



UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG
AL-SULTAN ABDULLAH

TEKNOLOGI PEMANGKINAN

PEMUDAH CARA
SEKTOR INDUSTRI KINI
DAN MASA HADAPAN



Profesor ChM Dr. Mohd. Hasbi Ab. Rahim

MAJLIS SYARAHAN UMUM PROFESOR

TEKNOLOGI PEMANGKINAN

**PEMUDAH CARA
SEKTOR INDUSTRI KINI
DAN MASA HADAPAN**

MAJLIS SYARAHAN UMUM PROFESOR

TEKNOLOGI PEMANGKINAN

**PEMUDAH CARA
SEKTOR INDUSTRI KINI
DAN MASA HADAPAN**

Profesor Dr. Mohd Hasbi Ab Rahim

Penerbit
Universiti Malaysia Pahang Al-Sultan Abdullah,
Kuantan
2024



UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG
AL-SULTAN ABDULLAH

Penerbit
Publisher

**Hakcipta © Universiti Malaysia Pahang,
Al-Sultan Abdullah, 2024**

Cetakan Pertama, November 2024

Hakcipta adalah terpelihara
Setiap bahagian daripada terbitan ini tidak boleh
diterbitkan semula, disimpan untuk pengeluaran atau
dipindahkan kepada bentuk lain, sama ada dengan cara
elektronik, mekanikal, gambar, rakaman dan sebagainya
tanpa mendapat izin daripada Penerbit Universiti
Malaysia Pahang Al-Sultan Abdullah, Lebuh Persiaran
Tun Khalil Yaakob, 26300 Gambang, Kuantan, Pahang
Darul Makmur.



Data Pengkatalogan-dalam-Penerbitan

Perpustakaan Negara Malaysia

Rekod katalog untuk buku ini boleh didapati
dari Perpustakaan Negara Malaysia

ISBN 978-629-7641-00-0

Pengarah Penerbit : Dr. Mel
Ketua Editor : M. Azli
Editor : M. Azli
Pembaca Pruf : A. Humaira
Reka Letak & Reka Kulit: R. W. Chamie
Pentadbiran : Zue & F. W. Riann
Jualan & Pemasaran : N. H.

Share | Like | Tag
Online Shop: <https://msha.ke/penerbitump>
Official Page (FB) : Penerbit UMPSA
Official IG : Penerbitumpsa

Diterbitkan Oleh
Penerbit
Universiti Malaysia Pahang Al-Sultan Abdullah
Lebuh Persiaran Tun Khalil Yaakob,
26300 Gambang, Kuantan,
Pahang Darul Makmur.
Tel: 09-431 5034

Urus Cetak
PNC Printing
No.2, Tingkat Bawah, Taman Damai Indah,
Peramu, 26600, Pekan, Pahang Darul Makmur
Tel: 09-425 2010

KANDUNGAN

KANDUNGAN	v	
SENARAI JADUAL	vii	
SENARAI RAJAH	viii	
PRAKATA	xi	
PENGHARGAAN	xiii	
Bab Satu	Pengenalan kepada Teknologi Pemangkin	1
1.1	Konsep Pemangkin	1
1.2	Klasifikasi Pemangkin	5
1.2.1	Pemangkin Heterogen	5
1.2.2	Pemangkin Homogen	7
1.2.3	Pemangkin Enzimatik	7
1.2.4	Pemangkin Hibrid	8
1.3	Kepentingan dan Penggunaan Pemangkin	10
Bab Dua	Pemangkinan Bahan Mentah Tidak Boleh Diperbaharui	11
2.1	Pengenalan	11
2.2	Pemangkin dalam Penapisan Petroleum	11
2.3	Pemangkin dalam Pengaktifan dan Pengoksidaan Ikatan C-H Bahan Mentah Aromatik dan Metana	12
2.3.1	Aromatik	12
2.3.2	Metana	15
Bab Tiga	Pemangkinan Bahan Mentah Boleh Diperbaharui	21
3.1	Pengenalan	21
3.2	Pemangkinan Bahan Mentah Boleh Diperbaharui dari Industri Kelapa Sawit	

	3.2.1 Lignoselulosa Tandan	
	Kosong Kelapa Sawit (EFB)	23
	3.2.1.1 Polimer (Vitrimers)	
	3.2.1.2 Asid Karboksilik	23
	3.2.1.3 Bioetanol	24
	3.2.1.4 Glukosa	25
	3.2.1.5 Nano Selulosa	26
	Kristal (CNC)	28
	3.2.2 Biodiesel dan Gliserol	
	3.2.3 Sap (Gula Karbohidrat)	28
		29
		30
Bab Empat	PEMANGKIN DARIPADA SISA INDUSTRI	33
	4.1 Pengenalan	33
	4.2 Pemangkin Gypsum Merah Dari Industri Pembuatan Bahan Termaju	34
	4.3 Pemangkin Abu Dandang Kelapa Sawit	38
Bab Lima	CIRI-CIRI PEMANGKIN DAN PEMANGKINAN MASA DEPAN	43
	5.1 Pemangkinan Pintar dan Adaptif	43
	5.1.1 Pemangkin dan proses pemangkinan yang dikuasakan oleh Kecerdasan Buatan (AI)	43
	5.1.2 Pemangkinan Adaptif	43
	5.1.3 Pemantauan <i>In Situ</i>	44
	5.2 Ekonomi Kitaran dan Kimia Hijau	45
	RUJUKAN	47
	BIODATA PENULIS	53

SENARAI JADUAL

Jadual 1.1	Penilaian umum kecekapan pemangkin	4
Jadual 1.2	Perbandingan kelebihan dan kekurangan pemangkin heterogen, homogen, enzimatik dan hibrid.	9
Jadual 3.1	Antara senarai bahan mentah boleh diperbaharui	22
Jadual 4.1	Isu dan cabaran penggunaan pemangkin berasaskan sisa industri	34

SENARAI RAJAH

Rajah 1.1	Pemangkin dalam sistem ekzos automotif	2
Rajah 1.2	Tindak balas pemangkinan berdasarkan tenaga potensi dan koordinat tindak balas.	4
Rajah 1.3	Contoh bentuk fizikal pemangkin heterogen	6
Rajah 1.4	Contoh mekanisma tindak balas pemangkin enzimatik	8
Rajah 1.5	Pemangkin hibrid	8
Rajah 1.6	Contoh penggunaan sebenar pemangkin dalam kehidupan seharian	10
Rajah 2.1	Rajah aliran proses penapisan petroleum	12
Rajah 2.2	(a) Penukaran toluena dan selektiviti kepada alkohol benzil, benzaldehid, asid benzoik, dan benzil benzoat, (b) Kesan mengeluarkan pemangkin dengan dekantasi pada suhu tindak balas, (c) Imej STEM-HAADF nanopartikel AuPd daripada pemangkin yang digunakan semula, (d) Taburan saiz partikel logam aktif pemangkin	15
Rajah 2.3	Rajah blok untuk penukaran wap metana konvensional	17
Rajah 2.4	(a) Pengoksidaan langsung metana kepada metanol menggunakan <i>in situ</i> hidrogen peroksida, (b) Plot masa pengoksidaan metana dengan penambahan H ₂ O ₂ , (c) Spektrum ¹ H NMR filtrat tindak balas, (d) Imej mikroskop elektron transmisi pengimbasan (STEM) HAADF dan spektrum STEM-XEDS yang sepadan, (e) Spektrum resonans paramagnetik elektron (EPR) yang menunjukkan spesies radikal yang dikesan semasa tindak balas metana dan H ₂ O ₂	19

Rajah 3.1	Biojisim kelapa sawit	23
Rajah 3.2	Proses penghasilan vitrimers dari tandan kosong kelapa sawit	24
Rajah 3.3	Penghasilan asid glikolik dari selulosa menggunakan pemangkin asid heteropoli (Cu and Co-H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀)	26
Rajah 3.4	(a) Penghasilan etanol dari selulosa menggunakan pemangkin Pd-Ni/besi oksida, (b) Mekanisma tindak balas penukaran selulosa kepada etanol menggunakan pemangkin Pd-Ni/besi oksida.	27
Rajah 3.5	Penghasilan glukosa daripada selulosa menggunakan kaedah pemangkinan hibrid	28
Rajah 3.6	Pendekatan terintegrasi biodiesel-gliserol	30
Rajah 3.7	Penukaran katalitik glukosa kepada derivatif asid glukonat	31
Rajah 3.8	Penukaran sap kepada gula karbonat dan penggunaannya sebagai penambah bahan api	31
Rajah 4.1	Gypsum merah	35
Rajah 4.2	Kuantiti sisa terjadual yang dihasilkan mengikut kod sisa terjadual, 2014	36
Rajah 4.3	Aplikasi gliserol karbonat	37
Rajah 4.4	Pencirian pemangkin gypsum merah	38
Rajah 4.5	Pencirian pemangkin abu dandang kelapa sawit	40
Rajah 4.6	Mekanisma pemangkinan sintesis gliserol karbonat menggunakan silikat kalium dalam abu dandang.	41
Rajah 5.1	Perbandingan antara (a) sistem pemangkinan statik dan (b) sistem pemangkinan adaptif	44

PRAKATA

Kandungan buku ini dinukilkan daripada hasil penyelidikan dalam bidang pemangkinan hampir 20 tahun, juga melalui pembacaan, kertas kerja seminar dan jurnal penyelidikan yang diterbitkan, tesis doktor falsafah penulis serta dokumen berkaitan dari pelajar pascasiswazah dan prasiswazah penulis sendiri.

Penulisan ini merupakan satu usaha bagi memastikan ilmu berkaitan dengan teknologi pemangkin dan pemangkinan dapat disebarkan secara meluas dan dapat dibaca oleh seluruh lapisan komuniti masyarakat dan industri.

Buku ini merupakan salah satu inisiatif penulis dan universiti dalam menyebarkan ilmu berkaitan teknologi pemangkinan secara umum yang berkait rapat dengan keperluan industri kini dan masa hadapan.

Mohd Hasbi Ab Rahim
Fakulti Sains dan Teknologi Industri
Pusat Kecerdasan Bahan Termaju
Universiti Malaysia Pahang Al-Sultan Abdullah

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, penulis ingin mengucapkan syukur ke hadirat Allah SWT dengan rahmat dan keizinanNya, dapat menyiapkan naskah buku syarahan umum ini walaupun dalam keadaan kekangan masa dan komitmen kerja.

Jutaan penghargaan kepada keluarga, rakan-rakan penyelidik dari dalam dan luar UMPSA atas dorongan, kefahaman dan kerjasama erat. Terima kasih juga kepada semua pihak yang secara langsung dan tidak langsung, khususnya dalam membantu penyediaan buku ini, dan secara umumnya dalam menyokong pembangunan kerjaya dan karakter sebagai staf akademik.

BAB SATU

PENGENALAN KEPADA TEKNOLOGI PEMANGKINAN

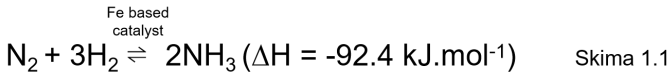
1.1 KONSEP PEMANGKINAN

Penyelidikan pemangkinan adalah bidang utama kepada sains pemprosesan kimia moden, teknologi bahan bakar dan kawalan alam sekitar. Ia terlibat dalam pengeluaran lebih daripada 80 peratus daripada semua produk yang dihasilkan. Tambahan pula, kira-kira 90 peratus daripada semua bahan kimia industri yang dihasilkan di dunia menggunakan pemangkin dalam proses pembuatan (Renyang et al., 2020; Carl, 2021).

Pada tahun 1895, William Ostwald mendefinisikan pemangkin sebagai “sesuatu bahan yang meningkatkan kadar di mana sistem kimia mendekati keseimbangan, tanpa terjejas dalam proses tersebut”. Secara amnya, pemangkin adalah bahan yang terlibat dalam proses tindak balas kimia dan mungkin berubah semasa tindak balas berlaku, tetapi ia biasanya kembali kepada struktur asalnya setelah menyelesaikan kitaran pemangkin.

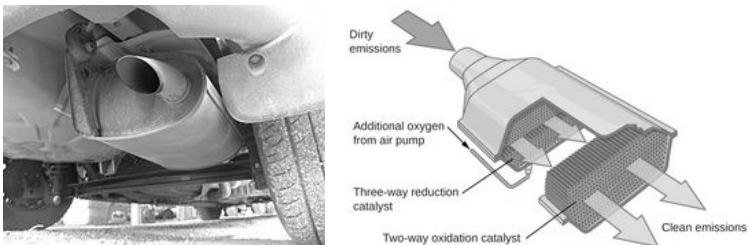
Peningkatan kadar tindak balas serta keterpilihan sesuatu tindak balas kimia dengan kehadiran pemangkin adalah penting untuk merealisasikan pengeluaran sesuatu bahan atau produk untuk kegunaan manusia. Contohnya, penghasilan ammonia melalui proses Haber–Bosch (Skema 1.1). Ammonia adalah salah satu komponen utama dalam pembuatan baja, plastik, serat, bahan letupan, asid nitrik, dan bahan perantaraan untuk pewarna dan farmaseutikal. Terkini, ammonia mendapat perhatian sebagai pembawa tenaga hidrogen dan membolehkan kaedah pengangkutan hidrogen yang mempunyai banyak kelebihan. Pertama sekali, ia lebih cekap tenaga untuk diangkut berbanding hidrogen. Kedua, ammonia boleh digunakan untuk mengangkut jumlah tenaga yang lebih besar dalam jarak jauh dengan ruang

yang lebih sedikit (Zhijian et al., 2021). Ketiga, ammonia adalah satu-satunya pembawa hidrogen tanpa karbon, yang mana akan membantu dalam menangani isu berkaitan jejak karbon.



Tanpa penggunaan pemangkin, tindak balas bagi penghasilan ammonia akan sangat perlahan sehingga hampir tiada tindak balas yang berlaku dalam sebarang masa yang munasabah. Tambahan lagi, keadaan tindak balas memerlukan suhu dan tekanan yang sangat tinggi, seterusnya menjadikan proses tersebut tidak praktikal untuk kegunaan industri. Hanya dengan kehadiran pemangkin, serta mengambil kira faktor pertimbangan keseimbangan kimia dan termodinamik yang lain, baru ianya dapat direalisasikan pada skala industri.

