akhirnya aktivitas katalitiknya akan meningkat.

Pada Gambar 2 yang menunjukkan hubungan antara kelimpahan jejari mesopori katalis dengan konversi produk cair. Tampak bahwa semakin tinggi kelimpahan jejari mesopori katalis, akan menurunkan konversi produk cair yang didapat, atau dapat dikatakan semakin tinggi kelimpahan jejari mikropori katalis akan meningkatkan aktivitas katalitiknya. Hal ini dikarenakan perubahan distribusi ukuran pori katalis dapat mempengaruhi selektivitas produk karena memudahkan reaktan untuk masuk ke sisi aktif dan melepaskannya dari permukaan katalis [12]. Reaktan akan terdistribusi secara merata dan berinteraksi dengan situs-situs aktif pada permukaan katalis dengan baik apabila didukung dengan semakin kecilnya ukuran jejari pori, karena pada jejari pori yang kecil difusi reaktan akan semakin besar yang diakibatkan karena kemampuan adsorpsi yang meningkat. Hal ini menyebabkan akan semakin mudah bagi reaktan untuk mengakses situs aktif pada permukaan katalis, yang pada akhirnya akan meningkatkan aktivitas katalitik dari katalis.

Selektivitas katalis terhadap fraksi bensin dan diesel

Produk cair yang diperoleh dari hidrorengkah oli bekas ini kemudian dianalisis menggunakan GC untuk mengetahui komposisi senyawa hidrokarbon yang terkandung di dalamnya. Perbandingan kromatogram oli bekas dengan produk cair hasil hidrorengkahnya ditampilkan dalam Gambar 3.

**Gambar 2.** Hubungan antara kelimpahan jejari mesopori dengan konversi produk cair



Gambar 3. Perbandingan kromatogram oli bekas (a) dengan hasil hidorengkahnya baik secara termal (b) maupun katalitik: (c) ZnO, (d) ZAAH, (e) ZnO/ZAAH, (f) ZnO/Nb₂O₅-ZAAH

Pada Gambar 3 tampak terjadi perubahan yang sangat signifikan dari kromatogram oli bekas dengan produk-produk hasil hidorengkahnya baik secara termal maupun katalitik. Terlihat bahwa pada waktu retensi 0-20 menit kelimpahan hidrokarbon berbobot molekul rendah meningkat secara signifikan. Selain itu perubahan juga tampak pada waktu retensi 20-30 menit, dimana pada kromatogram oli bekas menunjukkan adanya kandungan senyawa aromatis, namun pada kromatogram produk-produk hasil hidorengkahnya hal tersebut sudah tidak tampak

Presentase fraksi bensin dan minyak diesel diketahui dengan membandingkan luas puncak masing-

masing fraksi dengan luas area total. Fraksi bensin dan minyak diesel yang terbentuk ditampilkan dalam Tabel 4.

Pada Tabel 4 tampak bahwa secara umum selektivitas katalis terhadap fraksi bensin dan diesel meningkat dengan semakin banyaknya konversi produk cair yang diperoleh, sehingga diduga bahwa selektivitas katalis terhadap fraksi bensin maupun diesel lebih dipengaruhi oleh semakin mudah dan banyaknya reaksi yang dapat terjadi pada permukaan katalis.

KESIMPULAN

Pengembangan logam Zn ($10\% \text{ }^{b}/_b$) pada ZAAH (dengan/tanpa Nb_2O_5) mampu meningkatkan karakter dari katalis ZAAH. Katalis $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -ZAAH memiliki nilai kandungan logam dan keasaman yang lebih tinggi namun dengan luas permukaan yang lebih rendah dibandingkan katalis ZnO/ZAAH .

Katalis yang mampu menghasilkan konversi produk cair terbesar adalah $\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -ZAAH yaitu sebesar $52,97\% \text{ }^{b}/_b$ dengan kandungan fraksi bensin sebesar $38,87\% \text{ }^{b}/_b$ dan minyak diesel $14,10\% \text{ }^{b}/_b$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Republik Indonesia yang telah memberikan bantuan dana penelitian melalui Proyek HIBAH BERSAING XV Tahun 2007 bekerjasama dengan LPPM UGM Yogyakarta.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sasaoka, E., Iwamoto, Y., Hirano, S., Uddin, M.A., and Sakata, Y., 2001, *Energy Fuels*, 9, 344.
2. White, J.D., Groves, Jr.F.R., and Harrison, D.P., *Catal. Today*, 2000, 40, 47.
3. Bhaskar, T., Uddin, M. A., Muto, A., Sakata, Y., Omura, Y., Kimura, K., and Kawakami, Y., 2004, *J. Fuel.*, 83, 9-15.
4. Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, N., and Matsukata, M., 1996, *Jpn. Inst. Petr.*, 39, 1, 20-25.
5. Sawa, M., Niwa, M., and Murakami, W., 2000, *Zeolites*, 10, 532-538.
6. Trisunaryanti, W. and Khairinal, 2000, *Dealuminasi zeolit alam Indonesia dengan perlakuan asam dan hidrotermal*, Prosiding Seminar Nasional Kimia VII FMIPA-UGM, Yogyakarta.
7. Trisunaryanti, W. and Purwono, S., 2007, *Pengaruh Perlakuan HCl dan Na_2EDTA Terhadap Karakter Zeolit Alam dan Impregnasi ZnO , Nb_2O_5 Terhadap Keasaman Katalis*, Seminar Kemajuan Terkini Penelitian Klaster Sains-Teknologi Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
8. Chareonpanich, M., Zhang, Z., and Tomita, A., 1996, *Energy Fuels*, 10, 927-931.
9. Weissman, J.G., 2000, *Catal. Today*, 28, 159-166.
10. Geantet, C., Afonso, J., Breysce, M., Alali, N., and Danot, M., 2002, *Catal. Today*, 28, 23-30.
11. Sie, S.T., 2003, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1881-1889.
12. Nurhadi, M., Trisunaryanti, W., Setiaji, B., dan Utoro, Y., 2001, *Indo.J. Chem.*, 1, 1, 7-10.