

MEKANISME PELINDIAN Pt, Pd DAN Rh DARI LIMBAH KATALIS OTOMOTIF DALAM SISTEM LARUTAN NaClO-HCl-H₂O₂

Sri Harjanto¹, Yucai Cao² dan Atsushi Shibayama²

¹Departemen Metalurgi dan Material, FT - UI

Kampus Baru UI Depok 16424

²Organic Chemistry Division, Shanghai Research Institute of Chemical Industry
Shanghai, China

³Department of Material Process Engineering and Applied Chemistry for Environment,
Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Japan

ABSTRAK

MEKANISME PELINDIAN Pt, Pd DAN Rh DARI LIMBAH KATALIS OTOMOTIF DALAM SISTEM LARUTAN NaClO-HCl-H₂O₂. Kelompok Logam Platinum, KLP (*Platinum Group Metals, PGM*) merupakan logam mulia penting dalam aplikasi berbagai industri. Oleh karena itu proses daur ulang (*recycling*) dan perolehan kembali (*recovery*) logam ini dari sumber sekunder menjadi penting akibat keterbatasan cadangan logam mulia dari cadangan primer (bijih). Untuk memperoleh kembali KLP ini, proses hidrometalurgi berupa pelindian (*leaching*) dipandang sangat handal. Kajian ini dilakukan untuk mendaur ulang dan memperoleh kembali KLP, seperti platinum (Pt) paladium (Pd) dan rhodium (Rh) dari limbah produksi konverter katalis dengan proses pelindian menggunakan campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂. Cuplikan limbah konverter katalis, yang sebelumnya telah di giling dan direduksi dengan gas hidrogen, dilindi dengan campuran larutan NaClO-HCl- H₂O₂ pada 338 K selama 3 jam. Pengaruh beberapa parameter pelindian diamati pula selama proses. Dari pengujian dihasilkan kondisi optimum pelindian Pt, Pd dan Rh pada konsentrasi 3 %(vol) NaClO, 5 M HCl dan penambahan 1 %(vol) H₂O₂. Perolehan kembali Pt, Pd dan Rh setelah 3 jam pelindian secara berurutan adalah 88%, 99% dan 77%. Mekanisme reaksi pelindian akan dibahas dalam publikasi ini dengan mengamati kinetika reaksinya. Diamati dari hasil pengujian dan perhitungan bahwa mekanisme reaksi pelindian KPL dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂ adalah mekanisme yang dikontrol oleh difusi (*diffusion controlled mechanism*).

Kata kunci : KLP, daur ulang, natrium hipoklorida, pelindian, mekanisme kontrol difusi

ABSTRACT

LEACHING MECHANISM OF Pt, Pd AND Rh FROM SPENT AUTOMOTIVE CATALYST BY USING NaClO-HCl-H₂O₂ SOLUTION MIXTURE. Precious-Group Metals or Platinum-Group Metals (PGM) is important noble metals in various industrial applications. Therefore, recycling from waste and/or secondary resources becomes an urgent way for their recovery due to the limitation of their natural resource deposits. To recover PGM, hydrometallurgy process, particularly leaching process, draws extensive concerns. The present work was conducted to recycle and to recover PGM, *i.e.* platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) from automotive catalyst residue. The sample was ground and reduced by hydrogen. The leaching process was conducted in the solution mixture of NaClO-HCl-H₂O₂ at 338 K for 3 hours. The effect of leaching parameters was also examined. It was found that the optimum solution mixture for Pt, Pd and Rh leaching is 3 %(vol) NaClO, 5 M HCl and 1 %(vol) H₂O₂. The results showed that the Pt, Pd and Rh recovery after 3 h leaching was 88%, 99% and 77%, respectively. The leaching reaction mechanism was also observed from their reaction kinetics. It was found that the mechanism of the PGM leaching reaction in the NaClO-HCl-H₂O₂ solution mixture is diffusion-controlled.

