

HIDRODEOKSIGENASI PIROLISIS KAYU KETAPANG (*Terminalia catappa L*) MENJADI BIO-OIL MENGGUNAKAN KATALIS Mo/LEMPUNG

Andi Mulya Adha¹, Syaiful Bahri², Zuchra Helwani²

¹ Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ² Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
andimulya53@gmail.com

ABSTRACT

Bio-oil can be produced by hydrodeoxygenation pyrolysis of terminalia catappa wood using Mo/Clay catalyst. Objective of this research is to produce bio - oil from catappa wood using hydrodeoxygenation pyrolysis method, determine the effect of hydrodeoxygenation temperature and percentage of Mo/clay catalyst to the yield of bio - oil produced, as well as determine the effect of hydrodeoxygenation pyrolysis on physical properties and chemical properties of bio - oil produced. Hydrodeoxygenation pyrolysis process was carried out using catappa woody biomass 50 grams with -100 + 200 mesh sieve size, silinap 500 ml, variation Mo / clay catalyst to the biomass amounted to 0 %; 0,5 %; 1,5 % and 2,5 % by weight to biomass and hydrodeoxygenation pyrolysis temperature variations are: 300, 310, 320, and 330°C. Results of this study produced bio - oil yields the largest on the use of Mo / clay catalyst 1,5 % by weight to biomass and temperature of 320°C which is 65,477 %. Characterization of physical properties of bio - oil measured of density of 0,909 g /ml, 1,797 cSt viscosity, acid number 30,089 mg NaOH / gram sample, 48 °C flash point and calorific value 44,725 MJ / kg. Respectively the characterization of the chemical properties of bio - oil using Gas Chromatography - Mass Spectroscopy (GC - MS) obtained some dominant chemical components such as: (2,4,4-trimethyl, 2-pentene), (2,2,4,4-tetramethyl, Pentane), (3 (3,3-dimethyl butyl), Cyclohexanone), (5,5-dimetyl, 2-Hexene), and (1-propene, 2-methyl, tetramer).

Keywords: *bio – oil, catappa wood, hydrodeoxygenation pyrolysis, Mo/clay catalyst*

1. Pendahuluan

Peningkatan jumlah penduduk disertai dengan peningkatan aktivitas industri, mengakibatkan konsumsi energi fosil berbanding terbalik dengan cadangan energi fosil yang tersedia. Sehingga saat ini kita dihadapkan dengan yang namanya krisis energi. Untuk itu, diperlukan sumber energi alternatif yang dapat diperbarui untuk mengatasi permasalahan ini. Salah satu energi alternatif yang dapat dikembangkan yaitu bio-oil.

Bio-oil dapat diolah menjadi bahan bakar minyak dan dapat diproduksi dari biomassa. Menurut Kementrian ESDM, Indonesia memiliki potensi Energi Baru Terbarukan (EBT) berbasis biomassa yang cukup besar yaitu sekitar 50 GW namun pemanfaatannya masih minim sekali yaitu 302,4 MW (0,59%) [Ariati, 2009]. Oleh karena itu, perlunya dilakukan peningkatan efisiensi sumber energi biomassa tersebut. Upaya yang dilakukan untuk mengembangkan biomassa adalah

mendorong pemanfaatan limbah industri pertanian dan kehutanan sebagai sumber energi secara terintegrasi dengan industrinya

Salah satu biomassa yang dapat dimanfaatkan adalah kayu ketapang (*Terminalia catappa L*). Selama ini pemanfaatan kayu ketapang masih minim, hanya sebatas pembuatan *furniture*, padahal kayu ketapang ini memiliki potensi yang bagus untuk dijadikan bahan baku produksi bio-oil. Selain memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi, kayu ketapang ini hanya digunakan sebagai pohon peneduh dan tidak tidak digunakan di industri kertas. Sehingga kayu ketapang bisa dijadikan sebagai bahan baku pembuatan bio-oil. Berdasarkan data Balai Besar Selulosa Bandung [2013] diketahui bahwa kandungan holoselulosa dan lignin dari kayu ketapang diantaranya selulosa (41,80%), hemiselulosa (15,33%), dan lignin (31,44%).