Contoh lain kepentingan pemangkin adalah melalui penggunaannya dalam sistem ekzos automotif (Rajah 1.1). Pemangkin dalam ekzos automotif memudahkan penukaran pencemar berbahaya seperti karbon monoksida, nitrogen oksida, dan hidrokarbon kepada sebatian yang kurang berbahaya seperti karbon dioksida, nitrogen, dan air (Wan Nor Roslam & Ahmed Al-Amiery et al., 2024). Terkini, pemangkin kegunaan ekzos automotif telah terkedepan dengan keupayaan penukaran gas berbahaya sepenuhnya pada suhu bilik sahaja (Valery et al., 2023).



Rajah 1.1: Pemangkin dalam sistem ekzos automotif

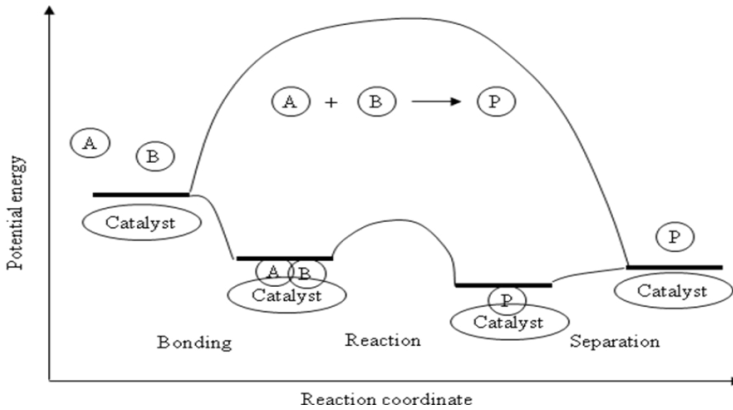
Pemangkinan adalah sains pelbagai disiplin dan ia merupakan gabungan sains asas dan sains gunaan serta sumbangan dari bidang kejuruteraan. Proses pemangkinan melibatkan pelbagai peringkat seperti sintesis pemangkin, pengaktifan, operasi mikro/nanostruktur dan data komposisi, korelasi struktur-ciri, nyahaktifan, dan regenerasi. Matlamat utama adalah untuk memastikan proses melibatkan pemangkinan dapat digunakan sehingga ke peringkat pengkomersialan.

Kehadiran pemangkin dalam tindak balas adalah penting dan pemilihannya biasanya bergantung kepada prestasi pemangkinan terutamanya kemampuan untuk memilih satu laluan tertentu dengan mengecualikan yang lain. Ia mungkin melalui spesies perantaraan yang terbentuk di permukaannya dan/atau secara langsung kepada produk sasaran. Menariknya, laluan tindak balas molekul atau substrat yang sama boleh disesuaikan dan diubah dengan mengubah atau menyelaraskan pemangkin. Sebagai contoh, etanol boleh dihidrogenkan menjadi dua produk yang berbeza iaitu etilena atau asetilena melalui proses dehidrasi (Geoffrey et al., 2006).

Permukaan pemangkin bertindak dengan menyediakan bahan reaktan untuk tindak balas, dengan menukarkannya kepada bentuk yang akan bertindak balas dengan input tenaga yang minimum, iaitu dengan tenaga pengaktifan yang lebih rendah daripada yang sepatutnya diperlukan (Geoffrey et al., 2006). Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2, secara amnya, proses pemangkinan melibatkan tiga fasa utama yang bermula dengan penyerapan fizikal yang menghapuskan halangan tenaga potensial dengan membenarkan molekul substrat mendekati permukaan pemangkin. Pada peringkat seterusnya, ikatan kimia dalam molekul substrat akan terputus untuk membentuk ikatan baru dengan permukaan pemangkin. Laluan ini adalah mungkin jika reaktan mempunyai keupayaan untuk menyerap secara kimia pada permukaan pemangkin. Sebaliknya, jika pemangkin itu berada dalam fasa yang sama dengan reaktan, penyelarasan reaktan kepada pusat aktif akan menggantikan proses penjerapan secara kimia. Kemudian, tapak aktif pemangkin memainkan peranan dalam mempercepatkan dan menyelaraskan laluan reaksi yang

Teknologi Pemangkinan:
Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan

diikuti oleh pemisahan produk. Dalam sistem ideal, ia seharusnya menjadi kitaran pemangkinan tertutup.



Rajah 1.2: Tindak balas pemangkinan berdasarkan tenaga potensi dan koordinat tindak balas.

Secara umum, kecekapan pemangkin dalam sesuatu proses pemangkinan dapat dinilai berdasarkan beberapa aspek utama seperti di Jadual 1.1.

Jadual 1.1: Penilaian umum kecekapan pemangkin

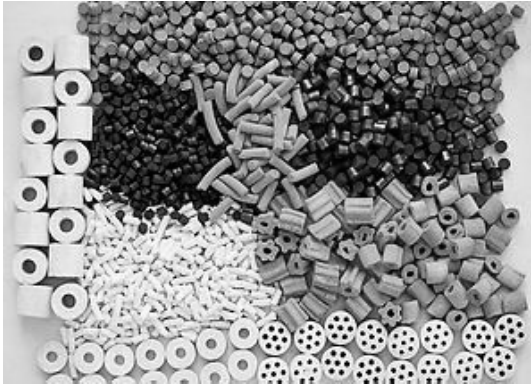
Aspek Kecekapan Pemangkin	Definisi	Penilaian
Aktiviti	Ukuran sejauh mana pemangkin menghasilkan tindak balas dengan berkesan.	Dinilai melalui kadar tindak balas atau mana-mana penunjuk kadar tindak balas, contohnya <i>Turn Over Frequency (TOF)</i> .
Kestabilan	Keupayaan pemangkin untuk mengekalkan prestasi sepanjang proses tindak balas dan tidak berubah sifat.	Dipantau melalui perubahan dalam aktiviti dan selektiviti semasa penggunaan berpanjangan.

Aspek Kecekapan Pemangkin	Definisi	Penilaian
Kebolegunaan semula	Keupayaan pemangkin untuk digunakan semula dalam pelbagai kitaran tindak balas tanpa kehilangan aktiviti yang ketara.	Menguji berulang kali pemangkin dalam tindak balas yang sama dan mengukur perubahan dalam prestasi.

1.2. KLASIFIKASI PEMANGKIN

1.2.1 Pemangkin Heterogen

Pemangkin heterogen telah digunakan dalam pelbagai tindak balas seperti dalam industri minyak, pengeluaran bahan kimia komoditi dan bahan kimia khas serta untuk meneutralkan gas berbahaya. Pemangkin heterogen berada dalam fasa yang berbeza berbanding dengan reaktan dan biasanya dalam bentuk pepejal pelbagai saiz dan rekabentuk (Rajah 1.3). Oleh itu, terdapat sempadan fasa yang memisahkan pemangkin daripada reaktan, sekaligus memudahkan pemisahan pemangkin daripada reaktan dan produk (Chorkendorff & Nietsverdriet, 2003; Thomas & Thomas, 1997). Walau bagaimanapun, terdapat beberapa syarat yang perlu dipenuhi oleh sistem heterogen untuk mencapai reaksi yang cekap. Sebagai contoh, dalam tindak balas yang melibatkan pemangkin logam pepejal dalam pelarut cecair atau reaktan bersama dengan kehadiran pengoksida, ketahanan pemangkin adalah penting di mana ia harus tahan terhadap kemungkinan logam yang meresap ke dalam larutan yang seterusnya mempengaruhi aktiviti pemangkinan serta kebolegunaan semula pemangkin.



Rajah 1.3: Contoh bentuk fizikal pemangkin heterogen
Sumber: Wikipedia

Oleh kerana reaktan dan pemangkin berada dalam fasa yang berbeza, terdapat had pemindahan jisim, yang seterusnya mempengaruhi prestasi keseluruhan. Had pengangkutan jisim berlaku apabila pengaliran kedua-dua reaktan dan produk lebih perlahan daripada tindak balas kimia. Oleh kerana itu, ujikaji parameter tindak balas perlu dilakukan sebelum meneruskan ke tahap pengoptimuman. Dalam sistem pemangkin heterogen yang ideal, tindak balas keseluruhan mesti berada dalam kawalan kinetik yang berdasarkan tindak balas kimia pada pemangkin pepejal. Keupayaan pemangkin untuk berfungsi dalam rejim kawalan kinetik adalah penting kerana ia akan memberikan maklumat parameter kecekapan tindak balas seperti tenaga pengaktifan, haba penyerapan dan kadar transformasi kimia yang kemudiannya boleh digunakan untuk membandingkan kecekapan aktiviti antara pemangkin dengan wajar dan lebih tepat. Memandangkan tindak balas biasanya dijalankan dalam parameter yang berbeza seperti jisim pemangkin yang berbeza dan jumlah reaktan atau bahkan dengan jumlah produk yang terlibat yang berbeza, adalah penting untuk menghubungkaitkan aktiviti pemangkin berdasarkan bilangan dan sifat tapak aktif. Walau bagaimanapun, ini hanya boleh dilaksanakan jika tapak aktif telah ditetapkan, atau jika tidak dalam kes tersebut, produktiviti dibandingkan berdasarkan jisim pemangkin yang digunakan

untuk masa reaksi tertentu, contohnya mol produk per kg pemangkin per jam masa tindak balas.

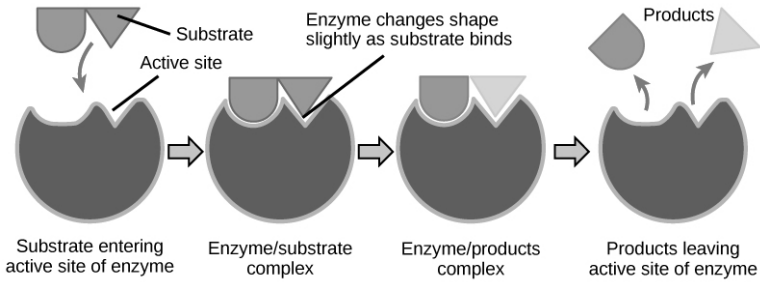
1.2.2 Pemangkin Homogen

Pemangkin homogen adalah sejenis pemangkin yang wujud dalam fasa yang sama (biasanya cecair) dengan reaktan dalam tindak balas kimia. Jenis pemangkin ini biasanya larut dalam medium tindak balas, membolehkan interaksi yang seragam dengan bahan tindak balas. Mekanisma tindak balas biasanya melalui pembentukan kompleks perantaraan dengan reaktan dan menurunkan tenaga pengaktifan seterusnya memudahkan tindak balas. Contoh biasa termasuk pemangkin asid-bes (seperti asid sulfurik dalam esterifikasi) dan kompleks logam peralihan (seperti rhodium dan palladium dalam tindak balas hidroformilasi). Namun, jenis pemangkin ini sukar untuk dipisahkan daripada campuran produk untuk digunakan semula.

1.2.3 Pemangkin Enzimatik

Enzim adalah pemangkin semula jadi, yang digunakan dalam sintesis pelbagai struktur biomolekul. Bio-pemangkin atau enzim (Rajah 1.4) ini merupakan antara penyelesaian yang perlu bagi memenuhi keperluan persekitaran dan ekonomi yang semakin meningkat untuk menghasilkan sumber tenaga boleh diperbaharui. Namun, aplikasinya dalam industri memerlukan keberkesanan kos untuk membenarkan penggunaannya dalam aplikasi komersial. Keadaan enzim sering tidak memenuhi keperluan untuk penggunaan berskala besar. Namun, bio-pemangkin ini mempunyai potensi untuk menghasilkan bentuk molekul yang tulen dan sofistikated. Ini menjadikan enzim salah satu elemen penting dalam bidang perubatan, industri kimia, pemprosesan makanan, pertanian, dan tenaga (Ole Kirke et al., 2002). Keadaan operasi ekstrem dalam industri yang merangkumi tekanan tinggi, suhu, pH, kehadiran pelarut organik, dan faktor pengoksidaan boleh menyahaktifkan enzim dengan cepat.

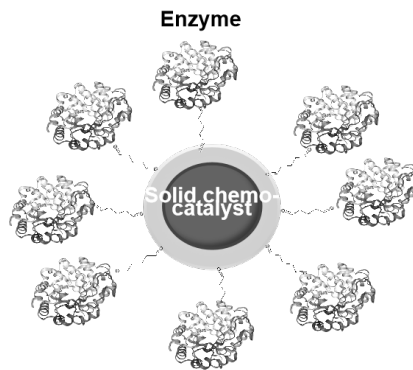
Teknologi Pemangkinan:
Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan



Rajah 1.4: Contoh mekanisma tindak balas pemangkin enzimatik

1.2.4 Pemangkin Hibrid

Pemangkin kimia dan bio-pemangkin atau enzimatik biasanya digunakan secara berasingan. Namun, ada keperluan untuk menggabungkan kedua-dua jenis pemangkin ini sebagai satu sistem pemangkinan, dipanggil pemangkin hibrid (Rajah 1.5). Pemangkin jenis ini bukan sahaja meningkatkan prestasi, termasuk aktiviti, selektiviti, jangka hayat dan kebolegunaan berbanding salah satu komponen, tetapi juga menawarkan fungsi tambahan seperti kebolehan untuk mendorong laluan tindak balas yang berbeza, dan proses pemangkinan berangkai untuk produk yang sukar dihasilkan (Rong et al., 2018; Damien et al., 2021). Faktor ini adalah penting untuk membuka peluang kepada aplikasi industri yang lebih cekap dan mesra alam pada masa hadapan.



Rajah 1.5: Pemangkin hibrid

Perbandingan kelebihan dan kekurangan empat jenis pemangkin tersebut adalah seperti di Jadual 1.2.

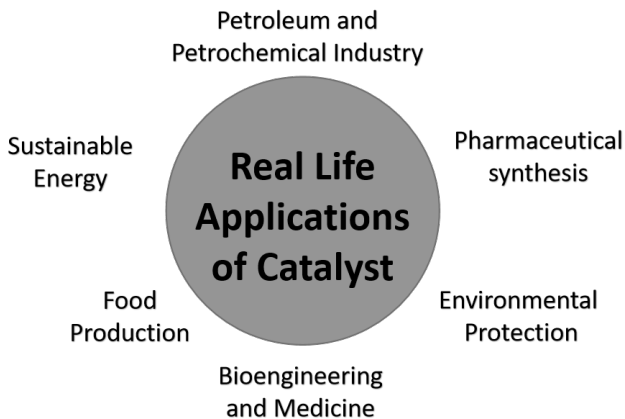
Jadual 1.2: Perbandingan kelebihan dan kekurangan pemangkin heterogen, homogen, enzimatik dan hibrid.