Key words : PGM, recycling, sodium hypochlorite, leaching, diffusion-controlled mechanism

PENDAHULUAN

Keterbatasan sumber daya alam sebagai cadangan primer logam-logam mulia mendorong berkembangnya teknologi daur ulang cadangan sekunder, yaitu cadangan yang berasal bukan dari bijih

mineral. Salah satu potensi cadangan sekunder KLP (Kelompok Logam Platinum) adalah residu konverter katalis otomotif yang cacat produksi dan dikumpulkan sebagai limbah. Konverter katalis ini mengandung logam

aktif Pt, Pd dan Rh yang berfungsi sebagai katalisator reaksi reduksi NO_x, oksidasi CO dan oksidasi hidrokarbon gas buang otomotif, sehingga menjadi lebih ramah lingkungan. KLP yang terkandung dalam residu konverter katalis ini memiliki nilai ekonomi yang sangat penting jika bisa didaur ulang. Oleh karena itu, banyak penelitian yang dilakukan untuk memaksimalkan perolehan kembali KLP dari cadangan sekunder. Latar belakang penelitian tersebut tidak saja didasarkan pada penghematan biaya tapi juga berkaitan dengan penggunaan dan pemanfaatan sumber daya alam yang berkelanjutan.

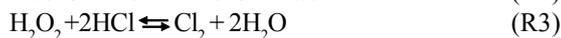
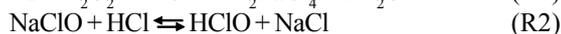
Terdapat beberapa proses metalurgi yang dapat diterapkan untuk daur ulang KLP dari limbah konverter katalis. Umumnya, proses hidrometalurgi dipilih dan merupakan proses yang paling banyak digunakan untuk keperluan ini. Dalam proses hidrometalurgi, air raja (aqua regia) dan asam mineral, seperti asam klorida (HCl), asam nitrat (HNO₃) dan asam sulfat (H₂SO₄) telah banyak digunakan untuk melarutkan KLP [1-5]. Upaya untuk memperoleh kembali logam Pt dan Rh dari limbah produksi katalis otomotif yang telah dikembangkan dengan menggunakan serangkaian prosedur yang melibatkan NaClO [5]. Prosedur perolehan kembali itu terdiri dari pelindian reduksi menggunakan larutan H₂SO₄ dan N₂H₆SO₄, pelindian oksidasi dengan NaClO, HCl dan AlCl₃, pelindian akhir dengan HCl, dan netralisasi dengan logam aluminium [5]. Rangkaian prosedur ini memberikan perolehan kembali Pt dan Rh, sebanyak masing-masing 94% dan 89%.

Pada proses daur ulang KLP dari limbah converter katalis, keberadaan Pt, Pd dan Rh beserta material pendukung katalis dalam bentuk keramik menjadikan proses pelindian lebih kompleks. Dalam kajian ini, KLP yang terdiri dari Pt, Pd dan Rh secara simultan diupayakan diperoleh kembali dengan melakukan pelindian satu tahap menggunakan larutan asam klorida (HCl) yang mengandung NaClO. Pelindian satu tahap ini akan menyederhanakan proses pelindian bertahap seperti yang dikembangkan sebelumnya [5]. Selain prosedur yang lebih sederhana, diharapkan penggunaan larutan HCl dengan penambahan NaClO dan H₂O₂ dapat meningkatkan efektivitas pelindian Pt, Pd dan Rh.

Dengan demikian kajian ini ditujukan untuk memahami mekanisme reaksi pelindian Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan lindi NaClO-HCl-H₂O₂, pada kondisi yang optimal proses daur ulang logam Pt, Pd dan Rh dari limbah produksi katalis otomotif.