Salah satu teknologi proses yang dapat digunakan dalam pembuatan bio-oil yaitu pirolisis. Bio-oil yang dihasilkan dari proses pirolisis memiliki kadar air dan oksigen yang tinggi serta nilai kalor yang rendah dibandingkan dengan bahan bakar fosil. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan proses *upgrading* yaitu hidrodeoksigenasi pirolisis. Dimana proses ini akan menurunkan kadar air dan oksigen serta meningkatkan nilai kalor dari bio-oil [Choi dkk, 2014].

Pada proses pirolisis, adanya katalis dapat mempercepat terbentuknya bio-oil. Salah satu bahan yang dapat dijadikan katalis adalah lempung. Keunggulan lempung sebagai katalis yaitu memiliki struktur pori yang lebih besar dibandingkan zeolit, stabilitas termal tinggi, luas permukaan yang lebih besar dan aktivitas katalitik yang baik [Darwanta dan Sriyanto, 2008]. Selain itu, keberadaan lempung di Indonesia sangat melimpah. Salah satu lempung yang dapat digunakan adalah lempung Cengar yang diperoleh dari Desa Cengar, Kecamatan

Kuantan Mudik, Kabupaten Kuantan Singingi.

Kualitas lempung sebagai katalis dapat ditingkatkan dengan cara mendistribusikan logam ke dalam pori lempung. Menurut Septriana [2006] dengan menempatkan komponen aktif logam ke dalam suatu bahan berpori dapat menyebabkan luas permukaan menjadi lebih besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaksi berjalan cepat. Salah satu logam yang dapat digunakan adalah molibdenum yang diketahui mempunyai aktivitas hidrorengkah yang baik serta berperan pada reaksi deoksigenasi bio-oil. Kombinasi antara logam Mo dan lempung dapat meningkatkan luas permukaan dan stabilitas termal yang tinggi. Oleh sebab itu, untuk mendapatkan kualitas bio-oil yang dihasilkan menjadi lebih baik digunakan Mo/lempung sebagai katalis dalam proses hidrodeoksigenasi pirolisis.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah lempung dari Desa Cengar Kecamatan Kuantan Mudik Kabupaten Kuantan Singingi, kayu ketapang yang diperoleh di sekitar lingkungan Universitas Riau, H_2SO_4 1,2 M, $BaCl_2$, aquades, gas N_2 , O_2 , dan H_2 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, silinap 280M, *glass wool*, batu didih, $NaOH$, indikator pp, *porcelain bed*, kertas saring, dan asam oksalat.

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *blender*, ayakan 100 dan 200 mesh, reaktor alas datar ukuran 1 liter, satu set motor pengaduk, *oven*, *heating mantel*, timbangan analitik, tabung dan regulator gas N_2 , O_2 , dan H_2 , reaktor pirolisis, kondenser, *thermocouple thermometer* (Barnant), piknometer 10 ml, viskometer Oswald, gelas piala 500 ml, buret,

erlenmeyer, pipet tetes, gelas ukur 50 ml, *magnetic stirrer*, *hot plate*, *Cleveland Flash Point Tester*, statif, GC–MS (Kromatografi Gas-Spektrometer Massa), Bom Kalorimeter, gergaji, alat pemotong kayu, dan parang.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengeraannya, yaitu:

1. Pembuatan Katalis Mo/Lempung

Tahap pertama adalah lempung yang sudah membantu ditumbuk dan diayak dengan ukuran ayakan -100+200 mesh dimana partikel lempung yang diambil merupakan partikel-partikel yang lolos pada pengayak 100 mesh dan tertahan pada pengayak 200 mesh. Selanjutnya lempung diaktivasi dengan larutan H_2SO_4 1,2 M. Lempung cengar sebanyak 150 gram dalam larutan H_2SO_4 1,2 M sebanyak 600 ml direfluks selama 6 jam pada temperatur 50 °C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 liter, kemudian sampel tersebut didiamkan selama 16 jam yang selanjutnya disaring dan dicuci menggunakan aquades berulang kali sampai tidak ada ion SO_4^{2-} yang terdeteksi oleh larutan $BaCl_2$, *cake* dikeringkan pada temperatur 120 °C selama 4 jam dalam oven [Kusmiati, 2015].

Tahap berikutnya dilakukan impregnasi logam Mo dengan cara sampel lempung yang telah diaktivasi dilarutkan dalam 200 ml $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ dan dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan menggunakan *hot plate* pada temperatur 60°C selama 3 jam, kemudian dipanaskan dalam *oven* selama 6 jam pada temperatur 110°C (diperoleh sampel Mo/lempung). Pengembangan logam yaitu 3% b/b terhadap sampel lempung.

