

## UJI KINERJA KATALIS $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ YANG DIPREPARASI DENGAN METODE KOPRESIPITASI UNTUK KONVERSI GLISEROL MENJADI PROPANADIOL

### *PERFORMANCE TEST OF COPRESIPITATED CATALYST $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ FOR THE CONVERSION OF GLYCEROL TO PROPANEDIOL*

R. Sarwono, K.C. Sembiring, D.S. Kusuma dan S. Tursiloadi

Pusat Penelitian Kimia-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Komplek PUSPIPTEK, Serpong, Indonesia  
Email : Rach014@lipi.go.id

Diterima : 20 April 2013, Direvisi : 20 Mei 2013, Disetujui : 8 Mei 2013

#### ABSTRACT

*Glycerol is the side product of esterification process of edible oil into ester which is called as biodiesel. Conversion of glycerol into propanediol (PDO) involved many steps of reactions. Dehydration of Glycerol to 3-hydroxypropanal is started by breaking C-O bond, continued by hydrogenation reaction of 3-hydroxypropanal to produce 1,3-PDO. If the dehydration result of glycerol is acetol, the hydrogenation of acetol will produce 1,2-PDO. The dehydration reaction is depend on the strength of catalyst acidity or metal ion Cu; it will enhance the reaction selectivity to produce 1,2 or 1,3-PDO. The strength of  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  catalyst prepared by coprecipitation method is 2.8 mmol/gram. The glycerol conversion is almost 100% with 1,2-PDO as the main product and no 1,3-PDO was obtained.*

*Keywords: glicerol, co-precipitaion, catalyst, dehydration, PDO*

#### ABSTRAK

Gliserol merupakan hasil samping reaksi esterifikasi dari minyak nabati menjadi ester yang dikenal sebagai biodiesel. Konversi gliserol menjadi propanadiol (PDO) terjadi melalui beberapa langkah reaksi. Dehidrasi gliserol menjadi 3-hidroksipropanal dimulai dengan pemutusan ikatan C-O, dilanjutkan dengan reaksi hidrogenasi 3-hidroksipropanal menjadi 1,3-propanadiol (PDO). Bila pada reaksi dehidrasi gliserol dihasilkan acetol yang kemudian terhidrogenasi, maka akan dihasilkan 1,2-PDO. Reaksi dehidrasi ini bergantung pada kekuatan asam dari katalis atau kekuatan logam Cu yang akan menentukan selektifitas reaksi dehidrasi, yang selanjutnya akan dapat menentukan hasil sebagai 1,2 atau 1,3-PDO. Katalis  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi mempunyai sisi aktif logam Cu yang cukup kuat dengan keasaman 2,8 mmol/gram. Hasil reaksi konversi gliserol didapatkan hampir 100% dan terbentuk 1,2-PDO sebagai hasil utama dengan

prosentase yang tinggi, namun tidak ditemukan hasil yang berupa 1,3-PDO.

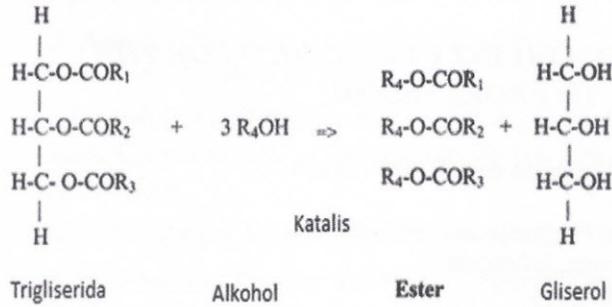
**Kata kunci :** Gliserol, ko-presipitasi, katalis, dehidrasi, PDO

