

MORFOLOGI DAN AKTIFITAS KATALIS LOGAM CU DENGAN PENYANGGA MONO- DAN BIMETALIK OKSIDA UNTUK KONVERSI GLISEROL MENJADI PROPANDIOL

Rakhman Sarwono, Silvester Tursiloadi dan Kiky C. Sembiring

*Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Komp. PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang Selatan (15314)
rach014@lipi.go.id*

Diterima: 24 Juli 2014

Diperbaiki: 21 Oktober 2014

Disetujui: 18 Desember 2014

ABSTRAK

MORFOLOGI DAN AKTIFITAS KATALIS LOGAM Cu DENGAN PENYANGGA MONO- DAN BIMETALIK OKSIDA UNTUK KONVERSI GLISEROL MENJADI PROPANDIOL. Gliserol merupakan hasil samping dari industri biodiesel. Diperkirakan produksi biodiesel akan terus bertambah, dengan sendirinya produksi gliserol juga akan bertambah, dan akan terjadi kelebihan produk gliserol dan harga gliserol akan cenderung menurun. Untuk meningkatkan nilai tambah gliserol, gliserol dikonversi menjadi monomer seperti propandiol (PDO) sebagai bahan baku polimer yang akan memberi nilai tambah tinggi. PDO bisa dipolimerisasikan menjadi *poly methylene terephthalate*, *poly urethane* dan *elastic polymers*. Katalis logam Cu dengan penyangga mono-metalik oksida seperti ZnO dan Al₂O₃ memberi konversi gliserol yang rendah, sedangkan penyangga bi-metalik oksida ZnO/Al₂O₃ memberi konversi jauh lebih besar menjadi 49,14%. Logam Cu lebih aktif dibandingkan dengan oksidanya CuO pada penyangga Al₂O₃ karena partikelnya terpisah, sedangkan pada penyangga ZnO, CuO lebih aktif dibandingkan dengan logam Cu. Ukuran partikel katalis yang lebih kecil akan memberi keaktifan yang lebih tinggi. Kristal CuO dan Al₂O₃ tidak terjadi aglomerasi, jadi kristal terpisah, sedangkan CuO/TiO₂ dan CuO/ZnO terjadi aglomerasi dan membentuk partikel yang lebih besar. Pada katalis dengan penyangga bi-metalik Cu-ZnO/Al₂O₃ terjadi juga aglomerasi, terjadi *alloy* antara logam Cu-Zn dan bukan campuran antara Cu dan ZnO yang bisa meningkatkan aktifitas katalis.

Kata kunci: Gliserol, Konversi, Propandiol, Partikel, Katalis

ABSTRACT

MORPHOLOGY AND ACTIVITIES OF METAL Cu CATALYSTS WITH MONO- AND BIMETALLIC OXIDE SUPPORTS FOR GLYCEROL CONVERSION INTO PROPANEDIOL. Glycerol is the side product of biodiesel production. Upcoming biodiesel production is increase rapidly, and also glycerol, it may surplus the glycerol stock, and reduce the glycerol prices. In order to increase the added value of glycerol, glycerol is converted into propanediol (PDO). PDO is a monomer for polymer synthesis with high value, such as poly methylene terephthalate, poly urethane and elastic polymers. Metal of Cu catalysts with mono metallic oxide support such as ZnO and Al₂O₃ gave lower glycerol conversion. On the other hand with bi-metallic oxide such as ZnO/Al₂O₃ supports gave higher glycerol conversion of 49,14%. Metal of Cu was more active than the oxide of CuO. Smaller catalyst particle was more reactive than higher particle. There was no agglomeration occurred between CuO and Al₂O₃ crystal, which are well separated, while CuO/ TiO₂ and CuO/ ZnO agglomeration were occur and create larger particles. Catalyst with bi-metalic support such as Cu-ZnO/Al₂O₃ agglomeration also occur. The alloy in the form of Cu-Zn was occur but is not in the form of mixture between Cu and ZnO, those increase the activities of catalysts.

Key words: Glycerol, Conversion, Propanediol, Particle, Catalysts

PENDAHULUAN

Diperkirakan produksi gliserol secara global tahun 2025 sebesar 6 juta ton [1]. Penggunaan gliserol biasanya pada industri sabun dan deterjen. Untuk lebih meningkatkan nilai tambah gliserol maka gliserol dikonversi menjadi monomer 1,2 atau 1,3 propanediol yang akan melibatkan proses yang menggunakan katalis [2]. Monomer turunan gliserol merupakan bahan baku polimer yang sangat baik. Berbagai polimer yang berasal dari 1,3 PDO Diantaranya adalah *poly trimethylene terephthalates* (PTT) dan *elastic poliesters, de-icing agents, antifreeze* [3]. Polimer tersebut mempunyai keunggulan dalam sifat-sifat dan karakteristiknya. Sekarang ini propandiol disintesis dari propilen melalui proses oksidasi secara selektif menjadi propilen oksida selanjutnya dihidrolisa menjadi propandiol [4].

