

## HIDROGENASI KATALITIK TERHADAP SENYAWA METIL ESTER

Dewi Yuanita Lestari

Jurusan Pendidikan Kimia Universitas Negeri Yogyakarta

### Abstrak

Kajian ini ditujukan untuk mempelajari hidrogenasi katalitik terhadap senyawa metil ester. Reduksi terhadap senyawa metil ester dari asam lemak merupakan reaksi yang cukup penting diantaranya untuk menghasilkan senyawa *fatty alcohol* dan turunannya yang sangat penting dalam proses industri. Bahan ini merupakan intermediet yang sangat penting dalam produksi bahan kimia. Selain itu, reduksi metil ester adalah salah satu tahapan dalam keseluruhan mekanisme reaksi konversi minyak nabati menjadi biobensin. Untuk skala besar, hidrogenasi katalitik adalah metode yang paling banyak digunakan untuk reduksi gugus karbonil dalam aldehid, keton atau ester menjadi alkohol. Reduksi dilakukan dalam pelarut inert atau dalam cairan murni dengan menggunakan katalis Ni, Pd, atau Pt. Katalis-katalis tersebut merupakan katalis yang baik untuk adisi hidrogen pada ikatan rangkap karbon-heteroatom. Hidrogenasi gugus karbonil jauh lebih lambat dari hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon. Reduksi terhadap gugus karbonil membutuhkan energi yang lebih besar dibandingkan dengan reduksi ikatan rangkap biasa. Hal tersebut mengakibatkan perlunya pengaturan kondisi reaksi yang tepat dalam melakukan hidrogenasi tersebut. Kondisi yang perlu diatur antara lain meliputi jenis dan jumlah katalis, temperatur, tekanan, serta jenis umpan.

**Kata kunci:** Hidrogenasi, katalis, metil ester

### PENDAHULUAN

Reduksi terhadap senyawa metil ester dari asam lemak merupakan reaksi yang cukup penting diantaranya untuk menghasilkan senyawa *fatty alcohol*. Alkohol dari asam lemak (*fatty alcohol*) dan turunannya merupakan bahan yang sangat penting dalam proses industri. Bahan ini merupakan intermediet dalam berbagai produksi bahan kimia. *Fatty alcohol* dengan rantai karbon C<sub>6</sub> sampai C<sub>22</sub> digunakan secara luas sebagai intermediet dalam pembuatan detergen dan kosmetik. Permintaan terhadap alkohol dari asam lemak (*fatty alcohol*) terus meningkat secara signifikan sehingga memacu produsen untuk mendapatkan proses yang lebih murah namun lebih berkualitas.

Selain itu, reduksi metil ester adalah salah satu tahapan dalam keseluruhan mekanisme reaksi konversi minyak nabati menjadi biobensin. Konversi minyak nabati menjadi biobensin merupakan proses yang penting untuk memperoleh sumber energi alternatif yang terbarukan mengingat cadangan sumber energi berupa bensin dari minyak sudah semakin menipis. Konversi minyak nabati menjadi bensin dengan metode hidrogenasi katalitik terjadi melalui beberapa tahap. Tahapan tersebut diawali dengan transesterifikasi minyak nabati menjadi metil ester. Dengan proses hidrogenasi menggunakan katalis, metil ester akan bereaksi membentuk *fatty alcohol*. Selanjutnya, *fatty alcohol* akan mengalami hidrogenasi lebih lanjut membentuk alkena rantai panjang. Dengan reaksi hidrogenasi, alkena rantai panjang akan terkonversi menjadi alkana rantai panjang. Tahapan terakhir adalah perengkahan alkana rantai panjang menjadi alkana rantai pendek.