Selanjutnya, Mo/Lempung sebanyak 50 gram dimasukkan ke dalam *tube* yang telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelain bed* dengan unggun katalis

diselipkan *glass wool*. *Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal. Sampel dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 6 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ±400 ml/menit, setelah itu dilanjutkan dengan oksidasi pada temperatur 400°C menggunakan gas oksigen sebesar ±400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada temperatur 400°C menggunakan gas hidrogen sebesar ±400 ml/menit selama 2 jam. [Kusmiati, 2015]. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan SEM EDX untuk menganalisis unsur atau karakteristik kimia dari spesimen (logam Mo).

2. Hidrodeoksigenasi Pirolisis

Biomassa berupa ketapang dijemur sampai kering di bawah terik matahari. Kemudian dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan kadar airnya sampai beratnya konstan. Ukuran kayu ketapang tersebut diperkecil (dihancurkan) dan diayak (*screening*) untuk memperoleh ukuran yang lolos ayakan -100+200 mesh.

Selanjutnya, Kayu ketapang yang sudah dihaluskan sebanyak 50 gram beserta 500 ml *thermal oil* (silinap) dengan katalis Mo/Lempung (tanpa katalis ; 0,5 % b/b; 1,5% b/b; 2,5 % b/b terhadap biomassa) dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Proses pirolisis dilakukan pada variasi temperatur 300°C, 310°C, 320°C, 330°C tanpa adanya oksigen dengan mengalirkan gas nitrogen dengan laju alir gas 80 mL/menit ke dalam reaktor, setelah reaktor mencapai temperatur 200°C nitrogen dihentikan dan reaktor dialiri hidrogen dengan laju alir 80 ml/menit sambil diaduk dengan kecepatan pengadukan 300 rpm selama waktu tertentu sampai tidak ada bio-oil yang menetes lagi, dan aliran air menggunakan kondenser. Bio-oil yang dihasilkan ditampung dalam gelas ukur [Setiawan, 2013].

3. Karakterisasi Bio-oil

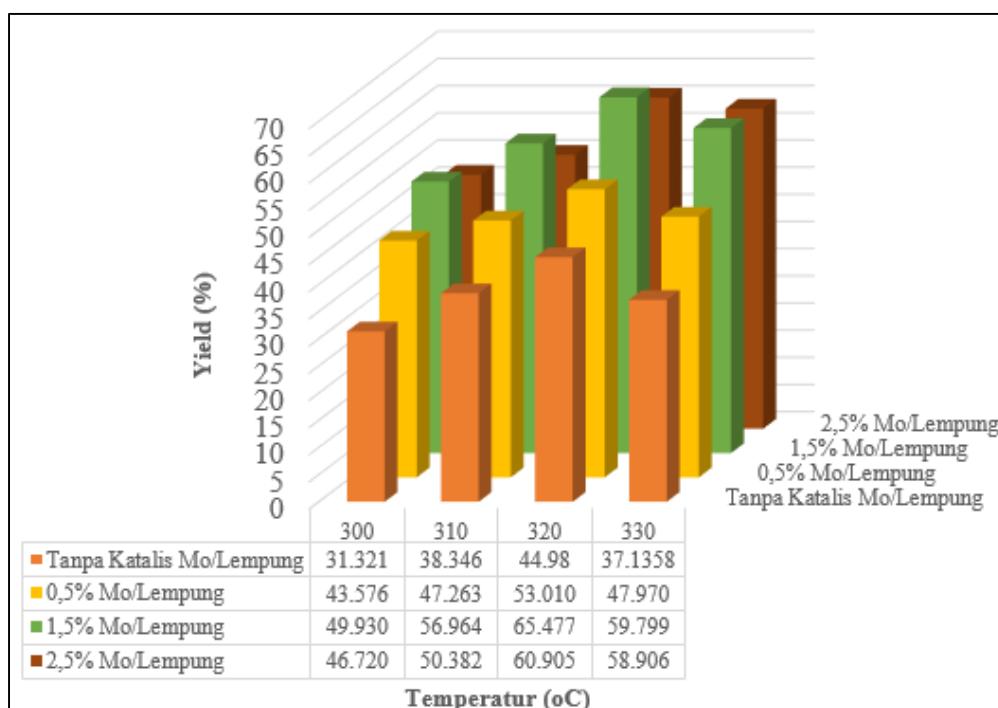
Produk berupa bio-oil selanjutnya dikarakterisasi dengan melakukan analisa

fisika dan kimia. Analisa fisika yang dilakukan terdiri dari: penentuan densitas, viskositas, angka keasaman, dan titik nyala dari bio-oil yang dihasilkan. Sedangkan analisa kimia dilakukan dengan GC-MS.