#### PENDAHULUAN

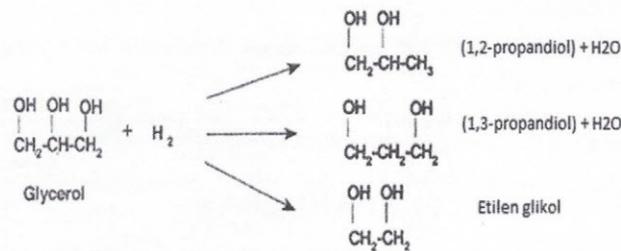
Logam oksida berpori polikristal fasa tunggal atau multi fasa dengan tipe ukuran partikel 1 hingga 100 nm adalah sangat penting dalam klas nanomaterial, karena perbandingan luas permukaan / volume dari material tersebut akan naik berlipat-lipat sehingga material tersebut sangat berguna untuk penerapan pada proses yang berhubungan dengan luas permukaan. Klasifikasi material porous adalah mikroporus material, mesoporus material dan makroporus material tergantung dari ukuran pori dari material tersebut. Akan tetapi batasan dari klasifikasi dari material tersebut tidak begitu jelas, pembagian secara kasar adalah sebagai berikut: material micropori dengan ukuran pori lebih kecil dari 2 nm, mesopori dengan ukuran pori dari sekitar 2 sampai 50 nm, dan makropori mempunyai ukuran pori lebih besar dari 50 nm<sup>(1)</sup>. Aplikasi dari Nano-katalis mesopori yang diimpregnasi dengan logam yang berkemampuan hidrogenasi akan dikembangkan untuk sintesa propandiol dari limbah biodisel sebagai monomer untuk produksi berbagai polimer sesuai dengan kebutuhannya.

Propandiol dapat disintesa dari gliserol yang merupakan hasil samping/limbah biodisel, yaitu dengan reaksi hidrogenasi dan penarikan air hasil reaksi. Sintesa propandiol dari gliserol dapat diefisienkan dengan bantuan katalis yang selektif dan memiliki kemampuan hidrogenasi sehingga menghasilkan

produk dengan konversi yang tinggi. Kegunaan propandiol diantaranya, (1,3-propandiol, 1,2-propandiol, propilenglicol) dapat digunakan sebagai: *composite, adhesive, powder dan UV-Coating, mouldings, novel aliphatic polyesters, co-polyester, solvents antifreeze dll* <sup>(2)</sup>



Gambar 1. Reaksi tran-esterifikasi minyak nabati dengan hasil samping gliserol



Gambar 2. Skema reaksi hidrogenasi gliserol menjadi propandiol <sup>(3)</sup>.

Reaksi hydrogenolysis gliserol menjadi propandiol dipengaruhi oleh jenis katalis, fase reaksi, kondisi operasi, tekanan hidrogen dan temperatur, reaktan dan waktu reaksi dan pengadukan. Pada reaksi pembentukan propandiol dari gliserol paling tidak melalui dua tahap:

- 1) Dehidrasi dari gliserol menjadi 3-hidroksipropanal cenderung dimulai dengan 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 methanol. Kekuatan ikatan C-O dan C-C memang hampir sama <sup>(4)</sup> pemutusan ikatan tersebut sangat tergantung dari kekuatan asam dari katalis.
- 2) Hidrogenasi 3-hidroksipropanal pada katalis logam menjadi PDO, yang berlangsung pada permukaan katalis logam. Oleh karena itu pemilihan katalis diarahkan pada keaktifan dalam 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 hidro-dehidrogenolisis <sup>(5,6)</sup>.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan katalis yang bisa mengkonversi gliserol menjadi propandiol dengan konversi yang tinggi dan mempunyai selektifitas terhadap PDO yang tinggi.

## BAHAN DAN METODA

### Bahan

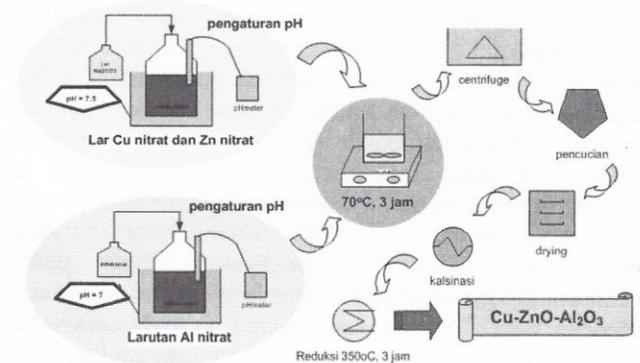
Bahan yang dipakai untuk pembuatan katalis seperti Cu nitrat, Zn nitrat, Al nitrat, amonia, natrium carbonate, aquadest, dan glycerol 87% dengan grade pro analisis.

### Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah alat untuk preparasi katalis seperti ditunjukan pada skema pada Gambar 3. Peralatan seperti magnetik stirrer dan pemanas, centrifuge, oven untuk kalsinasi dan reduksi dengan pengaturan temperatur, serta alat-alat gelas. Peralatan untuk uji aktifitas katalis seperti ditunjukan pada Gambar 4. Bejana tekan volume 100 ml dari stainless steel yang tahan tekanan dan temperatur tinggi. Temperatur bisa dikontrol secara otomatis sehingga suhunya relatif konstan pada suhu operasi. Gas hidrogen dengan tekanan dihubungkan dengan bejana untuk reaksi hidrogenasi

### Metoda

Metoda preparasi katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meliputi kopresipitasi. Katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dipreparasi dengan metode ko-presipitasi, dengan mencampurkan dua larutan. Larutan pertama dibuat dengan menambahkan 10% NH<sub>4</sub>OH (dibuat dari 28% amonia) ditambahkan dengan 1 M Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sampai larutan mencapai pH 7. Larutan ke 2 dibuat dengan menambahkan larutan 0,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ke dalam larutan 1 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dan 1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sampai pH larutan mencapai 7,5.

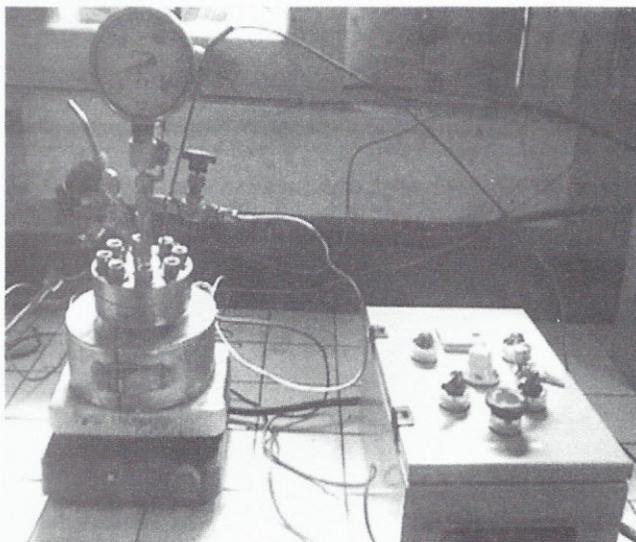


Gambar 3. Skema pembuatan katalis metode presipitasi

Kemudian kedua larutan dicampur dan diaduk dengan pengadukan cepat (200 rpm) hingga merata selama 3 jam pada temperatur 70 °C, kemudian didiamkan 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 temperatur 450 °C selama 5 jam, setelah itu di dihidrogenasi pada suhu 350 °C selama 3 jam. Skema pembuatan katalis seperti terlihat pada Gambar 3.

#### Uji aktifitas katalis

Aktivitas katalitik diukur untuk proses hidrogenolisis gliserol menjadi propanadiol. Skema alat uji aktifitas katalis seperti pada Gambar 4. Katalis direduksi terlebih dulu dengan gas hidrogen pada temperatur 350°C selama 2 jam. Proses hidrogenolisis dilakukan dalam autoclave stainless steel (200 ml) dengan variasi gliserol dalam air 10, 20, 40, 50 dan 80% dengan variasi katalis 1,2 %. Autoclave terlebih dilakukan pembilas dengan gas hidrogen kemudian tekanan dinaikkan hingga 20 bar. Temperatur proses kemudian dibuat tetap pada 200°C, dan proses dilakukan selama 16 jam.



Gambar 4. Peralatan uji aktivitas katalis.

#### Analisis hasil konversi

Setelah reaksi pembentukan propanadiol selesai, propanadiol hasil reaksi disaring untuk memisahkan katalis dan cairannya. Selanjutnya cairan dianalisa

dengan GCMS untuk menentukan kadar propanadiol yang terbentuk dari hasil konversi gliserol.

#### Karakterisasi katalis

Katalis hasil sintesa dikarakterisasi menggunakan alat X-ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM). SEM untuk mengetahui morfologi, bentuk dan ukuran partikel, sedangkan XRD untuk mengetahui tingkat kristalisasi katalis.