TEORI

Logam KPL, seperti Pt, Pd dan Rh, memiliki kecenderungan yang besar untuk membentuk senyawa kompleks halogen dalam larutan halida pada tingkat keasaman tinggi. Beberapa reaksi yang melibatkan Pt, Pd dan Rh dalam sistem NaClO-HCl sebagai berikut :



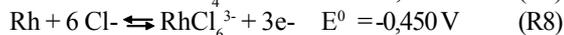
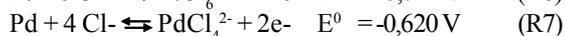
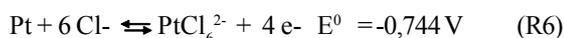
Selanjutnya reaksi yang menentukan *leaching* KLP adalah sebagai berikut.



reaksi katodiknya adalah sebagai berikut:



Reaksi anodik untuk logam-logam KLP, sebagai berikut.



Teori di atas belum memadai untuk memberikan dasar penjelasan mekanisme proses pelindian. Untuk melengkapi hal itu, analisis penentuan mekanisme diamati dengan menggunakan persamaan kinetik satu tahap. Pendekatan kinetika reaksi dilakukan dengan melakukan *model-fitting* dari persamaan-persamaan kinetika yang sesuai dengan kondisi pelindian KLP, sesuai dengan persamaan umum

$$F(X) = kt \quad \dots\dots\dots (1)$$

dimana

- F(X) adalah model reaksi,
- X merupakan perolehan kembali logam dari larutan lindi (w/w),
- t adalah waktu
- k adalah konstanta laju reaksi.

k merupakan fungsi dari suhu dan bergantung dari kondisi pengujian, konsentrasi asam, radius partikel, jumlah titik aktif pada padatan, dan kontak difusi.

Konstanta laju reaksi (*k*) juga merupakan fungsi dari suhu. Persamaan tersebut dikenal sebagai persamaan *Arrhenius* dan biasa digunakan untuk menentukan energi aktivasi reaksi.

$$k = A e^{-E_a/R} \quad \dots\dots\dots (2)$$

dimana

- E_a = energi aktivasi (kJ.mol⁻¹)
- R = konstanta gas ideal, 8,314 x 10⁻³ (kJ.mol⁻¹.K⁻¹)
- T = suhu reaksi (K) dan
- A = konstanta

Laju reaksi antara padatan dan fluida larutan dapat dijelaskan dengan model reaksi heterogen, dimana proses reaksi heterogen padatan-fluida meliputi tahapan : reaksi kimia permukaan antara reaktan di dalam fluida dan padatan, difusi reaktan dan produk dalam pori lapisan produk dan kombinasi dari kedua mekanisme di atas.

METODE PERCOBAAN

Bahan

Limbah produksi katalis yang masih mengandung KLP pasok dari Cataler, Co, Jepang. Limbah atau residu katalis ini merupakan produk yang belum digunakan dalam aplikasi sebagai konverter katalis. Cuplikan yang digunakan berupa serbuk dengan ukuran kurang dari 500 μm ($< 500 \mu\text{m}$). Perlakuan awal berupa reduksi dengan hidrogen telah dilakukan pada cuplikan ini. Cuplikan percobaan disimpan dalam desikator untuk mencegah kontaminasi. Komposisi logam-logam KLP dalam cuplikan terdiri dari Pt (0,379 %massa), Pd (0,582 %massa), Rh (0,239 %massa). Material pendukung yang terkandung dalam cuplikan sebesar lebih dari 90 %, diantaranya Al₂O₃, SiO₂ dan material *dopant* seperti CeO₂, ZrO₂, BaO dan oksida lainnya. Sedangkan *reagent* untuk pelindian terdiri dari larutan NaClO (8,5 % hingga 13,5 % klorin aktif, Nacalai Tesque), HCl (35 % hingga 37 % = 12 M, Nacalai Tesque) dan H₂O₂ (30 %, Nacalai tesque). Air bidistilasi (*bidistilled water*) digunakan baik untuk mencuci, membilas dan melarutkan cuplikan.