3. Hasil dan Pembahasan

Variasi temperatur pada hidrodeoksigenasi pirolisis mempengaruhi *yield* bio-oil yang dihasilkan. Pada penelitian ini proses hidrodeoksigenasi pirolisis dilakukan pada variasi temperatur 300; 310; 320 dan 330 °C, perolehan bio-oil dihitung

hingga tidak ada lagi bio-oil yang menetes. Berdasarkan hasil penelitian didapatkan waktu hidrodeoksigenasi pirolisis optimum yaitu selama 2 jam dan proses pencatatan kenaikan volume bio-oil dilakukan setiap 10 menit. Selain itu, berat katalis Mo/lempung juga divariasikan yaitu tanpa katalis; 0,5%; 1,5% dan 2,5% b/b terhadap biomassa. Grafik pengaruh persentase katalis Mo/Lempung terhadap *yield* bio-oil yang dihasilkan pada masing-masing temperatur dapat dilihat pada Gambar 3.1



Gambar 3.1 Pengaruh Temperatur dan Persentase Katalis Mo/Lempung Hidrodeoksigenasi Pirolisis terhadap *Yield* Bio-Oil yang Dihasilkan

Berdasarkan Gambar 3.1 dapat dilihat bahwa variasi temperatur dan variasi penggunaan katalis Mo/Lempung pada hidrodeoksigenasi pirolisis memberikan pengaruh yang cukup signifikan terhadap *yield* bio-oil yang dihasilkan. Tanpa penggunaan katalis, *yield* bio-oil yang diperoleh kecil dari 45% sedangkan dengan

penambahan katalis, *yield* bio-oil meningkat mencapai 65,477%. Berdasarkan Gambar 3.1 dapat dilihat bahwa kenaikan temperatur hidrodeoksigenasi pirolisis dari 300-320 °C akan meningkatkan *yield* bio-oil. Namun kenaikan temperatur hingga 330 °C mengakibatkan *yield* bio-oil menurun. Penurunan volume *liquid* pada bio-oil yang

seiring dengan menurunnya *yield* yang diperoleh pada temperatur yang semakin tinggi mungkin dikarenakan terjadinya peristiwa *secondary thermal cracking* dimana pada kondisi tersebut beberapa padatan seperti arang akan terus terpirolisis menjadi gas yang tidak terkondensasi yang mengakibatkan produk gas yang tidak terkondensasi semakin banyak sedangkan perolehan bio-oil semakin menurun. [Rahman dkk., (2014); Onay (2007); dan Chaiya (2011)].

Yield bio-oil pada penggunaan katalis sebesar 0,5% dan 1,5% b/b terhadap biomassa mengalami peningkatan. Namun pada penggunaan katalis 2,5% b/b Mo/Lempung terhadap biomassa terjadi penurunan. Penurunan *yield* bio-oil ini kemungkinan juga disebabkan karena banyaknya produk *non condensable gas* yang terbentuk, dimana pada saat proses perengkahan lebih banyak menghasilkan fraksi-fraksi hidrokarbon ringan yang tidak dapat dikondensasi. Dengan semakin banyaknya jumlah katalis dan semakin besarnya kadar logam yang digunakan, memungkinkan semakin banyaknya fraksi-fraksi hidrokarbon rantai pendek yang terbentuk dan tidak dapat dikondensasikan oleh air pada temperatur kamar, sehingga *yield* bio-oil yang dihasilkan menjadi lebih kecil [Vang dkk., 2005].