Terdapat beberapa mekanisme yang kemungkinan terjadinya reaksi hidrogenasi gliserol. Bila hidrolisis terjadi pada ikatan C-O akan dihasilkan PDO, namun bila dehidrasi terjadi pada ikatan C-C akan dihasilkan metan, formaldehid, dan methanol [5]. Salah satu reaksi bertujuan untuk menghasilkan propandiol.

Katalis yang digunakan dalam reaksi pembentukan propandiol dari gliserol biasanya logam aktif Ni, Cu, Pd, Rh, Ru, Au dan Pt, [6] yang reaktif untuk menyerang ikatan C-O dari pada ikatan C-C. Tembaga diketahui mempunyai aktifitas yang lemah terhadap ikatan C-C, namun mempunyai aktifitas tinggi terhadap ikatan C-O dalam reaksi hydrodehydrogenolisis. Oleh karena itu pemilihan katalis diarahkan pada keaktifan dalam menyerang ikatan C-O dari pada ikatan C-C [7]. Sedangkan bahan pendukung adalah ZnO, C, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, dalam pembentukannya digunakan pelarut H₂O, *suffonate*, dan *dioxane*.

Penelitian tentang sintesis katalis untuk konversi gliserol menjadi propandiol dengan konversi dan selektifitas yang tinggi masih merupakan area penelitian yang menantang yang diharapkan bisa segera terwujudkan.

Dalam makalah ini dilaporkan katalis baru dalam bentuk *alloy bimetallic* berbasis logam Cu dengan beberapa oksida logam sebagai bahan penyangganya, dengan metode impregnasi dan ko-presipitasi, untuk melihat morfologi, kristalinitas dan aktifitas katalis yang telah dibuat.

METODE PERCOBAAN

Bahan

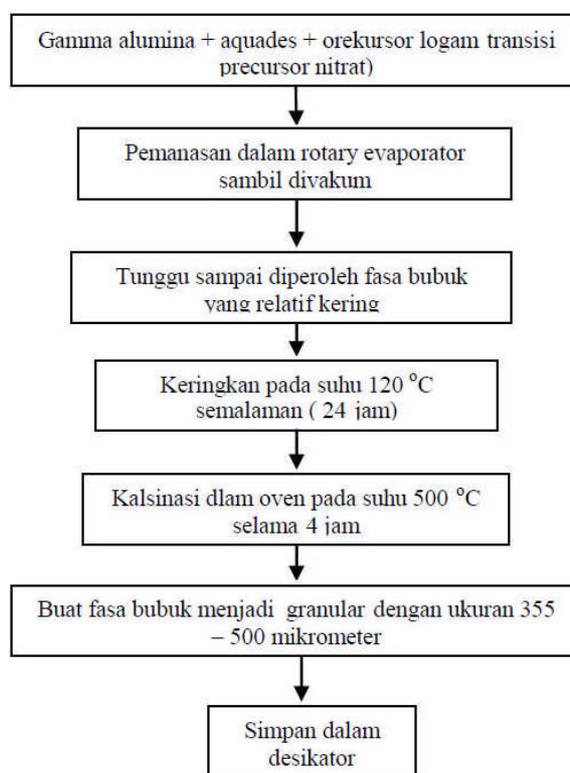
Bahan yang dipakai untuk pembuatan katalis seperti Cu nitrat, γ -alumina, Zn-nitrate, serbuk ZnO, TiO₂, glycerol 87% merupakan bahan komersial dengan *grade* untuk penelitian.

Cara Kerja

Pembuatan katalis

Impregnasi

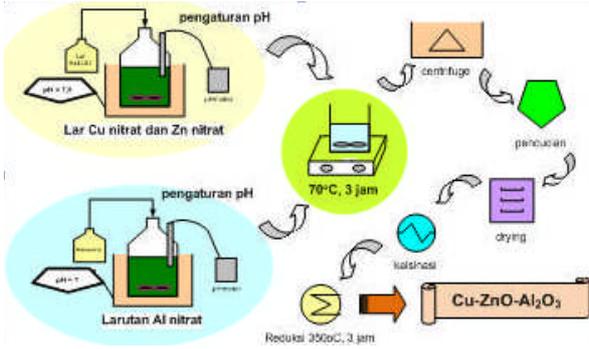
Katalis di sintesis menggunakan cara impregnasi. Cu-nitrat dilarutkan dalam air. Kemudian larutan dituangkan dalam support seperti γ -alumina atau ZnO yang berupa partikel/serbuk. Campuran diaduk sambil dipanaskan, sampai airnya habis. Katalis yang diperoleh dikeringkan pada suhu 120°C, selama 24 jam, kemudian dikalsinasi 500 °C, selama 4 jam, katalis yang diperoleh dalam bentuk logam oksida seperti CuO/ZnO, CuO/Al₂O₃, CuO/TiO₂, CuO-ZnO/Al₂O₃. Selanjutnya katalis direduksi menjadi bentuk logam aktif seperti Cu/ZnO, Cu/Al₂O₃, Cu/TiO₂, Cu-ZnO/Al₂O₃. Skema pembuatan katalis fasa granular seperti terlihat pada gambar diagram 1.



