

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL ORGANİK KAFESLERDE
BÜTAN VE İZOBÜTAN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin GÖYMEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

EKİM 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL ORGANİK KAFESLERDE
BÜTAN VE İZOBÜTAN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pelin GÖYMEN
(506121027)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ

EKİM 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121027 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Pelin GÖYMEN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “METAL ORGANİK KAFESLERDE BÜTAN VE İZOBÜTAN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Göktuğ AHUNBAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **01 Eylül 2015**
Savunma Tarihi : **08 Ekim 2015**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren, zorlu tez süresince beni motive eden ve her türlü yardım ve desteği esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sürecinde kıymetli bilgi ve fikirlerini benimle paylaşan, tecrübeleriyle bana yol gösteren çok değerli Sayın Prof. Dr. Göktuğ AHUNBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, her daim yardımlarını esirgemeyen, bunun yanı sıra dostça yaklaşımları ve içtenlikleri ile destek olan başta Y. Müh. Barış Demir olmak üzere, Dr. Sadiye Velioğlu, Kimya Müh. Masoud Teimourfamian, Ar. Gör. Marcel Balçık ve Kimya Müh. Hüsamettin Deniz Özeren'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak desteklerini her daim hissettiren, maddi ve manevi yanımda olan aileme sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Eylül 2015

Pelin GÖYMEN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER SİMULASYON YÖNTEMLERİ	7
2.1 İstatistiksel Topluluklar	8
2.1.1 Kanonik topluluk (NVT)	9
2.1.2 İzotermal-izobarik topluluk (NPT)	10
2.1.3 Büyük kanonik topluluk (μ VT)	11
2.1.4 Mikrokanonik topluluk (NVE)	12
2.2 Moleküler Sistemlerin Potansiyel Enerjisi	13
2.3 Ewald Toplamı	17
2.4 Monte Carlo (MC) Yöntemi	18
2.4.1 Monte Carlo hareketleri	20
3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF)	23
3.1 Zeolit Benzeri Metal Organik Kafesler (<i>Rho</i> -ZMOF ve <i>Sod</i> -ZMOF)	24
3.2 Zeolitik İmidazolat Kafesler (ZIF)	26
3.3 Cu-BTC	28
3.4 Mg-formiyat	29
3.5 FOHQUO	30
4. SİMULASYON ÇALIŞMASI.....	33
4.1 N-bütan ve İ-bütan Modelleri.....	33
4.2 MOF Modelleri	36
4.3 Adsorpsiyon Simulasyonları	41
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
5.1 Saf Gaz Adsorpsiyon İzotermi.....	44
5.2 İkili Karışım Gazı Adsorpsiyon İzotermi	47
5.3 Yoğunluk Haritaları ve RDF Grafikleri	49
5.3.1 <i>Rho</i> -ZMOF'lara ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler	49
5.3.2 ZIF-8'e ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler	57
5.3.3 Cu-BTC'ye ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler	60
5.3.4 Mg-formiyat'a ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler.....	62
5.3.5 FOHQUO'ya ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler	66
5.3.6 <i>Sod</i> -ZMOF'lara ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler.....	68
5.4 Literatür Verileri ile Kıyaslama	75
5.5 Çalışma Kapasiteleri	77
6. VARGILAR VE ÖNERİLER.....	83

KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	91

KISALTMALAR

BTC	: Benzen-1,3,5-trikarboksilat
CH₃CN	: Asetonitril
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi)
DMF	: N,N-dimetil formamid
H₃ImDC	: 4,5-İmidazol-dikarboksilik asit
HPP	: 1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene
İ-bütan	: İzobütan
In(NO₃)₃x2H₂O	: İndiyum (III) nitrat dihidrat
LJ	: Lennard Jones
MC	: Monte Carlo
MD	: Moleküler Dinamik
MOF	: Metal Organik Kafes
N-bütan	: Normal bütan
NVT	: Kanonik topluluk
NPT	: İzotermal-izobarik topluluk
NVE	: Mikrokanonik topluluk
μVT	: Büyük kanonik topluluk
PSA	: Basınç salınımlı adsorpsiyon
Rho-ZMOF	: Rombik topolojiye sahip Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes
Sod-ZMOF	: Sodalit topolojiye sahip Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes
TraPPE	: Transferable Potentials for Phase Equilibria
UFF	: Universal Force Field (Evrensel Kuvvet Alanı)
ZIF	: Zeolitik İmidazolat Kafes
ZMOF	: Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : N-bütan ve i-bütanın fiziksel özellikleri.	2
Çizelge 1.2 : N-bütan ve i-bütan için Antoine katsayıları.....	6
Çizelge 2.1 : İstatiksel topluluklar.....	9
Çizelge 3.1 : Zeolitler ve MOF'ların bazı özellikleri açısından kıyaslanması	24
Çizelge 4.1 : N-bütan için Lennard Jones parametreleri.	34
Çizelge 4.2 : İ-bütan için Lennard Jones parametreleri.....	34
Çizelge 4.3 : N-bütan ve i-bütan için bağ uzunlukları.....	35
Çizelge 4.4 : N-bütan için eğilme etkileşimleri.....	35
Çizelge 4.5 : İ-bütan için eğilme etkileşimleri.....	35
Çizelge 4.6 : N-bütan için torsiyon parametreleri.	36
Çizelge 4.7 : MOF'lara ait Lennard Jones parametreleri.	37
Çizelge 4.8 : N-bütan ve i-bütan'a ait kritik parametreler ve asentrik faktörler.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : N-bütan ve i-bütanın molekül yapıları (a) n-bütan (b) i-bütan.....	3
Şekil 1.2 : Metil tersiyer bütül eter (MTBE) prosesi akış diyagramı.	4
Şekil 1.3 : Alkilat oluşumu prosesi akış diyagramı.	4
Şekil 1.4 : N-bütan'a ait sıcaklığa karşı buhar basıncı grafiği.....	5
Şekil 1.5 : İ-bütan'a ait sıcaklığa karşı buhar basıncı grafiği.	5
Şekil 2.1 : N-bütan molekülünün kanonik topluluğunun şematik gösterimi.	9
Şekil 2.2 : N-bütan molekülünün izotermal-izobarik topluluğunun şematik gösterimi.	11
Şekil 2.3 : N-bütan molekülünün büyük kanonik topluluğunun şematik gösterimi..	11
Şekil 2.4 : Lennard Jones potansiyel enerjisi.....	15
Şekil 2.5 : N-bütan molekülü için θ , ϕ ve χ açılarının şematik gösterimi.	17
Şekil 2.6 : Geleneksel kareleştirme yöntemi (sol) ve Metropolis algoritması (sağ) ile Nil nehrinin derinliğinin ölçülmesi.	19
Şekil 2.7 : Monte Carlo hareketleri (a) Öteleme hareketi (b) Rotasyon hareketi (c) Yeni bir molekülün ilave edilmesi (1,3) ve mevcut olan molekülün silinmesi (2,4).....	20
Şekil 3.1 : <i>Rho</i> -ZMOF yapı birimleri ve kristal yapısı (a) sekiz koordinasyonlu molekül yapı birimi ($\text{InN}_4(\text{CO}_2)_4$), (b) tetrahedral yapı birimi (InN_4), (c) HImDC ligandı, (d) kristal yapısı.	25
Şekil 3.2 : <i>Sod</i> -ZMOF'un yapı birimi ve kristal yapısı (a) altı koordinasyonlu molekül yapı birimi ($\text{InN}_4(\text{CO}_2)_2$), (b) kristal yapısı.	26
Şekil 3.3 : ZIF-8 kafes yapısı.....	27
Şekil 3.4 : Cu-BTC kafes yapısı.	28
Şekil 3.5 : Mg-formiyat molekül ve kafes yapısı.	29
Şekil 3.6 : FOHQUO molekül ve kafes yapısı.	30
Şekil 4.1 : Simulasyon çalışmasında kullanılan modeller (a) n-bütan, (b) i-bütan....	34
Şekil 4.2 : Simulasyonda kullanılan <i>rho</i> -ZMOF yapıları ve atomik kısmi yükleri. (a) 100Lirho-ZMOF, (b) 100Krho-ZMOF, (c) 100Narho-ZMOF, (d) Atomik kısmi yükler.	37
Şekil 4.3 : Simulasyonda kullanılan <i>sod</i> -ZMOF yapıları ve atomik kısmi yükleri. (a) 100Lisod-ZMOF, (b) 100Ksod-ZMOF, (c) 100Nasod-ZMOF, (d) Atomik kısmi yükler.	38
Şekil 4.4 : Simulasyonda kullanılan ZIF-8 kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri.	39
Şekil 4.5 : Simulasyonda kullanılan Cu-BTC kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri.	39
Şekil 4.6 : Simulasyonda kullanılan Mg-formiyat kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri.....	40
Şekil 4.7 : Simulasyonda kullanılan FOHQUO kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri.	40
Şekil 5.1 : Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi.	44
Şekil 5.2 : Simulasyonda kullanılan MOF'ların gözenek hacimleri.....	46

Şekil 5.3 : İkili karışım n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi.	47
Şekil 5.4 : Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 2.1 bar (c) 10 bar.	50
Şekil 5.5 : Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 5.22 bar.	50
Şekil 5.6 : Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 6.84 bar (b) 9.15 bar (c) 10 bar.	50
Şekil 5.7 : 100Narho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	51
Şekil 5.8 : 100Narho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	51
Şekil 5.9 : Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.56 bar (c) 10 bar.	52
Şekil 5.10 : Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.03 bar (c) 4.57 bar.	52
Şekil 5.11 : Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.86 bar (b) 8.35 bar	53
Şekil 5.12 : 100Lirho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	53
Şekil 5.13 : 100Lirho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	54
Şekil 5.14 : Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.5 bar (c) 8.03 bar.	55
Şekil 5.15 : Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 9.03 bar.	55
Şekil 5.16 : Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 3.48 bar (b) 8.35 bar	55
Şekil 5.17 : 100Krho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	56
Şekil 5.18 : 100Krho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	56
Şekil 5.19 : Rho-ZMOF'lara ait saf n-bütan ve i-bütan RDF'lerinin kıyaslanması	57
Şekil 5.20 : Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.56 bar (c) 8.93 bar.	58
Şekil 5.21 : Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 9.03 bar.	58
Şekil 5.22 : Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 1.68 bar (b) 9.15 bar	58
Şekil 5.23 : ZIF-8 saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	59
Şekil 5.24 : ZIF-8 ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	59
Şekil 5.25 : Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 3.83 bar (c) 7.22 bar.	60
Şekil 5.26 : Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 3.94 bar (c) 7.35 bar.	60
Şekil 5.27 : Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.26 bar (b) 3.48 bar (c) 8.35 bar	60
Şekil 5.28 : Cu-BTC saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	61
Şekil 5.29 : Cu-BTC ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	62
Şekil 5.30 : Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 2.1 bar (c) 6.46 bar.	63
Şekil 5.31 : Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 6.6 bar.	63
Şekil 5.32 : Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.54 bar (b) 4.76 bar (c) 8.35 bar	63
Şekil 5.33 : Mg-formiyat saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri	64

Şekil 5.34 : Mg-formiyat ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	65
Şekil 5.35 : Farklı basınç değerlerinde FOHQUO saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 3.83 bar (b) 6.46 bar (c) 8.03 bar.	66
Şekil 5.36 : Farklı basınç değerlerinde FOHQUO saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 3.94 bar (b) 6.6 bar (c) 8.16 bar.	66
Şekil 5.37 : Farklı basınç değerlerinde FOHQUO ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 4.11 bar (b) 6.84 bar (c) 10 bar	66
Şekil 5.38 : FOHQUO saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.....	67
Şekil 5.39 : FOHQUO ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	68
Şekil 5.40 : Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 3.83 bar (c) 7.22 bar.....	68
Şekil 5.41 : Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.66 bar (c) 9.03 bar.....	69
Şekil 5.42 : Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 4.76 bar (b) 6.84 bar	69
Şekil 5.43 : 100Lisod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.....	69
Şekil 5.44 : 100Lisod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	70
Şekil 5.45 : Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 3.24 bar (c) 3.83 bar.....	70
Şekil 5.46 : Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 8.16 bar.....	71
Şekil 5.47 : Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 1.68 bar (b) 6.12 bar.....	71
Şekil 5.48 : 100Nasod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.....	71
Şekil 5.49 : 100Nasod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri	72
Şekil 5.50 : Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 6.46 bar (c) 8.93 bar.....	72
Şekil 5.51 : Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 6.6 bar.....	73
Şekil 5.52 : Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.26 bar (b) 8.35 bar.....	73
Şekil 5.53 : 100Ksod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.....	73
Şekil 5.54 : 100Ksod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.....	74
Şekil 5.55 : Sod-ZMOF'lara ait saf n-bütan ve i-bütan RDF'lerinin kıyaslanması... 74	74
Şekil 5.56 : Literatür ile kıyaslanan i-bütan adsorpsiyon izotermi (a) 323 K (b) 348 K.....	75
Şekil 5.57 : Literatür ile kıyaslanan n-bütan adsorpsiyon izotermi (298) K	76
Şekil 5.58 : Literatürden alınan H-ZSM-5 verileri ile kıyaslanan n-bütan'a ait adsorpsiyon izotermi.....	76
Şekil 5.59 : Literatürden alınan H-ZSM-5 verileri ile kıyaslanan i-bütan'a ait adsorpsiyon izotermi.....	77
Şekil 5.60 : Metal organik kafeslerde ideal seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (1 bar)	78
Şekil 5.61 : Metal organik kafeslerde ideal seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (6 bar)	78
Şekil 5.62 : Metal organik kafeslerde gerçek seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (1 bar).....	79
Şekil 5.63 : Metal organik kafeslerde gerçek seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (6 bar).....	79
Şekil 6.1 : Çeşitli MOF'lara ait gözenek büyüklükleri.....	84

METAL ORGANİK KAFESLERDE BÜTAN VE İZOBÜTAN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde petrokimya sektörü en önemli kimya sektörlerinden biridir. Bu sektörde hidrokarbonların etkili bir şekilde ayrılması önemli bir rol oynamaktadır. Petrokimya endüstrisinde karşılaşılan bu önemli proseslerden biri de bütan ve izobütan ayrımıdır. Ticari olarak kullanımı yaygın olan bütan ve izobütan genel olarak yakın fiziksel özelliklere sahiptir. Bu durum bütan ve izobütanın ayırım prosesinde zorluklara yol açmaktadır. Petrokimya endüstrisinde hidrokarbonlar için geleneksel olarak kullanılan ayrımsal damıtma yöntemi, uçuculukları yakın olan moleküller için enerji yoğunluklu ve pahalı bir prosestir. Bu nedenle son zamanlarda çalışmaların çoğu adsorpsiyon prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Adsorpsiyon prosesleri, faz değişimi olmadığından, enerji tasarruflu proseslerdir. Adsorpsiyon prosesinin performansı önemli derecede adsorban seçimine bağlıdır. Geçmişten bu yana adsorpsiyon proseslerinde en çok kullanılan adsorbanlara örnek olarak organik bir malzeme olan aktif karbon ve inorganik bir malzeme olan zeolitler verilebilir. Aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve geniş yüzey alanına sahip bir malzeme olmasına rağmen düzenli bir yapıya sahip değildir. Zeolitler ise düzenli bir yapıya sahip olmalarına rağmen stabilite ve çeşitlilik konusunda yetersizdir. Geleneksel olarak kullanılan adsorbanların bu özellikleri nedeniyle adsorpsiyon prosesleri için yeni malzemelerin geliştirilmesi bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu aşamada hem organik hem de inorganik yapıya sahip olan koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılan metal organik kafesler geliştirilmiştir.

Metal organik kafesler, homojen mikrogözenekleri, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu, kolay işlenebilirliği, kontrol edilebilir kristalin yapısı, yapısal çeşitliği, olağanüstü ısı ve kimyasal stabilitesi gibi özellikleri sayesinde son yıllarda kimya ve malzeme bilimcilerinin oldukça dikkatini çekmekte ve bu alanda yapılan çalışma ve yayınların sayısı dikkate değer şekilde artış göstermektedir. Yapılan bu çalışmaların büyük bir kısmında metal organik kafeslerin kullanım alanlarından biri olan gaz ayrımı üzerinde durulmakta ve metal organik kafeslerde endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan gaz karışımlarının seçici adsorpsiyonu geniş ölçüde incelenmektedir. Bu aşamada, son zamanlarda moleküler simülasyon yöntemleri oldukça dikkat çekmektedir.

Küçük kimyasal sistemlerden, malzeme topluluklarına kadar değişen bir aralıkta hesaplamalı kimya ve malzeme bilimindeki çalışmalarda yaygın olarak kullanılan moleküler simülasyon yöntemleri, az bilinen sistemlerin termodinamik özelliklerinin hesaplanmasına olanak sağlamasının yanı sıra araştırmacıların moleküler yapıya göre farklılaşan özellikler hakkında daha derin bir anlayış kazanmalarına yardımcı olur.

Bu çalışmanın amacı; Monte Carlo moleküler simülasyon yöntemini kullanarak metal organik kafeslerde bütan ve izobütan adsorpsiyonunun incelenmesidir. Bu tez kapsamında, Na^+ , Li^+ ve K^+ alkali metal katyonları ile iyon değişimi yapılmış *rombik* ve *sodalit* topolojiye sahip ZMOF olarak adlandırılan zeolit benzeri metal organik kafesler, ZIF-8, Cu-BTC, FOHQO ve Basosiv M050 ticari ismine sahip Mg-formiyat kafes yapıları kullanılmıştır. Simülasyon çalışmaları 333 K ve 1 ila 6 bar basınç aralığında Material Studio 5.5[®] programı yardımıyla gerçekleştirilmiş, n-bütan ve i-bütan gazlarının saf ve karışım halleri için ayrı ayrı adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermi sayesinde kullanılan metal organik kafeslerde basınca göre n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca, metal organik kafeslerin ideal ve gerçek adsorpsiyon seçicilikleri ile çalışma kapasiteleri hesaplanarak seçilen metal organik kafeslerin n-bütan/ i-bütan ayırma performansları değerlendirilmiştir. Sonuçlar, literatürde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için bu metal organik kafeslerin kullanıldığı herhangi bir çalışma mevcut olmadığından, n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunda kullanılmış olan bazı zeolitler ile kıyaslanmıştır.

Sonuç olarak, kullanılan metal organik kafesler birbirlerinden farklı adsorpsiyon özellikleri göstermiş ve en önemlisi zeolitler ile kıyaslandığında metal organik kafeslerin zeolitlere oranla kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. *Rho*-ZMOF yapılarının *sod*-ZMOF yapılarına oranla n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon kapasiteleri açısından üstün oldukları görülmektedir. Farklı alkali metal katyonları ile iyon değişimi yapılmış kafes yapıları birbirlerinden farklı davranış göstermiştir, bu durum katyon değişiminin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini gözler önüne sermektedir. Simülasyon çalışmasında kullanılan metal organik kafeslerin genel olarak performansları değerlendirildiğinde Mg-formiyat, FOHQO ve *rho*-ZMOF yapılarının n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için iyi bir adsorban özelliği gösterdikleri gözlenmiştir. *Rho*-ZMOF yapılarının n-bütan seçiciliği çok yüksek olmamasına rağmen çalışma kapasitesi açısından performanslarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. FOHQO ve Basosiv M50 yapıları seçicilik açısından *rho*-ZMOF'lara üstünlük sağlarken, çalışma kapasitesi açısından *rho*-ZMOF'ların gerisinde kalmışlardır.

INVESTIGATION OF BUTANE AND ISOBUTANE ADSORPTION IN METAL ORGANIC FRAMEWORKS

SUMMARY

Effective separation of hydrocarbons play a significant role in the petrochemical industry. One of the most important hydrocarbon separation processes is separation of butane and isobutane. Butane and isobutane are commercial petrochemical products and have similar physical properties leading to difficulties in their separation. The conventional technology, fractional distillation, is an energy-intensive and expensive process for molecules that have similar volatility. Therefore, alternative processes such as adsorption is getting a lot of attention.

In adsorption processes, there is no phase change; thus, they are relatively energy-efficient. The performance of adsorption processes depend significantly on the choice of the solid adsorbents. A successful adsorption separation process requires an adsorbent with large capacity and high selectivity. An organic material, activated carbon, and an inorganic material, zeolite, are mostly used as adsorbates. Although activated carbon has high adsorption capacity and large surface area, it does not have an ordered structure. Zeolites have ordered structure, but they are inadequate in stability and diversity. Therefore, development of better novel materials are required. At this stage, metal organic frameworks, also named as coordination polymers, which have both inorganic and organic structure emerge as a new class of nanoporous materials.

Metal organic frameworks (MOFs) show great potential in gas adsorption. They exhibit unique advantages over other traditional porous materials like carbonaceous materials and zeolites. MOFs are formed by the coordination of metal ions with organic linkers. Nowadays, metal organic frameworks gain attention from chemists and material scientists because of their homogenous microporosity, large surface area, tunable pore size, functionality, controllable crystalline structure, structure diversity, remarkable thermal and chemical stability properties, and the number of studies and publications noteworthy increase. The majority of these studies is related with gas separation, in particular, selective adsorption of industrially important gas mixtures. Metal organic frameworks also find various applications apart from gas separation. These are gas storage, ion exchange, catalysis and drug delivery. At this stage, molecular simulation methods also emerge as a tool to characterize metal organic frameworks for these applications.

With rapidly growing computational resources, molecular simulation has become an indispensable tool and plays an increasingly important role in material science and engineering. Molecular simulation methods are extensively used in from the range of small chemical systems to materials ensemble. Molecular simulation methods enable calculation of thermophysical properties of lesser known systems and help to gain a deeper understanding of properties that differ based on the molecular structure. Also, simulation at a molecular level provides microscopic insight that is experimentally challenging and simulation helps to establish the structure-function relationship to

guide the selection and design of new materials. Furthermore, getting experimental adsorption isotherms for mixtures is more complicated than that for pure components and is difficult to obtain experimentally. To date, most simulation studies in metal organic frameworks have been focused on gas storage and separation.

The objective of this study is to investigate n-butane and isobutane adsorption in different metal organic frameworks by the help of molecular simulation methods. The grand canonical Monte Carlo simulation is used to simulate adsorption isotherms. In the grand canonical Monte Carlo simulation, chemical potential, temperature and volume are constant. Chemical potential is converted to fugacity using the Peng-Robinson equation of state.

In this thesis, *rhombic* and *sodalite* type zeolite like metal organic frameworks (ZMOFs) which are ion exchanged with Na^+ , Li^+ and K^+ metal cations, ZIF-8, Cu-BTC, FOHQQUO and Mg-formate (trade name Basosiv M050) were studied. Simulation studies were performed at 333 K and 1-6 bar pressure range. We used Lennard Jones (LJ) 12-6 potentials and the Coulomb potential to model repulsion-dispersion forces and electrostatic interactions, respectively. Also, we used the universal force field (UFF) Lennard Jones parameters for the metal organic framework atoms. By the help of Material Studio 5.5[®] simulation programme, adsorption isotherms for pure n-butane and i-butane and their 50:50 mixture were obtained. Using these adsorption isotherms, adsorption of n-butane and i-butane in metal organic frameworks were investigated as a function of pressure. Ideal selectivity, real selectivity, and working capacity of metal organic frameworks were calculated and performance of metal organic frameworks were evaluated. Results were compared with zeolites used for adsorption of n-butane and i-butane in the literature.

The metal organic frameworks investigated in this study showed different adsorption characteristic from each other. Also, metal organic frameworks showed much higher working capacity than zeolites. Furthermore, it was observed that *rho*-ZMOF structures were superior to *sod*-ZMOFs in terms of adsorption capacity. The results show that pore size and structure significantly affect selective adsorption. Pore volume of *sod*-ZMOFs is approximately half of the pore volume of *rho*-ZMOF. Zeolite like metal organic frameworks ion exchanged with different metal cations showed various behaviours. The results showed that cation type has an important effect on the adsorption process. Within the MOFs studied in this thesis, Mg-formate (Basosiv M050), FOHQQUO and *rho*-ZMOF structures show good adsorbent properties for adsorption of n-butane and i-butane. Although *rho*-ZMOF structures did not show very high adsorption selectivity, their working capacity were very high. Finally, while FOHQQUO and Basosiv M050 are superior to *rho*-ZMOF structures in terms of selectivity, they showed worse performance than *rho*-ZMOF structures in terms of working capacity.

1. GİRİŞ

Basit hidrokarbon moleküllerinin etkili bir şekilde ayrılması petrol endüstrisi için önemli bir prosestir. Hidrokarbon moleküllerinin ayrılması için uygulanan güncel teknolojiler genellikle ayrımsal damıtma proseslerine dayanmaktadır; fakat ayrımsal damıtma prosesi moleküller benzer uçuculuklara sahip olduğunda enerji ağırlıklı ve pahalı bir prosestir. Bu nedenle enerji etkin alternatif proses arayışları adsorpsiyona dayalı ayırma prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır. Adsorpsiyon işlemi, proses sırasında faz değişimi olmadığından damıtma proseslerine kıyasla enerji ihtiyacı düşük olan bir prosestir.

Adsorpsiyon prosesinde gaz karışımından bir yada daha fazla bileşenin ayrımı katı bir adsorban yardımıyla gerçekleşir. Ayırma işleminde adsorplanan madde adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon prosesi tersinir bir prosestir ve adsorplanan madde desorpsiyon yöntemi ile adsorbandan serbest bırakılabilir. Adsorplanan hidrokarbon miktarı adsorban yapısına, gazın bileşimine ve proses koşullarına bağlıdır.

Günümüzde kullanılan adsorpsiyon teknolojileri arasındaki en etkili yöntem basınç salınımlı adsorpsiyon (pressure swing adsorption, PSA) teknolojisidir. PSA prosesi absorpsiyon ve distilasyon gibi diğer ayırma yöntemleri ile kıyaslandığında daha düşük enerji gereksinimine ve kurulum maliyetine sahiptir. PSA prosesi yüksek basınçta gözenekli katı bir adsorban yardımıyla gaz ayırımının gerçekleşmesi ve sonrasında adsorbanın rejenere edilmesi için basıncın düşürülmesi esasına dayanır.

Adsorpsiyon prosesinin performansı önemli derecede adsorban seçimine bağlıdır. Geçmişe bakıldığında zeolit gibi katı adsorbanların basıncın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak basit hidrokarbon moleküllerinin ayrılmasında yoğun olarak kullanıldığı gözlenmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda metal organik kafes (MOF) olarak adlandırılan gözenekli, kristal yapıdaki organometalik malzemelerin adsorpsiyon prosesleri için iyi bir katı adsorban oldukları ortaya çıkmıştır. Metal organik kafesler gaz ayırma prosesleri için yeni bir adaydır ve zeolitlere oranla önemli avantajlara sahiptirler. Bu avantajlardan bazıları gazlarla atomlar arası üstün

etkileşimleri, geniş yüzey alanları, yüksek poroziteleri, ayarlanabilir gözenek yapıları, esnek davranışları ve kontrol edilebilir yüzey özellikleridir. Son zamanlarda, MOF'lar üzerinde endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan gaz karışımlarının seçici adsorpsiyonunun ve ayırımının incelendiği geniş ölçüde çalışmalar yapılmaktadır (Li ve diğ. 2009).

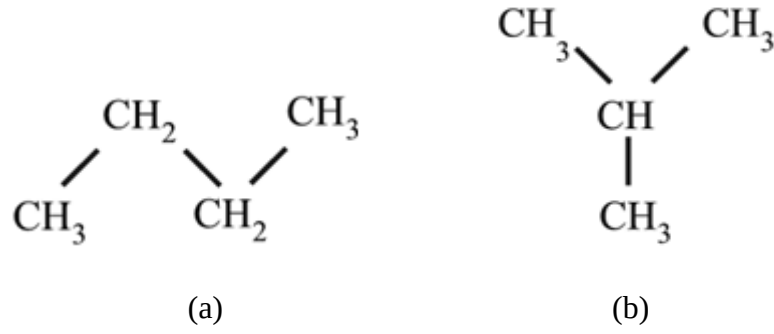
Günümüzde hesaba dayalı bilgisayar kaynaklarının hızla büyümesi ile birlikte, moleküler simülasyon yöntemlerinin malzeme bilimi ve mühendisliği alanındaki çalışmalarda kullanımı vazgeçilmez bir araç halini almıştır. Atomistik veya moleküler seviyedeki simülasyonlar, deneysel olarak gerçekleştirilmesi mümkün olmayan veya zor olan çalışmalar için mikroskobik bir bilgi sağlar ve gerçekleşen prosesin altında yatan fiziğin açıklığa kavuşturulmasına yardım eder. Ayrıca, moleküler simülasyon deneysel gözlemlerin temel sonuçlarını doğrular ve aynı zamanda mantıklı bir şekilde malzemelerin seçilmesine ve yeni malzemelerin tasarımına yol göstermek üzere yapı-fonksiyon ilişkilerini ortaya koyar (Jiang, 2014).

Bu tezde, petrokimya endüstrisinde önemli bir yere sahip olan hidrokarbonlardan n-bütan ve i-bütanın saf halde ve ikili karışım halinde çeşitli metal organik kafeslerde adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında geleneksel gözenekli malzemelere göre üstün özellikleri, gazlarla istenilen atomlar arası etkileşimleri, serbest gözenek hacimleri, esnekliği, kontrol edilebilir yüzey özellikleri ve yapılan çalışma sayısının azlığı nedeniyle n-bütan/i-bütan adsorpsiyonu için gözenekli malzeme olarak metal organik kafesler kullanılmıştır.

N-bütan ve i-bütanın molekül yapıları Şekil 1.1'de, literatürden alınan bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge 1.1'de verilmiştir (Mackay ve diğ, 2006; Matteucci ve diğ, 2006; Lange ve Dean, 1979).

Çizelge 1.1 : N-bütan ve i-bütanın fiziksel özellikleri (Mackay ve diğ, 2006; Matteucci ve diğ, 2006; Lange ve Dean, 1979).

	n-bütan	i-bütan
Kaynama noktası (°C)	-0.50	-11.6
Kinetik çap (Å)	4.3	5.0
Dipol moment (D)	0.05	0.132
Polarizabilite (10^{-24} cm ³)	8.20	8.14



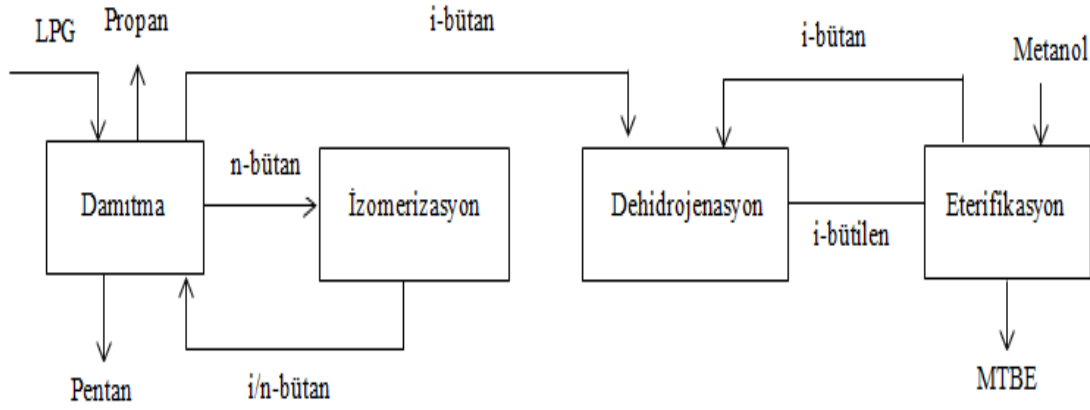
Şekil 1.1 : N-bütan ve i-bütanın molekül yapıları (a) n-bütan (b) i-bütan.

Çizelge 1.1’de görüldüğü üzere n-bütan ve i-bütan aynı moleküler formüle sahip olmalarına rağmen farklı özelliklere sahiptirler ve n-bütan ve i-bütan normal şartlarda gaz halinde olup kaynama noktaları birbirine çok yakındır.

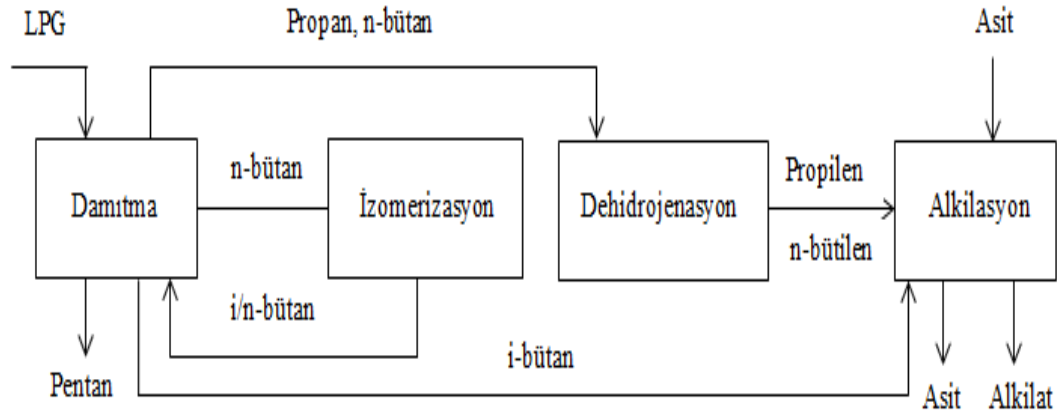
N-bütan doğal gazın ekstraksiyonundan elde edildiği gibi petrol arıtım operasyonlarında yan ürün olarak da elde edilmektedir. N-bütanın ana görevi benzine eklenerek uçuculuğun ve oktan sayısının kontrolünü sağlamaktır. N-bütan aynı zamanda, propan ile birlikte LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı)’nın ana bileşenidir. Ek olarak n-bütan asetik asit, maleik anhidrit ve etilen üretimi proseslerinde kullanılan petrokimya endüstrisinde önemli bir hammaddedir. İzobütan ise metil tersiyer bütül eter (MTBE) ve etil tersiyer bütül eter (ETBE) gibi yoğun şekilde talep edilen oktan yükseltici benzin katkı maddelerinin üretiminde ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, i-bütan alkilasyon reaksiyonlarında alkilat oluşumunda önemli rol oynamaktadır.

Son zamanlarda C4 hidrokarbonlarının kullanımı, oktan yükseltici benzin katkı maddelerine olan yüksek talep nedeniyle oldukça fazladır. Benzin katkı maddelerinin başında gelen alkilat, izobütan ve izobütülenin reaksiyonundan elde edilir. N-bütan endüstride katalitik Butamer[®] prosesi ile izomerleştirilerek izobütana dönüştürülür. Butamer prosesi sabit yataklı reaktörde alüminyum, platinyum ve hidroklorik asit varlığında 300°C ve 15 atm koşullarında gerçekleşmektedir. Butamer[®] prosesinin ürünü % 60 izobütan ve % 40 n-bütan içerir, dolayısıyla n-bütan/i-bütan karışımının ayrımı C4 hidrokarbonlarının kullanımında en önemli adımlardan birisidir. Ayrılan i-bütan alkilat oluşumu için hammadde olarak kullanılmasının yanı sıra, sıfır ozon tüketme potansiyeli sayesinde soğutucu olarak kullanılmakta, dönüşmeyen n-bütan ise prosese geri beslenmektedir. Alkilasyon için hammadde oluşturması nedeniyle n-bütanın i-bütana izomerizasyonu petrol endüstrisi için önemli proseslerden biridir.

Yukarıda bahsedilen metil tersiyer bütıl eter ve alkilat oluşum prosesleri için n-bütan'ın i-bütan'a izomerizasyonunu da içeren proses akış şemaları MTBE ve alkilat oluşumu için sırasıyla Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'te verilmektedir (Coker, 2010; Myers, 2007).



Şekil 1.2 : Metil tersiyer bütıl eter (MTBE) prosesi akış diyagramı (Barnwell ve Morris, 1990).

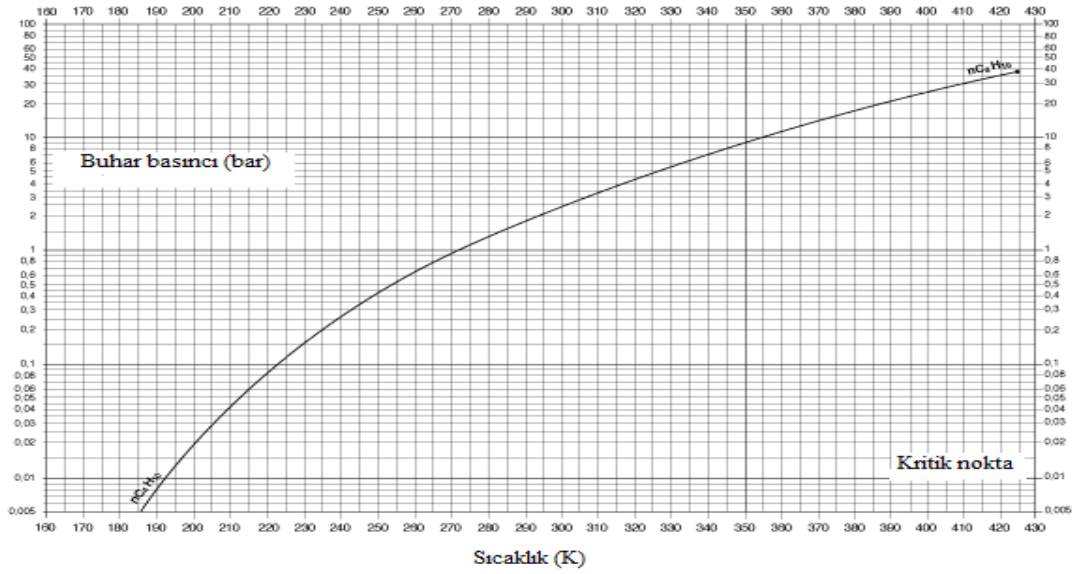


Şekil 1.3 : Alkilat oluşumu prosesi akış diyagramı (Barnwell ve Morris, 1990).

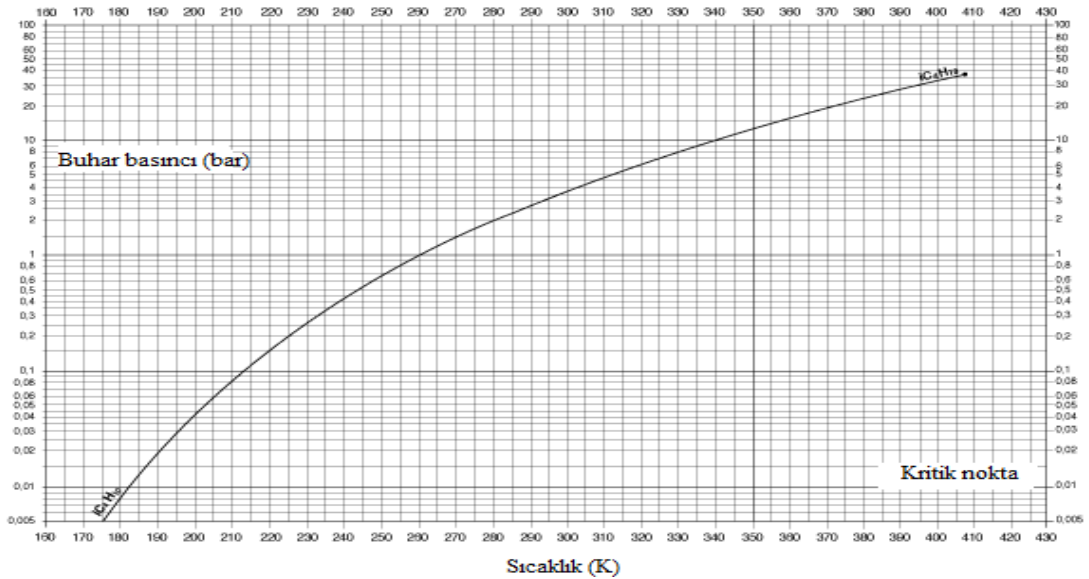
N-bütan ve i-bütan genellikle distilasyon prosesleri ile ayrılmaktadır fakat n-bütan ve i-bütanın kaynama noktalarının birbirine yakın olması ayrımı zorlaştırır; çok sayıda kademe ve yüksek miktarda enerji gereksinimi ortaya çıkar. Bu nedenle, adsorpsiyon prosesleri gibi alternatif yöntemler üzerine yapılan çalışmalar artış göstermektedir (Seader ve diğ, 2013).