Cara Kerja

Percobaan terdiri dari dua tahap. Tahap pertama percobaan dilakukan untuk memperoleh kondisi optimum pelindian, sedangkan tahap kedua adalah percobaan untuk analisis mekanisme pelindian melalui evaluasi parameter kinetika reaksi.

Pada percobaan tahap pertama, larutan pelindian disiapkan pada gelas *beaker* 100 mL. Pengujian pelindian dilakukan pada 338 K selama 3 jam, sesuai dengan hasil optimal percobaan pendahuluan pelindian. Larutan lindi dan cuplikan diaduk menggunakan pengaduk magnet untuk menghasilkan pelarutan maksimal. Rasio *solid* dan *liquid* (*pulp density*) selama pelindian ditentukan sebesar 500 g/L. Pengujian diulang beberapa kali untuk mendapatkan reproduksi hasil yang memadai. Filter gelas berporositas halus (G4 *grade*) dengan ukuran 10 μm sampai dengan 16 μm digunakan dalam penyaringan hasil pelindian. Larutan-larutan dari tiap kondisi diencerkan untuk analisis komposisi menggunakan *ICP* (*Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, ICP-ES*; SII, Seiko Instruments) di Venture Business Laboratory, Akita University, Japan. Selanjutnya, kelarutan logam KLP dihitung dalam persentase dengan membandingkan logam KLP yang larut dengan komposisi logam KLP yang ada dalam cuplikan awal.

Pada percobaan tahap kedua, suhu pelindian dilakukan di bawah suhu pelindian percobaan tahap pertama untuk mendapatkan data reaksi yang bisa diamati. Dalam hal ini, pelindian dilakukan secara isothermal pada 277 K, 297 K, 307 K. Air es digunakan pada pelindian bersuhu rendah (277 K). Rasio padat dan cair (*pulp ratio*) ditentukan 100 g.L⁻¹ (20 g cuplikan

dalam 200 mL larutan). Pengaduk magnetik digunakan dan diset pada kecepatan putar tetap (600 *rpm*). Pada tiap interval waktu tertentu 1 mL cuplikan larutan di ambil menggunakan tabung suntik berfilter dengan ukuran pori 0,45 μm . Pengambilan cuplikan ini (1 mL) telah memperhitungkan pengurangan volume larutan sebesar 6% dan dianggap tidak berpengaruh terhadap data-data pengukuran kinetika reaksi. Penghitungan parameter kinetika reaksi, yaitu *k* (konstanta laju reaksi) dan *E_a* (energi aktivasi), seperti diperlihatkan pada persamaan (1) dan persamaan (2), dilakukan dengan menggunakan persamaan-persamaan yang telah dikompilasi oleh Dickonson *et al.* [6] Persamaan kinetika itu berjumlah 29 persamaan dan 12 persamaan diantaranya berbasis pada mekanisme yang dikontrol oleh difusi.

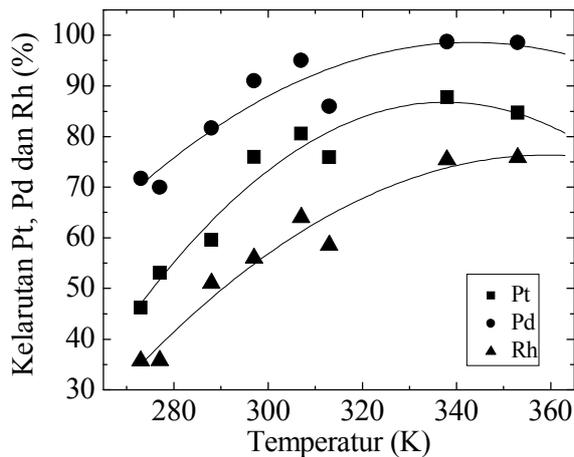
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pelindian