Gambar 1. Diagram alir preparasi katalis fasa granular metode impregnasi.

Ko-presipitasi

Metode preparasi katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ dengan kopresipitasi. Katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ dipreparasi dengan metode ko-presipitasi, dengan mencampurkan dua larutan, seperti diperlihatkan pada Gambar 2. Larutan pertama dibuat dengan menambahkan 10% NH₄OH (dibuat dari 28% amonia) ditambahkan dengan 0,5 M Al₂(NO₃)₃ sampai larutan mencapai pH 7. Larutan ke 2 dibuat dengan menambahkan larutan 0,5 M Na₂CO₃ ke dalam larutan 0,5 M Cu(NO₃)₂ dan 0,5 M Zn(NO₃)₂ sampai pH larutan mencapai 7,5.



Gambar 2. Sintesa katalis dengan metode presipitasi

Kemudian kedua larutan dicampur dan diaduk dengan pengadukan cepat (200 rpm) hingga merata selama 3 jam pada temperatur 70 °C, kemudian dibiarkan selama 2 jam. Setelah terjadi presipitasi, suspensi disaring dan dicuci sampai filtrat menjadi netral. Presipitan kemudian dikeringkan pada temperatur ruang selama 12 jam, selanjutnya di panaskan pada oven pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Kemudian katalis dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 5 jam, setelah itu di dihidrogenasi pada suhu 350 °C selama 3 jam. Skema pembuatan katalis seperti terlihat pada Gambar 2.

Uji Aktifitas

Uji aktifitas dilakukan pada bejana tekan yang bisa ditutup dengan rapat yang dihubungkan dengan gas hidrogen bertekanan. Kontrol suhu untuk mengatur suhu operasi yang diperlukan, seperti terlihat pada Gambar 3. Kondisi operasi yang dipakai adalah, katalis 2%, Gliserol 100 gram, kadar 87%, tekanan hidrogen 15 atm, suhu 200 °C, dan waktu reaksi 8 jam. Skema alat uji aktifitas seperti pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaktor untuk konversi gliserol mejadi propandiol.

Analisis Hasil Konversi

Setelah reaksi pembentukan propandiol selesai, crude propandiol disaring untuk memisahkan katalis dan

cairannya. Selanjutnya cairan dianalisis dengan HPLC atau GC-MS untuk menentukan kadar propandiol yang terbentuk.

Morfologi dan Kristalinitas Partikel Katalis

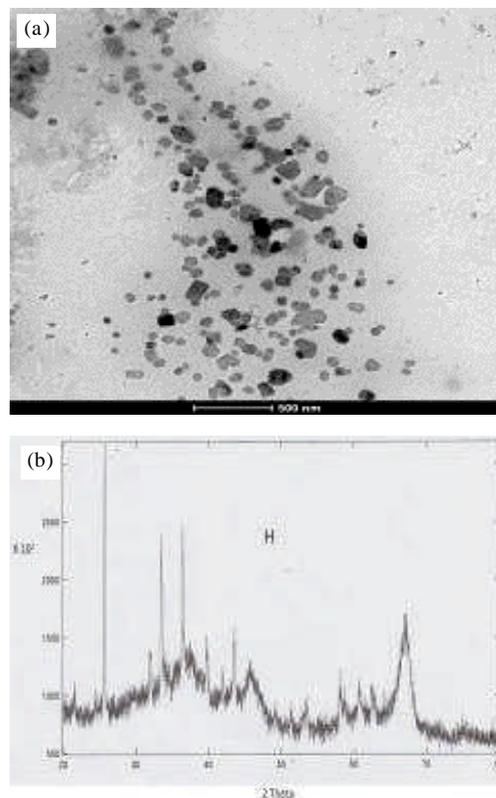
Morfologi partikel katalis dianalisis dengan Transmission Electron Microscope (TEM), Tecnai G2-200 KV, Philips, dan X-ray Diffraction (XRD) untuk melihat tingkat kristalinitas partikel katalis. Merk Philips, tipe 1710, 40 kV.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil TEM dan XRD untuk Tiap-Tiap Partikel Katalis Hasil Sintesis

Gambar 4 menunjukkan adanya dua jenis nano partikel dengan ukuran < 100 nm yang mempunyai bentuk berbeda yaitu partikel dengan bentuk segi enam dan segi empat. Partikel-partikel tersebut dalam bentuk kristal yang ditunjukkan dalam analisis XRD (Gambar 4(b)). Dua jenis partikel tersebut adalah kristal CuO dan Al₂O₃ dan tidak teraglomerasi sehingga tampak dengan jelas adanya dua bentuk kristal yang tidak teraglomerasi. Partikel CuO berwarna hitam sedangkan partikel Al₂O₃ berwarna terang (Gambar 4(a)).

