

ABSTRAK

Krisis energi bahan bakar fosil menuntut adanya energi alternatif terbarukan. Energi alternatif yang kini dikembangkan adalah biofuel. Untuk memperoleh biofuel yang baik perlu dilakukan pirolisis dari biomassa yang mengandung guaiacol. Proses pirolisis juga diperlukan untuk mengurangi kandungan oksigen melalui proses Hidrodeoksigenasi (HDO). Salah satu proses yang diusulkan adalah demetoksilasi, yaitu pemecahan gugus metoksi dari guaiacol membentuk fenol. Hal ini dilakukan dengan cara mengalirkan molekul hidrogen dalam sistem guaiacol di atas permukaan NiMoS₂. Pada penelitian ini dilakukan simulasi kuantum berbasis *Density Functional Theory* (DFT). Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh energi aktivasi dan mekanisme dari proses tersebut. Penelitian ini diawali dengan optimasi situs-situs adsorpsi reaktan dan produk pada permukaan NiMoS₂ untuk mendapatkan keadaan awal dan akhir. Dalam reaksi pemecahan ini memiliki persamaan $C_7H_8O_2(ad)+H_2(ad) \rightarrow C_6H_5OH(ad)+CH_3OH(ad)$. Konfigurasi adsorpsi yang paling stabil dari reaktan adalah pada *top* Ni baik untuk O pada guaiacol dan H pada hidrogen. Konfigurasi adsorpsi pada produk yang paling stabil adalah pada *top* Ni baik untuk O pada fenol dan O pada metanol. Energi aktivasi dihitung menggunakan metode *Nudged Elastic Band* (NEB) serta mendapatkan keadaan transisi. Berdasarkan perhitungan tersebut memperoleh hasil energi aktivasi yang sangat besar untuk memecah gugus metoksi dari guaiacol menjadi fenol. Hal ini menunjukkan bahwa proses demetoksilasi di atas NiMoS₂ sulit terjadi untuk parameter-parameter standar DFT. Selanjutnya, dilakukan analisis *Bader* untuk mendapatkan *charge density difference*. Hasil analisis menunjukkan pada keadaan awal terjadi transfer muatan dari *surface* ke reaktan. Untuk keadaan transisi, *surface* berperan sebagai donor electron. Pada keadaan akhir, *surface* berperan sebagai donor electron namun adsorbat sedikit menerima electron. Hal ini diperkuat dengan grafik *Local Density Of state* (LDOS) keadaan akhir yang menunjukkan adanya sedikit hibridisasi pada orbital atomic yang ditinjau yaitu orbital p_x pada O dan d_{xy} pada Ni.

Kata kunci : demetoksilasi, fenol, NiMoS₂, DFT, energi aktivasi.

ABSTRACT

The fossil fuel energy crisis demands a renewable alternative energy. The alternative energy that is currently being developed is biofuel. To obtain a good biofuel, it is necessary to carry out pyrolysis of the biomass containing guaiacol. The pyrolysis process is also needed to reduce the oxygen content through the Hydrodeoxygenation (HDO) process. One of the proposed processes is demethoxylation, which is the separation of the methoxy group from guaiacol to form phenol. This is done by flowing hydrogen molecules in a guaiacol system over the surface of NiMoS₂. In this study, a quantum simulation based on Density Functional Theory (DFT) was carried out. The purpose of this study was to obtain the activation energy and the mechanism of the process. This research begins with optimization of the reactant and product adsorption sites on the NiMoS₂ surface to obtain initial and final states. In this solution reaction has the equation $C_7H_8O_{2(ad)}+H_{2(ad)} \rightarrow C_6H_5OH_{(ad)}+CH_3OH_{(ad)}$. The most stable adsorption configuration of the reactants is at the top of Ni for both O on guaiacol and H on hydrogen. The most stable adsorption configuration of the product is at the top of Ni for both O in phenol and O in methanol. The activation energy was calculated using the Nudged Elastic Band (NEB) method and obtained the transition state. Based on these calculations obtained a very large activation energy to break down the methoxy group from guaiacol into phenol. This shows that the demethoxylation process above NiMoS₂ is difficult for standard DFT parameters. Furthermore, Bader analysis was performed to obtain a charge density difference. The results of the analysis show that in the initial state there is a charge transfer from the surface to the reactants. For the transition state, the surface acts as an electron donor. In the final state, the surface acts as an electron donor but the adsorbate accepts few electrons. This is reinforced by the Local Density Of state (LDOS) final state) graph which shows a slight hybridization of the atomic orbitals under consideration, namely p_x orbitals on O and d_{xy} on Ni.

Keywords: demethoxylation, phenol, NiMoS₂, DFT, activation energy.