Jenis pemangkin	Kelebihan	Kelemahan
Heterogen	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pemisahan yang mudah daripada campuran tindak balas (pepejal dalam fasa cecair/gas) ✓ Boleh digunakan semula dan stabil untuk jangka masa yang panjang ✓ Sesuai untuk proses industri berskala besar 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Selektiviti yang lebih rendah secara relatif ✓ Akses terhad ke tapak aktif disebabkan oleh kekangan permukaan ✓ Keperluan tenaga yang lebih tinggi (suhu dan tekanan tinggi)
Homogen	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Selektiviti dan aktiviti yang tinggi ✓ Pengagihan seragam dalam medium tindak balas ✓ Beroperasi dalam keadaan sederhana (suhu dan tekanan rendah) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sukar untuk dipisahkan daripada produk ✓ Selalunya memerlukan pelarut yang mahal ✓ Tidak mudah untuk digunakan semula
Enzimatik	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Spesifik terhadap substrat ✓ Beroperasi dalam keadaan sederhana (pH, suhu) ✓ Boleh terbiodegradasi dan mesra alam 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sensitif terhadap perubahan alam sekitar (suhu, pH) ✓ Mahal untuk dihasilkan dan untuk dipulihkan ✓ Keadaan operasi terhad

Jenis pemangkin	Kelebihan	Kelemahan
Hibrid	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Menggabungkan kelebihan pelbagai jenis pemangkin (stabil dan selektiviti tinggi) ✓ Sifat boleh laras untuk tindak balas tertentu ✓ Boleh meningkatkan kecekapan tindak balas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sintesis dan reka bentuk yang kompleks ✓ Mungkin masih mewarisi kelemahan daripada pemangkin induk ✓ Mahal untuk dibangunkan

1.3 KEPENTINGAN DAN PENGGUNAAN PEMANGKIN

Pemangkin memainkan peranan penting dalam pelbagai industri. Keupayaan pemangkin untuk meningkatkan kecekapan, selektiviti, dan ekonomi proses kimia menjadikan ianya sesuai untuk pelbagai aplikasi sebenar. Beberapa contoh penggunaan sebenar pemangkin dalam kehidupan seharian digambarkan dalam ilustrasi Rajah 1.6.



Rajah 1.6: Contoh penggunaan sebenar pemangkin dalam kehidupan seharian

BAB DUA

PEMANGKINAN BAHAN MENTAH TIDAK BOLEH DIPERBAHARUI

2.1 PENGENALAN

Sehingga kini, sektor pembuatan terutamanya melibatkan penghasilan bahan kimia dan bahan bakar masih bergantung kepada sumber bahan mentah yang tidak boleh diperbaharui, contohnya petroleum dan gas asli. Majoriti daripada proses penukaran bahan mentah ini dan juga proses sampingan yang berkaitan memerlukan penggunaan pemangkin. Dalam bab ini, beberapa contoh proses pemangkinan dipilih untuk dibincangkan secara lebih lanjut dalam bahagian 2.2 dan 2.3.

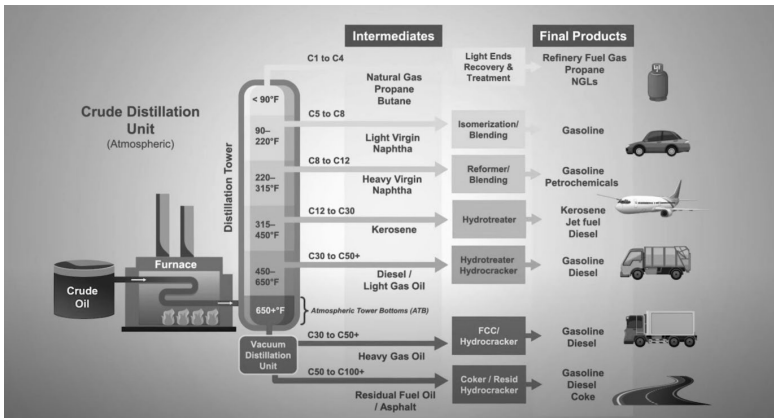
2.2 PEMANGKIN DALAM PENAPISAN PETROLEUM

Pemangkinan memainkan peranan penting dalam industri penapisan petroleum, membolehkan penukaran minyak mentah kepada produk berharga seperti petrol, diesel, bahan bakar jet, dan bahan mentah petrokimia. Proses penapisan memerlukan tenaga yang banyak dan melibatkan penguraian atau penyusunan semula molekul hidrokarbon yang besar dan kompleks. Pemangkin menjadikan proses-proses ini lebih cekap, meningkatkan hasil, mengurangkan penggunaan tenaga, dan membantu memenuhi piawaian alam sekitar serta keperluan pelanggan.

Secara umum, antara proses pemangkinan yang terlibat dalam proses penapisan petroleum adalah *catalytic cracking/hydrocracking*, *catalytic reforming* dan *alkylation* (Rajah 2.1). Kebiasaannya, sebelum mana-mana proses yang disebut, hidrokarbon yang dipisahkan melalui proses penyulingan perlu melalui proses *catalytic hydrotreating* bagi tujuan penyingkiran bahan-bahan yang tidak diingini, contohnya sulfur,

Teknologi Pemangkinan:
Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan

nitrogen, oksigen dan logam. Proses ini penting bagi memastikan kecenderungan penyahaktifan bahan pemangkin oleh bahan-bahan tersebut. Hanya hidrokarbon yang mempunyai bendasing yang kurang nilai ambang sahaja boleh digunakan sebagai bahan mentah untuk proses selanjutnya. Proses hidrogenasi ini memerlukan pemangkin yang sangat selektif, mudah untuk dijana semula, dan tahan terhadap bendasing. Untuk kes ini, biasanya kobalt dan molibdenum oksida pada alumina adalah pemangkin yang paling biasa digunakan dalam proses sebenar.



Rajah 2.1: Rajah aliran proses penapisan petroleum

2.3 PEMANGKIN DALAM PENGAKTIFAN DAN PENGOKSIDAAN IKATAN C-H BAHAN MENTAH AROMATIK DAN METANA

2.3.1 Aromatik

Keupayaan untuk mengaktifkan dan mengoksidakan alkana dalam keadaan tindak balas yang agak sederhana, khususnya pada suhu dan tekanan yang lebih rendah dengan molekul oksigen atau udara sebagai pengoksida adalah tindak balas yang sangat mencabar dan menjadi sasaran bagi komuniti penyelidik pemangkinan dan juga pemain industri.

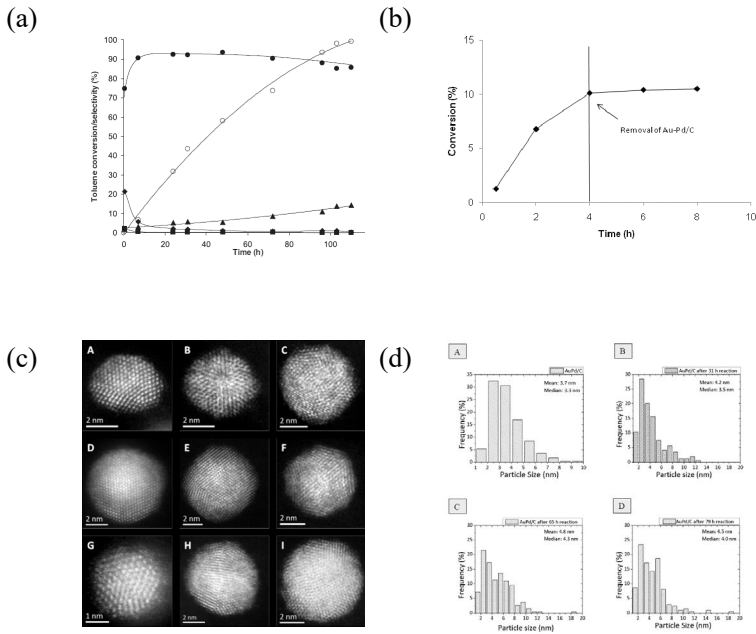
Dalam industri kimia moden, pengoksidaan fasa cecair hidrokarbon aromatik dan terbitannya oleh molekul oksigen adalah proses yang sangat menarik dari segi ekonomi dan alam sekitar. Pelbagai sebatian oksigenat yang berharga boleh dihasilkan melalui proses ini. Sebagai contoh, benzil alkohol, benzaldehid, asid benzoik dan benzil benzoat boleh dihasilkan daripada pengoksidaan toluena (Jones, 2000; Shilov, A. E. & Shul'pin, G. B., 1997) dan mempunyai nilai komersial untuk pelbagai aplikasi industri. Sebagai contoh, benzaldehid, C_6H_5CHO , adalah salah satu anggota keluarga aldehid aromatik yang banyak kegunaan dalam industri, di mana ia berfungsi sebagai bahan mentah dalam industri pewarna dan farmaseutikal. Dalam industri farmaseutikal, ia digunakan untuk penghasilan bahan perantara untuk *chloramphenicol*, *analgin*, *ephedrin*, dan *ampicillin* (Kirk, R. E & Othmer, D. F., 1992) manakala benzil benzoat boleh digunakan sebagai pelarut untuk pelbagai tindak balas kimia, sebagai bahan tambahan makanan, antiparasit atau sebagai bahan mentah untuk menghasilkan benzil alkohol dan asid benzoik melalui proses hidrolisis.

Secara umum, sistem pemangkinan yang tersedia untuk tindak balas pengoksidaan toluena sama ada melibatkan pendekatan yang tidak mesra alam atau menggunakan pemangkin homogen dengan kehadiran oksidan secara stoikiometrik. Selain itu, tindak balas dijalankan pada suhu yang agak tinggi ($>190\text{ }^\circ\text{C}$) yang melibatkan proses autogen dan akibatnya sukar untuk mengawal selektiviti kepada produk yang disasarkan. Proses pengoksidaan toluena di industri, sama ada untuk menghasilkan benzaldehid atau asid benzoik sebagai produk sasaran, menggunakan bahan toksik dan melibatkan pemangkin homogen (H. D. Holtz, L. E. G., 1978.). Terdapat banyak kajian yang dilaporkan menggunakan sistem pemangkin heterogen. Namun, pada masa ini, kebanyakan literatur mengenai pengoksidaan toluena dengan pemangkin heterogen menunjukkan bahawa reaksi tersebut dijalankan pada julat suhu tinggi sekitar $190\text{ }^\circ\text{C}$ dan kehadiran pelarut seperti diklorobenzena, benzena dan dimetilformamid (Yang et al., 2004; Bastock et al., 2002; Gupta, et al., 2005). Terdapat beberapa kajian yang dilaporkan mengenai pengoksidaan toluena dalam sistem tanpa pelarut (Li et al., 2006; Bastock et al., 2002), dan masih

terdapat keperluan untuk perangsang atau ko-pemangkin seperti aldehyd pengorbanan untuk meningkatkan proses pengoksidaan. Jelas terdapat keperluan untuk mencipta sistem yang mempunyai keupayaan untuk mengoksida toluena dan terbitan toluena dengan aktiviti dan selektiviti yang lebih tinggi terutamanya pada keadaan tindak balas yang agak sederhana tanpa menggunakan pemula dan/atau ko-pemangkin.

Oleh itu, antara penyelesaian yang dikemukakan adalah dengan mengetengahkan pemangkin nanopartikel emas-palladium (Au-Pd) yang disokong pada karbon atau TiO_2 aktif untuk pengoksidaan ikatan karbon-hidrogen utama dalam toluena dan molekul berkaitan (Lokesh et al., 2011). Kaedah ini memberikan selektiviti tinggi kepada benzil benzoat dalam keadaan tindakbalas yang sederhana dan bebas pelarut. Perbezaan dalam aktiviti pemangkin nanopartikel Au-Pd pada sokongan karbon dan TiO_2 adalah dari segi tingkah laku basah partikel/sokongan dan ketersediaan tapak sudut/tepi yang terdedah (Rajah 2.2). Didapati pemilihan bahan aktif bagi penyediaan pemangkin dan kaedah rawatan yang sesuai adalah sangat penting bagi memperolehi hasil produk yang tinggi serta dalam keadaan tindak balas yang mesra alam dan ekonomi. Sementara itu, kaedah pencirian bahan pemangkin yang sesuai adalah perlu bagi memastikan tapak aktif pemangkin dapat dikenalpasti dengan tepat.

Pemangkinan Bahan Mentah Tidak Boleh Diperbaharui



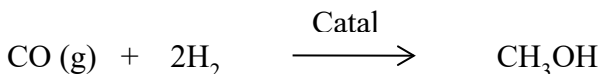
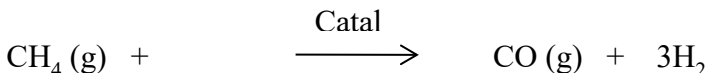
Rajah 2.2: (a) Penukaran toluena dan selektiviti kepada alkohol benzil, benzaldehid, asid benzoik, dan benzil benzoat, (b) Kesan mengeluarkan pemangkin dengan dekantasi pada suhu tindak balas, (c) Imej STEM-HAADF nanopartikel AuPd daripada pemangkin yang digunakan semula, (d) Taburan saiz partikel logam aktif pemangkin

Sumber: Lokesh et al., 2011

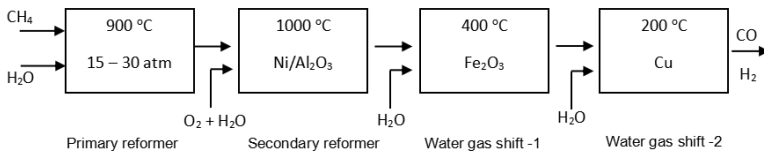
2.3.2 Metana

Sebahagian besar rizab gas asli dunia masih belum digunakan. Oleh itu, ia perlu dimanfaatkan dengan berkesan kerana pelbagai produk berguna dapat dihasilkan daripada penukaran metana (CH_4), sebagai komponen utama gas asli (Gradassi et al., 1995). Metana juga terkandung dalam gas arang batu, gas tapak pelupusan dan sumber hidrida metana. Tambahan pula, pertumbuhan bahan bakar sintetik dan bahan kimia berharga meningkat setiap tahun, kerana perolehan petroleum menjadi semakin sukar dan mahal (Lunsford, J. H., 2000; Schuurman & Mirodatos, C. 1997). Oleh itu, gas asli merupakan satu sumber

tenaga alternatif yang menjanjikan untuk menggantikan sepenuhnya produk berasaskan petroleum pada masa hadapan. Secara amnya, teknologi penukaran gas asli boleh dibahagikan kepada dua bahagian iaitu proses tidak langsung dan proses langsung. Penukaran langsung biasanya melibatkan penggabungan pengoksidaan, oksihalogenasi, aromatisasi dan pengoksidaan selektif. Manakala proses tidak langsung melibatkan penukaran metana melalui sintesis gas. Penukaran metana menjadi bahan kimia berguna kekal sebagai cabaran besar dalam bidang pemangkinan. Terdapat banyak kajian yang telah menunjukkan penukaran metana melalui proses pengoksidaan selektif untuk menghasilkan oksigenat seperti metanol (CH_3OH) dan formaldehid (HCHO) (Taylor et al., 1998; Otsuka, K & Wang, Y., 2001; Nguyen, et al., 2006). Metanol digunakan untuk menghasilkan formaldehid, eter t-butyl metil (MTBE), asid asetik, pelarut, klorometana, metil metakrilat, metilamina, eter metil glikol, dimetil tereftalat, cecair penyejuk, dan bahan bakar. Namun, pada masa ini masih tiada proses langsung yang mempunyai kebolehlaksanaan komersial. Pada masa ini, teknologi untuk penggunaan kimia metana adalah proses tidak langsung, melibatkan penukaran metana kepada sintesis gas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) dan seterusnya transformasi sintesis gas kepada metanol melalui proses Fischer-Tropsch (Khokharet al., 2009). (Skim 2.1).



