

## PENGARUH TEMPERATUR DAN WAKTU PADA REAKSI HIDRASI $\alpha$ -PINENA DARI MINYAK TERPENTIN DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM

N Wijayati <sup>✉</sup> Supartono, SBW Kusuma

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Semarang, Indonesia

### Info Artikel

*Sejarah Artikel:*

Diterima Agustus 2014  
Disetujui September 2014  
Dipublikasikan Oktober 2014

*Keywords:*

*natural zeolite catalyst, turpentine oil, hydration reaction  $\alpha$ -pinene*

### Abstrak

Minyak terpentin dapat dihasilkan dari penyulingan getah pohon pinus (*famili Pinaceae*). Kandungan utama minyak terpentin adalah senyawa  $\alpha$ -pinena dengan rumus kimia 2,6,6-trimetil, bisiklo [3.1.1]-2-heptena. Harga jual minyak terpentin sangat murah dan saat ini banyak dikenal sebagai pengencer dan pelarut cat. Salah satu usaha untuk meningkatkan nilai ekonomi minyak terpentin adalah dengan melakukan transformasi senyawa  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa derivatnya melalui reaksi hidrasi senyawa  $\alpha$ -pinena. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh temperatur dan waktu pada reaksi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit. Penelitian dilakukan dalam tiga tahap. Tahap pertama adalah isolasi  $\alpha$ -pinena dari minyak terpentin dan preparasi katalis zeolit. Tahap kedua adalah transformasi  $\alpha$ -pinena hasil isolasi minyak terpentin menjadi terpineol menggunakan katalis zeolit alam dengan variasi temperatur dan waktu reaksi. Tahap ketiga adalah penentuan hasil reaksi berdasarkan hasil kromatogram GC, IR dan GC-MS. Hasil reaksi transformasi tersebut dianalisis dengan membandingkan kromatogram hasil reaksi dengan kromatogram senyawa  $\alpha$ -pinena minyak terpentin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi transformasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit alam terbukti menghasilkan senyawa flavor  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas 59,12% temperatur 65°C dan waktu 120 menit. Zeolit terbukti dapat mengkatalisis reaksi transformasi  $\alpha$ -pinena menjadi  $\alpha$ -terpineol.

### Abstract

*Turpentine oil can be produced from the distillation of pine tree sap (family Pinaceae). The main content of turpentine oil is  $\alpha$ -pinene with the chemical formula of 2,6,6-trimethyl, bicyclo [3.1.1]-2-heptene. The selling price of turpentine is very cheap and is now widely known as paint thinners and solvents. One attempt to increase the economic value of turpentine oil is by transforming the  $\alpha$ -pinene into its derivatives by hydration reaction of  $\alpha$ -pinene. The purpose of this research was to study the effect of temperature and reaction time on  $\alpha$ -pinene with natural zeolite catalysts. The study was conducted in three phases. The first phase was isolation of  $\alpha$ -pinene from turpentine oil and preparation of zeolite catalysts. The second phase was the transformation of the isolated  $\alpha$ -pinene from turpentine oil into terpineol using natural zeolite catalyst with variation of temperature and reaction time. The third stage was the determination of the reaction result based on the GC chromatogram, IR and GC-MS. The result of the transformation reactions were analyzed by comparing the chromatogram of the reaction products with chromatograms of  $\alpha$ -pinene from turpentine oil. The results showed that the transformation of  $\alpha$ -pinene with natural zeolite catalysts has proven to produce flavor compounds of  $\alpha$ -terpineol with selectivity value of 59.12%, at temperature 65°C and with reaction time of 120 minutes. Zeolite has been proven to be able to catalyze the  $\alpha$ -pinene transformation into  $\alpha$ -terpineol.*

© 2014 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2, Kampus Unnes Sekaran,  
Gunungpati, Semarang, 50229  
E-mail: nanikanang@gmail.com

ISSN 0215-9945

## PENDAHULUAN

Minyak terpentin merupakan salah satu minyak atsiri yang banyak diproduksi di Indonesia sebagai hasil penyulingan getah pohon pinus (famili Pinaceae). Sekitar 80% dari terpentin di Indonesia selama ini diekspor ke negara-negara di Eropa, India, Korea Selatan, Jepang dan Amerika Serikat. Minyak terpentin digunakan untuk bahan baku industri kosmetik, minyak cat, campuran bahan pelarut, antiseptik, kamfer, dan farmasi. Usaha untuk meningkatkan nilai ekonomi minyak terpentin adalah dengan melakukan transformasi senyawa  $\alpha$ -pinena. Salah satu usaha yang dilakukan adalah dengan melakukan reaksi hidrasi senyawa  $\alpha$ -pinena (Chibiryaev *et al.* 2010; Avila *et al.* 2010; Lindmark 2003; Li *et al.* 2005).

Reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa derivatnya melibatkan perubahan struktur yang kompleks pada kondisi reaksi yang cukup mudah. Hidrasi  $\alpha$ -pinena menggunakan katalis asam dapat menghasilkan senyawa terpineol. Terpineol merupakan senyawa alkohol yang volatil dari golongan terpenoid dengan toksisitas rendah dan merupakan senyawa bahan dasar parfum (Bhatia 2008). Terpineol digunakan secara luas dalam industri parfum, kosmetik, industri sabun, pengobatan tradisional dan aromaterapi (Jadhav 2013; de Sousa *et al.* 2007; Golshani *et al.* 2004; Raina *et al.* 2004; Yuasa & Yuasa 2006).

Sintesis terpineol dari  $\alpha$ -pinena dengan adanya beberapa katalis telah dipelajari beberapa peneliti. Arias *et al.* (2000) menghidrasi minyak terpentin menggunakan katalis faujasit dealuminasi dalam reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena. Produk utamanya adalah alkohol monosiklik  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas paling tinggi 44% pada konversi 70%. Vital *et al.* (2001) menggunakan katalis zeolit dalam reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena, menghasilkan  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas antara 55% pada konversi 100% dalam waktu reaksi 150 jam. Robles-Dutenhefner *et al.* (2001) menggunakan asam fosfotungstat (HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) sebagai katalis dengan mencampurkan asam asetat dan air untuk hidrasi  $\alpha$ -pinena. Konversi 90% telah teramat dalam reaksi homogen ini, dengan selektivitas  $\alpha$ -terpineol 30%. Aguirre *et al.* (2005)

menggunakan asam kloroasetat (MCA) untuk transformasi  $\alpha$ -pinena dan memperoleh  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas 70% pada konversi 99% dalam waktu reaksi 4 jam. Mochida *et al.* (2007) menggunakan katalis zeolit FAU dengan Si/Al 30, memperoleh  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas 42% dan konversi 100%.

Penelitian tentang katalis saat ini sangat berkembang dan dititikberatkan pada pemilihan katalis dengan aktivitas, selektivitas serta stabilitas termal yang tinggi. Hal ini disebabkan tiga karakter utama tersebut sangat diperlukan selama proses katalitik berlangsung. Katalis yang baik adalah katalis yang memiliki kemampuan optimal dalam beberapa proses selama katalisis, antara lain sifat adsorpsi umpan dan produk, kecepatan transpor molekul dari dan ke sisi aktif oleh difusi dan sifat intrinsik dari beberapa reaksi. Preparasi katalis sangat diperlukan agar reaktan dapat mencapai sisi aktif secara maksimal (Li *et al.* 2008). Dalam penelitian ini, katalis yang dapat digunakan untuk reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena adalah zeolit alam.

Afinitas katalis terhadap reaktan dapat ditingkatkan dengan peningkatan temperatur (Zhang *et al.* 2002). Semakin tinggi temperatur diperkirakan reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan air dapat menghasilkan senyawa  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas yang lebih tinggi. Selama ini, reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis asam menghasilkan campuran produk senyawa alkohol dan hidrokarbon (Vital *et al.* 2001; Avila *et al.* 2010). Hal ini menarik untuk dikaji, oleh karena itu pada penelitian ini, mempelajari pengaruh waktu reaksi, dan temperatur pada reaksi hidrasi pinena dengan katalis zeolit alam untuk menghasilkan senyawa  $\alpha$ -terpineol dengan selektivitas yang lebih tinggi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain minyak terpentin, aquademin, HF, HCl, indikator asam basa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 %, zeolit alam, isopropil alkohol, diklorometana, isopropanol dan gas N<sub>2</sub>. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set alat distilasi fraksinasi dengan

pengurangan tekanan, alat-alat gelas, XRD, GC, IR, GC-MS

### Isolasi $\alpha$ -Pinena dari minyak terpentin

Sebanyak 500 mL minyak terpentin disaring menggunakan kertas saring. Minyak terpentin ini kemudian didistilasi secara fraksinasi pengurangan tekanan menggunakan kolom *vigreux* dengan panjang 40 cm untuk memperoleh  $\alpha$ -pinena dengan kualitas yang baik. Tahapan selanjutnya adalah redestilasi terhadap fraksi kedua dari destilasi pertama. Hasil redestilasi dianalisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS).

