

Penentuan Mekanisme Pendeoksigenan dan Hidropendeoksigenan Asid Laurik menggunakan Mangkin FeMo/AC untuk Penghasilan Biobahan Api Jet (Determination of the Mechanism of Deoxygenation and Hydropeneoxygenation of Lauric Acid using FeMo/AC Catalyst for Jet Fuel Production)

NURUL ASIKIN-MIJAN^{1,*}, MEGAN XIN YI RAVINDRAN¹, NUR ATHIRAH ADZAHAR², MUHAMMAD HASIF AUJI¹, ILYA NATASHA MUAALLAMIN¹, ABDULKAREEM-ALSULTAN GHASSAN², LEE HWEI VOON³, ONG HWAI CHUAN⁴, DARFIZZI DERAWI¹, MOHD SUFRI MASTULI⁵ & TENGKU SHARIFAH MARLIZA⁶

¹Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

²Pusat Penyelidikan Sains dan Teknologi Katalisis (PutraCat), Faulti Sains, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia

³ Pusat Penyelidikan Nanoteknologi & Pemangkinan (NanoCat), Institut Pengajian Siswazah, Universiti Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia

⁴Jabatan Kejuruteraan, Sekolah Kejuruteraan dan Teknologi, Universiti Sunway, No. 5 Jalan Universiti, 47500 Bandar Sunway, Selangor, Malaysia

⁵Pusat Bahan Berfungsi dan Nanoteknologi, Institut Sains, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia

⁶Jabatan Sains dan Teknologi, Universiti Putra Malaysia Kampus Bintulu, 97008 Bintulu, Sarawak, Malaysia

Diserahkan: 12 September 2024/Diterima: 15 Januari 2025

ABSTRAK

Lonjakan permintaan penggunaan biobahan api jet (BAJ) dalam industri penerbangan merupakan salah satu alternatif bagi mengurangkan pelepasan gas karbon dioksida (CO₂) kepada alam sekitar. Malaysia yang kaya dengan sumber kelapa sawit malahan minyak isirung sawit (PKO) yang mengandungi sebanyak 48% asid laurik (C12) boleh digunakan sebagai stok suapan bagi penghasilan BAJ. Terdapat dua kaedah yang dapat menukarkan asid laurik kepada BAJ, iaitu kaedah pendeoksigenan bermangkin (DO) dan hidropendeoksigenan bermangkin (HDO). DO dapat menukarkan asid laurik kepada BAJ melalui tindak balas tanpa hidrogen (H₂) dengan proses pendekarboksilan/pendekarbonilan (deCOx) bagi menyingkirkan oksigen dalam menghasilkan rantaian hidrokarbon dan CO₂ di samping penghasilan produk sampingan iaitu karbon monoksida, CO dan air (H₂O). Manakala HDO pula merupakan kaedah menukarkan asid laurik kepada BAJ melalui tindak balas penyingkiran oksigen dalam bentuk H₂O dengan kehadiran H₂. Dalam kajian ini, kedua-dua kaedah DO dan HDO telah digunakan bagi penghasilan BAJ dengan menggunakan mangkin FeMo/AC. Mangkin yang disintesis telah dicirikan dengan menggunakan beberapa kaedah pencirian seperti XRD, FESEM-EDX, BET, TPD dan VSM. Kesan suhu tindak balas terhadap produk yang terhasil telah dikaji bagi mendapatkan mekanisme tindak balas bagi kedua-dua kaedah ini. Produk cecair yang terhasil dicirikan dengan menggunakan GC-FID dan GC-MS manakala produk gas dicirikan dengan menggunakan GC-TCD. Keputusan kajian menunjukkan simulasi mekanisme bagi kedua-dua tindak balas DO dan HDO bagi asid laurik dengan menggunakan mangkin FeMo/AC adalah sangat berkesan dengan penghasilan kepelbagaian spesies hidrokarbon.

Kata kunci: Asid laurik; biobahan api jet; hidropendeoksigenan; mangkin; pendeoksigenan

ABSTRACT

The higher demand for the use of bio-jet fuel (BJF) in the aviation industry is one alternative to reduce carbon dioxide (CO₂) emissions into the environment. Malaysia is rich in palm oil resources and palm kernel oil (PKO) which contain about 48% lauric acid (C12), can be use as a feedstock for BJF production. There are two methods to convert lauric acid to BJF, namely the catalytic deoxygenation (DO) method and the catalytic hydrodeoxygenation (HDO) method. DO can convert lauric acid to BJF through the reactions without hydrogen (H₂) involving decarboxylation/decarbonylation (deCOx) processes to remove oxygen, producing hydrocarbon chains and CO₂ alongside byproducts such as carbon monoxide (CO) and water (H₂O). Meanwhile, HDO converts lauric acid to BJF by removing oxygen in the form of H₂O in the presence of H₂. In this study, both DO and HDO methods were used to produce BJF using FeMo/AC catalyst. The synthesized catalyst was characterized using several characterization techniques such as XRD, FESEM-EDX, BET, TPD, and VSM. The effect

of reaction temperature on the resulting products was studied to determine the reaction mechanisms for both methods. The liquid products obtained were characterized using GC-FID and GC-MS, while the gas products were characterized using GC-TCD. The results showed that the simulation mechanisms for both DO and HDO reactions for lauric acid using FeMo/AC catalyst is very effective where the reaction producing a variety of hydrocarbon species.

Keywords: Bio-jet fuel; catalyst; deoxygenation; hydrodeoxygenation; lauric acid

PENGENALAN

Sumber bahan api utama dunia terutamanya bagi sektor pengangkutan adalah bahan bakar berasaskan petroleum dan bahan bakar ini tidak boleh diperbaharui. Walaupun bekalan bahan api dilihat seperti mencukupi pada masa ini, namun kapasiti keperluan adalah melebihi kadar pengeluaran (Duangporn et al. 2021; Vorrnutch et al. 2017; Wan Nor Adira et al. 2021). Hal ini kerana pergantungan yang besar terhadap sektor pengangkutan menyebabkan kesukaran untuk meminimumkan penggunaan bahan api. Seiring dengan perkembangan ekonomi yang pesat, dapat dijangkakan peningkatan permintaan secara drastik bagi penggunaan minyak berasaskan petroleum pada masa akan datang. Di samping itu, pada masa kini juga dunia berhadapan dengan cabaran terbesar dalam peningkatan masalah pencemaran alam sekitar yang berpunca daripada pembakaran bahan bakar berasaskan petroleum kerana pelepasan gas ekzos seperti nitrogen oksida (NO_x), oksida sulfur (SO_x), hidrokarbon tidak terbakar (UHC) dan karbon monoksida (CO) (Abdulkareem et al. 2020; Kallio et al. 2014; Wan Nor Adira et al. 2020). Kesemua gas ini yang dikategorikan sebagai gas rumah hijau akan menyebabkan penipisan lapisan ozon, hujan asid dan pemanasan global dan ia akan menyebabkan bencana alam dan meningkatkan risiko penyakit pernafasan akut yang teruk. Hal ini telah mendorong kepada penyelidikan untuk menjalankan lebih banyak kajian dalam membangunkan sumber tenaga lestari yang boleh diperbaharui seperti biobahan api jet (BAJ).

BAJ merupakan bahan api yang digunakan dalam pesawat udara berenjin gas-turbin yang terdiri daripada hidrokarbon $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ dan BAJ dapat dihasilkan daripada sistem penyulingan berperingkat (Kallio et al. 2014). Oleh kerana sumber bahan bakar berasaskan petroleum yang semakin terhad dan dengan mengambil kira peningkatan masalah alam sekitar, BAJ yang dihasilkan daripada bahan stok suapan berasaskan trigliserol atau asid lemak telah diperkenalkan untuk menggantikan petroleum (Saima et al. 2019). BAJ boleh dihasilkan melalui dua kaedah tindak balas iaitu pendeoksigenan bermangkin (DO) dan hidropendeoksigenan bermangkin (HDO). DO merupakan proses penyingkiran komponen beroksigen daripada trigliserol atau asid lemak melalui proses pendekarbonilan (DCO) dan pendekarboksilan (DCO_2) di dalam keadaan atmosfera lengai, iaitu dengan kehadiran gas nitrogen N_2 . Hidrokarbon yang terhasil adalah C_{n-1} , iaitu kurang satu karbon daripada asid lemak asal (Atthapon et al. 2014; Songphon et al. 2016; Vorrnutch et al. 2017). BAJ yang dihasilkan daripada tindak balas DO mempunyai ciri bahan

bakar yang lebih baik dari segi nilai pemanasan tinggi (HV), tinggi nombor setana (80-90), kelikatan yang lebih rendah dan kestabilan bahan api yang tinggi. Dengan ciri yang demikian, BAJ ini telah diterima secara meluas oleh masyarakat (Aliana-Nasharuddin et al. 2019). Selain tindak balas DO, BAJ juga dapat dihasilkan melalui tindak balas hidropendeoksigenan (HDO). HDO pula merupakan proses penyingkiran komponen beroksigen dalam bentuk air pada suhu dan tekanan hidrogen yang tinggi. Hidrokarbon yang terhasil adalah C_n , iaitu jumlah karbon adalah sama seperti asid lemak (Lup et al. 2017).

Dalam pemilihan stok suapan bagi penghasilan BAJ, kriteria pertama bergantung kepada jumlah ikatan ganda dua dan komposisi asid lemak. Ini kerana kestabilan dan kereaktifan kimia semasa DO akan dipengaruhi oleh tahap ketepuan dan komposisi asid lemak dalam penghasilan BAJ (Saima et al. 2019). Minyak isirung sawit (PKO) diperoleh daripada minyak inti buah sawit yang terletak di dalam tempurung keras dan mengandungi asid lemak yang terdiri daripada asid laurik ($\text{C}_{12:0}$), asid miristik ($\text{C}_{14:0}$) dan asid palmitik ($\text{C}_{16:0}$) yang tinggi (Mancini et al. 2015). Asid laurik, asid miristik dan asid palmitik merupakan asid lemak pendek yang sesuai untuk penghasilan BAJ (Vorrnutch et al. 2017). Hal ini kerana, tindak balas DO dan HDO ke atas PKO akan menyebabkan terhasilnya hidrokarbon dalam julat rantai $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$. Rantai asid lemak C_{12} merupakan asid lemak yang paling tinggi kandungannya dalam PKO (48%), oleh hal demikian PKO yang kaya dengan rantai asid lemak C_{12} akan menghasilkan rantai hidrokarbon C_{11} atau C_{12} selepas melalui tindak balas DO atau HDO (Mayorga et al. 2020).