Namun, penukaran wap metana bukan sahaja proses yang memerlukan banyak tenaga tetapi juga proses yang mahal. Kebanyakan (65–75%) daripada kos modal pendekatan tidak langsung dikaitkan dengan proses penukaran wap metana (Bharadwaj, S. S. & Schmidt, L. D., 1995). Contoh proses penukaran wap metana ditunjukkan dalam Rajah 2.3.



Rajah 2.3: Rajah blok untuk penukaran wap metana konvensional.
 Sumber: Bharadwaj, S. S and Schmidt., 1995.

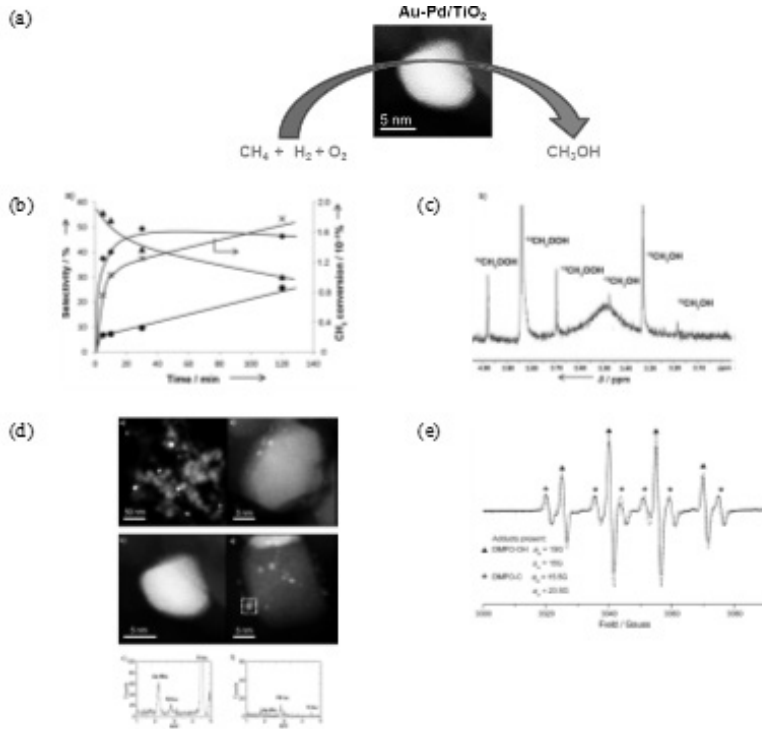
Dari perspektif bidang kimia, tidak sukar untuk melihat mengapa metana terbukti begitu sukar untuk membangunkan kaedah praktikal bagi penukaran langsung metana kepada produk yang lebih berharga. Kesukaran ini timbul daripada kedua-dua aspek kinetik dan termodinamik. Metana secara relatifnya adalah tidak reaktif, jadi pendekatan tradisional untuk mengaktifkan metana memerlukan suhu tinggi, di mana mekanisma kimia tindak balas didominasi oleh laluan radikal. Dalam keadaan sedemikian, kereaktifan ditentukan terutamanya oleh kekuatan ikatan C-H. Bagi metana, nilai tenaga pemisahan ikatan C-H adalah lebih tinggi daripada kebanyakan produk organik biasa. Oleh itu, produk mengandungi oksigen organik seperti metanol, formaldehid dan asid formik secara amnya akan lebih reaktif berbanding metana. Kesimpulannya, nisbah reaktiviti $\text{CH}_4:\text{CH}_3\text{OH}$ adalah kira-kira 1:6 (Sen et al., 1994). Produk yang diinginkan adalah perantaraan yang agak tidak stabil berbanding substrat (iaitu metana), yang dalam kehadiran oksigen mengalami tindak balas berturut-turut yang cepat menjadi karbon dioksida (Michalkiewicz, B., 2006).

Antara pendekatan untuk mengatasi isu ini pada dasarnya boleh dibahagikan kepada dua jenis: kejuruteraan dan kimia. Pendekatan pertama menggunakan reka bentuk reaktor dan proses yang baru untuk mengoptimumkan prestasi walaupun terdapat kelemahan dalam mekanistik. Ini mungkin termasuk penggunaan teknologi pemisahan, penukaran rendah dengan proses kitar semula substrat. Pendekatan kedua bertujuan untuk meningkatkan selektiviti intrinsik transformasi, sama ada dengan mengawal akses ke tapak tindak balas untuk memihak kepada penukaran metana dan tidak memihak kepada produk atau dengan mencari mekanisma lain di mana produk dilindungi daripada mengalami

tindak balas yang tidak diingini. Pendekatan kedua secara intuitif nampak lebih berkemungkinan berjaya dengan sistem pemangkin homogen dalam keadaan suhu rendah berbanding dengan pemangkin heterogen dalam suhu tinggi. Secara umum, pengaktifan suhu rendah berlaku melalui mekanisma bukan radikal, dan di sini matlamat mengoksidakan metana dalam keadaan yang sederhana dapat dicapai. Tindak balas pada suhu yang lebih tinggi lebih cenderung bersifat radikal, jadi, jika selektiviti yang tinggi diperoleh, ia mungkin disebabkan oleh kawalan tapak. Walaupun pengaktifan metana bukan radikal dapat dicapai dalam keadaan yang sederhana, masih terdapat cabaran besar. Kebanyakan transformasi bukan pengoksidaan metana kepada sebatian yang lebih rumit adalah sukar secara termodinamik pada suhu rendah. Adalah sukar untuk mereka bentuk sistem tindak balas keseluruhan yang benar secara termodinamik, tanpa keperluan input tenaga yang berlebihan dari segi ekonomi. Kaedah pengoksidaan tidak bercanggah dengan hukum termodinamik, tetapi satu lagi kesukaran timbul, di mana kebanyakan sistem berasaskan pusat logam yang mengaktifkan metana adalah tidak stabil dan cepat musnah oleh keadaan pengoksidaan. Selain daripada isu-isu ini, pendekatan homogen untuk penukaran metana menjadi rumit oleh banyak pertimbangan yang cenderung mempengaruhi proses tersebut seperti kesukaran dalam pemisahan dan integrasi tenaga yang tidak cekap (Labinger, J. A.,1995).

Oleh itu, adalah perlu untuk melakukan pengoksidaan dalam keadaan sederhana dan salah satu cara untuk mencapainya adalah dengan pengaktifan metana dalam fasa cecair pada suhu tindak balas yang lebih rendah menggunakan pemangkin heterogen. Ia akan membuka peluang untuk amalan industri. Rangka konsep ini telah berjaya dibuktikan dengan membangunkan beberapa jenis pemangkin yang sesuai dan diuji dalam beberapa keadaan tindak balas bagi menghasilkan metanol sebagai sasaran utama. Rajah 2.4 menunjukkan pemangkin berasaskan nanopartikel emas dan palladium yang disokong aktif untuk pengoksidaan metana, memberikan selektiviti tinggi untuk pembentukan metanol, terutamanya apabila tindak balas dijalankan dalam kehadiran

hidrogen peroksida yang dihasilkan *in situ* daripada hidrogen dan oksigen (Mohd Hasbi et al., 2013).



Rajah 2.4: (a) Pengoksidaan langsung metana kepada metanol menggunakan *in situ* hidrogen peroksida, (b) Plot masa pengoksidaan metana dengan penambahan H₂O₂, (c) Spektrum ¹H NMR filtrat tindak balas, (d) Imej mikroskop elektron transmisi pengimbasan (STEM) HAADF dan spektrum STEM-XEDS (e) Spektrum resonans paramagnetik elektron (EPR) yang menunjukkan spesies radikal.

Sumber: Mohd Hasbi et al., 2013.

BAB TIGA

PEMANGKINAN BAHAN MENTAH BOLEH DIPERBAHARUI

3.1 PENGENALAN

Pemangkin memainkan peranan penting dalam penukaran bahan mentah boleh diperbaharui, contohnya biojisim, menjadi produk berharga seperti bahan bakar, bahan kimia, dan bahan termaju. Pemangkin meningkatkan kadar tindak balas dan selektiviti, membolehkan transformasi yang cekap di bawah keadaan yang lebih baik (contohnya pada suhu dan tekanan rendah, masa yang singkat, dan tindak balas yang lebih selamat) berbanding dengan kaedah tradisional. Ini bukan sahaja mengurangkan penggunaan tenaga tetapi juga meminimumkan pembaziran dan produk sampingan. Dengan kebimbangan masalah berkaitan alam sekitar yang semakin meningkat dan keperluan alternatif yang lestari berbanding sumber fosil, proses pemangkinan inovatif adalah penting untuk membangunkan ekonomi kitaran yang memanfaatkan bahan mentah jenis ini, seterusnya menyumbang kepada keselamatan tenaga dan pengurangan pelepasan gas rumah hijau.

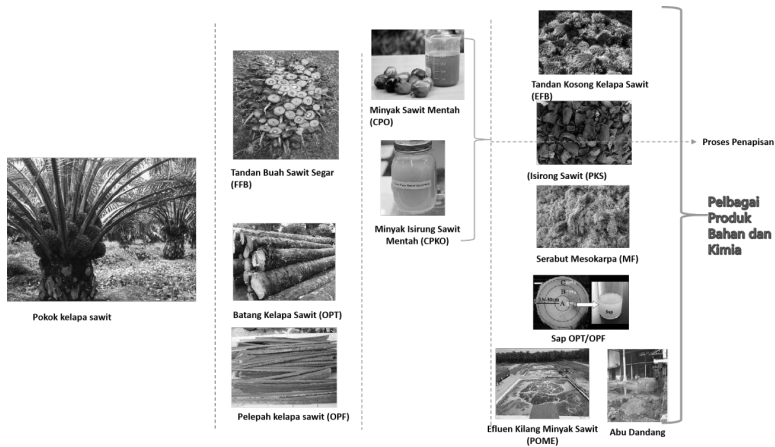
Bahan mentah boleh diperbaharui adalah berasal dari sumber-sumber yang pelbagai. Oleh itu, aspek fleksibiliti dan keserasian pemangkin and proses pemangkinan yang dibangunkan boleh disesuaikan untuk memudahkan penukaran pelbagai jenis biojisim kepada pelbagai produk bernilai tambah. Contohnya, biojisim lignoselulosa dari pelbagai jenis pokok dan tumbuhan boleh ditukarkan kepada pelbagai produk bernilai tinggi dengan menggunakan pemangkin yang sama, ini seterusnya memberi impak yang tinggi didalam memastikan rantaian bekalan tidak terikat dengan keberadaan bahan mentah. Contoh bahan mentah boleh diperbaharui yang biasa digunakan untuk pengeluaran bahan kimia dan bahan adalah seperti di Jadual 3.1.

Jadual 3.1: Antara senarai bahan mentah boleh diperbaharui

Sumber	Jenis
Biojisim lignoselulosa	<ul style="list-style-type: none">● Sisa pertanian (contohnya., sisa kelapa sawit, sisa jagung)● Tanaman tenaga khusus (contohnya., <i>switchgrass</i>, <i>miscanthus</i>)● Sisa kayu (contohnya., habuk papan, kulit kayu)
Bahan selulosa	<ul style="list-style-type: none">● Kertas dan pulpa● Kapas dan tekstil Lain
Gula dan kanji	<ul style="list-style-type: none">● Tebu● Bit gula● Jagung● Kentang● Ubi kayu
Minyak dan lemak	<ul style="list-style-type: none">● Minyak sayur (contohnya., kacang soya, canola, kelapa sawit)● Lemak haiwan● Minyak alga
Sisa	<ul style="list-style-type: none">● Sisa makanan● Lumpur pembedahan● Sisa perindustrian (contohnya., kertas dan pulpa)
Mikroalga dan rumput laut	<ul style="list-style-type: none">● Spirulina● Chlorella● Kelp● Alga merah dan hijau
Karbon dioksida	<ul style="list-style-type: none">● Pelepasan gas dari loji kuasa arang batu, petrokimia● Pelepasan gas dari enjin kenderaan

3.2 PEMANGKINAN BAHAN MENTAH BOLEH DIPERBAHARUI DARI INDUSTRI KELAPA SAWIT

Pokok kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) adalah tanaman pertanian yang penting, terutamanya di kawasan tropika, yang dikenali kerana hasil minyaknya yang tinggi dan kepelbagaian penggunaannya. Selain produk utamanya iaitu minyak sawit, pelbagai bahan mentah boleh diperbaharui boleh diperolehi daripada pokok dan proses yang berkaitan (Rajah 3.1), masing-masing menawarkan potensi untuk pengeluaran bahan kimia dan bahan berharga. Aspek ini bukan sahaja memperbagaikan sumber ekonomi, malah menyokong konsep ekonomi kitaran yang penting untuk kelestarian. Beberapa jenis biojisim lignoselulosa dari industri kelapa sawit dipilih sebagai kajian kes dan dibincangkan secara lebih lanjut dalam bahagian seterusnya.