Kuantitas dan kualitas produk reduksi metil ester sangat ditentukan oleh metode yang digunakan. Seperti halnya senyawa organik lainnya, ester dapat direduksi dengan 2 cara yaitu dengan reduksi kimia menggunakan pereaksi LiAlH<sub>4</sub>, atau logam Na dan hidrogenasi katalitik menggunakan molekul hidrogen. Reduksi ini akan mengubah ester menjadi suatu alkohol primer (Morrison dan Boyd, 1973). Biasanya untuk skala industri, alkohol dari asam lemak (*fatty alcohol*) diproduksi dengan keberadaan katalis hidrogenasi melalui reduksi secara katalitik menggunakan hidrogen terhadap material awal seperti lemak, minyak, ataupun asam lemak. Alkohol dari asam lemak (*fatty alcohol*) yang dihasilkan dari proses tersebut biasanya masih harus dimurnikan dengan proses destilasi (Namba dan Sakamoto, 2007). Dalam hidrogenasi katalitik perlu diperhatikan beberapa kondisi dalam proses yang antara lain meliputi temperatur, tekanan, laju alir hidrogen, jenis katalis,



rasio katalis/umpan, umur katalis. Menurut Mashkina *et al.* (2008), aktivitas katalis dipengaruhi oleh waktu kontak katalis. Waktu kontak katalis diatur dengan cara melakukan variasi laju alir dan variasi volume katalis. Menurut Logunova dan Chernyak (2007), dalam reaktor *fixed-bed*, rasio tinggi katalis dalam reaktor terhadap diameter mempengaruhi distribusi aliran melewati katalis.

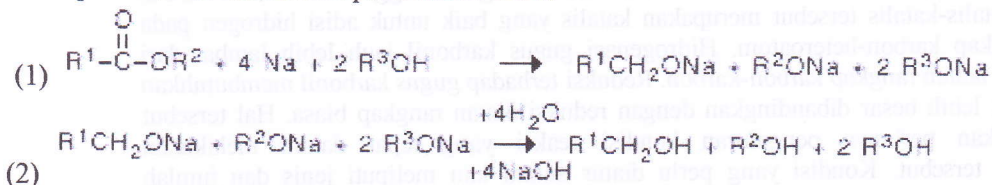
## PEMBAHASAN

### Reduksi ester dengan litium aluminium hidrida

Untuk skala laboratorium, kompleks logam hidrida merupakan metode yang paling sering digunakan untuk reduksi senyawa dengan gugus karbonil menjadi alkohol. Reagen ini berperan sebagai sumber ion hidrida sebagai agen pereduksi. Pereaksi ini jarang digunakan dalam skala besar karena harganya yang mahal. Litium aluminium hidrida adalah pereduksi yang kuat, sangat reaktif dan dapat mereduksi secara cepat dan efisien gugus karbonil dari aldehid, keton, asam karboksilat serta turunan asam karboksilat. Pereduksi ini sangat sensitive terhadap kelembaban sehingga biasanya prosedur dilakukan dalam pelarut eter.

### Reduksi ester dengan natrium

Reduksi ester dengan natrium pertama kali dijelaskan oleh Bouveault dan Blanc. Proses dengan skala besar pertama kali dilakukan pada tahun 1928.



Lelehan natrium didispersikan dalam suatu pelarut inert kemudian ditambahkan ester yang telah bebas air serta alkohol. Setelah reaksi berlangsung, alkoksida dipisahkan dengan penambahan air selanjutnya alkohol dicuci dan didestilasi. Alkohol yang ditambahkan ( $\text{R}^3\text{OH}$ ), biasanya alkohol sekunder, berperan sebagai donor hidrogen. Karena adanya reaksi samping, konsumsi natrium dapat mencapai 20% di atas kebutuhan secara stoikiometris. Reduksi berlangsung secara selektif tanpa menghasilkan hidrokarbon serta tanpa ada isomerisasi maupun ataupun hidrogenasi ikatan rangkap.

### Reduksi Ester dengan Hidrogenasi Katalitik

Untuk skala besar, hidrogenasi katalitik adalah metode yang paling banyak digunakan untuk reduksi aldehid dan keton menjadi alkohol. Reduksi dilakukan dalam pelarut inert atau dalam cairan murni dengan menggunakan katalis Ni, Pd, atau Pt. Katalis-katalis tersebut merupakan katalis yang baik untuk adisi hidrogen pada ikatan rangkap karbon-heteroatom. Hidrogenasi gugus karbonil jauh lebih lambat dari hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon. Besarnya  $\Delta H$  untuk hidrogenasi  $\text{C}=\text{C}$  adalah -30 kkal sedangkan untuk hidrogenasi  $\text{C}=\text{O}$  adalah -12 kkal (Allinger *et al.*, 1976). Hidrogenasi ikatan  $\text{C}=\text{C}$  secara termodinamika lebih disukai dari hidrogenasi  $\text{C}=\text{O}$  (Li *et al.*, 2006).