Mangkin biasanya digunakan dalam industri pembangunan dan kerja penyelidikan untuk mengoptimumkan hasil taburan produk dan meningkatkan kepilihan produk. Struktur liang, isi padu liang, luas permukaan dan keasidan mangkin adalah ciri yang sangat penting bagi tindak balas DO dan kepilihan produk. Terdapat dua jenis mangkin yang digunakan bagi menghasilkan biobahan api daripada minyak sawit seperti mangkin bes dan mangkin berasid (Fouad et al. 2020). Keaktifan mangkin tapak asid telah dibuktikan oleh Ravindran et al. (2022) yang menunjukkan tindak balas DO yang berkesan dengan peningkatan taburan jumlah hidrokarbon sebanyak 78% dan kepilihan BAJ ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) yang tinggi apabila menggunakan mangkin FeMo/AC berbanding mangkin komersial. Hal ini kerana, mangkin FeMo/AC yang dibangunkan daripada *biochar* (buluh) yang diaktifkan dengan KOH pada suhu 800 °C mempunyai kawasan

permukaan yang besar ($1796 \text{ m}^2/\text{g}$), kehadiran tapak berasid yang tinggi ($2965 \text{ } \mu\text{mol/g}$) dan keliangan pori yang besar (1.69 cc/g). Walau bagaimanapun, kajian secara terperinci terhadap DO ke atas PKO telah dijalankan namun, sistem DO adalah melibatkan pemanasan dengan menggunakan reaktor gelombang mikro. HDO juga terbukti berkesan untuk penghasilan BAJ hidrokarbon daripada PKO, tetapi tiada kajian yang menggunakan mangkin FeMo/AC. Selain itu, perbezaan bagi mekanisme tindak balas DO dan HDO menggunakan mangkin FeMo/AC yang terperinci masih belum lagi dilaporkan oleh mana-mana kajian. Berdasarkan penemuan yang telah disebutkan, kajian ini akan memfokuskan pada penyelidikan mekanisme DO dan HDO dalam keadaan optimum. Penggunaan bahan model seperti asid laurik sebagai bahan stok suapan adalah pilihan terbaik dalam kajian ini yang memfokuskan kepada kajian terperinci mekanisme DO dan HDO dengan menggunakan mangkin FeMo/AC.

BAHAN DAN KAEDAH

Senarai bahan kimia yang digunakan dalam kajian ini adalah seperti dalam Jadual 1. Asid laurik yang merupakan stok suapan dalam kajian ini telah diterima daripada Chemiz. Jadual 2 menunjukkan ciri fisiokimia bagi asid laurik. Komposisi asid laurik terdiri daripada asid kaprik ($\text{C}10:0$, <1.0) asid laurik ($\text{C}12:0$; >99.0), asid miristik ($\text{C}14:0$, <1.0) dan lain-lain <1.0 .

KAEDAH SINTESIS FeMo/AC

Bagi mensintesis FeMo/AC, karbon teraktif yang diperbuat daripada buluh (AC) diperolehi melalui tindak balas pirolisis buluh pada suhu 600°C selama 30 minit di dalam atmosfera Ar tulen (99.999%, 150 mL/min). Karbon teraktif atau biochar yang diperolehi ini dirawat dengan larutan pengaktif KOH (ketulenan 85%) dengan nisbah berat pengaktif 1:1 selama 12 jam, kemudian dikeringkan selama 24 jam pada suhu 150°C . AC dengan pengaktif KOH yang diperolehi itu dimasukkan ke relau dalam atmosfera Ar pada 800°C selama 1 jam untuk menghasilkan biochar teraktif. Kemudian, AC disejukkan dan dicampurkan ke dalam HCl (1 mol/L) untuk mengekstrak sepenuhnya sebatian yang mengandungi K dan dienap dengan menggunakan air ternyahion. Seterusnya Mo and spesies magnetik Fe akan dicampurkan dalam nisbah (wt. %:wt. %) 2:1. Larutan gram Mo dicampurkan bersama pepejal Fe_3O_4 , diikuti dengan pengadukan selama kira-kira 30 minit. Seterusnya, 8 g serbuk AC ditambah ke dalam larutan Mo dan Fe_3O_4 di bawah pengacauan mekanikal secara 24 jam pada suhu 40°C . Kemudian, 20 mL 10% NH_4OH ditambah sedikit demi sedikit sehingga larutan mencapai $\text{pH}=11$. Garam Mo yang dilarutkan dengan air suling ditambahkan ke dalam larutan. Seterusnya, 8 g serbuk AC ditambah ke dalam larutan sambil mengekalkan $\text{pH} 11$. Larutan tersebut kemudiannya dibiarkan selama 24 jam pada suhu 40°C di bawah pengacauan mekanikal. Selepas 24 jam, mendakan

ditapis dengan menggunakan kaedah penapisan dan dibasuh menggunakan aseton beberapa kali dan seterusnya dikeringkan di dalam ketuhar udara pada suhu 100°C . Akhir sekali, mendakan pepejal yang telah dikeringkan dikumpul dan seterusnya dikalsin pada suhu 530°C selama 2 jam di bawah aliran N_2 .

PENDEOKSIDAAN (DO) DAN HIDROPENDEOKSIDAAN (HDO) LAURIK ASID

Tindak balas DO bagi asid laurik (Rajah 1) dengan menggunakan mangkin FeMo/AC dijalankan di dalam reaktor semi kumpulan 250 mL yang dikacau secara mekanikal dalam keadaan separa vakum dan aliran gas nitrogen (N_2) lengai. Tindak balas DO dijalankan pada beberapa suhu iaitu 300 , 320 dan 340°C dengan aliran gas lengai N_2 (40 cc/min) selama 3 jam (Ravindran et al. 2022). Sebanyak 10 g asid laurik dicampur dengan 0.5 g mangkin FeMo/AC yang telah disintesis dimasukkan ke dalam reaktor. Gas N_2 dialirkan pada kadar 40 cc/min bagi mengeluarkan oksigen di dalam reaktor. Semasa tindak balas DO, wap terhasil dikondensasikan kepada produk berbentuk cecair menggunakan kondenser penyejuk pada suhu 17°C dan dikumpulkan di dalam bekas pengumpul. Untuk tindak balas HDO pula, tindak balas dilakukan dalam keluli tahan karat bersaiz 300 mL yang dibina khas dengan reaktor pengacau kelompok (Rajah 1) dengan menggunakan 10 g asid laurik dan 0.5 g mangkin FeMo/AC. Sebelum tindak balas, reaktor dibersihkan dengan gas N_2 selama 2 min diikuti oleh gas H_2 . Tekanan H_2 ditetapkan kepada 60 MPa dan campuran dipanaskan hingga 380°C dengan pengacauan mekanikal pada 200 rpm untuk memulakan tindak balas dan diteruskan selama 3 jam. Prosedur yang sama dengan suhu tindak balas berbeza iaitu pada suhu 400 dan 450°C telah dilakukan. Setelah disejukkan ke suhu bilik, cecair mentah dan produk gas dikeluarkan secara berasingan. Untuk tindak balas DO dan HDO produk cecair dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas-pengesan pengionan nyala (GC-FID) dan kromatografi gas-spektrometer jisim (GC-MS) manakala produk gas dianalisis menggunakan kromatografi gas-pengesan kekonduksian terma (GC-TCD).

PENCIRIAN MANGKIN FeMo/AC

Analisis pembelauan sinar-X (XRD) menggunakan model difraktometer Bruker D8 Advance dilengkapi radiasi Cu K α pada 30 kV dijalankan untuk mengenal pasti kehabluran dan sifat struktur mangkin FeMo/AC sebelum dan selepas tindak balas. Analisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) dijalankan untuk mengira luas permukaan dan ciri struktur liang bagi pemangkin dengan menggunakan Micromeritics ASAP 2020. Analisis suhu pemrograman nyahjerapan (TPD) digunakan bagi mengukur jumlah tapak asid manakala mikroskop elektron pengimbas pelepasan medan (FESEM) 20 kV (FESEM, LEO 1455 VP) digunakan untuk mengkaji sifat permukaan, topografi dan

JADUAL 1. Bahan kimia

Bahan kimia	Formula molekul	Pembekal
Asid laurik	$C_{12}H_{24}O_2$	Chemiz
Ammonia	NH_3	R & M Chemical
Ferum (III) klorida heksahidrat	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	R & M Chemical
Ferum(II) klorida tetrahidrat	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich
Ammonium molibdat tetrahidrat	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich
n-heksana (gred GC)	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Chemiz
Kalium hidroksida	KOH	Sigma-Aldrich

JADUAL 2. Fisiokimia dan komposisi asid lemak dalam asid laurik

Sifat	Nilai ^a	Kaedah
Nilai asid (mg KOH/g)	278-282	AOCS Ca 5a-40
FFA	139-141	AOCS Ca 5a-40
Komposisi asid lemak (%) ^b	AOCS Ce1-62 & Ce-661	
Asid kaprik (C10:0)	<1.0	
Asid laurik (C12:0)	>99.0	
Asid miristik (C14:0)	<1.0	

^anilai diperoleh kajian^bnilai diperoleh kajian kepustakaan (Bockisch 1998; Khalil et al. 2016)

RAJAH 1. Radas uji kaji DO dan HDO

morfologi mangkin. Penentuan komposisi unsur seperti Fe, Mo dan C pada permukaan mangkin ditentukan oleh analisis pemetaan FESEM-EDX menggunakan mikroskop elektron LEO 1455 VP melalui spektrometer Rayny EDX-720. Sifat magnetik untuk FeMo/AC ditentukan dengan menggunakan kerintangan Elektrik Ferit (VSM) model EV-7 magnet ADE.

ANALISIS PRODUK CECAIR HIDROKARBON

GC-FID merupakan analisis kuantitatif yang digunakan bagi menentukan komposisi atau ketulenan sesuatu campuran, pemantauan bahan sisa alam sekitar dan bahan pencemar bagi sampel yang boleh meruap. Dalam kajian ini, produk cecair telah dikenal pasti dengan menggunakan sebatian alkana dan alkena piawai, $n-(C_8 - C_{20})$, manakala turus yang digunakan adalah model HP5890. Penentuan jumlah hasil hidrokarbon (X) rantai lurus tepu dan tidak tepu dinilai oleh Persamaan (1):

$$X(\%) = \frac{\sum N_o + \sum N_a}{\sum N_e} \times 100 \quad (1)$$

dengan N_o ialah kawasan puncak alkana ($C_8 - C_{20}$); N_a ialah kawasan puncak alkena ($C_8 - C_{20}$); dan N_e ialah kawasan puncak produk.