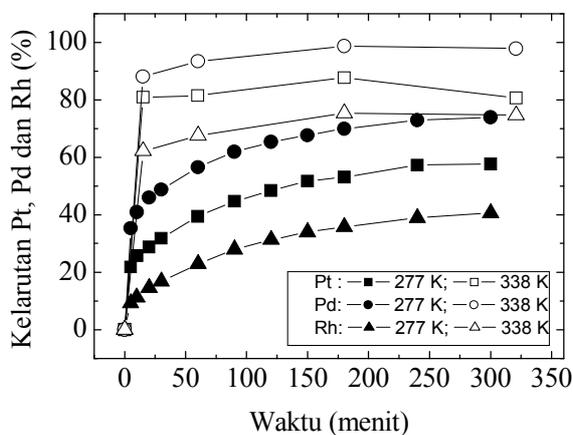
Hasil penyaringan dari proses pelindian menghasilkan larutan berwarna kuning kemerahan. Hal ini menandakan terbentuknya ion-ion kompleks dari logam-logam Pt, Pd dan Rh. Untuk memperoleh kondisi optimum pelindian, pencampuran larutan dilakukan secara bertahap. NaClO ditambahkan ke dalam larutan lindi untuk menggantikan sebagian fungsi HCl, sebagai pemasok ion Cl untuk menghasilkan ion-ion kompleks KLP. Pengaruh masing-masing larutan pencampur dan konsentrasi optimum campuran larutan lindi dalam sistem larutan NaClO telah dilaporkan, dengan konsentrasi masing-masing 3 % (vol) NaClO, 5 M HCl dan 1 % Vol H₂O₂ [7]. Peningkatan penambahan NaClO di atas 3 % Vol tidak akan meningkatkan pembentukan ion kompleks KLP. Sementara itu, penambahan H₂O₂ lebih dari 1 % Vol tidak signifikan lagi dalam meningkatkan pelarutan KLP.

Pengaruh suhu pelindian terhadap pelarutan Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan lindi NaClO 3 % Vol -5 M HCl-1 % Vol H₂O₂ diperlihatkan pada Gambar 1. Secara umum, pelarutan Pt, Pd dan Rh meningkat dengan peningkatan suhu pelindian. Akan tetapi, dengan makin tingginya suhu pelindian hingga mendekati suhu didih air, penanganan pelindian relatif lebih sulit dilakukan. Oleh karenanya, pada percobaan digunakan suhu setinggi 338 K dan suhu ini diamati sebagai suhu optimal dalam percobaan ini. Sesuai dengan Gambar 1 pelarutan logam Pt, Pd dan Rh pada 338 K masing-masing secara berurutan adalah 88%, 99% dan 77%.

Pengamatan yang lebih lanjut memperlihatkan bahwa suhu tidak hanya berpengaruh pada kuantitas pelarutan Pt, Pd dan Rh, seperti diperlihatkan pada Gambar 1. Gambar 2 memperlihatkan secara kualitatif, adanya perbedaan laju reaksi antara pelindian yang dilakukan pada suhu 277 K dan 338 K. Untuk melarutkan sebanyak 88% Pd diperlukan waktu 15 menit pada suhu 338 K, sedangkan untuk waktu yang sama hanya dicapai



Gambar 1. Pengaruh suhu terhadap kelarutan Pt, Pd dan Rh pada pelindian selama 3 jam dalam campuran larutan NaClO-HCl- H₂O₂