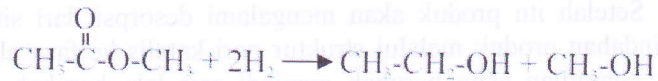
Hidrogenasi katalitik ester menjadi alkohol telah banyak diaplikasikan secara luas dalam proses industri terutama untuk membuat *fatty alcohol* dari ester asam lemak.



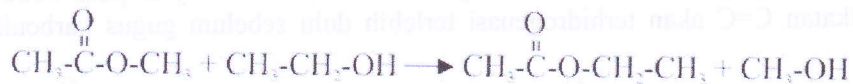
Hidrogenasi langsung terhadap trigliserida juga dapat dilakukan namun hasilnya kurang efisien karena titik didih trigliserida yang tinggi. Metil ester asam lemak merupakan bahan baku pembuatan *fatty alcohol* yang paling sering digunakan. Metil ester asam lemak biasanya dibuat dari transesterifikasi terhadap trigliserida menggunakan metanol.

Hidrogenolisis ester asam lemak secara komersial biasanya menggunakan katalis berbasis tembaga dan dilakukan pada temperatur 200 sampai 120°C pada tekanan 200 sampai 300 bar. Katalis yang sering digunakan adalah campuran tembaga dan kromium oksida kadang-kadang diberi tambahan dengan aditif seperti barium. Katalis yang dipreparasi dengan cara yang berbeda akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda (Rieke *et al.*, 1997). Proses hidrogenolisis pada tekanan rendah merupakan target utama kalangan industri. Hal ini menyebabkan fokus penelitian yang dikembangkan saat ini adalah untuk mencari katalis yang dapat digunakan pada tekanan rendah selain itu juga bersifat bebas kromium agar dapat mengurangi polusi.

Untuk studi katalitik, metil asetat merupakan model yang sesuai untuk C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. Reaksi hidrogenolisis untuk metil asetat adalah:



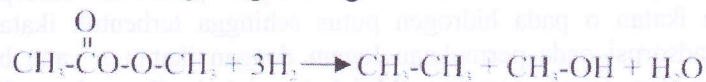
Selain produk utama etanol dan metanol, beberapa senyawa lain seperti etil asetat, etanal, dan etana dimungkinkan untuk terbentuk. Dalam reaksi hidrogenasi metil ester terdapat beberapa reaksi samping yang dipengaruhi oleh kondisi reaksi (Rieke *et al.*, 1997). Etil asetat terbentuk oleh transesterifikasi metil asetat dan etanol. Etil asetat ini akan bereaksi lebih lanjut dengan hidrogen membentuk dua etanol:



Etanal terbentuk akibat hidrogenasi ester yang tidak sempurna atau dari dehidrogenasi etanol:



Etana terbentuk dari reaksi ester dengan tiga hidrogen:



Menurut Chen dan Chang (1997), Cu-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> adalah katalis yang efektif untuk sintesis *fatty alcohol* dari hidrogenolisis ester asam lemak. Boron oksida tidak hanya berperan sebagai *textural promoter* meningkatkan dispersi tembaga tetapi juga sebagai *structural promoter* untuk menurunkan energi aktivasi hidrogenolisis 10kJ/mol. Penambahan boron oksida yang optimum adalah sekitar 6,4% berat. Katalis tembaga bebas kromium ini tujuh kali lebih aktif daripada katalis tembaga kromat dalam proses hidrogenolisis metil ester pada kondisi 240°C, 110 bar. Cu-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> adalah katalis yang menjanjikan untuk hidrogenolisis pada tekanan di bawah 150 bar.