Bu tez çalışmasının amacı; petrol endüstrisinde önemli bir yere sahip olan n-bütan ve i-bütan hidrokarbonlarının moleküler simülasyon yöntemlerinden biri olan MC

yöntemini kullanarak çeşitli MOF’larda adsorpsiyonlarının incelenmesi ve n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için çalışmada kullanılan MOF’ları kendi aralarında ve geleneksel olarak kullanılan çeşitli gözenekli malzemeler ile çalışma kapasitelerinin ve seçiciliklerinin kıyaslanmasıdır. Simulasyon çalışması 333 K sıcaklığında ve 1-6 bar basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Basınç aralığı n-bütan ve i-bütanın sıvı-buhar dengesi dikkate alınarak seçilmiştir. Literatürden alınan n-bütan ve izobütana ait sıcaklığa karşı çizilmiş buhar basıncı grafikleri n-bütan ve i-bütan için sırasıyla Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’te verilmektedir.



Şekil 1.4 : N-bütan’a ait sıcaklığa karşı buhar basıncı grafiği (Url-1).



Şekil 1.5 : İ-bütan’a ait sıcaklığa karşı buhar basıncı grafiği (Url-1).

Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’te verilen n-bütan ve i-bütan’a ait buhar basıncı grafikleri, Eşitlik 1.1’de verilen Antoine eşitliği ve Çizelge 1.2’de verilen Antoine katsayıları yardımıyla n-bütan ve i-bütan için tez çalışmasında çalışılan sıcaklık olan 333 K’de buhar fazından sıvı faza geçilen basınç değeri n-bütan için 6.36 bar, i-bütan için ise 8.66 bar olarak belirlenmiştir. Bu nedenle simulasyon çalışmasında n-bütan ve i-bütanın birlikte gaz fazında olduğu 1-6 bar basınç aralığı seçilmiştir.

$$\log_{10}(P) = A - (B/(T+C)) \quad (1.1)$$

Çizelge 1.2: N-bütan ve i-bütan için Antoine katsayıları (Url-2)

	A	B	C
n-bütan	4.3558	1175.581	-2.071
i-bütan	4.3281	1132.108	0.918

Tezin organizasyonu şu şekilde yapılmıştır: Bölüm 2’de moleküler simulasyon yöntemleri hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 3’te genel olarak MOF’lar hakkında detaylı bilgi verilecek ve sonrasında simulasyon çalışmasında kullanılan MOF’ların özellikleri ve yapıları sunulacaktır. Bölüm 4’te ise bu tezde gerçekleştirilen simulasyon çalışması anlatılmıştır. Simulasyon sonuçlarının sunulması ve tartışılması Bölüm 5’te, vargılar ve öneriler ise Bölüm 6’da yer almaktadır.

2. MOLEKÜLER SİMULASYON YÖNTEMLERİ

Moleküler simülasyon küçük boyuttaki sistemleri göz önüne alır ve sistem bileşenleri arasındaki etkileşimlerin hesabından davranışlarına karar verir. Bu hesaplamalar klasik termodinamik modellerinden çok daha fazla bilgisayar zamanı alır ve hesaplama süresi sistemin büyüklüğüne göre değişkenlik gösterir. Moleküler simülasyonu diğer hesaplama yöntemlerinden ve yaklaşımlarından ayıran özellik sistemin moleküler koordinatlarının atomlar arası enerjiler veya kuvvetlerin hesabı ile uyumlu olarak geliştirilmesidir (Ungerer ve diğ, 2007).

Monte Carlo (MC) ve moleküler dinamik (MD) yöntemleri yapıdaki moleküllerin davranışlarının belirlenmesinde kullanılan iki ana simülasyon yöntemidir. Moleküler simülasyon yöntemleri az bilinen sistemlerin termodinamik özelliklerinin hesaplanmasına ve moleküler yapıya göre farklılaşan özellikler hakkında daha derin bir anlayış kazanılmasına olanak sağlar. Bu nedenlerden dolayı moleküler simülasyon yöntemlerinin uygulamaları gün geçtikçe artış göstermektedir (Ungerer ve diğ, 2007).

Moleküler simülasyonun tarihine bakıldığında bilgisayar tarihi ile paralel olduğu görülmektedir. Sıvılar için ilk moleküler simülasyon 1953 yılında Metropolis ve arkadaşları tarafından Monte Carlo yöntemini sunarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 1957 ve 1959 yılları arasında, Alder ve Wainwright moleküler dinamik metodunu tanıtmışlardır (Sadus, 2002).

Monte Carlo yöntemi ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2.4'te verilmektedir. kısaca açıklamak gerekirse; MC yönteminde ilk olarak rastgele deneme konfigürasyonu oluşturulur; ikinci olarak deneme konfigürasyonundaki enerjide ve diğer özelliklerdeki değişim hesaplanarak “Kabul Edilebilirlik Kriteri” belirlenir. Son olarak ise hesaplanan kabul edilebilirlik kriteri rastgele sayıya göre karşılaştırılır ve bunun sonucunda deneme konfigürasyonu kabul edilir veya reddedilir (Sadus, 2002).

Moleküler dinamik (MD) yönteminde ise bir sistem içindeki moleküller arası ve molekül içi etkileşimler hesaba katılır, her bir moleküldeki her bir atom için Newton

hareket denklemi çözülerek istatistiksel bir topluluk oluşturulur. Moleküler dinamik yönteminde integre edilen Newton'un hareket denklemi Eşitlik 2.1'de verilmektedir.

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

Eşitlikteki r_i i atomunun pozisyonunu, m_i atomun kütlesini ve F_i ise t zamanında sistemdeki diğer atomlar tarafından i atomu üzerine uygulanan kuvveti ifade etmektedir. Belirtilen kuvvet Eşitlik 2.2'de gösterildiği gibi koordinatlara karşı potansiyel enerjinin türetilmesinden hesaplanmaktadır (Ungerer ve diğ, 2005).

$$F_i = -\nabla(U(r_i)) \quad (2.2)$$

Moleküler dinamik yönteminde hareket denklemi sayısal olarak çözülürken, Monte Carlo yönteminde parçacıkların hareket denklemi hesaba katılmaz ve rastgele olarak mikroskopik durum serileri oluşturulur. MC yöntemi termodinamik denge durumunun analizi için çok güçlü bir yöntem olmasına rağmen dinamik olayların araştırılması için uygun bir yöntem değildir. Sistemin dinamik özelliklerinin analizi için MD yöntemi başarılı bir yöntemdir (Satoh, 2011). Bu nedenle, Monte Carlo yöntemi faz dengesi ve sorpsiyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılırken, moleküler dinamik yöntemi ise denge, viskozite, ısı iletkenlik ve difüzyon katsayısı gibi dinamik özelliklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, moleküler dinamik yöntemi moleküler arası kuvvetlere dayanırken, MC ise moleküler arası enerjideki değişimlere dayanmaktadır (Sadus, 2002).

2.1 İstatistiksel Topluluklar

İstatistiksel topluluk bir sistemi oluşturan parçacıkların yerlerinin ve hızlarının farklı oluşundan elde edilen sistemin birçok durumunun koleksiyonudur. Moleküler simülasyonda istenilen ölçümü gerçekleştirmek için birçok yapı oluşturularak ortalamaları alınır. Sistem çeşidine ve topluluğun bulunduğu koşullara göre değişen farklı istatistiksel topluluklar mevcuttur. Moleküler simülasyonda kullanılan istatistiksel topluluklar kanonik topluluk, izotermal-izobarik topluluk, büyük kanonik topluluk ve mikrokanonik topluluktur. Bu topluluklar Çizelge 2.1'de özetlenmiş ve her bir topluluk hakkında genel bilgiler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

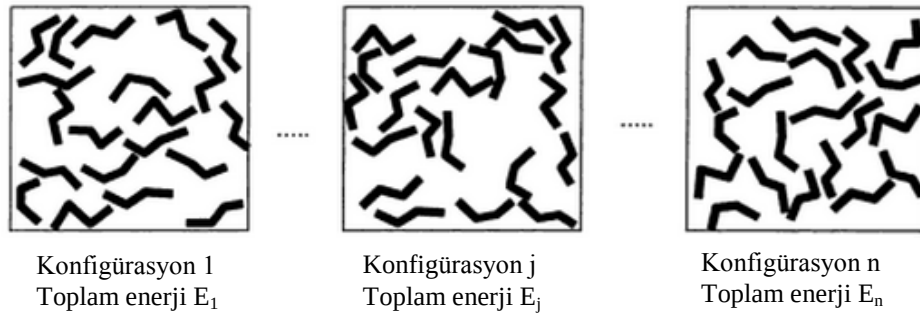
Çizelge 2.1 : İstatistiksel topluluklar.

İstatistiksel Topluluk	Sabit Terimler	Dağılım Fonksiyonu (Z)	Olasılık (P _i)
Mikrokanonik	N, V, E	$\sum_i \delta(E_i - E)$	$\frac{\delta(E_i - E)}{Z_{NVE}}$
Kanonik	N, V, T	$\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}$	$\frac{e^{-\beta E_i(N,V)}}{Z_{NVT}}$
Büyük Kanonik	μ, V, T	$\sum_i e^{\beta N_i \mu} Z_{NVT}$	$\frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{Z_{\mu VT}}$
İzotermal- İzobarik	N, P, T	$\sum_i e^{\beta P V_i} Z_{NVT}$	$\frac{e^{-\beta(E_i + P V_i)}}{Z_{NPT}}$

2.1.1 Kanonik topluluk (NVT)

Belirli bir hacim ve sıcaklıkta sistem özellikleri hesaplanmak isteniyorsa, kanonik topluluk veya NVT topluluğu olarak adlandırılan istatistiksel topluluk kullanılır. Kanonik toplulukta molekül sayısı (N), sıcaklık (T) ve hacim (V) topluluğa ait olan bütün sistem durumları için sabitken, her bir konfigürasyon için toplam enerji değişimi (E) değişkenlik göstermektedir (Ungerer ve diğ, 2005).

Bu toplulukta sistem sabit sıcaklıkta bir ısı banyosu ile temas halindedir. Enerji sistem ve ısı banyosu arasında transfer edildiğinden sistemlerin enerjileri birbirlerinden farklıdır. Genellikle simülasyon sırasında sıcaklık değişkenlik göstermektedir fakat termostat yardımıyla istenilen sıcaklıkta simülasyon gerçekleştirilmektedir (Bungartz ve diğ, 2014).



Şekil 2.1 : N-bütan molekülünün kanonik topluluğunun şematik gösterimi (Ungerer ve diğ, 2005).

Moleküler pozisyonların, iç konformasyonların ve enerjilerinin değişmesiyle elde edilen sistemlerin koleksiyonu olan kanonik topluluk n-bütan gazı için Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

Kanonik topluluk için bütün farklı olasılıkların toplamı olan dağılım fonksiyonu ve toplulukta her bir durum için verilen olasılık Çizelge 2.1’de verilmektedir. Kanonik topluluğun dağılım fonksiyonu eşitliğinde yer alan k Boltzman sabitini ($k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T sıcaklığı, E_i ise sistemin i durumundaki kinetik ve potansiyel enerji olmak üzere toplam enerjisini ifade etmektedir. Boltzman faktörü Eşitlik 2.3’te gösterildiği gibi hesaplanmaktadır (Ungerer ve diğ, 2005).

$$\beta = 1 / kT \quad (2.3)$$

Ek olarak her bir istatistiksel topluluk karakteristik bir termodinamik fonksiyon ile ifade edilmektedir. Kanonik toplulukla ilişkili olan termodinamik fonksiyon Helmholtz fonksiyonudur ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.4’teki gibi ifade edilmektedir (Sadus, 2002).

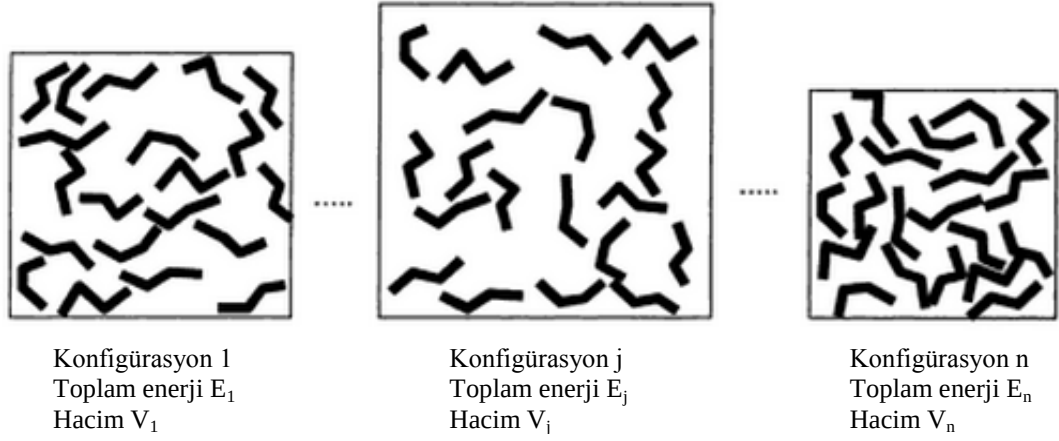
$$A = -kT \ln Z_{NVT} \quad (2.4)$$

2.1.2 İzotermal-izobarik topluluk (NPT)

Belirli sıcaklık ve basınçta sistem özellikleri hesaplanmak isteniyorsa, izotermal-izobarik topluluk veya NPT topluluğu olarak adlandırılan istatistiksel topluluk kullanılır. El kitaplarının termodinamik verileri standart entalpi, entropi, redox potansiyelleri, denge sabitleri gibi fiziksel özelliklerin sayısal değerlerini sabit sıcaklık ve basınç koşulları altında raporlamaktadır. Bu nedenle izotermal-izobarik topluluk en önemli topluluklardan biridir (Tuckerman, 2010). İzotermal-izobarik toplulukta molekül sayısı (N), basınç (P) ve sıcaklık (T) sabit iken hacim (V) ve toplam enerji (E) değişkenlik göstermektedir.

Moleküler pozisyonların, iç konformasyonların, hızların, enerjilerinin ve hacmin değişmesiyle elde edilen sistemlerin koleksiyonu olan izotermal-izobarik topluluk n-bütan gazı için Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Ungerer ve diğ, 2005).

İzotermal-izobarik topluluk için bütün farklı olasılıkların toplamı olan dağılım fonksiyonu ve toplulukta her bir durum için verilen olasılık Çizelge 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.2 : N-bütan molekülünün izotermal-izobarik topluluğunun şematik gösterimi (Ungerer ve diğ, 2005).

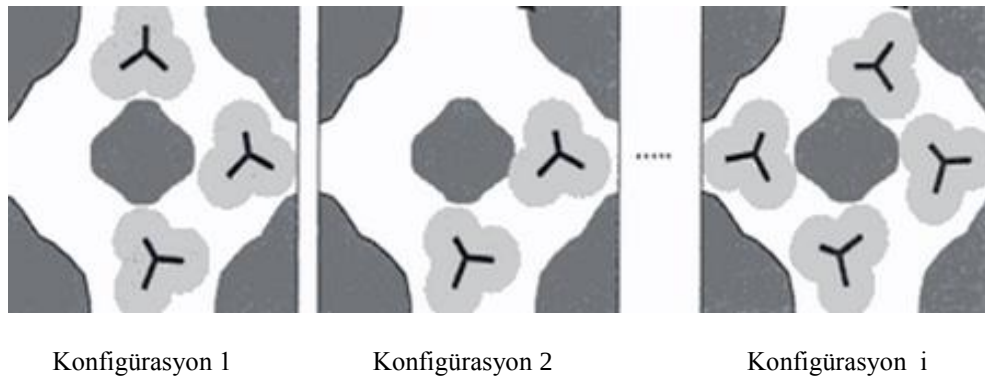
İzotermal-izobarik toplulukla ilişkili olan termodinamik fonksiyonu ise Gibbs fonksiyonudur ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.5'de verildiği gibi ifade edilmektedir (Sadus, 2002).

$$G = -kT \ln Z_{NPT} \quad (2.5)$$

2.1.3 Büyük kanonik topluluk (μVT)

Tek veya çok bileşenli bir sistemin adsorpsiyon izoterminin bulunması isteniyorsa, en uygun topluluk büyük kanonik topluluktur. Büyük kanonik toplulukta hacim (V), sıcaklık (T) ve kimyasal potansiyel (μ) sabit girdiler iken molekül sayısı (N) değişkenlik göstermektedir.

Moleküler pozisyonların, molekül sayısının, hızların ve enerjilerin değişmesiyle elde edilen sistemlerin koleksiyonu olan büyük kanonik topluluk n-bütan gazı için Şekil 2.3'te gösterilmektedir (Ungerer ve diğ, 2005).



Şekil 2.3 : N-bütan molekülünün büyük kanonik topluluğunun şematik gösterimi (Ungerer ve diğ, 2005).

Büyük kanonik topluluk için bütün farklı olasılıkların toplamı olan dağılım fonksiyonu ve toplulukta her bir durum için verilen olasılık Çizelge 2.1’de verilmektedir. Büyük kanonik topluluk ile ilişkili olan termodinamik fonksiyonu ise basınçtır ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.6’daki gibi ifade edilmektedir (Sadus, 2002).

$$PV = -kT \ln Z_{\mu VT} \quad (2.6)$$

2.1.4 Mikrokanonik topluluk (NVE)

Mikrokanonik toplulukta molekül sayısı (N), hacim (V) ve iç enerji (E) sabit tutulur. Mikrokanonik topluluk gerçekte var olan bir sistemi yansıtmaz. Buna rağmen, bu topluluk moleküler dinamikteki hareket denkleminin çözülmesiyle doğal olarak elde edilen bir topluluk olması nedeniyle önemlidir. Fakat moleküler simülasyonda mikrokanonik topluluğun kullanımı fazla önemli değildir. Çünkü genellikle enerjiden çok sıcaklık hakkında bilgiler mevcuttur. Bu toplulukta her sistem durumu aynı olasılığa sahiptir. Sıcaklık değişkendir ve Eşitlik 2.7’de belirtildiği gibi ortalama sıcaklık ortalama kinetik enerjinin sistemin serbestlik derecesine oranı ile elde edilmektedir.

$$T = 2 \langle K \rangle / k N_f \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte yer alan K sistemin kinetik enerjisini, N_f ise toplam serbestlik derecesi sayısını ifade etmektedir. Sistemin kinetik enerjisi Eşitlik 2.8’de gösterildiği gibi partikülün kütlesi (m_i) ve hızının (v_i) fonksiyonu olarak açıklanmaktadır. Toplam serbestlik derecesi sayısı ise Eşitlik 2.9’dan elde edilmektedir.

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (2.8)$$

$$N_f = 3N - N_c \quad (2.9)$$

Serbestlik derecesi eşitliğinde yer alan N toplam atom sayısını, N_c ise bağ uzunluğu ve bağ açısı gibi bağımsız koşul sayını ifade etmektedir (Ungerer ve diğ, 2005).

Mikrokanonik topluluk için bütün farklı olasılıkların toplamı olan dağılım fonksiyonu ve toplulukta her bir durum için verilen olasılık Çizelge 2.1’de verilmektedir. Mikrokanonik topluluk ile ilişkili olan termodinamik fonksiyonu

ise entropidir ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.10'da verildiği gibi ifade edilmektedir (Sadus, 2002).

$$S = k \ln Z_{NVE} \quad (2.10)$$

2.2 Moleküler Sistemlerin Potansiyel Enerjisi

Enerji istatistiksel mekanikte ana bir kavramdır ve toplam enerji (E) potansiyel enerji (U) ile kinetik enerjinin (K) toplamı olarak ifade edilmektedir. Monte Carlo simülasyonlarında kinetik enerjinin dikkate alınmasına gerek yoktur. Monte Carlo metodu hızları değil sadece moleküler pozisyonları göz önüne alır fakat bu durum hızların ve kinetik enerjinin ihmal edildiği anlamına gelmemektedir. Kinetik enerjinin ayırma fonksiyonuna katkısı analitik olarak belirlenir ve böylece istatistiksel topluluk oluşturulduğunda sadece tanecik pozisyonları ve potansiyel enerji göz önüne alınır (Ungerer ve diğ, 2005).

Toplam potansiyel enerji Eşitlik 2.11'de ifade edildiği gibi moleküller arası ve molekül içi enerjilerin toplamından oluşmaktadır (Ungerer ve diğ, 2007).

$$U_{\text{toplam enerji}} = U_{\text{moleküller arası enerji}} + U_{\text{molekül içi enerji}} \quad (2.11)$$

Moleküller arası enerji farklı moleküller arasındaki etkileşimden meydana gelen enerjidir ve Eşitlik 2.12'de belirtildiği gibi elektrostatik enerji, polarizasyon enerjisi ve Lennard-Jones enerjisi olarak da bilinen itme ve çekme enerjilerinden oluşmaktadır (Ungerer ve diğ, 2005; Ungerer ve diğ, 2007).

$$U_{\text{moleküller arası enerji}} = U_{\text{elektrostatik}} + U_{\text{polarizasyon}} + U_{\text{itme}} + U_{\text{çekme}} \quad (2.12)$$

Elektrostatik enerji kulombik enerji olarak da adlandırılır ve kalıcı bileşenlerin elektronik yük dağılımı arasındaki kulombik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Elektrostatik potansiyel enerji Eşitlik 2.13'te ifade edilen Kulomb yasası ile hesaplanmaktadır. Eşitlik 2.13'te verilen q_i ve q_j sırasıyla i ve j atomlarının kısmi yüklerini, r_{ij} iki atom arasındaki mesafe olan ayırma mesafesini, $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ olmak üzere elektrostatik katsayıyı ifade etmektedir (Ungerer ve diğ, 2005; Ungerer ve diğ, 2007).

$$U_{el} = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

İlgili yükler zıt yüklü iken negatif (çekici) enerji gelişirken, aynı yüklü olduğunda pozitif (itici) enerji gelişmektedir. Moleküler simülasyonda, kısmi yük q_i genellikle elektron yüklerinin ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C) katları olarak açıklanmaktadır. İyonlar göz önüne alınmadığında, verilen moleküle ait olan kısmi yüklerin toplamı sıfıra eşittir.

Polarizasyon enerjisi ise grup veya moleküldeki yük dağılımından meydana gelmektedir. Polarizasyon enerjisi deneysel ölçümlerden elde edilen moleküler polarizabilitelerin temelinde hesaplanabilmektedir. Eğer bir molekül sistemdeki diğer moleküller tarafından yaratılan E elektrostatik alanı içerisinde ise iç yük dağılımı değişir ve böylece Eşitlik 2.14'te ifade edildiği gibi ilave veya uyarılmış dipol moment (μ_p) yaratılır. Eşitlik 2.14'teki α_p molekülün polarizabilitesini ifade ederken E ise elektrik alanını ifade etmektedir. Elektrik alanı birinci derece yaklaşım içerisinde Eşitlik 2.15 yardımıyla elde edilebilmektedir. Eşitlik 2.15'te yer alan r_j polarize molekül arasındaki uzaklığı ifade ederken, q_j yükü ifade etmektedir.

$$\mu_p = \alpha_p E \quad (2.14)$$

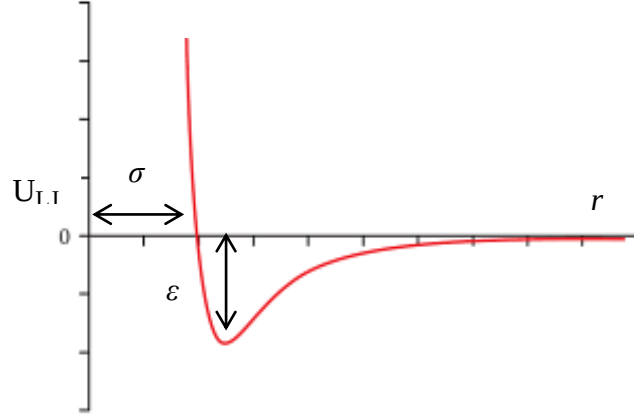
$$E \approx \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_j^2} \quad (2.15)$$

Elektrostatik alan ile uyarılmış dipol momentin etkileşim enerjisi ise Eşitlik 2.16'da görüldüğü gibi polarizasyon enerjisini vermektedir (Ungerer ve diğ, 2005).

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \quad (2.16)$$

Moleküller arası enerjilerin bir diğeri de itme ve çekme enerjilerinin en yaygın ifadesi olan Lennard Jones potansiyelidir ve fonksiyon grafiği Şekil 2.4'te verilmektedir.

Lennard Jones enerjisinde, atomların birbirlerinden ayrı bulundukları mesafenin altıncı kuvvetiyle çekme enerjisi, on ikinci kuvvetiyle ise itme enerjisi belirlenmektedir.



Şekil 2.4 : Lennard Jones potansiyel enerjisi (Hirst, 2013)

İki atom arasında yada genel olarak iki kuvvet merkezi arasındaki Lennard Jones etkileşim enerjisi Eşitlik 2.17 'deki gibi ifade edilmektedir.

$$U_{LJ} = U_{itme} + U_{çekme} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17'deki σ ayrılma mesafesini, ϵ ise minimum etkileşim enerjisinin derinliğini ifade etmektedir. Minimum etkileşim enerjisi derinliği genellikle ϵ/k şeklinde sıcaklığın boyutu olarak ifade edilmektedir ve minimum etkileşim enerjisi $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma \approx 1.1225\sigma$ ayrılma mesafesine karşılık gelmektedir. Farklı atom çiftlerinden oluşan bir sistem için ise toplam Lennard Jones enerjisi ise Eşitlik 2.18 ile hesaplanabilmektedir.

$$U_{LJ} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18'de verilen σ_{ij} ve ϵ_{ij} parametreleri göz önüne alınan atom çiftine göre farklılık göstermektedir. Bu parametreler bazı durumlarda ayrı ayrı kalibre edilebilmelerine rağmen, genellikle saf bileşenlerin parametrelerinden uygun birleştirme kuralları ile türetilmektedirler. Bu kurallar içerisinde bu parametrelerin hesabında en çok kullanılan kural olan Lorentz-Berthelot kuralı Eşitlik 2.19 ve Eşitlik 2.20'de ifade edilmektedir (Ungerer ve diğ, 2005; Bungartz ve diğ, 2014).

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.20)$$

Molekül içi enerji ise aynı moleküle ait olan atomlar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan enerjidir ve Eşitlik 2.21’de belirtildiği gibi gerilme enerjisi, eğilme enerjisi, bükülme enerjisi ve uzak mesafelerdeki atomların birbirleriyle etkileşmelerinden oluşan enerjilerden oluşmaktadır (Ungerer ve diğ, 2007).

$$U_{\text{molekül içi enerji}} = U_{\text{gerilme}} + U_{\text{eğilme}} + U_{\text{bükülme}} + U_{\text{uzak enerji}} \quad (2.21)$$

Gerilme enerjisi bağ uzunluğunun değişmesiyle elde edilen potansiyel enerjidir ve Eşitlik 2.22 yardımıyla hesaplanmaktadır. Eşitlikte yer alan l bağ uzunluğunu, l_o ortalama değeri, k ise bağın sertliğini ifade etmektedir.

$$U_{\text{gerilme}} = \frac{1}{2} k (l - l_o)^2 \quad (2.22)$$

Eğilme enerjisi üç atom tarafından oluşturulan iki kimyasal bağ arasındaki açının değişmesiyle elde edilmektedir ve Eşitlik 2.23 yardımıyla hesaplanmaktadır. Eşitlikte yer alan θ_o açının ortalama değerini, $k_{\text{eğilme}}$ bir katsayıyı, k ise Boltzman sabitini ifade etmektedir.

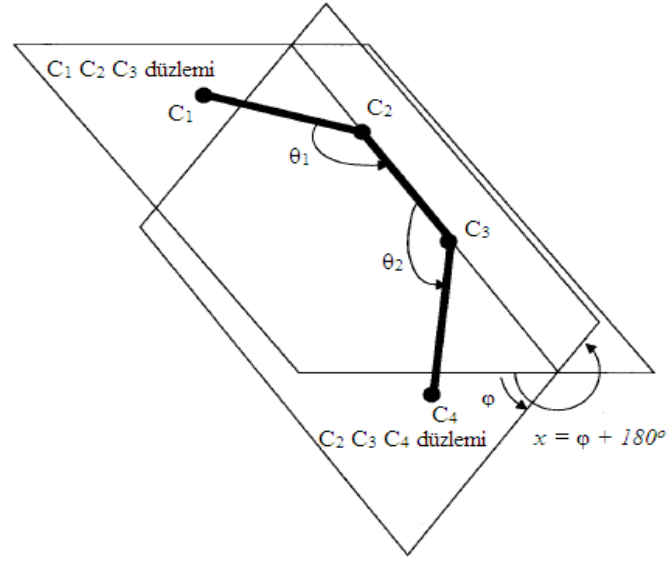
$$U_{\text{eğilme}} / k = \frac{1}{2} k_{\text{eğilme}} (\theta - \theta_o)^2 \quad (2.23)$$

Bükülme enerjisi ise dört atomun oluşturduğu iki düzlem arasındaki açının değişmesiyle meydana gelmektedir ve Eşitlik 2.24 yardımıyla hesaplanmaktadır. Bu eşitliğin benzer bir formu da 1997 yılında Toxvaerd tarafından kullanılmış olup Eşitlik 2.25’te verilmektedir. Eşitliklerde belirtilen x bükülme açısını, φ ise iki düzlemli açıyı ifade etmektedir ve aralarındaki ilişki Eşitlik 2.26’da ifade edilmektedir. Ek olarak, n-bütan molekülü için θ , φ ve x açılarının şematik gösterimi ise Şekil 2.5’te verilmektedir (Ungerer ve diğ, 2005).

$$U_{\text{tors}/k} = \sum_{n=0}^p a_n \cos(n\varphi) \quad (2.24)$$

$$U_{\text{tors}/k} = \sum_{n=0}^p a_n (\cos x)^n \quad (2.25)$$

$$x = \varphi + 180^\circ \quad (2.26)$$



Şekil 2.5 : N-bütan molekülü için θ , ϕ ve x açılarının şematik gösterimi (Ungerer ve diğ, 2005).

2.3 Ewald Toplamı

Ewald toplamı periyodik sistemlerin elektrostatik etkileşim enerjilerini hesaplayan en etkili yöntemlerden biridir. L uzunluğuna sahip bir merkezi simulasyon hücresi içerisindeki N tane molekül arasındaki elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklanan enerji Eşitlik 2.27 yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

Merkezi hücrenin altı periodik görüntüsü merkezi hücreden L kadar uzakta kurulabilir. Merkezi hücre içerisindeki yüklerin ve altı çevre hücreler içerisindeki tüm partikül görüntüleri arasındaki Kulombik etkileşimleri de dahil edecek şekilde Eşitlik 2.27, Eşitlik 2.28'deki gibi modifiye edilmelidir. Merkezi hücre ile görüntü hücre arasındaki mesafe $r_{hücre}$ ile temsil edilmektedir. (2.28)

$$E = \frac{1}{2} \sum_{nhücre=1}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + r_{hücre}|}$$

Her bir yeni hücre için ilave beş periodik görüntü kurulabilir Bu prosesin sürekli tekrarı ile simulasyon hücresi oluşur. İyon ve tüm periodik görüntülerinin etkileşim enerjisi genel olarak Eşitlik 2.29'den elde edilir. Eşitlik 2.29'deki n tüm kafes

noktaları üzerindeki toplamı ifade etmekte ve n_x , n_y , n_z tamsayılar olmak üzere $n=n_xL$, n_yL , n_zL ile ifade edilmektedir. Tüm kafes noktaları üzerindeki toplam olan n sıfıra eşit olduğunda ($n=0$), $i=j$ olarak kabul edilmektedir. Eşitlik 2.29 sistemin toplam yükü sıfır olduğunda Ewald toplamı olarak adlandırılmaktadır (Ungerer ve diğ, 2005).

(2.29)

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + n|}$$

2.4 Monte Carlo (MC) yöntemi

Monte Carlo (MC) yöntemi, denklem çözmeden istenilen olasılık dağılımında istatistiksel yöntemler kullanılarak konfigürasyon toplamı oluşturulmasına dayanmaktadır. Monte Carlo yönteminde farklı konfigürasyonlar arasında geçişlerin simülasyonunun yapılması, sırasıyla, rastgele deneme konfigürasyonunun oluşturulması, deneme konfigürasyonundaki enerjide ve diğer özelliklerdeki değişimi hesaplayarak kabul edilebilirlik kriterinin belirlenmesi, rastgele sayıya göre kabul edilebilirlik kriterinin karşılaştırılması ve karşılaştırılma sonucunda deneme konfigürasyonunun kabul edilmesi veya reddedilmesi aşamaları ile sağlanmaktadır. Bu aşamada oluşturulan tüm konfigürasyonlar sistemin konfigürasyonel özelliklerine önemli ölçüde katkı sağlamamaktadır. Simülasyon için sonlu zamanda sistemin özelliklerinin tam olarak belirlenmesi için en önemli katkıda bulunan konfigürasyonlar Markov zincirinin oluşturulması ile belirlenmektedir (Sadus, 2002).

Metropolis algoritması Markov zincirinin oluşturulması için bir yöntemdir. Markov zincirinde her iterasyon iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama rastgele rotasyon veya öteleme gibi değişiklikler ile yeni bir konfigürasyonun oluşturulması, ikinci aşama ise istenilen olasılık dağılımını oluşturmak için düzenlenen kriterlere göre oluşturulan yeni konfigürasyonun kabul edilmesi ve reddedilmesidir. Kabul edilecek olan yeni konfigürasyonun olasılığı Eşitlik 2.30'da ifade edilmektedir.

$$P(eski \rightarrow yeni) = \min\left(1, \frac{\rho_{yeni}}{\rho_{eski}}\right) \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.30’da yer alan p incelenmekte olan istatistiksel topluluktaki konfigürasyonun olası yoğunluğunu ifade ederken, P ise kabul edilme olasılığını ifade etmektedir. NVT topluluğu için kabul edilme olasılığı Eşitlik 2.31’deki gibi ifade edilmektedir.

$$P(\text{eski} \rightarrow \text{yeni}) = \min(1, \exp(-\beta(U_{\text{yeni}} - U_{\text{eski}}))) \quad (2.31)$$

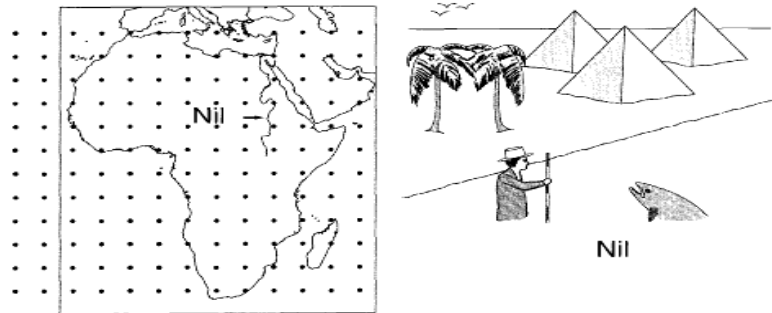
Yeni oluşturulan konfigürasyonun kabul edilme veya edilmeme durumu için dikkat edilen kriterler ise aşağıda verilmektedir:

- Eğer $U_{\text{yeni}} < U_{\text{eski}}$ veya başka bir deyişle $\exp(-\beta(U_{\text{yeni}} - U_{\text{eski}})) > 1$ ise, yeni konfigürasyon kabul edilir yani topluluğa eklenir.
- Eğer $U_{\text{yeni}} > U_{\text{eski}}$ ise, 0 ile 1 arasında q ile adlandırılan rastgele bir sayı seçilir ve yeni konfigürasyon $\exp(-\beta(U_{\text{yeni}} - U_{\text{eski}})) > q$ ise kabul edilir, bu koşulu sağlamadığı sürece eski konfigürasyon topluluğa eklenir (Ungerer ve diğ, 2005).

Metropolis algoritması geliştirilen ilk Monte Carlo algoritması olmasına rağmen moleküler sistemlerin simulasyonu için hala en başarılı ve kullanımı en yaygın Monte Carlo metodudur (Field, 2007)

Metropolis algoritması en fazla katkı sağlayacak konfigürasyonları belirlemekte ve konfigürasyonları $\exp[-\beta E(r^N)]$ olasılığına göre oluşturmakta ve her birini eşit olarak saymaktadır. Buna karşı Monte Carlo her bir konfigürasyona $\exp[-\beta E(r^N)]$ ağırlığını vererek eşit olasılıkla oluşturulmalarını sağlamaktadır (Sadus, 2002).

Metropolis algoritmasını daha somut bir şekilde açıklamak amacıyla en yaygın kullanılan örneklerden biri Nil nehri örneğidir. Nil nehri örneğinde Metropolis algoritması ve geleneksel kareleştirme yöntemi kullanılarak Nil nehrinin derinliğinin ölçülmesi amaçlanmıştır.

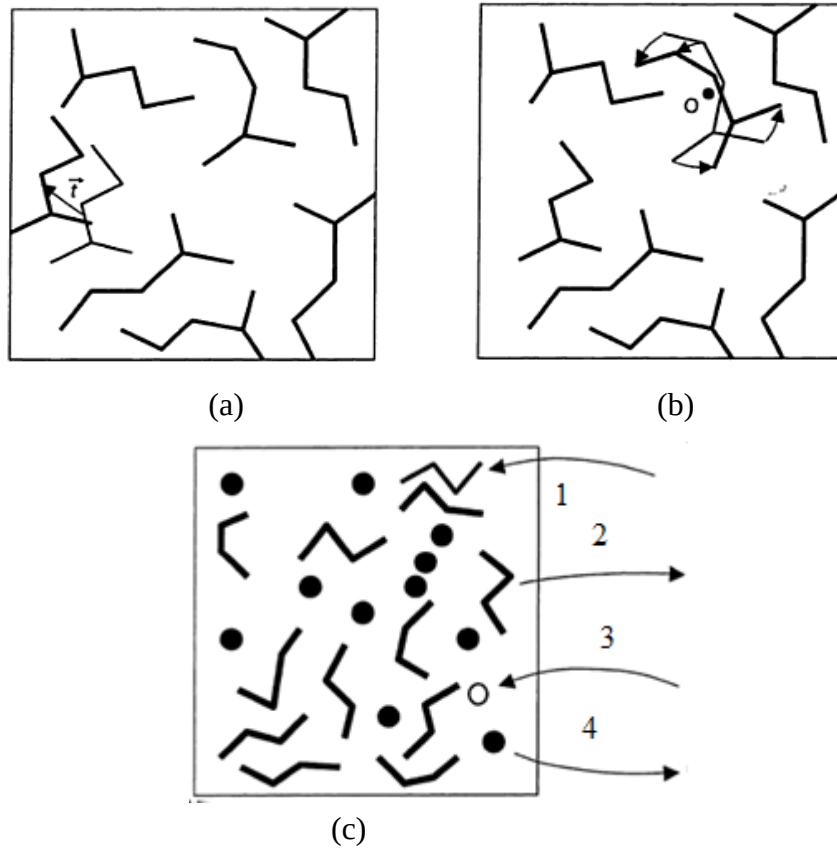


Şekil 2.6 : Geleneksel kareleştirme yöntemi (sol) ve Metropolis algoritması (sağ) ile Nil nehrinin derinliğinin ölçülmesi (Frenkel ve Smit, 2002).