Produk cecair DO dan HDO dicirikan secara kualitatif dengan menggunakan GC-MS. Model turus yang digunakan bagi pencirian produk ini ialah Shimadzu QP5050A dilengkapi dengan turus DB-5 tidak berketub berukuran $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.1 \text{ } \mu\text{m}$. Produk cecair dicairkan menggunakan n-heksana gred GC. Selektiviti (S_o) produk dinilai menggunakan Persamaan (2):

$$S_o(\%) = \frac{C_x}{\sum A_x} \times 100 \quad (2)$$

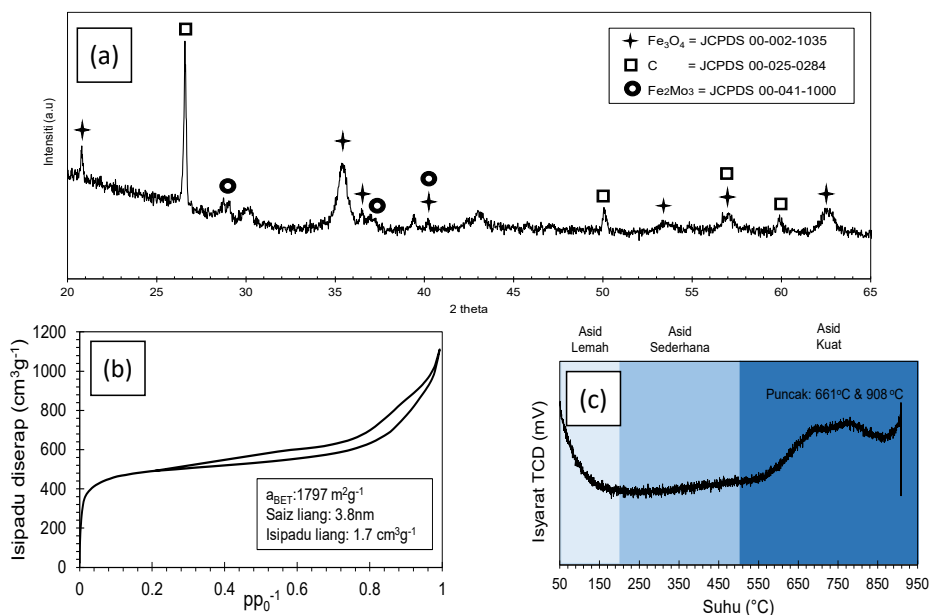
dengan C_x ialah luas puncak peretakan hidrokarbon dikehendaki; A_x ialah luas puncak hidrokarbon.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENCIRIAN FeMo/AC

Profil XRD bagi mangkin FeMo/AC (Rajah 2(a)) menunjukkan kewujudan struktur bintang merujuk kepada struktur kubik Fe_3O_4 pada $2\theta = 20.80^\circ, 35.36^\circ, 36.48^\circ, 42.99^\circ, 53.58^\circ, 56.99^\circ, 62.62^\circ$ (JCPDS No. 00-002-1035), struktur kubik untuk Fe_2Mo_3 pada $2\theta = 28.87^\circ, 36.48^\circ, 42.99^\circ$ (JCPDS No. 00-041-1000) dan struktur heksagon merujuk kepada C pada $2\theta = 26.58^\circ, 50.06^\circ, 56.99^\circ, 59.90^\circ$ (JCPDS No. 00-025-0284). Selain itu, keputusan XRD bagi mangkin FeMo/AC menunjukkan puncak C tertinggi pada $2\theta = 26.58^\circ$ mengesahkan FeMo/AC kebanyakannya terdiri daripada fasa karbon (Wu et al. 2016). Oleh kerana kesemua logam oksida wujud secara mono, ia perlu ditekankan bahawa fasa karbon kekal sebagai tapak mono (fasa C) dan bukannya tapak dual dengan logam aktif.

Luas permukaan, saiz liang dan isi padu mangkin ditentukan menggunakan kaedah BET seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2(b). Keputusan analisis menunjukkan luas permukaan, saiz liang dan isi padu liang FeMo/AC masing-masing ialah $1797 \text{ m}^2/\text{g}$, 3.8 nm dan $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. Luas permukaan FeMo/AC adalah lebih tinggi berbanding kajian sebelum ini ($30\text{-}1439 \text{ m}^2/\text{g}$) (Ady et al. 2024; Kaewtrakulchai et al. 2022; Wu et al.



RAJAH 2. Pencirian mangkin FeMo/AC dengan analisis (a) XRD, (b) BET dan (c) TPD NH₃

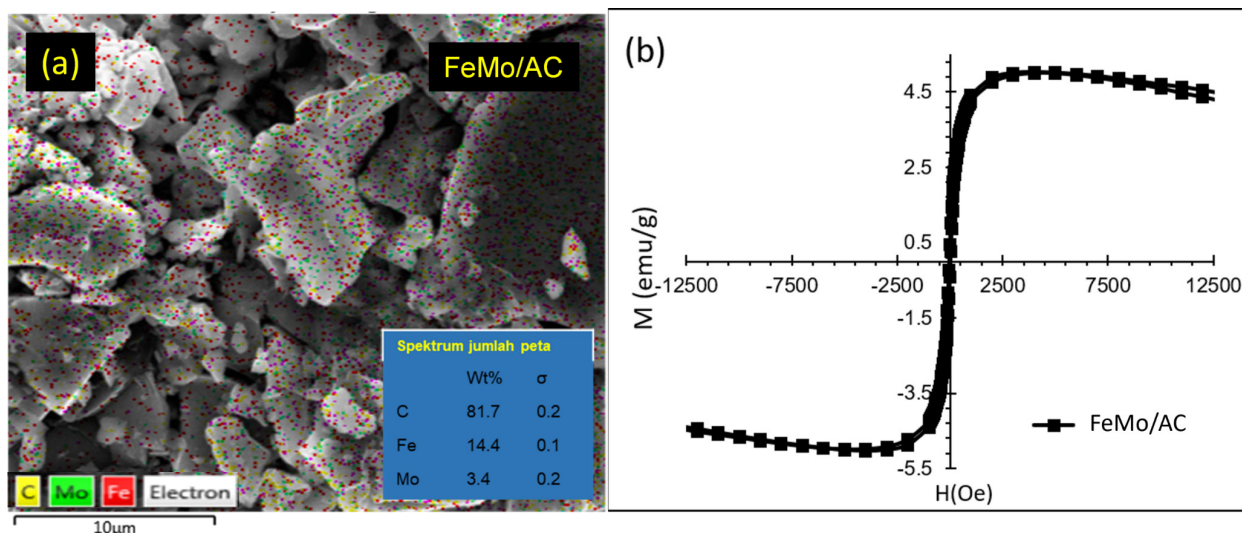
2024). Ini mungkin disebabkan oleh interaksi sinergistik antara Fe-Mo pada sokongan AC yang meningkatkan luas permukaan pemangkin. Oleh itu, ini mencadangkan bahawa pemangkin FeMo/AC mempunyai lebih banyak tapak aktif untuk tindak balas, dengan itu meningkatkan hasil dan selektiviti terhadap spektrum hidrokarbon bahan api jet yang disasarkan. Keasidan mangkin adalah sangat penting untuk tindak balas DO, oleh itu, sifat keasidan FeMo/AC telah dikaji menggunakan TPD-NH₃ dan Rajah 2(c) menunjukkan puncak nyahjerapan pada suhu 661 °C dan 908 °C dan puncak ini dapat dikaitkan dengan kekuatan asid yang tinggi dengan jumlah ketumpatan asid sebanyak 2965 $\mu\text{mol/g}$. Ciri keasidan ini adalah menepati ciri keasidan bagi kajian sebelum ini iaitu Fe (Nur Athirah et al. 2022; Setareh et al. 2011), Mo (Chen et al. 2013) dan AC (Ravindran et al. 2022). Menurut Rajah 3(a), pembangunan ciri tekstur yang baik bagi FeMo/AC dapat meningkatkan aktiviti tindak balas DO yang tinggi dalam asid laurik. Ini dibuktikan oleh imej FESEM FeMo/AC, yang menunjukkan pembentukan agregat yang lebih besar dengan kehadiran struktur bentuk jarum halus. FeMo/AC juga menunjukkan penghasilan agregat kecil, yang boleh dikaitkan dengan Fe dan Mo oksida (Yahsé et al. 2015). Selain itu, FeMo/AC juga menunjukkan kewujudan kawasan berliang.

Analisis keunsuran bagi FeMo/AC telah dikaji dengan menggunakan spektroskopi sinar-X (EDX) penyebaran tenaga FESEM dan keputusan membuktikan bahawa mangkin terdiri daripada unsur C, Fe dan Mo (Rajah 3(a)). Kewujudan spesies Fe dan Mo membuktikan kejayaan

penambahan Fe dan Mo pada AC. Mangkin FeMo/AC menunjukkan bahawa kandungan karbon adalah sebanyak ~81% dan kandungan karbon yang tinggi ini menjadikan FeMo/AC sebagai penghalang proses pensinteran yang cekap. Di samping itu, kandungan karbon yang tinggi menjadikan mangkin ini stabil secara terma dan berkesan untuk tindak balas DO dan HDO. Untuk menentukan sifat magnet pemangkin, ketepuan magnetisasi dan koersiviti telah diambil kira. Ketepuan magnetisasi merujuk kepada kemagnetan maksimum yang dicapai apabila semua momen magnetik dalam bahan selaras, manakala koersiviti merujuk kepada ketahanan bahan terhadap penyahmagnetan. Berdasarkan Rajah 3(b), data menunjukkan bahawa pemangkin mempunyai ketepuan kemagnetan tinggi (emu/g) dengan histeresis yang ketara, berbentuk lengkung S dengan gelung kecil (emu/g) yang mencadangkan sifat feromagnetik (Dodrill 2015).

TINDAK BALAS DO DAN HDO DENGAN MANGKIN FeMo/AC

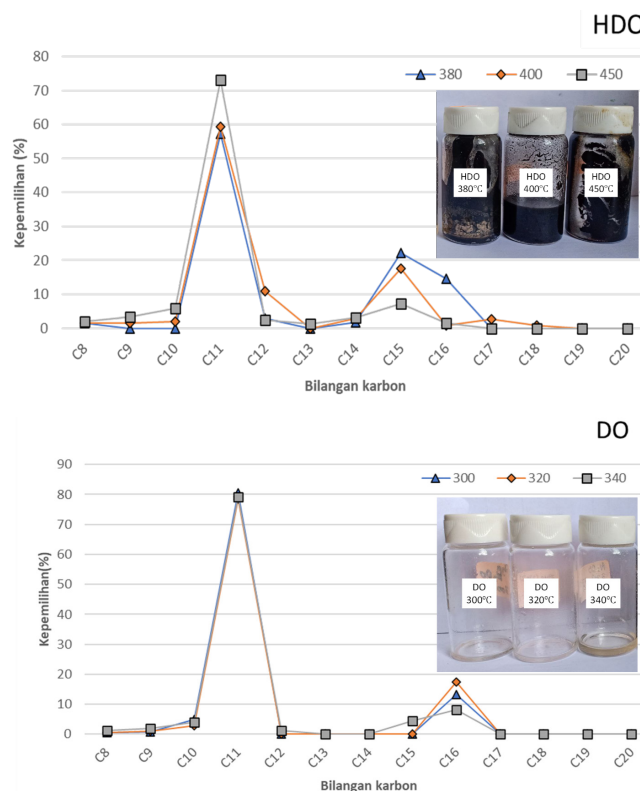
Keadaan tindak balas seperti suhu akan memberi kesan yang signifikan terhadap selektiviti hidrokarbon (Saima et al. 2019). Kajian terdahulu melaporkan peningkatan pembentukan hidrokarbon berantai pendek dan pembentukan gas yang tinggi pada suhu tindak balas DO dan HDO yang >500 °C. Kebanyakan kajian lepas melaporkan suhu digunakan untuk mencapai penghasilan maksimum DO adalah dalam julat 300-350 °C, manakala HDO dalam julat 350-500 °C. Oleh itu, kajian ini telah memfokuskan



