

HIDROGENASI PULEGIL ASETAT DIKATALISIS $Ni/\gamma-Al_2O_3$

PULEGYL ACETATE HYDROGENATION CATALYZED By $Ni/\gamma-Al_2O_3$

Jamaludin Al Anshori^{1*}, Muchalal²

^{1*} Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Padjadjaran, Jl. Singaperbangsa No.2 Bandung 40133, Jawa Barat

² Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, 55281
Tlp/ Fax 0222507874, E-mail: jamaludin@unpad.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan hidrogenasi pulegil asetat dikatalisis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ untuk mempelajari selektivitas katalis dan pengaruh durasi reaksi terhadap stereospesifitas katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$. Pulegil asetat diperoleh dari siklisasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalisis $ZnCl_2$ pada temperatur 80 °C dan durasi reaksi 3 jam. $Ni/\gamma-Al_2O_3$ dipreparasi dengan impregnasi $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ke dalam $\gamma-Al_2O_3$, dilanjutkan dengan kalsinasi dan reduksi pada temperatur ± 500 °C secara berturut-turut. Aktivitas katalis diujikan pada hidrogenasi pada temperatur 200 °C dan durasi reaksi 2, 4, 6, 8 dan 10 jam. Reaksi dilakukan dengan menambahkan 2,5 mL pulegil asetat dan 0,25 g $Ni/\gamma-Al_2O_3$ ke dalam reaktor hidrogenasi. Produk yang terbentuk diidentifikasi dengan metode spektroskopi. Reaksi menunjukkan bahwa selektivitas hidrogenasi terjadi pada ikatan rangkap C=C pulegil asetat menghasilkan mentil asetat dan neo-mentil asetat. Hasil optimal dari hidrogenasi katalitik diperoleh pada temperatur 200 °C dan durasi reaksi 10 jam. Stereospesifitas produk sebesar 61,08% terhadap mentil asetat dan 33,85% terhadap neo-mentil asetat.

Kata kunci : hidrogenasi, pulegil asetat, mentil asetat, neo-mentil asetat, katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$

ABSTRACT

Hydrogenation of pulegyl acetate catalyzed by $Ni/\gamma-Al_2O_3$ has been conducted to study catalyst selectivity and the effect of time reaction toward stereospecificity of $Ni/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. Pulegyl acetate was obtained from cyclization of citronellal using anhydride acetic acid catalyzed by $ZnCl_2$ at 80 °C for 3 hours. $Ni/\gamma-Al_2O_3$ was prepared by impregnation of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ into $\gamma-Al_2O_3$, followed by calcination and reduction at ± 500 °C respectively. Catalyst activity was measured on hydrogenation at 200 °C for 2, 4, 6, 8 and 10 hours. The reaction was done by adding 2.5 mL pulegyl acetate and 0.25 g $Ni/\gamma-Al_2O_3$ into hydrogenation reactor. The products were identified by spectroscopic method. The reaction is showed that hydrogenation selectivity was favorable at C=C double bond of pulegyl acetate to produce menthyl and neo-menthyl acetate. The optimal result of catalytic hydrogenation was achieved at 200 °C for 10 hours. The stereospecificity of product achieved in about 61.08% and 33.85 % for methyl acetate and neo-menthyl acetate.

Keywords : hydrogenation, pulegyl acetate, menthyl acetate, neo-menthyl acetate $Ni/\gamma-Al_2O_3$ catalyst

PENDAHULUAN

Minyak sereh adalah salah satu minyak atsiri yang dihasilkan Indonesia. Menurut Wijesekara (1973) komponen utama minyak sereh adalah sitronelal, sitronelol dan geraniol. Ketiga komponen tersebut menentukan intensitas bau harum, nilai dan harga minyak sereh.

Minyak sereh termasuk dalam jenis komoditi agrobisnis yang memiliki pasaran bagus dan berdaya saing kuat di luar negeri. Indonesia merupakan salah satu negara pengekspor minyak sereh di dunia. Menurut Kemala (1999) nilai ekspor minyak atsiri Indonesia semakin jauh dari nilai impor minyak atsiri dunia. Hal ini menunjukkan bahwa laju peningkatan ekspor minyak atsiri Indonesia masih dapat ditingkatkan.