Hal tersebut sesuai dengan Heraldy dkk., [2003] yang menyatakan bahwa senyawa yang teradsorpsi pada permukaan katalis merupakan fungsi temperatur. Naiknya temperatur akan membuat adsorpsi semakin teraktivasi sehingga jumlah yang teradsorpsi menjadi naik. Akan tetapi temperatur yang terlalu tinggi juga menyebabkan energi kinetik molekul menjadi tinggi. Sehingga menyebabkan kesetimbangan adsorpsi bergeser kearah desorpsi. Akibatnya temperatur yang terlalu tinggi menurunkan probabilitas terjadinya reaksi kimia dipermukaan katalis. Namun

secara keseluruhan penggunaan katalis pada hidrodeoksigenasi pirolisis dapat meningkatkan *yield* bio-oil, sehingga penggunaan katalis 1,5% b/b terhadap biomassa pada temperatur 320 °C merupakan kondisi optimum untuk menghasilkan *yield* bio-oil yang lebih tinggi pada penelitian ini.

Analisa Fisika Bio-oil

Hasil uji karakteristik sifat fisika bio-oil dari kayu ketapang menggunakan katalis Mo/lempung secara keseluruhan dapat dilihat pada Tabel 3.1 berikut.

Tabel 3.1 Hasil Uji Karakteristik Bio-oil dari Kayu Ketapang

Katalis Mo/Lempung	Temperatur (°C)	Densitas (gr/ml)	Viskositas (cSt)	Titik Nyala (°C)	Angka Asam (mg NaOH/gr sampel)	Nilai Kalor (MJ/Kg)
Tanpa Katalis	280	0,944	2,683	48	31,531	-
	300	0,921	2,538	48	32,325	-
	310	0,913	2,490	50	32,174	-
	320	0,900	2,353	50	32,206	17,132
	330	0,807	2,176	50	35,390	-
0,5% b/b terhadap Biomassa	300	0,947	2,297	48	30,160	-
	310	0,909	1,934	48	31,434	-
	320	0,884	1,870	48	32,793	44,279
	330	0,800	1,837	48	34,729	-
1,5% b/b terhadap biomassa	300	0,960	2,184	50	29,336	-
	310	0,949	1,974	48	30,093	-
	320	0,909	1,797	48	30,089	44,725
	330	0,879	1,692	52	30,658	-
2,5% b/b terhadap biomassa	300	0,934	2,015	52	25,839	-
	310	0,933	1,708	52	25,015	-
	320	0,923	1,676	50	24,420	44,573
	330	0,920	1,628	50	24,483	-

Dari Tabel 3.1 terlihat bahwa karakteristik bio-oil yang dianalisa meliputi densitas, viskositas, angka asam, titik nyala dan nilai kalor. Nilai uji fisika berdasarkan *yield* bio-oil optimum yang diperoleh pada katalis 1,5% Mo/lempung pada temperatur 320 °C yaitu densitas 0,909 gr/ml, viskositas 1,797 cSt, angka asam 30,089 mg NaOH/gr sampel, titik nyala 48 °C, dan nilai kalor 44,725 MJ/Kg.

Secara keseluruhan bio-oil yang dihasilkan dari proses HDO pirolisis kayu ketapang (*Terminalia catappa L*) mendekati spesifikasi bahan bakar solar (diesel) sehingga HDO bio-oil dari kayu ketapang berpotensi dijadikan bahan bakar pengganti

solar. Perbandingan hasil karakterisasi fisika bio-oil dari kayu ketapang dengan karakteristik fisika bio-oil standar dan bahan

bakar minyak berupa solar dapat dilihat pada Tabel 3.2 berikut.

Tabel 3.2 Perbandingan Karakteristik Fisika HDO Bio-oil yang Berasal dari Kayu Ketapang

Parameter	HDO Bio-oil dari Kayu Ketapang	Bio-oil Standar	Solar (Diesel Oil)
Densitas pada 50 °C (gr/ml)	0,909	0,94 - 1,21 ^a	0,81-0,89 ^c
Viskositas pada 50 °C (cSt)	1,797	7 ^a	1,3-24,0 ^c
Titik Nyala (°C)	48	45 – 100 ^a	38-55 ^c
Angka Asam (mg NaOH/gr sampel)	30,089	35,1 – 50 ^a	42,6-45,6 ^d
Nilai Kalor (MJ/kg)	44,725	16-19 ^b	44,8 ^e

Sumber:

^a. Mohan [2006]

^b. Dynamotive [2006]

^c. IARC monographs volume 45 [1989]

^d. Boundy dkk., [2011]

^e. Engineering ToolBox [2012]

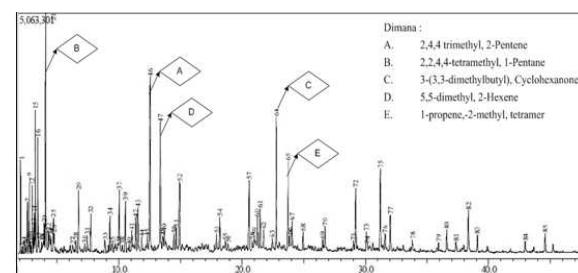
Bila dilihat secara keseluruhan, densitas dan viskositas bio-oil yang dihasilkan lebih rendah dari bio-oil standar. Hal ini justru lebih baik karena akan memudahkan dalam penyimpanan dan pendistribusian bio-oil yang dihasilkan, serta angka asam yang diperoleh berada dibawah standar bio-oil yang menandakan bahwa berhasilnya HDO pirolisis sehingga bio-oil yang dihasilkan lebih mendekati karakteristik bahan bakar diesel. Titik nyala bio-oil yang dihasilkan berada pada rentang bio-oil standar yaitu 45-100 °C. Bio-oil dengan titik nyala terlalu rendah akan menyulitkan dalam hal penyimpanan karena akan semakin mudah terbakar, sedangkan bio-oil dengan titik nyala terlalu tinggi justru kurang baik jika digunakan sebagai bahan bakar.

Analisa Kimia Bio-oil

Analisis komponen kimia bio-oil dilakukan dengan menggunakan GC-MS (Kromatografi gas-spektrometer massa). Meskipun kekompleksitasan dari bio-oil menjadikannya sulit untuk dikarakterisasi secara sempurna [Xu dkk., 2012]. Namun timbulnya puncak-puncak pada analisa GC-MS tersebut telah membuktikan bahwa

proses pirolisis yang dilakukan dapat mendekomposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin dari kayu ketapang.

Hasil analisa komponen yang paling dominan dalam bio-oil dilakukan pada bio-oil yang memiliki *yield* tertinggi pada setiap variasi jumlah katalis yang digunakan yaitu sebesar 65,477% pada jumlah katalis 1,5% b/b Mo/lempung terhadap biomassa pada temperatur 320 °C. Komposisi 5 senyawa paling dominan yang terdapat dalam bio-oil tersebut 2,4,4-trimethyl, 2-Pentene (9,4%); 2,2,4,4 tetramethyl, Pentane (6,78%); 3-(3,3-dimethyl butyl), Cyclohexanone (6,28%); 5,5-dimethyl, 2-Hexene (5,02%); 1-propene, 2-methyl, tetramer (3,72%).



Gambar 3.2 Hasil Kromatogram HDO Bio-Oil 1,5% Mo/Lempung pada Temperatur 320 °C.

Senyawa-senyawa yang dihasilkan terlihat adanya golongan-golongan hidrokarbon jenis paraffin (alkana), olefin (alkena), dan hidrokarbon aromatik dimana golongan-golongan tersebut merupakan golongan utama penyusun minyak bumi [Putra, 2010]. Hasil analisa HDO bio-oil kayu ketapang menggunakan katalis Mo/lempung pada penelitian ini, senyawa yang paling dominan yang diperoleh berupa senyawa alkana, dan alkena. Berdasarkan uraian diatas dapat disimpulkan bahwa proses HDO yang dibantu dengan katalis Mo/lempung sudah berperan dalam mengarahkan senyawa yang dihasilkan, yaitu menyerupai senyawa-senyawa kimia yang terkandung dalam minyak bumi.

4. Kesimpulan

Kayu ketapang dapat dikonversi menjadi bio-oil menggunakan katalis Mo/lempung melalui proses hidrodeoksigenasi pirolisis. Adanya variasi temperatur dan variasi jumlah katalis yang digunakan pada proses hidrodeoksigenasi pirolisis kayu ketapang terbukti mempengaruhi *yield* bio-oil yang diperoleh.

Yield bio-oil tertinggi diperoleh pada penggunaan katalis Mo/lempung sebanyak 1,5% b/b terhadap biomassa dan temperatur 320 °C yaitu sebesar 65,477% dengan hasil uji karakteristik sifat fisika bio-oil yaitu densitas 0,909 gr/ml, viskositas 1,797 cSt, angka asam 30,089 mg NaOH/gr sampel, titik nyala 48 °C, dan nilai kalor 44,725 MJ/Kg serta 5 senyawa yang paling dominan yaitu 2,4,4-trimethyl, 2-Pentene (9,4%); 2,2,4,4 tetramethyl, Pentane (6,78%); 3-(3,3-dimethyl butyl), Cyclohexanone (6,28%); 5,5-dimethyl, 2-Hexene (5,02%); 1-propene, 2-methyl, tetramer (3,72%).