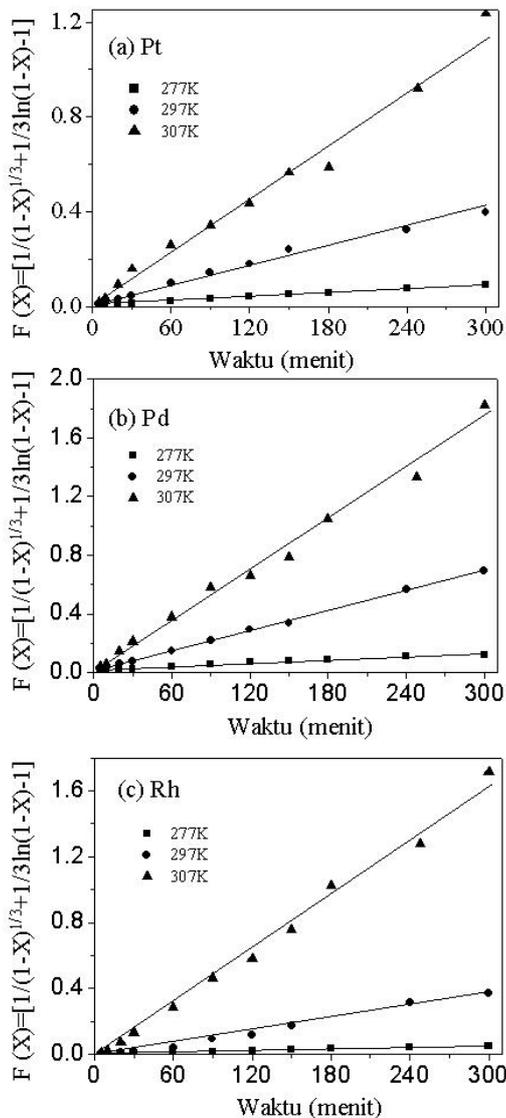
Gambar 2. Pengaruh waktu pelindian terhadap kelarutan Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan NaClO-HCl- H₂O₂

pelarutan Pd sebanyak 44 % pada suhu 277 K. Hal ini menunjukkan bahwa suhu secara signifikan memperangaruhi laju pelarutan KLP. Pada gambar tersebut bisa pula diamati bahwa makin lama proses pelindian dilakukan, tidak akan meningkatkan kelarutan Pt, Pd dan Rh secara signifikan. Kondisi optimum pelindian diperoleh dengan proses pelindian selama 3 jam.

Kinetika Reaksi

Pengamatan lebih detil terhadap laju reaksi pelindian dengan campuran larutan NaClO-HCl- H₂O₂ dilakukan melalui prosedur percobaan kedua. Dari data pelarutan masing-masing KLP, dilakukan pencocokan model (*model fitting*) dari berbagai model mekanisme reaksi, seperti mekanisme yang dikontrol oleh reaksi dan mekanisme yang dikontrol oleh difusi larutan lindi ke logam Pt, Pd dan Rh dalam material pendukung katalis. Perhitungan rinci dari pencocokan model baik mekanisme yang dikontrol oleh reaksi pelarutan atau pelindian maupun oleh difusi larutan lindi ke logam Pt,

Pd dan Rh, telah pula dilaporkan dalam publikasi lain [8]. Hasil kelarutan masing-masing logam mulia Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan lindi NaCl-HCl- H₂O₂ dihitung menurut persamaan umum (1), hingga diperoleh persamaan yang memenuhi syarat linier dan berpotongan di titik nol. Dari perhitungan berbagai model persamaan [8], hasil pencocokan model yang paling sesuai berdasarkan linieritas data dan persentuhan dengan titik nol, diperlihatkan pada Gambar 3 dengan persamaan mekanisme difusi, $F(X) = [1/(1-X)^{1/3} - 1 + 1/3 \ln(1-X)]$. Korelasi regresi linier dari data-data pada Gambar 3 sangat baik yaitu lebih dari 0,980. Dengan demikian Gambar 3 memberikan arti bahwa mekanisme yang bekerja pada pelindian dengan campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂ merupakan mekanisme reaksi yang dikontrol oleh difusi larutan lindi ke dalam logam-logam KLP.