Penentuan keasaman permukaan suatu katalis padatan dilakukan dengan metode gravimetri. Keasaman permukaan tersebut ditentukan dengan mengukur adsorpsi padatan terhadap basa piridin. Kurs porselen dioven selama  $\pm 1$  jam pada suhu  $\pm 110$  °C. Setelah dioven, kurs ditimbang dan beratnya dicatat sebagai  $W_1$ . Sampel seberat  $\pm 0,5$  g dimasukkan dalam kurs porselen tersebut dan kemudian kurs kembali dioven pada suhu yang kurang lebih sama selama  $\pm 1$  jam. Kurs porselen berisi sampel ditimbang dan beratnya dicatat sebagai  $W_2$ . Kurs berisi sampel dimasukkan ke dalam desikator yang telah berisi basa piridin dan kemudian desikator divakumkan. Kran desikator ditutup dan desikator dibiarkan selama 24 jam. Setelah 24 jam, kran desikator dibuka dan dibiarkan selama 1 jam. Kemudian kurs porselen berisi sampel dibiarkan di ruangan terbuka selama 4 jam setelah itu ditimbang beratnya sebagai  $W_3$ .

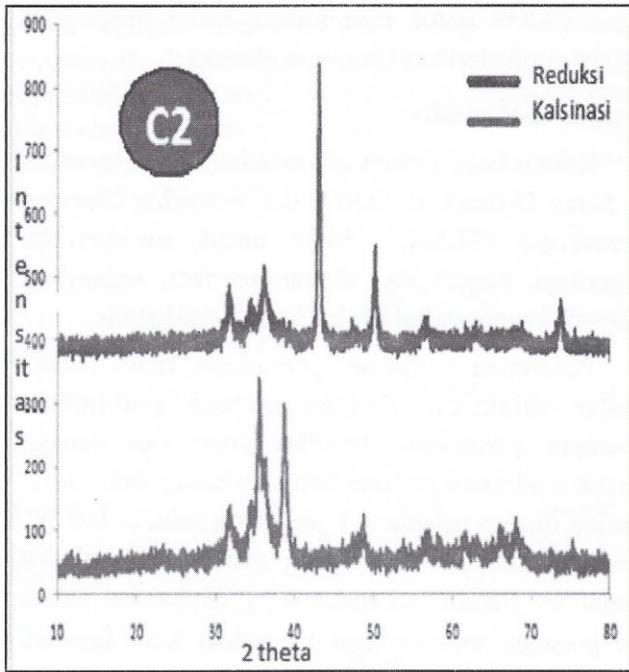
## HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Karakterisasi katalis Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

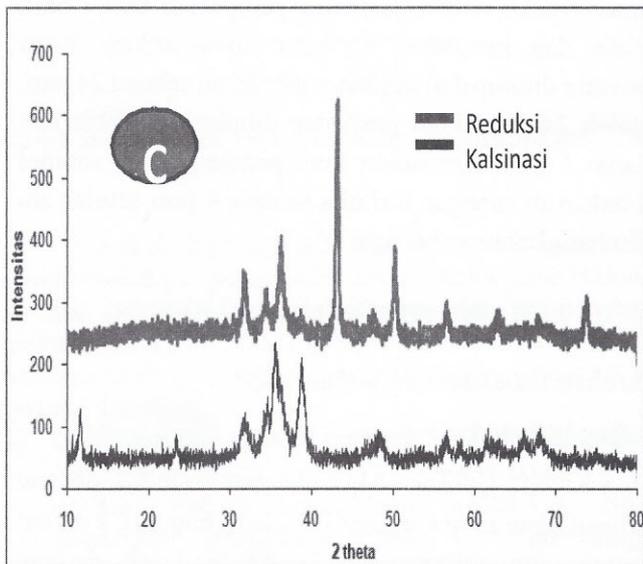
##### X-Ray Difraksi

Katalis Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan kode C1 dengan perbandingan awal Cu:Zn:Al = 2:2:1, katalis C2 dibuat dengan perbandingan Cu:Zn:Al = 1:1:1 dengan konsentrasi 1 M. Sedangkan katalis C3 dibuat dengan volume yang lebih besar, seperti pada pembuatan C2 namun dengan pengenceran menjadi 0,5M. Hasil X-Ray difraksi seperti terlihat pada gambar dibawah ini.

Dilihat kurva difraksi terlihat puncak-puncak (peaks) sangat jelas yang menandakan katalis hasil sintesa merupakan bentuk kristal. Dari spektra difraksi pada Gambar 5 dan 6, terlihat fasa Cu setelah reduksi menggantikan fasa CuO, yang dikonfirmasi oleh puncak pada 43,1° serta hilangnya puncak pada 38,8°. Sedangkan fasa ZnO tetap dan tidak bereaksi yang dikonfirmasi oleh puncak pada 31,8° dan 34,6°.