Rajah 3.1: Biojisim kelapa sawit

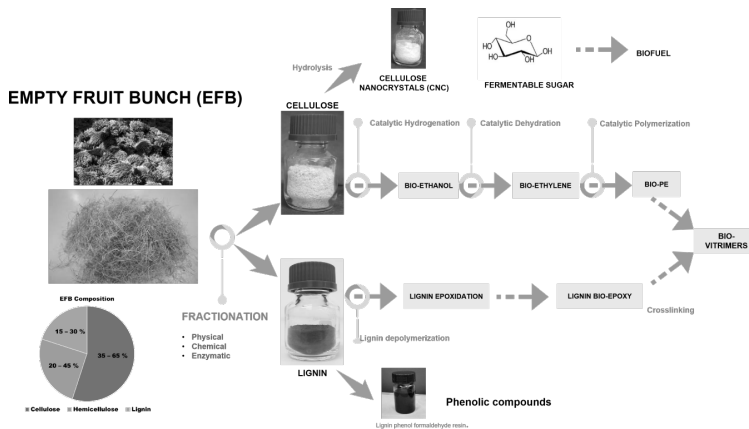
3.2.1 Lignoselulosa Tandan Kosong Kelapa Sawit (EFB)

Tandan Kosong Kelapa Sawit (EFB) adalah salah satu sumber biojisim lignoselulosa yang penting terutamanya kepada Malaysia. Ianya perlu melalui proses perawatan awal bagi memisahkan lignoselulosa kepada komposisi selulosa, semi-selulosa dan lignin, sebelum setiap dari sub-komposisi tersebut

menjadi sumber bahan mentah bagi penghasilan pelbagai bahan dan bahan kimia bernilai tinggi seperti bahan bakar, polimer, dan bahan termaju (Rajah 3.2). Rantaian produk-produk ini penting dalam industri tenaga dan pembuatan, yang mana ianya dapat menggantikan produk analog yang dihasilkan dari sumber berasaskan minyak mentah petroluem. Produk yang dihasilkan melalui proses pemangkinan tandan kosong kelapa sawit dibincangkan secara ringkas dalam sub-bahagian seterusnya.

3.2.1.1 Polimer (Vitrimer)

Teknologi terkini yang melibatkan proses pemangkinan biojisim lignoselulosa dapat menghasilkan polimer jenis baru yang boleh diguna semula iaitu vitrimer. Vitrimer adalah bahan polimer berinovasi yang menggabungkan sifat-sifat terbaik polimer sedia ada iaitu termoset dan termoplastik. Ianya mempunyai keupayaan unik untuk menjalani tindak balas kimia boleh terbalik yang membolehkan ianya mengalir dan dibentuk semula apabila dipanaskan, serupa dengan termoplastik, sambil mengekalkan struktur integriti yang tipikal bagi termoset. Gabungan sifat-sifat ini meletakkan vitrimer sebagai bahan yang sangat berpotensi untuk digunakan dalam pelbagai aplikasi dalam industri, baik dari industri automotif hingga elektronik kini dan masa hadapan.



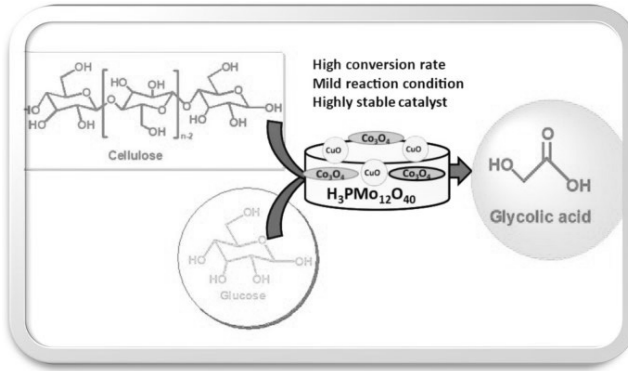
Rajah 3.2: Proses penghasilan vitrimers daripada tandan kosong kelapa sawit

Penghasilan vitrimer daripada bahan mentah tandan kosong kelapa sawit ini dapat dikategorikan kepada dua jenis utama, iaitu bio-epoksi vitrimer dan juga bioepolietilena-vitrimer. Kedua-dua kategori vitrimer ini memerlukan beberapa proses pemangkinan kimia yang melibatkan pemangkin yang berbeza. Contohnya, bagi penghasilan bioepolietilena-vitrimer, selulosa perlu dahulu ditukarkan secara selektif kepada bioetanol melalui proses hidrolisis selulosa, tindak balas retro-aldol, dan hidrogenasi. Proses ini memerlukan pemangkin yang aktif dan selektif dengan kehadiran tapak aktif yang tepat. Seterusnya, proses dehidrasi bioetanol menghasilkan gas bioetilena. Gas ini boleh ditukarkan kepada polimer, bioepolietilena melalui proses pempolimeran. Manakala, bagi bio-epoksi vitrimer, lignin melalui proses epoksidasi bermangkin menghasilkan lignin terepoksida, seterusnya bio-epoksi. Akhirnya, bio-epoksi vitrimer terhasil melalui proses pencantuman silang.

3.2.1.2 Asid Karboksilik

Selain produk yang dibincangkan di atas, selulosa juga digunakan dalam penghasilan produk-produk lain yang bernilai tinggi. Contohnya dalam penghasilan asid karboksilik seperti asid glikolik menggunakan pemangkin asid heteropoli (Venkata et al., 2024) (Rajah 3.3). Asid glikolik mempunyai pelbagai aplikasi industri, termasuk agen pencelupan dan penyamakan dalam tekstil, pemprosesan makanan, agen penjagaan kulit dalam farmaseutikal, serta pelekat dan plastik. Proses pemangkin ini menyokong konsep kimia hijau kerana dapat dijalankan dengan kehadiran pelarut air (H_2O) sahaja. Selain itu, pemangkin yang digunakan ini secara relatifnya murah, aktif, stabil secara terma, dan boleh dikitar semula.

Teknologi Pemangkinan:
Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan



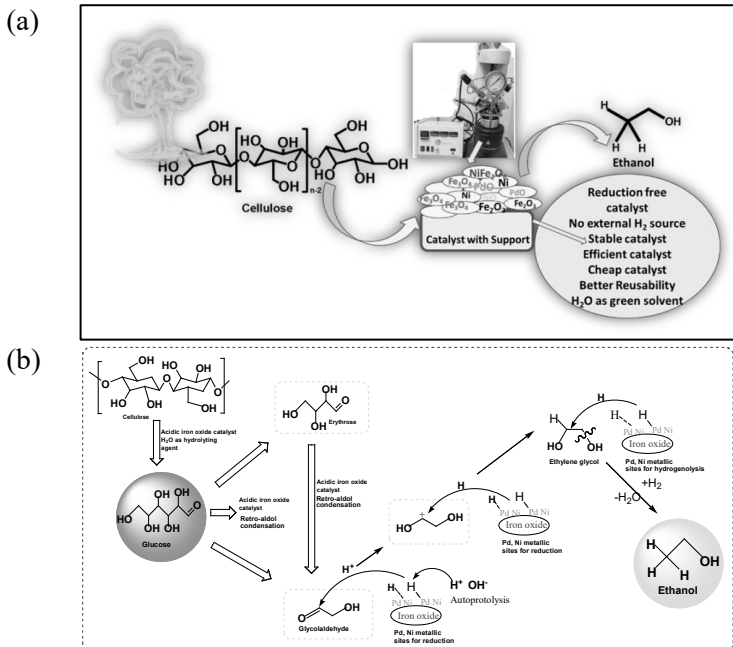
Rajah 3.3: Penghasilan asid glikolik daripada selulosa menggunakan pemangkin asid heteropoli (Cu and Co- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)
Sumber: Venkata et al., 2024.

Namun, inovasi penghasilan produk ini memerlukan kefahaman yang jelas dalam pelbagai aspek bidang kimia dan bahan termaju, agar kefahaman berkenaan faktor-faktor yang bertanggungjawab ke atas hasil produk dapat dikenal pasti, seterusnya membolehkan inovasi seterusnya dapat dijalankan. Contohnya, bagi kes ini, didapati bahawa aktiviti pemangkin berkait langsung dengan luas permukaan pemangkin, tahap pengkristalan, dan kekuatan asid permukaan. Selain itu, interaksi sinergi logam aktif dengan bahan sokongan, sifat asid Bronsted dan Lewis yang dimiliki oleh pemangkin adalah penentu utama bagi aktiviti pemangkin yang lebih baik.

3.2.1.3 Bioetanol

Bioetanol berasaskan selulosa boleh menggantikan bahan bakar petrol dan dijangka akan berkembang pesat pada masa hadapan seterusnya membantu dalam pengurangan pelepasan CO_2 . Walaupun penggunaan bahan bakar bioetanol masih belum dipraktikkan dan dimandatkan di Malaysia, ianya telah digunakan di Thailand, Filipina, dan Indonesia (ASEAN Centre for Energy, 2024). Setakat ini, penggunaannya adalah masih terhad kepada campuran secara minor bersama petrol berasaskan sumber fosil.

Pada masa ini, kebanyakan bioetanol selulosa dihasilkan melalui proses bioteknologi. Walaupun kemajuan yang ketara telah dicapai dalam kejuruteraan mikroba untuk pengeluaran bioetanol, ketahanan lignoselulosa tetap menjadi halangan utama untuk pengeluaran bioetanol selulosa yang berdaya maju dari segi ekonomi. Pelbagai kaedah alternatif telah diterokai termasuklah penggunaan pemangkin kimia, namun biasanya melibatkan proses dua fasa serta penggunaan pelarut organik yang berlebihan. Terkini, hasil penyelidikan penulis berjaya menghasilkan bioetanol dari selulosa melalui proses satu fasa sahaja dengan kehadiran air sebagai pelarut (Rajah 3.4). Diharapkan penemuan ini dapat dikembangkan kepada skala yang lebih besar pada masa hadapan.

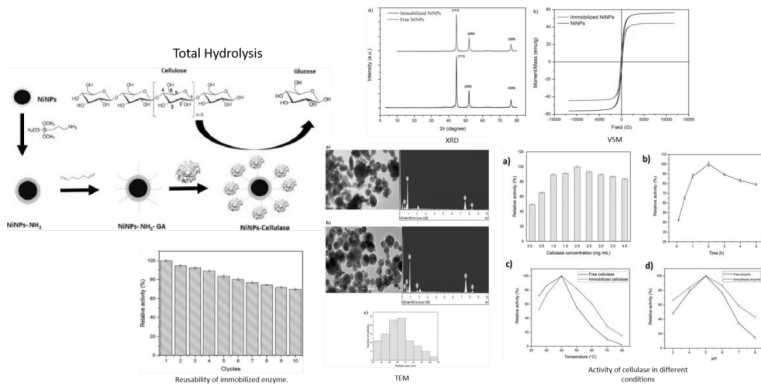


Rajah 3.4: (a) Penghasilan etanol daripada selulosa menggunakan pemangkin Pd-Ni/besi oksida, (b) Mekanisma tindak balas penukaran selulosa kepada etanol menggunakan pemangkin Pd-Ni/besi oksida.

Sumber: Venkata et al., 2024.

3.2.1.4 Glukosa

Selulosa juga dapat dijadikan sebagai salah satu sumber bagi penghasilan glukosa melalui proses hidrolisis. Proses ini boleh dilakukan samada secara bio (enzimatik) atau kimia (asid). Bagi menagani isu yang dihadapi oleh kedua-dua sistem ini, penggunaan pemangkinan hibrid telah dijalankan oleh penulis bersama rakan kerjasama (Shah et al., 2022; Ahmed Sasi et al., 2024). Bahan sokongan bermagnetik nanopartikel nikel boleh guna semula (NiNPs) disediakan untuk pengendapan enzim selulase. Selulase terimobilisasi menunjukkan pemulihan aktiviti yang tinggi, kapasiti imobilisasi yang besar dan cepat serta toleransi pH dan suhu yang lebih baik. Kestabilan dan kebolehgunaan yang baik membolehkan selulase terimobilisasi mengekalkan 84% daripada aktiviti awalnya selepas sepuluh kitaran (Rajah 3.5).



Rajah 3.5: Penghasilan glukosa daripada selulosa menggunakan kaedah pemangkinan hibrid

Sumber: Shah et al., 2022; Ahmed Sasi et al., 2024

3.2.1.5 Nano Selulosa Kristal (CNC)

Konsep yang lebih kurang sama dengan penghasilan glukosa juga boleh digunakan untuk menghasilkan bahan nano selulosa kristal (CNC). Namun, sedikit perubahan proses dibuat dengan menasarkannya hirolisis separa sahaja dengan kehadiran enzim

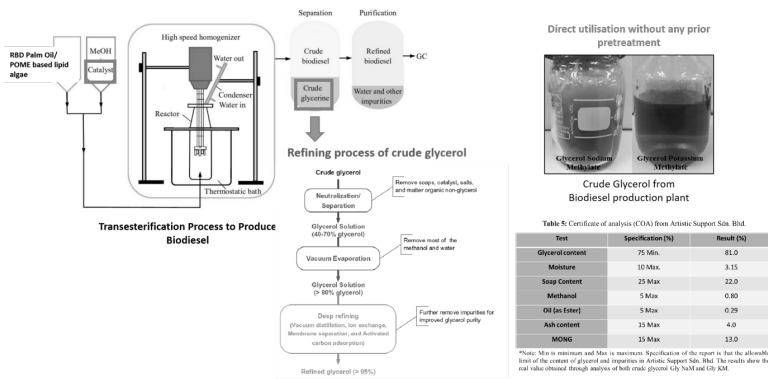
selulase yang disokong keatas nanopartikel bermagnetik (Belal et al., 2023). Nanopartikel bersifat magnet ini digunakan bagi memoptimumkan pemisahan enzim dan juga kestabilanya.

CNC mempunyai beberapa aplikasi berpotensi dalam pelbagai industri termasuk bioplastik, kejuruteraan biomedikal, tekstil dan fabrik, minyak dan gas, farmaseutikal, kosmetik, dan bahkan dalam industri makanan.