Iwasa *et al.* (2001) melakukan hidrogenolisis metil format yang dilakukan dengan katalis Pt dan Pd pada berbagai pengemban. Performa katalis Pd dan Pt untuk hidrogenolisis metil format sangat meningkat dengan pembentukan alloy Pd dan Pt. Pada alloy Pd dan Pt, metil format terhidrogenolisis secara selektif menjadi metanol sedangkan pada Pd dan Pt metalik metil format terkarbonilasi menjadi metanol dan karbonmonoksida.

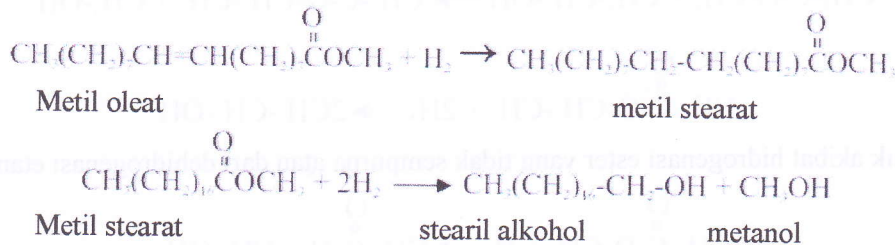
Katalis yang biasa digunakan dalam hidrogenasi ester adalah Cu-Cr. Hattori *et al.* (2000) mengembangkan katalis baru pengganti katalis konvensional Cu-Cr yang dapat melepaskan Cr heksavalen yang bersifat toksik. Katalis yang dikembangkan adalah katalis yang bebas Cr yaitu katalis oksida Cu-Fe-Al. Besi mempunyai efek promosi yang kuat yang hampir sama dengan Cr dan penambahan Al akan meningkatkan durabilitas secara signifikan. Analisis *powder-XRD* terhadap katalis yang digunakan menunjukkan bahwa penambahan Al menekan transformasi komponen CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> menjadi α-Fe. Stabilitas CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selama proses reduksi ternyata meningkatkan durabilitas katalis. Setelah diujicobakan dalam skala industri ternyata katalis oksida Cu-Fe-Al memiliki kemampuan yang sama baiknya dengan katalis Cu-Cr konvensional. Brands *et al.* (2002) melakukan hidrogenolisis metil palmitat menggunakan *supercritical butane*. Penggunaan *supercritical butane* akan memudahkan pemisahan antara produk dengan pelarut.

### Hidrogenasi terhadap metil ester dengan ikatan C=C dan C=O

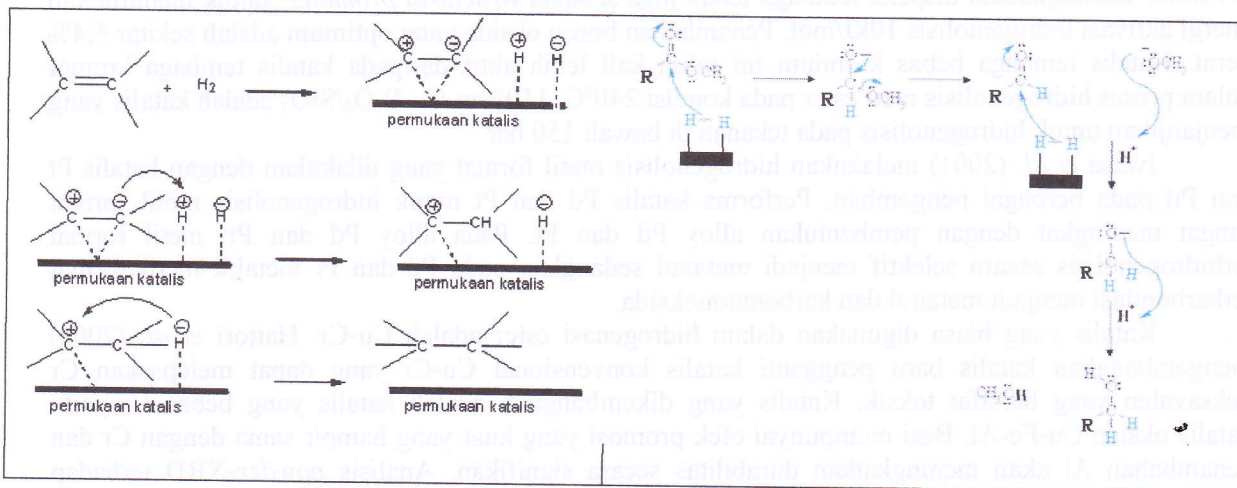
Hidrogenasi metil oleat merupakan gambaran hidrogenasi terhadap metil ester dengan ikatan C=C dan C=O. Dewi Yuanita (2009) melakukan hidrogenasi terhadap metil oleat menggunakan katalis ni/zeolit alam aktif menggunakan sistem *fixed bed*. Umpan metil oleat dalam fasa uap bersama dengan gas hidrogen dialirkan ke dalam reaktor yang berisi katalis sehingga akan terjadi reaksi pada permukaan katalis untuk menghasilkan produk. Mula-mula terjadi difusi atau perpindahan reaktan