RAJAH 3. Pencirian mangkin FeMo/AC dengan analisis (a) FESEM-EDX dan (b) VSM

suhu tindak balas DO dan HDO bagi asid laurik masing-masing pada suhu 300-340 °C dan 380-450 °C. Produk tindak balas DO dan HDO pada suhu tindak balas 300-340 °C dan 380-450 °C ditunjukkan dalam Rajah 4. Majoriti produk DO terhasil dalam bentuk cecair tidak berwarna, manakala produk HDO terhasil dengan cecair warna hitam. Keputusan awal ini dapat disimpulkan bahawa sifat fizikal produk HDO sangat bergantung kepada suhu tindak balas. Tindak balas HDO pada suhu 380 °C menghasilkan produk pepejal yang keras manakala, pada suhu 450 °C, ia menghasilkan produk berlilin. Menariknya, pada suhu tindak balas HDO 400 °C, produk HDO kekal dalam bentuk cecair. Keputusan ini mencadangkan bahawa suhu sistem tindak balas DO dan HDO mempengaruhi keadaan pembentukan produk. Selain itu, dalam tindak balas HDO pembentukan pepejal pada 380 °C juga mencadangkan bahawa asid laurik tidak berjaya ditukar kepada spesies hidrokarbon yang dikehendaki. Apabila suhu tindak balas meningkat sehingga 400 °C, asid laurik berjaya ditukar kepada hidrokarbon dan menghasilkan lebih banyak produk cecair. Tindak balas HDO pada suhu tinggi iaitu pada 450 °C, pembentukan produk berlilin adalah disebabkan oleh tindak balas yang tidak diinginkan berlaku seperti tindak balas ketonisasi (Kunamalla & Maity 2023). Ini dapat disahkan oleh penemuan dalam analisis GCMS (RAJAH 5) dengan tindak balas HDO pada suhu 450 °C menunjukkan kewujudan spesies keton tertinggi.

Rajah 4 menunjukkan kepilihan produk hidrokarbon bagi tindak balas HDO dan DO. Produk yang terhasil daripada tindak balas HDO kaya dengan C_{11} , C_{15} dan C_{16} , dengan urutan C_{11} (57-75%) > C_{15} (7-22%) > C_{16} (1-14%). Manakala tindak balas DO menunjukkan penghasilan hidrokarbon selektif pada C_{11} dan C_{16} , dengan C_{11} adalah hidrokarbon utama (80%). Perlu diberi perhatian, kepilihan produk hidrokarbon bagi kedua-dua tindak balas HDO dan DO selektif kepada penghasilan C_{11} . Berdasarkan Jadual 2, kandungan asid lemak C_{12} adalah 99%. Secara teorinya tindak balas DO akan berlaku melalui dekarboksilasi dan dekarbonilasi dengan spesies terdeoksigen akan dikeluarkan dalam bentuk CO_2 , CO dan H_2O . Tindak balas DO akan menghasilkan pembentukan hidrokarbon C_{n-1} (Ravindran et al. 2022). Dalam kes ini, C_{11} merupakan produk utama yang menunjukkan bahawa tindak balas DO asid laurik berlaku dengan cemerlang. Manakala dalam tindak balas HDO, secara teorinya produk hidrokarbon C_{12} seharusnya mendominasi penghasilan produk, kerana tindak balas HDO mengutamakan pembentukan hidrokarbon C_n (Fouad et al. 2020). Namun, C_{11} masih mendominasi diikuti oleh C_{12} mencadangkan berlakunya proses dekarboksilasi, dekarbonilasi dan HDO. C_{11} yang tinggi diperhatikan dalam tindak balas HDO. Anomali ini dicadangkan juga oleh Yang and Carreon (2017) yang mana berlakunya tindak balas yang kompetitif antara HDO dan DCO_2 di bawah atmosfera hidrogen. Secara keseluruhannya,



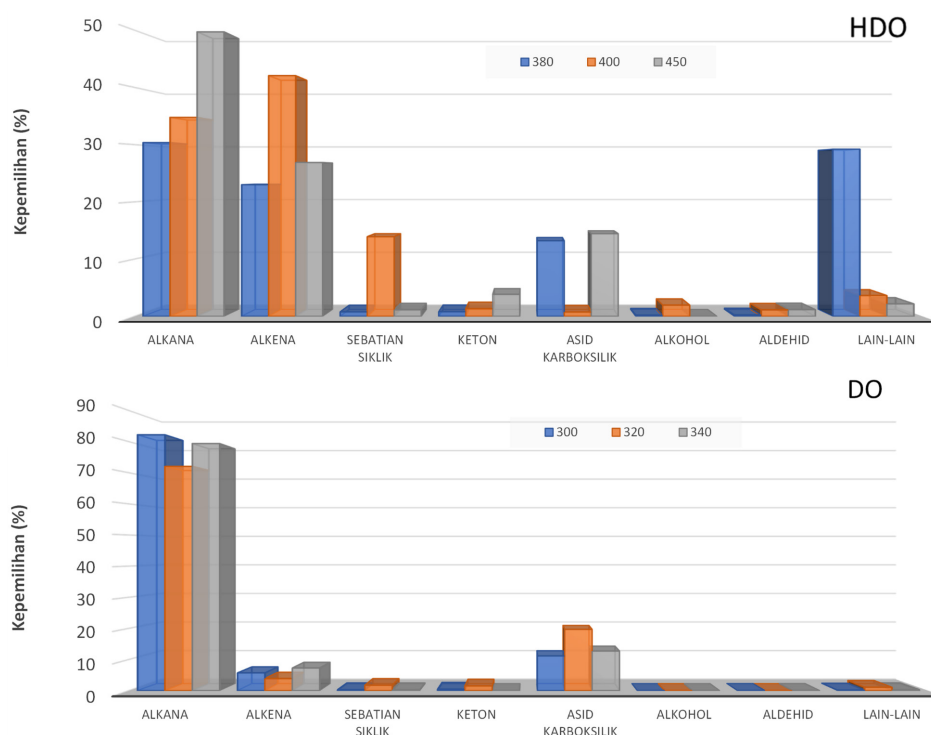
RAJAH 4. Cecair bahan api dan taburan karbon bagi produk tindak balas HDO dan DO

kajian membuktikan bahawa pemangkin FeMo/AC adalah sesuai digunakan untuk kedua-dua tindak balas DO dan HDO. Seperti yang telah dilaporkan oleh kajian lepas, suhu memainkan peranan penting dalam penentuan produk hidrokarbon (Saima et al. 2019). Dalam rajah yang sama, keputusan menunjukkan kesan suhu memberikan kesan positif terhadap kepilahan hidrokarbon bagi tindak balas DO dan HDO. Peningkatan suhu DO dari 300 °C ke 340 °C dan HDO dari 380 °C ke 450 °C menunjukkan peningkatan penghasilan C_{11} pada aras optimum. Hasil kajian ini terbukti bahawa dekarbosilasi dan dekarbonilasi berlaku dengan berkesan. Berdasarkan kajian ini, suhu 340 °C merupakan suhu optimum untuk tindak balas DO dengan hasil tertinggi (95%) dan selektiviti C_{11} - C_{12} terhadap BAJ (84%), manakala suhu 400 °C untuk tindak balas HDO dengan penghasilan BAJ yang kaya dengan C_{11} . Selain itu, analisis GCMS juga menunjukkan bahawa pada 340 °C tindak balas DO dan suhu 400 °C tindak balas HDO dapat menghasilkan jumlah produk alkena dan alkana tertinggi berbanding suhu yang lain. Berdasarkan analisis GCFID dan GCMS, suhu 340 °C dipilih sebagai suhu optimum bagi tindak balas DO manakala suhu 400 °C bagi tindak balas HDO.

RAJAH S1 menunjukkan kromatogram bagi produk yang dihasilkan daripada tindak balas DO dan HDO pada suhu optimum; 400 °C (HDO) dan 340 °C (DO). Keputusan kajian analisis daripada GC-FID untuk produk HDO menunjukkan kromatogram puncak yang hampir serupa dengan puncak malar hidrokarbon C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{14} ,

C_{15} , C_{16} , C_{17} dan C_{18} . Manakala DO hanya menunjukkan puncak pada C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} dan C_{16} . Ini terbukti bahawa tindak balas HDO lebih agresif daripada DO sehingga menghasilkan lebih banyak spesies hidrokarbon. Hal ini berkemungkinan disebabkan oleh suhu tindak balas HDO yang tinggi menyebabkan peretakan pada hidrokarbon dan ini meningkatkan pertambahan hidrokarbon berantai pendek (Vorrannutch et al. 2017).

Rajah 5 menunjukkan carta palang taburan spesies organik bagi tindak balas HDO; 380 °C, 400 °C, 450 °C dan DO; 300 °C, 320 °C, 340 °C. Keputusan GC-MS menunjukkan bahawa tindak balas HDO menghasilkan kepelbagaian spesies organik yang lebih banyak berbanding DO. Antara spesies organik hasil daripada tindak balas HDO terdiri daripada alkana, alkena, sebatian siklik, keton, alkohol dan aldehid. Sebatian alkana (C_{11} (54-67%), C_{12} (1.8-2%)) (Jadual S1) merupakan produk major dalam tindak balas HDO. Tindak balas DO sebaliknya menunjukkan kurangnya kepelbagaian spesies organik. Hal ini kerana suhu tindak balas adalah antara 300-340 °C lebih rendah berbanding HDO. Namun begitu, alkana (C_{11}) (70-80%) merupakan spesies major daripada tindak balas DO dan lebih banyak terhasil daripada tindak balas HDO. Hasil kajian terbukti bahawa DCO dan DCO_2 berlaku dengan sangat berkesan dalam tindak balas DO. Tindak balas DCO dan DCO_2 kurang berlaku dalam HDO kerana kompetitif tindak balas HDO seperti hidrogenasi dan ketonisasi (Ravindran et al. 2022).



RAJAH 5. Taburan relatif bagi spesies organik di dalam HDO dan DO

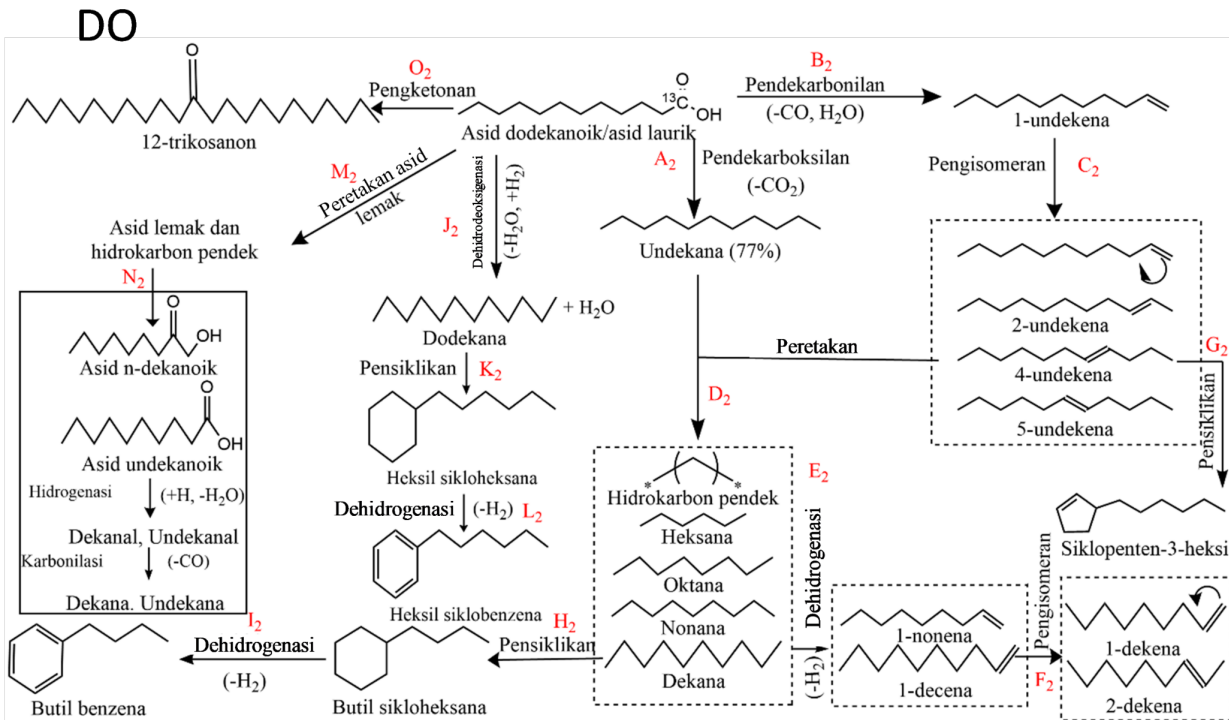
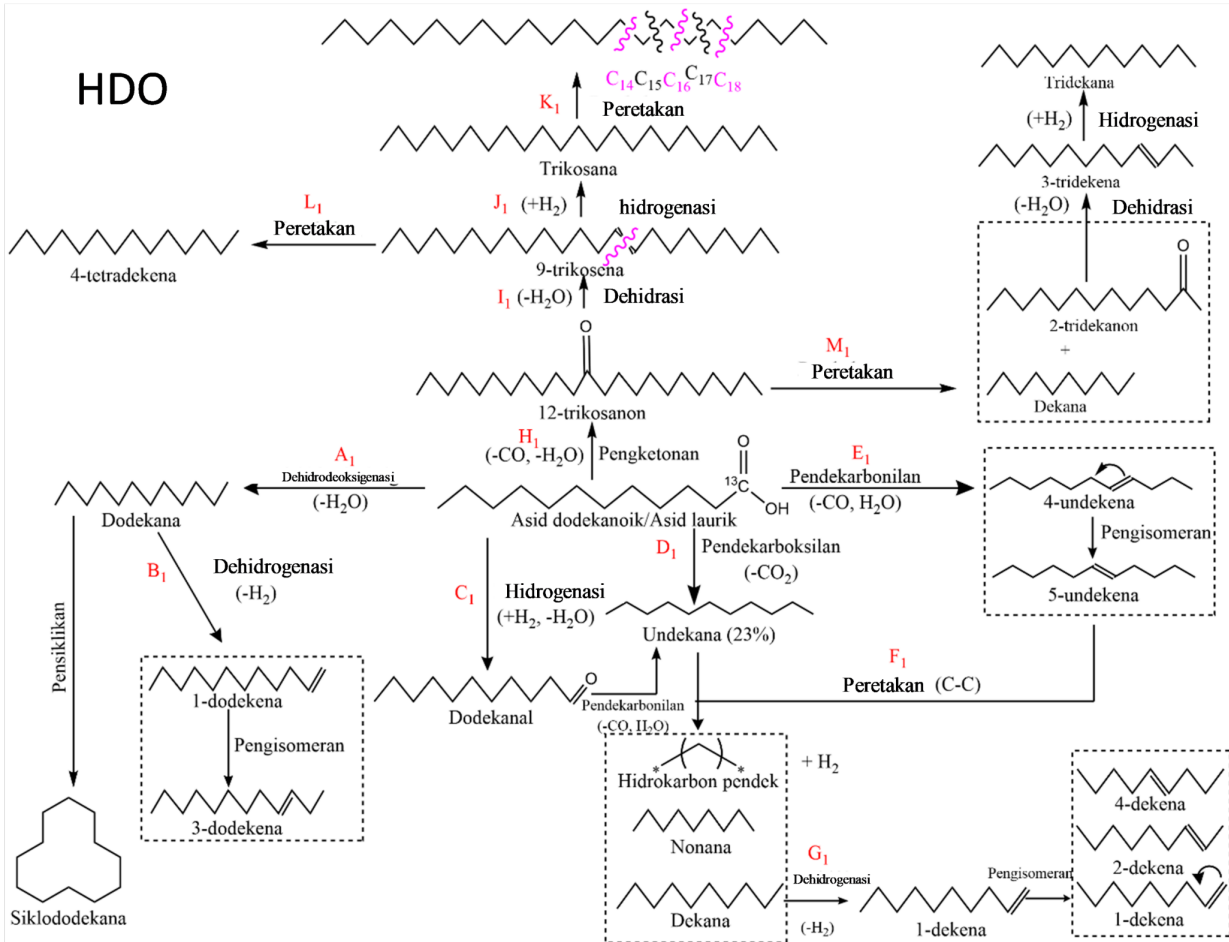
Suhu memainkan peranan penting dalam penghasilan hidrokarbon. Ini terbukti kerana penghasilan alkana adalah optimum pada suhu 450 °C (49.7%) diikuti oleh suhu 400 °C (34.76%) dan 30.36% pada suhu 380 °C. Sebaliknya dalam tindak balas DO, alkana yang terhasil pada tahap optimum adalah pada suhu 300 °C (82.19%) diikuti dengan suhu 340 °C (79.37%) dan suhu 320 °C (72.05%). Apabila dibandingkan dengan produk alkana (dekana (C_{10}), undekana (C_{11})) tindak balas HDO menghasilkan banyak alkana iaitu sebanyak 23.0 - 42.05% berbanding dengan tindak balas DO (3.84 - 7.26%). Secara teori, tindak balas HDO melibatkan banyak tindak balas hidrogenasi kerana HDO berlaku dalam keadaan atmosfera hidrogen dan penghasilan produk seperti alkana secara teori perlu kurang daripada tindak balas DO. Akan tetapi, hasil kajian menunjukkan sebaliknya dimana HDO menghasilkan lebih banyak alkana daripada tindak balas DO.

Selain itu, kehadiran sebatian siklik terbanyak dapat dikesan dalam tindak balas HDO pada suhu 400 °C (13.92%) > 450 °C (1.15%) > 380 °C (0.79%). Manakala tindak balas DO menunjukkan sebatian siklik yang sedikit untuk semua suhu (0.29-1.75%). Siklik adalah signifikan dalam tindak balas HDO daripada DO, hal ini kerana atmosfera H_2 membenarkan tindak balas hidrogenasi bagi pembentukan C_8 - C_{15} aromatik (Wei et al. 2019). Keton adalah spesies yang terhasil daripada tindak balas ketonisasi antara dua karboksilik asid menghasilkan keton dan hasil sampingan seperti CO dan H_2O . Spesies keton yang direkodkan oleh GC-MS adalah seperti trikonanon dan tridekanon. Hasil kajian menunjukkan bahawa tindak balas HDO menghasilkan spesies keton (0.82-3.85%) yang lebih banyak daripada tindak balas DO (0.44-1.52%). Hal ini kerana dalam reaktor HDO, tindak balas berlaku dalam keadaan tertutup dan dalam atmosfera hidrogen yang bertekanan tinggi. Ini menyebabkan tindak balas sampingan seperti ketonisasi bersaing dengan HDO dan menghasilkan spesies keton (Kunamalla & Maity 2023). Kajian terdahulu melaporkan bahawa tindak balas ketonisasi juga berkesan pada suhu tinggi > 300 °C (Lee, Kim & Choi 2018). Kehadiran sebatian alkohol (nonadekanol-1) yang dikesan oleh GC-MS untuk kebanyakan tindak balas HDO dan DO adalah minor ataupun jumlah yang sangat sedikit (0.21%). Selain itu, spesies aldehid seperti dodekanal dan tridekanal berjaya ditemukan di dalam kedua-dua tindak balas HDO dan DO. Karboksilik asid yang dikesan adalah seperti asid dodekanoik (laurik asid), asid heksanoik dan asid dekanok. Jumlah asid dodekanoik bagi kedua-dua tindak balas adalah signifikan (0.76-14.03%), apabila ia terbukti bahawa tindak balas HDO dan DO asid laurik tidak berlaku secara sepenuhnya. Laurik asid dalam tindak balas HDO (16.05%) adalah lebih sedikit berbanding dalam tindak balas DO (29.81%), hal ini terbukti bahawa suhu dan tekanan hidrogen yang tinggi dalam reaktor HDO adalah berkesan untuk transformasi asid karboksilik. Kesimpulannya, dapat dinyatakan bahawa analisis GC-MS membenarkan pengesanan sebatian organik dalam tindak

balas HDO dan DO pada suhu yang berbeza. Analisis kedua-dua tindak balas HDO dan DO menunjukkan kehadiran sebatian nonana, dekana, undekana dan asid dodekanoik (Jadual S1).