3.2.2 Biodiesel dan Gliserol

Bahan mentah boleh diperbaharui berasaskan kelapa sawit juga digunakan untuk menghasilkan biodiesel. Malaysia telah melaksanakan mandat biodiesel B10 dan berhasrat untuk mencapai B30 menjelang 2025, dengan kawasan tertentu seperti Sarawak, Labuan dan pulau Langkawi sudah mencapai B20 (ASEAN Centre for Energy, 2024). Proses penghasilan biodiesel memerlukan kehadiran pemangkin kimia, samada homogen atau heterogen. Sementara itu, satu persepuluh kilogram gliserol mentah dihasilkan sebagai produk sampingan bagi setiap kg biodiesel yang dihasilkan. Oleh itu, bagi memastikan industri biodiesel yang kompetitif, gliserol sebagai produk sampingan perlulah diuruskan dengan betul termasuklah menukarkannya kepada bahan yang mempunyai nilai tambah melalui konsep pendekatan terintegrasi biodiesel-gliserol (Rajah 3.6). Antara bahan bernilai yang boleh dihasilkan dari gliserol mentah melalui proses pemangkinan ini adalah gliserol karbonat. Perjelasan lanjut berkenaan proses ini disertakan dalam bab lima.

Teknologi Pemangkinan: Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan



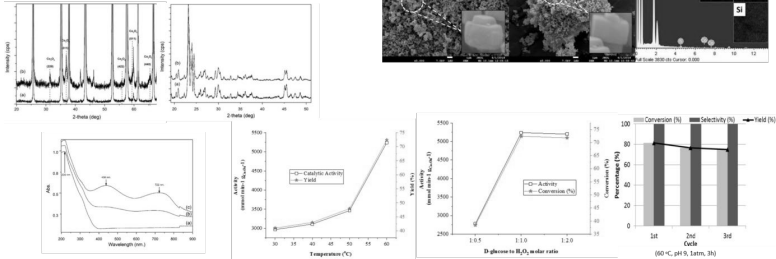
Rajah 3.6 Pendekatan terintegrasi biodiesel-gliserol
Sumber: Vidhyaa et al., 2017.

3.2.3 Sap (Gula Karbohidrat)

Sap atau gula karbohidrat juga boleh diperolehi daripada kelapa sawit, contohnya daripada pelapah dan batang. Komposisi utama gula dalam sap ini adalah glukosa. Glukosa boleh dijadikan antara bahan mentah penting bagi penghasilan produk yang bernilai tinggi, contohnya dalam industri makanan. Terkini, glukosa juga telah digunakan untuk penghasilan asid glukonat (Mohd Hasbi et al., 2021) dan juga gula karbonat (Anisah Sajidah, 2017). Keduanya diproses melalui kehadiran pemangkin heterogen (Rajah 3.7 dan 3.8). Untuk proses pertama, didapati pemangkin yang dihasilkan menggunakan pemangkin heterogen berkos rendah berjaya mengaktifkan glukosa dengan tenaga pengaktifan yang lebih rendah dari pemangkin berasaskan logam emas. Sementara itu, kaedah pemangkinan yang novel telah diperkenalkan bagi menghasilkan gula karbonat. Ianya tidak menggunakan bahan pemula yang berbahaya serta menghasilkan produk dengan jumlah yang tinggi. Gula karbonat ini telah dibuktikan sebagai penambah bahan api yang efisien.

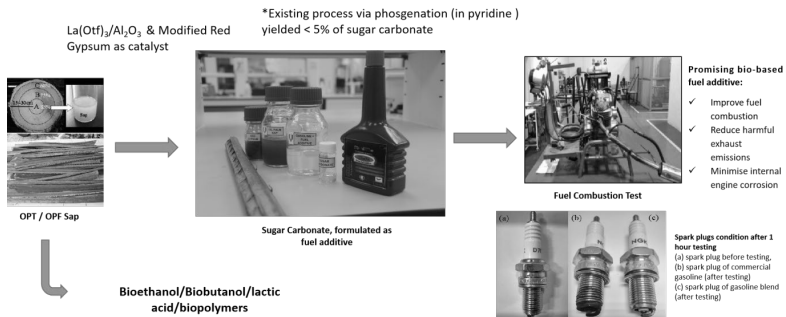
Pemangkinan Bahan Mentah Tidak Boleh Diperbaharui

- ✓ Pemangkin heterogen yang berkos rendah
- ✓ Prosedur sintesis pemangkin yang mudah diskala besar
- ✓ Hasil asid glukonat sebanyak 82%
- ✓ Tenaga pengaktifan (E_a) lebih rendah daripada pemangkin emas
- ✓ Co mengaktifkan H_2O_2 membentuk spesies oksigen aktif melalui penggunaan oksidan terkawal
- ✓ Boleh dikitar semula dengan prosedur penjanaian semula yang mudah



Rajah 3.7: Penukaran katalitik glukosa kepada derivative asid glukonat

Sumber: Mohd Hasbi et al., 2021.



Rajah 3.8: Penukaran sap kepada gula karbonat dan penggunaannya sebagai penambah bahan api

Sumber: Anisah Sajidah, (2017).

BAB EMPAT

PEMANGKIN DARIPADA SISA INDUSTRI

4.1 PENGENALAN

Kesedaran yang semakin meningkat tentang kelestarian alam sekitar telah mendorong penggunaan sisa industri sebagai sumber untuk pembangunan pemangkin. Ianya menawarkan manfaat penting yang menyumbang kepada kelestarian alam sekitar dan kebolehlaksanaan ekonomi yang lebih mampan dan berdaya saing. Pengurusan bahan buangan industri melalui kaedah ini dapat mengurangkan isu pembuangan ke tapak pelupusan, memelihara sumber semula jadi, dan seterusnya meminimumkan pencemaran alam sekitar. Pendekatan ini juga menjimatkan kos, kerana ia memanfaatkan bahan buangan yang secara relatifnya adalah melibatkan kos yang rendah, dengan itu mengurangkan kos keseluruhan pengeluaran pemangkin dan menjadikannya lebih menarik untuk industri. Selain itu, ia mempromosikan kecekapan sumber dengan menyokong ekonomi kitaran yang mengubah sisa menjadi produk berharga, meningkatkan amalan industri yang mampan. Tambahan, membangunkan pemangkin daripada sisa industri memupuk inovasi dalam sains bahan dan pemangkin, yang membawa kepada aplikasi baru dan proses yang lebih efisien yang boleh memacu kemajuan lanjut dalam bidang ini. Namun, beberapa isu dan cabaran perlu diberi perhatian dan diselesaikan sebelum penggunaan pemangkin berasaskan sisa industri dapat dipraktikkan di peringkat komersial. Jadual 4.1 menerangkan secara ringkas berkenaan isu dan cabaran penggunaan pemangkin berasaskan sisa industri.

Jadual 4.1: Isu dan cabaran penggunaan pemangkin berasaskan sisa industri

Isu dan cabaran	Penerangan
Kualiti dan konsistensi sisa industri	Sumber sisa yang berbeza kelompok boleh mempunyai sifat kimia dan fizikal yang tidak konsisten, menjejaskan kebolehlungan, seterusnya menjurus kepada prestasi pemangkinan yang tidak konsisten.
Kehadiran bahan tercemar dan toksik	Potensi kehadiran bahan tercemar dan toksik akan memberi kesan kepada jangka hayat dan juga penyahaktifan pemangkin, serta menimbulkan risiko dalam aspek kesihatan dan keselamatan persekitaran.
Pematuhan peraturan dan penerimaan pasaran	Pemangkin berasaskan sisa industri terutamanya melibatkan Sisa Terjadual memerlukan pematuhan peraturan pihak berkuasa yang ketat. Manakala persepsi pengguna berkenaan kebolegunaan pemangkin dalam aplikasi sebenar menyukarkan penembusan pasaran sedia ada.
Daya maju ekonomi	Melibatkan pelaburan awal yang tinggi serta saingan dari pemangkin tradisional sedia ada.

Beberapa contoh pemangkin berasaskan sumber daripada sisa industri yang digunakan dalam proses pemangkinan bahan yang boleh diperbaharui dibincangkan secara ringkas dalam bahagian seterusnya.

4.2 PEMANGKIN GIPSUM MERAH DARI INDUSTRI PEMBUATAN BAHAN TERMAJU

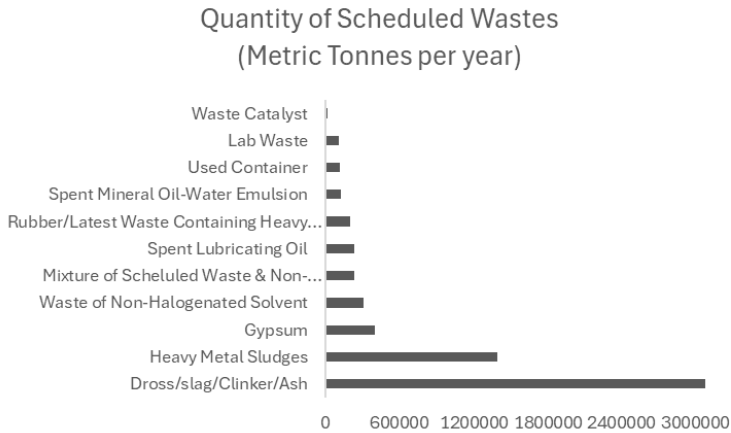
Gypsum merah ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (70 wt%), Fe_2O_3 (30 wt%) dan sedikit Al_2O_3) (Rajah 4.1) merupakan produk sampingan daripada industri pembuatan titanium dioksida (TiO_2) yang biasanya

muncul sebagai warna merah disebabkan oleh kehadiran sebatian besi. Titanium diekstrak daripada mineral ilmenit (FeTiO_3) melalui penghadaman asid sulfurik. Kemudian, kalsium karbonat digunakan untuk meneutralkan asid terpakai yang kemudiannya menghasilkan gipsum merah sebagai produk sampingan. Pada tahun 2016, Malaysia menghasilkan kira-kira 558,142 metrik tan sisa, iaitu mewakili 20.17% dari jumlah keseluruhan sisa berjadual pada tahun tersebut. (Jabatan Alam Sekitar, 2021).



Rajah 4.1 Gipsum Merah

Menurut Laporan Kualiti Alam Sekitar Malaysia 2020, sisa gipsum yang disenaraikan sebagai sisa terjadual dengan kod SW205 menunjukkan kategori teratas bagi jenis sisa di Malaysia dengan kira-kira 403,713.80 metrik tan setahun (Rajah 4.2). (Jabatan Alam Sekitar, 2021).



Rajah 4.2: Kuantiti sisa terjadual yang dihasilkan mengikut kod sisa terjadual, 2020

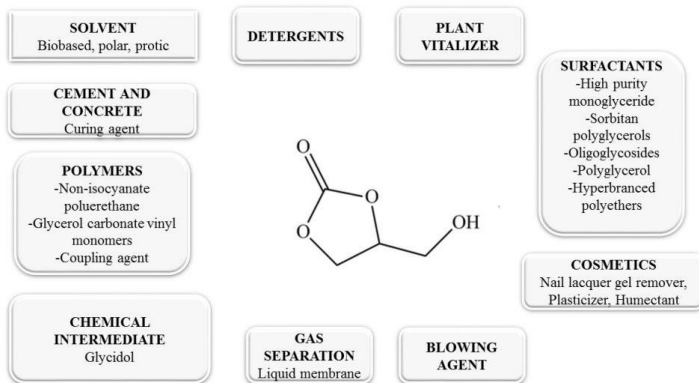
Sumber: Jabatan Alam Sekitar Malaysia, 2021.

Terkini, Venator Asia Sdn. Bhd., antara pemain industri utama yang mengeluarkan gipsum merah sebagai bahan sampingan di Teluk Kalong, Terengganu, menggunakan bahan ini sebagai salah satu komposisi utama dalam penghasilan baja tanah. Ianya dicampur dengan sumber karbon organik yang berasal dari industri minyak sawit, untuk menghasilkan pengubah tanah yang boleh digunakan untuk meningkatkan kualiti tanah di kawasan marginal, seterusnya membantu dalam penghasilan tanaman yang lebih tinggi dalam industri pertanian dan meningkatkan aspek keselamatan makanan negara. (<https://www.venatorcorp.com/sustainability/planet>).

Selain daripada penggunaan berskala besar peringkat perindustrian diatas, sisa gipsum terbuang telah dilaporkan sebagai pemangkin yang digunakan dalam tindak balas pemangkin. Penyelidik telah mengkaji aktiviti pemangkin gipsum merah melalui penyerapan asid lemak bebas (FFA) yang dihasilkan daripada minyak. Ming (2003). Seterusnya, gipsum juga digunakan sebagai pemangkin dalam eksperimen pirolisis tanpa air. Hu dan rakan-rakan penyelidik telah menjalankan kajian mengenai pirolisis kerogen serpih minyak Huadian dengan kehadiran kalsit, kaolinit, gipsum dan montmorilonit sebagai

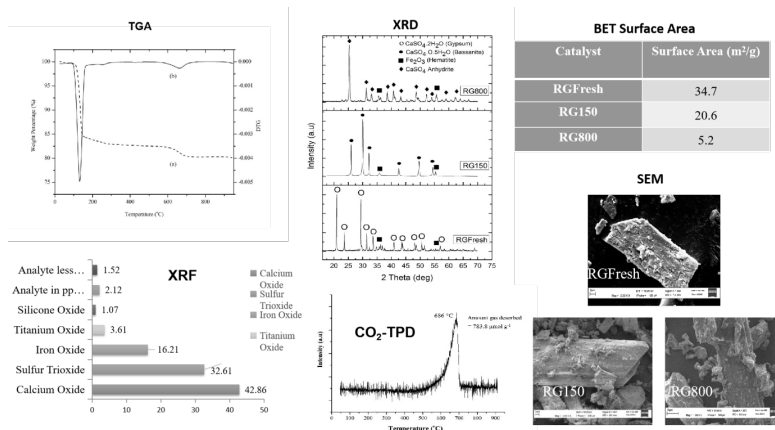
pemangkin. Gypsum dan montmorilonit merangsang pembentukan produk minyak dan mengurangkan pembentukan produk residu kerana aktiviti pemangkinnya yang kuat (Hu et al., 2014). Pada tahun 2015, Janus dan pasukannya melaporkan kajian awal mengenai aktiviti fotopemangkinan menggunakan plaster gipsum yang dimodifikasi bersama dengan nitrogen dan karbon. Dalam kajian ini, hasil pembersihan pemangkin plaster gipsum yang mengandungi TiO_2 telah disahkan, melalui penguraian pewarna Reactive Red 198 di bawah cahaya ultraviolet-nampak (UV-Vis) (Janus et al., 2015).