metil oleat dan hidrogen dari fasa alir ke situs aktif katalis melalui pori katalis, diteruskan adsorpsi reaktan tersebut pada situs aktif, kemudian terjadi reaksi kimia reaktan teradsorpsi untuk mendapatkan produk stearil alkohol. Setelah itu produk akan mengalami desorpsi dari situs aktif dan akhirnya terjadi difusi atau pemindahan produk melalui struktur pori katalis ke fasa alir. Produk yang masih berada dalam fasa gas kemudian akan berubah menjadi cair lalu berubah menjadi padat setelah melewati pendingin sehingga akan diperoleh produk berupa padatan berwarna putih.

Proses hidrogenasi katalitik metil oleat diperkirakan diawali dengan proses hidrogenasi terhadap ikatan rangkap C=C baru kemudian berlanjut dengan hidrogenasi terhadap ikatan C=O pada molekul metil oleat. Menurut Allinger *et al.* (1976), hidrogenasi gugus karbonil jauh lebih lambat dari hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon. Penjenuhan ikatan C=C terjadi pada kondisi yang lebih *mild* sehingga ikatan C=C akan terhidrogenasi terlebih dulu sebelum gugus karbonil (Hark *et al.*, 1999)



Proses yang terjadi pada reaksi hidrogenasi ikatan rangkap C=C mengikuti mekanisme hidrogenasi Horiuti-Polanyi (Gambar 1a), diawali dengan peristiwa adsorpsi hidrogen pada permukaan logam dan ikatan  $\sigma$  pada hidrogen putus sehingga terbentuk ikatan logam-hidrogen. Selanjutnya alkena teradsorpsi pada permukaan logam dengan ikatan  $\pi$  yang berinteraksi dengan orbital d yang kosong dari logam tersebut. Molekul-molekul alkena kemudian bergerak pada permukaan logam sampai menumbuk atom H yang terikat pada logam sehingga terjadi reaksi dan produk lepas dari permukaan katalis sebagai produk reaksi hidrogenasi (Augustine, 1996).



Gambar 1a. Mekanisme hidrogenasi ikatan rangkap C=C (Augustine, 1996)

1.b. Mekanisme hidrogenasi metil oleat (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>) menjadi stearil alcohol (Carey dan Sunberg, 2001)

Proses hidrogenasi ikatan rangkap C=O diawali dengan adsorpsi molekul hidrogen pada permukaan katalis. Seperti halnya pada hidrogenasi ikatan C=C, mekanisme reaksinya mengikuti mekanisme Horiuti-Polanyi (Augustine, 1996). Molekul hidrogen ini kemudian akan mengalami disosiasi. Selanjutnya ion hidrida H<sup>-</sup> akan menyerang gugus karbonil pada metil oleat kemudian diikuti dengan eliminasi ion alkoksida menghasilkan aldehid. Selanjutnya aldehid tersebut akan tereduksi oleh hidrida membentuk stearil alkohol yaitu alkohol primer (Mc Murry, 2000). Faktanya, aldehid lebih elektrofilik daripada ester sehingga begitu sejumlah aldehid terbentuk maka hidrida akan cenderung menyerang aldehid daripada ester. Tahap terakhir reaksi adalah adisi asam pada O<sup>-</sup> sehingga terbentuk alkohol. Hasilnya adalah metil oleat tereduksi menjadi stearil alkohol (alkohol

primer) di mana atom karbon ester menjadi atom karbon alkohol. Mekanisme hidrogenasi metil oleat ( $C_{17}H_{35}$ ) menjadi stearil alkohol tersaji pada Gambar 1.b