Peluang ekspor minyak sereh pada masa yang akan datang masih cukup besar, seiring dengan semakin tingginya permintaan industri terhadap senyawa turunan minyak sereh. Sitronelal adalah komponen minyak sereh yang mudah dikonversi menjadi senyawa turunannya. Sitronelal dan senyawa turunannya banyak digunakan dalam industri kosmetik, parfum, permen, rokok, *flavour* dan dalam industri farmasi (Sastrohamidjojo, 2004). Peluang ekspor yang cukup besar ini seharusnya diiringi dengan pengembangan budidaya dan industri minyak sereh di dalam negeri serta metode alternatif sintesis senyawa turunannya yang efektif dan efisien.

Mentol merupakan salah satu turunan sitronelal yang penting, karena senyawa ini dapat digunakan sebagai *flavour* dan bahan obat dalam industri farmasi. Perusahaan Takasago Jepang telah berhasil mensintesis mentol melalui tahapan siklisasi (*R*)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol dengan katalis $ZnBr_2$ dan hidrogenasi (-)-isopulegol menjadi (-)-mentol dengan katalis nikel (Iosif dkk., 2004).

Nie dkk. (2006) telah melakukan penelitian tentang konversi satu tahap (\pm)-sitronelal menjadi mentol dengan katalis bifungsional Ni/Zr- β -zeolit. Tahapan sintesis mentol melibatkan : (1) siklisasi sitronelal menjadi campuran isomer pulegol durasi reaksi 2 jam ((\pm)-isopulegol, (\pm)-neo-isopulegol dan (\pm)-iso-isopulegol (90:8:2)), (2) hidrogenasi isomer pulegol menjadi mentol durasi reaksi 22 jam (hasil 92%).

Penggunaan katalis di industri sudah tidak asing lagi. Menurut Othmer (1983) mayoritas produk kimia (hampir 90%) dihasilkan dari reaksi katalitik. Katalis adalah senyawa yang dapat mempercepat laju reaksi kimia melalui penurunan energi aktivasi tanpa mengubah keseimbangan reaksi.

Berbagai penelitian telah membuktikan bahwa katalis logam transisi seperti nikel, platinum dan paladium yang diimbangkan pada padatan mampu mendorong interaksi selektif antar reaktan. Padatan pengemban juga menjadi faktor yang berpengaruh pada aktivitas dan

selektivitas katalis. Padatan Al_2O_3 yang digunakan sebagai pengemban logam nikel, platinum atau paladium umumnya memberikan hasil konversi yang baik pada hidrogenasi alkena.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis mentil asetat dari sitronelal. Sitronelal dikonversi menjadi pulegil asetat melalui siklisasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalisis ZnCl_2 (Cahyono, 2007). Pulegil asetat hasil siklisasi dihidrogenasi menjadi mentil asetat dengan katalis nikel yang diimbangkan pada Al_2O_3 .

METODOLOGI

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (semua bahan tersebut dari *E-Merck*), pulegil asetat 88,33% (hasil sintesis), metanol redestilasi, gas nitrogen teknis, gas hidrogen HP (*High Pure Grade*), vaselin silikon, kertas pH universal dan air.

Alat Penelitian

Gas Chromatography (GC, *Hewlett Packard 5890 Series II*), *Gas Chromatography-Mass spectrophotometer* (GC-MS, *Shimadzu QP 2010*), *Infrared Spectrophotometer* (*Shimadzu FTIR 8201 PC*), *¹H-NMR Spectrophotometer* (*JNM PMX 50 NMR*), *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS, *Shimadzu AA 65015*), *X-Ray Diffraction* (XRD, *Shimadzu XRD 6000*), *hot plate magnetic stirrer*

(*Cimarec 2 Termolyne*), evaporator vakum (*Buchii*), alat sentrifugasi (*Charles Goffin Micro-Centrifuge*), desikator, alat timbang elektrik (*Mettler AT 200*), *furnace*, reaktor hidrogenasi dan alat-alat gelas.