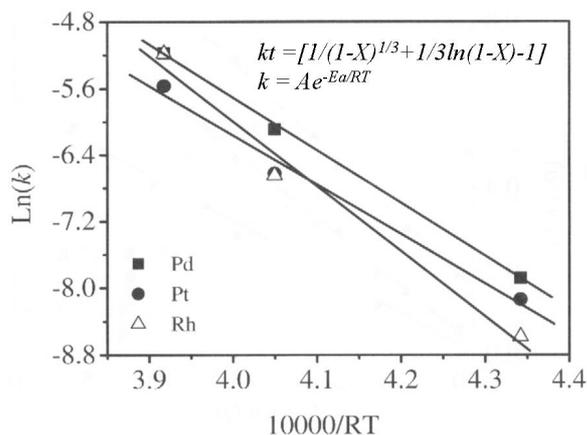


Gambar 3. Pengaruh suhu pada hasil plot data pelindian dalam campuran larutan NaClO-HCl- H₂O₂ sesuai persamaan $F(X) = [1/(1-X)^{1/3} - 1 + 1/3 \ln(1-X)]$ terhadap waktu lindi, (a) Pt. (b) Pd dan (c) Rh

Pengamatan terhadap nilai *k* (konstanta laju reaksi) memberikan penjelasan terhadap kelarutan masing-masing logam dalam sistem campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂. Pada Gambar 1 dan Gambar 2 diamati kecenderungan kelarutan KLP mengikuti urutan dari terbesar yaitu Pd, Pt dan Rh. Kecenderungan tersebut konsisten dengan hasil pengujian dan analisis data dari Gambar 3.

Pada suhu 277 K, nilai *k* untuk masing-masing logam Pd, Pt dan Rh secara berurutan adalah 3,78 × 10⁻⁴ s⁻¹; 2,92 × 10⁻⁴ s⁻¹ dan 1,88 × 10⁻⁴ s⁻¹. Kecenderungan yang sama untuk kelarutan logam Pt, Pd dan Rh juga terjadi pada suhu pelindian 297 K. Untuk suhu pelindian 307 terjadi pergeseran nilai *k*, khususnya untuk logam Rh. Namun demikian jika diamati hasil kelarutan masing-masing logam dengan pelindian pada suhu yang lebih tinggi 338 K (lihat Gambar 1 dan Gambar 2), maka hasil perhitungan nilai *k* dari hasil pengujian pada suhu yang relatif rendah tetap konsisten dengan hasil tersebut.

Selanjutnya dari perhitungan parameter kinetika (nilai *k*), diperoleh hasil energi aktivasi dari masing-masing logam pada pelindian dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂ seperti diperlihatkan pada Gambar 4. Melalui perhitungan dari persamaan (2), diperoleh nilai energi aktivasi (*E_a*) dari masing-masing logam Pt, Pd dan Rh adalah 59,1 kJ/mol, 63,5 kJ/mol dan 77,9 kJ/mol. Jika dibandingkan dengan energi potensial masing-masing logam, nampak bahwa ada korelasi yang signifikan dengan energi aktivasi sesuai dengan urutan ke nilai besar dari Pt, Pd dan Rh.

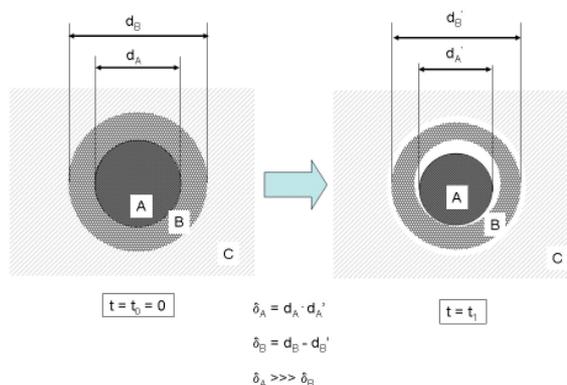


Gambar 4. Ilustrasi skematis pelindian Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂. [A] logam KLP (Pt, Pd atau Rh), [B] keramik pendukung katalis, [C] larutan lindi NaClO-HCl-H₂O₂.