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi geleneksek kareleştirme yönteminde Afrika kıtası gridlere ayrılarak her bir noktadaki derinliğe bakılırken, Metropolis algoritmasında ise rastgele bir nokta seçilir ve nehir içinde olup olmadığı kontrol edilir. Seçilen nokta nehir içerisinde ise ölçüm yapılır (Frenkel ve Smit, 2002).

2.4.1 Monte Carlo hareketleri

Monte Carlo hareketleri öteleme, rotasyon, hacim değişimi, çevirme, yılan hareketi (reptation), belirli bir eksen üzerinde döndürme (pivot) ve yer değiştirme gibi standart Monte Carlo hareketlerini, büyük kanonik topluluktaki yeni bir molekülün ilave veya yok edilmesi hareketlerini ve Gibbs topluluğuna özel transfer ve hacim değişimi hareketlerini içermektedir. Yukarıda bahsedilen Monte Carlo hareketlerinden sırasıyla öteleme, rotasyon ve yeni bir molekülün ilave veya yok edilmesi hareketleri hakkında kısaca bilgi verilecektir. Öteleme, rotasyon, yeni bir molekül ekleme veya silme hareketlerinin şematik gösterimi ise Şekil 2.7'de verilmektedir.



Şekil 2.7 : Monte Carlo hareketleri (a) Öteleme hareketi (b) Rotasyon hareketi (c)Yeni bir molekülün ilave edilmesi (1,3) ve mevcut olan molekülün silinmesi (2,4) (Ungerer ve diğ., 2005).

Öteleme hareketi sırasıyla aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır:

1. Rastgele bileşenlere sahip olan bir öteleme vektörü (t_x, t_y, t_z) tanımlanır ve bir molekül rastgele olarak seçilir.
2. Öteleme vektörü (t_x, t_y, t_z) yeni test konfigürasyonu elde etmek için molekülün her atomuna uygulanır.
3. Yeni test konfigürasyonunun potansiyel enerjisi (U_{yeni}) belirlenir.
4. Monte Carlo yönteminde belirtilen kabul edilebilirlik kriteri uygulanır. Kabul edilirse eğer yeni test konfigürasyonu toplulukta mevcut bir konfigürasyon olur ve enerji gibi tüm değişkenler güncellenir. Kabul edilmediği yani reddedildiği durumda ise eski konfigürasyon güncel konfigürasyon olarak kalır.

Öteleme hareketi molekülün iç konformasyonunu değiştirmez. Uygulamada, öteleme vektörünün bileşenleri $[-t_{\text{maks}}, t_{\text{maks}}]$ gibi sonlu bir aralıkta seçilir ve bu aralık simülasyon hücresinden küçüktür (Ungerer ve diğ, 2005).

Rotasyon hareketinde molekül rastgele seçilen bir yönde rastgele bir α açısı ile hareket eder. Rotasyon hareketinde molekül sert bir yapı olarak kabul edilir, başka bir deyişle bağ içi uzaklıklar, eğilme ve bükülme açıları korunur. Öteleme hareketinde olduğu gibi rotasyon hareketinde de molekül herhangi bir iç deformasyona maruz kalmamaktadır. Rotasyon hareketi için Monte Carlo yönteminde belirtilen kabul edilebilirlik kriteri herhangi bir değişiklik olmaksızın aynen uygulanmaktadır.

Büyük kanonik Monte Carlo simülasyonlarının karakteristik özelliği mol sayısının değişken olmasıdır. Bu durum yeni bir molekül ekleme veya simülasyon hücresinde var olan bir molekülün çıkarılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Büyük kanonik toplulukta yeni bir molekül ilave etmek istenildiğinde ilk olarak ilave edilecek molekül rastgele seçilir. Sonrasında rastgele seçilen bu molekül simülasyon hücresindeki rastgele seçilen bir yere yerleştirilir. Eğer yerleştirilen molekül küresel değilse, rastgele bir oryantasyon ile yerleştirilir. Eşitlik 2.32’de ifade edilen kabul edilebilirlik kriteri sağlanıyorsa eğer ilave etme işlemi kabul edilir.

$$P(\text{ilave etme}) = \min [1, (VP_0 / (N_i + 1)kT) \exp(-\beta \Delta U_{\text{dış}} + \beta \mu_i)] \quad (2.32)$$

Eşitlik 2.32’de yer alan μ_i i molekülünün maruz kaldığı kimyasal potansiyeli, N_i simülasyon hücresi içerisindeki i türündeki mevcut molekül sayısını, P_0 T sıcaklığındaki referans basıncı ve $U_{\text{dış}}$ ise dış potansiyel enerji değişimini ifade

etmektedir. Simulasyon hücresinde mevcut olan rastgele bir molekülün silinmesi işleminde ise Eşitlik 2.33'te verilen kabul kriteri uygulanmaktadır.

$$P(\text{silme}) = \min [1, (N_i kT / VP_o) \exp(-\beta \Delta U_{\text{dış}} + \beta \mu_i)] \quad (2.33)$$

Yeni bir molekülün ilave edilmesi ve silinmesi işleminde yeni molekül ilave etme girişimi ile eski molekülü silme girişiminin eşit sayıya sahip olması önemlidir. Aksi takdirde istenilen olasılık dağılımı sağlanamamaktadır (Ungerer ve diğ, 2005).

3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF)

Gözenekli malzemeler, büyük gözeneklerinin potansiyel özellikleri sayesinde son otuz yıldan beri kimya, fizik ve malzeme bilimcilerinin oldukça ilgisini çekmektedir. Bu malzemelerin adsorpsiyon, ayırma, saflaştırma gibi çeşitli alanlarda çok sayıda kullanımı mevcuttur. Aktif karbon, zeolitler, moleküler elekler, silika jel, aktif alüminyum oksit ve karbon nanotüpler endüstride gaz ayırımında yaygın olarak kullanılan ticari adsorbanlardır. Bileşimine göre gözenekli malzemeler organik ve inorganik malzemeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Gözenekli organik malzemelerin en yaygın olarak kullanılanı aktif karbondur. Aktif karbon bilinen en iyi adsorbanlardan biridir, ve karbonca zengin maddelerin pirolizinden elde edilir. Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve geniş yüzey alanına sahip olmasına rağmen düzenli bir yapıya sahip değildir. Zeolitler gibi gözenekli inorganik malzemeler ise oldukça düzenli bir yapıya sahip olmalarına rağmen stabilite ve çeşitlilik konusunda yetersiz oluşları yeni malzemelerin geliştirilmesinin önünü açmıştır. Bu nedenlerden dolayı stabil, düzenli ve geniş yüzey alanına sahip organik ve inorganik yapıda metal organik kafes (MOF) olarak adlandırılan gözenekli malzemeler geliştirilmiştir (Fang ve diğ, 2011; Li ve diğ, 2011; Kuppler ve diğ, 2009).

Gözenekli malzemelerinin yeni ve gelecek vaad eden bir sınıfı olan metal organik kafesler organik ligandlarla bağlı metal katyonları veya metal kümelerinden oluşmaktadır. Gözenekli koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılan metal organik kafesler, metallerin ve ligandların değişikliği ile spesifik uygulamalar için uygun hale getirilebilen kristalin malzemelerdir. Metal organik kafesler organik ve inorganik yapıları nedeniyle zeolitlere oranla daha az sert ve daha az kırılımandır. Zeolitler ve MOF'lar bazı özellikleri açısından Çizelge 3.1'de kıyaslanmaktadır.

Metal organik kafesler, homojen mikrogözenekleri, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu, kolay işlenebilirliği, kontrol edilebilir kristal yapısı, yapısal çeşitliği, olağanüstü ısı ve kimyasal kararlılığı gibi özellikleri sayesinde son yıllarda kimya ve malzeme bilimcilerinin oldukça dikkatini çekmekte ve bu alanda yapılan çalışma ve yayınların sayısı dikkate değer şekilde artış göstermektedir. Bahsedilen bu

üstün özellikleri sayesinde metal organik kafesler gaz depolama, katalizör, gaz ayrımı, ilaç salınımı, manyetik cihazlar gibi birçok potansiyel uygulama alanına sahiptir (Ortiz ve Ramirez, 2012; Caro, 2011; Khan ve diğ, 2013; Li ve diğ, 2011).

Çizelge 3.1 : Zeolitler ve MOF’ların bazı özellikleri açısından kıyaslanması (Clerici ve Kholdeeva, 2013).

	Zeolit	MOF
Kristalinite	Çok iyi	Çok iyi
Yüzey alanı	200-700 m ² /g	50-10000 m ² /g
Gözenek hacmi	0.1-0.5 cm ³ /g	0.3-3 cm ³ /g
Gözenek çapı	< 2 nm	< 10 nm
Termal stabilite	400°C üzerinde genellikle stabil	400°C üzerinde stabil değil
Kimyasal dayanıklılık	Asitlere ve çözücülere dayanıklı	Neme ve kimyasallara duyarlı

Bu tez çalışmasında metal organik kafeslerin potansiyel kullanım alanlarından biri olan gaz ayırma özelliği üzerinde durulmuştur. Çalışmada metal iyonlarının ve ligandların değişikliği ile farklılaşan çeşitli metal organik kafes yapıları kullanılmıştır. Bu bölümde kullanılan metal organik kafeslerin genel özellikleri ve yapıları hakkında sırasıyla kısaca bilgi verilmiştir.

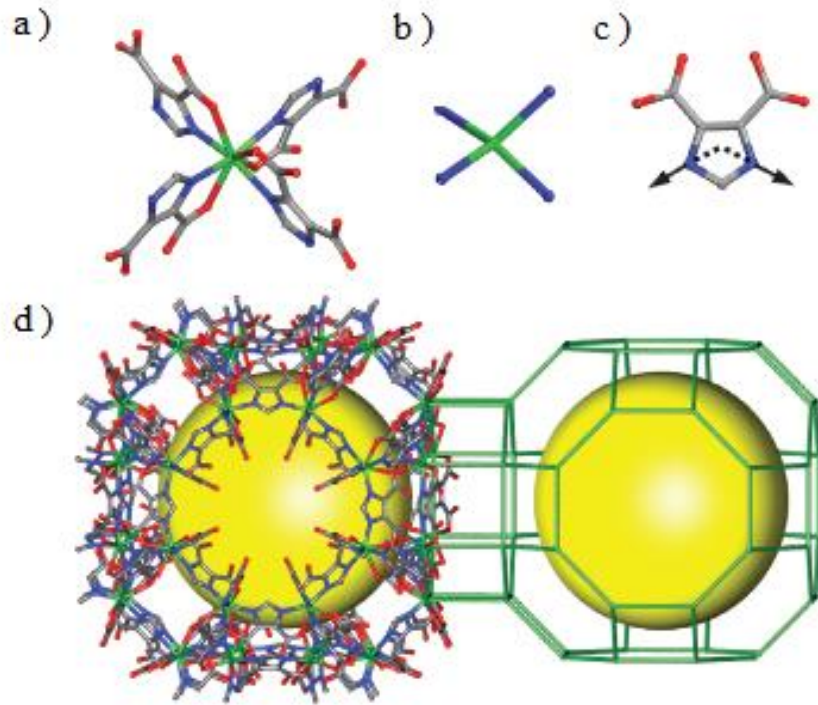
3.1 Zeolit Benzeri Metal Organik Kafesler (*Rho*-ZMOF ve *Sod*-ZMOF)

Zeolit benzeri metal organik kafesler (ZMOF), MOF’ların bir alt kümesidir. ZMOF’lar zeolit topolojisine sahip olup hem zeolitlere hem de MOF’lara benzerlik gösterirler. Suda ve yaygın organik çözücülerde çözünmezler. Anyonik bir kafes yapısına sahip olmaları nedeniyle MOF’ların nötr yapılarından farklılık gösterirler. Ekstra kafes katyonları yapılarındaki negatif yükü dengeleyerek, ZMOF’ları gazlar için uygun bir adsorban haline getirir. ZMOF’ların anyonik kafes yapısı ve gözeneklerindeki ekstra kafes katyonları yapıya giren moleküller arasındaki etkileşimi artırır ve moleküller arasındaki ayrımı, depolanmasını veya iyon değişimi kapasitesini geliştirir. Ayrıca bu ekstra kafes iyonları alkali metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirebilir (Demir ve Ahunbay, 2014; Alkordi ve diğ, 2008)

2007 yılında Eddaoudi ve arkadaşları tarafından sentezlenen ZMOF’lar topoloji farklılığına göre sodalit topolojiye sahip *sod*-ZMOF ve rombik topolojiye sahip *rho*-

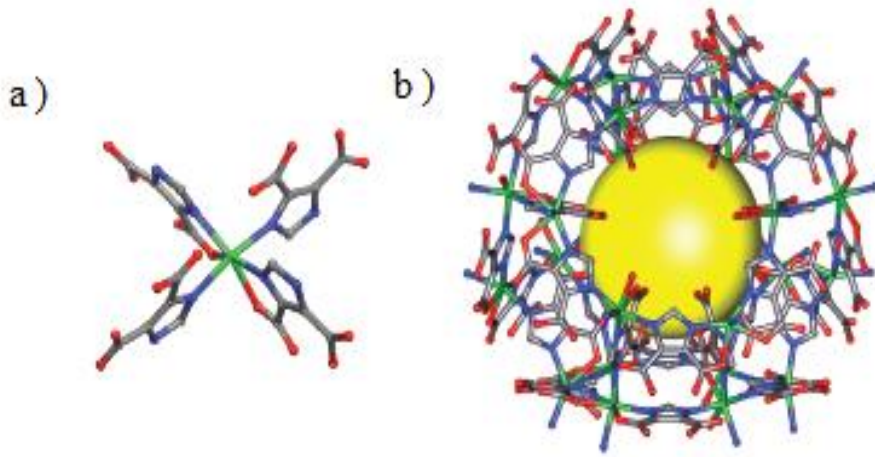
ZMOF olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Eddaoudi ve diğ, 2007). ZMOF farklı yapı yönlendiricilerin varlığında, H_3ImDC ve $In(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ bileşiklerinin N,N-dimetilformamid (DMF) ve asetonitril (CH_3CN) karışımında reaksiyonu ile sentezlenmiştir. *Rho*-ZMOF sentezinde yapı yönlendirici olarak HPP kullanılırken, *sod*-ZMOF sentezinde imidazol kullanılmıştır (Liu ve diğ, 2006).

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi *rho*-ZMOF’un kristal yapısındaki her bir indiyum metal iyonu dört azot atomu ve dört ayrı imidazol dikarboksilik asit ligandının dört oksijen atomu ile koordine edilmekte ve sekiz koordinasyonlu dodekahedron geometri meydana gelmektedir. Her bir *rho*-ZMOF birim hücresi 48 tane indiyum metal iyonu ve 96 ligand içermektedir. Meydana gelen $[In_{48}(HImDC)_{96}]^{48-}$ kafes yapısı, iki kat protonlanmış 24 adet HPP molekülü ile nötralleştirilmektedir (Demir ve Ahunbay, 2014).



Şekil 3.1 : *Rho*-ZMOF yapı birimleri ve kristal yapısı (a) sekiz koordinasyonlu moleküler yapı birimi ($InN_4(CO_2)_4$), (b) tetrahedral yapı birimi (InN_4), (c) HImDC ligandı, (d) kristal yapısı (Liu ve diğ, 2006).

Sod-ZMOF’un yapısına bakıldığında, Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, her bir indiyum metal iyonu dört azot atomu ve dört ayrı HImDC ligandının iki oksijen atomu ile koordine edilmekte ve altı koordinasyonlu geometri meydana getirilmektedir (Liu ve diğ, 2006; Demir ve Ahunbay, 2013).



Şekil 3.2 : *Sod-ZMOF*'un yapı birimi ve kristal yapısı (a) altı koordinasyonlu moleküler yapı birimi ($\text{InN}_4(\text{CO}_2)_2$), (b) kristal yapısı (Liu ve diğ, 2006).

Rho-ZMOF ve *sod-ZMOF*'un gözenek büyüklükleri kıyaslandığında ise *sod-ZMOF*'un gözenek hacminin, *rho-ZMOF*'un gözenek hacminin yaklaşık yarısı kadar olduğu görülmüştür. ZMOF'lar yapılarındaki ekstra büyük boşluklar sayesinde birçok uygulama için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır (Chen ve diğ, 2011).

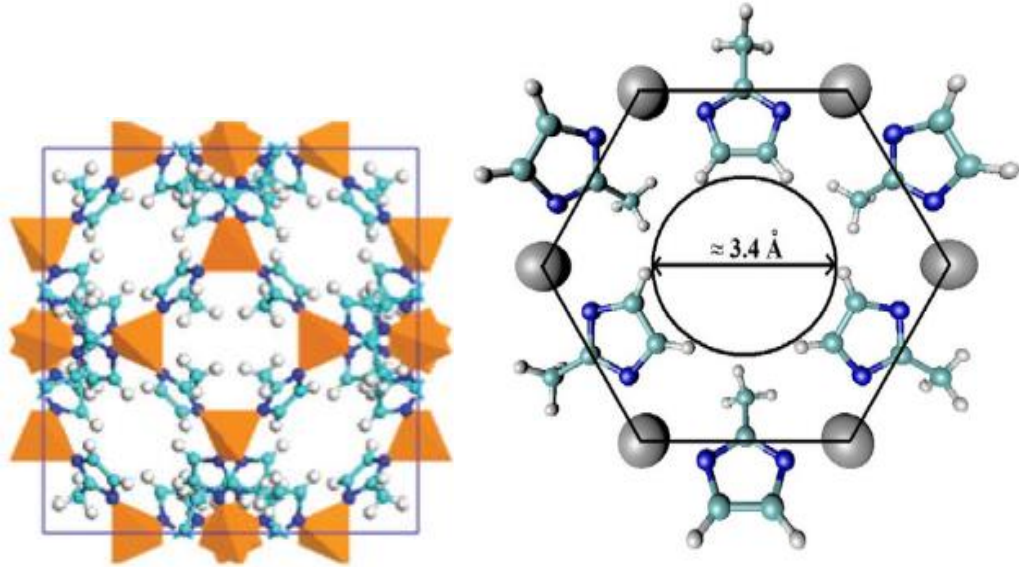
3.2 Zeolitik İmidazolat Kafesler (ZIF)

Zeolitik imidazolat kafesler (ZIF), MOF'ların bir alt kategorisidir ve zeolitlere oldukça benzerlik göstermektedirler. ZIF'ler yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, olağanüstü ısı ve kimyasal kararlılıkları, yüksek seçicilikleri, yüksek kristaliniteleri, gözenek büyüklükleri, yapısal ve kafes çeşitliliği, kimyasal işlevselliği gibi üstün özellikleri sayesinde gaz depolama, gaz ayrımı ve katalitik proseslerde potansiyel olarak görülmekte ve son yıllarda kimya ve malzeme bilimi araştırmacılarının oldukça ilgisini çekmektedir (Chen ve diğ, 2014; Keskin, 2010; Park ve diğ, 2006).

Zeolitler bilindiği üzere $\text{Al}(\text{Si})\text{O}_2$ birim formülü ile gösterilirken, ZIF'lerin $\text{M}(\text{Im})_2$ formülü ile ifade edilmesi aralarındaki benzerliği ortaya koymaktadır. ZIF'lerin genel formülündeki M, iki değerlikli geçiş metalini (çinko, kobalt, bakır vb.) ifade ederken, Im ise imidazolat tipi bağlayıcıyı ifade etmektedir. 145° olan M-Im-M açısı tipik olarak zeolitlerde bulunan Si-O-Si açısına yakındır. ZIF'lerde bulunan Zn^{+2} iyonu zeolitlerdeki silikonun rolü ile köprüleri oluşturan imidazolat anyonları ise zeolitlerdeki oksijenin rolü ile benzerlik göstermektedir (Fang ve diğ, 2010).

Metal iyonlarının farklı imidazolat bağlayıcıları ile kombinasyonu sayesinde farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan çeşitli zeolit topolojisinde ZIF yapıları mevcuttur. Bunlara örnek olarak, ANA (ZIF-14), DFT (ZIF-3), GIS (ZIF-6), GME (ZIF-69), LTA (ZIF-21), MER (ZIF-60), RHO (ZIF-11) ve SOD (ZIF-8) adlandırılan ZIF'ler verilebilir. Bu tez çalışmasında sodalit topolojisine sahip ZIF-8 üzerinde çalışılmıştır (Keskin, 2010; Chen ve diğ, 2014).

Park ve arkadaşları 2006 yılında çinko nitrat ve bağlayıcı olarak 2-metil imidazolat (MIM) kullanarak ZIF-8'i sentezlemişler ve ZIF-8 yapısının 550°C üzerindeki yüksek sıcaklıkta, azot atmosferinde ve kaynayan çözücülerde stabil kaldığını ifade etmişlerdir. ZIF-8 yapısında, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi, ZnN_4 metal kümesi 2-metil imidazolat bağlayıcısı ile bağlanır. Her bir Zn metali dört yüzlü olarak 2-metil imidazolatın dört N atomu ile koordine edilmektedir. ZIF-8 ($Zn(MeIm)_2$, MeIm = 2-metil imidazolat) sodalit tipi (SOD) zeolit topolojisine sahiptir ve sodalit kafesi 3.4 Å çapındaki küçük açıklıklarda koordine edilmektedir (Park ve diğ, 2006; Zhang ve diğ, 2014).



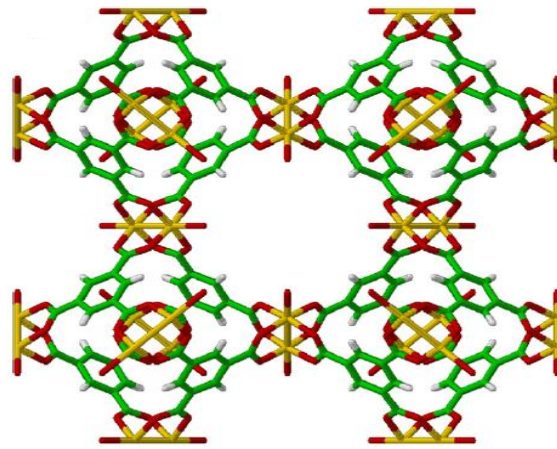
Şekil 3.3 : ZIF-8 kafes yapısı: turuncu ve gri: ZnN_4 metal kümesi, beyaz: H, lacivert: N, açık mavi: C (Hertag ve diğ, 2011; Zhang ve diğ, 2014).

BASF firması tarafından BasoliteTMZ1200 adıyla ticarileştirilen ZIF-8'in gözenek boşlukları zeolitlerin yaklaşık iki katı büyüklüğündedir, bunun nedeni zeolitlerde oksijenler köprü görevi görürken, ZIF-8'de bu görevi uzun bağlayıcıların görmesidir (Hu ve diğ, 2011).

ZIF-8'in 3.4 Å olan gözenek açıklığı birçok gazın moleküler büyüklüğüne uygundur. Aynı zamanda zeolitlere oranla ZIF-8 yapısı esneklik gösterir ve bu sayede 3.4 Å'dan önemli ölçüde büyük olan moleküllerin de adsorpsiyonuna olanak sağlar. Peralta ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışma ile ZIF-8'in 6.4 Å gözenek açıklığına sahip molekülleri dahi adsorplama özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir (Peralta ve diğ, 2012). Bu özellik ZIF-8'in zeolitik imidazolat kafesler arasında çeşitli uygulamalar için membran çalışmalarında en çok tercih edilen ZIF olmasının nedenlerinden biridir (Zhang ve diğ, 2013a).

3.3 Cu-BTC

1999 yılında Chui ve arkadaşları tarafından geliştirilen Cu-BTC, bakır bazlı bir metal organik kafestir ve HKUST-1 olarak da adlandırılır (Chui ve diğ, 1999). Gaz ayırma uygulamalarında adsorpsiyon kapasitesi açısından umut verici sonuçlar vermesi ve Basolite® C300 ticari ismi altında ticari olarak temin edilebilir bir MOF olması Cu-BTC'yi diğer MOF'lar arasında avantajlı kılmaktadır. Cu-BTC gaz adsorpsiyonu ve depolanması uygulamalarında en sık çalışılan MOF'lardan biridir. Cu-BTC metal olarak bakır içerirken, bağlayıcı olarak ise BTC olarak adlandırılan benzen-1,3,5-trikarboksilat içerir. Cu-BTC yapısında Şekil 3.4'te görüldüğü gibi bakır dimerleri BTC'ye ait oksijen atomları tarafından koordine edilmekte ve yüksek spesifik gözenek hacminde düzenli bir yapı oluşturmaktadır. Cu-BTC yapısında her bir metal köşesi iki tane bakır atomundan oluşmakta ve bakır atomları dört adet BTC bağlayıcısının oksijen atomları ile bağlanmaktadır.

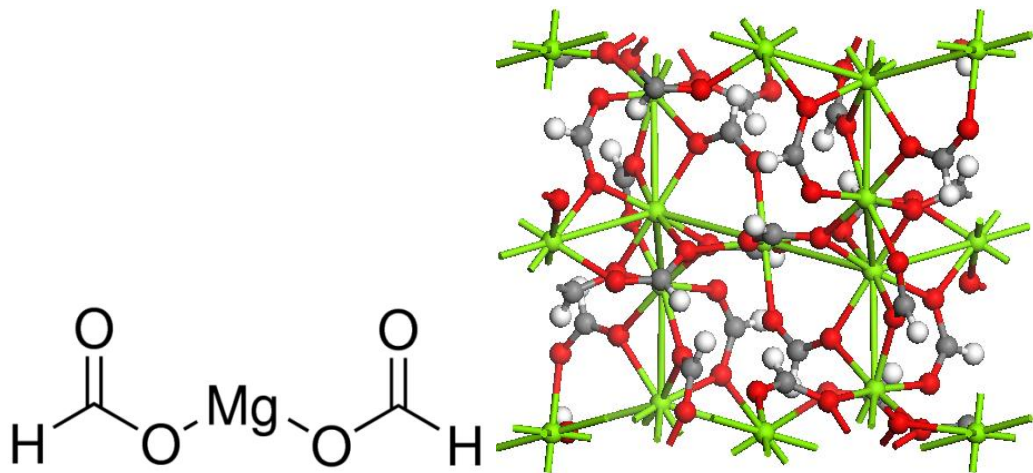


Şekil 3.4 : Cu-BTC kafes yapısı (sarı: Cu, kırmızı: O, yeşil: C, beyaz: H) (Jorge ve diğ, 2009).

Cu-BTC ile yapılan ilk moleküler simulasyon çalışması Vishnyakov ve arkadaşları tarafından argon adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilmiştir. Sonrasında yapılan simulasyon çalışmalarının büyük çoğunluğu ise H₂, Ar, N₂, O₂, CO₂, CH₄ ve H₂O gibi küçük moleküller üzerine yoğunlaşmıştır (Jorge ve diğ, 2009; Gutierrez ve diğ, 2013; Lamia ve diğ, 2009).

3.4 Mg-Formiyat

Son zamanlarda, MOF'ların bir alt kategorisi olan gözenekli metal formiyatlar üzerine yapılan araştırmalar, gözenekli metal formiyatların adsorban, heterojen katalizör gibi potansiyel kullanımları nedeniyle, aktif bir araştırma alanı haline almıştır. Kobalt, nikel, çinko ve bakır gibi geçiş metallerini içeren MOF'lar yaygın olarak incelenmesine rağmen, özellikle Mg⁺² gibi hafif ana grup metallerine dayalı MOF'ların koordinasyon kimyası üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır. Magnezyum bazlı MOF'lardan biri de bu çalışmada da kullanılan Mg-formiyat'tır. Mg-formiyat Mg₃(O₂CH)₆ formülüne sahip olup, 2006 yılında Rood ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen Mg-formiyat'ın ısı olarak dayanıklı ve uygulama sonrasında bozunmadan kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca gaz sorpsiyon çalışmalarında diğer MOF'lar ile kıyaslandığında, malzemenin gözenekli olduğu ve N₂ ve H₂ moleküllerini az miktarda olsa yapısına aldığı ifade edilmiştir. BASF firması tarafından Basosiv[®] M050 ticari ismi ile ticari olarak da temin edilebilen Mg-formiyat, Şekil 3.5'te gösterilen molekül yapısı ve kafes yapısına sahiptir (Rood ve diğ, 2006).

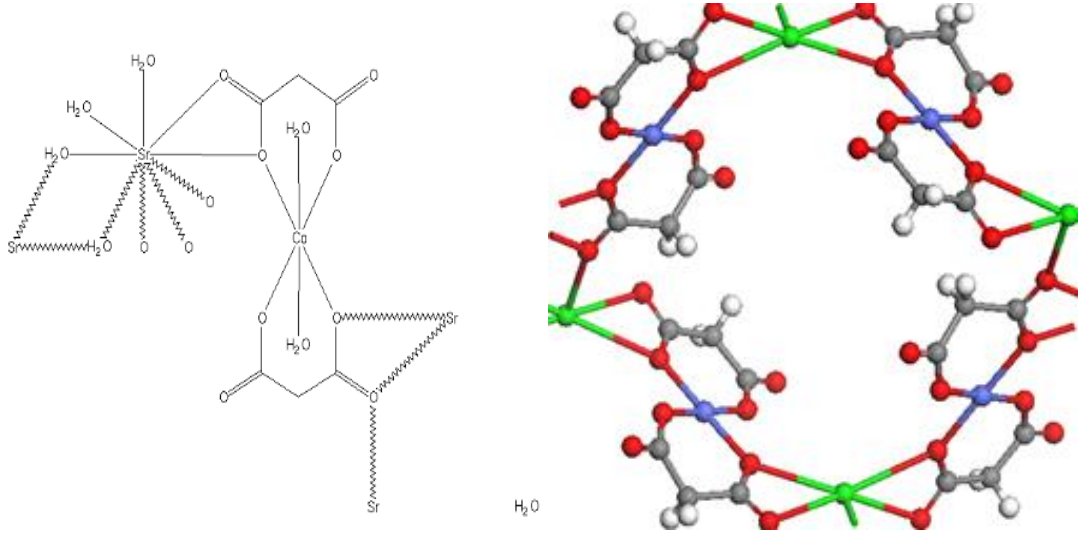


Şekil 3.5 : Mg-formiyat molekül ve kafes yapısı (yeşil:Mg, kırmızı:O, gri:C, beyaz:H) (Kim ve diğ, 2008).

Divalent magnezyum, geçiş metalleri ile benzerliklere sahiptir. Örneğın, iyonik çap olarak kıyaslandığında Zn^{+2} 74 pm, Cu^{+2} 73 pm iken Mg^{+2} 72 pm iyonik çapa sahiptir. Fakat geçiş metalleri ile kıyaslandığında magnezyumun molar ağırlığı geçiş metallerinin molar ağırlığından daha azdır. Bu nedenle Mg bazlı MOF'lar indirgenmiş kafes yoğunluğuna sahiptirler. Magnezyum bazlı metal organik kafesler ile ilgili bazı çalışmalar mevcut olmasına rağmen bunların sayısı oldukça azdır (Mallick ve diğ, 2011; Cheon ve diğ, 2009).

3.5 FOHQUO

FOHQUO $(C_6H_{14}CoO_{13}Sr)_n \cdot 2n(H_2O)$ kimyasal formülüne sahip, son zamanlarda özellikle karışık matrisli membran çalışmalarında gündeme gelen yeni metal organik kafeslerden biridir. FOHQUO Şekil 3.6'da gösterilen molekül ve kafes yapısına sahiptir.



Şekil 3.6 : FOHQUO molekül ve kafes yapısı (yeşil: Sr, mavi: Co, gri: C, kırmızı: O, beyaz: H) (Muro ve diğ, 1999).

2012 yılında Keskin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, içerisinde FOHQUO'nunda bulunduğu MOF grubu ile MOF bazlı karışık matrisli membranların H_2 seçicilik ve geçirgenlik performansları incelenmiştir. Bu alışmada FOHQUO çok yüksek H_2 seçiciliği gösterirken, düşük geçirgenlik göstermiştir. Keskin ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan başka bir çalışmada ise FOHQUO'nunda bulunduğu MOF grubu ile MOF bazlı karışık matrisli membranların CO_2/CH_4 ayırımı incelenmiş ve FOHQUO'nun CO_2 'ye karşı yüksek

seçicilik gösterdiği bildirilmiştir. Aynı grup tarafından 2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise FOHQUO'nun CO₂/CH₄ ayırımında iyi sonuçlar vermesine rağmen CO₂/N₂ ayırımı için gelecek vadeden bir aday olmadığı belirtilmiştir (Erucar ve Keskin, 2011, 2012; Yilmaz ve Keskin, 2014).

4. SİMULASYON ÇALIŞMASI

Deneyssel olarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları prosesin makroskobik özellikleri hakkında detaylı bilgi verebilir fakat mikroskobik davranışlarının gözlenebilmesi için atomik detaylar hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Bu aşamada devreye Monte Carlo gibi moleküler simülasyon teknikleri girmektedir.

Simulasyon çalışmasında Monte Carlo yöntemi kullanılarak çeşitli MOF'larda bütan (n-bütan) ve izobütan (i-bütan) hidrokarbonlarının saf ve karışım durumundaki adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca, simulasyon çalışmasında kullanılan MOF'ların seçiciliği ve çalışma kapasiteleri belirlenerek n-bütan/i-bütan ayırma performansları değerlendirilmiştir.

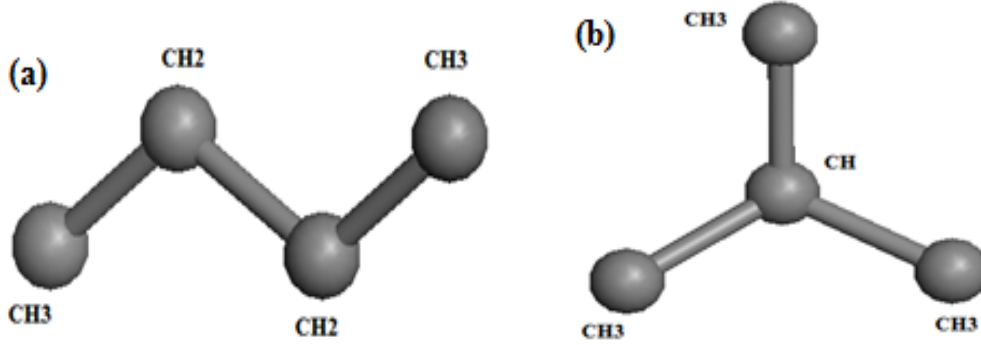
Simulasyonlarda adsorpsiyon uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan istatistiksel topluluk olan büyük kanonik topluluk kullanılmıştır. Büyük kanonik topluluk simulasyonlarında kimyasal potansiyel, sıcaklık ve hacim (μVT) sabit tutulmaktadır.

İki atom grubu arasındaki itme ve çekme etkileşimleri Lorentz-Berhelot birleşme kuralını uygulayarak Lennard Jones (LJ) 12-6 modeli tarafından temsil edilmiştir. LJ etkileşimlerine ek olarak, molekül içi potansiyel enerji Kulombik etkileşimler tarafından tanımlanmıştır.

4.1 N-Bütan ve İ-Bütan Modelleri

N-bütan ve i-bütan modelleri için TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) kuvvet alanından yararlanılmıştır. TraPPE, kompleks kimyasal sistemleri modellemek için yararlı fonksiyonel formları ve etkileşim parametrelerini içerisinde toplayan bir kuvvet alanıdır. Ek olarak, çalışmada n-bütan ve i-bütanın modellenmesi için birleşik atom modeli kullanılmıştır. Birleşik atom (United atom-UA) modelinde hidrojen atomları ihmal edilerek, karbon atomu ve karbon atomlarına ait hidrojen atomları tek bir LJ kuvvet merkezi ile gösterilir. LJ kuvvet merkezi karbon atomunun merkezinde yer alır. Birleşik atom modelinde her bir atom ayrı bir kuvvet merkezi

tarafından tanımlanmadığından tüm atom modeline göre daha az hesaplama süresi gerektirir ve bu nedenle birleşik atom modeli hidrokarbonlar için sıklıkla kullanılan bir atom modelidir. Simulasyon çalışmasında kullanılan n-bütan ve i-bütan modelleri Şekil 4.1’de verilmektedir (Martin ve Siepmann, 1998).



Şekil 4.1 : Simulasyon çalışmasında kullanılan modeller (a) n-bütan, (b) i-bütan.

N-bütan ve i-bütan modelleri için Lennard Jones parametreleri de TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) kuvvet alanından alınmış ve n-bütan için kullanılan LJ parametreleri Çizelge 4.1’de, i-bütan için parametreler ise Çizelge 4.2’de verilmiştir (Martin ve Siepmann, 1998, 1999).

Çizelge 4.1 : N-bütan için Lennard Jones parametreleri.

Atom	Atom tipi	σ (Å)	$r_{\min} = \sigma \times 2^{1/6}$ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ (kcal/mol)	q
CH ₃	[CH ₃] – CH _x	3.750	4.2092	98.0	0.19460	0
CH ₂	CH _x – [CH ₂] – CH _x	3.950	4.4337	46.0	0.09136	0
CH ₂	CH _x – [CH ₂] – CH _x	3.950	4.4337	46.0	0.09136	0
CH ₃	[CH ₃] – CH _x	3.750	4.2092	98.0	0.19460	0

Çizelge 4.2 : İ-bütan için Lennard Jones parametreleri.

Atom	Atom tipi	σ (Å)	$r_{\min} = \sigma \times 2^{1/6}$ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ (kcal/mol)	q
CH ₃	[CH ₃] – CH _x	3.750	4.2092	98.0	0.19460	0
CH	(CH _x) ₂ – [CH] – CH _x	4.680	5.2531	10.0	0.01986	0
CH ₃	[CH ₃] – CH _x	3.750	4.2092	98.0	0.19460	0
CH ₃	[CH ₃] – CH _x	3.750	4.2092	98.0	0.19460	0

TraPPE kuvvet alanında sabit bağ uzunlukları kullanıldığından n-bütan ve i-bütan için atom grupları arasındaki bağ uzunlukları sabit kabul edilir ve moleküler arası

etkileşimler eğilme ve bükülme enerjilerinin katkısı ile hesaplanır. Simulasyon çalışmasında n-bütan ve i-bütan molekülleri için kullanılan bağ uzunlukları Çizelge 4.3'te verilmektedir (Martin ve Siepmann, 1998, 1999).

Çizelge 4.3 : N-bütan ve i-bütan için bağ uzunlukları.

Bağ tipi	Bağ uzunluğu (Å)
$\text{CH}_x - \text{CH}_y$	1.540
$\text{CH}_x - \text{CH}_y$	1.540
$\text{CH}_x - \text{CH}_y$	1.540

Eğilme enerjisi ise literatür kısmında belirtildiği gibi iki bağa sahip olan üç atomun oluşturduğu enerjidir. Eğilme enerjisini hesaplamak için kullanılan denklem Eşitlik 4.1'de verilmektedir.

$$U_{\text{eğilme}} = \frac{1}{2} k_{\text{eğilme}} (\theta - \theta_0)^2 \quad (4.1)$$

Eğilme enerjisini hesaplamak için kullanılan eşitlik bir harmonik potansiyel formudur. Eşitlikte yer alan θ_0 denge eğilme açısını, $k_{\text{eğilme}}$ eğilme sabitini ifade etmektedir. Simulasyonda kullanılan eğilme etkileşim parametreleri n-bütan için Çizelge 4.4'te, i-bütan için ise Çizelge 4.5'te verilmiştir (Martin ve Siepmann, 1998, 1999).