### Aktivasi zeolit alam

Aktivasi zeolit alam dilakukan dengan perlakuan asam. Perlakuan ini dimaksudkan untuk mengontrol keasaman maupun selektivitas zeolit. Bongkahan zeolit alam dihaluskan dengan *mortar grinder* untuk memperoleh butiran homogen yang lolos saringan 100 mesh. Hasil ayakan dikeringkan hingga bebas air dengan pemanasan dalam oven, kemudian direndam dalam Aquademin. Sampel yang telah kering direndam kembali dengan HCl 6 N selama 30 menit. Sampel dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 °C selama 3 jam.

### Reaksi hidrasi $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit alam

Alfa-pinena 1,84 mmol dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga yang dilengkapi pendingin balik dan termometer. Sebanyak 2,5 mL aquademin dan 3,4 mL isopropil alkohol ditambahkan ke dalam labu. Campuran dipanaskan dengan variasi temperatur reaksi (25°C, 45°C dan 65°C). Setelah temperatur yang diinginkan tercapai, ditambahkan

400 mg katalis. Reaksi dilanjutkan selama 60 menit. Setelah reaksi selesai, sampel dipusingkan dengan kecepatan rotasi 400 rpm selama 10 menit pada temperatur 30°C untuk memisahkan katalis asam padat. Hasil reaksi dinetralkan dengan NaHCO<sub>3</sub> 10% dan dianalisis dengan GC, IR, dan GC-MS. Sampel diambil pada interval waktu yang berbeda yaitu pada 10, 20, 30, 60, 90, dan 120 menit untuk mengetahui perubahan konsentrasi produk dan reaktan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

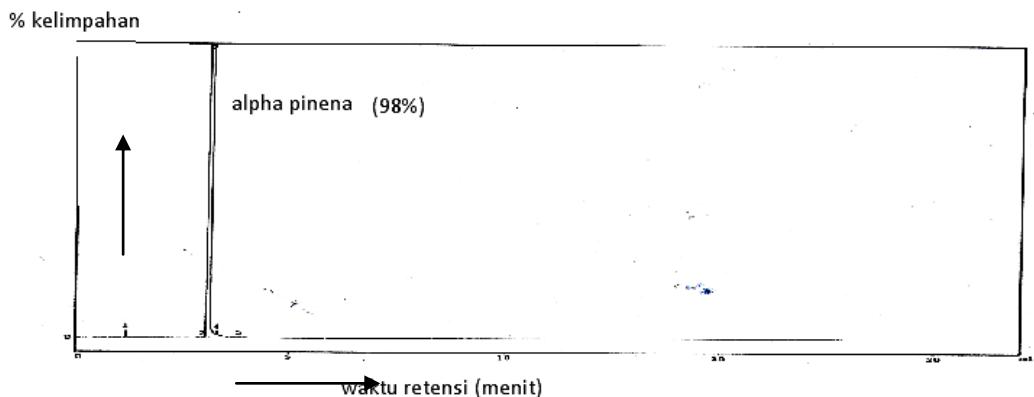
### Isolasi $\alpha$ -pinena dari minyak terpentin

Alpha-pinena merupakan komponen utama penyusun minyak terpentin yang biasanya diperoleh dengan cara distilasi. Isolasi  $\alpha$ -pinena dari minyak terpentin secara distilasi dengan pengurangan tekanan menggunakan kolom *vigreux*. Sifat fisik  $\alpha$ -pinena disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Sifat fisik  $\alpha$ -pinena hasil isolasi minyak terpentin

No	Sifat fisik	Keterangan
1	Wujud	Cair
2	Warna	Jernih
3	Bau	Karakteristik Terpentin

Hasil analisis dengan kromatografi gas menunjukkan bawa senyawa  $\alpha$ -pinena yang digunakan dalam penelitian memiliki persentase kadar 98%. Kromatogram senyawa  $\alpha$ -pinena disajikan pada Gambar 1.