Daftar Pustaka

- Ariati, R. 2009. *Kebijakan Pemerintah di Bidang Energi Alternatif*, Presentasi pada Pertemuan Pendayagunaan Potensi Sumber Daya Alam dan Buatan, Ditjen Potensi Pertahanan, Departemen Pertahanan RI, Jakarta.
- Balai Besar Selulosa Bandung. 2013. *Hasil Analisa Batang Ketapang*. Agustus. Laboratorium Komponen Kimia. Bandung.
- Boundy, B., S.W. Diegel, L. Wright., Davis, S.C. 2011. *Biomass Energy Data Book 4th ed.* Amerika Serikat: U.S. Department of Energy.
- Chaiya, C. 2011. *Production of Bio Oil from Coffee Residue using Pyrolysis Process*. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science Vol.II San Fransisco, USA.
- Choi, J.W., Shinyoung, O., Hyewon, H., Hang, S.C. 2014. *The Effect of Noble Metal Catalysts on The Bio-Oil Quality During The Hydrodeoxygenative Upgrading Process*. Fuel 153 : p.535-543.
- Darwanta dan Sriyanto. 2008. *Sintesis Katalis Mesopori Ni/Mo Teremban Lempung Terpilar Si dan Aplikasinya Pada Cracking Limbah Plastik Menjadi Bahan Bakar Cair*, SAINS Vol.9 (1), p.9-15.
- Dynamotive. 2006. *Product Information Booklet*, Dynamotive Bio-oil Information Booklet, Canada.
- Engineering ToolBox. 2012. *Fuels - Higher Calorific Values*, <http://www.engineeringtoolbox.com>, diakses pada 16 Maret 2014, Pkl. 10.00 WIB.
- Heraldhy. E., Triyono., Yaha M.U. 2003. *Impregnasi Logam Pt ke Permukaan Zeolit Alam sebagai Katalisator Konversi 3-metil-1-butanol dan*

- Campurannya, Alchemy, vol. 2, (1), pp. 34-43.
- IARC Monograph.1989. *Occupational Exposures in Petroleum Refining: Crude Oil and Major Petroleum Fuels*. France: IARC intern. tech. Rep Vol.45.
- Kusmiati, L. 2015. *Pirolisis Kulit Kayu Pinus (Pinus merkusii) menjadi Bio-Oil menggunakan Katalis Ni/Lempung*, Skripsi Sarjana Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. 2006. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: a Critical review*, Energy and Fuels (20), p.849-889.
- Onay, O. 2007. *Influence of pyrolysis temperature and heating rate on production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed bed reactor*. Fuel Processing Technology; 88:p.523-531.
- Putra, Z.A. 2010. *Kilang Minyak Bumi*. Universiti Teknologi Petronas. Malaysia.
- Rahman, A.A., Abdullah, N., Sulaiman, F. 2014. *Temperature effect on the Characterization of Pyrolysis Products from Oil Palm Fronds*. Advances in Energy Engineering (AEE) Vol. 2.
- Septriana, D. 2006. *Pembuatan Katalis Ni/Lempung Untuk Reaksi Hidrogenasi Crude Palm Oil (CPO)*. Skripsi, Program Studi Teknik Kimia Universitas Riau, Pekanbaru.
- Setiawan, W.D.T. 2013. *Hidrogenasi Pirolisis Cangkang Sawit menjadi Bio-Oil dengan Katalis Ni/ZSM-5*, Skripsi Sarjana, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru.
- Vang, R, T., Honkala, K., Dahl, S., Vestegaard, K, E., Schnadt, J. 2005. *Controlling the Catalytic Bond-Breaking Selectivity of Ni Surface by Step Blocking*, Nature Material, Vol:4, p. 160-162
- Xu,Y., Hu,X., Li .W., Shi.Y. 2012. *Preparation and Characterization of Bio-Oil from Biomass*. Jurnal Progress in Biomass and Bioenergy Production (10): p.198-220.