Menurut Dewi Yuanita (2009), hidrogenasi terhadap metil oleat ini dipengaruhi oleh laju alir gas hidrogen serta rasio katalis umpan. Katalis yang telah dipakai berulang kali akan mengalami penurunan aktivitas (mengalami deaktivasi). Deaktivasi ini sangat dipengaruhi oleh kemurnian umpan, jenis dan jumlah katalis, laju alir gas. Umur katalis Ni/zeolit alam pada proses hidrogenasi metil oleat dapat diprediksi dengan cara membuat grafik konversi metil oleat menjadi stearil alkohol terhadap perulangan. Umur pakai katalis Ni/zeolit alam untuk proses hidrogenasi metil oleat menjadi stearil alkohol adalah sebanyak 46 proses atau 1380 menit (pada masing-masing proses selama 30 menit).

## KESIMPULAN

Reduksi terhadap gugus karbonil membutuhkan energi yang lebih besar dibandingkan dengan reduksi ikatan rangkap biasa. Hal tersebut mengakibatkan perlunya pengaturan kondisi reaksi yang tepat dalam melakukan hidrogenasi tersebut. Kondisi yang perlu diatur antara lain meliputi jenis dan jumlah katalis, temperatur, tekanan, serta jenis umpan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Allinger, N., Cava, M., De Jongh, D., Johnson, C., and Lebel, N., 1976, *Organic Chemistry*, second edition, Worth publishers Inc., New York, 474-476
- Augustine, R.L., 1996, *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York, 9-11, 190, 195-203
- Brand, D.S., Poels, E. K., Dimian, A. C., and Bliet, A., 2002, Solven-Based Fatty Alcohol Synthesis Using Supercritical Butane. Thermodynamic Analysis. *JAOCS*, vol. 79, No. 1, 75-83
- Carey, F. A., and Sunberg, R., 2001, *Advanced Organic Chemistry*, fourth edition, Plenum publisher, New York, 252-254
- Chen, Y. Z., and Chang, C. L., 1997, Cu-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> an Effective Catalyst for Synthesis of Fatty Alcohol from Hydrogenolysis of Fatty Acid Esters, *Catal. Lett.*, No.48, 101-104
- Dewi yuanita. 2009. Hidrogenasi Katalitik Terhadap Metil Oleat Menjadi Stearil Alkohol Menggunakan Katalis Ni/Zeolit Alam. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Jurdik Kimia UNY*.
- Hark, S., Harrod, M., and Moller, P., 1999, Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Ester to Fatty Alcohol at Supercritical Condition, *JAOCS*, Vol. 76., No. 11, 1363-1369
- Hattori, Y., Yamamoto, K., Kaita, J., Matsuda, M., and Yamada, S., 2000, The Development of nonchromium catalyst for fatty alcohol production. *JAOCS* vol 77 No.12, 1283-1286
- Iwasa, N, Terashita, M., Arai, M., and Takezawa, N., 2001, New Catalytic Functions of Pd and Pt Catalytic for Hydrogenolysis of Methyl Formate. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol.74 No.1, 93-97
- Li, Y., Zhou, R., and Lai, G., 2006, Effect of Transition Metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) on Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pt/CNTs Catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 88, No 1, 105-110
- Logunova, E., and Chernyak, A., 2007, Fixed-Bed Catalytic Reactors for Hydrogenation Process, *Chem. Petr. Eng.*, Vol. 43, No. 3, 197-200
- Mashkina, A. V., Krivoruchko, O. P., and Khairulina, L. N., 2008, Activity of Cobalt Sulfide Catalyst in the Hydrogenolysis of Dimethyl Disulfide to Methanethiol: Effects of the Nature of a Support and the Procedure of Supporting a Cobalt Precursor, *Kinet. Catal.*, vol. 49, No. 1, 103-109