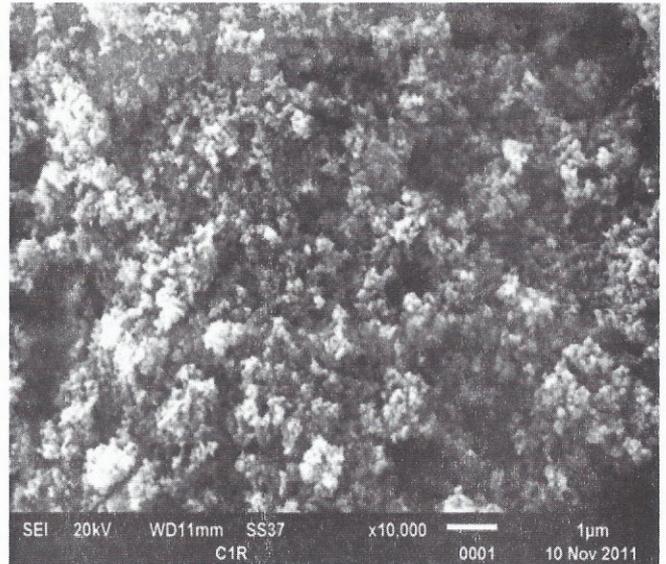
Gambar 5. Spektra Difraksi Katalis C2 (Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



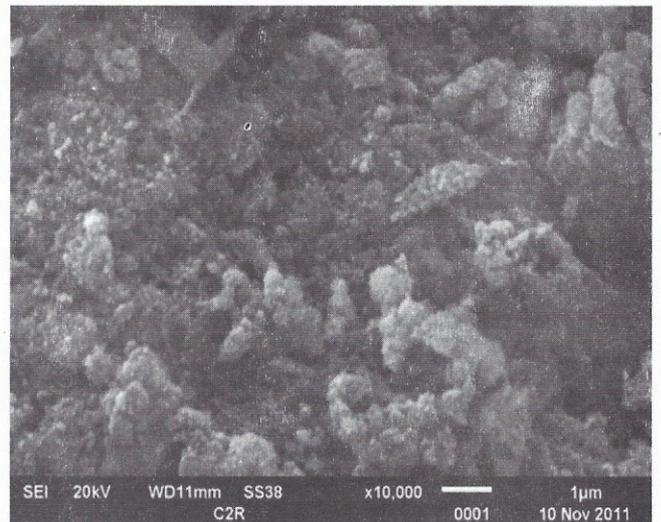
Gambar 6. Spektra Difraksi Katalis C3 (Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**SEM image**

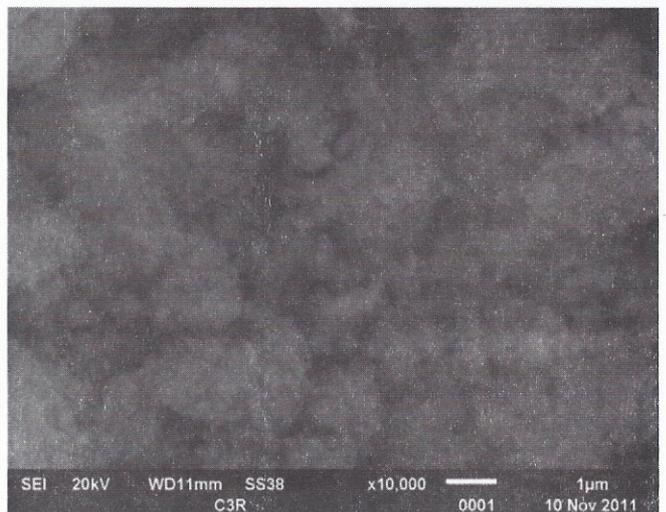
Hasil SEM image seperti terlihat pada Gambar 7,8 dan 9, ukuran partikel bisa dibaca pada skala. Ukuran partikel cukup kecil hanya beberapa mikrometer, dan sudah masuk kategori berukuran nanometer. Sintesa katalis dengan cara ko-presipitasi menghasilkan katalis dengan ukuran nanometer. Ukuran nanometer sangat baik untuk membantu suatu reaksi kimia. Makin kecil ukuran partikel luas permukaan akan semakin besar per satuan berat katalis



Gambar 7. SEM image dari katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C1)