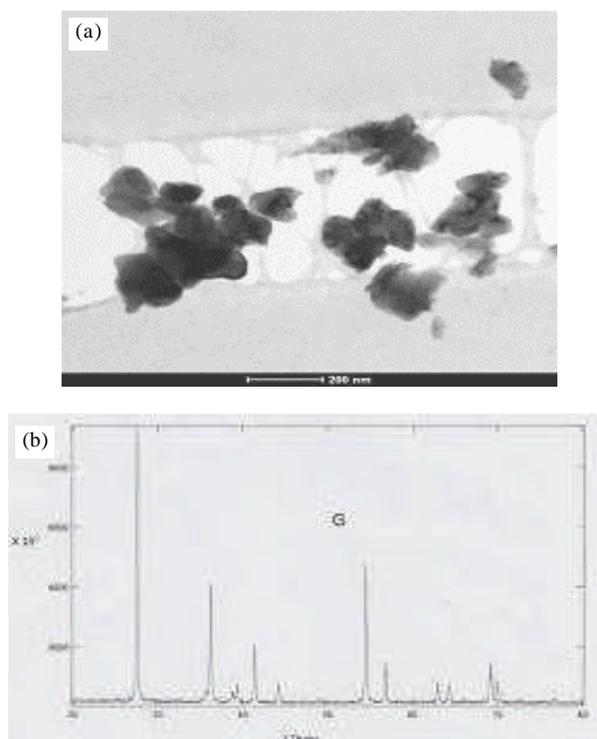
Gambar 5(a) menunjukkan adanya partikel nano dengan ukuran < 200 nm, partikel ini tampak lebih besar



Gambar 4. (a). TEM dan (b). XRD image dari katalis CuO/Al₂O₃ CuO/Al₂O₃ 10%.

dari partikel pada Gambar 4(a), karena terjadinya aglomerasi. Gambar tersebut diperkuat dengan Gambar 5(b) dengan ukuran kristal $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih kecil dari pada partikel kristal CuO/TiO_2 (Gambar 5(b)). Disamping itu tampak dengan komposisi yang sama antara $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan CuO/TiO_2 pada Gambar 4 dan Gambar 5, dari hasil analisis TEM dan XRD menunjukkan bentuk dan ukuran kristal yang berbeda, dengan ukuran kristal $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4(b)) jauh lebih kecil dibandingkan dengan ukuran kristal CuO/TiO_2 (5(b)). Hal ini menunjukkan bahwa ukuran kristal Al_2O_3 jauh lebih kecil dari pada TiO_2 karena kondisi CuO adalah sama. Gambar 4 menunjukkan adanya dua macam nano partikel < 100 nm yang mempunyai bentuk berbeda yaitu partikel dengan bentuk segi enam dan segi empat. Partikel-partikel tersebut dalam bentuk bentuk kristal yang ditunjukkan dalam analisis XRD (Gambar 4(b)). Dua macam partikel tersebut adalah kristal CuO dan Al_2O_3 dan tidak terjadi aglomerasi sehingga tampak dengan jelas adanya dua bentuk kristal yang tidak mengelompok. Partikel CuO berwarna hitam, sedangkan partikel Al_2O_3 berwarna terang (Gambar 4(a)).

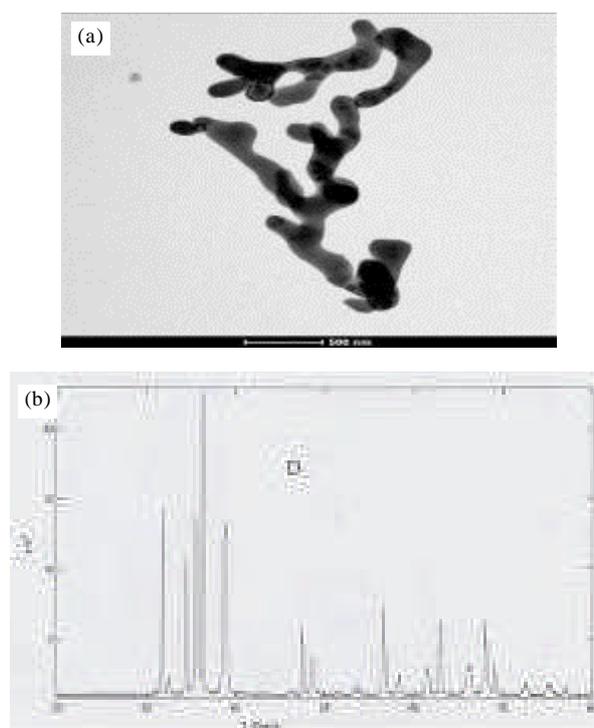
Gambar 5(a) Menunjukkan adanya partikel nano dengan ukuran < 200 nm, partikel ini tampak lebih besar dari partikel pada Gambar 4(a), karena terjadinya aglomerasi. Gambar tersebut diperkuat dengan Gambar 5(b) dengan ukuran kristal $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih kecil dari pada partikel kristal CuO/TiO_2 (5(b)). Disamping itu tampak dengan komposisi yang sama antara $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan CuO/TiO_2 Gambar 4 dan Gambar 5, dari hasil analisis TEM dan XRD menunjukkan bentuk dan ukuran kristal