Çizelge 4.4 : N-bütan için eğilme etkileşimleri.

Eğilme tipi	θ (°)	k_θ/k_B (K/rad ²)
$\text{CH}_x - [\text{CH}_2] - \text{CH}_y$	114.0	62500
$\text{CH}_x - [\text{CH}_2] - \text{CH}_y$	114.0	62500

Çizelge 4.5 : İ-bütan için eğilme etkileşimleri.

Eğilme tipi	θ (°)	k_θ/k_B (K/rad ²)
$\text{CH}_x - [\text{CH}] - \text{CH}_y$	112.0	62500
$\text{CH}_x - [\text{CH}] - \text{CH}_y$	112.0	62500
$\text{CH}_x - [\text{CH}] - \text{CH}_y$	112.0	62500

Bükülme (torsion) enerjisi ise TraPPE kuvvet alanında Eşitlik 4.2'de ifade edildiği gibi hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan C parametreleri Fourier katsayılarını ifade etmektedir. TraPPE hesaplamalarında torsiyon hesaplamaları için dihedral kuvvet

alanı fonksiyonel formu kullanılmaktadır. Minimum bükülme enerjisi genellikle ϕ dihedral açısının 180° C olduğu trans konformasyonunda elde edilmektedir ve n-bütan için torsiyon parametreleri Çizelge 4.6'da verilmektedir (Martin ve Siepmann, 1998).

$$U_{\text{tors}} = C_0 + C_1 [1 + \cos (\phi)] + C_2 [1 - \cos (2\phi)] + C_3 [1 + \cos (3\phi)] \quad (4.2)$$

Çizelge 4.6 : N-bütan için torsiyon parametreleri.

Torsiyon tipi	ϕ (°)	c_0/k_B (K)	c_1/k_B (K)	c_2/k_B (K)	c_3/k_B (K)
$\text{CH}_x-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{CH}_y$	180	0.00	355.03	- 68.19	791.32

4.2 MOF Modelleri

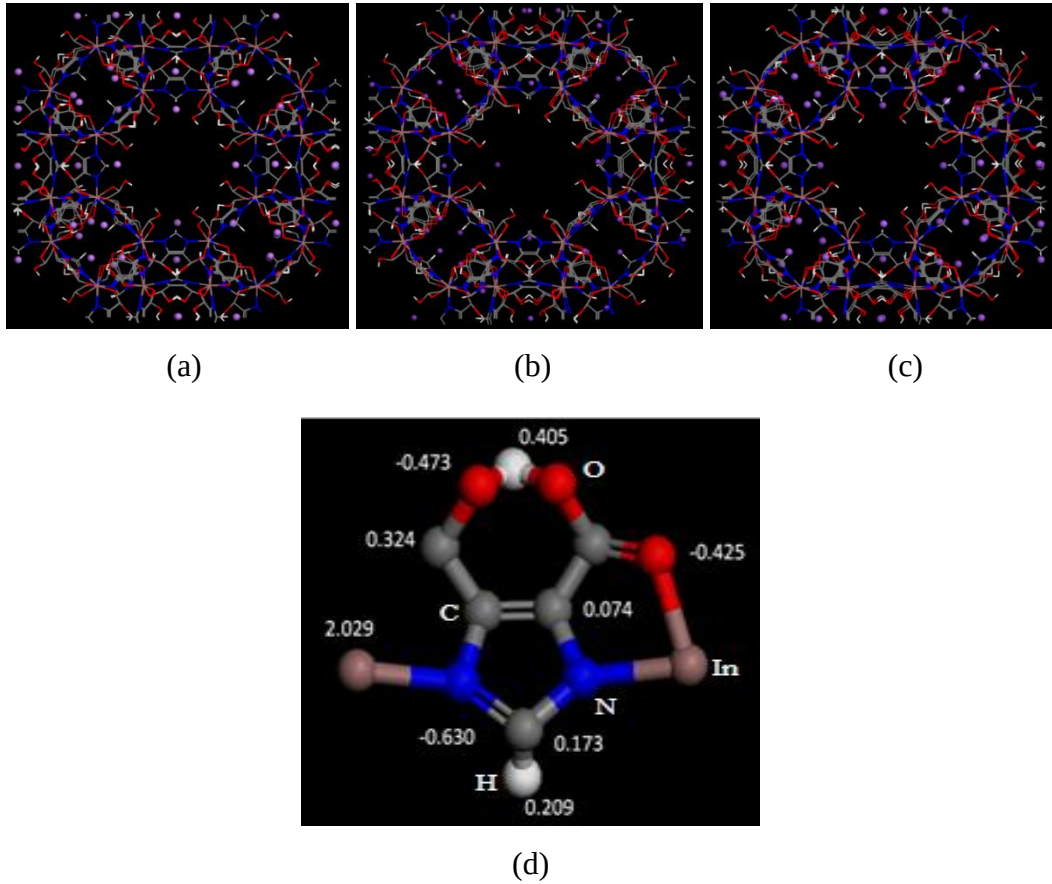
Daha önce yapılan birkaç simülasyon çalışması, UFF (Universal Force Field) olarak adlandırılan evrensel kuvvet alanının çeşitli MOF'lara moleküllerin adsorpsiyon özelliklerini uygun bir şekilde tahmin edebildiğini göstermektedir (Yılmaz ve Keskin, 2014). Bu nedenle bu çalışmada kullanılan MOF'ların Lennard Jones parametreleri için UFF kuvvet alanı kullanılmıştır. Metal organik kafesler için UFF kuvvet alanından alınan Lennard Jones parametreleri Çizelge 4.7'de verilmektedir (Rappe ve diğ, 1992).

Çalışmada kullanılan *rho*-ZMOF kafes yapısı rombik topolojiye sahip $31.0623 \text{ \AA} \times 31.0623 \text{ \AA} \times 31.0623 \text{ \AA}$ boyutlarında kübik geometride bir birim hücredir. *Rho*-ZMOF'un kristal yapısındaki her bir indiyum metal iyonu, dört azot atomu ve dört ayrı HImDC ligandının dört oksijen atomu ile koordine edilmiş ve sekiz koordinasyonlu dodekahedron geometri meydana gelmiştir. Bu çalışmada Li^+ , K^+ ve Na^+ katyonları ile iyon değişimi yapılmış, *rho*-ZMOF yapıları kullanılmıştır. Simülasyonda kullanılan alkali metal iyonları ile iyon değişimi yapılmış *rho*-ZMOF kafes yapıları ve *rho*-ZMOF yapılarına ait literatürden alınmış atomik kısmi yükler Şekil 4.2'de sunulmuştur (Demir ve Ahunbay, 2014).

Çalışmada kullanılan *sod*-ZMOF kafes yapısı ise sodalit topolojiye sahip $36.0435 \text{ \AA} \times 36.0435 \text{ \AA} \times 36.0435 \text{ \AA}$ boyutlarında kübik geometride bir birim hücredir. *Sod*-ZMOF'un kristal yapısındaki her bir indiyum metal iyonu dört azot atomu ve dört ayrı HImDC ligandının iki oksijen atomu ile koordine edilmiş ve altı koordinasyonlu geometri meydana getirmiştir.

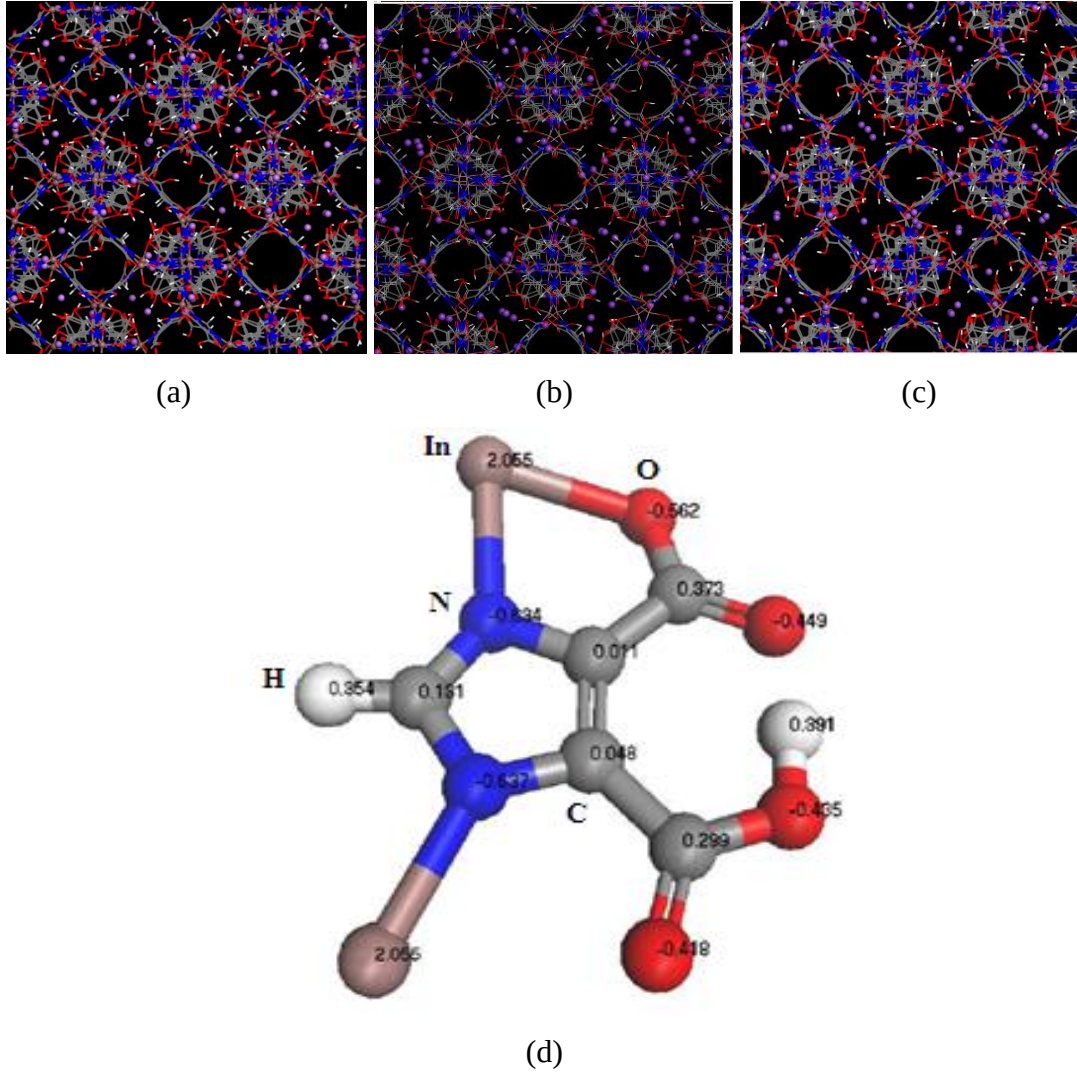
Çizelge 4.7 : MOF'lara ait Lennard Jones parametreleri.

Atom	σ (Å)	$r_{\min} = \sigma \times 2^{1/6}$ (Å)	ϵ/k_B (K)	ϵ (kcal/mol)
C	3.431	3.851	52.790	0.105
H	2.571	2.886	22.122	0.044
N	3.261	3.660	34.690	0.069
O	3.118	3.500	30.190	0.060
In	3.976	4.463	301.6	0.599
Zn	2.462	2.763	62.403	0.124
Cu	3.114	3.495	2.516	0.005
Co	2.559	2.872	7.049	0.014
Sr	3.244	3.641	118.3	0.235
Mg	2.691	3.021	55.89	0.111
Li	2.184	2.451	12.58	0.025
K	3.396	3.812	17.62	0.035
Na	2.658	2.983	15.11	0.030



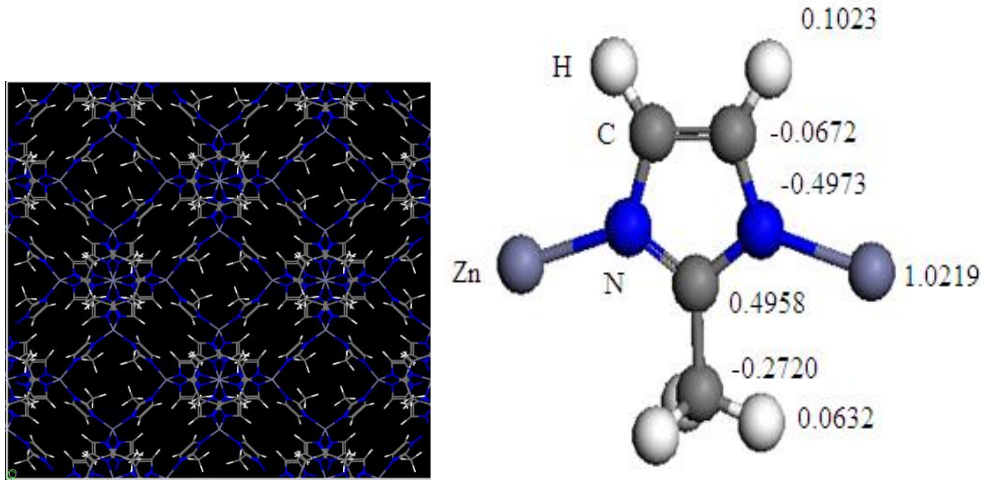
Şekil 4.2 : Simulasyonda kullanılan ρ -ZMOF yapıları ve atomik kısmi yükleri.
(a) 100Li ρ -ZMOF, (b) 100Kr ρ -ZMOF, (c) 100Na ρ -ZMOF,
(d) Atomik kısmi yükler (Demir ve Ahunbay, 2013).

Simulasyonda kullanılan Li^+ , K^+ ve Na^+ alkali metal katyonları ile iyon değişimi yapılmış *sod*-ZMOF kafes yapıları ve *sod*-ZMOF yapılarına ait literatürden alınmış atomik kısmi yükler ise Şekil 4.3'te verilmektedir (Demir ve Ahunbay, 2013).



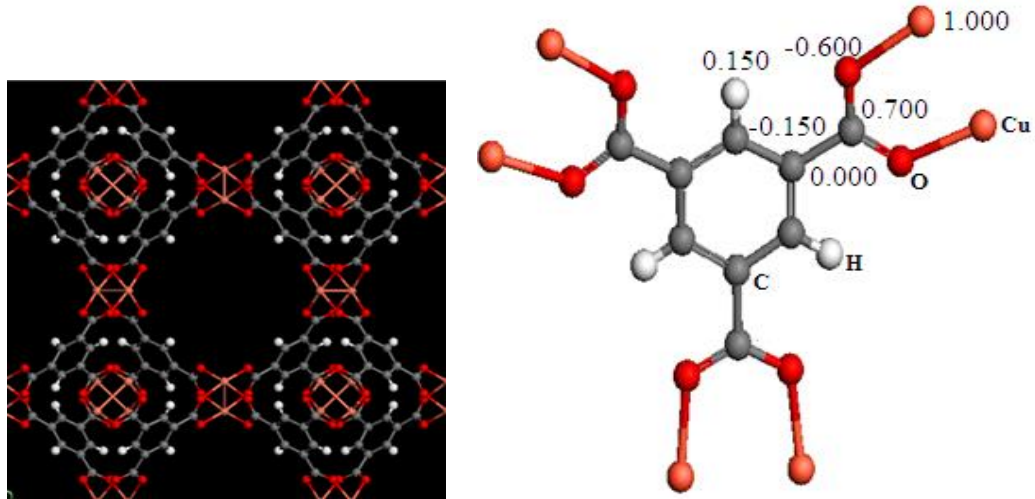
Şekil 4.3 : Simulasyonda kullanılan *sod* -ZMOF yapıları ve atomik kısmi yükleri. (a) 100Li-sod-ZMOF, (b) 100K-sod-ZMOF, (c) 100Na-sod-ZMOF, (d) Atomik kısmi yükler (Demir ve Ahunbay, 2013).

ZIF-8 kristal yapısında her bir Zn metali dört yüzlü olarak 2-metil imidazolatın dört N atomu ile koordine edilmiştir. Çalışmada kullanılan ZIF-8 yapısı $33.9820 \text{ \AA} \times 33.9820 \text{ \AA} \times 33.9820 \text{ \AA}$ boyutlarına sahip olup, Şekil 4.4'te literatürden alınan atomik kısmi yükleri ile birlikte gösterilmektedir (Zhang ve diğ, 2013b).



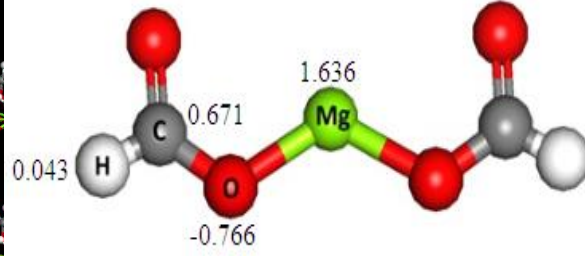
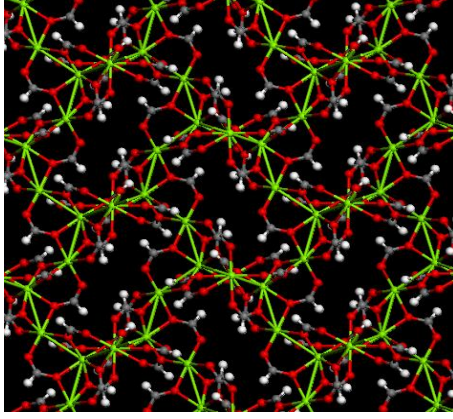
Şekil 4.4 : Simulasyonda kullanılan ZIF-8 kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri (Zhang ve diğ, 2013b).

Çalışmada kullanılan bir diğer MOF olan Cu-BTC yapısındaki her bir bakır atomu, bağlayıcı olarak kullanılan BTC'ye ait oksijen atomları tarafından koordine edilmiştir. Kullanılan Cu-BTC yapısı 26.2896 Å x 26.2896 Å x 26.2896 Å boyutlarına sahip olup, Şekil 4.5'te literatürden alınan atomik kısmi yükleri ile birlikte gösterilmektedir (Garcia ve diğ, 2008).



Şekil 4.5 : Simulasyonda kullanılan Cu-BTC kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri (Garcia ve diğ, 2008; Graham ve diğ, 2012).

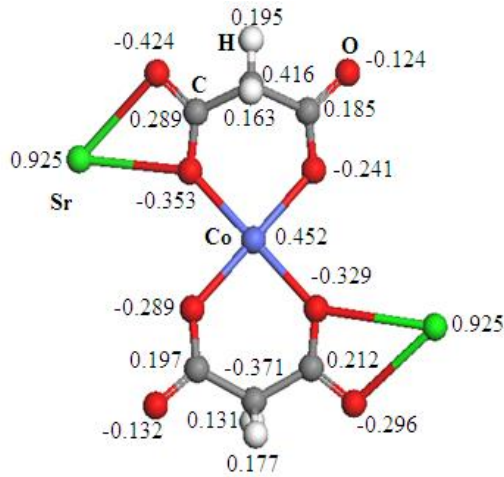
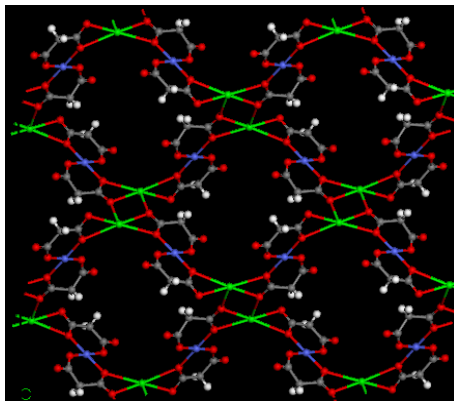
Mg-formiyat'ta (Basosiv M050) ise her bir magnezyum atomu iki adet oksijen atomu tarafından koordine edilmiştir. Kullanılan Mg-formiyat 34.0770 Å x 29.6550 Å x 29.1680 Å boyutlarına sahip olup, Şekil 4.6'da literatürden alınan atomik kısmi yükleri ile birlikte gösterilmektedir (Fischer ve diğ, 2012).



Şekil 4.6 : Simulasyonda kullanılan Mg-formiyat kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri (Fischer ve diğ, 2012; Kim, 2008).

Simulasyon çalışmasında kullanılan son MOF, 27.5200 Å x 28.7200 Å x 31.6000 Å boyutlarına sahip olan FOHQO'dur. FOHQO ile ilgili literatürde çok fazla bilgi olmadığından kafes yapısının atomik kısmi yükleri DFT (density functional theory) olarak adlandırılan yoğunluk fonksiyonel teorisine göre hesaplanmıştır. Kısmi yük hesaplamaları Material Studio 5.5[®] programının "DMOL3" modülü yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Delley, 2000).

Hesaplamalarda PW91 GGA (generalized gradient approximation) olarak adlandırılan genelleştirilmiş eğim yaklaşımı kullanılmıştır. Atomik yükler Mülliken analiz metodu ile tahmin edilmiştir. Çalışmada kullanılan FOHQO kafes yapısı ve hesaplanan atomik kısmi yükleri Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7: Simulasyonda kullanılan FOHQO kafes yapısı ve atomik kısmi yükleri (Muro ve diğ, 1999).

4.3 Adsorpsiyon Simulasyonları

Saf n-bütan ve i-bütan ile bunların ikili karışımlarının adsorpsiyon simulasyonları büyük kanonik toplulukta Monte Carlo yöntemi ile Metropolis algoritmasının uygulandığı Material Studio 5.5® programının “Sorption” modülü ile gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi hesaplamalarında n-bütan ve i-bütan’ın saf durumları için gazlar ayrı ayrı programa girilirken, ikili gaz karışımları için tek gaz yerine çift gaz birlikte programa girilmiştir. N-bütan/i-bütan gaz karışımı için %50-50 oranı kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi elde edilebilmesi için simulasyonlar 12×10^6 Monte Carlo adımıyla gerçekleştirilmiştir. Simulasyon sırasında kullanılan MOF yapıları sabit olarak alınmıştır, bu nedenle MOF’ların bükülme ve eğilme enerjileri ihmal edilmiştir. MC simulasyonları 333 K sıcaklığında ve 10^{-4} Pa ve 6×10^5 Pa (6 bar) basınç aralığında uygulanmıştır. 1 bar’ın altındaki basınç değerinde n-bütan ve i-bütan için basınç değerleri aynen alınırken, 1 bar’dan daha yüksek basınçlarda ise Peng-Robinson eşitliği kullanılarak fugasite değerleri hesaplanmıştır. Peng-Robinson hesaplamaları için literatürden alınan n-bütan ve i-bütan’a ait kritik parametreler ve asentrik faktörler Çizelge 4.8’de özetlenmiştir (Praustnitz ve diğ, 1998).

Çizelge 4.8 : N-bütan ve i-bütan’a ait kritik parametreler ve asentrik faktörler (Praustnitz ve diğ, 1998)

	Tc (K)	Pc (K)	Asentrik faktör (ω)
n-bütan	425.2	38.0	0.199
i-bütan	408.2	36.5	0.183

Van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin etkileşimini belirlemek amacıyla simulasyonda kullanılan MOF’lar için kesme (cut-off) mesafesi birim hücrenin en küçük boyutunun yarısından büyük olmamak şartıyla hücrenin minimum boyutunun yaklaşık yarısı olacak şekilde belirlenmiştir. Buna göre simulasyon sırasında kullanılan *rho*-ZMOF, *sod*-ZMOF, ZIF-8, Cu-BTC, Mg-formiyat ve FOHQO için kesme (cut-off) mesafeleri sırasıyla 15 Å, 18 Å, 12 Å, 12 Å, 14 Å, 13 Å olarak alınmıştır.

Simulasyonda kullanılan MOF’ların n-bütan/i-bütan ayırma performansları adsorpsiyon seçicilikleri ve çalışma kapasiteleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon seçiciliği Eşitlik 4.3’te gösterildiği gibi MOF içerisine adsorplanan n-

bütan ve i-bütan moleküllerinin arasındaki oranın besleme karışımındaki oranına bölümünden elde edilmektedir. Saf n-bütan ve i-bütan için adsorpsiyon seçiciliği ideal seçicilik olarak adlandırılırken, ikili gaz karışımı için seçicilik gerçek seçicilik olarak adlandırılmıştır.

$$S_{n\text{-bütan}/i\text{-bütan}} = (x_{n\text{-bütan}}/x_{i\text{-bütan}}) / (y_{n\text{-bütan}}/y_{i\text{-bütan}}) \quad (4.3)$$

Saf n-bütan ve i-bütan için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri ideal seçicilik değerlerinin hesaplanmasında kullanılırken, ikili gaz karışımı için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri ise gerçek seçicilik değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çalışma kapasitesi Eşitlik 4.4'te gösterildiği gibi adsorpsiyon basıncında adsorplanan n-bütan molekülü sayısından desorpsiyon basıncında adsorbe edilmiş olarak kalan n-bütan molekül sayısının çıkarılmasından elde edilmektedir. Bu çalışmada desorpsiyon basıncı literatürden yararlanarak 0.25 bar olarak alınmıştır. Desorpsiyon basıncında adsorplanan n-bütan molekül sayısını belirlemek için Material Studio 5.5[®] programının “Fixed Pressure” modülü yardımıyla 0.25 bar basınç değerinde simülasyonlar yapılmıştır.

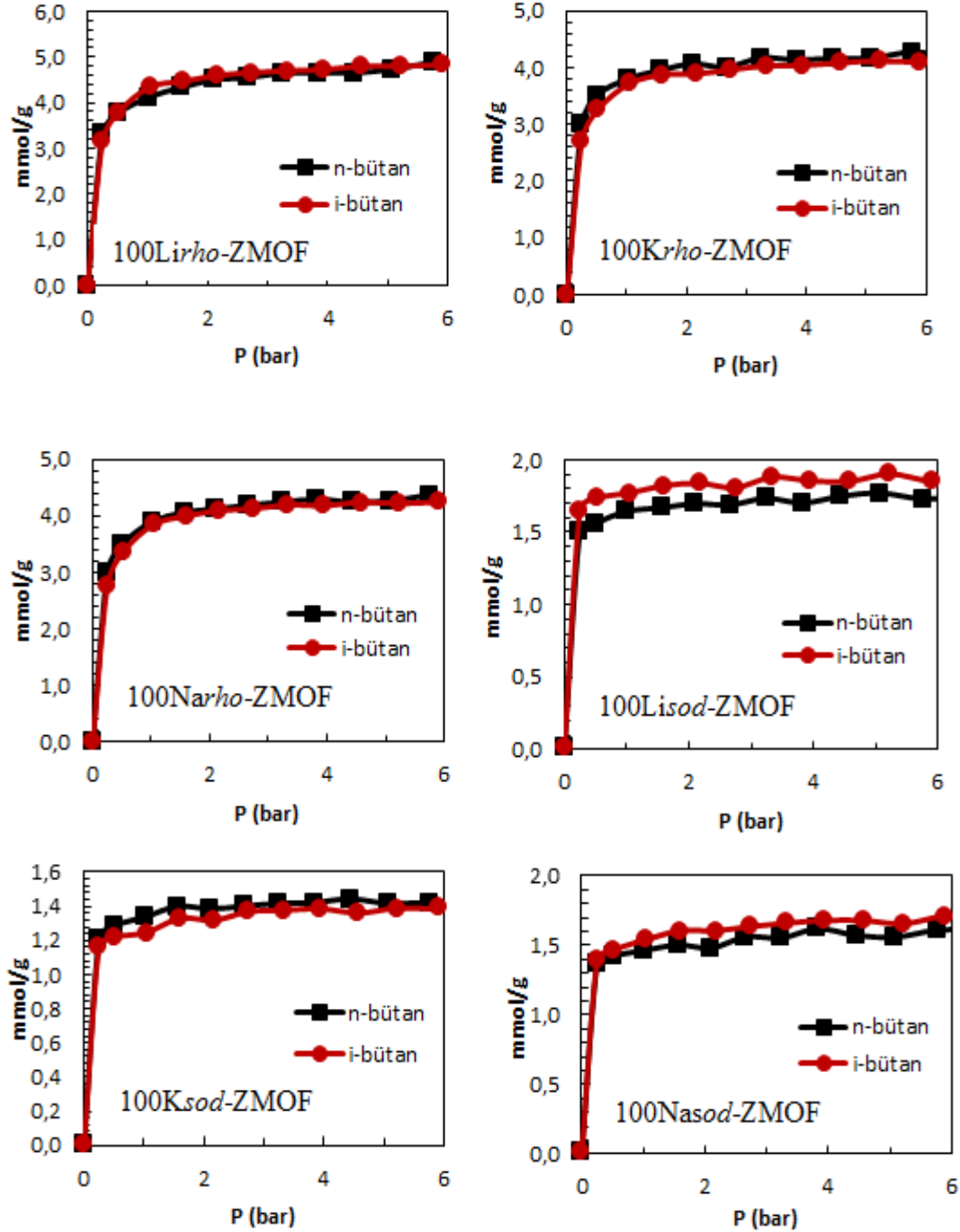
$$\Delta q = q_{n\text{-bütan}, \text{ads.}} - q_{n\text{-bütan}, \text{des.}} \quad (4.4)$$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

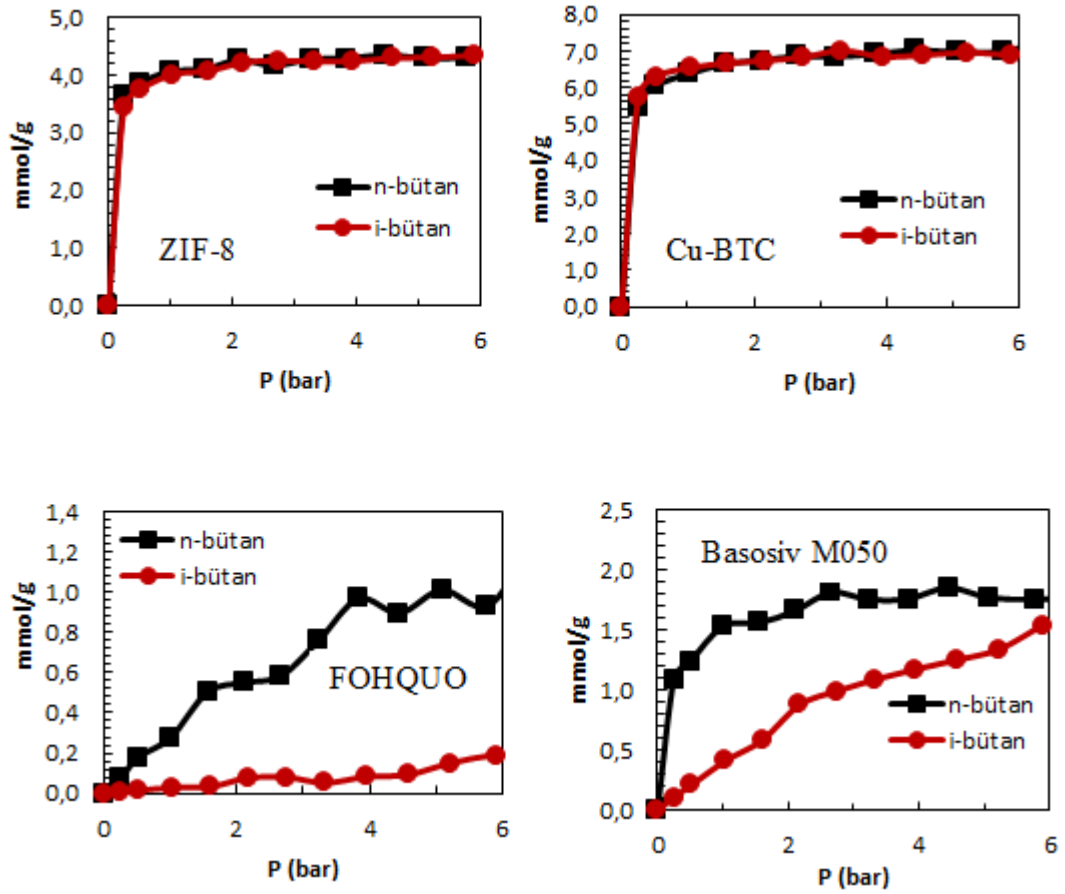
Bu çalışmada moleküler simulasyon ve Monte Carlo yöntemleri kullanılarak metal organik kafeslerde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim, mikrogözenekli malzemeleri değerlendirme açısından en önemli kriterlerden biridir. Bu nedenle bu bölümde önce *rho*-ZMOF, *sod*-ZMOF, ZIF-8, Cu-BTC, Mg-formiyat (Basosiv M050) ve FOHQO MOF'larına ait n-bütan ve i-bütanın saf ve ikili karışım adsorpsiyon izotermi Material Studio 5.5[®] programı ile hesaplanan adsorpsiyon izotermi sunulacaktır. Ek olarak farklı basınç değerlerinde elden edilen yoğunluk haritaları ve RDF'ler verilerek, çeşitli MOF'larda n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu hakkında daha detaylı inceleme yapılacaktır. Sonrasında simulasyon çalışmasında elde edilen adsorpsiyon izotermi literatürden alınan metal organik kafeslere ait adsorpsiyon izotermi ve literatüre bakıldığında n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılan gözenekli malzemelerden olan ZSM-5 verileri ile kıyaslanacaktır. Daha sonra, saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi yardımı ile ideal seçicilik değerleri, ikili gaz karışımı adsorpsiyon izotermi yardımı ile de gerçek seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Sonrasında, 1 bar ile 6 bar basınçlarında hesaplanan MOF'ların çalışma kapasiteleri ve seçicilik değerleri kullanılarak hazırlanan seçiciliğe karşı çalışma kapasite grafikleri verilecektir. Bu grafikler ve adsorpsiyon izotermi yardımıyla kullanılan MOF'lar birbiri ile kıyaslanarak n-bütan/i-bütan ayırımı için uygun olup olmadıkları tartışılacaktır. N-bütan/i-bütan adsorpsiyonu konusunda literatürde MOF'lar ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır ve bu konudaki çalışmalar zeolitler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu nedenle çalışılan MOF'ların performansları zeolitler ve diğer geleneksel gözenekli malzemeler ile kıyaslanacaktır. Zeolitlere ait veriler Linghong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan alınmıştır. Linghong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada BEA, MOR, CFI, ISV, MFI, MEL, TER, TON ve BOG gibi zeolitler ile 323 K, 343 K, 373 K ve 400 K sıcaklıklarda n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda BEA, MOR, CFI, ISV ve BOG'un i-bütan'a daha seçici olduğu, MFI, MEL, TER ve TON'un ise n-bütan'a daha seçici olduğu gözlenmiştir (Lu ve diğ, 2014).

5.1 Saf Gaz Adsorpsiyon İzotermi

Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonuna ait 333 K sıcaklığında ve 1 bar ile 6 bar basınç aralığında on iki basınç değeri kullanılarak, her bir MOF yapısı için ayrı ayrı elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.1’de sunulmuştur.

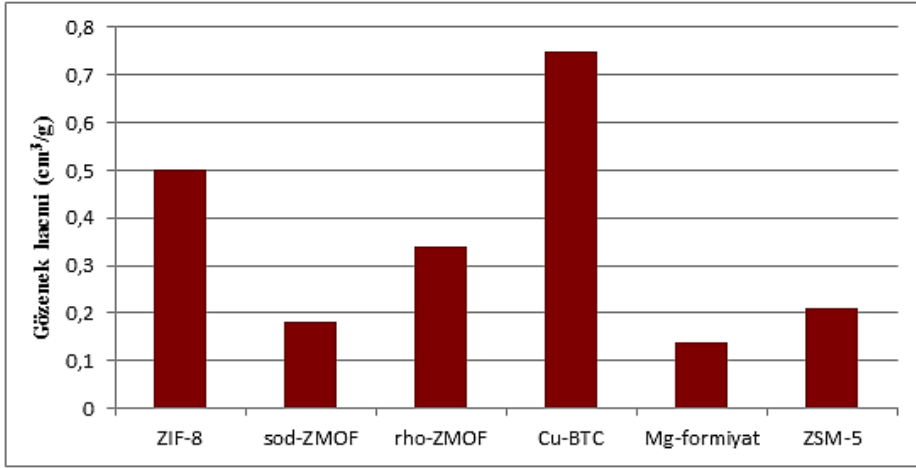


Şekil 5.1 : Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi.



Şekil 5.1 (devam) : Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermeleri.

Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, ZMOF, ZIF-8 ve Cu-BTC'nin n-bütan ve i-bütan ayrımı için seçici olmadığı görülmektedir. ZMOF'lara ait adsorpsiyon izotermeleri detaylı olarak incelendiğinde ise *rho*-ZMOF yapılarının *sod*-ZMOF yapılarına göre n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. *Sod*-ZMOF'un gözenek hacminin, *rho*-ZMOF gözenek hacmi ile kıyaslandığında, simulasyonda kullanılan MOF'ların gözenek hacimlerinin verildiği Şekil 5.2'te de görüldüğü gibi yaklaşık yarısı kadar olması bu durumun nedenlerinden biri olarak gösterilebilir (Chen ve diğ, 2011). Elde edilen *rho*-ZMOF ve *sod*-ZMOF adsorpsiyon izotermeleri gözenek büyüklüğünün ve yapının seçici adsorpsiyonda ne kadar etkili olduğunu gözler önüne sermektedir. Şekil 5.2 grafiği ayrı ayrı literatürlerden alınarak verilerin derlenmesiyle oluşturulmuştur (Demir ve Ahunbay, 2014; Kim ve diğ, 2010; Peng ve diğ, 2012; Yusuf ve diğ, 2014; Tripathi ve diğ, 2001).



Şekil 5.2: Simulasyonda kullanılan MOF'ların gözenek hacimleri (Demir ve Ahunbay, 2014; Kim ve diğ, 2010; Peng ve diğ, 2012; Yusuf ve diğ, 2014; Tripathi ve diğ, 2001).

Farklı iyonlar içeren *Rho-ZMOF* yapıları kendi aralarında kıyaslandığında ise n-bütan ve i-bütan izotermeleri arasında kaydadeğer bir fark yoktur fakat adsorpsiyon kapasiteleri açısından farklılık göstermektedirler. *Rho-ZMOF*'lar adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarları açısından kıyaslandıklarında, sıralama $100L_{rho-ZMOF} > 100N_{rho-ZMOF} > 100K_{rho-ZMOF}$ şeklindedir. Bu da katyonlar ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimin aynı zamanda katyon dağılımına, katyon boyutuna ve katyon tipine bağlı olduğu, katyonlarının adsorpsiyon seçiciliğinde önemli rol oynadığını göstermektedir.

