

**STUDI KOMPUTASI *DENSITY FUNCTIONAL TIGHT BINDING* (DFTB)  
DAN *GRAND CANONICAL MONTE CARLO* (GCMC) DALAM  
PEMANFAATAN ZnFMOF SEBAGAI ADSORBEN UNTUK PEMISAHAN  
SELEKTIF CH<sub>4</sub>, *n*-BUTANA, DAN CO<sub>2</sub>**

AHMAD SYAFI'I  
20/459282/PA/19943

**INTISARI**

Pemisahan gas CH<sub>4</sub>, *n*-butana, dan CO<sub>2</sub> merupakan proses kritis dalam industri petrokimia yang selama ini masih mengandalkan teknologi distilasi kriogenik berenergi tinggi. *Metal-organic framework* (MOF) berbasis seng terfluorinasi (ZnFMOF) menawarkan alternatif yang menjanjikan berkat kombinasi unik antara *small pore* bercincin aromatik dan *large pore* berdingkus gugus –CF<sub>3</sub> yang menghasilkan lingkungan pori nonpolar dan hidrofobik. Penelitian ini bertujuan memahami mekanisme adsorpsi selektif ZnFMOF terhadap CH<sub>4</sub>, *n*-butana, dan CO<sub>2</sub>, mengevaluasi kapasitas adsorpsinya pada kondisi gas tunggal, serta memprediksi selektivitas pemisahannya menggunakan pendekatan *ideal adsorbed solution theory* (IAST).

Penelitian dilakukan secara komputasi menggunakan dua metode yang saling melengkapi. Optimasi geometri struktur ZnFMOF dan perhitungan energi interaksi adsorbat-adsorben dilakukan menggunakan metode *density functional tight binding* (DFTB) dengan koreksi dispersi Grimme D3. Simulasi *grand canonical Monte Carlo* (GCMC) pada suhu 298 K dengan variasi tekanan 0,001–100 kPa untuk memperoleh isoterm adsorpsi gas tunggal CH<sub>4</sub>, *n*-butana, dan CO<sub>2</sub>. Selektivitas pemisahan biner dihitung menggunakan IAST pada komposisi ekuimolar. Analisis *pore size distribution* (PSD) dan *radial distribution function* (RDF) dilakukan untuk mengkarakterisasi struktur pori dan distribusi spasial molekul gas di dalam kerangka ZnFMOF.

Hasil perhitungan DFTB menunjukkan urutan energi interaksi *n*-butana > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> pada kedua tipe pori. Kestabilan yang diberikan *small pore* lebih besar dibandingkan *large pore* untuk ketiga gas. Kapasitas adsorpsi gas tunggal hasil simulasi GCMC pada tekanan 100 kPa berturut-turut adalah 48,55; 41,62; dan 26,89 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> untuk *n*-butana, CO<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub>. Perhitungan IAST menunjukkan selektivitas pemisahan *n*-butana/CO<sub>2</sub> yang sangat tinggi (*S* = 196,2–201,6) dan konsisten di seluruh rentang tekanan, selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang sedang (*S* = 5,38–6,25), dan selektivitas *n*-butana/CH<sub>4</sub> yang rendah (*S* = 1,06–2,25). Hal ini mengindikasikan potensi ZnFMOF yang unggul sebagai adsorben selektif untuk memisahkan *n*-butana dari campuran gas.

Kata kunci: adsorpsi selektif, DFTB, GCMC, IAST, ZnFMOF

**COMPUTATIONAL STUDY OF DENSITY FUNCTIONAL TIGHT BINDING (DFTB) AND GRAND CANONICAL MONTE CARLO (GCMC) IN THE UTILIZATION OF ZnFMOF AS AN ADSORBENT FOR THE SELECTIVE SEPARATION OF CH<sub>4</sub>, *n*-BUTANE, AND CO<sub>2</sub>**

AHMAD SYAFI'I  
20/459282/PA/19943

**ABSTRACT**

The separation of CH<sub>4</sub>, *n*-butane, and CO<sub>2</sub> is a critical process in the petrochemical industry, which currently relies heavily on energy-intensive cryogenic distillation technology. A fluorinated zinc-based metal-organic framework (ZnFMOF) offers a promising alternative owing to its unique combination of aromatic-ring-enclosed small pores and –CF<sub>3</sub>-decorated large pores that create a nonpolar and hydrophobic pore environment. This study aims to elucidate the selective adsorption mechanism of ZnFMOF toward CH<sub>4</sub>, *n*-butane, and CO<sub>2</sub>, evaluate its single-component adsorption capacity, and predict the separation selectivity using the ideal adsorbed solution theory (IAST) approach.

The study was conducted computationally using two complementary methods. Geometry optimization of the ZnFMOF structure and calculation of adsorbate-adsorbent interaction energies were performed using the density functional tight binding (DFTB) method with Grimme D3 dispersion correction. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were carried out at 298 K over a pressure range of 0.001–100 kPa to obtain single-component adsorption isotherms for CH<sub>4</sub>, *n*-butane, and CO<sub>2</sub>. Binary separation selectivities were calculated using IAST at equimolar composition. Pore size distribution (PSD) and radial distribution function (RDF) analyses were performed to characterize the pore structure and spatial distribution of gas molecules within the ZnFMOF framework.

DFTB calculations revealed an interaction energy order of *n*-butane > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> in both pore types, with the small pore providing greater stabilization than the large pore for all three gases. Single-component adsorption capacities from GCMC simulations at 100 kPa were 48.55, 41.62, and 26.89 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> for *n*-butane, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>, respectively. IAST calculations demonstrated exceptionally high and pressure-independent *n*-butane/CO<sub>2</sub> selectivity (*S* = 196.2–201.6), moderate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity (*S* = 5.38–6.25), and low *n*-butane/CH<sub>4</sub> selectivity (*S* = 1.06–2.25), indicating the outstanding potential of ZnFMOF as a selective adsorbent for separating *n*-butane from gas mixtures.

**Keywords:** DFTB, GCMC, IAST, selective adsorption, ZnFMOF