Gambar 5. (a). TEM dan (b). XRD image dari katalis CuO/TiO_2 10%.

yang berbeda, dengan ukuran kristal $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4(b)) jauh lebih kecil.

Gambar 6(a) menunjukkan adanya dua tipe partikel dengan bentuk batang (*rod*) dengan ukuran yang berbeda. Dari Gambar 6(a) terdapat dua macam kristal yaitu kristal CuO dan ZnO . Perbedaan kristal tersebut juga ditunjukkan dengan perbedaan warna yaitu warna hitam pekat dan warna hitam keputihan. Kristal-kristal tersebut saling menempel satu sama lainnya.

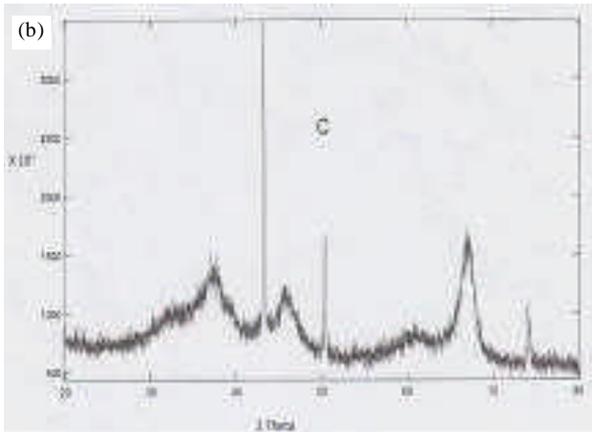
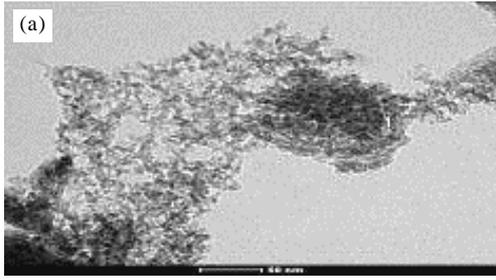


Gambar 6. (a) TEM dan (b) XRD image dari katalis CuO/ZnO 50%

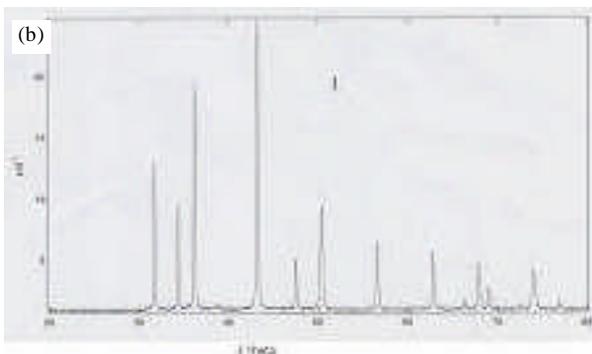
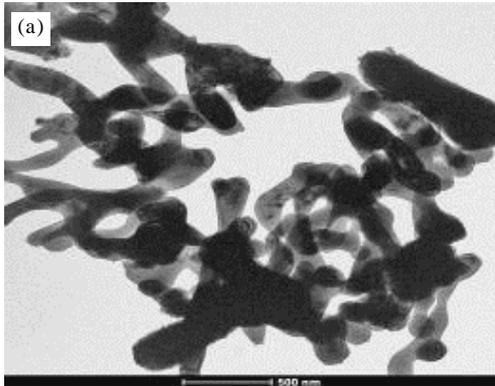
Gambar 7 menunjukkan katalis setelah direduksi $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dari gambar tersebut terlihat bahwa katalis tersebut terdiri dari dua partikel dengan ukuran kristal yang berbeda, kristal Cu lebih besar dari pada kristal Al_2O_3 (7(b)). Gambar 7(a) menunjukkan partikel dengan warna hitam pekat adalah logam Cu hasil reduksi dari CuO seperti dijelaskan diatas. Sedangkan partikel yang lebih terang adalah Al_2O_3 .