Gambar 8. SEM image dari katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C2)



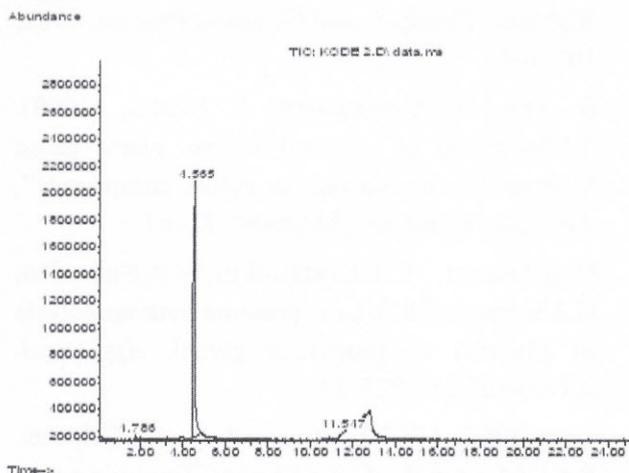
Gambar 9. SEM image dari katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C3).

Ukuran nano akan mempunyai luas permukaan yang lebih luas yang akan menyediakan kontak antar reaktan lebih besar, yang akan membantu terjadinya reaksi. Katalis C3 bentuk kristalnya makin lembut menyerupai kapas, yang akan memberi ukuran partikel yang sangat kecil. Preparasi dengan larutan yang makin encer akan terbentuk partikel dengan partikel yang makin halus dan mempunyai luas permukaan yang semakin halus, seperti gambar 9, partikel makin halus seperti kapas dibandingkan dengan Gambar 7 dan 8, yang sangat kelihatan lebih jelas bentuk partikelnya.

### Aktivitas katalitik

Gliserol dikonversi seperti pada Gambar 4, kemudian hasil reaksi konversi gliserol menjadi propandiol dianalisa dengan Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS). Contoh curva GCMS yang menunjukkan komposisi hasil reaksi seperti terlihat pada Gambar 10. Semua komponen yang ada pada contoh tercatat semua berdasarkan waktu tinggalnya. Pada waktu tinggal 4,565 menunjukkan adanya senyawa 1,2-propandiol dengan konsentrasi paling tinggi, pada recorder tercatat sebesar 98,51%, dan ada beberapa senyawa lain juga terbentuk dengan waktu tinggal dan konsentrasi yang berbeda-beda.

Digunakan GCMS karena pada alat tersebut sudah tersedia *data base* sentawa kimia, untuk menunjukkan senyawa apa yang ada pada contoh tersebut, oleh karena itu tidak diperlukan senyawa standar sebagai *references*. Karena kita tidak tahu senyawa apa yang akan terjadi pada reaksi katalitik tersebut.



Gambar 10. Kromatogram GCMS yang menunjukkan komposisi hasil reaksi.

Hasil konversi gliserol menjadi propandiol dengan katalis Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seperti terlihat pada Tabel 1.

Katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dipreparasi dengan cara kopresipitasi memberi konversi gliserol maupun PDO

yang cukup tinggi. Mekanisme reaksi pembentukan propandiol dari gliserol dapat digambarkan dalam berbagai macam versi. Skema dari Huang (Gambar 11)<sup>(7)</sup>, memberi gambaran yang lebih baik, tentang mekanisme pembentukan propandiol. Dalam reaksi pembentukan propandiol dari gliserol ada sifat katalis yang sangat berpengaruh yaitu keasaman dan logam aktif yang ada pada katalis. Menurut skema (Gambar 11) bila keasaman katalis kuat maka gliserol akan dipotong menjadi 3-hidroksiopropanal yang selanjutnya dihidrogenasi menjadi 1,3 propandiol. Bila logam Cu sangat aktif maka gliserol dipotong menjadi acetol yang selanjutnya dihidrogenasi menjadi 1,2-propandiol

Tabel 1. Konversi gliserol menjadi 1,2-propandiol pada katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