Mekanisme Reaksi

Gambar 5 memperlihatkan secara skematis proses pelindian yang terjadi pada sebuah partikel katalis yang terdiri dari keramik pendukung dan logam aktif berupa Pt, Pd dan/atau Rh. Meskipun keramik pendukung merupakan material yang relatif stabil terhadap larutan

lindi, hasil pemeriksaan ICP-ES menunjukkan bahwa tidak lebih dari 5% material pendukung yang berupa oksida tersebut larut. Namun demikian kelarutan keramik pendukung ini sangat jauh lebih kecil dibanding kelarutan logam aktifnya.



Gambar 5. Plot persamaan Arrhenius (persamaan) untuk pelindian Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂.

Ilustrasi itu secara sederhana menunjukkan bahwa transfer antarmuka dan difusi larutan ke logam aktif melalui lapisan bahan pendukung yang terlarut sangat mempengaruhi laju reaksi secara keseluruhan dibanding kecepatan reaksi larutan lindi dengan logam aktifnya. Dengan demikian, mekanisme yang bekerja pada pelindian Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂ dikontrol oleh difusi. Dalam hal ini, material pendukung katalis yang berupa keramik dapat berfungsi pula sebagai lapisan produk.

KESIMPULAN

Dari hasil pengujian dan pengamatan atas mekanisme pelindian Pt, Pd dan Rh dari limbah katalis otomotif dalam campuran larutan 3 %Vol NaClO 5M HCl 1 %Vol H₂O₂ diperoleh hasil yang dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Pelindian Pt, Pd dan Rh dalam campuran larutan NaClO-HCl-H₂O₂ sangat dipengaruhi oleh suhu pelindian.
2. Hasil analisis kinetika dan pengamatan eksperimen menunjukkan bahwa mekanisme reaksi yang terjadi pada pelindian Pt, Pd dan Rh adalah mekanisme yang dikontrol oleh difusi.
3. Energi aktivasi KLP secara berurutan ke nilai besar adalah Pt, Pd dan Rh dengan nilai masing-masing 59,1 kJ/mol, 63,5 kJ/mol dan 77,9 kJ/mol.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan penghargaan dan terimakasih kepada Mr. Isao Naitoh, Toshiyuki Nanami, Koichi Kasahara dari Cataler, Co. Japan atas pasokan bahan uji; Mr. Yoshiharu Okumura dari KowledgeNet,

Co. Japan; Dr. Kejun Liu dari Dowa Environmental Management, Co. China; dan Profesor Toyohisa Fujita dari Department of Geosystem Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Japan atas dukungan, saran dan masukan di seluruh tahap riset yang dilakukan. Salah seorang penulis (SH) menyampaikan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Akita University Japan atas kesempatannya mengikuti program posdoktoral di Venture Business Laboratory-Akita University, Japan.

DAFTARACUAN

- [1]. H. MURAKI and G. ZHANG, *Catalysis Today*, **63** (2000) 337-345
- [2]. H. S. GANDHI, G. W. GRAHAM and R.W. McCABE, *J. of Catalys*, **216** (2003) 433-442
- [3]. S. MATSUMOTO, *Catalysis Today*, **90** (2004) 183-190
- [4]. K. LIU, W. T. YEN, A. SHIBAYAMA and T. FUJITA, *Hydrometallurgy 2003 - Proceeding of the 5th International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*, **2** (TMS, 2003) 1617-1628
- [5]. M. H. H. MAHMOUD, *J. of Materials*, **3** (2003) 37-40
- [6]. C. F. DICKINSON and G. R. HEAL, *Thermocimica Acta*, **340/341** (1999) 89-103
- [7]. S. HARJANTO, Y. CAO, A. SHIBAYAMA, I. NAITOH, T. NANAMI, K. KASAHARA, Y. OKUMURA, K. LIU, AND T. FUJITA, *Mater. Trans.*, **47**(1) (2006) 129-135
- [8]. Y. CAO, S. HARJANTO, A. SHIBAYAMA, I. NAITOH, T. NANAMI, K. KASAHARA, Y. OKUMURA, AND T. FUJITA, *Mater. Trans.*, **47**(8) (2006) 2015-2024