Jalannya Penelitian

Preparasi katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disiapkan dengan cara : (1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7,43 g dilarutkan dalam 100 mL metanol, kemudian 8,5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ditambahkan ke dalam larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dalam metanol dan diaduk pada temperatur kamar selama 3x24 jam, (2) metanol diuapkan, (3) kalsinasi pada ± 500 °C dengan dialiri gas nitrogen dan (4) reduksi katalis dengan gas hidrogen pada ± 500 °C.

Karakterisasi katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kandungan logam dalam katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kandungan logam nikel total dalam katalis ditentukan dengan metode *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) di Laboratorium Kimia Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung dan metode *X-Ray Diffraction* (XRD) di Laboratorium Kimia FMIPA UGM.

Keasaman Katalis

Pertama, ditimbang botol kosong dengan berat W_0 . Botol diisi sampel katalis dan ditimbang ulang dengan berat W_1 . Sampel dalam botol terbuka dimasukkan dalam desikator dan divakum. Uap piridin dialirkan ke dalam desikator vakum

selama 30 menit dan sistem dibiarkan selama 24 jam. Sampel dalam botol terbuka ditimbang ulang dengan berat W_2 . Keasaman didefinisikan sebagai jumlah mmol piridin yang teradsorpsi pada tiap gram sampel katalis. Keasaman dihitung menurut persamaan :

$$\text{Keasaman} = \frac{1000 (W_2 - W_1)}{(W_1 - W_0) \times \text{Mr Piridin}}$$

Hidrogenasi katalitik

Hidrogenasi dilakukan dalam kolom gelas hasil modifikasi Muchalal dilengkapi pipa kapiler untuk mengalirkan gas hidrogen dan pendingin. Pulegil asetat sebanyak 2,5 mL dan 0,25 g katalis Ni/ γ - Al_2O_3 dimasukkan ke dalam alat hidrogenasi dan dipanaskan (penangas minyak) sambil dialiri gas hidrogen. Hidrogenasi dilakukan selama 2 jam dimulai sejak temperatur penangas minyak mencapai 200 °C. Produk disentrifugasi untuk memisahkan produk dari katalis dan diidentifikasi dengan GC, spektrofotometer IR, spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$ dan GC-MS. Hidrogenasi dengan cara yang sama dilakukan lagi dengan variasi durasi reaksi, yaitu 4, 6, 8 dan 10 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis Ni/ γ - Al_2O_3

Kandungan logam dalam katalis

Penentuan kandungan logam nikel total dalam katalis Ni/ γ - Al_2O_3 dilakukan dengan metode AAS dan XRD. Data

kandungan logam nikel dalam padatan pendukung γ - Al_2O_3 disajikan pada Tabel 1.

Kadar nikel diasumsikan sebagai jumlah logam nikel yang teradsorpsi pada permukaan pengemban. Data AAS menunjukkan bahwa logam nikel telah teradsorpsi di permukaan γ - Al_2O_3 . Efisiensi logam terimpregnasi sebesar 84,93%. Logam nikel yang tidak terimpregnasi sekitar 15,07%. Hal tersebut diperkirakan akibat dari proses pengadukan pada saat preparasi yang kurang efektif dan sebagian logam berinteraksi lemah (fisisorpsi) dengan permukaan luar γ - Al_2O_3 .

Pada difraktogram X-Ray (Gambar 1) terdapat penurunan intensitas pada $2\theta = 60^\circ$ yang menunjukkan telah terjadi impregnasi logam di permukaan γ - Al_2O_3 . Munculnya puncak baru pada $2\theta = 44,7^\circ$; 52° dan 76° menunjukkan adanya logam nikel pada permukaan γ - Al_2O_3 dan Ni^{2+} telah tereduksi menjadi Ni (Li dkk., 2006).

Keasaman katalis

Keasaman katalis ditentukan dengan metode gravimetri, yaitu dengan menimbang berat basa yang teradsorpsi pada situs-situs asam permukaan katalis. Basa yang digunakan adalah piridin. Data keasaman katalis disajikan pada Tabel 2. Data menunjukkan terjadinya peningkatan keasaman setelah pendispersian logam nikel pada γ - Al_2O_3 .