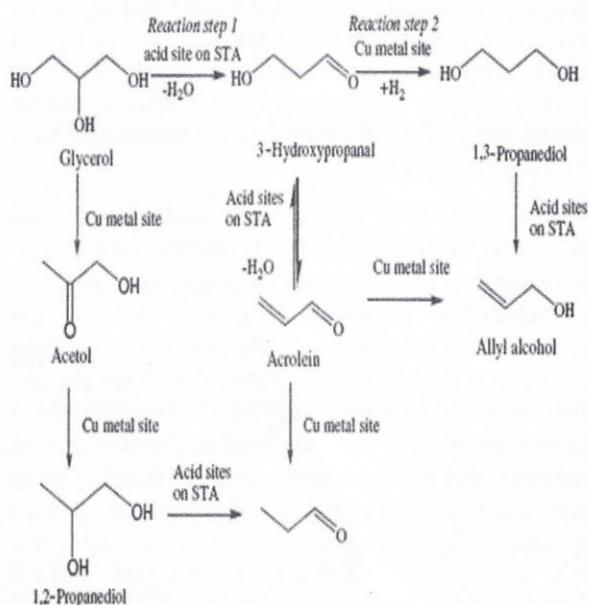
Molar rasio logam penyusun (M)			% Gliserol	Konversi gliserol (%)	1,2-propandiol (%)
Al <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
0,5	0,5	0,5	10	42,06	27,41
0,5	0,5	0,5	20	100	91,14
0,5	0,5	0,5	40	57,94	26,0
0,5	0,5	0,5	50	33,16	16,29
0,5	0,5	0,5	80	49,14	2,99
0,5	1	1	20	99,89	98,51
1	1	1	20	2,28	2,12

Dengan kondisi operasi: Gliserol 20%; Katalis 1,2%; Waktu 16 jam; Temperatur 200 °C, tekanan H<sub>2</sub> 20 atm.

Dalam penelitian ini katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan keasaman sekitar 2,8 mmol/gram memberi konversi gliserol yang cukup besar dan hasil utama adalah 1,2-propandiol, tidak dihasilkan 1,3-propandiol sama sekali. Pada konsentrasi awal gliserol 20%, konversi hampir 100% dan hasil 1,2-PDO juga tinggi diatas 90%. Makin tinggi konsentrasi awal dari gliserol konversi cenderung menurun dan juga hasil 1,2-PDO juga menurun semakin kecil. Makin tinggi molaritas logam Al, konversi gliserol juga menurun, demikian juga hasil 1,2-PDO makin juga kecil. Untuk molaritas Cu dan Zn yang tinggi konversi gliserol maupun hasil 1,2-PDO juga tinggi (Tabel 1).

Proses dehidrasi berlangsung pada permukaan katalis yang bersifat asam dihasilkan 3-hidroksiopropanal yang masih berfasa cair. 3-hidroksiopropanal harus melakukan proses hidrogenasi dengan gas hidrogen yang berlangsung pada permukaan katalis logam. Pada reaksi fasa cair, proses dehidrasi gliserol menjadi 3-hidroksiopropanal kelihatannya tidak mengalami kesulitan. Hal ini sangat didukung oleh homogenitas substrat gliserol dengan katalis yang dibantu dengan pengadukan. Sedangkan proses hidrogenasi 3-hidroksiopropanal ini yang mungkin banyak mengalami kesulitan, karena reaksi berlangsung pada permukaan katalis logam sedangkan konsentrasi gas hidrogen dalam larutan kecil, ini mungkin yang menghambat proses hidrogenasi 3-hidroksiopropanal menjadi propandiol.

Beberapa peneliti melakukan reaksi konversi gliserol dan menghasilkan konversi yang tinggi, hampir 100%<sup>(8,9)</sup>. Hal ini terjadi karena kontak antara 3-hidroksiopropanal dan gas hidrogen semakin baik. Reaksi hidrogenolisis gliserol dengan katalis Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, menunjukkan konversi yang hampir sempurna, selektifitas terhadap 1,2-propandiol sekitar 92% dengan kondisi operasi temperatur 190 °C, tekanan 0,64 Mpa<sup>(7)</sup>. Demikian juga Kelly mengkonversikan gliserol dengan katalis Pt/C dan Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada temperatur 275 – 300 °C mendapatkan konversi gliserol hampir 100%<sup>(8)</sup>. Sato mereaksikan gliserol pada katalis copper-alumina pada tekanan hidrogen atmosferis<sup>(10)</sup>. Selektifitas 1,2 propanediol sebesar 93% pada temperature hidrogen 180 – 200 °C. Huang mendemonstrasikan katalis Cu/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> untuk konversi gliserol menjadi 1,3-propandiol dengan tekanan kurang dari 0,54 MPa dan temperatur 210 °C memberi konversi sebesar 83,4%, selektifitas 1,3-propandiol sebesar 32,1% dan 1,2-propandiol sebesar 22,2%<sup>(7)</sup>. Skema reaksi pembentukan propandiol seperti pada Gambar 11. Melihat hasil dari beberapa peneliti tersebut diatas, konversi gliserol yang tinggi bisa dihasilkan dengan katalis yang bermacam-macam. Hal ini masih sangat sulit untuk menjelaskan mekanisme reaksi yang sebenarnya. Mekanisme reaksi seperti yang Huang gambarkan belum bisa menjelaskan yang berhubungan dengan kondisi dan sifat katalis yang memberikan konversi PDO yang tinggi<sup>(4)</sup>.



**Gambar 11.** Skema reaksi pembentukan propandiol dari gliserol<sup>(7)</sup>.

## KESIMPULAN

Bila produksi biodiesel makin besar maka akan dihasilkan juga gliserol sebagai hasil samping dalam jumlah yang besar juga. Bila produksi gliserol makin tinggi, harga gliserol cenderung menurun. Untuk mempertahankan harga gliserol maka gliserol harus dikonversi menjadi bahan kimia yang lebih berharga, seperti propandiol sebagai bahan baku polimer. Gliserol bisa dikonversi menjadi propandiol dengan proses katalisis, katalis dengan logam aktif Cu dengan single atau double support.

Konversi gliserol menjadi propandiol melalui beberapa tahapan reaksi seperti dehidrasi dari gliserol menjadi 3-hydroxypropanol, kemudian hidrogenasi 3-hydroxypropanol menjadi 1,3-PDO. Bila dehidrasi gliserol menjadi acetol kemudian dihidrogenasi menjadi 1,2-PDO. Dalam percobaan yang dilakukan menghasilkan produk utama 1,2-PDO, dan tidak terlihat adanya produk 1,3-PDO. Katalis Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang dipreparasi dengan metoda kopresipitasi mempunyai keasaman sekitar 2,8 mmol/gr, dan memberi konversi gliserol dan hasil 1,2-PDO yang tinggi. Ini menunjukkan bahwa katalis mempunyai keaktifan logam Cu yang kuat, dehidrasi gliserol awal menjadi acetol yang selanjutnya dihidrogenasi menjadi 1,2-PDO, dengan konversi hampir sempurna 100%.

## DAFTAR PUSTAKA

1. R.Pearce, *Catalysis and Chemical Process*, 1981, 103-104
2. H. Atia, U. Armbrusterb, A. Martin, (2008). "Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds", *Journal of Catalysis* 258 (2008): 71-82
3. M.A.Dasari, P-P.Kiatsimkul, W.R.Sutterlin, G.J.Suppes, (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *App.Catal. A:General*, 281: 225-231.
4. Anon (2002). UV Inhibitors in Polyester Gelcoats. *Paint and Coating Industry*. [http://www.cimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_Features\\_Item/0,1846](http://www.cimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0,1846).
5. J. Runberg, A. Baiker, and J. Kijenski, (1985). Copper catalyzed amination of ethylene glycol. *Appl.Catal.* 17, 309
6. C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, (1988).

- Polyol conversion by liquid phase heterogeneous Catalysis Over Metals. Studies in surface Science and Catalysis. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Proceeding of an International Symposium*, 41: 165-170.
7. L.Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G.Ding and Y. Li (2009). Direct Conversion of Glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> in vapor Phase. *Catalysis Letters*. Vol. 131, No.1-2/, p. 312-320.
  8. M.J. Kelly and H.H. Lamb, (2009). Atmospheric pressure Glycerol Hydrogenolysis over Pt/C, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Copper Chromite Catalysts. *App.Catal. A: general :Low-pressure hydro..* [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL)
  9. L. Huang, Y-L. Zhu, H-Y. Zheng, Y-W.Li, and Z-Y. Zeng (2008). Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. *J.Chem.Tech.& Biotech.* Vol. 83, issue 12, p. 1670 – 1675.
  10. S.Sato, M.Akiyama, K. Inui, and M. Yokota, (2009). Selective Conversion of Glycerol into 1,2-Propanediol at ambient hydrogen Pressure. *Chemistry Letters*, vol. 38, No.6, p. 560