- Mc Murry, J., 2000, *Organic Chemistry*, fifth edition, Brooks/Cole, New York, 213-214
- Molero, H., Stacchiola, D., and Tysoe, W., 2005, The Kinetics of Ethylene Hydrogenation Catalyzed by Metallic Palladium, *Catal. Lett.*, Vol 101, No 3, 145-148
- Morrison, R. T., and Boyd, R. N., 1973, *Organic Chemistry*, third edition, Allyn and Bacon, Boston, 683-684
- Namba, M., and Sakamoto, T., 2007, Process for Producing Fatty Alcohol, *US Patent 7208643*
- Rajeshwer, D., Padmavathi, G., Sreenivasa Rao, G., Subrahmanyam, N., Krishnamurthy, K. R. and Rachh, J., 2006, Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Straight Chain C<sub>10</sub> to C<sub>13</sub> Diolefin Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *IJCRE*, Vol.4, 1-14
- Rieke, R.D., Thakur, D., Roberts, B., and White, T., 1997, Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part I: Correlation Between Catalyst Properties and Activity/Selectivity, *JAOCs*, vol. 74, No.4, 333-339

DAFTAR PUSTAKA

Alinger, N., Carr, M., De Jongh, B., Johnson, C., and Label, N., 1978, *Organic Chemistry*, second edition, Worth Publishers Inc., New York, 474-478

Aggarwal, R.L., 1996, *Hydrogenation Catalysts for Organic Methyl Ester*, New York, 9-11, 190, 197-203

Brand, D.S., Fock, E.K., Dinnan, A.C., and Blich, A., 2002, *Bohm-Basch Fatty Alcohol Synthesis Using Supercritical Butane Thermodynamic Analysis*, *JAOCs*, vol. 79, No. 1, 75-82

Carey, F.A., and Sundberg, K., 2001, *Advanced Organic Chemistry*, fourth edition, Plenum publisher, New York, 231-234

Chen, Y. X., and Chang, C. J., 1997, *Cu-B-O/SiO<sub>2</sub> as Effective Catalyst for Synthesis of Fatty Alcohol from Hydrogenolysis of Fatty Acid Ester*, *Chem. Lett.*, No. 48, 101-104

Dewi Yuanita Lestari, 2009, *Hidrogenasi Katalitik Terhadap Methyl Olefin Straight Alcohol*, *Majalah Ilmiah Kimia Nusantara*, Vol. 1, No. 1, 1-10

Hick, S., Farnoc, M., and Moller, P., 1998, *Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Ester to Fatty Alcohol at Supercritical Condition*, *JAOCs*, Vol. 75, No. 11, 1383-1389

Hirata, Y., Yamamoto, K., Kashi, I., Matsuda, M., and Yamada, S., 2009, *The Development of nonchromium catalyst for fatty alcohol production*, *JAOCs*, vol. 77, No. 12, 1283-1288

Iwasaki, A., Terasaki, M., Arai, M., and Takemura, N., 2001, *New Catalytic Functions of Pd and Pt Catalysts for Hydrogenolysis of Methyl Formate*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 40, No. 1, 93-97

Li, Y., Zhou, R., and Li, G., 2006, *Effect of Transition Metals (Co, Mn, Fe, Cu, Ni, and Zn) on Selective Hydrogenation of Cinnamylaldehyde over Pd/CNTs Catalyst*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 88, No. 1, 103-110

Lagunova, E., and Chibrikov, A., 2007, *Fixed-Bed Catalytic Reactors for Hydrogenation Process*, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 43, No. 2, 197-200

Mashima, A., V. Kiyomochi, O. K., and Kishimura, I., 2008, *Activity of Cobalt Soluble Catalyst in the Hydrogenolysis of Dimethyl Diethyl to Methanol: Effect of the Nature of a Support and the Procedure of Supporting a Cobalt Precursor*, *Chem. Catal.*, vol. 48, No. 1, 103-109