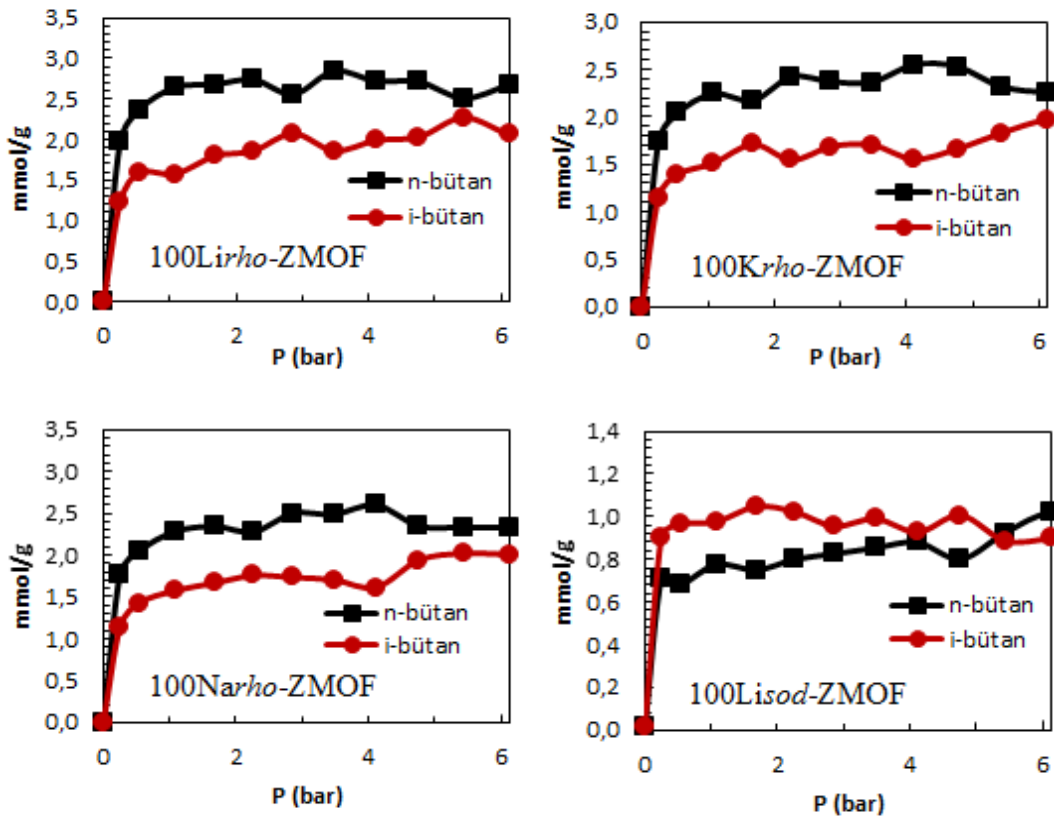
Sod-ZMOF'a ait adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde ise n-bütan ve i-bütan izotermeleri arasında yine dikkate değer bir fark gözlenmemekle birlikte, $100L_{sod-ZMOF}$ ve $100N_{sod-ZMOF}$ yapılarının i-bütan'a daha seçici olduğu, $100K_{sod-ZMOF}$ 'un ise tersi şekilde bir davranış gösterdiği görülmektedir. Adsorplama kapasiteleri kıyaslandığında ise sıralama *rho-ZMOF* yapılarında olduğu gibi $100L_{sod-ZMOF} > 100N_{sod-ZMOF} > 100K_{sod-ZMOF}$ şeklindedir.

ZIF-8 yapısına ait n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde de izotermeler arasında pek bir fark olmadığı görülmektedir. Diğer bir MOF olan Cu-BTC n-bütan ve i-bütan'a ait adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde ise Cu-BTC'nin simulasyon çalışmasında kullanılan tüm MOF'lar içerisinde en yüksek n-bütan ve i-bütan adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Fakat ZMOF'lar ve ZIF-8'de olduğu gibi n-bütan ve i-bütan izotermeleri arasında belirgin bir fark elde edilememiştir.

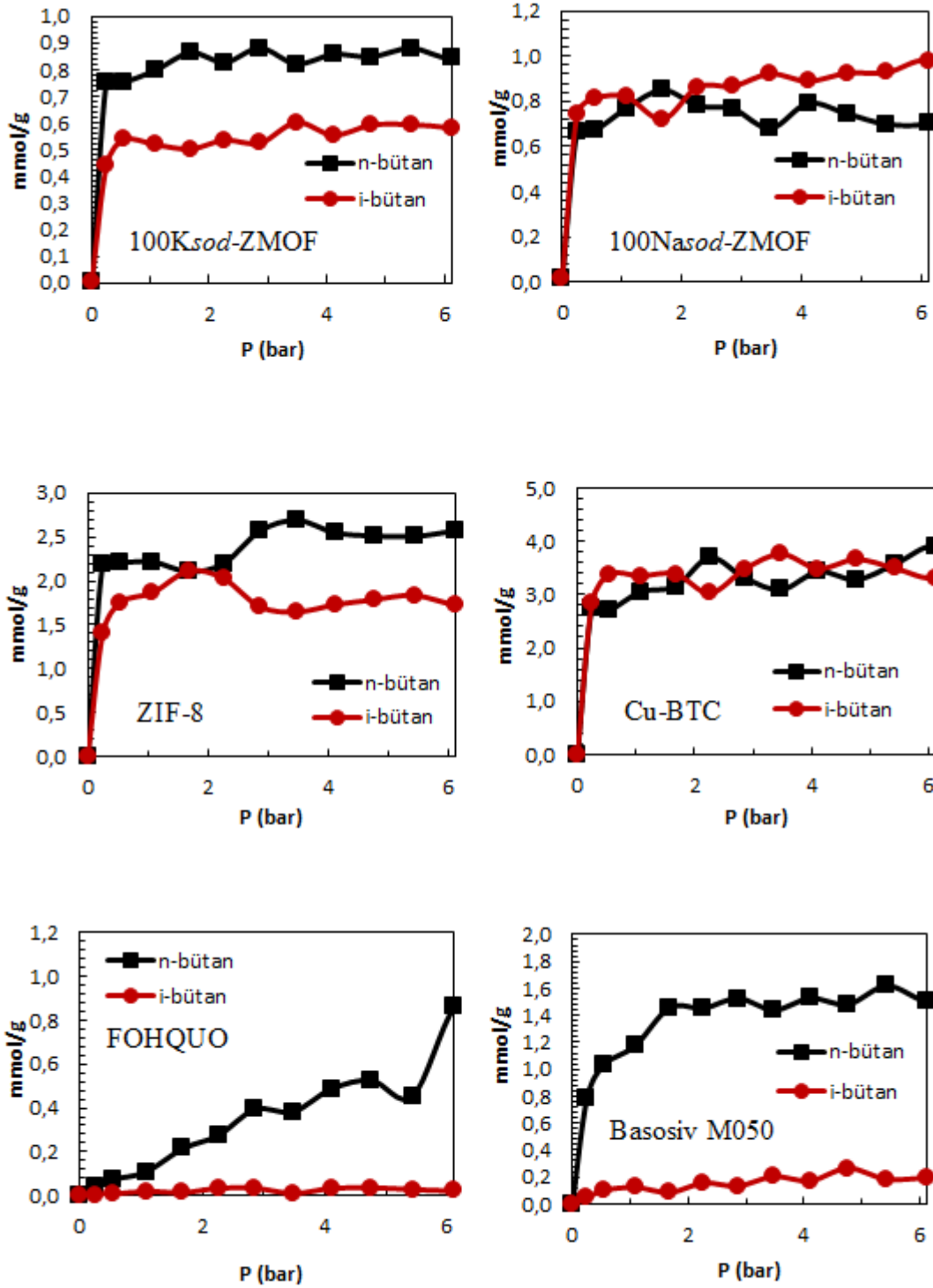
Simulasyon çalışmasında kullanılan son iki MOF olan FOHQUO ve Basosiv M050 metal organik kafeslerine ait izotermeler incelendiğinde diğer yapılardan farklı olarak izotermeler arasında belirgin bir fark olduğu görülmektedir. Hem FOHQUO hem de Basosiv M050 yapısı n-bütan'a daha seçici özellik göstermiştir. Adsorplama kapasiteleri açısından kıyaslandıklarında ise Basosiv M050 yapısı FOHQUO'ya oranla daha yüksek kapasiteye sahiptir. MOF'lara ait saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermeleri genel olarak değerlendirildiğinde uygun adsorban olarak FOHQUO ve Basosiv M050 yapıları diğer yapılara üstünlük göstermektedir. Ayrıca, genel olarak tüm yapılara ait izotermelere bakıldığında ise basınç arttıkça adsorplanan gaz miktarının arttığı söylenebilmektedir.

5.2 İkili Karışım Gazı Adsorpsiyon İzotermeleri

Gaz ayırma uygulamaları için gerçek durum olan n-bütan/i-bütan ikili karışım adsorpsiyonuna ait 333 K sıcaklığında ve 1 bar ile 6 bar basınç aralığında on iki basınç değeri kullanılarak, her bir MOF yapısı için ayrı ayrı elde edilen adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.3'te sırasıyla sunulmaktadır.



Şekil 5.3 : İkili karışım n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermeleri.



Şekil 5.3 (devam) : İkili karışım n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi.

N-bütan ve i-bütan karışımına ait adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, genel olarak basınç değeri arttıkça sabit olmayan değişimler gözlenmektedir. Bunun nedeni olarak n-bütan ve i-bütanın kafes yapısı içerisinde birbirini itme olasılığı gösterilebilir. ZMOF'lara ait n-bütan/i-bütan ikili karışım adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise *rho*-ZMOF yapılarının *sod*-ZMOF yapılarına göre n-bütan ve i-

bütan adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. *Sod*-ZMOF'un gözenek hacminin, *rho*-ZMOF gözenek hacmi ile kıyaslandığında yaklaşık yarısı kadar olması bu durumun nedenlerinden biri olarak gösterilebilir.

Rho-ZMOF yapılarının tümünün n-bütan'a daha seçici olduğu gözlenirken, *sod*-ZMOF yapılarından 100K*sod*-ZMOF'un n-bütan'a daha seçici olduğu görülmektedir. Bu durum 100L*sod*-ZMOF ve 100N*sod*-ZMOF'ta tam tersi şeklindedir. ZIF-8 adsorpsiyon izotermi incelendiğinde 2 bar basınç değerinde ZIF-8'in eşit miktarda n-bütan ve i-bütan adsorpladığı gözlenirken, diğer basınç aralıklarında ise ZIF-8'in n-bütan'a daha seçici olduğu görülmektedir. Cu-BTC için ikili karışım n-bütan ve i-bütan izotermi basınç değişikliği ile adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarları da değişiklik göstermiştir. Son olarak FOHQQUO ve Basosiv M050 metal organik kafesleri incelendiğinde, saf n-bütan ve i-bütan izotermiğinde olduğu gibi belirli bir basınç aralığında adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarları belirgin derecede farklılık göstermektedir. Tüm MOF'lar birlikte değerlendirildiğinde ise n-bütan/i-bütan ikili karışımı için en uygun adsorbanın saf n-bütan ve i-bütan ayırımında olduğu gibi FOHQQUO ve Basosiv M050 olduğu gözlenmiştir. Adsorplanan n-bütan miktarına baktığımızda ise ZIF-8'in diğer MOF'lara oranla daha üstün olduğu gözlenmiştir.

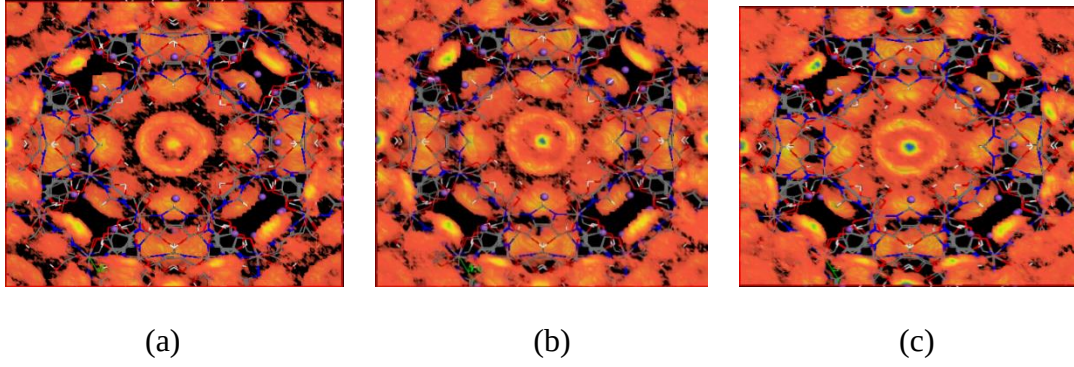
5.3 Yoğunluk Haritaları ve RDF Grafikleri

Simulasyon çalışmasından elde edilen adsorpsiyon izotermiğini daha iyi yorumlayabilmek amacıyla, belirlenen bazı basınç değerlerinde her bir MOF için n-bütan ve i-bütan yoğunluk haritaları çıkarılmış ve Material Studio'nun Forcite modülü kullanılarak RDF grafikleri çizdirilmiştir. Elde edilen yoğunluk haritaları ve RDF grafikleri her bir MOF için bu bölümde sırasıyla verilecektir.

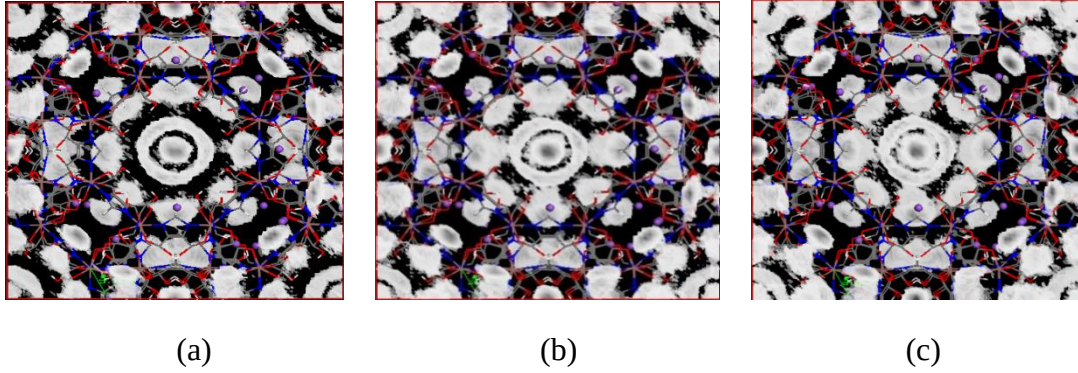
5.3.1 *Rho*-ZMOF'lara ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

Farklı iyon değiştiricilere sahip *rho*-ZMOF'lar, 100N*rho*-ZMOF, 100L*rho*-ZMOF ve 100K*rho*-ZMOF, için saf ve ikili karışım durumunda n-bütan ve i-bütan yoğunluk haritaları her biri için sırasıyla aşağıda verilmiştir. Farklı basınç değerlerinde, 100N*rho*-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.4'te, saf i-bütan için Şekil 5.5'te, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.6'da verilmektedir. Yoğunluk haritalarında gökkuşağı renkleri n-bütan için

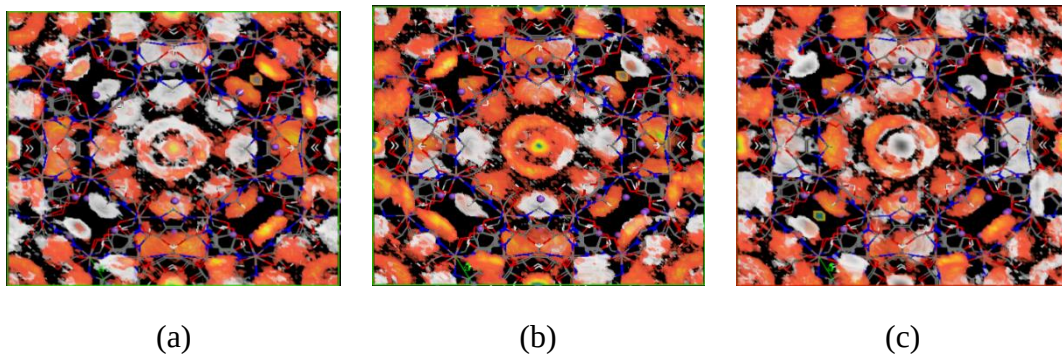
kullanılırken, siyah-beyaz renkler ise i-bütan için kullanılmıştır. Elde edilen yoğunluk haritaları genel olarak incelendiğinde n-bütan ve i-bütanın 100Narho-ZMOF yapısında aynı bölgelere adsorplandığı görülmektedir.



Şekil 5.4: Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 2.1 bar (c) 10 bar.



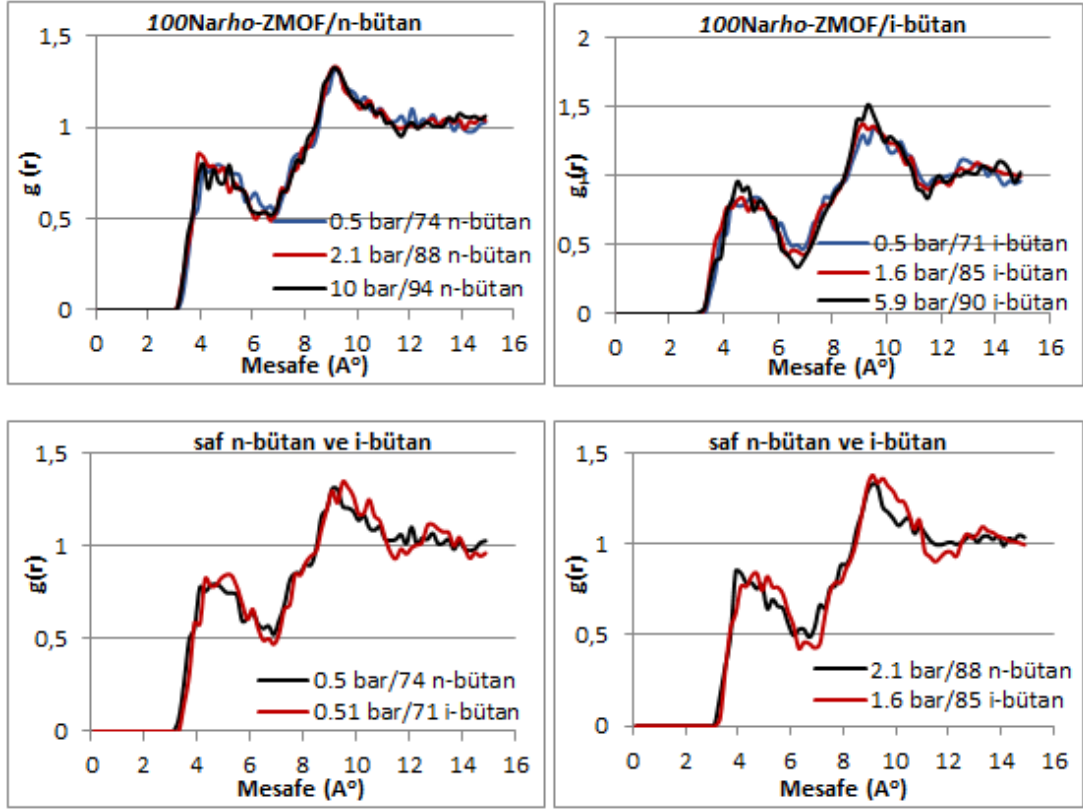
Şekil 5.5: Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 5.22 bar.



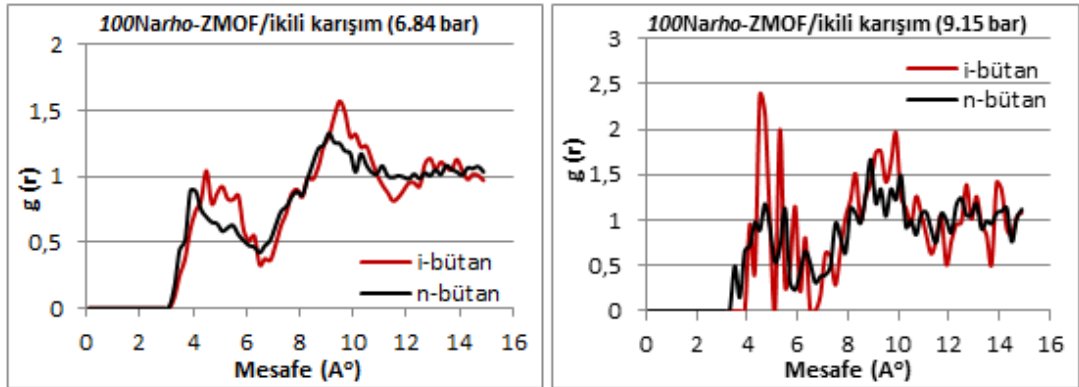
Şekil 5.6: Farklı basınç değerlerinde 100Narho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 6.84 bar (b) 9.15 bar (c) 10 bar.

100Narho-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmektedir. RDF'ler yoğunluk haritaları dikkate alınarak MOF yapısındaki n-

bütan ve i-bütan adsorpsiyonunun en fazla olduğu karbon atomu ile i-bütan ve n-bütan'daki merkez karbon atomları arasında çizilmiştir.



Şekil 5.7: 100Narho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

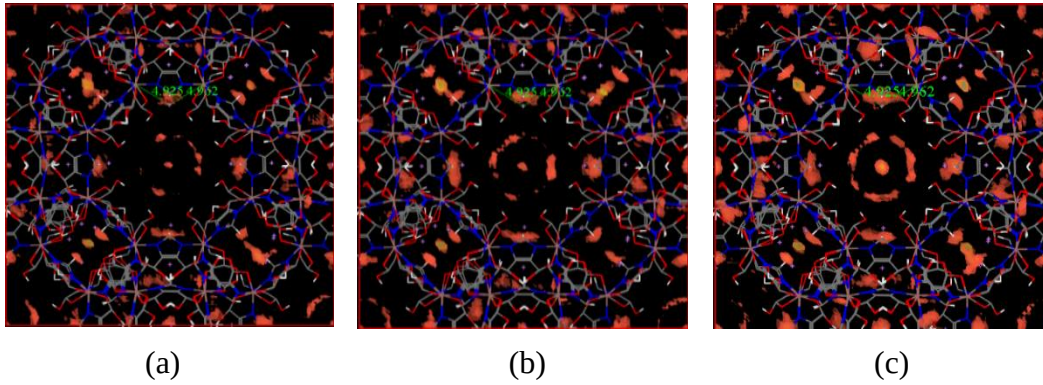


Şekil 5.8: 100Narho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

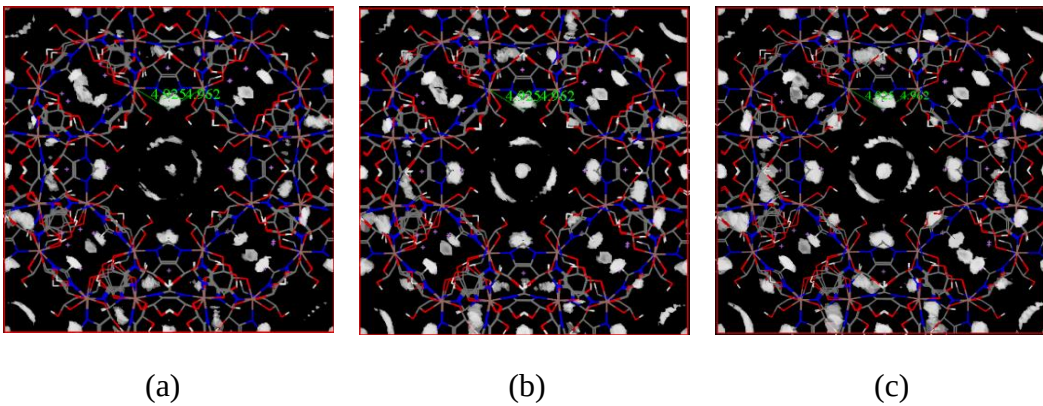
100Narho-ZMOF'ya ait yoğunluk haritaları incelendiğinde, saf durumda n-bütan ve i-bütanın benzer eğilim göstererek genel olarak karbon atomu etrafına adsorplandığı gözlenmiştir. Saf durumda RDF'lerden de görüleceği üzere n-bütan ve i-bütan aynı oranda karbon atomunu tercih etmektedir. Basınç arttıkça kafes yapısının merkezindeki büyük gözenek boşluğuna adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarı artış

göstermiştir. Saf durumda elde edilen RDF'ler incelendiğinde de, basınç değişimine göre n-bütan ve i-bütanın benzer bölgelere adsorplandığı bir kez daha görülmektedir. İkili karışım durumunda ise, n-bütanlar tercihen iyon değişiticinin etrafına adsorplanırken, i-bütanlar böyle bir davranış göstermemiştir. Ek olarak saf halde n-bütan ve i-bütan benzer eğilim gösterirken, ikili karışım durumunda ise adsorpsiyon seçiciliği ortaya çıkmaktadır. Yüksek basınçlarda yoğunluk haritasından da görüleceği üzere n-bütan adsorpsiyonu i-bütan adsorpsiyonuna göre daha fazladır. Basınç arttıkça RDF'lerden de görüldüğü gibi i-bütanın karbon atomunu tercih etme olasılığı n-bütan'a göre daha yüksektir.

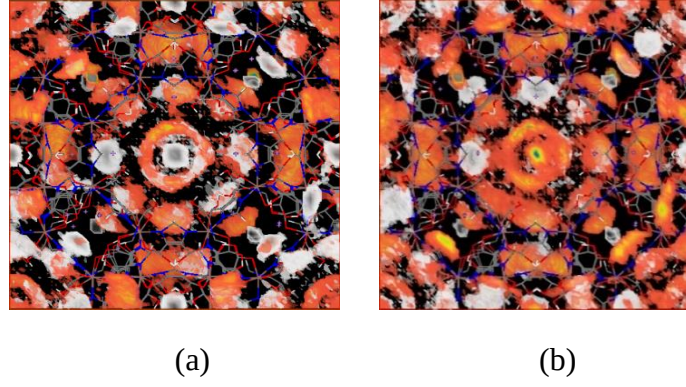
100Lirho-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.9'da, saf i-bütan için Şekil 5.10'da, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.11'de verilmektedir. Elde edilen yoğunluk haritaları genel olarak incelendiğinde n-bütan ve i-bütanın 100Lirho-ZMOF yapısında aynı bölgelere adsorplandığı görülmektedir.



Şekil 5.9: Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.56 bar (c) 10 bar.

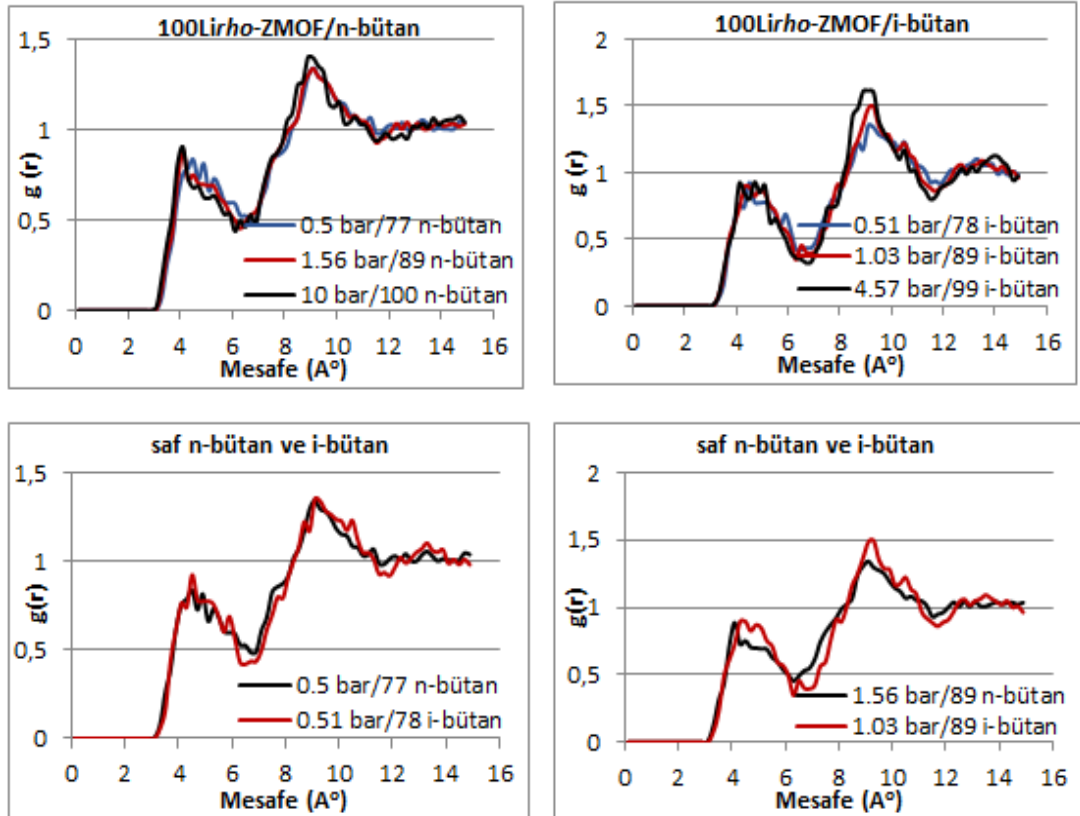


Şekil 5.10: Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.03 bar (c) 4.57 bar.

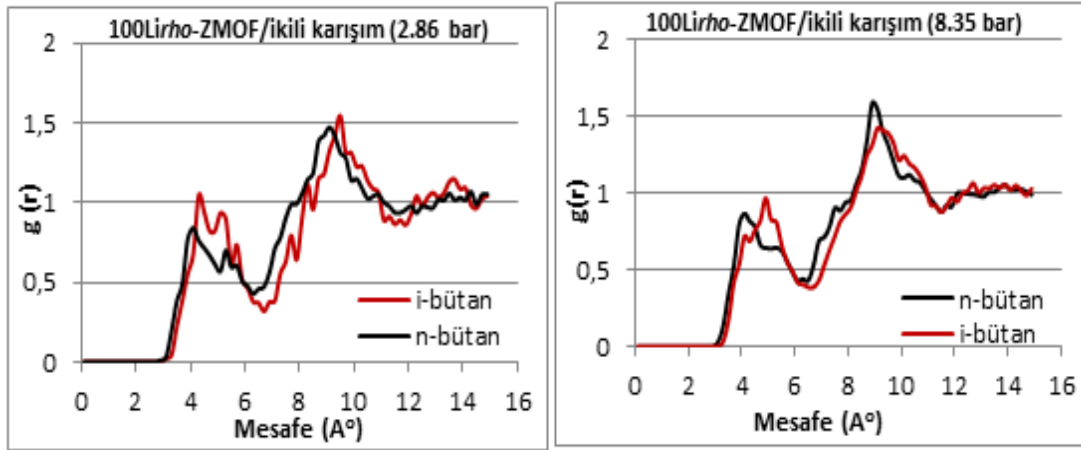


Şekil 5.11: Farklı basınç değerlerinde 100Lirho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.86 bar (b) 8.35 bar.

100Lirho-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmektedir. RDF'ler yoğunluk haritaları dikkate alınarak MOF yapısındaki n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunun en fazla olduğu karbon atomu ile i-bütan ve n-bütan'daki merkez karbon atomları arasında çizilmiştir.



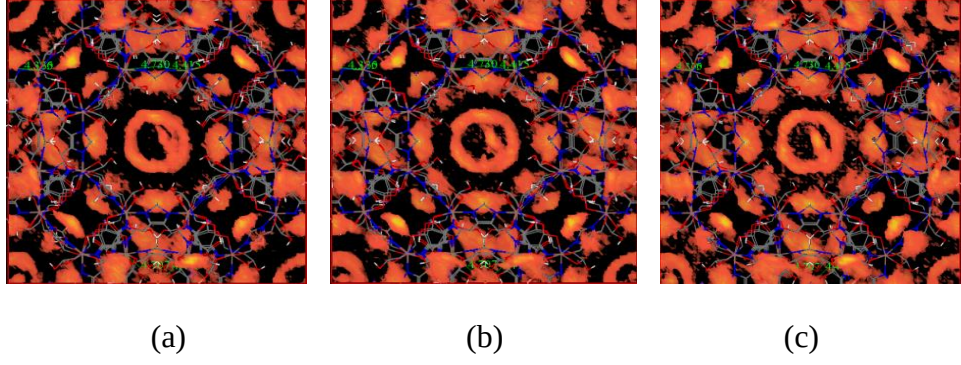
Şekil 5.12: 100Lirho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



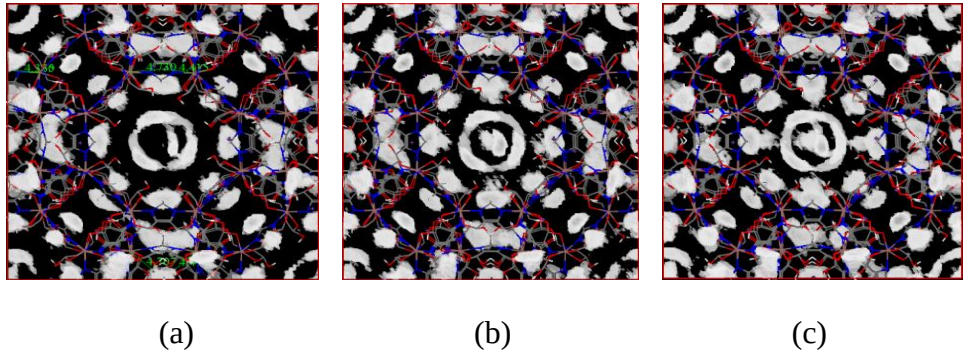
Şekil 5.13: 100Lirho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

100Lirho-ZMOF'a ait yoğunluk haritaları incelendiğinde, saf durum için yine aynı şekilde n-bütan ve i-bütan aynı eğilim göstererek kafes yapısında karbon atomlarının etrafına adsorplanmıştır. Saf durumda RDF'lerden de görüleceği üzere n-bütan ve i-bütan aynı oranda karbon atomunu tercih etmektedir. Basınç arttıkça n-bütan ve i-bütan yoğunluğu yapının merkezine ve kafes yapısının sınırlarına doğru yönelmiştir. İkili durumda ise izoterminden de görüleceği gibi 2.86 bar ve 8.35 bar'da n-bütan yoğunluğu i-bütana göre oldukça fazladır. Basınç arttıkça kafesin merkezinde adsorplanan n-bütan miktarı belirgin şekilde artış göstermiştir. İzobütan ise tam tersi şekilde basınç arttıkça merkez yerine kafes yapısının sınır bölgelerine adsorplanmaya başlamıştır. Elde edilen RDF'ler incelendiğinde de, saf durum için basınç arttıkça n-bütan ve i-bütanın diğer ikinci bir bölgeye yönlendiği gözlemlenebilmektedir. Bu ikinci bölgenin kafes yapısının merkezi olduğu söylenebilmektedir. Saf durum için n-bütan ve i-bütanın birlikte kıyaslandığı RDF grafiği incelendiğinde, n-bütanın yerini i-bütana bırakarak diğer ikinci bir bölgeye adsorplandığı gözlenmiştir. İkili karışım durumunda elde edilen RDF'lerden ise aynı bölgede, basınç arttıkça n-bütan yoğunluğunun da arttığı gözlenmektedir.

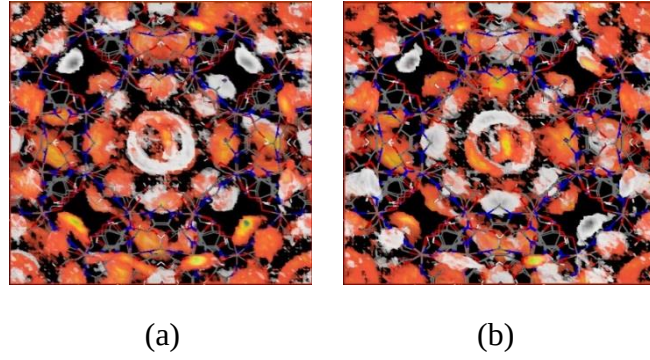
100Krho-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları ise saf n-bütan için Şekil 5.14'te, saf i-bütan için Şekil 5.15'te, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.16'da verilmektedir. Elde edilen yoğunluk haritaları genel olarak incelendiğinde n-bütan ve i-bütanın 100Krho-ZMOF yapısında aynı bölgelere adsorplandığı görülmektedir.



Şekil 5.14: Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.5 bar (c) 8.03 bar.

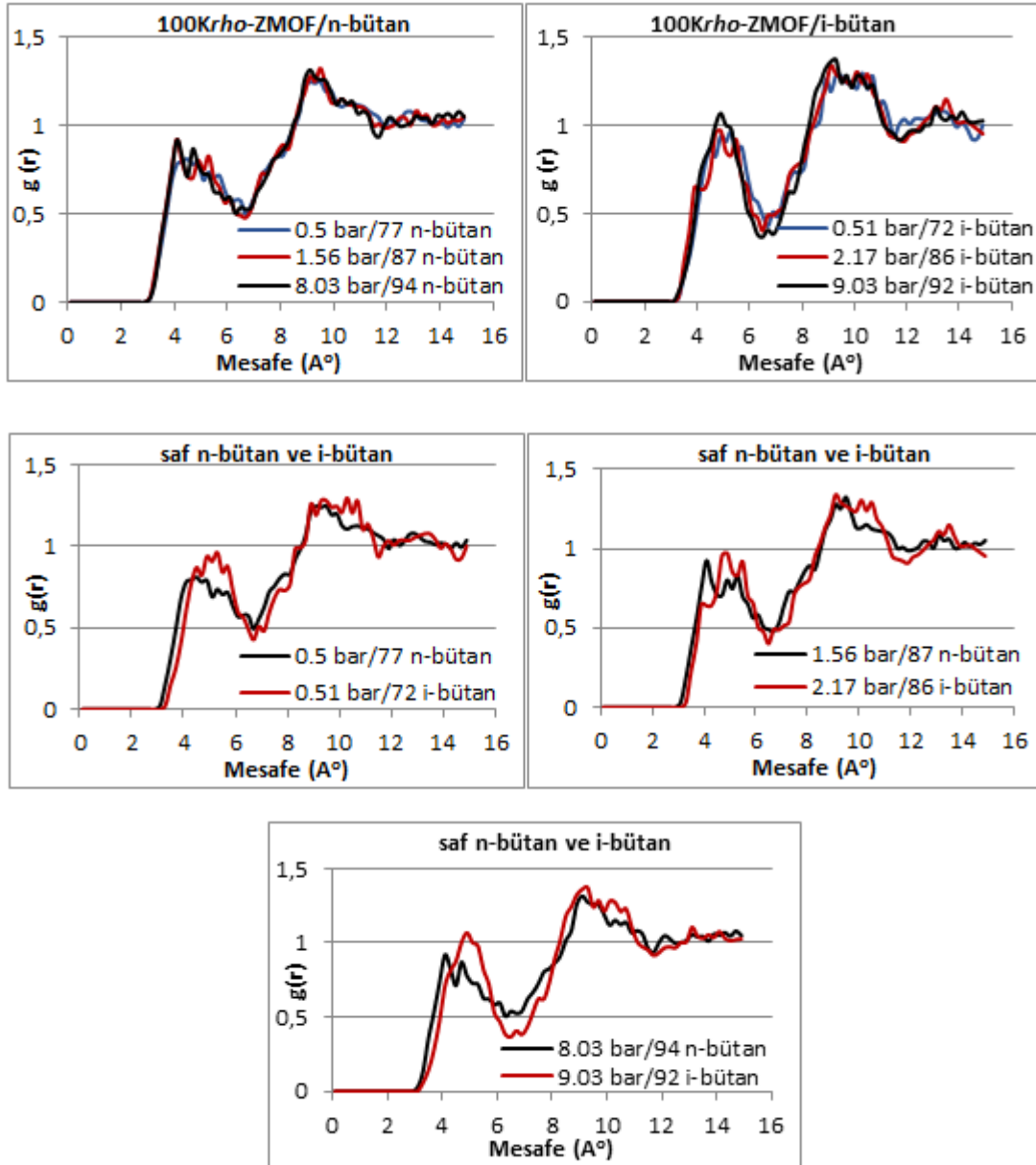


Şekil 5.15: Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 9.03 bar.