Gambar 8(a) menunjukkan gambar TEM setelah katalis direduksi, sehingga terjadi perubahan dari CuO menjadi logam Cu . Jika kita perhatikan akan terjadi perubahan intensitas warna dari salah satu partikel dalam katalis tersebut. Perubahan warna menjadi hitam lebih pekat, itu menandakan terjadinya reduksi CuO menjadi Cu . Kenyataan ini diperkuat dengan data dari analisis XRD Gambar 8(b). Pada Gambar 8(b) terdapat puncak-puncak pada 2θ sebesar $43,4^\circ$, 50° , dan $74,7^\circ$ yang menunjukkan letak logam Cu .

Dari hasil uji aktifitas menunjukkan katalis CuO/ZnO tanpa reduksi lebih aktif dari pada katalis setelah di reduksi Cu/ZnO . Hal ini mengindikasikan bahwa sisi aktif dalam reaksi gliserol menjadi propandiol



Gambar 7. (a) TEM dan (b) XRD image dari katalis Cu/Al₂O₃ 10%

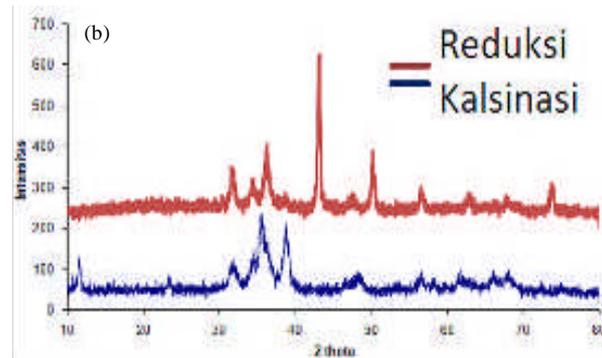
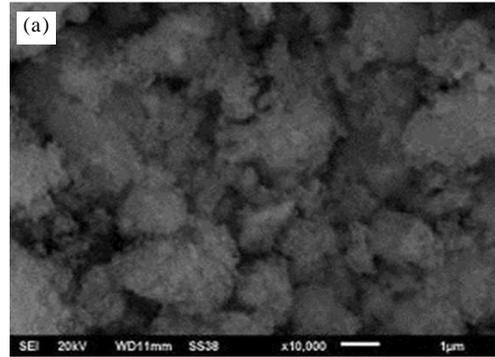


Gambar 8. (a) TEM dan (b) XRD image dari katalis Cu/ZnO 50%.

terjadi juga dalam logam penyangga ZnO. Setelah katalis direduksi menjadi Cu/ZnO, logam Cu yang mempunyai ukuran partikel lebih kecil dari bentuk oksidanya CuO akan menempati sisi aktif dari ZnO sehingga katalis hasil

reduksi Cu/ZnO menjadi kurang aktif dibandingkan dengan katalis yang belum direduksi.

Gambar 9(a) menunjukkan katalis CuO-ZnO/Al₂O₃ setelah dikalsinasi, terlihat terjadinya aglomerasi, karena dari data analisis XRD (Gambar 9(b)), puncak-puncaknya lebar yang menandakan ukuran kristalnya kecil. Jadi yang tampak pada Gambar 9(a) adalah kumpulan dari partikel-partikel yang lebih kecil.



Gambar 9. (a) TEM image hasil kalsinasi dan (b) XRD hasil reduksi dan kalsinasi image dari katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ [8].

Gambar 9(b) menunjukkan katalis setelah dikalsinasi dan setelah dikalsinasi dilanjutkan dengan reduksi. Dari analisis XRD ini tampak jelas perubahan puncak-puncak yang menandakan telah terjadi reduksi dari oksida logam CuO menjadi logam Cu, puncak-puncak logam Cu adalah 2θ sebesar 43,4°, 50°, dan 74,7° (Gambar 9(b)).

Uji Aktifitas Katalis

Reaksi pembentukan propandiol dari gliserol paling tidak melalui dua tahap; 1) dehidrasi dari gliserol menjadi 3-hydroxypropanal dimulai pemutusan ikatan C-O (poliol) dari pada pemutusan ikatan C-C. Bila selektifitas pemutusan ikatan C-O ini tinggi merupakan langkah awal yang baik. Pemutusan ikatan C-O akan menghasilkan PDO, sedangkan pemutusan C-C akan menghasilkan molekul yang lebih kecil dari gliserol seperti formaldehid dan metanol. Kekuatan ikatan C-O dan C-C memang hampir sama, pemutusan ikatan tersebut sangat tergantung dari kekuatan asam dan jenis

logam dari katalis. Tahap ke 2) Hidrogenasi 3-hydroxypropanal pada katalis logam menjadi PDO, yang berlangsung pada permukaan katalis logam. Konversi gliserol dan distribusi produk tergantung dari kondisi suhu, tekanan, waktu reaksi, kadar air awal dan pengadukan [9].