Terkini, gipsum merah telah dibuktikan dapat menjadi pemangkin bagi penukaran bahan mentah boleh diperbaharui, iaitu gliserol kepada bahan produk analog sedia ada petrokimia, iaitu gliserol karbonat (Mohd Hasbi et al., 2024). Gliserol karbonat mempunyai sifat-sifat yang sangat baik seperti toksisiti rendah, kebakaran rendah, biodegradasi yang baik, larut dalam air, titik didih yang tinggi dan titik nyala yang tinggi. Rajah 4.3 menunjukkan aplikasi gliserol karbonat. Gabungan asal berasaskan bio dan reaktiviti yang luas telah menjadikan gliserol karbonat sebagai bahan kimia hijau dalam pelbagai aplikasi langsung dan tidak langsung.



Rajah 4.3: Aplikasi gliserol karbonat
Sumber: Nor Ain Syuhada, (2017).

Rajah 4.4 menunjukkan data pencirian pemangkin gipsum merah, dan ianya terbukti berkesan ke atas proses tindak balas penukaran gliserol kepada gliserol karbonat. Secara umum, pemilihan kaedah perawatan gipsum merah yang sesuai adalah penting bagi memastikan fasa tapak aktif dapat dihasilkan. Untuk kes ini, kaedah pemanasan gipsum merah dalam suhu yang berbeza menghasilkan fasa bahan yang berbeza, seterusnya memberi impak positif kepada keberkesanan aktiviti, selektiviti dan kebolehlulangan pemangkin. Pemangkin gipsum merah ini juga telah dipastikan stabil dan tidak larut didalam keadaan tindak balas seterusnya menghindar dari potensi pencemaran ke atas hasil akhir produk.



Rajah 4.4: Pencirian pemangkin gipsum merah
Sumber: Mohd Hasbi et al., 2024.

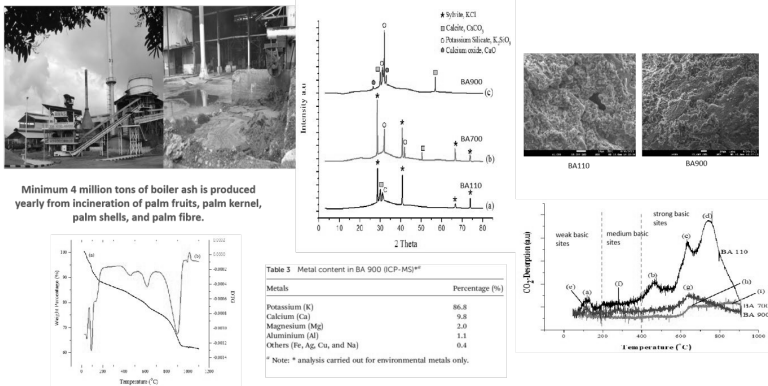
4.3 PEMANGKIN ABU DANDANG KELAPA SAWIT

Malaysia adalah pengeluar minyak sawit kedua terbesar di dunia selepas Indonesia. Selepas tahun 1990-an, minyak sawit telah menjadi minyak yang paling banyak digunakan di Malaysia selepas minyak soya. Susulan dari itu, dilaporkan bahawa kira-kira 4 juta tan abu dandang dihasilkan setiap tahun daripada pembakaran buah kelapa sawit, biji kelapa sawit, cengkerang kelapa sawit, dan serat kelapa sawit (Lee et al., 2004; Zainudin et

al., 2005). Oleh itu, alternatif penggunaannya telah membuka jalan bagi beberapa aplikasi, contohnya sebagai penyerap dalam rawatan air sisa, bahan tambahan yang meningkatkan kekuatan simen (Tangchirapat et al., 2003; Sata et al., 2004) atau dikembalikan ke ladang kelapa sawit untuk digunakan sebagai baja organik (<https://www.thechemicalengineer.com/features/making-the-palm-oil-industry-greener/>). Dari aspek penggunaan sebagai pemangkin, abu dandang terbukti dapat menukarkan minyak masak terpakai menjadi biodiesel melalui proses transesterifikasi (Chin et al., 2009, Ho et al., 2012; Ho et al., 2014).

Terkini, abu dandang ini juga telah digunakan sebagai pemangkin heterogen bagi penghasilan bahan kimia khas samada berasaskan bio seperti gliserol karbonat dan juga berasaskan hidrokarbon tidak boleh diperbaharui seperti etilena dan propilena karbonat dari bahan mentah glikol masing-masing (Vidhyaa et al., 2016). Rajah 4.5 menunjukkan data pencirian pemangkin abu dandang. Keupayaan abu dandang untuk digunakan sebagai pemangkin adalah tertumpu kepada komposisi yang ada didalamnya, yang mana biasanya terdiri dari pelbagai unsur logam aktif seperti kalium, kalsium, magnesium, aluminium, natrium, perak, besi dan natrium yang majoriti wujud dalam bentuk oksida logam. Selain itu, kehadiran karbon dalam abu dandang juga menyumbang kepada keberkesanan, ini terutamanya disebabkan oleh ketersediaan bahan bukan organik seperti silika dan ion logam. Seperti juga gipsum merah, rawatan haba yang ringkas mampu mengubah tapak aktif pemangkin ini.

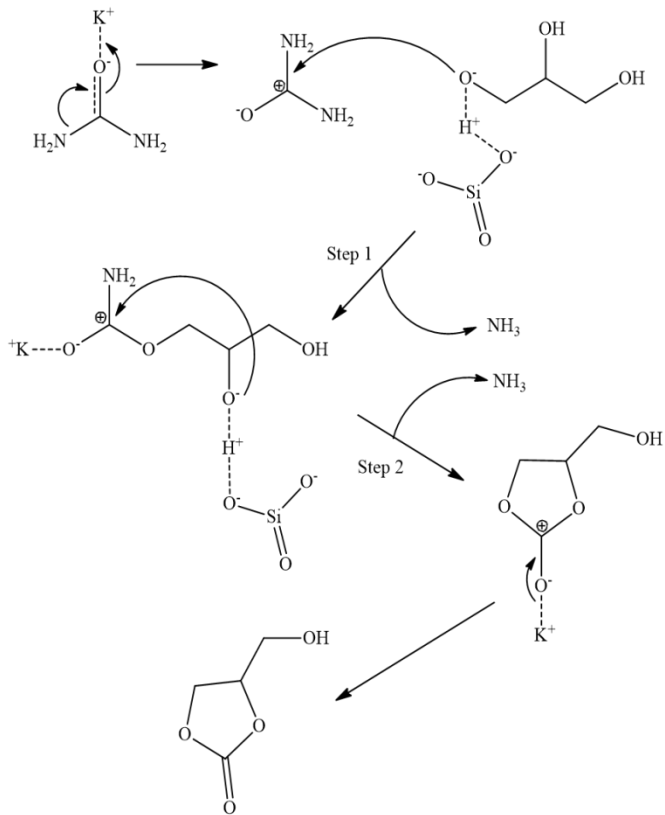
Teknologi Pemangkin: Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan



Rajah 4.5: Pencirian pemangkin abu dandang kelapa sawit
Sumber: Vidhyaa et al., 2014

Secara ringkas, boleh disimpulkan bahawa rawatan ringkas melalui penetapan suhu kalsinasi abu dandang memberi impak yang ketara terhadap sintesis gliserol karbonat. Kesan logam terhadap aktiviti pemangkin menunjukkan bahawa elemen yang paling berkesan dalam abu dandang yang terbukti memainkan peranan adalah silikat kalium. Tambahan pula, kajian kebolegunaan silikat kalium serta abu dandang menghasilkan keputusan tindak balas yang setanding tanpa kehilangan aktiviti yang ketara. Selain itu, laluan sintesis gliserol karbonat juga disahkan melalui penguraian sebatian karbamat perantaraan manakala laluan mekanisma pemangkinan silikat kalium. Ion K^+ bertindak sebagai asid Lewis lemah yang mengaktifkan urea manakala SiO_3^{2-} bertindak sebagai tapak asas konjugat yang mengaktifkan kumpulan hidroksil gliserol dan glikol. Contoh mekanisma tindak balas melibatkan gliserol adalah seperti di Rajah 4.6.

Pemangkin daripada Sisa Industri



Rajah 4.6: Mekanisma pemangkinan sintesis gliserol karbonat menggunakan silikat kalium dalam abu dandang.
Sumber: Vidhyaa et al., (2016).

BAB LIMA

CIRI-CIRI PEMANGKIN DAN PEMANGKINAN MASA DEPAN

5.1 PEMANGKINAN PINTAR DAN ADAPTIF

5.1.1 Pemangkin dan proses pemangkinan yang dikuasakan oleh Kecerdasan Buatan (AI)

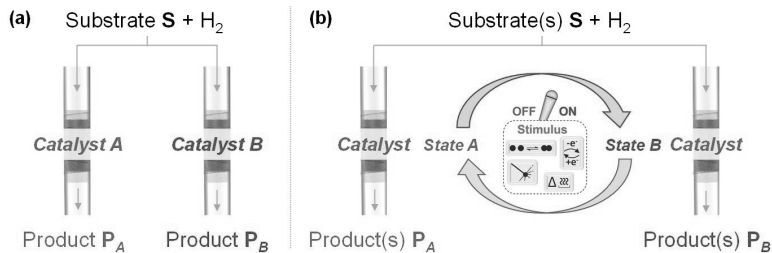
Selari dengan kemajuan terkini teknologi Kecerdasan Buatan (AI), penggabungan teknologi ini perlu dimanfaatkan untuk meramalkan tingkah laku pemangkin, mengoptimalkan keadaan tindak balas, dan menemui bahan pemangkin baru dengan lebih cekap tanpa melalui proses saringan yang panjang, keperluan tenaga kerja dan kos yang tinggi. Disamping itu, proses penyediaan pemangkin dan pengujian juga boleh dijalankan dengan kelengkapan robotik bagi meningkatkan kecekapan. Sebagai contoh, penyelidik dari North Carolina State University, USA telah berjaya membangunkan sistem autonomi sepenuhnya menggunakan kecerdasan buatan dan sistem automatik untuk menjalankan tindak balas gas-cecair suhu tinggi dan tekanan tinggi secara berterusan. Teknologi autonomi ini juga dapat menganalisis output dari setiap tindak balas ini tanpa campur tangan penyelidik untuk menentukan bagaimana pelbagai pembolehubah mempengaruhi hasil setiap eksperimen (Jeffrey et al., 2024).

5.1.2 Pemangkinan Adaptif

Bab 4 sebelum ini juga memperjelaskan secara ringkas akan kepentingan bahan mentah yang boleh diperbaharui sebagai salah satu elemen bagi merealisasikan agenda kelestarian secara keseluruhannya. Namun, kualiti sumber bahan mentah yang tidak konsisten menimbulkan banyak cabaran bagi pemangkin traditional untuk mengatasi situasi dinamik yang timbul ini.

Susulan dari itu, rekabentuk pemangkin mula mensasarkan prestasi yang bersifat "adaptif" daripada "tugas spesifik". Dengan itu, sistem pemangkin adaptif mampu menyesuaikan atau disesuaikan ke dalam pelbagai keadaan prestasi mereka dalam tindak balas terhadap perubahan dinamik dalam persekitaran reaktif.

Pada tahun 2023, sekumpulan penyelidik telah mencadangkan untuk mentakrifkan adaptiviti dalam pemangkin berdasarkan tiga sifat penting iaitu kebolehbalian, kepantasan, dan ketahanan (Alexis B. & Walter L. 2023). Sebagai contoh, pemangkin adaptif mempunyai keupayaan atau boleh dirangsang secara reversibel antara dua keadaan untuk mengarahkan tindak balas kepada produk yang disasarkan (Rajah 5.1). Perangsangan kepada pemangkin boleh dibuat berdasarkan beberapa kaedah, contohnya stimulasi kepada suhu dan tindak balas pengoksidaan-pengurangan (redox). Dengan kata lain, pemangkin masa depan mungkin dapat menyesuaikan struktur mereka secara dinamik semasa reaksi untuk mengoptimumkan prestasi keseluruhan proses pemangkinan.



Rajah 5.1: Perbandingan antara (a) sistem pemangkinan statik dan (b) sistem pemangkinan adaptif.

Sumber: Alexis B. & Walter L. 2023

5.1.3 Pemantauan *In Situ*

Pembangunan sensor dan teknologi pemantauan untuk menganalisis proses pemangkin secara masa nyata adalah penting bagi membolehkan kawalan dan pengoptimuman hasil yang lebih baik.

5.2 EKONOMI KITARAN DAN KIMIA HIJAU

Kemajuan dari aspek ekonomi kitaran dan kimia hijau adalah antara sasaran utama semua pemegang taruh di seluruh dunia. Pendekatan inovatif adalah perlu dalam sektor teknologi pemangkinan untuk merancang tindak balas kimia yang mampan, cekap, dan menjimatkan sumber. Antara pendekatan yang boleh diambil bagi meyakong inisiatif ini adalah seperti berikut:

- i. Reka bentuk pemangkin untuk pengurangan sisa dan kecekapan sumber melalui prestasi pemangkinan yang aktif dan sangat selektif.
- ii. Ekonomi karbon berkitar dengan memberi fokus penggunaan sumber bahan mentah yang boleh diperbaharui serta keupayaan memanfaatkan penukaran karbon dioksida kepada bahan bernilai dan selamat.
- iii. Proses kimia yang lebih selamat dengan penggunaan bahan yang selamat seperti pelarut kategori hijau (contohnya air) atau dijalankan dalam keadaan tanpa pelarut. Tambahan, pemangkin yang membolehkan tindak balas dapat dijalankan pada suhu dan tekanan yang lebih rendah mengurangkan penggunaan tenaga, menjadikan proses kimia lebih mampan.

Aspek-aspek yang dbincangkan ini dengan jelas menunjukkan bahawa pengembangan bidang teknologi pemangkinan memerlukan kepakaran pelbagai bidang dan pendekatan bagi merealisasikan potensinya dalam pelbagai aplikasi seterusnya membantu dalam kesejahteraan dunia kini dan masa hadapan.