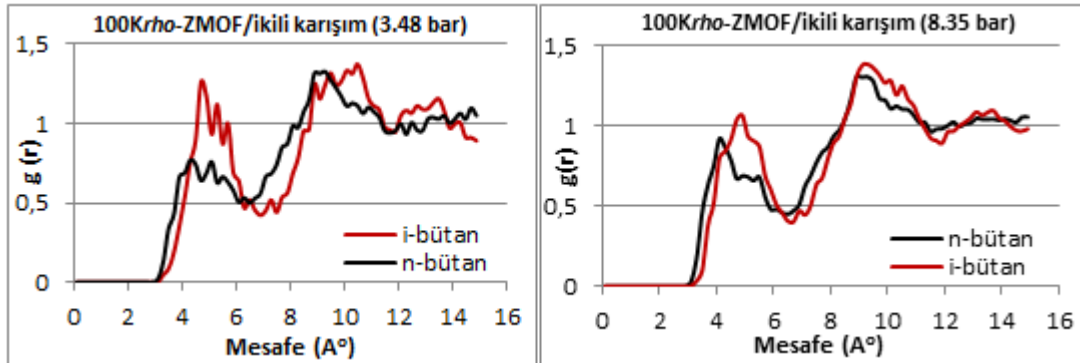


Şekil 5.16: Farklı basınç değerlerinde 100Krho-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 3.48 bar (b) 8.35 bar.

100Krho-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmektedir. Rho-ZMOF'ların kendi içerisinde genel olarak kıyaslanması Şekil 5.19'da gösterilmektedir. RDF'ler yoğunluk haritaları dikkate alınarak MOF yapısındaki n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunun en fazla olduğu karbon atomu ile i-bütan ve n-bütan'daki merkez karbon atomları arasında çizilmiştir.

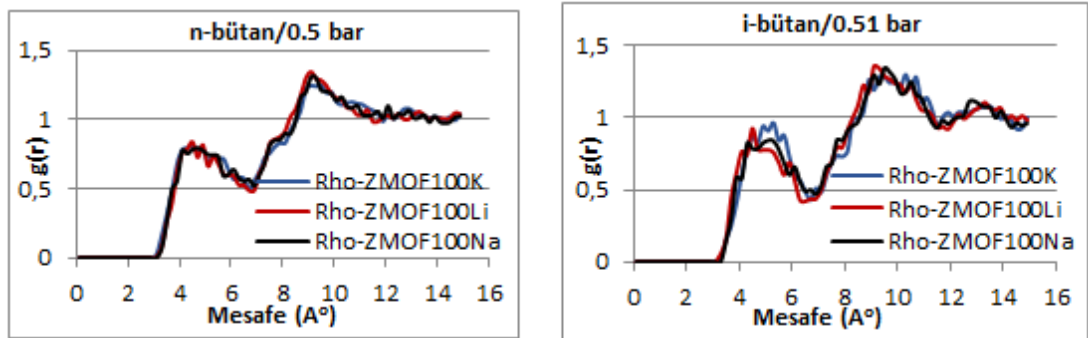


Şekil 5.17 : 100Krho-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



Şekil 5.18: 100Krho-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

100Krho-ZMOF'a ait yoğunluk haritaları incelendiğinde yine aynı şekilde saf durum için n-bütan ve i-bütan aynı eğilim göstermiş ve kafes yapısında karbon atomlarının etrafına adsorplanmıştır. Saf durumda RDF'lerden de görüleceği üzere n-bütan ve i-bütan aynı oranda karbon atomunu tercih etmektedir. Basınç arttıkça n-bütan ve i-bütan yoğunluğu kafes yapısının merkezine ve kafes yapısının sınır bölgelerine doğru yönelmiştir. İkili karışım durumunda ise basınç arttıkça i-bütan daha çok merkeze doğru adsorplanmaya başlamıştır. Elde edilen RDF'ler incelendiğinde, n-bütan ve i-bütanın iki bölgede yoğunluk gösterdiği gözlenmektedir. Saf durumda basınç arttıkça birinci bölgede doyma noktasına ulaşan n-bütan ve i-bütan ikinci bir bölgeye adsorplanmaya başlamıştır. İkili karışım durumunda, düşük basınçlarda karbon atomuna en yakın adsorplanma bölgesinde ($\sim 5\text{\AA}$) i-butanın yoğunluğunun fazlalığı RDF grafikleri ile de teyit edilmiştir. Basınç artışıyla bu kısımdaki i-butan ve n-butan ait RDF pikleri aynı değere yakınsamaktadır ki bu da yüksek basınçlarda bu bölgenin en çok tercih edilen bölge olduğunu gösterir.

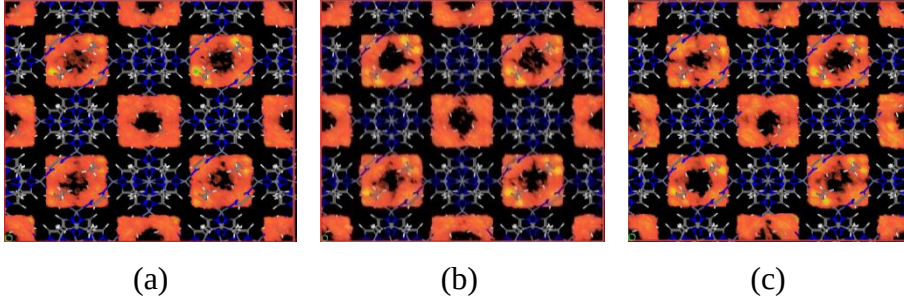


Şekil 5.19: Rho-ZMOF'lara ait saf n-bütan ve i-bütan RDF'lerinin kıyaslanması.

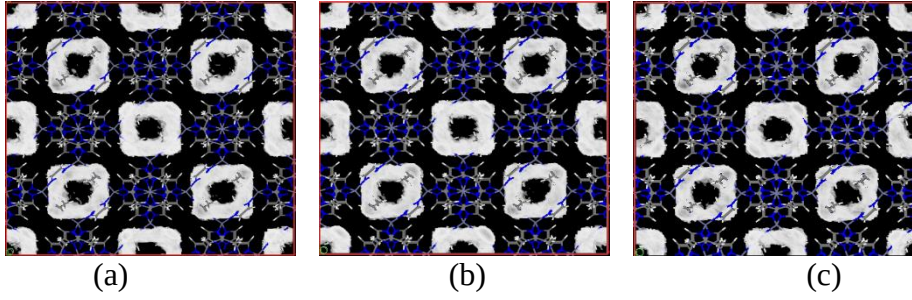
Şekil 5.19 yardımıyla rho-ZMOF'lar kendi içerisinde kıyaslandığında benzer eğilim gösterdikleri gözlenmiştir. Bu durumda karbon atomu üzerinde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunun iyon değişimi ile bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.

5.3.2 ZIF-8'e ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

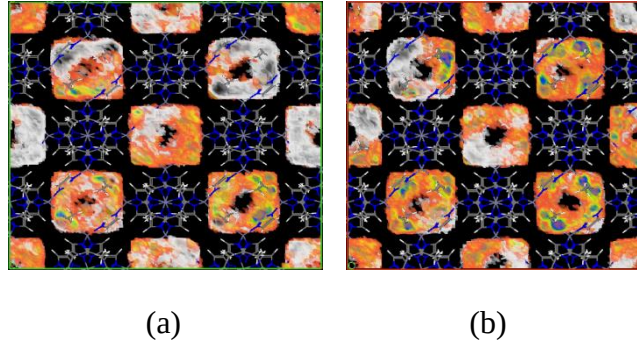
ZIF-8 için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.20'de, saf i-bütan için Şekil 5.21'de, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.22'de verilmektedir. Elde edilen yoğunluk haritaları dikkate alındığında n-bütan ve i-bütanın MOF yapısının aynı bölgelerine adsorplandığı belirgin bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 5.20: Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 1.56 bar (c) 8.93 bar.



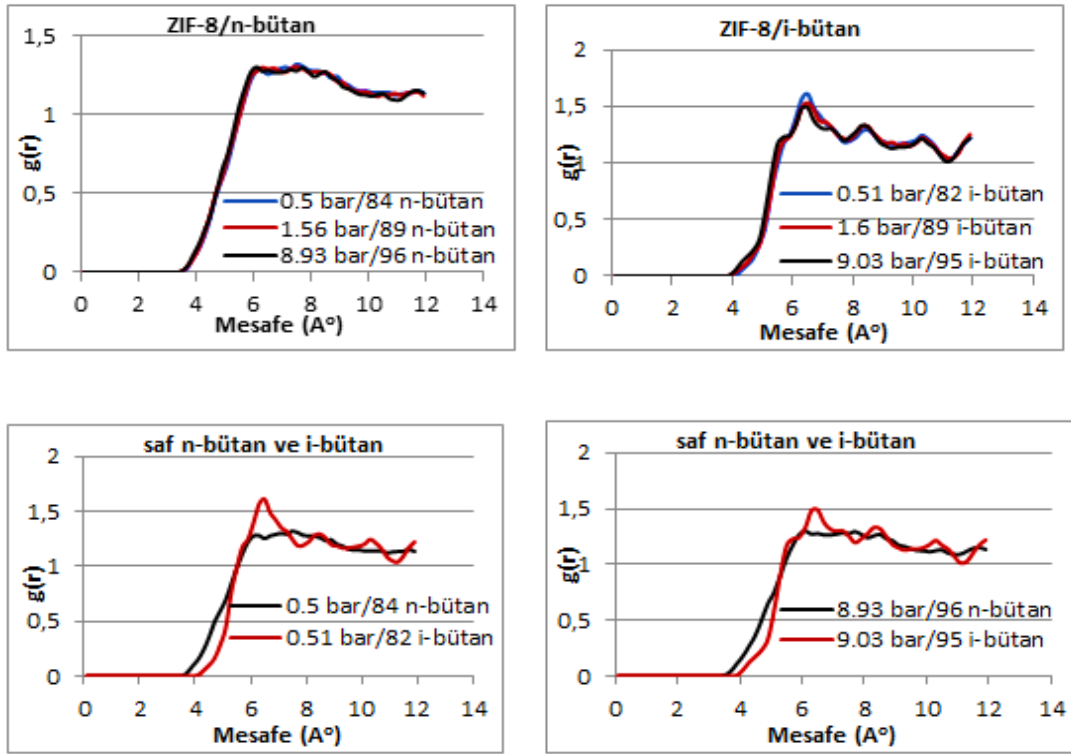
Şekil 5.21: Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 9.03 bar.



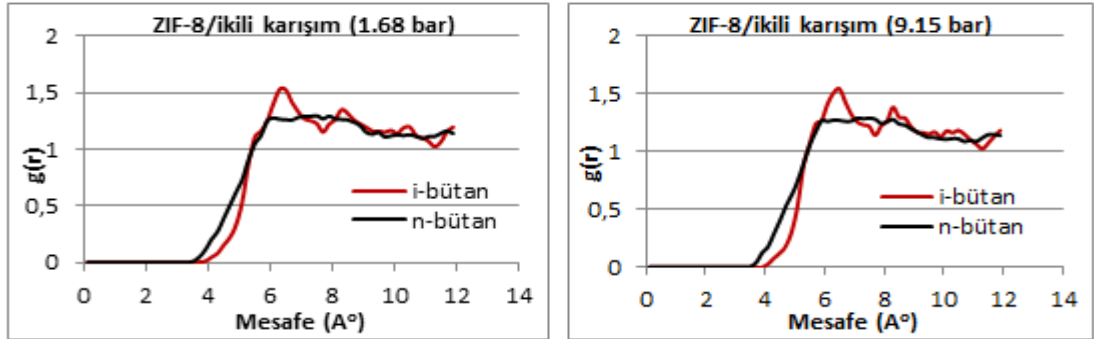
Şekil 5.22: Farklı basınç değerlerinde ZIF-8 ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 1.68 bar (b) 9.15 bar.

ZIF-8 için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'te verilmektedir.

ZIF-8'e ait yoğunluk haritaları incelendiğinde n-bütan ve i-bütanın yapıda aynı bölgelere adsorplandığı gözlenmektedir. N-bütan ve i-bütan daha çok azot atomu etrafına adsorplanmıştır. RDF'ler incelendiğinde saf durumda n-bütan ve i-bütanın yapıdaki azot atomunu aynı oranda tercih ettiği gözlenmektedir. Saf durumda basınç arttıkça hem n-bütan da hem de i-bütan da belirgin bir değişim gözlenememekle birlikte üç hidrojenin bağlı olduğu karbon atomunun etrafına da n-bütan ve i-bütan yoğunluğunun arttığı söylenebilmektedir.



Şekil 5.23: ZIF-8 saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



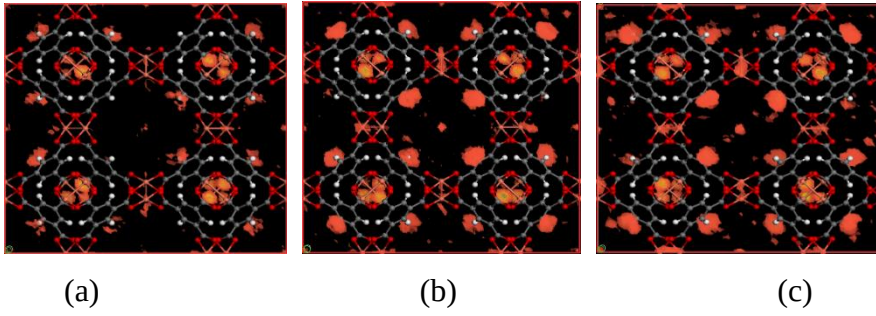
Şekil 5.24: ZIF-8 ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

Yoğunluk haritalarını doğrular biçimde RDF'ler, azot atomunun bulunduğu bölgeyi i-bütanın daha çok tercih ettiğini ve dolayısıyla n-bütana kıyasla biraz daha yüksek pik sergilediğini göstermektedir. İkili karışım durumunda ise, basınç arttıkça i-bütan yoğunluğunun arttığı rahatlıkla gözlenebilmektedir. İkili karışım durumunda da yine aynı şekilde basınç arttıkça üç hidrojenin bağlı olduğu karbon atomunun etrafında n-bütan yoğunluğunun arttığı söylenebilmektedir. Elde edilen RDF'ler incelendiğinde, saf durumda basınç arttıkça n-bütan belirgin bir değişim göstermemekle birlikte, i-bütan basınç arttıkça farklı bölgelere doğru yönelmiştir. Bu durum saf n-bütan ve i-bütan RDF'lerinin kıyaslandığı RDF grafiklerinde de açık bir şekilde tekrardan

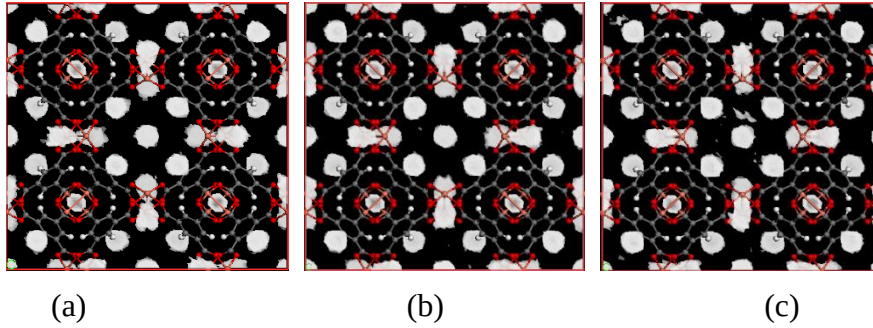
gözlenebilmektedir. İkili karışım durumunda ise, basınç arttıkça belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Bunun yanında ikinci bir gazın varlığı her iki gaz için elde edilen RDF grafiklerinde hiçbir değişiklik yaratmamıştır. Bu da bir diğerrinin varlığından etkilenmediğini ya da adsorplanma sırasında aralarında herhangi bir yarışın olmadığının göstergesi olabilir.

5.3.3 Cu-BTC'ye ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

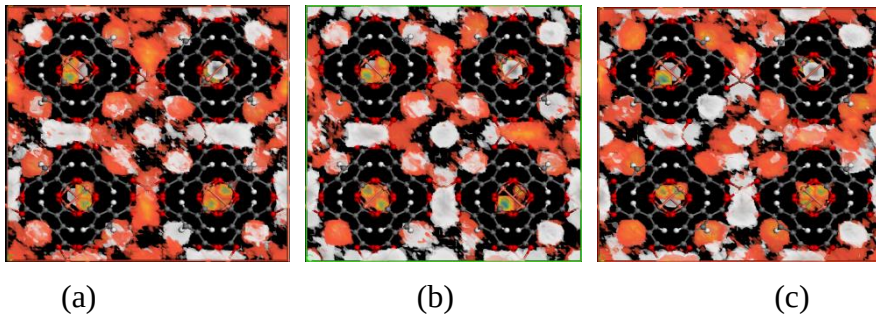
Cu-BTC için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.25'te, saf i-bütan için Şekil 5.26'da, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.27'de verilmektedir.



Şekil 5.25: Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC saf n-bütan yoğunluk haritaları
(a) 0.5 bar (b) 3.83 bar (c) 7.22 bar.

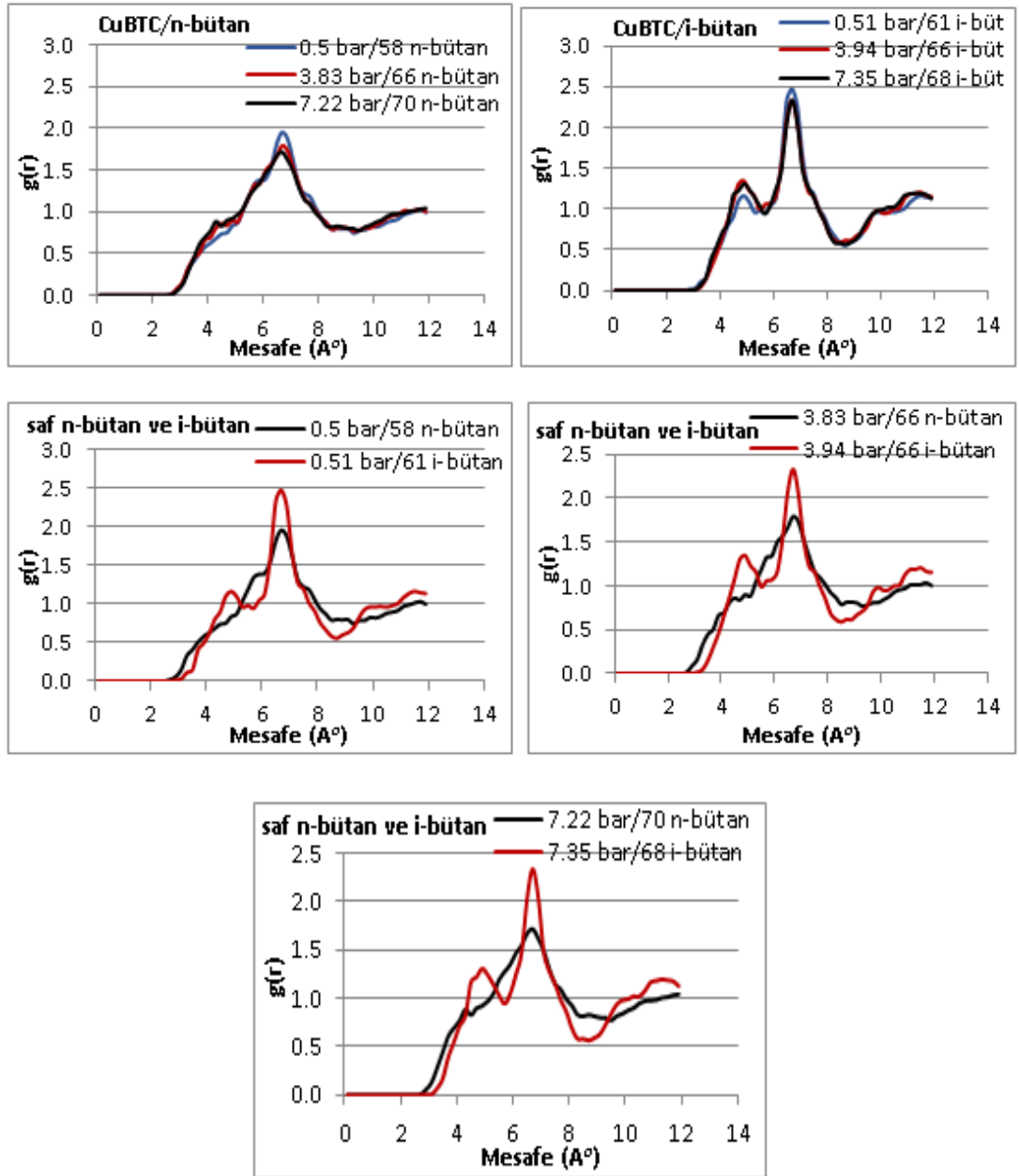


Şekil 5.26: Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC saf i-bütan yoğunluk haritaları
(a) 0.51 bar (b) 3.94 bar (c) 7.35 bar.



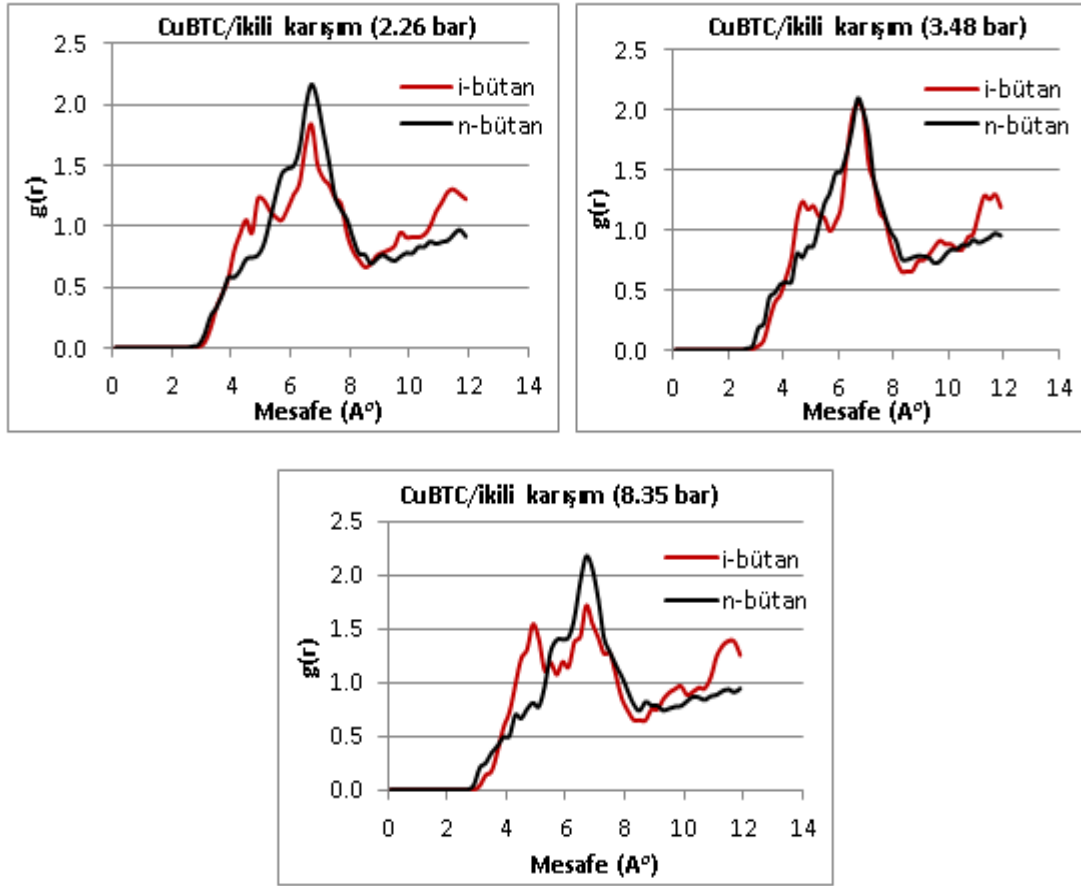
Şekil 5.27: Farklı basınç değerlerinde Cu-BTC ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.26 bar (b) 3.48 bar (c) 8.35 bar.

Cu-BTC için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da verilmektedir.



Şekil 5.28 : Cu-BTC saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

Cu-BTC için yoğunluk haritaları incelendiğinde n-bütan ve i-bütan benzer şekilde yapıdaki bakır atomlarının ve halkadaki karbon atomlarının etrafına adsorplandığı gözlenmiştir. Saf durumda, basınç arttıkça adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarı yapının merkezindeki gözenek boşluğunda ve bakır atomlarının etrafında artış göstermektedir.

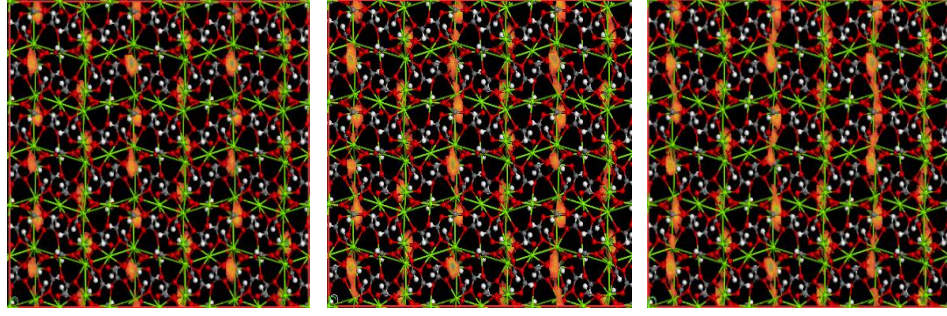


Şekil 5.29: Cu-BTC ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

İkili karışım durumunda ise basınç arttıkça yapının merkezinde i-bütan yoğunluğu artış göstermektedir. Saf durumda elde edilen RDF'ler incelendiğinde, i-bütanın n-bütana göre karbon atomunu daha çok tercih ettiği gözlenmektedir. Ek olarak saf durumda basınç arttıkça i-bütanın bir bölgede maksimum noktaya ulaştığı ve ikinci bir bölgeye yöneldiği gözlenmektedir. İkili karışım RDF'leri incelendiğinde ise basınç arttıkça i-bütanın bir bölgeden diğer bir bölgeye yöneldiği, n-bütanın ise aynı bölgeye adsorpsiyonun devam ettiği gözlenebilmektedir. Yoğunluk haritaları incelendiğinde i-bütanın MOF yapısındaki bakır atomlarının etrafına yöneldiği söylenebilmektedir.

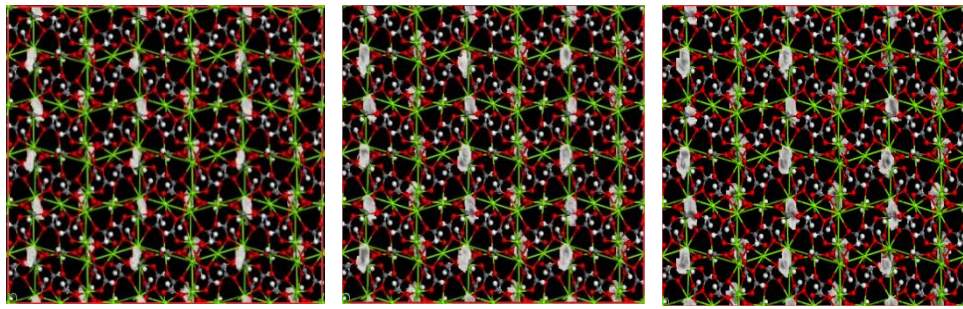
5.3.4 Mg-Formiyat'a ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

Mg-formiyat için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.30'da, saf i-bütan için Şekil 5.31'de, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.32'de verilmektedir.



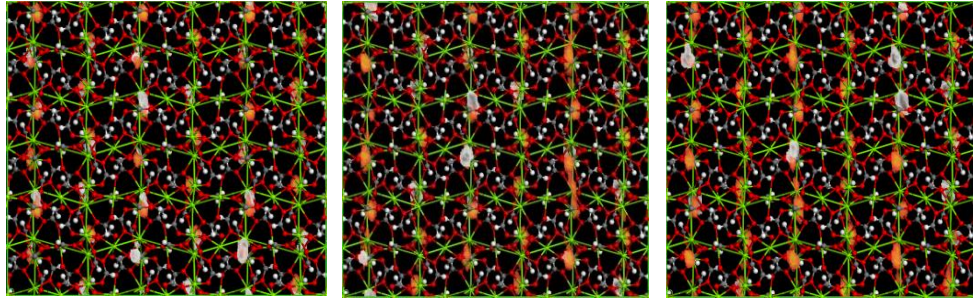
(a) (b) (c)

Şekil 5.30: Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 2.1 bar (c) 6.46 bar.



(a) (b) (c)

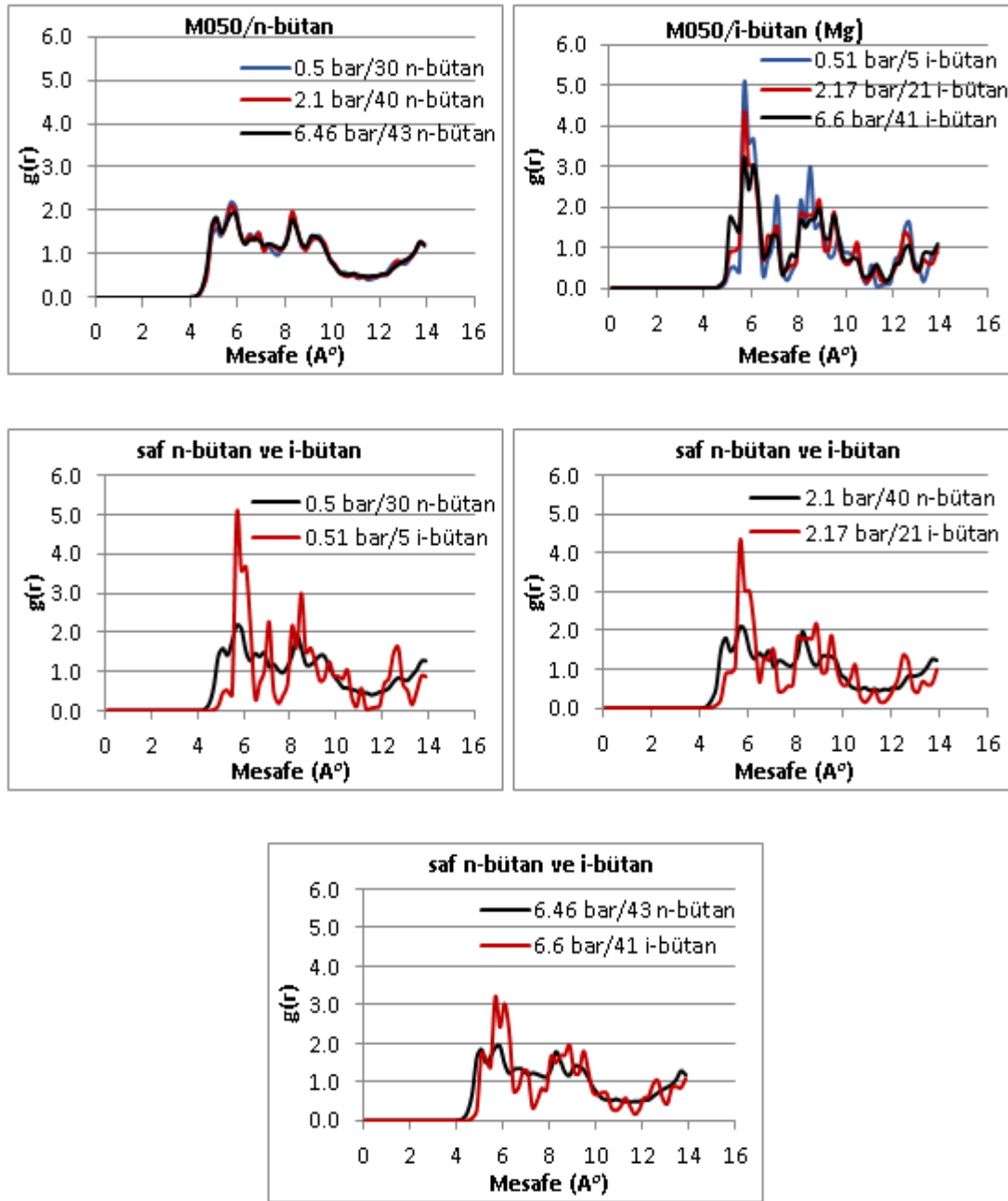
Şekil 5.31: Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 6.6 bar.



(a) (b) (c)

Şekil 5.32: Farklı basınç değerlerinde Mg-formiyat ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.54 bar (b) 4.76 bar (c) 8.35 bar.

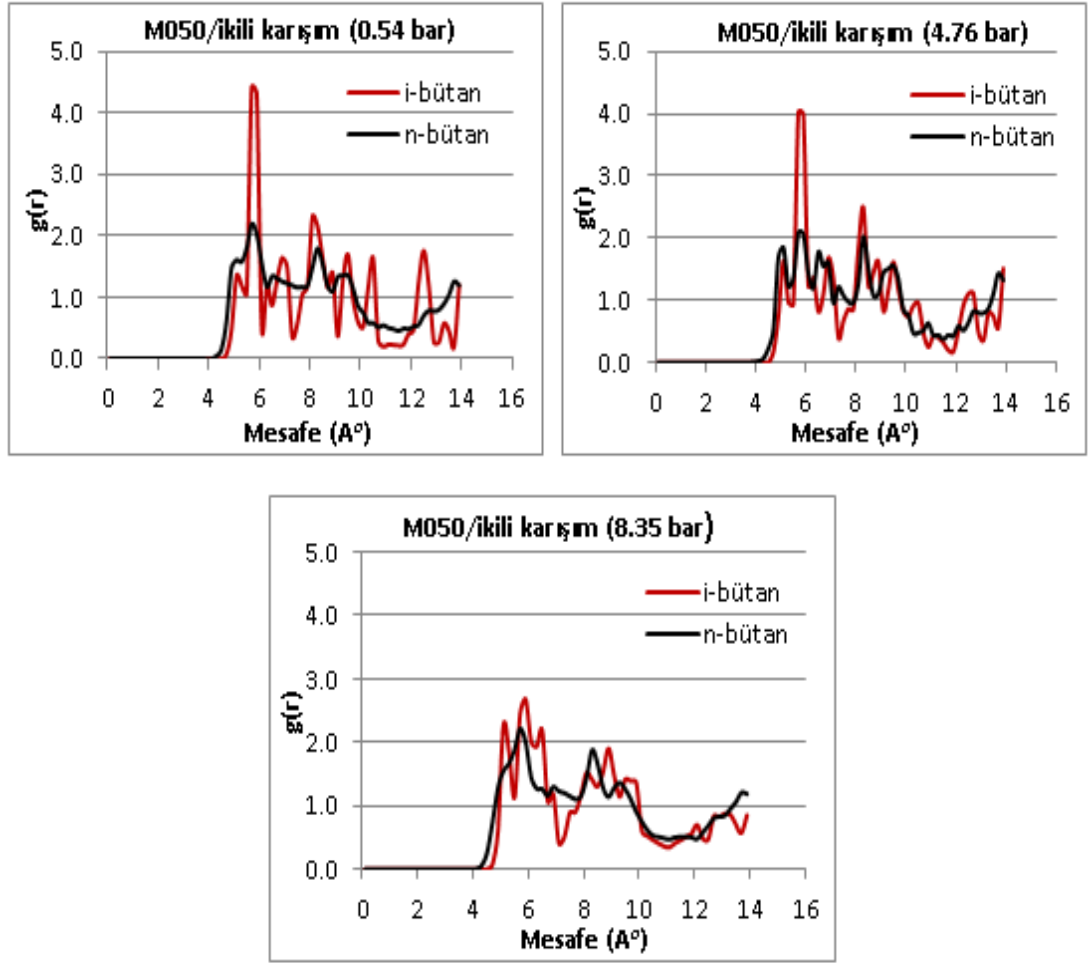
Mg-formiyat için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'te verilmektedir. RDF'ler MOF yapısındaki Mg atomu ve n-bütan ve i-bütan yapısındaki merkez C atomları arasında çizilmiştir.



Şekil 5.33: Mg-formiyat saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

Mg-formiyat için n-bütan ve i-bütan yoğunluk haritaları incelendiğinde, n-bütan ve i-bütanın tercihen yapıdaki Mg atomu etrafına adsorplandığı gözlenmektedir. N-bütan ve i-bütan aynı oranda yapıdaki Mg atomunu tercih etmiştir. Saf durumda basınç arttıkça adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarının artış gösterdiği söylenebilmektedir. İkili karışım durumuna ait yoğunluk haritaları incelendiğinde ise i-bütanın n-bütana göre oldukça az adsorplandığı kolaylıkla gözlenebilmektedir. Elde edilen RDF'ler incelendiğinde, saf durumda basınç arttıkça i-bütanın farklı bölgelere

yöneldiği, n-bütanın ise belirli bir noktada maksimum noktaya ulaşarak diğer bir noktada artış göstermeye başladığı söylenebilmektedir.

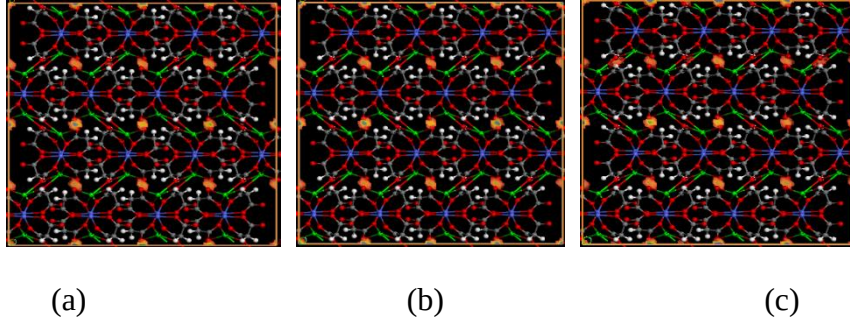


Şekil 5.34: Mg-formiyat ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

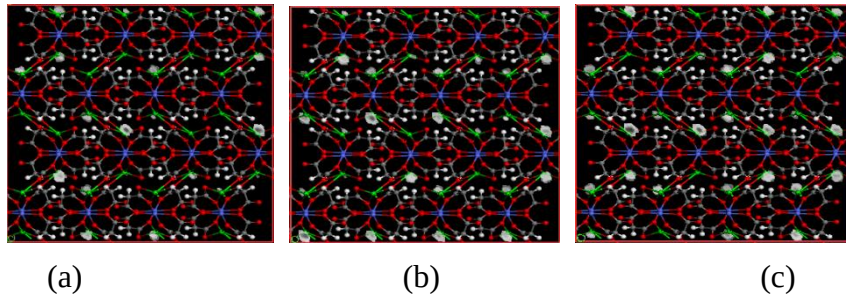
İkili karışım durumunda ise n-bütanın adsorplandığı bölgelerde yoğunluğunun artmaya devam ettiği gözlenmektedir. Yoğunluk haritalarına ve adsorpsiyon izotermine bakıldığında n-bütanın i-bütana göre daha çok tercih edildiği yani adsorplandığı gözlenmektedir. Fakat RDF'ler incelendiğinde i-bütanın Mg atomu etrafında daha çok bulunduğu, Mg atomunu daha çok tercih ettiği görülmektedir. Bu durumun açıklaması olarak RDF hesaplamalarında kullanılan formülde payda kısmında molekülün sayısal değeri kullanıldığından ve n-bütanın i-bütana göre adsorplanan miktarı daha fazla olduğundan i-bütanın RDF piki n-bütana göre oldukça yüksek elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 5.34'tende görüldüğü gibi her iki gazın tercih ettiği adsorplanma bölgeleri ikili gaz karışımında ayırım göstermektedir.