Proses dehidrasi berlangsung pada permukaan katalis yang bersifat asam dihasilkan 3-hydroxypropanol yang masih berfasa cair. 3-hydroxypropanol harus melakukan proses hidrogenasi dengan gas hidrogen yang berlangsung pada permukaan katalis logam. Keaktifan katalis untuk konversi gliserol menjadi propandiol ditunjukkan pada Tabel 1.

Table 1. Konversi gliserol menjadi propandiol pada katalis Cu dengan berbagai penyangga

Jenis Katalis	Metode sintesa	Konversi (%)
Cu/ZnO	Impregnasi	1,00
CuO/ZnO	Impregnasi	1,70
CuO/TiO ₂	Impregnasi	4,49
Cu/Al ₂ O ₃	Impregnasi	7,65
Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	Ko-presipitasi	49,14

Dari hasil uji aktifitas katalis (Tabel 1), menunjukkan bahwa ukuran kristal sangat mempengaruhi aktifitas katalis. Katalis Cu/Al₂O₃ yang mempunyai ukuran lebih kecil dari partikel CuO/TiO₂ mempunyai aktifitas yang lebih besar (Tabel 1). Hal ini terjadi karena dengan ukuran kristal yang lebih kecil akan mempunyai luas permukaan dan sisi aktif yang lebih besar, sehingga tumbukan reaktan dengan katalis akan lebih efektif sehingga reaksi akan mudah terjadi.

Katalis logam Cu dengan penyangga mono metalik oksida umumnya memberi konversi gliserol yang paling rendah, paling tinggi konversinya sebesar 7,65%. Logam aktif Ru dan Pt juga dicoba untuk katalis hidrogenolisis gliserol menjadi 1,2-propandiol. Katalis Ru/Al₂O₃ memberi konversi sebesar 19,3% sedangkan Pt/Al₂O₃ memberi konversi sebesar 18,1% [10]. Pemakaian katalis logam seperti Cu-Ni tanpa diberi penyangga memberi konversi gliserol yang rendah, sekitar 3,23% [11].

Keasaman katalis menurut urutan Cu/ZnO/Al₂O₃ > Cu/ZnO/ZrO₂ > Cu/ZnO/TiO₂ > Cu/ZnO, katalis Cu/ZnO/TiO₂ memberi selektifitas 1,3-propandiol sebesar 10% [12]. Demikian juga *double* logam aktif dengan penyangga seperti Ni-Cu/Al₂O₃ juga memberi konversi yang tidak begitu tinggi [13]. Demikian juga katalis Cu+Ni/alumina memberi konversi yang tidak begitu besar [14]. Katalis dengan *double* logam aktif tidak menunjukkan kinerja yang kurang bagus sebagai katalis pada konversi gliserol menjadi propandiol.

Katalis dengan penyangga bi-metalik oksida seperti Cu-ZnO/Al₂O₃ memberi konversi yang paling

tinggi yaitu sekitar 49,14%. Zhou [15] membuat katalis Cu-ZnO-Al₂O₃ untuk hidrogenolisis gliserol menghasilkan propilen glikol sebesar 6 sampai 7%.

Katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ mempunyai aktifitas yang jauh lebih tinggi dari pada katalis Cu/Al₂O₃ dan katalis Cu/ZnO. Hal ini menunjukkan bahwa sisi aktif dari katalis untuk konversi gliserol menjadi propandiol juga dimiliki oleh ZnO. Akan tetapi dengan penggabungan dua metal (bi-metal) Cu-ZnO/Al₂O₃ reaktifitas katalis akan naik secara drastis (Tabel 1). Hal ini disebabkan karena bi-metalik yang terbentuk berupa *alloy* Cu-Zn, bukan campuran Cu dan ZnO. *Alloy* Cu-Zn akan meningkatkan awan elektron pada sisi aktif dari metal tersebut [16,17,18]. Sisi metal yang satu akan memutus ikatan H-H menjadi radikal H^o, Sedangkan sisi metal yang lain akan memutus ikatan C-O pada senyawa gliserol. Dengan penyusunan ikatan kimia kembali sehingga propandiol akan terbentuk secara efektif.

KESIMPULAN

Gliserol berhasil dikonversi menjadi propandiol dengan bantuan katalisis mono dan bi-metalik katalis. Katalis mono metal memberi konversi yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis bi-metalik. Oksida logam CuO mempunyai keaktifan yang lebih tinggi dibandingkan dengan logam Cu pada penyangga ZnO. Katalis dengan penyangga ganda seperti katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ mempunyai ukuran partikel katalis yang kecil yang teraglomerasi, dan mempunyai konversi gliserol menjadi propandiol yang cukup tinggi sekitar 49,14%.