RUJUKAN

- Alexis, B. & Walter, L. (2023). Adaptive Catalytic Systems for Chemical Energy Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed*, 62, e202301956.
- Ahmed, S., Abu Hasnat, M., Md Belal, H. S., Shah, S. R., Mohd Hasbi, A. R. (2024). Elucidation of enhanced cellulase immobilization onto synthetic magnetic nickel nanomaterials for lignocellulosic biomass hydrolysis. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 57, 103126.
- ASEAN Centre for Energy (2024). *Fuelling National and Regional Ambitions with Shared Biofuel Strength within ASEAN Countries*. <https://aseanenergy.org/post/fuelling-national-and-regional-ambitions-with-shared-biofuel-strength-within-asean-countries/>
- Bastock, T. W., Clark, J. H., Martin, K., Trenbirth, B. W. (2002). Mild, solvent-free oxidation of toluene and substituted toluenes to their benzoic acids using carboxylic acid-promoted heterogeneous catalysis. *Green Chemistry*, 4, 615-617.
- Md. Belal, H. S., Shah, S. R., Mohd Hasbi, A. R., Aizi Nor, M. R., Rasidi, R., Ahmed, A. S., Abu Hasnat, M. (2023). Enzymatic cellulose nanocrystal production from pretreated palm oil empty fruit bunch fibers. *Materials Today: Proceedings*, in press.
- Bharadwaj, S. S. & Schmidt, L. D. (1995). Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, 42, 109-127.
- Chorkendorff, I. & Niemannsverdriet, J.W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.
- Carl D. M. (2021, January 29). *Industrial uses of catalysts*. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/characterizing-the-effectiveness-of-industrial-catalysts/>.

- Chin, L.H., Hameed, B.H. & Ahmad, A.L. (2009). Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil (*Elaeis guineensis*) Using Response Surface Methodology. *Energy & Fuels*, 23(11), 1040–1044.
- Damien P. D., Valentin S., Margot V. d. V., Hippolyte M. A., Marty K., François D. (2021). Hybrid chemo-enzymatic heterogeneous catalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 28, 100437.
- Department of Environment, Malaysia. (2021). *Malaysia Environmental Quality Report 2020*. <https://edl.doe.gov.my/overview2?bibnumber=40786&category=Digital%20Content&main=All>
- Gradassi, M. J., & Wayne. G. N. (1995). Economics of natural gas conversion processes. *Fuel Processing Technology*, 42, 65–83.
- Gupta, M., Paul, S., Gupta, R., Loupy, A. (2005). ZnO: a versatile agent for benzylic oxidations. *Tetrahedron Letters*, 46, 4957–4960.
- Geoffrey, C. B., Catherine, L., David T. T. (2006). *Catalysis by Gold*. Imperial College Press, Vol. 6.
- H. D. Holtz, L. E. G.; USPTO Ed.; Phillips Petroleum Co., 1978.
- Ho, W.W.S., Ng, H.K., Gan, S. (2012). Development and characterisation of novel heterogeneous palm oil mill boiler ash-based catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 125, 158–164.
- Ho, W.W.S., Ng, H.K., Gan, S., Tan, S.H. (2014). Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. *Energy Conversion and Management*, 88, 1167–1178.
- Hu, M., Cheng, Z., Zhang, M., Liu, M., Song, L., Zhang, Y., Li, J. (2014). Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on Huadian oil shale kerogen pyrolysis. *Energy and Fuels*, 28(3), 1860–1867.
- Venator. (n.d.). *Case Study: Realizing the Potential of Carbo-Gi*. <https://www.venatorcorp.com/sustainability/planet>.

- Janus, M., Bubacz, K., Zatorska, J., Kusiak-nejman, E., Czy, A., Morawski, A. W. (2015). Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plasters containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2, 96–102.
- Jeffrey, B., Negin, O., Muzammil, K., Sina, S., Jody, R., Milad, A. (2024). Autonomous Reaction Pareto-Front Mapping with a Self-driving Catalysis Lab. *Nature Chemical Engineering*. DOI: 10.1038/s44286-024-00033-5
- Jones, W. D. (2000). *Conquering the Carbon-Hydrogen Bond*. Science, 287, 1942-1943.
- Khokhar, M. D., Shukla, R. S., Jasra, R. V. (2009). Selective oxidation of methane by molecular oxygen catalyzed by a bridged binuclear ruthenium complex at moderate pressures and ambient temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299, 108-116.
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F. Kirk-Othmer. (1992). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, New York.
- Labinger, J. A. (1995). Methane activation in homogeneous systems. *Fuel Processing Technology*, 42, 325-338.
- Lee, K.T., Zainudin, N.F., Mohamed, A.R. (2004). Preparation, Optimization and Activity of Active Absorbent Synthesized from Oil Palm Ash for Flue Gas Desulfurization. *Proceedings of the Seventh Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization* (pp. 1–8).
- Li, X., Xu, J., Zhou, L., Wang, F., Gao, J., Chen, C., Ning, J., Ma, H. (2006). Liquid-phase oxidation of toluene by molecular oxygen over copper manganese oxides. *Catalysis Letters*, 110, 149-154.
- Lokesh, K., Ramchandra, T., Mohd Hasbi, A. R., Mohd Izham, S., Dan, I. E., Robert, L. J., Nikolaos, D., Jose A Lopez-Sanchez., Stuart, H. T., David, W. K., Christopher, J. K., Graham, J. H. (2011). Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles. *Science*, 331(6014) 195-199.
- Lunsford, J. H. (2000). Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, 63, 165-174.

- Michalkiewicz, B. (2006). The kinetics of homogeneous catalytic methane oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 307, 270-274.
- Mohd Hasbi, A. R., Michael, M. F., Robert, L. J., Ceri, H., Qian, H., Nikolaos, D., Jose, A. Lopez-Sanchez, Albert, F. C., Stuart H. T., David, J. W., Damien, M. M., Christopher, J. K., Graham, J. H. (2013). Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide Using Supported Gold–Palladium Alloy Nanoparticles. *Angew. Chem.*, 125, 1318–1322.
- Mohd Hasbi, A. R., Ng, P. X., Anisah, S. S., Mohd Asyrak, D., Gaanty, P. M. (2021). Non-noble supported catalyst for oxidation of glucose under mild reaction conditions. *Iranian Journal of Catalysis*, 11(1), 23-35
- Mohd Hasbi, A. R., Nor Ain, S. Z., Anisah, S. S., Venkata, R. M., Hamed, A., Gaanty, P. M. (2024). Synthesis of glycerol carbonate from industrial by-products by alcoholysis of urea: Crude glycerol and red gypsum. *Fuel*, 357, 129774.
- Ming, V. L. K. (2003). *Preparation and characterisation of catalyst from local industry waste, red gypsum for biodiesel synthesis* (Bachelor degree's thesis). Universiti Malaysia Pahang, Kuantan.
- Nor Ain Syuhada Zuhaimi (2017). *Gypsum Based Catalysts For The Catalytic Synthesis Of Glycerol Carbonate* [Master Thesis, Universiti Malaysia Pahang].
- Nguyen, L. D., Loridant, S., Launay, H., Pigamo, A., Dubois, J. L., Millet, J. M. M. (2006). Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 237, 38-48.
- Otsuka, K., & Wang, Y. (2001). Direct conversion of methane into oxygenates. *Applied Catalysis A: General*, 222, 145-161.
- Ole Kirk, Torben Vedel Borchert, Claus Crone Fuglsang. (2002). Industrial enzyme applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(4), 345-351
- Renyang, Z., Zhicheng, L., Yangdong, W., Zaiku, X. (2020). Industrial catalysis: Strategies to enhance selectivity. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(7), 1032-1038

- Rong, Y., Jie, Z., Brent B. W., F. Dean, T., Gabor A. S. (2018). Foundations and strategies of the construction of hybrid catalysts for optimized performances. *Nature Catalysis*, *1*, 318–325.
- Sen, A., Benvenuto, M. A., Lin, M., Hutson, A. C., Basicckes, N. (1994). Activation of Methane and Ethane and Their Selective Oxidation to the Alcohols in Protic Media. *Journal of the American Chemical Society*, *116*, 998-1003.
- Schuurman, Y., & Mirodatos, C. (1997). Uses of transient kinetics for methane activation studies. *Applied Catalysis A: General*, *151*, 305-331.
- Shilov, A. E., & Shul'pin, G. B. (1997). Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews*, *97*, 2879-2932.
- Shah Samiur Rashid, Abu Hasnat Mustafa, Mohd Hasbi Ab Rahim, Burcu Gunes. (2022). Magnetic nickel nanostructure as cellulase immobilization surface for the hydrolysis of lignocellulosic biomass. *International Journal of Biological Macromolecules*, *209*, 1048–1053.
- Sata, V., Jaturapitakkul, C. and Kiattikomol, K. (2004). Utilization of Palm Oil Fuel Ash in High-Strength Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *16*(6), 623–628.
- Tangchirapat, W., Tangpakasit, J., Waew-kum, S. and Jaturapitakkul, C. (2003). A New Pozzolanic Material from Palm Oil Fuel Ash. *KMUTT Research & Development Journal*, *26*(4), 459–473.
- Thomas, J. M., Thomas, W.J. (1997). Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis; VCH Weinheim.
- Taylor, S. H., Hargreaves, J. S. J., Hutchings, G. J., Joyner, R. W., Lembacher, C. W. (1998). The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design. *Catalysis Today*, *42*, 217-224.
- Valery, M., Alexander, P., Yannis van den, B., Bianca, L., Nathalie, C., Sara, B., Nikolay, K., Emiel J. M. H., 15 June 2023, *Cleaner air with a cold catalytic converter*. Science
- Vidhyaa, P. I., Nor Ain, S. Z., Mohd Asyrak, D, Gaanty, P. M., Mashitah, M Y., Taufiq-Yap, Y. H., Mohd Hasbi, A. R. (2014). An accelerated route of glycerol carbonate formation from glycerol using waste boiler ash as catalyst. *RSC Advances*, *4*(48), 25257-25267.

- Vidhyaa, P. I., Anisah, S. Saud., Gaanty, P. M., Mashitah, M Y., Taufiq-Yap, Y. H., Mohd Hasbi, A. R. (2016). Versatile boiler ash containing potassium silicate for the synthesis of organic carbonates. *RSC advances*, 6(41) 34877-34884.
- Vidhyaa, P. I., Anisah, S. Saud., Gaanty, P. M., Taufiq-Yap, Y. H., Mohd Hasbi, A. R. (2017). Viable glycerol carbonate synthesis through direct crude glycerol utilization from biodiesel industry. *Waste and biomass valorization*, 8, 1049–1059.
- Vidhyaa Paroo Indran (2016). *Boiler Ash As Catalyst For The Catalytic Synthesis Of Organic Carbonates* [Doctoral Thesis, Universiti Malaysia Pahang]
- Venkata, R. M., Mei, Y. L., Anisah, Sa. S., Gaanty, P. M., Mohd Hasbi, A. R. (2024). Direct Valorization of Cellulose and Glucose to Glycolic Acid through Green Catalytic Process. *Catalysis Letters*, 154, 994–1006
- Venkata, R. M., Siti Khadijah, M., Anisah, Sa. S., Gaanty, P. M., Rasidi, R., Mohd Hasbi, A. R. (2024). One-pot catalytic conversion of cellulose biomass to bioethanol at low pressure and temperature conditions: H₂O as a self-hydrolytic agent. *Emergent Materials*, <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00802-1>
- Wan Nor, R. W. I., & Ahmed, Al-A. (2024). Catalysts driving efficiency and innovation in thermal reactions: A comprehensive review. *Green Technologies and Sustainability*, 2(2), 100078.
- Yang, F., Sun, J., Zheng, R., Qiu, W., Tang, J., He, M. (2004). Oxidation of toluenes to benzoic acids by oxygen in non-acidic solvents. *Tetrahedron*, 60, 1225-1228.
- Zainudin, N., Lee, K., Kamaruddin, A., Bhatia, S. and Mohamed, A. (2005). Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 50–60.
- Zhijian, W., Youkun, T., Jing, S., Yinghui, Z., Hengzhi, Y. (2021). Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 228, 15 113729.

BIODATA PENULIS



Profesor ChM Dr. Mohd Hasbi Ab. Rahim merupakan Pengarah Kanan Pusat Pengurusan Penyelidikan di Universiti Malaysia Pahang Al-Sultan Abdullah (UMPSA) sejak tahun 2021. Sebelum menjawat jawatan pengarah, beliau juga pernah berkhidmat sebagai dekan dan timbalan dekan di Fakulti Sains dan Teknologi Industri, UMPSA selama hampir 11 tahun. Prof. Hasbi telah menamatkan PhD dalam bidang kimia dari *Cardiff Catalysis Institute, Cardiff University, Wales, United Kingdom*. Prof. Hasbi terlibat secara aktif dalam penyelidikan, terutamanya yang berkaitan dengan kimia pemangkinan, dan telah berjaya menerbitkan artikel dalam jurnal-jurnal berimpak tinggi seperti *Science, Angewandte Chemie, ACS Catalysis, Langmuir, Journal of Catalysis, Dalton Transactions, Chemosphere, Biomass and Bioenergy, Fuel, dan Energy & Fuels*. Penyelidikannya juga berjaya menghasilkan 11 harta intelek dan memenangi banyak anugerah di peringkat nasional dan antarabangsa (INPEX, AS; BIS, London; Mitsui Chemicals) sepanjang tempoh akademiknya yang melebihi 19 tahun. Beliau telah memperoleh dan memimpin pelbagai dana penyelidikan nasional dan antarabangsa, termasuk H2020-Marie Sklodowska-Curie-RISE-2020 di bawah Suruhanjaya Eropah, MyLAB, TRGS, FRGS, ERGS, dan RACE. Selain daripada penyelidikan akademik, beliau juga bekerja rapat dengan rakan industri dan berjaya mendapatkan beberapa geran industri serta projek perundingan dengan syarikat nasional dan multinasional, terutamanya dalam sektor industri minyak & gas serta oleokimia. Sebagai pengiktirafan terhadap kepakarannya, beliau dilantik sebagai perunding, penazir, pemeriksa luar, juri untuk pameran dan persidangan penyelidikan, felo penyelidik untuk Pusat Kecemerlangan, ahli jawatankuasa teknikal, ahli lembaga editorial, penceramah Utama/Plenary/Dijemput dan penyelidik pelawat, termasuk di *Hebei University, China* dan *University of*

Teknologi Pemangkinan:
Pemudah Cara Sektor Industri Kini dan Masa Hadapan

Vienna, Austria. Beliau juga merupakan ahli aktif Royal Society of Chemistry, UK dan Institut Kimia Malaysia. Kedudukannya dalam bidang kimia pemangkinan membolehkannya disenaraikan antara 2% Saintis Terbaik di Dunia berdasarkan laporan Universiti Stanford dan diiktiraf oleh Akademi Sains Malaysia (ASM) sebagai *Top Research Scientists Malaysia (TRSM)*.



**UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG
AL-SULTAN ABDULLAH**

ISBN 978-629-7641-00-0



9 786297 641000

Penerbit UMP&SA