MEKANISME TINDAK BALAS HDO ASID LAURIK

Merujuk pada pencirian GC-FID dan GC-MS. Laluan mekanisme yang dicadangkan dalam tindak balas HDO (Rajah 6), secara teorinya, tindak balas HDO akan didominasi dan membentuk dodekana ($C_{12}H_{26}$). Berdasarkan Jadual S1, sejumlah 2.37% dodekana yang terdapat dalam produk mengesahkan bahawa asid dodekanoik membentuk dodekana tepu ($C_{12}H_{26}$) melalui hidrodoksigenasi ($-H_2O, +H_2$) (Persamaan A₁). Secara faktanya, 1-dodekana hadir dalam produk cecair disebabkan oleh dehidrogenasi ($-H_2$) dodekana tepu yang kemudiannya boleh diisomerkan kepada 3-dodekana (Persamaan B₁). Sebanyak 23% undekana ($C_{11}H_{24}$) ditemui dalam produk cecair HDO dan ia boleh dijana daripada dua laluan mekanisme yang berbeza. Laluan pertama adalah melalui transformasi asid dodekanoik kepada dodekanal melalui tindak balas dehidrogenasi. Di bawah atmosfera yang kaya hidrogen, dehidrogenasi asid dodekanoik akan menggunakan H_2 dan menghasilkan air sebagai hasil sampingan (Yang & Carreon 2017). Dodekanal kemudiannya mengalami DCO ($-CO, H_2O$) membentuk undekana (Persamaan C₁). Laluan kedua ialah melalui mekanisme dekarboksilasi secara langsung asid dodekanoik bagi menghasilkan undekana (Persamaan D₁). Dekarboksilasi asid dodekanoik menyebabkan pembentukan undekana dan CO_2 sebagai hasil sampingan. Asid dodekanoik juga mengalami tindak balas pendekarbonilasi membentuk 4-undekana (Z) tak tepu sebagai produk utama dan hasil sampingan adalah CO dan H_2O (Persamaan A₂). 4-undekana ini cenderung untuk membentuk isomer iaitu sebatian 5-undekana melalui pemindahan H (Ravindran et al. 2022) (Persamaan E₁). Peretakan ringan seperti nonana (C_9) dan dekana (C_{10}) juga terbentuk, mencadangkan bahawa peretakan melalui rekahan C-C berlaku pada C_{11} tepu dengan hasil sampingan H_2 (pengeluaran H *in-situ*) (Persamaan F₁). Hidrokarbon seperti dekana yang lebih pendek dihidrogenasi ($-H_2$) membentuk 1-dekena tak tepu dan pengisomeran 1-dekena ini menghasilkan 2-dekena dan 4-dekena (Persamaan G₁). Perlu diberi perhatian, sejumlah besar 12-trikonanon (C_{23}) sebanyak 0.36-1.52% juga ditemui dalam produk. Spesies keton ini dispekulasi terbentuk melalui ketonisasi sendiri oleh asid dodekanoik (Kunamalla & Maity 2023) (Persamaan H₁). Dalam tindak balas ini, 12-trikonanon dihasilkan bersama-sama dengan produk CO dan H_2O . 12-trikonanon mengalami dehidrasi ($-H_2O$) untuk membentuk spesies alkana tak tepu, 9-trikosena a ($C_{23}H_{46}$) (Persamaan I₁). Trikonan tepu yang ketara dapat diperhatikan dengan kepekatan ~49%. Oleh itu dicadangkan dehidrogenasi yang ketara ($+H_2$) aktiviti C_{23} tak tepu telah berlaku dalam tindak balas HDO



RAJAH 6. Mekanisme tindak balas HDO dan DO asid laurik

ini (Persamaan J₁). Taburan hidrokarbon yang luas seperti C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ dan C₁₈ juga dapat diperhatikan. Secara teorinya, produk hidrokarbon ini adalah hasil daripada peretakan trikosana (Persamaan K₁). 4-tetradekana tak tepu (C₁₄) adalah berkemungkinan disebabkan oleh peretakan 9-trikosena tak tepu (Persamaan L₁). Selain itu, sejumlah sebatian siklik dikesan (siklododekanon) dalam HDO. Ini dapat dikaitkan dengan kitaran dodekana (persamaan produk A₁). Akhir sekali, peretakan spesies keton C₂₃ boleh menghasilkan dekana tepu (C₁₀) dan 2-tridekanon (C₁₃). 2-tridekanon ini selanjutnya terdehidrogenasi dan membentuk 3-tridekena tak tepu. 3-tridekena kemudiannya dihidrogenkan lagi (+H₂) kepada tridekana tepu (Persamaan M₁).

MEKANISME TINDAK BALAS DO LAURIK ASID

Berdasarkan kepada keputusan analisis GC-MS (Jadual S1), mekanisme untuk tindak balas DO asid laurik telah dicadangkan (Rajah 6). Sebatian undekana tepu (C₁₁H₂₄) telah dikesan dengan jumlah yang banyak (77%) dan oleh itu, tindak balas DCO₂ asid laurik atau asid dodekanoik (C₁₂H₂₄O₂) kepada undekana telah berlaku (Persamaan E₁) manakala CO₂ pula telah dibebaskan semasa tindak balas. Selain itu, dikarbonilasi (-CO, H₂O) asid dodekanoik juga berlaku secara serentak dan menghasilkan hidrokarbon tak tepu 1-undekena (C₁₁H₂₂) (Persamaan B₂). Pelbagai jenis spesies undekena dikesan (2-undekena, 4-undekena dan 5-undekena) kerana dicadangkan berlakunya pengisomeran dalaman melalui pemindahan-H (Suraya et al. 2018) (Persamaan C₂). Tindak balas peretakan juga berlaku kerana pelbagai jenis hidrokarbon ringan seperti heksana (C₆), oktana (C₈), nonana (C₉) dan dekana (C₁₀) dikesan. Kajian terdahulu mencadangkan bahawa semua hidrokarbon tepu yang ringan ini diperolehi daripada peretakan karbon terminal (-CH₃) hidrokarbon tepu seperti undekana (Persamaan D₂) (Ravindran et al. 2022). 1-nonena dan 1-dekena wujud dalam produk cecair disebabkan oleh dihidrogenasi (-H₂) nona dan dekana tepu (Persamaan E₂). Secara fakta, 1-dekena boleh mengalami pengisomeran membentuk 2-dekena melalui pemindahan H (Persamaan F₂). Sebatian siklik seperti siklopentena dan sikloheksena dan sebatian butil telah dikesan. Secara hipotesis, siklopentena dan 3-heksil boleh dihasilkan melalui proses siklik sebatian 4-undekena (Persamaan G₂). Manakala dalam kes sikloheksana, ia adalah hasil daripada siklik sebatian dekana (H₂). Sikloheksana kemudiannya dihidrogenasi sepenuhnya (-H₂) kepada benzena dan sebatian butil (C₁₀H₁₄) (Persamaan I₂). Sebanyak 0.06% daripada dodekana (C₁₂H₂₆) telah dikesan. Oleh yang demikian, asid dodekanoik dicadangkan telah melalui tindak balas dehidrodeoksigenasi (Persamaan J₂) dan H₂O terhasil semasa tindak balas tersebut. H₂ yang diperolehi dalam tindak balas ini boleh didapati daripada tindak balas rekahan *in-situ* (Ravindran et al. 2022). Dodekana tepu mengalami isomerisasi siklik dan membentuk sikloheksana tepu dan sebatian heksil (C₁₂H₂₄)

(Persamaan K₂) dan membentuk sebatian aromatik, siklobenzena dan heksil melalui aromatisasi (-H₂) (Persamaan L₂). Proses rekahan asid lemak bagi membentuk asid lemak dan hidrokarbon yang lebih pendek boleh berlaku mengikut (Persamaan M₂). Asid lemak yang lebih pendek ini adalah seperti asid n-dekanoik (C₁₀) dan asid undekanoik (C₁₁) yang dihidrogenasikan (+H₂, -H₂O) kepada spesies aldehid seperti dekanal dan undekanal. Asid lemak yang lebih pendek ini juga berkemungkinan mengalami proses dekarbonilasi (-CO, -H₂O) bagi membentuk hidrokarbon tepu dan tak tepu (Persamaan N₂). Malah, produk cecair juga menunjukkan kehadiran spesies keton rantai panjang seperti 12-trikosanon (C₂₃). Ini disebabkan oleh ketonisasi sendiri antara asid dodekanoik yang menghasilkan rantai panjang hidrokarbon 12-trikosanon (C₂₃) (Persamaan O₂) (Kim et al. 2018).

KESIMPULAN

Secara kesimpulannya, simulasi mekanisme bagi tindak balas DO dan HDO asid laurik (C12) dengan menggunakan mangkin FeMo/AC adalah berkesan kerana berlakunya penghasilan kepelbagaian spesies hidrokarbon. Tindak balas DO asid laurik berjaya menghasilkan kandungan hidrokarbon C₁₁ yang terdiri daripada sebatian undekana yang paling tinggi iaitu sebanyak 80%. Ini disebabkan berlakunya proses pendekarboksilan (DCO₂) asid laurik secara dominan dalam tindak balas DO dan menghasilkan alkana tepu. Selain itu, tindak balas pendekarbonilan (DCO, H₂O) juga telah berlaku dan menghasilkan sebatian alkena tak tepu. Bagi tindak balas HDO, C₁₁ undekana juga merupakan hidrokarbon terbanyak yang dihasilkan. Namun begitu, penghasilan dodekana, C₁₂ adalah sedikit. Hal demikian kerana, di bawah atmosfera H₂ berlakunya tindak balas yang kompetitif antara DCO₂ dan HDO menyebabkan kepilahan C₁₂ adalah berkurang. Selain itu, terdapat tindak balas sampingan seperti ketonisasi yang menyebabkan penghasilan keton yang signifikan di dalam produk, hal ini adalah disebabkan oleh suhu tindak balas HDO yang tinggi.

PENGHARGAAN

Penghargaan terima kasih dirakamkan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia kerana telah menyediakan kemudahan penyelidikan. Terima kasih juga kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia atas pemberian dana Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS/1/2023/STG04/UKM/02/6).

RUJUKAN

Abdulkareem Ghassan Alsultan, Nurul Asikin Mijan, Nasar Mansir, Siti Zulaika Razali, Robiah Yunus & Yun Hin Taufiq-Yap. 2020. Combustion and emission performance of CO/NOx/SOx for green diesel blends in a swirl burner. *ACS Omega* 6(x): 408-415. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04800>

- Ady Yulianto, Wega Trisunaryanti, Triyono Triyono, Aldino Javier Saviola, Karna Wijaya, Indriana Kartini, Suryo Purwono, Rodiansono Rodiansono & Ady Mara. 2024. Effect of arrangements in an atmospheric hydrotreating reactor of cobalt and/or molybdenum dispersed on activated carbon catalysts toward bio-jet fuel production from refined palm oil. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10: 100894. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100894>
- Aliana-Nasharuddin, N., N. Asikin-Mijan, G. Abdulkareem-Alsultan, Mohd Izham Saiman, Fahad A. Alharthi, Abdulaziz Ali Alghamdi & Y.H. Taufiq-Yap. 2019. Production of green diesel from catalytic deoxygenation of chicken fat oil over a series binary metal oxide-supported MWCNTs. *RSC Advances* 10(2): 626-642. <https://doi.org/10.1039/c9ra08409f>
- Atthapon Sriba, Kajornsak Faungnawakij, Vorranutth Itthibenchapong, Nawin Viriya-empikul, Tawatchai Charinpanitkul & Suttichai Assabumrungrat. 2014. Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology* 158: 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.100>
- Bockisch, M. 1998. Chapter 4 - Vegetable fats and oils. *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press. hlm. 174-344. <https://doi.org/10.1016/b978-0-9818936-0-0.50009-3>
- Chen, W., Maugé, F., Van Gestel, J., Nie, H., Li, D. & Long, X. 2013. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts. *Journal of Catalysis* 304: 47-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.004>
- Dodrill, B.C. 2015. *Magnetic Media: Measurements with a VSM*. Westerville: Lake Shore Cryotronics, Inc., No. 614.
- Duangporn Premjet, Abraham Kusi Obeng, Hah Young Yoo, Seung Wook Kim & Siripong Premjet. 2021. Physicochemical characterization of *Jatropha podagrica* seed oil for potential biodiesel production and other industrial applications in Thailand. *Sains Malaysiana* 50(1): 85-92. <https://doi.org/10.17576/jsm-2021-5001-09>
- Fouad Warid, Ismail Zainol, Nada Mutter Abbass, Nurulsaidah Rahim & Alhussen Arkan Majhool. 2020. Catalysis deoxygenation and hydrodeoxygenation of edible and inedible oil to green fuel. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 74(2): 146-159. <https://doi.org/10.37934/ARFMTS.74.2.146159>
- Kallio, P., Pásztor, A., Akhtar, M.K. & Jones, P.R. 2014. Renewable jet fuel. *Current Opinion in Biotechnology* 26: 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.006>
- Khalil Munawar Makhdom Munawar, Khanom Simarani & Mohamad Suffian Mohamad Annuar. 2016. Bioconversion of mixed free fatty acids to poly-3-hydroxyalkanoates by *Pseudomonas putida* BET001 and modeling of its fermentation in shake flasks. *EJBT* 19: 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2015.07.005>
- Kim, T.H., Lee, K., Kim, M.Y., Chang, Y.K. & Choi, M. 2018. Effects of fatty acid compositions on heavy oligomer formation and catalyst deactivation during deoxygenation of triglycerides. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6(12): 17168-17177. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04552>
- Kunamalla, A. & Maity, S.K. 2023. Production of green jet fuel from furanics via hydroxyalkylation-alkylation over mesoporous MoO₃-ZrO₂ and hydrodeoxygenation over Co/γ-Al₂O₃: Role of calcination temperature and MoO₃ content in MoO₃-ZrO₂. *Fuel* 332: 125977.
- Lee, K., Kim, M.Y. & Choi, M. 2018. Effects of fatty acid structures on ketonization selectivity and catalyst deactivation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6(10): 13035-13044. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02576>
- Mancini, A., Imperlini, E., Nigro, E., Montagnese, C., Daniele, A., Orrù, S. & Buono, P. 2015. Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: Effects on health. *Molecules* 20(9): 17339-17361. <https://doi.org/10.3390/molecules200917339>
- Mayorga, M.A., López, M., López, C.A., Bonilla, J.A., Silva, V., Talero, G.F., Correa, F. & Noriega, M.A. 2020. Production of aviation biofuel from palm kernel oil. *Chemical Engineering Transactions* 80: 319-324. <https://doi.org/10.3303/CET2080054>
- Napat Kaewtrakulchai, Araya Smuthkochorn, Kanit Manatura, Gasidit Panomsuwan, Masayoshi Fuji & Apiluck Eiad-Ua. 2022. Porous biochar supported transition metal phosphide catalysts for hydrocracking of palm oil to bio-jet fuel. *Materials* 15(19): 6584. <https://doi.org/10.3390/ma15196584>
- Nur Athirah Adzahar, N. Asikin-Mijan, Mohd Izham Saiman, G. Abdulkareem Alsultan, M. S. Mastuli, Mohd Razali Shamsuddin & Y.H. Taufiq-Yap. 2022. Chemoselective decarboxylation of ceiba oil to diesel-range alkanes over a red mud based catalyst under H₂-free conditions. *RSC Advances* 12(26): 16903-16917. <https://doi.org/10.1039/d2ra00853j>
- Saima Khan, Andrew Ng Kay Lup, Khan Muhammad Qureshi, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud & Muhamad Fazly Abdul Patah. 2019. A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140: 1-24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.005>

- Songphon Phimsen, Worapon Kiatkittipong, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Kunlanan Kiatkittipong, Navadol Laosiripojana & Suttichai Assabumrungrat. 2016. Oil extracted from spent coffee grounds for bio-hydrotreated diesel production. *Energy Conversion and Management* 126: 1028-1036. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.085>
- Ravindran, M.X.Y., N. Asikin-Mijan, H.C. Ong, Darfizi Derawi, M.R. Yusof, M.S. Mastuli, H.V. Lee, W.N.A.S. Wan Mahmood, M.S. Razali, G. Abdulkareem Al-Sultan & Y.H. Taufiq-Yap 2022. Feasibility of advancing the production of bio-jet fuel via microwave reactor under low reaction temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 168: 105772. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105772>
- Setareh Monshi Toussi, A. Fakhru'L-Razi, A. Luqman Chuah & A.R. Suraya. 2011. Effect of synthesis condition on the growth of SWCNTs via catalytic chemical vapour deposition. *Sains Malaysiana* 40(3): 197-201.
- Suraya Zulkepli, Joon Ching Juan, Hwei Voon Lee, Noor Saadah Abd Rahman, Pau Loke Show & Eng Poh Ng. 2018. Modified mesoporous HMS supported Ni for deoxygenation of triolein into hydrocarbon-biofuel production. *Energy Conversion and Management* 165: 495-508.
- Vorranutch Itthibenchapong, Atthapon Srifa, Rungrapa Kaewmeesri, Pinit Kidkhunthod & Kajornsak Faungnawakij. 2017. Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management* 134: 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.034>
- Wan Nor Adira Wan Khalit, N. Asikin-Mijan, Tengku Sharifah Marliza, M. Safa Gamal, Mohd Razali Shamsuddin, Mohd Izham Saiman & Y.H. Taufiq-Yap. 2021. Catalytic deoxygenation of waste cooking oil utilizing nickel oxide catalysts over various supports to produce renewable diesel fuel. *Biomass and Bioenergy* 154: 106248. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106248>
- Wan Nor Adira Wan Khalit, Tengku Sharifah Marliza, N. Asikin-Mijan, M. Safa Gamal, Mohd Izham Saiman, Mohd Lokman Ibrahim & Y.H. Taufiq-Yap. 2020. Development of bimetallic nickel-based catalysts supported on activated carbon for green fuel production. *RSC Advances* 10(61): 37218-37232. <https://doi.org/10.1039/d0ra06302a>
- Wei, H., Liu, W., Chen, X., Yang, Q., Li, J. & Chen, H. 2019. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel* 254: 115599. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.007>
- Wu, J., Shi, J., Fu, J., Leidl, J.A., Hou, Z. & Lu, X. 2016. Catalytic decarboxylation of fatty acids to aviation fuels over nickel supported on activated carbon. *Scientific Reports* 6: 1-8. <https://doi.org/10.1038/srep27820>
- Wu, K., Yao, Q., Wang, D., Huang, H., Lin, J., Fan, Q., Wu, Y., Duan, J., Zheng, J., Ye, Y., Wang, D., Huang, Y., Jiang, J. & Zheng, Z. 2024. *In-situ* preparation of MnFeCoNiCu/C for the sustainable co-production of bio-jet fuel and green diesel under solvent-free and low hydrogen pressure conditions. *Energy Conversion and Management* 318: 118875. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118875>
- Yang, L. & Carreon, M.A. 2017. Deoxygenation of palmitic and lauric acids over Pt/ZIF-67 membrane/zeolite 5A bead catalysts. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(37): 31993-32000. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11638>
- Yahsé, R-C., Méndez, F.J., Brito, J.L., González, G., Sifontes, Á.B., González, O. & Rojas De Astudillo, L. 2015. Microstructural study of FeMo/MgO catalysts prepared by sol-gel and co-impregnation and their relationship with the growth of carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* 60: 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.011>

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: nurul.asikin@ukm.edu.my

JADUAL S1. Spesies organik dikesan melalui analisis GCMS

Jenis tindak balas Sebatian/Suhu tindak balas (°C)	HDO			DO		
	380	400	450	300	320	340
Cis-1-Butil-2-metilsiklopropana	-	-	-	-	-	0.02
Oktana	-	-	-	0.34	0.04	0.08
1-Nonena	-	-	0.43	0.18	0.13	0.14
Nonana	0.07	0.30	0.48	0.68	0.31	0.43
Asid heksanoik	-	-	-	0.06	0.06	-
cis-2-Nonena	-	-	0.07	-	-	-
1-Dekena	0.13	0.14	1.12	1.74	-	1.96
Dekana	0.17	0.37	0.87	1.03	0.64	1.25
Asid heptanoik	-	-	-	-	0.08	-
Cis-3-dekena	0.14	-	-	-	-	-
2-Dekena, (Z)	-	-	-	-	-	0.04
Benzen, butil	-	-	-	0.05	-	0.04
4-Dekena	-	0.22	-	-	-	-
2-Dekena, (E)	-	0.12	-	-	-	-
cis-4-Dekena	-	-	0.64	-	-	-
2-Undekena	-	-	2.77	-	-	-
Undekana	29.21	22.67	40.99	80.08	71.00	77.61
2-Undekena, (Z)	-	-	-	-	-	0.24
Benzen, pentil-	-	-	-	0.04	0.04	-
2-Heptenal, (Z)-	-	-	-	0.03	-	-
Asid oktanoik	-	-	-	-	0.02	-
Ciklopentena,3-heksil-	-	-	-	-	-	0.04
Benzen, heksil-	-	-	-	0.20	0.36	0.10
Asid Nonanoik	-	-	-	0.03	-	-
5-Tridekena, (E)-	-	-	-	-	0.06	-
Asid n-dekanoik	-	-	-	-	0.07	-
Undekanal	-	-	-	-	-	0.04
5-Undekena	1.07	0.79	2.51	3.79	3.62	-
4-Undekena, (Z)-	0.58	0.48	1.47	-	-	4.88
10-Metilnonadekan	-	-	-	-	0.06	-
4-Undekena, (E)-	0.75	0.40	-	-	-	-
1-Dodekena	0.87	2.76	2.38	-	0.04	-
2-n-Heptilsiklopentanona	-	-	-	-	0.04	-
6-Dodekena, (Z)-	0.28	-	-	-	-	-
3-Dodekena, (E)-	-	1.21	0.18	-	-	-
Dodekana	0.49	2.37	0.88	0.06	-	-
3-Dodekena, (Z)-	-	6.41	0.98	-	-	-
5-Dodekena, (E)-	0.90	-	0.56	-	-	-
4-Dodekena, (E)-	0.46	-	-	-	-	-
6-Tridekena	0.10	-	-	-	-	-
Sikloheksena, 1-butyl-	-	-	0.17	-	-	-