Pada katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ terjadi komposit logam Cu-Zn dan bukan campuran Cu dan ZnO yang memberi keaktifan dan selektifitas yang tinggi. Keaktifan suatu katalis ditentukan oleh letak logam aktif, interaksi antara logam aktif dan penyangga serta ukuran kristal dan luas permukaan katalis hasil sintesis. Beberapa jenis katalis mono-metal dan bi-metal telah berhasil disintesis pada penyangga ZnO, TiO₂, dan Al₂O₃. Uji aktifitas katalis untuk mengkonversi gliserol menjadi propandiol menunjukkan bahwa katalis bi-metal menghasilkan konversi yang lebih tinggi jika dibandingkan katalis mono-metal, yaitu memberi konversi sebesar 49,14%. Katalis bi-metal mempunyai karakteristik ukuran partikel yang lebih kecil sehingga mempunyai sisi aktifnya lebih banyak tersebar pada permukaan katalis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Program kompetitif – LIPI No. 10.9/SK/KOMP/2011. Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya

DAFTAR ACUAN

- [1]. X.P. Ye, S. Ren. *Value-added Chemical from Glycerol*. ACS Symposium Series, vol. 1178,

- Soy-Based Chemicals and Materials, Chap. 3, pp. 43- 80, 2014.
- [2]. M.A. Olutoye, B.H. Hameed. "Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn_xO_2$ catalyst." *Bioresour. Technol.* 102, pp. 3819-3826, 2011.
- [3]. B.Erickson, J.E. Nelson and P. Winters. "Prespective on opportunities in industrial biotechnology in renewable chemicals." *Biotechnolgy J*, vol.7, issue 2, pp. 176-185, Feb. 2012.
- [4]. M.S. Khayoon, B.H. Hameed. "Acetylation of glycerol to biofuel additives sulphated activated carbon catalyst." *Bioresour. Technol.* 102, pp. 9229-9235, 2011.
- [5]. S.M. Kim, M.E. Lee, J.W. Choi, D.J. Suh and Y-W. Suh. "Role of ZnO in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for hydrogenolysis of butyl butyrate." *Catal. Com*, vol. 12, issue 14, pp.1328-1332, 15 August 2011.
- [6]. Y. Nakagawa and K. Tomishige. "Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis." *Catal. Sci. Technol*, 1, pp.179-190, 2011.
- [7]. M. Ayoub, M.S. Khayoon and A.Z. Abdullah. "Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless esterification of glycerol." *Bioresour. Technol.* (2012), Doi:10.1016/j.biortech.2012.02.103
- [8]. R. Sarwono, K.C. Sembiring, D.S. Kusuma dan S. Tursiloadi. "Uji Kinerja Katalis Cu-ZnO/Al₂O₃ yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi untuk konversi Gliserol menjadi propandiol." *Jurnal Kimia Terapan Indonesia*, vol.15, No.1, pp. 53 - 59, 2013.
- [9]. S-H. Lee and D.J. Moon. "Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions." *Catalysis Today*, Vol. 174, issue 1, pp. 10-16, 2 October 2011.
- [10]. D. Roy, B. Subramaniam dan R. Chaudhari. "Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition." *Catalysis Today*, vol. 156, issues 1-2: pp. 31-37, 2010.
- [11]. Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang. "Gas Phase hydrogenolysi of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂) catalysts." *Chemical Engineering J.* Vol. 168, issue 1: pp. 403 - 412, 15 March 2011.
- [12]. N. Diyana. *Hydrogenolysis of Glycerol to produce 1,3-Propanediol*. Bachelor Thesis, Universiti Teknologi Petornas, Malaysia, 2013.
- [13]. I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernandez, J. Requies, M.E. Doukkali and M.B. Guemes. "Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol." *Catalysis Today*, vol. 195, Issue 1, pp. 22-31, 2012.
- [14]. Y.S. Yun, D.S. Park and J. Yi. "Effect of nickel on catalytic behavior of bimetallic Cu-Ni catalyst supported on mesoporous alumina for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol." *Catal. Sci. Technol.* 4, pp. 3191-3202, 2014.
- [15]. Z.Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, and W. Yuan. "Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts." *Chinese J. Chem. Eng.* vol.18, issue 3, pp. 384-390, 2010.
- [16]. S.M. Kim. "Role of ZnO in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for hydrogenolysis of butyl butyrate." *Catal. Communs.* Vol.12, issue 14, pp. 1328-1332, 2011.
- [17]. S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R.G. Mallinson and D.E. Resasco. "Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts." *J. Catal.* 280, pp. 17-27, 2011.
- [18]. R. Podiansono, S. Khairi, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu. "Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds Using Ni-Sn Alloy Catalysts," *Catalysis Science and Technology*, 2(10), pp. 2139-2145, 2013.