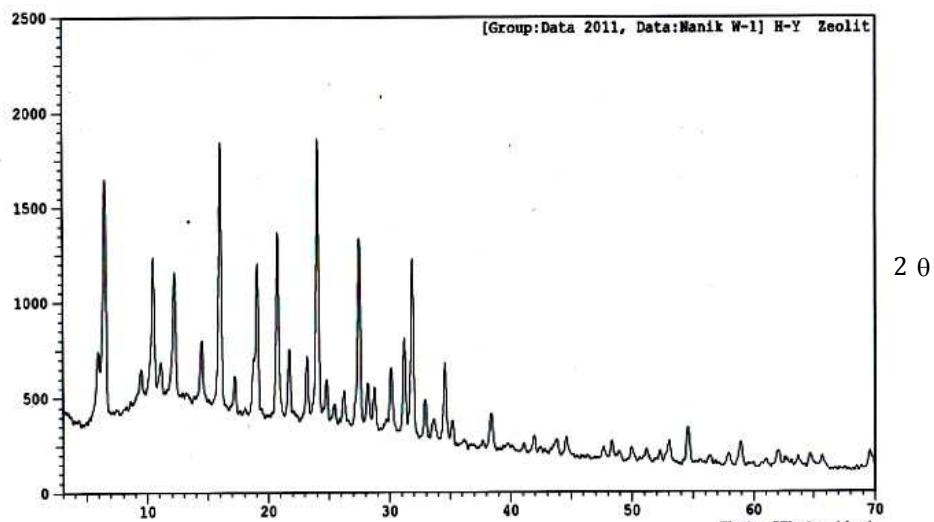


**Gambar 1.** Kromatogram  $\alpha$ -pinena

## Preparasi zeolit sebagai katalis

Zeolit yang digunakan diaktivasi dengan cara dikalsinasi pada suhu 600°C selama 5 jam (Mochida *et al.* 2006). Sifat fisik H-zeolit berwujud padatan warna putih. Analisis struktur H-zeolit dilakukan menggunakan spektrofotometer inframerah (Gambar

2). Spektrum IR katalis zeolit menunjukkan adanya gugus hidroksil (-OH) pada puncak  $3425,58\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan puncak  $810,10$  dan  $1049,28\text{ cm}^{-1}$  masing-masing menunjukkan adanya gugus Si-OH dan ikatan Si-O.



**Gambar 2.** Spektrum XRD Zeolit alam

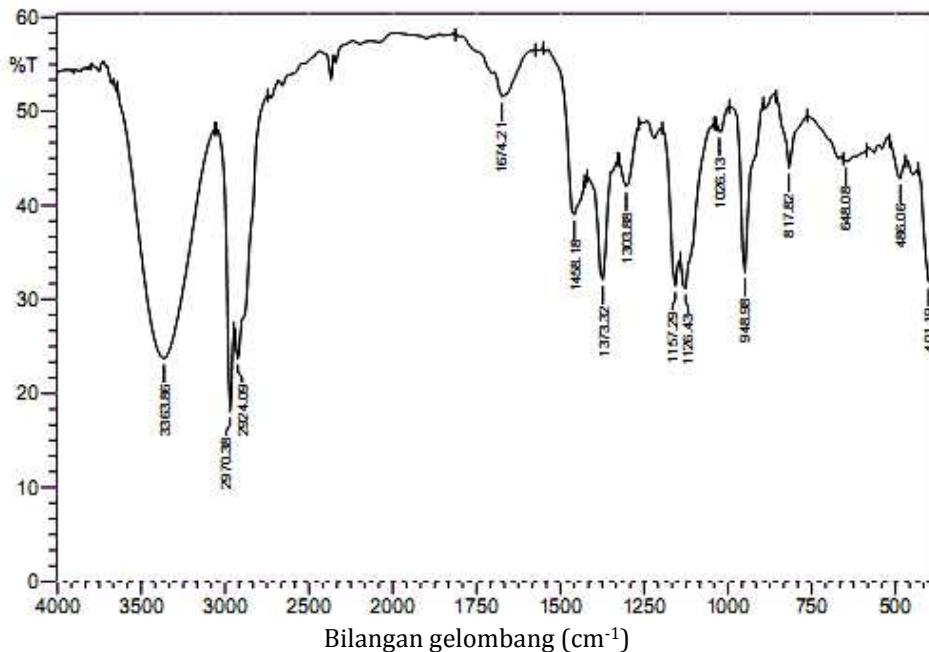
Hasil analisis XRD pada katalis zeolit yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan bahwa komponen utama penyusunnya adalah Faujasit. Pada sampel terdapat puncak pada  $2\theta$  antara lain 6,52; 16,02; dan 24,06 yang sesuai dengan puncak karakteristik faujasit standar pada  $2\theta$  antara lain 6,29; 15,88; dan 23,99. Spektrum XRD Zeolit disajikan pada Gambar 2.