continue to next page

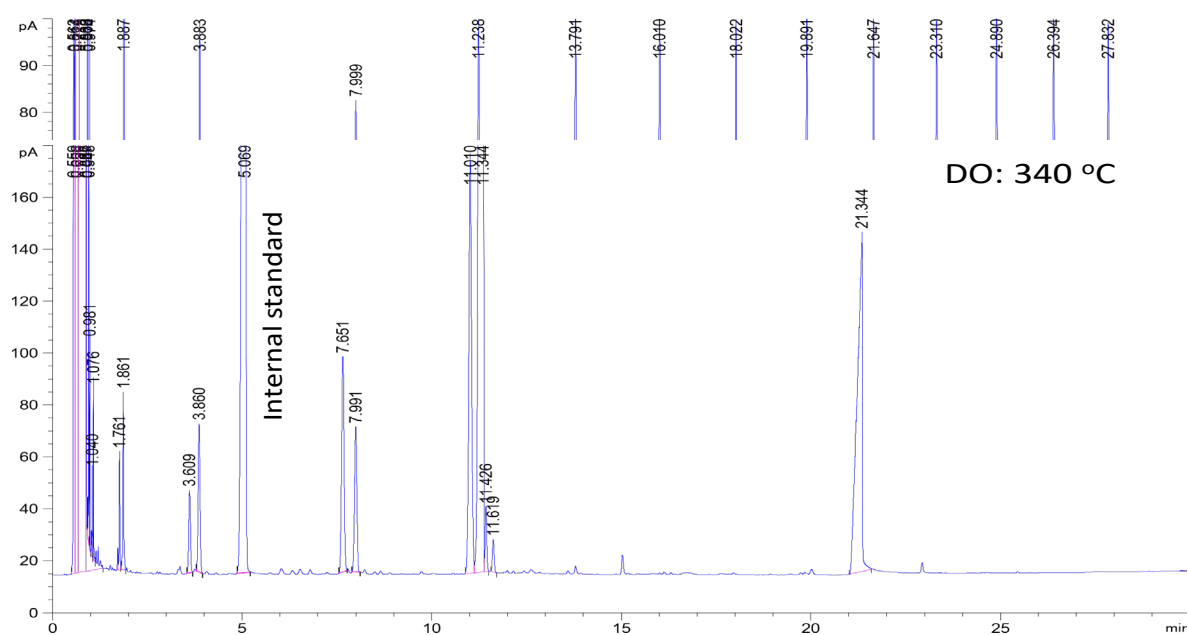
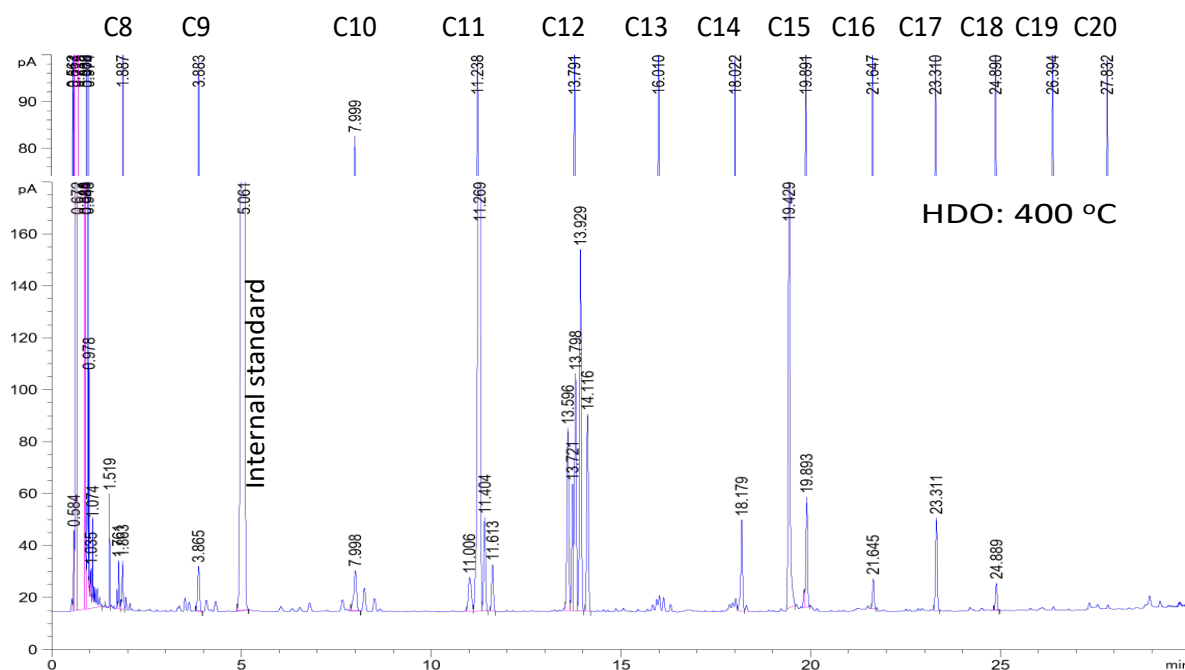
continue from previous page

6-Tridekena, (Z)-	-	-	0.31	-	-	-
2-Tridekena, (Z)-	-	-	0.15	-	-	-
Tridekana	0.78	0.27	1.09	-	-	-
3-Tridekena, (E)-	-	0.26	0.58	-	-	-
2-Dodekanona	0.40	-	0.53	-	-	-
Tetradekana	-	0.13	0.33	-	-	-
4-Tetradekena, (E)-	-	0.15	-	-	-	-
Dodekanal	0.24	1.13	-	-	-	-
Siklododekana	-	12.38	-	-	-	-
3-Tetradekena, (E)-	-	-	0.24	-	0.04	-
Tridekanal	-	-	1.17	-	-	-
2-Tetradekena, (E)-	-	-	0.13	-	-	-
Siklodekana	-	-	0.77	-	1.15	-
2-Tridekanona	0.42	0.26	2.11	-	-	-
Pentadekana	0.23	1.46	2.69	-	-	-
1-Pentadekena	-	-	0.16	-	-	-
Asid dodekanoik	13.21	0.76	2.08	8.45	14.03	7.33
2(3H)-Furanon, 5-heptildihidro-	-	-	-	0.08	-	-
.gamma.-Dodekalakton	-	-	-	-	0.31	0.04
cis-4-Hidroksi-3-metildekanoik asid lakton	-	-	-	-	0.03	-
Tetradekanoik asid	-	-	-	0.03	0.09	0.08
cis-9-Heksadekanoik asid	-	-	-	0.03	-	-
Heksadekanoik asid, Z-11-	-	-	-	-	0.09	-
Siklopentadekanona, 2-hidroksi-	-	-	-	-	-	0.09
n-Heksadekanoik asid	-	-	-	1.23	2.60	2.57
9,12-Oktadekadienoik asid (Z,Z)-	-	-	-	-	-	0.70
cis-Vaksenik asid	-	-	-	0.80	1.63	1.00
Oktadekanoik asid	-	-	-	0.49	1.03	1.04
cis-5,8,11,14,17-Eikosapentaenoik asid	-	-	-	0.04	-	-
7-Metil-6-oks-1,2,3,4-tetrahidro- 6H-pirimido[1,2-a]pirimidin	-	-	-	-	0.04	-
Siklopropana, (R,R)-1-((Z)-heks-1'-enil)- 2-etenil-	-	-	-	-	0.16	-
Metil 6,9,12,15,18-heneikosapentaenoat	-	-	-	-	-	0.08
Asid dodekanoik, 2,4,5-triklorofenil ester	-	-	-	-	-	0.05
13-Dokosenamida, (Z)-	-	-	-	-	-	0.07
3-Tetradekanona	-	-	0.50	-	-	-
Heksadekan	-	0.40	0.37	-	-	-
4-Tridekanona	-	-	0.13	-	-	-
Heptadekan	0.19	1.42	0.23	-	-	-
n-Nonadekanol-1	0.21	-	-	-	-	-
1-Dokosanol, asetat	0.20	-	-	-	-	-

continue to next page

continue from previous page

Asid sikloheksanekarboksilik, 4-heptil-, 4-fluorofenil ester	0.79	-	-	-	-	-
Oktadekana	-	0.40	-	-	-	-
Sikloheksana, 2-propenil-	-	-	0.21	-	-	-
5-Heksadekanon	-	-	0.30	-	-	-
1-Iodo-2-metilundekana	-	-	0.09	-	-	-
6-Undekanona	-	-	0.15	-	-	-
7-Oktadekanona	-	-	0.13	-	-	-
10-Heneikosena	-	-	0.18	-	-	-
Asid metoksiasetat, 2-tetradecil ester	-	-	0.20	-	-	-
1-Dokosena	-	-	0.41	-	-	-
Dokosana	-	-	0.20	-	-	-
1-Trikosena	-	-	0.60	-	-	-
9-Trikosena, (Z)-	17.20	29.51	10.88	-	-	-
Trikosana	1.38	4.97	1.51	-	-	-
Oktakosanol	-	1.96	-	-	-	-
Asid sulfur, 2-propil tetradecil ester	-	0.61	-	-	-	-
Siklotetrakosana	-	1.54	-	-	-	-
12-trikosanona	-	1.09	-	0.36	1.52	-
Gliserol 1-palmitat	-	-	-	-	0.25	-
3-n-Butiltiofena-1,1-dioksida	-	-	-	-	0.01	-
9-Oktadekenoik asid (Z)-, 2-hidroksi-1-(hidroksimetil)etil ester	-	-	-	-	0.16	-
9-Oktadekenamida, (Z)-	-	-	-	0.08	0.09	-
Asid fumarik, hexadekil 2,4,6-triklorofenil ester	-	0.19	-	-	-	-
Asid dodekanoik, tetradecil ester	-	0.35	-	-	-	-
Kolesterol margarat	-	0.15	-	-	-	-
11-Trikosena	0.17	-	0.14	-	-	-
Pentadekana	-	-	0.21	-	-	-
Asid dodekanoik, etenil ester	26.87	-	12.06	-	-	-
17-Pentatriakontena	0.35	-	-	-	-	-
Kolest-5-en-3-ol (3.beta.)-, karbonokloridat	0.13	-	-	-	-	-
Kolest-5-en-3-ol (3.beta.)-, propanoat	0.12	-	-	-	-	-
Dodekana, 6-sikloheksil-	-	-	0.56	-	-	-
Asid dodekanoik, hexadekil ester	-	-	0.31	-	-	-
1,2-Benzisotiazol, 3-(heksahidro-1H-azepin-1-il)-, 1,1-dioksida	-	-	0.11	-	-	-
Kolest-5-en, 3-(1-okso-buthoksi)-	-	0.14	0.11	-	-	-
Kolesta-3,5-diena	1.08	1.22	0.93	-	-	-
Kolest-5-en-3-ol, (3.alpha.)-	-	-	-	0.10	-	-
26-Nor-5-kolestena-3.beta.-ol-25-on	0.81	0.98	-	-	-	0.07
Kolesterol	-	-	0.73	-	0.20	-



RAJAH S1. Kromatogram GC-FID bagi tindak balas HDO 400 °C dan DO 340 °C