5.3.5 FOHQUO'ya ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

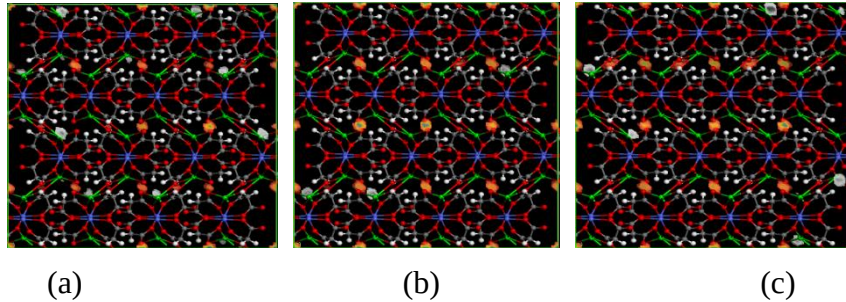
FOHQUO için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.35'te, saf i-bütan için Şekil 5.36'da, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.37'de verilmektedir.



Şekil 5.35: Farklı basınç değerlerinde FOHQUO saf n-bütan yoğunluk haritaları
(a) 3.83 bar (b) 6.46 bar (c) 8.03 bar.



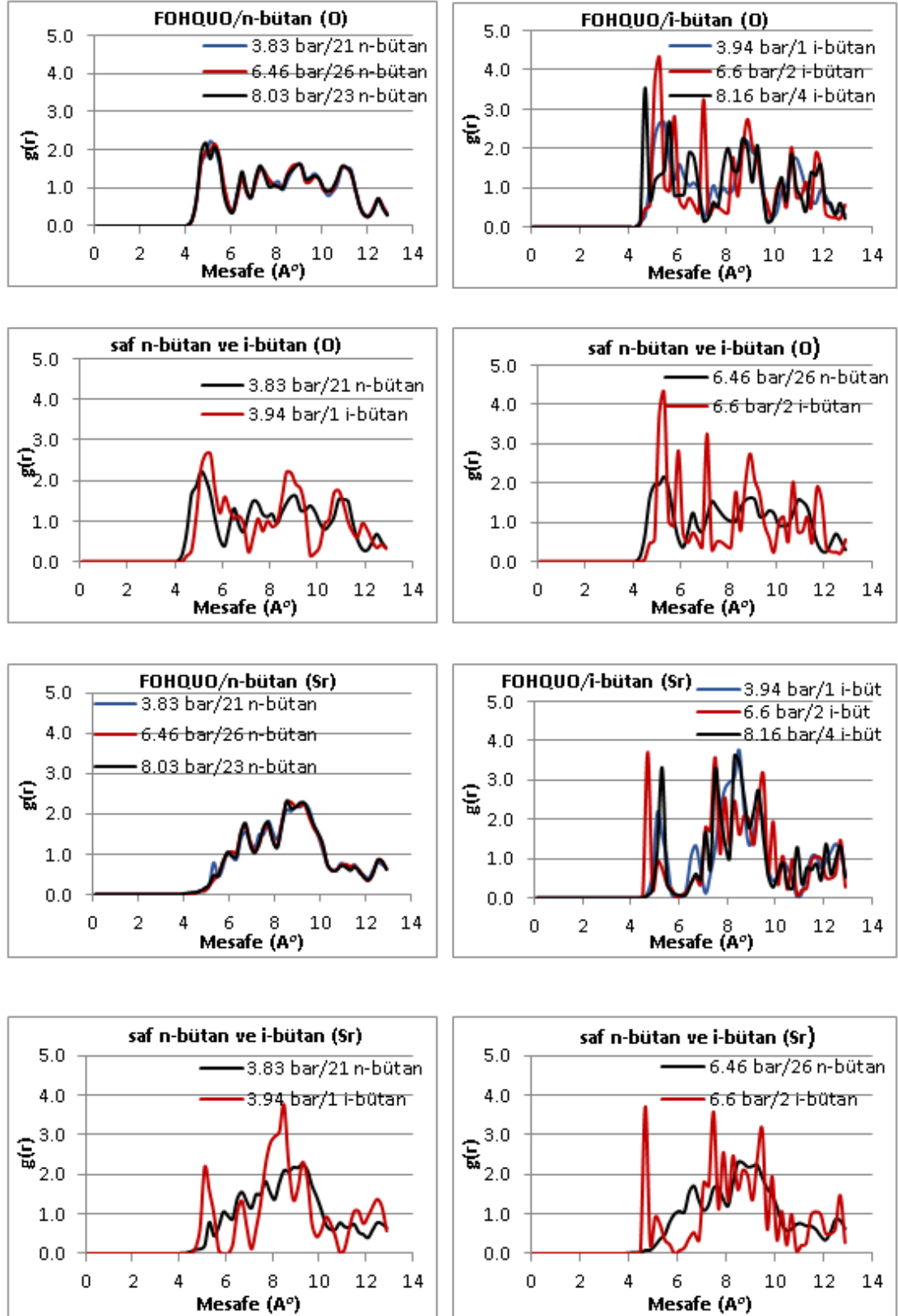
Şekil 5.36: Farklı basınç değerlerinde FOHQUO saf i-bütan yoğunluk haritaları
(a) 3.94 bar (b) 6.6 bar (c) 8.16 bar.



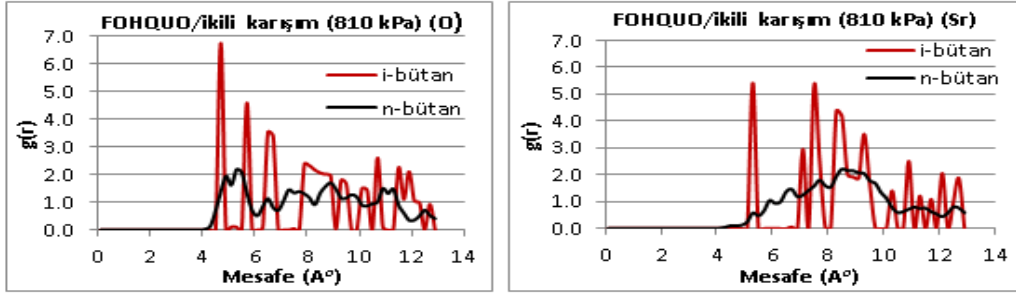
Şekil 5.37: Farklı basınç değerlerinde FOHQUO ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 4.11 bar (b) 6.84 bar (c) 10 bar.

FOHQUO'da yoğunluk haritaları incelendiğinde diğer MOF'lardan farklı olarak n-bütanın metal organik kafes yapısındaki oksijen atomu etrafına adsorplandığı, i-bütanın ise yapıdaki strontiyum atomu etrafına adsorplandığı gözlenmektedir. Bu nedenle RDF grafikleri çıkarılırken her iki atom göz önüne alınmış ve grafikler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. FOHQUO için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler saf

n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da verilmektedir.



Şekil 5.38: FOHQUO saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

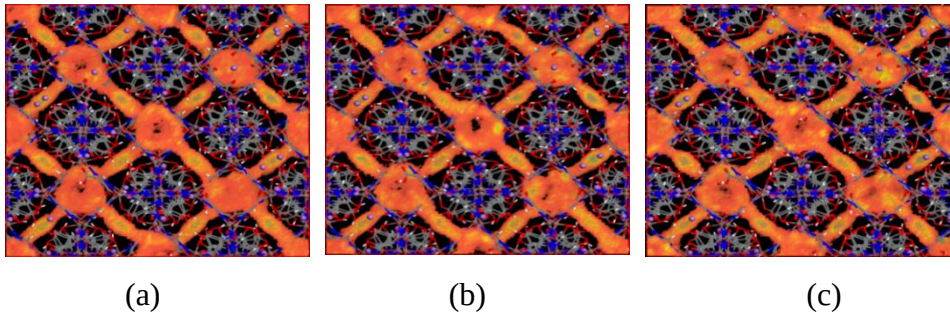


Şekil 5.39: FOHQQUO ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

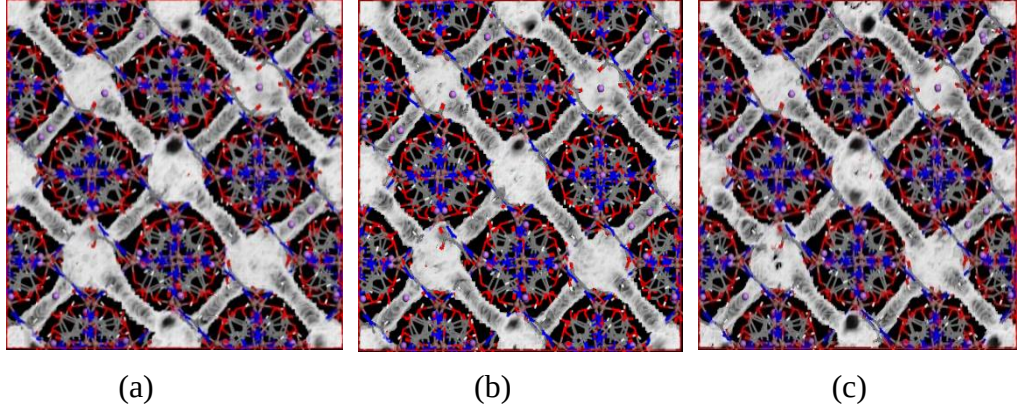
Daha öncede belirtildiği gibi yoğunluk haritaları incelendiğinde, n-bütanın metal organik kafes yapısındaki oksijen atomu etrafına adsorplandığı, i-bütanın ise yapıdaki strontiyum atomu etrafına adsorplandığı gözlenmektedir. Saf durumda yoğunluk haritaları incelendiğinde, her bir basınç değerinde yapıdaki farklı atomlar etrafına adsorplandığı ve yoğunluğunun değiştiği gözlenmektedir. İkili karışım durumunda ise elde edilen izotermelerden ve yoğunluk haritalarından da görüldüğü üzere i-bütan yoğunluğunun n-bütan yoğunluğuna göre oldukça az olduğu kolaylıkla gözlenebilmektedir. Saf durum için elde edilen RDF incelendiğinde, n-bütanın benzer bölgelerde adsorplanmaya devam ettiği görülmektedir. İzobütan ise FOHQQUO tarafından çok az miktarda adsorplandığından i-bütan için çok net bir istatistik alınamamıştır.

5.3.6 Sod-ZMOF'lara ait yoğunluk haritaları ve RDF'ler

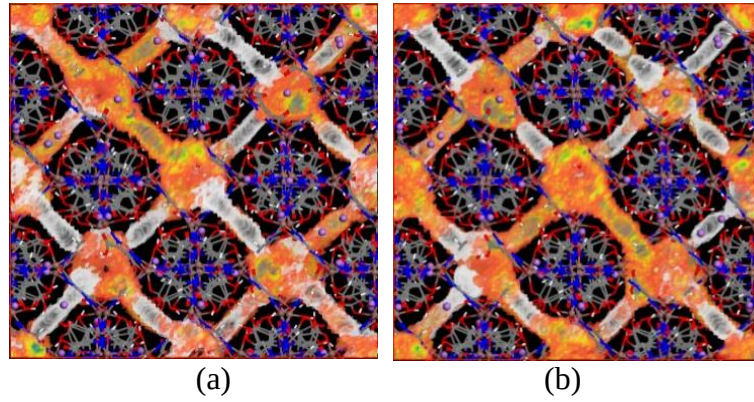
Farklı iyon değiştiricilere sahip *sod*-ZMOF'lar, 100Lisod-ZMOF, 100Nasod-ZMOF ve 100Ksod-ZMOF, için saf ve ikili karışım durumundan-bütan ve i-bütan yoğunluk haritaları her bir iyon değiştirici için sırasıyla aşağıda verilmiştir. Farklı basınç değerlerinde, 100Lisod-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.40'ta, saf i-bütan için Şekil 5.41'de, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.42'de verilmektedir.



Şekil 5.40: Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 3.83 bar (c) 7.22 bar.

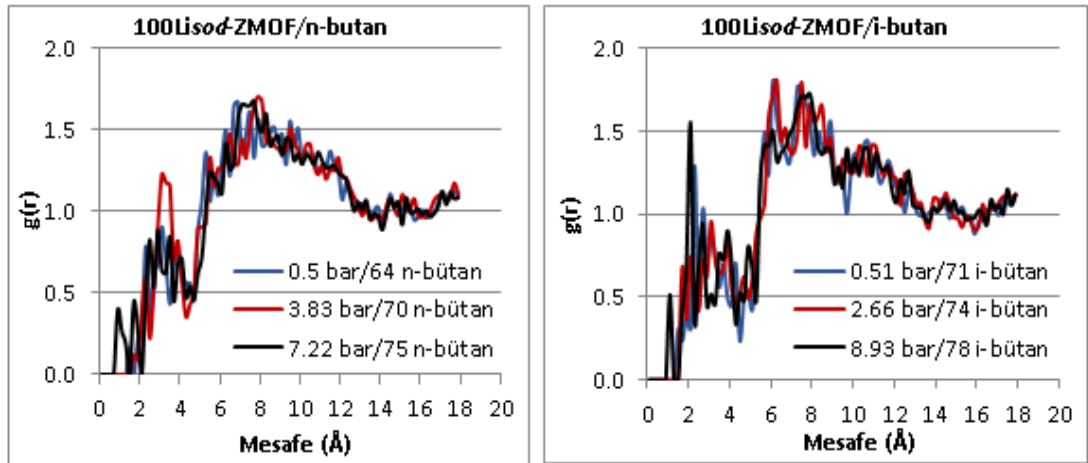


Şekil 5.41: Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.66 bar (c) 9.03 bar.

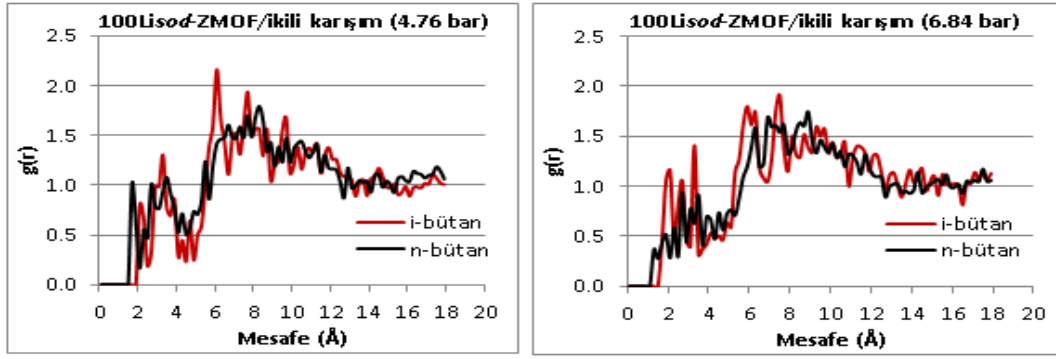


Şekil 5.42: Farklı basınç değerlerinde 100Lisod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 4.76 bar (b) 6.84 bar.

100Lisod-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.43 ve Şekil 5.44'te verilmektedir.



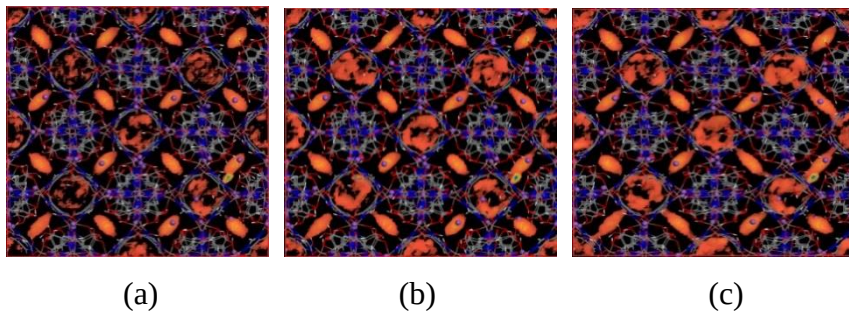
Şekil 5.43: 100Lisod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



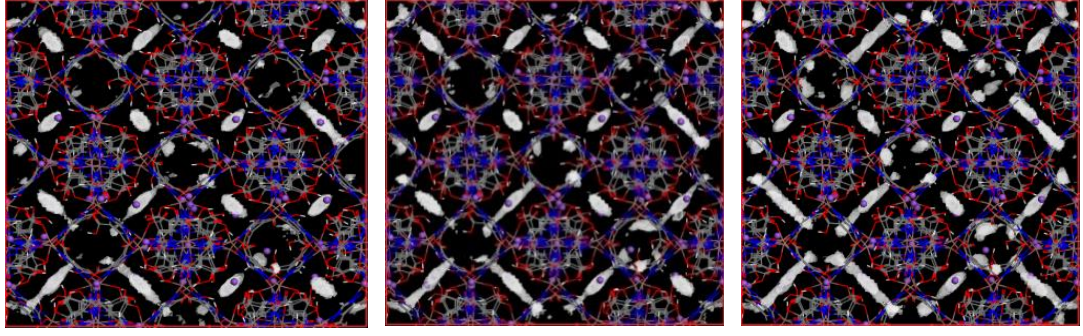
Şekil 5.44: 100Lisod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

100Lisod-ZMOF'a ait yoğunluk haritaları incelendiğinde, n-bütan ve i-bütan benzer davranış göstererek kafes yapısında aynı bölgelere adsorplanmıştır. Saf durum için basınç arttıkça yapıdaki tekrarlanan birimlerin oluşturduğu gözenek boşluklarında adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarı artış göstermiştir. İkili karışım durumunda ise merkezdeki gözenek boşluklarına daha çok n-bütanın adsorplandığı, oksijen atomlarının etrafına ise çoğunlukla i-bütanın adsorplandığı gözlenmektedir. 100Lisod-ZMOF RDF'leri n-bütan ve i-bütan moleküllerindeki merkez karbon atomları ile MOF yapısındaki azot atomları arasında çizilmiştir. Elde edilen RDF'ler incelendiğinde, i-bütanın azot atomlarını daha çok tercih ettiği fakat n-bütanın daha yakın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı sonuç ikili gaz karışımında da ortaya çıkmaktadır. Bu da diğer bir gazın varlığı hem n-bütanın hem de i-bütanın adsorpsiyon bölgelerini etkilemediğini göstermektedir. Ek olarak RDF'lerden çıkarılacak diğer bir sonuç ise yoğunluk haritalarında da gözlemlendiği gibi n-bütan ve i-bütanın MOF yapısında aynı bölgelere adsorplanmasıdır.

Farklı basınç değerlerinde, 100Nasod-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.45'te, saf i-bütan için Şekil 5.46'da, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.47'de verilmektedir.



Şekil 5.45: Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 3.24 bar (c) 3.83 bar.

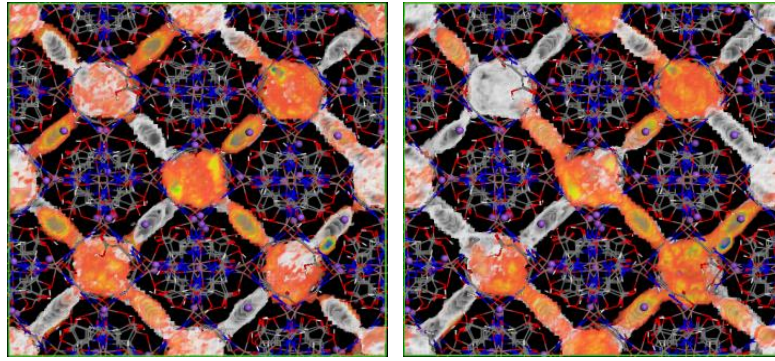


(a)

(b)

(c)

Şekil 5.46: Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 2.17 bar (c) 8.16 bar.

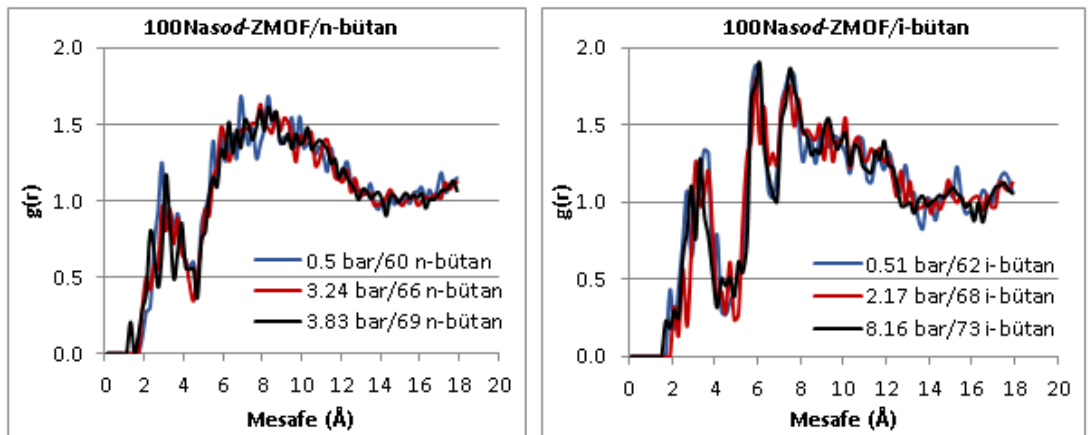


(a)

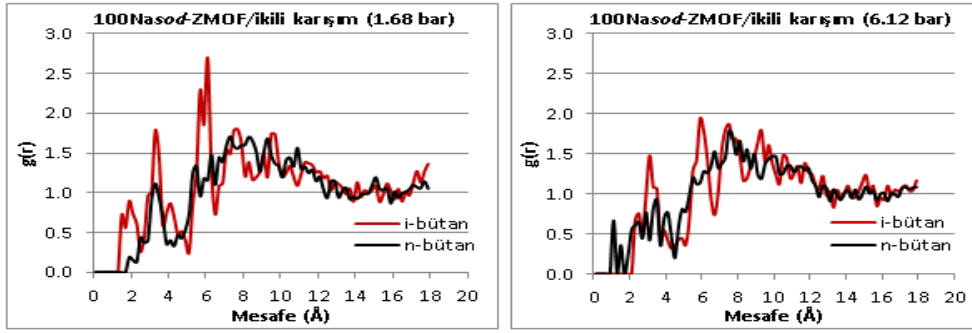
(b)

Şekil 5.47: Farklı basınç değerlerinde 100Nasod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 1.68 bar (b) 6.12 bar.

100Nasod-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.48 ve Şekil 5.49'da verilmektedir.



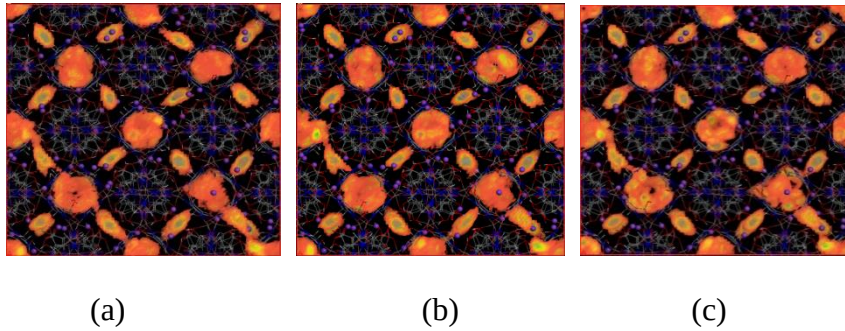
Şekil 5.48: 100Nasod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



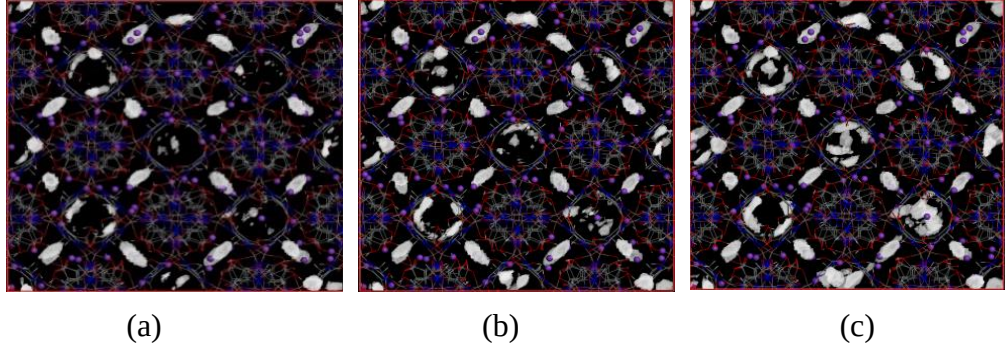
Şekil 5.49: 100Nasod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.

100Nasod-ZMOF'a ait yoğunluk haritaları incelendiğinde de aynı şekilde, n-bütan ve i-bütan benzer davranış göstererek kafes yapısında aynı bölgelere adsorplanmıştır. Saf durum için basınç arttıkça yapıdaki tekrarlanan birimlerin oluşturduğu gözenek boşluklarında adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarı artış göstermiştir. İkili karışım durumunda ise basınç arttıkça yapıda n-bütan ve i-bütanın adsorplandığı bölgeler değişiklik göstermektedir. 100Nasod-ZMOF RDF'leri n-bütan ve i-bütan moleküllerindeki merkez karbon atomları ile MOF yapısındaki azot atomları arasında çizilmiştir. Elde edilen RDF grafiklerinden de görüldüğü gibi iyon değişimi gaz moleküllerinin tercih ettiği bölgelerde değişiklik yaratmamıştır. Saf durum için RDF'ler incelendiğinde yoğunluk haritalarından da gözlemlendiği gibi n-bütan ve i-bütan MOF yapısında aynı bölgelere adsorplanmıştır. İkili karışım durumunda RDF'ler incelendiğinde ise n-bütan ve i-bütanın verilen yoğunluk haritalarının doğrular biçimde MOF yapısında farklı bölgelere adsorplandığı, i-bütanın n-bütana göre azot atomunu daha çok tercih ettiği gözlenmektedir.

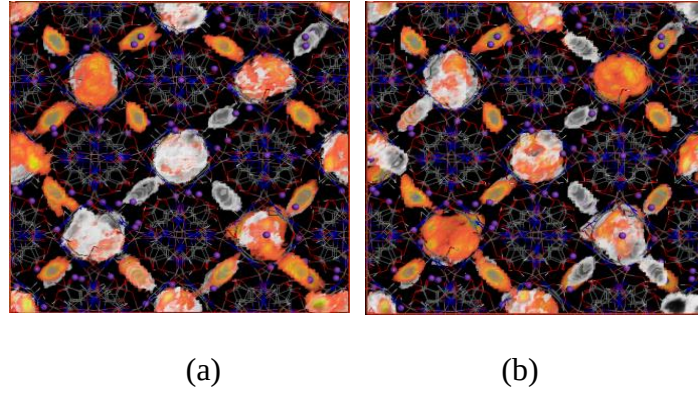
Farklı basınç değerlerinde, 100Ksod-ZMOF için elde edilen yoğunluk haritaları saf n-bütan için Şekil 5.50'de, saf i-bütan için Şekil 5.51'de, ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için ise Şekil 5.52'de verilmektedir.



Şekil 5.50: Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF saf n-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.5 bar (b) 6.46 bar (c) 8.93 bar.

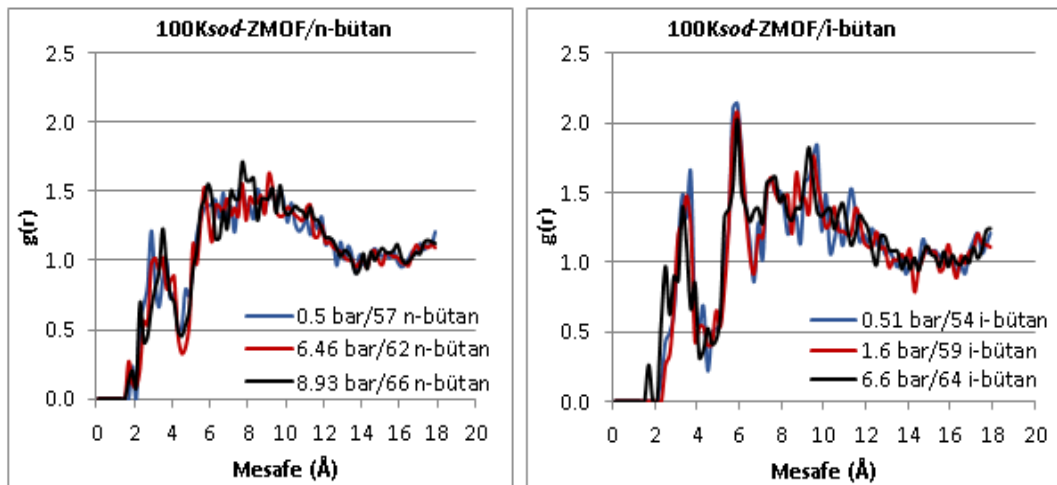


Şekil 5.51: Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF saf i-bütan yoğunluk haritaları (a) 0.51 bar (b) 1.6 bar (c) 6.6 bar.

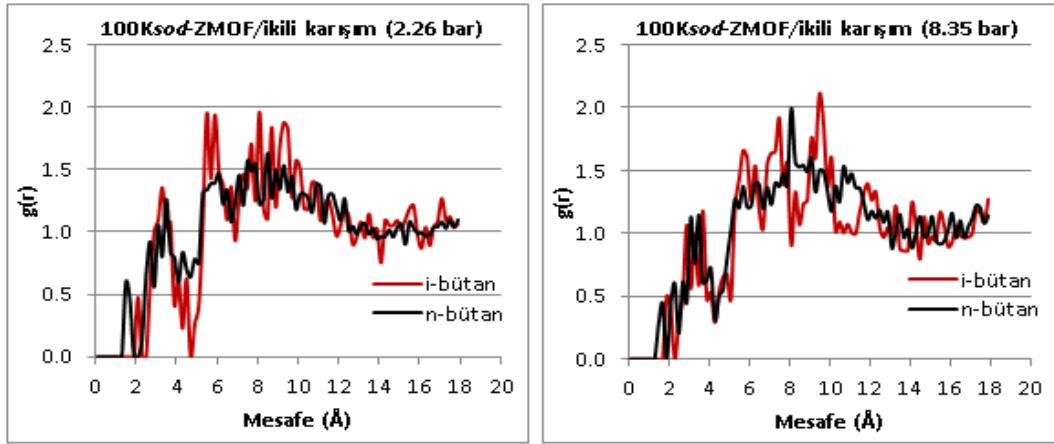


Şekil 5.52: Farklı basınç değerlerinde 100Ksod-ZMOF ikili karışım n-bütan/i-bütan yoğunluk haritaları (a) 2.26 bar (b) 8.35 bar.

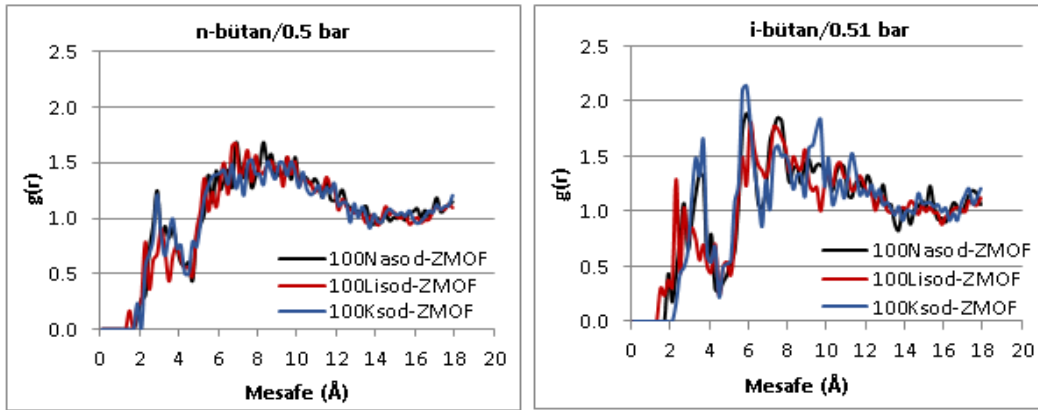
100Ksod-ZMOF için farklı durumlarda kıyaslanan RDF'ler ise saf n-bütan/i-bütan ve ikili n-bütan/i-bütan gaz karışımı için sırasıyla Şekil 5.53 ve Şekil 5.54'te verilmektedir. Sod-ZMOF'ların genel kıyaslaması ise Şekil 5.55'te gösterilmektedir.



Şekil 5.53: 100Ksod-ZMOF saf n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



Şekil 5.54: 100Ksod-ZMOF ikili karışım n-bütan ve i-bütan RDF'leri.



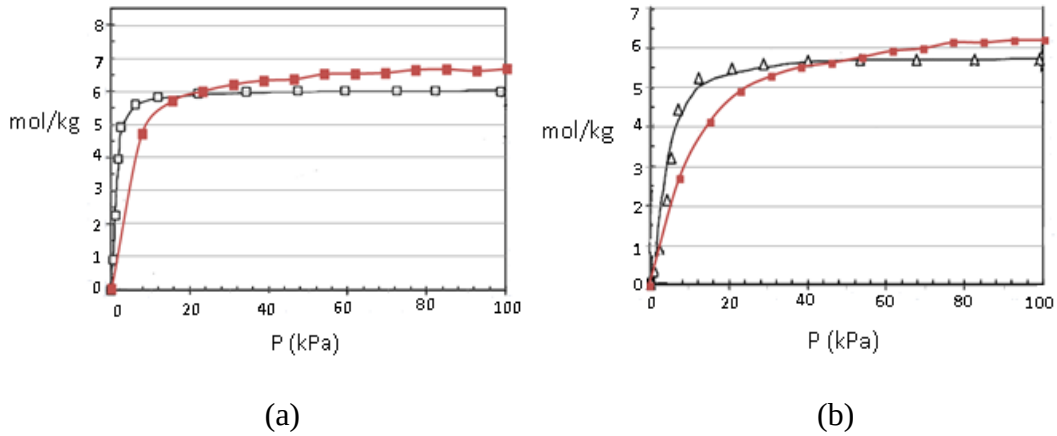
Şekil 5.55: Sod-ZMOF'lara ait saf n-bütan ve i-bütan RDF'lerinin kıyaslanması.

100Ksod-ZMOF'a ait yoğunluk haritaları incelendiğinde, n-bütan ve i-bütan benzer davranış göstererek kafes yapısında aynı bölgelere adsorplanmıştır. Saf durum için basınç arttıkça yapıdaki tekrarlanan birimlerin oluşturduğu gözenek boşluklarında adsorplanan n-bütan ve i-bütan miktarı artış göstermiştir. İkili karışım durumunda ise basınç arttıkça yapıda n-bütan ve i-bütanın adsorplandığı bölgeler değişkenlik göstermektedir. 100Ksod-ZMOF RDF'leri de n-bütan ve i-bütan moleküllerinin merkez karbon atomları ile MOF yapısındaki azot atomları arasında çizilmiştir. Saf durum için elde edilen RDF'ler incelendiğinde diğer sod-ZMOF'larda olduğu gibi n-bütan ve i-bütan yapıda aynı bölgelere adsorplanmış ve aynı derecede yapıdaki azot atomunu tercih etmiştir. İkili karışım durumunda ise elde edilen yoğunluk haritalarını destekler biçimde farklı bölgelere adsorpsiyon söz konusudur. Şekil 5.55 yardımıyla sod-ZMOF'lar kendi içerisinde kıyaslandığında benzer eğilim

gösterdikleri gözlenmiştir. Bu durumda azot atomu üzerinde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonunun iyon değişimi ile bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

5.4 Literatür Verileri ile Kıyaslama

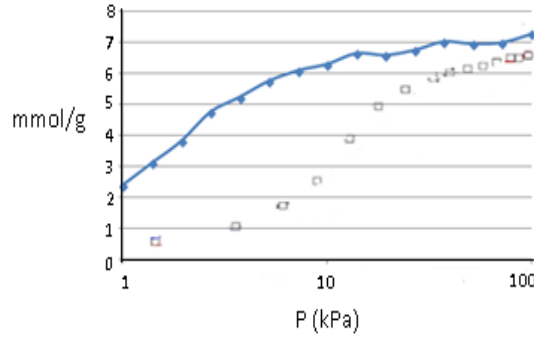
N-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için literatür verilerine bakıldığında bu konuda zeolit ve benzeri gözenekli malzemeler ile yapılan çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, metal organik kafeslerle yapılan çalışmalar ise oldukça azdır. Sınırlı sayıda yapılan bu çalışmalar da Cu-BTC üzerine yoğunlaşmıştır. Literatür verileri ile kıyaslama yapabilmek için literatürde belirtilen sıcaklık ve basınç değerleri ile aynı olacak şekilde simülasyonlar tekrarlanmıştır. İzobütan için, 323 K ve 348 K sıcaklığında ve 0-100 kPa basınç aralığında tekrarlanan simülasyonlardan elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin literatürden alınan bu koşullardaki izotermeler ile kıyaslanması Şekil 5.56'da verilmektedir.



Şekil 5.56: Literatür ile kıyaslanan i-bütan adsorpsiyon izotermeleri (a) 323 K (b) 348 K (kırmızı: simülasyon verileri, siyah: literatür verileri) (Lamia ve diğ, 2009).

N-bütan için 298 K sıcaklığında ve 1-100 kPa basınç aralığında tekrarlanan simülasyondan elde edilen adsorpsiyon izotermine literatürden alınan bu koşullardaki izoterm ile kıyaslanması Şekil 5.57'de gösterilmektedir.

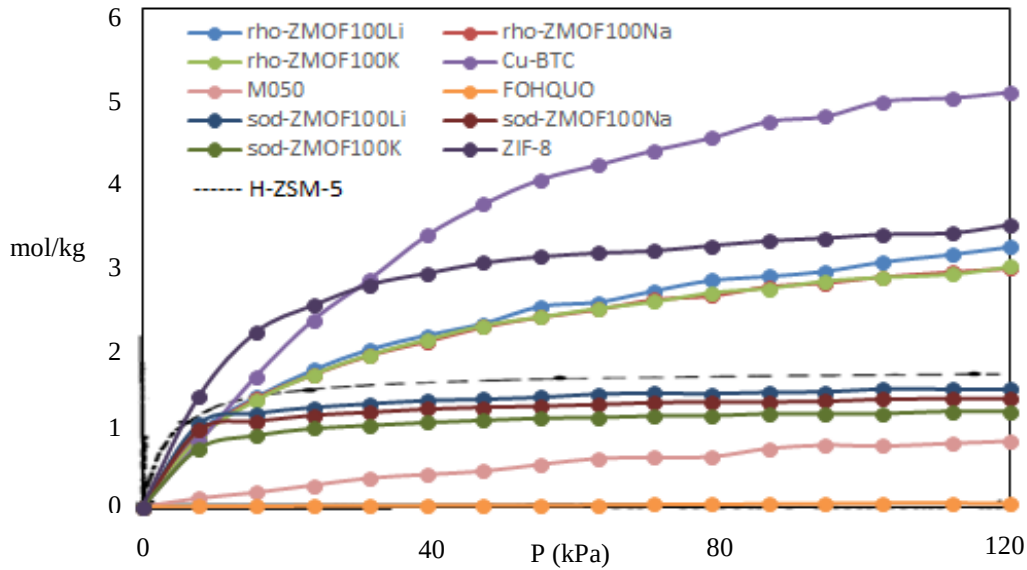
Literatürden alınan ve simülasyonlardan elde edilen adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde birbirlerine yakın olduğu, özellikle yüksek basınçlarda birbirlerine çok yakın oldukları ve benzer eğilim gösterdikleri gözlenmektedir.