Kalsinasi pada γ - Al_2O_3 dapat meningkatkan interaksi antara nikel

dengan pengemban dan dapat meningkatkan situs asam Lewis (Augustine, 1996) karena lepasnya gugus ^-OH sebagai H_2O . Pelepasan gugus ^-OH mengakibatkan Al^{3+} cenderung bersifat lebih positif dan bersifat asam Lewis. Proses kalsinasi mengakibatkan keasaman total $Ni/\gamma-Al_2O_3$ lebih besar daripada keasaman total $\gamma-Al_2O_3$. Penyebab lainnya diperkirakan akibat dari nikel yang mempunyai elektron tidak berpasangan pada orbital d nya. Akibatnya nikel sangat efektif sebagai akseptor pasangan elektron dari basa adsorbat piridin. Nikel adalah logam transisi yang berperan dalam menyumbangkan jumlah situs asam Lewis pada padatan katalis. Semakin banyak nikel yang terdispersi secara merata pada permukaan $\gamma-Al_2O_3$ maka situs asam Lewis pada $\gamma-Al_2O_3$ akan semakin banyak dan jumlah piridin yang teradsorpsi akan semakin meningkat.

Hidrogenasi Pulegil Asetat

Pada mekanisme hidrogenasi pulegil asetat (Gambar 2), logam nikel berfungsi sebagai situs aktif yang mengikat hidrogen setelah memutus ikatannya terlebih dahulu, akibat putusannya ikatan ini menjadikan ikatan Ni-H sangat reaktif. Sementara logam nikel yang lain mempengaruhi ikatan rangkap pada pulegil asetat. Adsorpsi ini melemahkan ikatan π pada gugus alkena. Tahapan selanjutnya atom hidrogen yang teraktivasi

bereaksi dengan gugus alkena dari pulegil asetat menghasilkan produk terhidrogenasi sebagian. Produk segera bereaksi dengan hidrogen teradsorpsi kedua dan menghasilkan produk akhir mentil asetat.

Produk hidrogenasi pada durasi reaksi 2, 4, 6 dan 8 jam (Gambar 3) muncul pada puncak nomor 8 (0,73%), 7 (1,66%), 4 (8,57%) dan 6 (5,20%) dan pada durasi reaksi 10 jam produk muncul pada puncak nomor 2 (33,85 %) dan 3 (61,08%).

Hubungan antara kuantitas relatif reaktan dan produk hidrogenasi pulegil asetat dikatalisis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ pada temperatur 200 °C dengan variasi durasi reaksi (Gambar 4) menunjukkan bahwa terjadi penurunan neo-isopulegil asetat dan peningkatan isopulegil asetat selama reaksi (hingga durasi reaksi 8 jam). Neo-isopulegil asetat bersifat kurang stabil dibanding isopulegil asetat, sehingga diperkirakan mengalami isomerisasi menjadi isopulegil asetat.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa pada durasi reaksi 2 jam terbentuk produk a. Pada durasi reaksi 10 jam seluruh reaktan telah terkonversi menjadi produk (produk a dan b). Berdasarkan kuantitas relatif produk a dan b yang dikaitkan dengan kuantitas relatif reaktan (isopulegil asetat dan neo-isopulegil asetat) diperkirakan reaksi berlangsung secara stereospesifik. Jika reaksi berlangsung secara stereospesifik maka

produk a adalah mentil asetat dan produk b adalah neo-mentil asetat.

Pada durasi reaksi 2 jam telah terbentuk mentil asetat sedangkan neo-mentil asetat terbentuk setelah durasi reaksi 8 jam. Berdasarkan perhitungan semi empiris AM1 (Tabel 3), neo-mentil asetat memiliki energi pembentukan yang lebih besar dibanding mentil asetat sehingga diperlukan waktu lebih lama untuk membentuk neo-mentil asetat.

Untuk memperkuat hasil identifikasi GC terhadap produk hidrogenasi, dilakukan identifikasi dengan spektrofotometer IR, $^1\text{H-NMR}$, dan GC-MS. Mentil asetat dan neo-mentil asetat adalah stereoisomer yang mempunyai rumus molekul sama tetapi berbeda dalam penataan ruang.

Pada spektrum IR (Gambar 5) muncul serapan pada daerah $2924,09\text{ cm}^{-1}$ (rentangan C-H sp^3), serapan dengan intensitas tajam pada daerah $1735,93\text{ cm}^{-1}$ (serapan gugus karbonil dari ester). Adanya gugus metilena dan metil diperkuat oleh serapan pada daerah $1458,16$ dan $1373,32\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada daerah $1242,16\text{ cm}^{-1}$ (serapan gugus C $sp^2\text{-O}$), dan serapan pada daerah $1026,13\text{ cm}^{-1}$ (serapan gugus C-O sp^3). Spektrum tersebut menunjukkan serapan gugus-gugus fungsional yang terdapat pada mentil asetat.

Identifikasi spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Gambar 6) menunjukkan adanya empat puncak yang diperkirakan merupakan pergeseran kimia setiap jenis proton pada

molekul mentil asetat. Proton pada sikloheksana yang mengikat O ($4,80\text{ ppm}$), proton gugus metil yang terikat pada C=O ester ($1,98\text{ ppm}$), proton gugus metilena ($1,76\text{ ppm}$) dan proton gugus metil ($0,98\text{ ppm}$). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ tidak menunjukkan puncak dengan resolusi yang baik sehingga terlihat saling tumpang tindih. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ mentil asetat (Gambar 6) dibandingkan dengan spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil simulasi *software Chemdraw*. Pergeseran kimia proton mentil asetat disajikan pada Gambar 7.

Identifikasi GC-MS memperkirakan bahwa produk yang terbentuk adalah mentil asetat dan neo-mentil asetat. Hal ini ditunjukkan oleh massa molekul $m/z=198$ (Gambar 8) yang merupakan massa molekul mentil asetat dan neo-mentil asetat. Perkiraan pola fragmentasi mentil asetat disajikan pada Gambar 9.

Herawati (2008) (*unpublished data*) telah melakukan hidrogenasi pulegil asetat dikatalisis Ni/zeolit. Hidrogenasi dilakukan pada temperatur $200\text{ }^\circ\text{C}$ dan durasi reaksi 2, 4, 6, 8 dan 10 jam menghasilkan neo-mentil asetat dengan kuantitas relatif 2,36% (2 jam), 4,57% (4 jam), 12,53% (6 jam), 22,26 (8 jam) dan 29,54% (10 jam).

Pada durasi reaksi 10 jam kuantitas relatif total produk hidrogenasi dikatalisis Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lebih besar dibanding hidrogenasi dikatalisis Ni/zeolit. Hal ini karena kandungan logam nikel dalam katalis Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lebih besar dibanding dalam katalis Ni/zeolit (Tabel 6). Semakin besar kandungan logam nikel maka

keasaman semakin besar akibatnya hidrogen yang teradsorpsi pada permukaan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ semakin besar dan aktivitas katalis untuk membentuk produk semakin besar.

KESIMPULAN

1. Hidrogenasi pulegil asetat dikatalisis Ni/ γ -Al₂O₃ berlangsung selektif pada ikatan rangkap C=C menghasilkan mentil asetat dan neo-mentil asetat.
2. Hidrogenasi pulegil asetat (isopulegil asetat dan neo-isopulegil asetat) dikatalisis Ni/ γ -Al₂O₃ berlangsung secara stereospesifik, menghasilkan mentil asetat dan neo-mentil asetat dengan stereospesifitas 61,08% terhadap mentil asetat dan 33,85% terhadap neo-mentil asetat pada temperatur 200 °C dan durasi reaksi 10 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R.A., 1982, *Physical Chemistry*, 9th Edition, John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Arvela, P.M., Kumar, N., Nieminen, V., Sjöholm, R., Salmi, T., dan Murzin, D.Y., 2004, *Cyclization of Citronellal over Zeolites and Mesoporous Materials for Production of Isopulegol*, *J. Catal.*, 225, 155-169.
- Arvela, P.M., Tiainen, L.P., Lindblad, M., Demirkan, K., Kumar, N., Sjöholm, R., Ollonqvist, T., Väyrynen, J., Salmi, T., dan Murzin, D.Y., 2003, *Liquid-Phase Hydrogenation of Citral for Production of Citronellol: Catalyst Selection*, *Applied Catalysis A: general*, 237, 271-288.
- Augustine, R.L., *Heterogeneous Catalyst for The Synthetic Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Cahyono, E., 2007, *Stereoselektifitas Siklisasi (R)-Sitronelal Menjadi Isopulegil Asetat dengan Katalis ZnCl₂*, Laporan Penelitian Dasar Dikti. LEMLIT-UNNES, Semarang.
- David, S.J., Willis, J., Kelly, G.J., McLellan, G.D., Webb, G., Mather, S., Moyes, R.B., Simpson, S., Wells, P.B., dan Whyman, R., 1999, *Supported Nickel Catalyst: Preparation and Characterisation of Alumina-, Molibdena-, and Silica- Supported Nickel, and The Identification of Reactive Oxygen on These catalyst by Exchange with Isotopically Labelled Carbon Dioxide*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2573-2580.
- Dudas, J., Hanika, J., Lepuru, J., dan Barkhuysen, M., 2005, *Thymol Hydrogenation in Bench Scale Trickle Bed Reaktor*, *Chem. Biochem.*, 19, 255-262.
- Grayson, D.H., *Monoterpenoids*, 1997, *Natural Product Reports*, 477-498.
- Hidayat, M.J.M., 2007, *Reaksi Siklisasi Intramolekular Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Dikatalisis Asam Lewis ZnCl₂*, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Herawati, S., *unpublished data*, Studi Hidrogenasi Pulegil Asetat Dikatalisis Ni/zeolit, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta.
- Iosif, F., Coman, S.V.P., Grange, P., Delsarte, S., Vos, D.D., dan Jacobs, P., 2004, *Ir-Beta Zeolit as a Heterogeneous Catalyst for The One-Pot Transformation of Citronellal to Menthol*, *Chem. Commun.*, 1292-1293.
- Johnson, B.F.G., *Transition Metal Cluster*, 1st Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York.

- Kemala, S., C. Indrawanto dan L. Mauludi, 1990. *Peluang Pasar dan Potensi Pengembangan Minyak Atsiri Indonesia*. Edsus. Littro Vol. I (1), 5-10.
- Kropp, P.J., Breton, G.W., Craig, S.L., Crawford, S.D., Durlan, W.F., Jones, J.E. dan Raleigh, J.S., 1995, *Surface-Mediated Reaction. 6. Effects of Silica Gel and Alumina on Acid-Catalyzed Reaction*, J. Org. Chem., 60, 4146-4152.
- Li, G., Hu, L. dan Hill, M., 2006, *Comparison of Reducibility and Stability of Alumina-Supported Ni Catalyst Prepared by Impregnation and Co-Precipitation*, Applied Catalysis A: general, 301, 16-24.
- Milone, C., Gangemi, C., Neri, G., Pistone A., dan Galvagno, S., 2000, Applied Catalysis A: general, 199, 239-244.
- Nie, Yuntong, Chuah, G.K, dan Jaenicke, Stephen, 2006, *Domino-Cyclisation and Hydrogenation of Citronellal to Menthol over Bifunctional Ni/Zr-Beta and Zr-beta/Ni-MCM-41 Catalyst*, Chem. Commun., 790-792.
- Othmer, K., 1983, *Encyclopedie of Chemical Technology*, Third Edition, Vol.4, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Pachenkov, G.M., dan Lebedev, V.P., 1976, *Chemical Kinetics and Catalyst*, 1st Edition, MIR Publisher, Moskow.
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UGM, Yogyakarta.
- Satterfield, C.N., 1980, *Heterogenous Catalyst in Practise*, Mc-Graw Hill Company, New York.
- Smith, G.V., dan Notheiz, F., 1999, *Heterogenous Catalyst in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego.
- Volpe, F., dan Goetz, H., 2001, *Hydrogenation of Butane and Butadiene Over Low Loaded Pb-Pd Supported γ -Al₂O₃*, J. Catal., 199, 338-345.
- Wang, S.G. dan Lu, D.Q., 1998, *Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Ni/Al₂O₃ Catalyst: Effect of Nickel Precursor*, Applied Catalyst A: general, 169, 271-280.
- Wijesekara, R.O.B., 1973, *The Chemical Composition and Analysis of Citronella Oil*, Journal of The National Science Council, Srilanka, I, 67-81.
- Windolz, 1976, *The Merck Index*, 9th Edition, Merck and Co Inc, Rahway, N.J., USA.