Hasil reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan menggunakan katalis zeolit alam

Reaksi pembentukan terpineol adalah reaksi hidrasi terhadap suatu alkena. Hidrasi alkena dilakukan dengan mereaksikannya dengan suatu katalis asam (Avila *et al.* 2010). Sintesis terpineol dibuat dengan melakukan reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis asam. Pada penelitian ini katalis yang digunakan adalah zeolit alam dengan variasi suhu dan waktu reaksi.

Spektrum IR senyawa terpineol hasil reaksi ditunjukkan pada Gambar 3. Pita serapan pada puncak  $3363,86\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya serapan gugus OH. Pita serapan pada  $2970,38$  dan  $2924,09\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-H alkana, pita serapan pada  $1674,21\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya rentangan C=C dari alkena, pita serapan pada  $1458,18\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus CH<sub>2</sub>, dan pita serapan pada  $1373,32\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan

CH<sub>3</sub>. Pita serapan pada  $1157,29$  dan  $1126,43\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C-O. Data-data tersebut menunjukkan bahwa terpineol termasuk alkohol tersier yang ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang  $3363,86\text{ cm}^{-1}$  (gugus O-H) dan didukung dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang  $1157,29$  dan  $1126,43\text{ cm}^{-1}$  (ikatan C-O pada alkohol tersier).

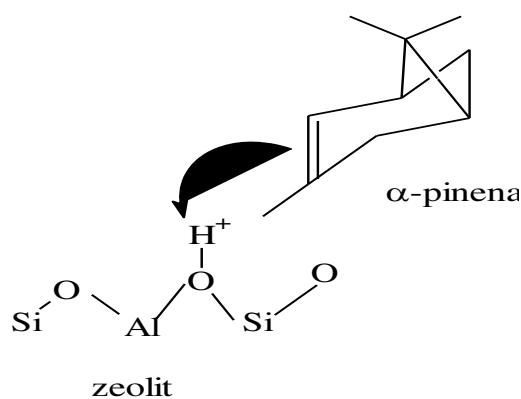


Gambar 3. Spektrum IR senyawa  $\alpha$ -terpineol hasil reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit alam

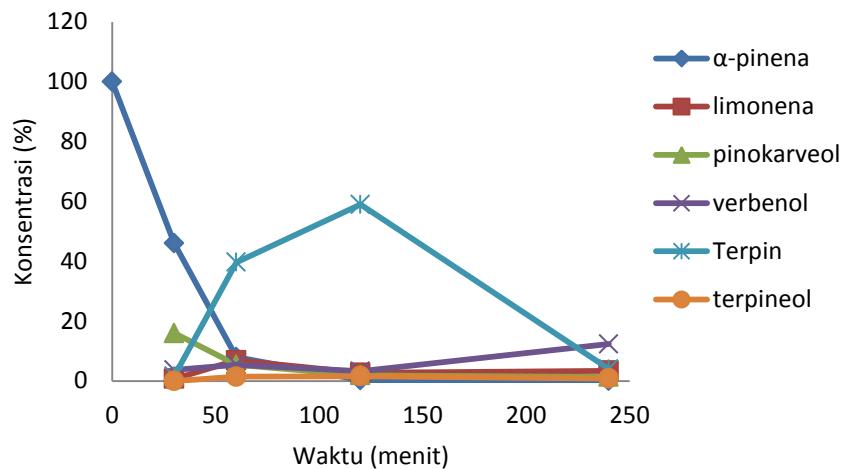
Katalisis heterogen merupakan katalis yang ramah lingkungan. Katalis padat sangat mudah dipisahkan dari campuran reaksi. Hal ini merupakan suatu keuntungan bila dibandingkan dengan katalisis homogen, karena adanya katalis homogen memungkinkan terjadinya penguraian produk reaksi sejak awal keberadaan katalis (Avila *et al.* 2010). Alfa pinena termasuk senyawa non polar yang tak larut dalam air. Hal ini menyebabkan fase organik terpisah dalam reaktor, sehingga reaksi terjadi pada permukaan katalis dalam fase cair. Penggunaan pelarut isopropanol dalam reaksi digunakan supaya reaksi homogen dan diharapkan reaksi berlangsung lebih cepat. Skema interaksi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit alam disajikan pada Gambar 4.

Pada sintesis terpineol, hasil uji secara fisik terpineol dengan katalis zeolit alam adalah berwujud cair dengan warna jernih dan bau khas terpineol.

Kromatogram hasil sintesis menggunakan katalis zeolit dengan waktu 120 menit menunjukkan kadar terpineol paling tinggi adalah 59% seperti disajikan pada Gambar 5.



Gambar 4. Skema interaksi  $\alpha$ -pinena dengan zeolit (Van der Waal *et al.* 1995)



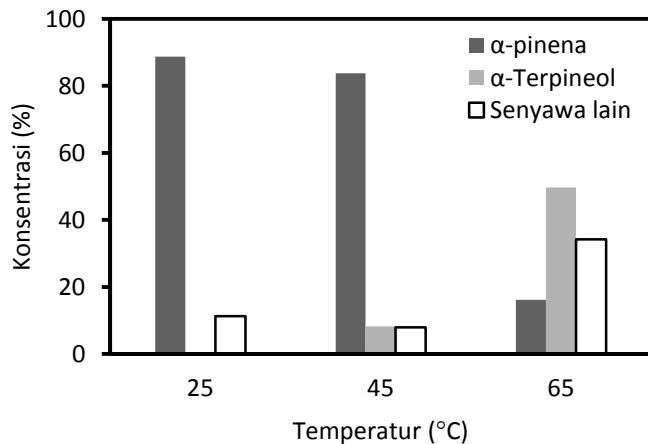
**Gambar 5.** Kadar senyawa hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan zeolit

Produk utama yang dihasilkan dari reaksi  $\alpha$ -pinena dengan zeolit adalah kamfena, limonena, terpinolena dan terpineol. Produk terpineol telah terbentuk pada waktu 10 menit. Senyawa terpineol mengalami kenaikan kadar pada waktu 120 menit, dan mengalami penurunan kadar pada menit ke-240. Hal ini dimungkinkan senyawa terpineol dapat mengalami dehidrasi parsial menghasilkan senyawa hidrokarbon seperti limonera,  $\alpha$ -terpinena ataupun terpinolena (Avila *et al.* 2010). Selektivitas terpineol yang dihasilkan mencapai 59% dengan konversi  $\alpha$ -pinena 83,8% pada waktu reaksi 60 menit. Hal ini menunjukkan bahwa  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit dapat melangsungkan reaksi hidrasi dan isomerisasi  $\alpha$ -pinena (Gambar 5).

Pada penelitian ini, produk terpineol yang dihasilkan mengalami penurunan dengan semakin bertambahnya waktu reaksi. Kemungkinan penyebabnya adalah terjadinya dehidrasi selama reaksi menghasilkan senyawa isomer  $\alpha$ -pinena (Aguirre *et al.* 2005). Mochida *et al.* (2007), menyatakan bahwa  $\alpha$ -pinena sangat mudah mengalami isomerisasi sedangkan terpineol itu sendiri juga sangat mudah terdehidrasi dan terisomerisasi.

Untuk mempelajari efek temperatur pada reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit alam, reaksi dilakukan pada temperatur 25, 45, dan 65 °C. Gambar 6 menunjukkan temperatur berpengaruh pada distribusi produk reaksi. Kenaikan temperatur sebanding dengan naiknya konsentrasi senyawa terpineol yang terbentuk. Senyawa terpineol tidak bisa terbentuk pada temperatur kamar (25 °C). Konsentrasi terpineol pada temperatur 65 °C lebih tinggi dibandingkan pada 45 °C. Selektivitas sebesar 59,12% dan konversi sebesar 83,90% diperoleh pada temperatur 65 °C.

Fakta menunjukkan bahwa reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit dapat menghasilkan produk  $\alpha$ -terpineol. Hal ini menunjukkan bahwa  $\alpha$ -pinena (sebagai senyawa trisubstitusi) merupakan senyawa yang sangat reaktif atau mempunyai kereaktifan yang tinggi. Reaksi transformasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit terjadi pada kondisi ringan dan dapat menghasilkan produk lebih dari 50%. Hal ini menunjukkan bahwa katalis zeolit merupakan katalisator yang reaktif dan ramah lingkungan.



**Gambar 6.** Hubungan antara temperatur dengan distribusi produk reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit.

## PENUTUP

Disimpulkan bahwa reaksi transformasi senyawa  $\alpha$ -pinena dengan katalis zeolit dapat menghasilkan senyawa terpineol dengan selektivitas 59,12 % pada temperatur 65°C selama 120 menit.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aguirre MR, Torre-Sáenz DL, Wilber AF, Robau-Sánchez A & Elguézabal A. 2005. Synthesis of terpineol from  $\alpha$ -pinene by homogeneous acid catalysis. *Catal Today* 107-108: 310-314.
- Arias D, Guillen Y, Carmen M, Lopez & Francisco JM. 2000. Turpentine oil hydration using dealuminated faujasite as catalysts. *React Kinet Catal L* 69: 305-309.
- Avila MC, Nora A, Cornelli E, Rodriguez-Castellon A & Jimenez-Lopez. 2010. Study of solid acid catalysis for the hydration of  $\alpha$ -pinene. *J Mol Catal A-Chem* 322: 106-112.
- Bhatia SP. 2008. Fragrance material review on terpineol. *Food Chem Toxicol* 46: 5275-5279.
- Chibiryakov AM, Yermakova A & Kozhevnikov IV. 2010. Chemical and phase equilibria calculation of  $\alpha$ -pinene hydration in  $\text{CO}_2$ -expanded liquid. *J Supercrit Fluid* 51: 295-305.
- de Sousa DP, Quitans L & de Almeida JRN. 2007. Evolution of the anticonservant Activity of  $\alpha$ -terpineol. *Pharm Biol* 45: 69-70.
- Golshani S, Karamkhani F, Monsef-Esfehani HR & Abdolahi M. 2004. Antinoceceptive effects of essential oil of *Dracocephalum kotschy* in the mouse writhing test. *J Pharm Pharm Sci* 7: 76-79.
- Jadhav VD, Bhanuwanshe SM, Patil SP, Chaudhari DV & Adke MB. 2013. Antibacterial activity of different plant and callus extracts a comparative study. *Int J Sci & Technol Res* 2, issue 10, ISSN 2277-8616.
- Li L, Yu S, Liu F, Yang J, & Zhaug S. 2005. Reaction of turpentine using Zr-MCM-41 family mesoporous molecular sieves. *Catal Lett* 100: 227-233.
- Li B D, Xu Z, Jiang X, Zhang W, Liu & DongX. 2008. Pervaporation performance of PDMS-Ni<sup>2+</sup>Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. *J Membrane Sci* 322: 293-301.
- Lindmark MH. 2003. Biotransformation of turpentine constituents: oxygenation and esterification. *Tesis*. Sweden University. Sweden.
- Mochida T, Ryuichiro O, Naoto H, Yuichi K & Toshio O. 2007. Hydration of  $\alpha$ -pinene over hydrophobic zeolites in 1,4-dioxane-water and in water. *Micropor Mesopor Mat* 101: 176-183.
- Raina VK, Kumar A, Srivastava SK, Syamsundar KV & Kahol AP. 2004. Essential oil composition of 'kewda' (*Pandanus odoratissimus*) from India. *Flavor Frag J* 19: 434-436.
- Robles-Dutenehfen PA, Kelly A, Da Silva M, Siddiqui HR, Kozhevnikov VI, Elena V & Gusevkaya. 2001. Hydration and acetoxylation of monoterpenes catalyzed by heteropoly acid, *J Mol Catal A-Chem* 175: 33-42.
- Van der Waal JC, Bekkum HV & Vital JM. 1996. The Hydration and isomerization of  $\alpha$ -pinene over zeolite beta. A new coupling reaction between  $\alpha$  -

- pinene and ketones. *J Mol Catal A-Chem* 105: 185-192.
- Vital J, Ramos AM, Silva IF, Valente H & Castanheiro JE. 2001. The effect of  $\alpha$ -terpineol on the hydration of  $\alpha$ -pinene over zeolites dispersed in polymeric membranes. *Catal Today* 67: 217-223.
- Yuasa, Y & Yuasa Y. 2006. A Practical Synthesis of *d*- $\alpha$ -terpineol via markovnikov addition of *d*-limonene using trifluoroacetic acid. *Org Process Res Dev* 10: 1231-1232.
- Zhang H, Mahajani SM, Sharma MM & Sridhar T. 2002. Hydration of cyclohexene with solid acid catalysts. *Chem Eng Sci* 57: 315-322.