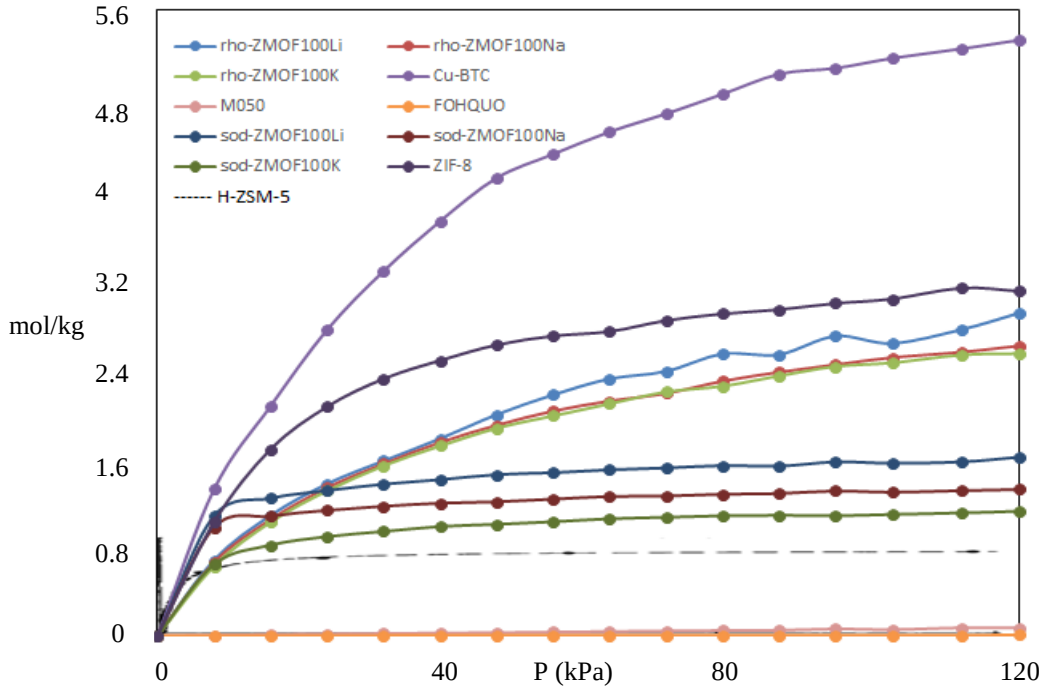
Şekil 5.57: Literatür ile kıyaslanan n-bütan adsorpsiyon izotermi (298 K) (mavi: simülasyon verileri, siyah: literatür verileri) (Mileo ve diğ, 2014).

1-10 kPa arasındaki düşük basınçlarda izotermeler arasında görülen farklılığın nedeni olarak simülasyon çalışmasında düşük basınçlarda sistemin dengeye ulaşamamış olması veya yapılan simülasyon çalışmasının birçok defa tekrar edillip elde edilen verilerin ortalamasının alınarak çizilmemiş olması gösterilebilir.

Literatür çalışmalarında n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu üzerine en sık incelenen malzemelerden biri olan ZSM-5 zeolit membranlar ile tez çalışmasında üzerinde çalışılan MOF'ların adsorpsiyon izotermelerinin kıyaslanması H-ZSM-5 zeolit membranı ile n-bütan ve i-bütan için sırasıyla Şekil 5.58 ve Şekil 5.59'da verilmektedir. Literatür ZSM-5 verileri ile kıyaslama yapabilmek adına simülasyon çalışmaları her bir MOF için 383 K sıcaklığında ve 0-120 kPa basınç aralığında tekrarlanmıştır.



Şekil 5.58 : Literatürden alınan H-ZSM-5 verileri ile kıyaslanan n-bütan'a ait adsorpsiyon izotermeleri (Gardner ve diğ, 2002).

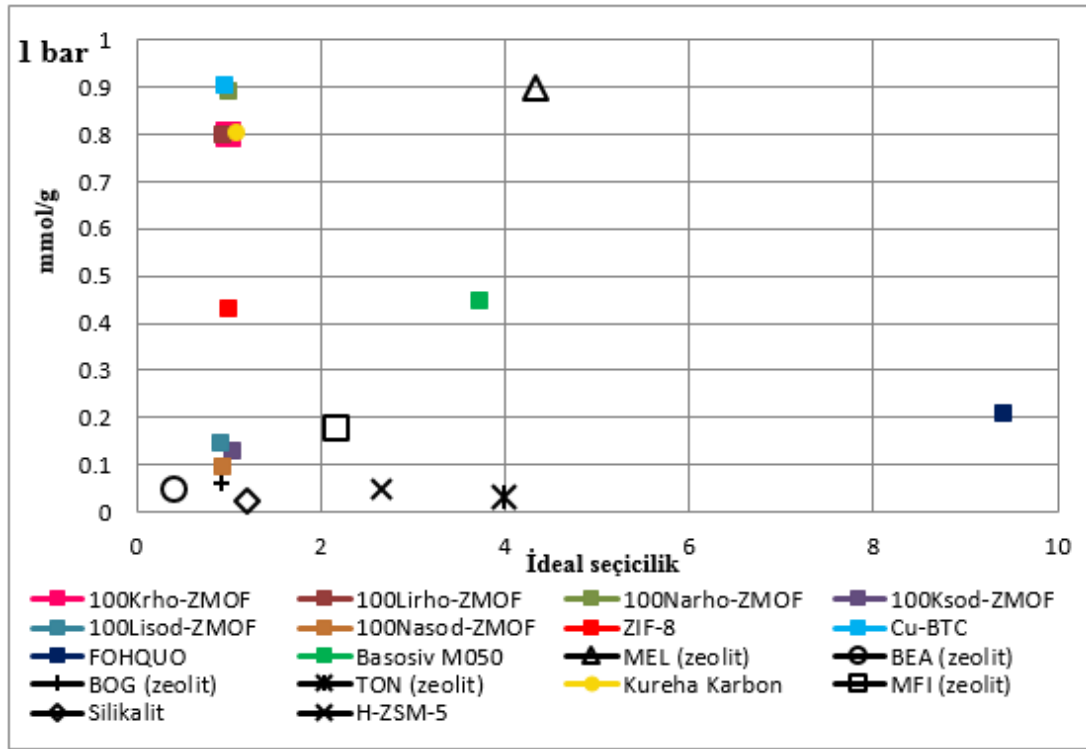


Şekil 5.59: Literatürden alınan H-ZSM-5 verileri ile kıyaslanan i-bütan'a ait adsorpsiyon izotermi (Gardner ve diğ, 2002).

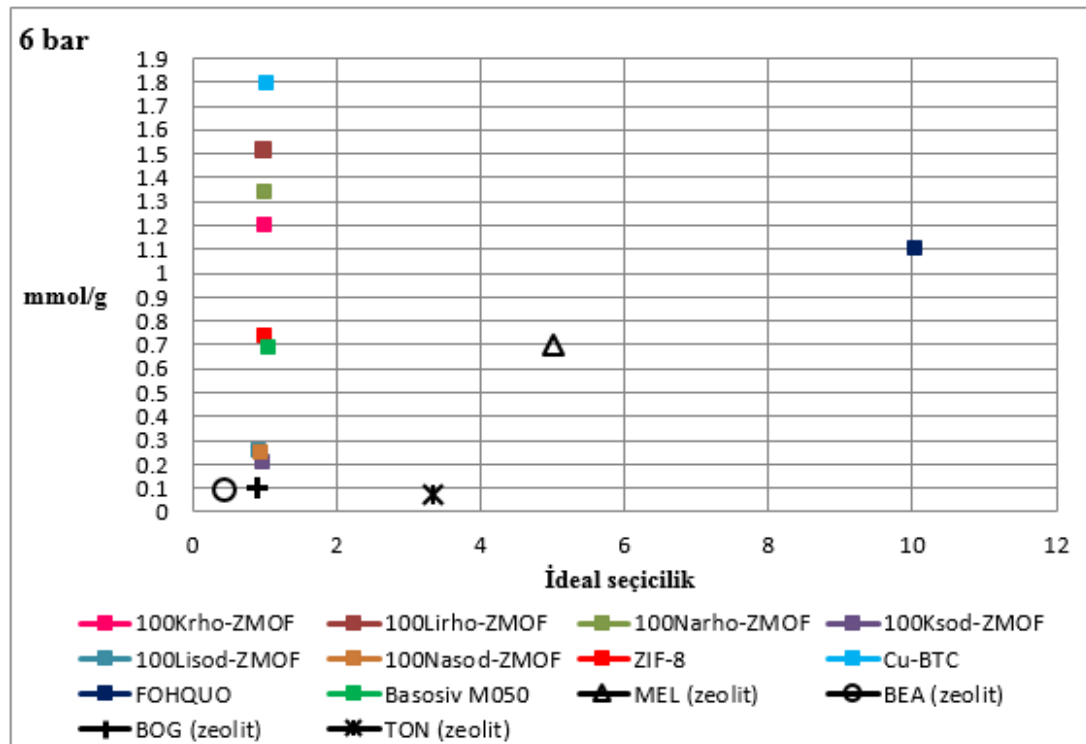
Şekil 5.58, Şekil 5.59'dan görüldüğü gibi literatür ZSM-5 verileri ile simülasyon verileri kıyaslandığında, n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için genel olarak MOF'ların ZSM-5 zeolit membranlara göre daha üstün özellik gösterdikleri gözlenmektedir.

5.5 Çalışma Kapasiteleri

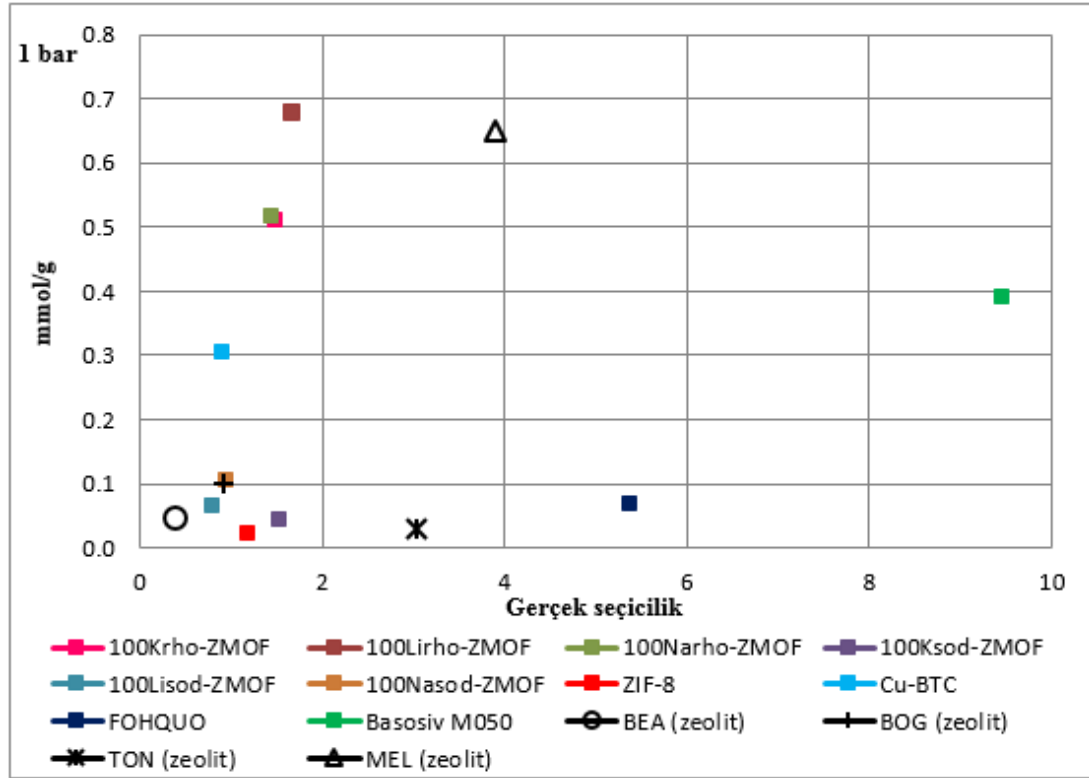
Son olarak, saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon izotermi yardımı ile hesaplanan ideal seçicilik ve ikili gaz karışımı adsorpsiyon izotermi yardımı ile hesaplanan gerçek seçicilik değerleri ve 1 bar ile 6 bar için hesaplanan MOF'ların çalışma kapasiteleri kullanılarak seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi grafikleri çizilerek MOF'ların performansları değerlendirilmiştir. Desorpsiyon basıncı olarak 0.25 bar basınç değeri alınmıştır. Bu değerlendirme kapsamında diğer gözenekli malzemeler için literatürden alınan n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon verileri kullanılarak kıyaslama yapılmıştır. İdeal seçiciliğe karşı çalışma kapasitelerinin çizildiği grafik 1 bar için Şekil 5.60'da, 6 bar için Şekil 5.61'de verilmektedir. Gerçek seçiciliğe karşı çalışma kapasitelerinin çizildiği grafikler ise 1 bar ve 6 bar için sırasıyla Şekil 5.62 ve Şekil 5.63'te verilmektedir.



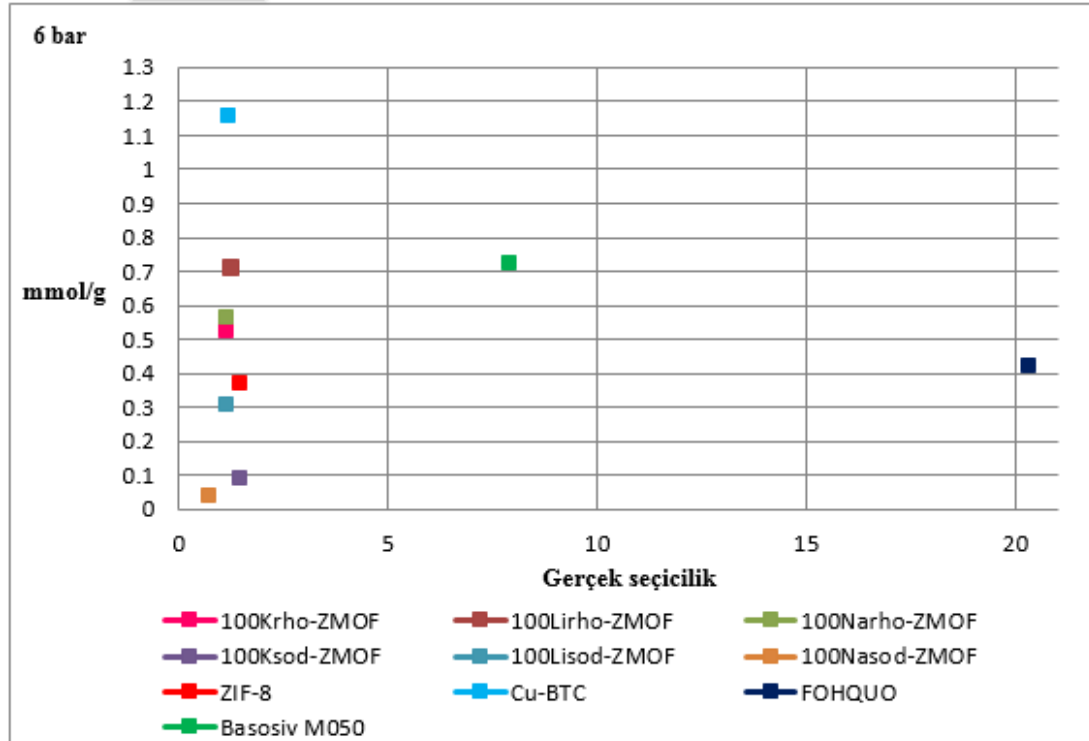
Şekil 5.60 : Metal organik kafeslerde ideal seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (1 bar).



Şekil 5.61 : Metal organik kafeslerde ideal seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (6 bar).



Şekil 5.62: Metal organik kafeslerde gerçek seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (1 bar).



Şekil 5.63: Metal organik kafeslerde gerçek seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi (6 bar).

Metal organik kafeslerde 1 bar'da Şekil 5.60'taki ideal seçiciliğe karşı çalışma kapasitesi grafiği incelendiğinde; en yüksek n-bütan seçiciliğini sırasıyla FOHQUO, MEL, TON ve Basosiv M050'nin gösterdiği gözlenmektedir. Çalışma kapasitesi açısından kıyaslama yapıldığında ise Cu-BTC, MEL ve ZMOF'ların çalışma kapasitelerinin diğer yapılara oranla daha yüksek olduğu gözlenmektedir. ZMOF'ları kendi içerisinde kıyaslarsak, *rho*-ZMOF'ların çalışma kapasitelerinin *sod*-ZMOF'lara oranlara oldukça üstün oldukları görülmektedir. TON, BOG, BEA, MFI zeolitlerinin, H-ZSM-5 zeolit membranların, Kureha karbonun ve silikalitin çalışma kapasitelerinin MOF'lara oranla daha düşük olduğu gözlenmektedir. FOHQUO oldukça yüksek n-bütan seçiciliği gösterirken, çalışma kapasitesi düşüktür. Zeolit MEL'in ise hem seçicilik açısından hem de çalışma kapasitesi açısından daha uygun bir adsorban olduğu gözlenmektedir. Simülasyon çalışmasında kullanılan MOF'lar arasında diğerlerine oranla gösterdiği yüksek n-bütan seçiciliği ve çalışma kapasitesi sayesinde Basosiv M050 en uygun MOF olarak gösterilebilir.

Metal organik kafeslerde 6 bar'da ideal seçiciliğe karşı çizilen Şekil 5.61'deki çalışma kapasitesi grafiği incelendiğinde ise 1 bar'da olduğu gibi en yüksek n-bütan seçiciliğini sırasıyla FOHQUO, MEL, TON ve Basosiv M050'nin gösterdiği gözlenmektedir. Simulasyonda kullanılan MOF'ların genel olarak seçicilik açısından birbirine yakın değerlere sahip oldukları fakat kapasite açısından oldukça farklılık gösterdikleri görülmektedir. Çalışma kapasiteleri açısından kıyaslandığında sırasıyla Cu-BTC ve *rho*-ZMOF'ların en yüksek çalışma kapasitesine sahip oldukları görülmektedir. ZMOF'lar çalışma kapasitesi açısından kıyaslandığında kapasite açısından *rho*-ZMOF'ların *sod*-ZMOF'lardan oldukça üstün oldukları gözlenmektedir. BEA, TON ve BOG zeolitlerinin kapasite açısından MOF'ların gerisinde kaldıkları görülmektedir. Simulasyon çalışmasında kullanılan MOF'lar MEL hariç zeolitlere oranla daha üstün kapasite göstermiştir. FOHQUO ve MEL yüksek seçicilikleri ve çalışma kapasiteleri sayesinde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için uygun bir adsorban davranışı göstermektedir.

Metal organik kafeslerde 1 bar'da gerçek seçiciliğe karşı çizilen Şekil 5.62'deki çalışma kapasitesi grafiği incelendiğinde; Basosiv M050 ve *rho*-ZMOF'ların yüksek seçiciliği ve çalışma kapasiteleri sayesinde n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için uygun bir adsorban oldukları gözlenmektedir. FOHQUO en yüksek seçiciliğe sahip olmasına rağmen çalışma kapasitesi açısından *rho*-ZMOF'ların ve Cu-BTC'nin

gerisinde kalmıştır. ZMOF'lar kendi arasında kıyaslandığında *rho*-ZMOF'lar *sod*-ZMOF'lara çalışma kapasitesi açısından üstünlük göstermiştir. *Rho*-ZMOF'lar kendi içinde kıyaslandığında ise 100Lirho-ZMOF'un kapasite ve seçicilik açısından 100Krho-ZMOF ve 100Narho-ZMOF'a kıyasla daha iyi adsorban özelliği gösterdiği gözlenmektedir. Çalışma kapasitesi açısından kıyaslandığında en düşük kapasiteye ZIF-8'in, en yüksek kapasiteye ise 100Lirho-ZMOF'un sahip olduğu görülmektedir. *Sod*-ZMOF'lar kendi içinde kıyaslandığında ise 100Ksod-ZMOF'un içlerinde en yüksek seçiciliğe sahip olduğu, 100Nasod-ZMOF'un ise en yüksek çalışma kapasitesine sahip olduğu gözlenmektedir.

Metal organik kafeslerde 6 bar'da ideal seçiciliğe karşı çizilen Şekil 5.63'teki çalışma kapasitesi grafiği incelendiğinde ise FOHQUO'nun çok yüksek n-bütan seçiciliğine ve bazı MOF'lara oranla üstün çalışma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. FOHQUO'yu takiben, Basosiv M050'de kayda değer seçiciliğe ve çalışma kapasitesine sahiptir. Bu nedenlerden dolayı n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için FOHQUO ve Basosiv M050'nin uygun bir adsorban davranışı gösterdikleri sonucuna varılabilir. ZMOF yapıları kıyaslandığında ise yine aynı şekilde *rho*-ZMOF'ların *sod*-ZMOF'lara çalışma kapasitesi açısından büyük üstünlük sağladıkları gözlenmektedir. *Rho*-ZMOF'lar kendi içerisinde kıyaslandığında ise 100Lirho-ZMOF'un çalışma kapasitesi ve seçiciliği en yüksektir, sıralama 100Narho-ZMOF ve 100Krho-ZMOF olarak ilerlemektedir. ZMOF yapıları seçicilik açısından FOHQUO ve Basosiv M050'nin gerisinde kalmalarına rağmen, çalışma kapasitesi açısından FOHQUO'ya üstünlük sağlamaktadır. *Sod*-ZMOF'lar kendi içinde kıyaslandığında ise 100Ksod-ZMOF'un içlerinde en yüksek seçiciliğe sahip olduğu, 100Lisod-ZMOF'un ise en yüksek çalışma kapasitesine sahip olduğu gözlenmektedir.

6. VARGILAR VE ÖNERİLER

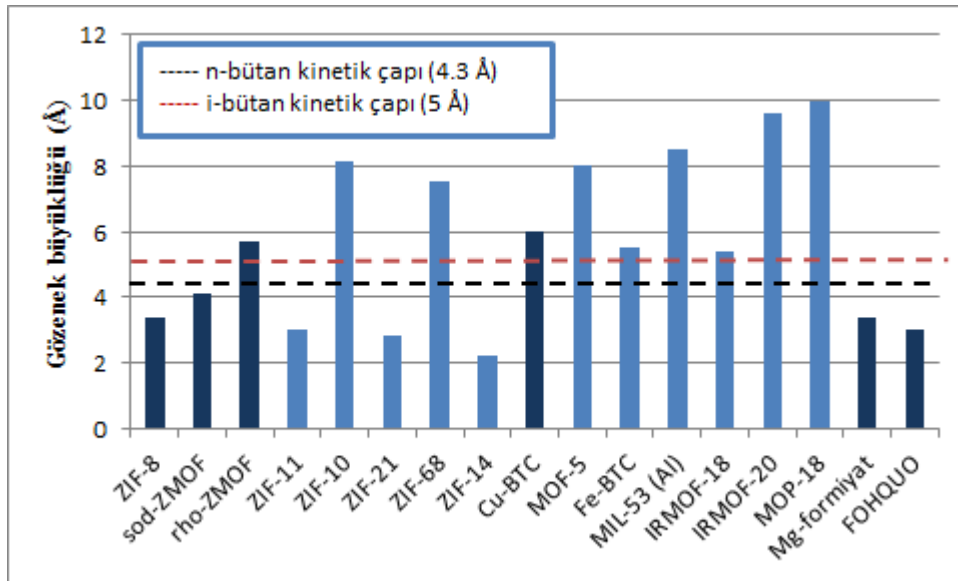
Bu çalışmada, moleküler simulasyon yöntemlerinden biri olan Monte Carlo yöntemini kullanarak çeşitli metal organik kafeslerde bütan ve izobütan adsorpsiyonun incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında, Material Studio 5.5[®] programının “Sorption” modülü yardımıyla çalışmada kullanılan her bir MOF için saf ve karışım halinde n-bütan/i-bütan adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermi yardımıyla kullanılan MOF’ların performansları birbiri ile kıyaslanmıştır.

Saf n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için elde edilen izotermi incelendiğinde, FOHQUO ve Basosive M050 hariç izotermi arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. ZMOF’lar kendi içinde kıyaslandığında, *rho*-ZMOF’ların n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon kapasiteleri açısından *sod*-ZMOF’lara oldukça üstünlük sağladıkları görülmüştür. Farklı alkali metal katyonları ile iyon değişimi yapılmış ZMOF’lar seçicilik ve adsorpsiyon kapasiteleri açısından birbirlerinden farklılık göstermiştir. Böylece gözenek hacminin, katyon tipinin ve katyon dağılımının adsorpsiyona etkisi gözlenmiştir. Cu-BTC için elde edilen adsorpsiyon izotermi incelendiğinde Cu-BTC’nin oldukça yüksek çalışma kapasitesine fakat düşük seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür. Simulasyon çalışmasında kullanılan MOF’lar çalışma kapasitesi açısından incelendiğinde *rho*-MOF’ların ve Cu-BTC’nin diğerlerine üstün olduğu, seçicilik açısından kıyaslandığında ise FOHQUO ve Basosiv M050’nin oldukça üstünlük sağladığı gözlenmiştir. Ek olarak yoğunluk haritaları incelendiğinden n-bütan ve i-bütanın FOHQUO hariç diğer MOF’larda aynı bölgelere adsorplandığı gözlenmiştir. Saf durumda belirgin bir gözlenmezken, ikili karışım durumunda adsorpsiyon seçiciliğinin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Çalışmada kullanılan MOF’lar, literatürden alınan n-bütan ve i-bütan adsorpsiyon çalışmaları için kullanılmış zeolitlerden elde edilen veriler ile kıyaslandığında ise MOF’ların çalışma kapasitelerinin zeolitlere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

İkili karışım n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için elde edilen izotermi incelendiğinde ise n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için en dikkat çeken MOF’ların

yine rho-ZMOF'lar, FOHQQUO ve Basosive M050 olduğu görülmektedir. Bu grup içindeki MOF'lar çalışma kapasitesi açısından kıyaslandığında rho-ZMOF'ların çalışma kapasitesinin FOHQQUO ve Basosiv M050'ye kıyasla yüksek olduğu fakat seçicilik açısından Basosiv M050'nin ve FOHQQUO'nun oldukça gerisinde kaldığı gözlenmiştir. ZIF-8 ise seçicilik ve çalışma kapasitesi açısından orta halde bir davranış göstermiştir. ZMOF'lar kendi içerisinde kıyaslandığında, n-bütan ve i-bütan adsorpsiyonu için rho-ZMOF'ların sod-ZMOF'lara üstünlük sağladıkları gözlenmiştir.

Bu çalışmanın devamında moleküler simulasyon yöntemlerinden Moleküler Dinamik yöntemini kullanarak çalışılan metal organik kafeslerde n-bütan ve i-bütan difüzyonu da incelenmelidir. Difüzyon simulasyonlarına ön çalışma olması amacıyla çeşitli MOF'lara ait gözenek büyüklükleri Şekil 6.1'de verilmektedir. Değerlendirme yapabilmek amacıyla 5 Å olan i-bütan gözenek büyüklüğü ve 4.3 Å olan n-bütan gözenek büyüklüğü de Şekil 6.1'de ayrıca gösterilmektedir.



Şekil 6.1: Çeşitli MOF'lara ait gözenek büyüklükleri.

Buna göre n-bütan/i-bütan difüzyon çalışmaları n-bütan ve i-bütana göre daha büyük gözeneklere sahip olan rho-ZMOF, ZIF-10, ZIF-68, Cu-BTC, MOF-5, Fe-BTC, MIL-53 (Al), IRMOF-18, IRMOF-20 ve MOP-18 metal organik kafesleri ile yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Alkordi, M. H., Liu, Y., Larsen, R. W., Eubank, J. F. ve Eddaoudi, M.** (2008). Zeolite-Like Metal Organic Frameworks as Platforms for Applications: On Metalloporphyrin-Based Catalysts, *Journal of American Chemical Society*, **130**, 12639-12641.
- Barnwell, J. ve Morris, C. P.** (1990). *Efficient Energy Usage in Butane Splitters*, Bechtel Great Britain Limited London, England.
- Bungartz, H., Zimmer, S., Buchholz, M. ve Pflüger, D.** (2014). *Modeling and Simulation An Application-Oriented Introduction*, Springer, USA.
- Caro, J.** (2011). Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?, *Elsevier*, **1**, 77-83.
- Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y. ve Xia, Y.** (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *Journal of Materials Chemistry*, **2**, 16811-16831.
- Chen, C., Kim, J., Yang, D. ve Ahn, W. S.** (2011). Carbon dioxide adsorption over zeolite like metal organic frameworks (ZMOFs) having a *sod* topology: Structure and ion exchange effect, *Chemical Engineering Journal*, **168**, 1134–1139.
- Cheon, Y. E., Park, J. ve Suh, M. P.** (2009). Selective gas adsorption in a magnesium-based metal-organic framework, *Chemical Communications*, 5436-5438.
- Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H. ve diğ.** (1999). A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃], *Science*, **283**, 1148-1150.
- Clerici, M. G. ve Kholdeeva, O. A.** (2013). *Liquid Phase Oxidation of Organic Compounds by Metal Organic Frameworks*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Coker, A. K.** (2010). *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, Elsevier Inc., USA.
- Delley, B.** (2000). Fast Calculation of Electrostatics in Crystals and Large Molecules. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 6107–6110.
- Demir, B. ve Ahunbay, M. G.** (2013). CO₂/CH₄ Separation in Ion Exchanged Zeolite-Like Metal Organic Frameworks with Sodalite Topology (*sod*-ZMOFs), *Journal of Physical Chemistry*, **117**, 15647-15658.
- Demir, B. ve Ahunbay, M. G.** (2014). Propane/propylene separation in ion-exchanged zeolite-like metal organic frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials*, **198**, 185-193.

- Eddaoudi, M., Eubank, J. F., Liu, Y.** ve diğ. (2007). Zeolites embrace metal-organic frameworks: building block approach to the design and synthesis of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs), *From Zeolites to Porous MOF Materials*, **170**, 2021-2029.
- Erucar, I. ve Keskin, S.** (2011). Screening Metal-Organic Framework-Based Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 12606-12616.
- Erucar, I. ve Keskin, S.** (2012). Computational screening of metal organic frameworks for mixed matrix membrane applications, *Journal of Membrane Science*, **407-408**, 221-230.
- Fang, Q., Makal, T. A., Young, M. D. ve Zhou, H.** (2010). Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks, *Comments on Inorganic Chemistry*, **31**, 165-195.
- Fang, Q., Sculley, J. ve Zhou, H.** (2011). *Porous Metal-Organic Frameworks*, Elsevier B.V., USA.
- Field, M. J.** (2007). *A practical introduction to the Simulation of Molecular Systems*, Cambridge University Press, New York.
- Fischer, M., Hoffmann, F. ve Fröba, M.** (2012). Metal-organic frameworks and related materials for hydrogen purification: Interplay of pore size and pore wall polarity, *RSC Advances*, **2**, 4382-4396.
- Frenkel, D. ve Smit, B.** (2002). *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, Academic Press, USA.
- Garcia, E., Gascon, J., Morales, V., Castillo, J. M.** ve diğ. (2008). Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation, *Langmuir*, **25**, 1725-1731.
- Gardner, T. Q., Lee, J. B., Noble, R. D. ve Falconer, J. L.** (2002). Adsorption and Diffusion Properties of Butanes in ZSM-5 Zeolite Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4094-4105.
- Graham, A. J., Tan, J., Allan, D. ve Moggach, S. A.** (2012). The effect of pressure on Cu-btc: framework compression vs. guest inclusion, *Chemical Communication*, **48**, 1535.
- Gutierrez, J. J., Vicent, J. M., Dubbeldam, D. ve Calero, S.** (2013). Molecular Mechanisms for Adsorption in Cu-BTC Metal Organic Framework, *Journal of Physical Chemistry*, **117**, 11357-11366.
- Hertag, L., Bux, H., Caro, J., Chmelik, C., Remsungnen, T.** ve diğ. (2011). Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8, *Journal of Membrane Science*, **377**, 36-41.
- Hirst, L. S.** (2013). *Fundamentals of Soft Matter Science*, Taylor & Francis, New York
- Hu, Z., Chen, Y. ve Jiang, J.** (2011). Zeolitic imidazolate framework-8 as a reverse osmosis membrane for water desalination: Insight from molecular simulation, *Journal of Chemical Physics*, **134**, 134705.
- Jiang, J.** (2014). Molecular simulations in metal organic frameworks for diverse potential applications, *Taylor & Francis*, **40**, 516-536.

- Jorge, M., Lamia, N. ve Rodrigues, A. E.** (2009). Molecular simulation of propane/propylene separation on the metal-organic framework Cu-BTC, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **357**, 27-34.
- Keskin, S.** (2010). Atomistic Simulations for Adsorption, Diffusion, and Separation of Gas Mixtures in Zeolite Imidazolate Frameworks, *Journal of Physical Chemistry*, **115**, 800-807.
- Kim, H., Samsonenko, D. G., Yoon, M., Ji, W. ve diğ.** (2008). Temperature-triggered gate opening for gas adsorption in microporous manganese formate, *Chemical communications*, **39**, 4697-4699.
- Kim, K., Kim, H., Park, K. M. ve diğ.** (2010). Methods of storing and separating gases using microporous metal formates, *Postech Academy-Industry Foundation*, US 7771513 B2.
- Khan, N. A., Hasan, Z. ve Jhung, S. H.** (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal organic frameworks (MOFs): a review, *J. Hazard. Mater.*, 244-245; 444-456.
- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q., Li, J., Makal, T. A., Young, M. D. ve diğ.** (2009). Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 3042-3066.
- Lamia, N., Jorge, M., Granato, M. A., Paz, F. A., Chevreau, H. ve diğ.** (2009). Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: Molecular simulation and experiment, *Chemical Engineering Science*, **64**, 3246-3259.
- Lange, N. A. ve Dean, J. A.** (1979). *Lange's Handbook of chemistry*, McGraw-Hill, New York.
- Li, J., Kuppler, R. J. ve Zhou, H.** (2009). Selective gas adsorption and separation in metal organic frameworks, *The Royal Society of Chemistry*, **38**, 1477-1504.
- Li, J., Sculley, J. ve Zhou, H.** (2011). Metal-Organic Frameworks for Separations, *Chemical Reviews*, **112**, 869-932.
- Liu, Y., Kravtsov, V. C., Larsen, R. ve Eddaoudi, M.** (2006). Molecular building approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities, *Chemical Communications*, 1488-1490.
- Lu, L., Zhu, Y., Wu, X., Wang, S. ve diğ.** (2014). Adsorption of N-butane/I-butane in Zeolites: Simulation and Theory Study, *Separation Science and Technology*, **49**, 1215-1226.
- Mackay, D., Shu, W. Y., Ma, K. ve Lee, S. C.** (2006). *Physical-Chemical properties and Enviromental Fate for Organic Chemicals*, Taylor & Francis, New York.
- Mallick, A., Saha, S., Pachfule, P., Roy, S. ve Banerjee, R.** (2011). Structure and Gas Sorption Behaviour of a New Three Dimensional Porous Magnesium Formate, *Inorganic Chemistry*, **50**, 1392-1401.

- Martin, M. G. ve Siepmann, J. I.** (1998). Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes, *Journal of Physical Chemistry*, **102**, 2569-2577.
- Martin, M. G. ve Siepmann, J. I.** (1999). Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2. United-atom description of branched alkanes, *Journal of Physical Chemistry*, **103**, 4508-4517.
- Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B. D. ve Pinnau, I.** (2006). *Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, USA.
- Mileo, P. G. M., Möllmer, J., Lucena, S. M. P. ve diğ.** (2014). Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal-organic framework, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **462**, 194-201.
- Muro, I. G., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L. ve diğ.** (1999). Structural, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Properties in the $[\text{SrM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn, Fe, Co, Ni) System: Precursors of SrMO_{3-x} Mixed Oxides, *Journal of Inorganic Chemistry*, 935-943.
- Myers, R. L.** (2007). *The 100 Most Important Chemical Compounds: A Reference Guide*, Greenwood Publishing Group, Alaska.
- Ortiz, O. L. ve Ramirez, L. D.** (2012). *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks Properties, Types and Applications*, Nova Science Pub Inc, USA.
- Park, K.S., Cote, A. P., Choi, J. Y., Yaghi, O. M., Chae, H. K. ve diğ.** (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 10186-10191.
- Peng, M. M., Kim, D. K., Aziz, A. ve diğ.** (2012). CO_2 Adsorption of Metal Organic Framework Material Cu-BTC via Different Preparation Routes, *Communications in Computer and Information Science*, **341**, 244-251.
- Peralta, D., Chaplais, G., Simon-Masseron, A. ve diğ.** (2012). Comparison of the Behavior of Metal-Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 8115-8126.
- Praustnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. ve Azevedo, E. G.** (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, New Jersey.
- Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A. ve diğ.** (1992). UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations, *Journal of American Chemical Society*, **114**, 10024.
- Rood, J. A., Noll, B. C. ve Henderson, K. W.** (2006). Synthesis, Structural Characterization, Gas Sorption and Guest-Exchange Studies of the Lightweight, Porous Metal-Organic Framework α – $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]$, *Inorganic Chemistry*, **45**, 5521-5528.

- Sadus, R. J.** (2002). *Molecular Simulation of Fluids, Theory, Algorithms and Object-Oriented*, Elsevier Science B.V., Netherlands.
- Sato, A.** (2011). *Introduction to Practice of Molecular Simulation*, Elsevier, USA.
- Seader, J. D., Henley, E. J. ve Roper D. K.** (2013). *Separation Process Principles, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Tripathi, A.K., Sahasrabudhe, A., Mitra, S. ve diğ.** (2001). QENS and FTIR studies on binding states of benzene molecules adsorbed in zeolite HZSM-5 at room temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4449-4455.
- Tuckerman, M. E.** (2010). *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford University Press, New York.
- Ungerer, P., Nieto-Draghi, C., Rousseau, B., Ahunbay, G. ve Lachet, V.** (2007). Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions, *Journal of Molecular Liquids*, **134**, 71-89.
- Ungerer, P., Tavittian, B. ve Boutin, A.** (2005). *Applications of Molecular Simulation in Oil and Gas Industry: Monte Carlo Methods*, IFP Publications, Paris.
- Yilmaz, G. ve Keskin, S.** (2014). Molecular modeling of MOF and ZIF-filled MMMs for CO₂/N₂ separations, *Journal of Membrane Science*, **454**, 407-417.
- Yusuf, K., Aqel, A. ve AlOthman, Z. ve diğ.** (2014). Metal-organic frameworks in Chromatography, *Journal of Chromatography*, **1348**, 1-16.
- Zhang, K., Lively, R. P., Zhang, C., Koros, W. J. ve Chance, R. R.** (2013a). Investigating the Intrinsic Ethanol/Water Separation Capability of ZIF-8: An Adsorption and Diffusion Study, *Journal of Physical Chemistry*, **117**, 7214-7225.
- Zhang, K., Nalaparaju, A., Chen, Y. ve Jiang, J.** (2014). Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: the significant role of functional groups, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 9643-9655.
- Zhang, K., Zhang, L. ve Jiang, J.** (2013b). Adsorption of C₁-C₄ Alcohols in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of Force Fields, Atomic Charges and Framework Flexibility, *Journal of Physical Chemistry*, **117**, 25628-25635.
- Zhang, L., Wu, G. ve Jiang, J.** (2014). Adsorption and Diffusion of CO₂ and CH₄ in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effect of Structural Flexibility, *Journal of Physical Chemistry*, **118**, 8788-8794.
- Url-1** <<http://encyclopedia.airliquide.com>>, alındığı tarih: 22.08.2015
- Url-2** <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>, alındığı tarih: 17.10.2015

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Pelin GÖYMEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.01.1989 / İSTANBUL
E-posta : pelingoymen@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2012, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü