

**ZSM-5 ZEOLİTİNDE HELYUM VE ARGONUN
ADSORPSİYONUNUN GCMC SİMÜLASYONU
İLE İNCELENMESİ**

Murat TEKECİ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos - 2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Murat TEKECİ 'nin “ZSM-5 Zeolitinde Helyum Ve Argonun Adsorpsiyonunun GCMC Simülasyonu İle İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 18.07.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr.Önder ORHUN	
Üye	: Prof.Dr.Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	
Üye	: Yard.Doç.Dr.Tevfik ÜNALDI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZSM-5 ZEOLİTİNDE HELYUM VE ARGONUN ADSORPSİYONUNUN GCMC SİMÜLASYONU İLE İNCELENMESİ

Murat TEKECİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Önder ORHUN

2005, 73 Sayfa

Bu tez çalışmasında, genel olarak adsorpsiyon olayının incelenmesinde bilgisayar simülasyonlarının kullanımı ele alınmıştır. Bu kapsamda başlangıç olarak sentetik bir zeolit olan ZSM-5 de helyum ve argonun adsorpsiyonuna ilişkin Grand Canonic Monte Carlo (GCMC) simülasyon çalışmaları incelenmiştir. ZSM-5 zeolitinin tercih edilmesinde, yapı hakkında çok fazla deneysel verinin mevcut olması ve yapısında değiştirilebilir katyonların bulunmaması sebebiyle kuvvetli elektrik alanlar tarafından ortaya çıkartılan zorlukların ortadan kalkması etkili olmuştur. Çalışmada, helyumun ZSM-5 de simülasyonu gerçekleştirilerek, ZSM-5 in özgül helyum gözenek hacmi $0.166 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca argonun ZSM-5 de adsorpsiyonunun simülasyonuna ilişkin yapılmış bazı çalışmalar incelenmiş ve sonuçların, deney sonuçlarıyla karşılaştırılması ele alınmıştır. Bu karşılaştırmada, Gibbs ara yüzeyinden yola çıkılarak, yüzey aşırı değişkenlerinin, simülasyon sonuçlarının literatür ile uyuşmasında etkisi ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ZSM-5, Simülasyon, Monte Carlo Yöntemi, Gibbs Yüzey Aşırı Değişkenleri

ABSTRACT

Master of Science Thesis

STUDY OF ADSORPTION OF HELIUM AND ARGON IN ZSM-5 WITH GCMC SIMULATION

Murat TEKECİ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program**

Supervisor: Prof.Dr.Önder ORHUN

2005, 73 pages

In this thesis, in general, the usage of computer simulations was concerned with investigating the adsorption process. By this extension as a preface, in ZSM-5, which is a synthetic zeolite, regarding to adsorption of helium and argon, Grand Canonic Monte Carlo (GCMC) simulation studies was investigated. In the preference of ZSM-5 zeolite, the existence of too many experimental data about its structure and removed difficulties of the strong effect of electrical fields because of the absence of mobile cations, was the main effect. In this study, helium was simulated in ZSM-5 and specific pore volume of helium in ZSM-5 was found $0.166 \text{ cm}^3/\text{g}$. Some investigations concerned with the simulation of adsorption of argon in ZSM-5 were taken up and the comparison of its results to experimental results was investigated. In this comparison, starting out with Gibbs intersection, the effect of surface excess variables in competence of results of simulations with literature was studied.

Keywords: Adsorption, ZSM-5, Simulation, Method of Monte Carlo, Gibbs Surface Excess Variables

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük katkısı olan, bilgi birikimi ve tecrübelerinden yaralandığım saygıdeğer hocam Prof.Dr.Önder ORHUN 'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımını esirgemeyerek, değerli zamanını bana ayıran Doç.Dr.Cevat SELAM 'a teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim yaşamının her aşamasında, bana emeği geçen tüm hocalarıma ve bugünlere ulaşmamda en büyük çabayı sarf eden aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, özellikle İngilizce metinlerin incelenmesinde yardımlarını esirgemeyen, gün ışıgım Meltem DEMİR 'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Murat TEKECİ

Ağustos - 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON.....	3
2.1. Genel Bilgiler	3
2.2. Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Adsorpsiyon Enerjisi.....	7
2.3. Adsorpsiyon Hızı.....	9
2.4. Adsorpsiyon Dengesi	9
2.5. Adsorpsiyon Isısı	10
2.6. Adsorpsiyon Denklemleri.....	11
2.6.1. Langmuir Denklemi.....	11
2.6.2. Frumkin Denklemi.....	12
2.6.3. Modifiye Frumkin Denklemi	12
2.6.4. Flory-Huggins Denklemi	12
2.6.5. Freundlich Denklemi	13
2.6.6. BET Denklemi	13
2.7. Adsorplayıcılar	13
2.7.1. Makro Gözenekler	13
2.7.2. Mezo Gözenekler.....	14
2.7.3. Mikro Gözenekler	14

3. ZEOLİTLER	15
3.1. Giriş	15
3.2. Kristal Yapısı	17
3.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması	21
3.3.1. Zeolitlerin İkincil Yapı Birimine Göre Sınıflandırılması	21
3.3.2. Kristal Yapıdaki Kanallara Göre Sınıflandırılması	23
3.3.3. Kristal Yapıdaki Si/Al Oranına Göre Sınıflandırılması	25
3.4. Doğal Zeolitler	26
3.5. Sentetik Zeolitler	27
3.5.1. ZSM-5 Zeoliti	27
 4. SİMÜLASYON VE MONTE CARLO YÖNTEMLERİ.....	 30
4.1. Temel İstatistik Kavramlar	30
4.2. Sürekli Dağılımlar	31
4.2.1. Düzgün Dağılım	31
4.2.2. Üssel Dağılım	32
4.2.3. Gamma Dağılımı	33
4.2.4. Beta Dağılımı	33
4.2.5. Ki-kare Dağılımı	34
4.2.6. t Dağılımı	34
4.2.7. Gauss (Normal) Dağılımı	35
4.3. Kesikli Dağılımlar	36
4.3.1. Binom Dağılımı	36
4.3.2. Poisson Dağılımı	36
4.4. Simülasyon Kavramı	38
4.5. Monte Carlo Yöntemleri	39
4.6. Rassal Sayı Üreteçleri	39
4.6.1. Kare Ortaları Üretici	40
4.6.2. Doğrusal Uyumlu Üreteç	40
4.6.3. RND Rassal Sayı Üretici	41

	<u>Sayfa</u>
4.6.4. Marsaglia Rassal Sayı Üreteçleri.....	41
4.7. Rassal Değişkenlerin Türetilmesi.....	42
5. ZSM-5 ZEOLİTİNDE HELYUM VE ARGONUN ADSORPSİYONUNUN SİMÜLASYONU	44
5.1. Çok Bileşenli Gazların ve Saf Gazların Adsorpsiyonunda Yüzey Aşırı Değişkenleri	44
5.2. Simülasyondan Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermilerinin Deneyle Karşılaştırılması	48
5.3. Adsorpsiyon İkinci Virial Sabitinden Gözenek Hacminin Belirlenmesi	49
5.4. İzosterik Isının Simülasyon – Deney Karşılaştırması	50
5.5. Potansiyel Fonksiyonunun Tayini	52
5.6. Gaz-Katı Potansiyel Parametrelerinin Tayini.....	54
5.7. Silikatta Helyumun Mutlak Adsorpsiyonu.....	59
5.8. Silikat İçinde Argon Adsorpsiyonunun Simülasyonu	62
5.9. ZSM-5 in Gözeneklerinde Helyum ve Argon İçin Yoğunluk Profilleri	64
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	67
KAYNAKLAR	69
EKLER.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji değişimi (a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyonda (b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyonda	5
2.2. Potansiyel enerjinin uzaklığa bağlı olarak değişimi.....	8
2.3. Adsorpsiyona ilişkin karakteristik eğriler	10
2.4. Adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları.....	14
3.1. Zeolitlerde temel yapı birimi olan TO_4 (T:Si veya Al, O: Oksijen) dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi.....	17
3.2. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri	18
3.3. Si atomu içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumunun şematik gösterimi	19
3.4. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	20
3.5. (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatısının stereoskopik görünümü (b) Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü çizimi (c) Kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fojasit yapısı	20
3.6. Zeolitlerde, 8, 10 ve 12 dörtyüzlü içeren halkadan oluşan kanal boyutları; (a) Zeolit A, (b) Klinoptilolit , (c) Zeolit- Y.....	24
3.7. (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi, (b) Dallanmış zincir hidrokarbonların tutulması.....	24
3.8. ZSM-5 'in ana ve yan kanallarının şematik gösterimi	27
3.9. ZSM-5 'in ana ve yan kanallarının enine kesiti	28
5.1. Dengedeki çok bileşenli gaz adsorpsiyon sisteminin, Gibbs modeline uygun şematik gösterimi	45
5.2. $T=300K$ sıcaklıkta ZSM-5 'in gözenek hacminin (V_g), He-O potansiyel parametreleri (ϵ ve σ) ile değişimi.....	54
5.3. $T=300K$ sıcaklıkta, $\sigma=2,952 \text{ Å}$ için ZSM-5 'in özgül gözenek hacminin (V_g), ϵ / kT ile değişimi	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

5.4. T=305 K sıcaklıkta, sabit $B^m = 4.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $\Delta \bar{h}^m = 15.7 \text{ kJ/mol}$ değerleri için, parametre uzayında ε / kT değişimi ile σ 'nın değişimi.....	57
5.5. ZSM-5 de adsorplanan küresel moleküller için, deneysel değerlerden elde edilen gaz-katı potansiyel parametreleri.....	58
5.6. T=300K sıcaklıkta, GCMC simülasyonları ve Henry yasasına göre ZSM-5 de helyumun mutlak adsorpsiyonu.....	59
5.7. T=300K sıcaklıkta, ZSM-5 içindeki helyumun mutlak yoğunluğunun (n^a / V_g), bulk yoğunluğuna (P / kT) oranı.....	60
5.8. 32.6 °C ve 69.4 °C 'da ZSM-5 içinde argon adsorpsiyonunun GCMC simülasyonlarından elde edilen mutlak ve aşırı adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	61
5.9. ZSM-5 içinde argon adsorpsiyonu için deney ile simülasyonun karşılaştırılması	62
5.10. 305.75 K ve 400 kPa 'da, ZSM-5 in ana ve yan kanallarda, helyum ve argonun GCMC simülasyonlarından elde edilen mutlak adsorpsiyonu.....	64
5.11. 305.75 K ve 400 kPa 'da, ZSM-5 in ana ve yan kanallarında, helyum ve argonun mutlak adsorpsiyon yoğunluğu	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Zeolitlerin, ikincil yapı birimlerine göre sınıflandırılması.....	22
3.2. Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri.....	22
3.3. Zeolitlerin, halkalarındaki dörtyüzlü sayısına göre kanal açıklıkları.	23
3.4 Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi	25
5.1. Silikat içersinde adsorpsiyon için Lennard-Jones potansiyel parametreleri	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH	: Adsorpsiyon ısısı
ΔG	: Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔS	: Adsorpsiyon entropisi
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
R	: İdeal gaz sabiti
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
χ	: Diamagnetik doygunluk
τ	: Ortalama tutunma süresi
V	: Hacim
θ	: Adsorplanan molekülün yüzey kaplama oranı
Γ	: Adsorpsiyon miktarı
$\Gamma_{\max}$	: Maksimum Adsorpsiyon miktarı
C	: Adsorplayan moleküllerinin denge konsantrasyonu
P_r	: r olayının meydana gelme olasılığı
V_x	: x 'in varyansı
$F(x)$	: Olasılık dağılım fonksiyonu
y_i	: i -bileşeninin mol kesri
ρ	: Gaz fazın yoğunluğu
ρ'	: Adsorplanmış fazın yoğunluğu
y_i	: i -bileşeninin mol kesri
n_i	: i -bileşeninin miktarı
x_i'	: i -bileşeninin mol kesri
n_i'	: i -bileşeninin adsorplanmış miktarı
n_i^o	: i -bileşenlerinin sistem içindeki toplam miktarı
n^o	: Tüm adsorplananların sistem içindeki toplam miktarı
V^o	: Adsorplananlar tarafından girilebilir sistemin hacmi
n^m	: Aşırı adsorpsiyonun miktarı
n^a	: Mutlak adsorpsiyon miktarı
V_g	: Özgül gözenek hacmi
k	: Boltzmann sabiti
B^m	: Aşırı adsorpsiyon ikinci virial sabiti
B^a	: Mutlak adsorpsiyon ikinci virial sabiti
ϕ_{ij}	: Lennard-Jones potansiyeli
ϵ_{ij}	: Lennard-Jones potansiyel parametresi
σ_{ij}	: Lennard-Jones potansiyel parametresi
Δh^m	: Aşırı adsorpsiyon diferansiyel entalpisi
Δh^a	: Mutlak adsorpsiyon diferansiyel entalpisi
ρ_g	: Gözenek yoğunluğu
GCMC	: Grand Canonic Monte Carlo

1. GİRİŞ

Günümüzde bilimsel problemlerin doğasındaki karmaşıklık, pek çok analitik çözümü olanaksız hale getirmektedir. Problemlerin yapısı, değişen teknolojiyle birlikte karmaşık hale gelmekte ve iç içe geçmiş sistemlerin sayısı, hızla artmaktadır.

Simülasyon çalışmaları temelde iki amaca hizmet etmektedir. Deneysel olarak incelenmesi zor ya da tehlikeli, yüksek maliyetli araştırmalarda sonuca ulaşmaya yönelik olarak simülasyon yöntemleri tercih edilebileceği gibi, deneysel çalışmalarda kullanılacak malzemenin tanınması, en yüksek verimi elde etmede izlenecek yöntemin belirlenmesi, çalışma sonuçlarına yönelik öngörülerde bulunulabilmesi gibi amaçlara yönelik de kullanılabilir.

Analitik yaklaşımların aksine simülasyon modelleri, karmaşık sistemlerin modellenmesi ve çözümünde daha başarılı olmaktadır. Değişkenler arasındaki etkileşimi simülasyon modellerinde gözlemek daha kolaydır. Ancak bu modeller yoğun bilgisayar kullanımını gerektirir. Deneysel sistemden toplanan bilgiler, bilgisayarda geliştirilen modellere uygulanarak sayısal birtakım sonuçlara ulaşmak hedeflenir. Bunların değerlendirilmesi ve yorumlanması yapılarak sistem performans ölçütlerine ait birtakım tahminlerde bulunulur. Simülasyon modelleri aracılığı ile en kötü durum senaryoları da incelenebilmektedir.

Simülasyon tekniğinin Monte-Carlo tekniği olarak adlandırılması Von Neumann ve Ulam tarafından yapılmış olup ilk uygulamalarını nötron yayılımı problemlerinde gerçekleştirmişlerdir. Monte Carlo tekniği, özel bir denemede ya da bir simülasyon çalışmasında bir ya da daha çok olasılık tekniğinin kullanılmasıdır. Yöntem daha sonra çoklu integral değerlendirme problemleri gibi oldukça karmaşık, olasılık içermeyen problemlerin çözümüne kolaylıkla adapte edilmiştir. Bazı araştırmacılar, yöntemin sadece varyans azaltma tekniklerinin örnekleme işlemlerinde kullanılması şeklinde sınıflandırılmasını önermişlerdir. Buna rağmen yöntemin bugünkü kullanımı, genellikle olasılık dağılımlarından rasgele değerlerin seçimi şeklindedir.

Monte Carlo Metodu, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Fizikte olduğu kadar, biyolojide, mühendislikte, tıpta ve hatta sosyal bilimlerde de çeşitli

deneyler ve olaylarda bu metot kullanılarak modellenmektedir. Mikro boyutlarda gerçekleşen adsorpsiyon olayının fiziksel özelliklerinin incelenmesinde bu metot kullanılmaktadır. Burada amaç, deneysel çalışmaların tasarlanmasına ön hazırlık olarak, kullanılacak malzemenin fiziksel özelliklerinin bilinmesi, deney verimini arttırmak için doğru yöntemin seçilmesi, çalışma sonuçlarının önceden kestirilebilmesi ve sonuçlardan yola çıkılarak adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmak şeklinde açıklanabilir.

Çevre kirliliğinin her geçen gün daha büyük bir probleme dönüştüğü günümüzde, bu durumun önlenmesinde etkili bir yöntem olan adsorpsiyon olayı gittikçe daha da önem kazanmaktadır. Sıvı nükleer atıkların, baca gazlarının, kentsel ve tarımsal atık suların arıtılmasında, doğal çevreyle uyumlu temizlik malzemelerinin üretiminde önemli bir adsorplayıcı olan zeolitlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bunlara ek olarak son zamanlarda depreme dayanıklı, hafif ve doğal bir inşaat malzemesi olarak da zeolitlerin kullanımı söz konusudur.

Bu çalışmada, helyum ve argonun sentetik bir zeolit olan ZSM-5 içerisinde adsorpsiyonuna ilişkin GCMC simülasyon çalışmaları ele alınacaktır. Bu kapsamda, adsorplanmayan bir referans gazı olarak helyumun, ZSM-5 içerisindeki simülasyonu gerçekleştirilerek, ZSM-5 'in helyum gözenek hacmi belirlenmeye çalışılacaktır. Daha sonra argonun adsorpsiyonunun simülasyonuna ilişkin sonuçların, deney sonuçlarıyla karşılaştırılması yapılacaktır. Bu karşılaştırmada, Gibbs ara yüzeyinden yola çıkılarak, Gibbs aşırı adsorpsiyonunun etkinliği ele alınacaktır.

Çalışmada, başlangıç olarak ZSM-5 zeolitinin tercih edilmesinde, yapı hakkında çok fazla deneysel verinin mevcut olması ve silikat yapısında değiştirilebilir katyonların bulunmamasının, kuvvetli elektrik alanlar tarafından ortaya çıkartılan zorlukları ortadan kaldırması etkili olmuştur.

2. ADSORPSİYON

2.1. Genel Bilgiler

Sabit basınçta bir gaz veya buhar, aktiflenmiş bir katı ile temas ettirilirse hacminin küçüldüğü görülür. Aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu defa da basıncın düştüğü gözlenir. Bu da bize göstermektedir ki, gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından alınmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir. Gaz molekülleri ya katının içinde çözünürler ya da yüzeyinde tutunurlar. Birinci olaya absorpsiyon, ikinci olaya adsorpsiyon denir. İki olay eşzamanlı olarak gerçekleşiyorsa sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontone tarafından keşfedildi. Lautiz 1785 yılında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmıştır. Bu konuda yapılan araştırmaların 1930 'a kadar olan kısmını Mc Bain, 1942 'ye kadar olan kısmını S.Brunauer, 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerini ise Montell özetlemiştir (Yörükoğulları, 1997).

Gaz veya buharı alan katıya adsorplayıcı, yüzeyinde tutulan gaz ya da buhara da adsorplanan denir. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzeyleri dış yüzeylerinden daha büyüktür. Fakat iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki kadar kolayca açıklanamaz. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşirler. Gaz veya buhar kılcallık boyutlarındaki iç boşluklarında yoğunlaşıyorsa kılcal yoğunlaşma denir.

Gaz ile katı arasında Van der Waals kuvvetleri ile meydana gelen bir etkileşme varsa yoğunlaşmaya benzer bir olay, kuvvetli bir etkileşme varsa kimyasal reaksiyona benzer bir olay meydana gelir. Birincisine fiziksel adsorpsiyon, ikincisine kimyasal adsorpsiyon denir. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farkları şu şekilde sıralayabiliriz (Yörükoğulları, 1997);

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplayan ve adsorplanan moleküller arasında zayıf kuvvetler (Van der Waals) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron-elektron paylaşımı söz konusu değildir. Halbuki kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan ve adsorplayan moleküller arasında karşılıklı

elektron alış verişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorplayan yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur.

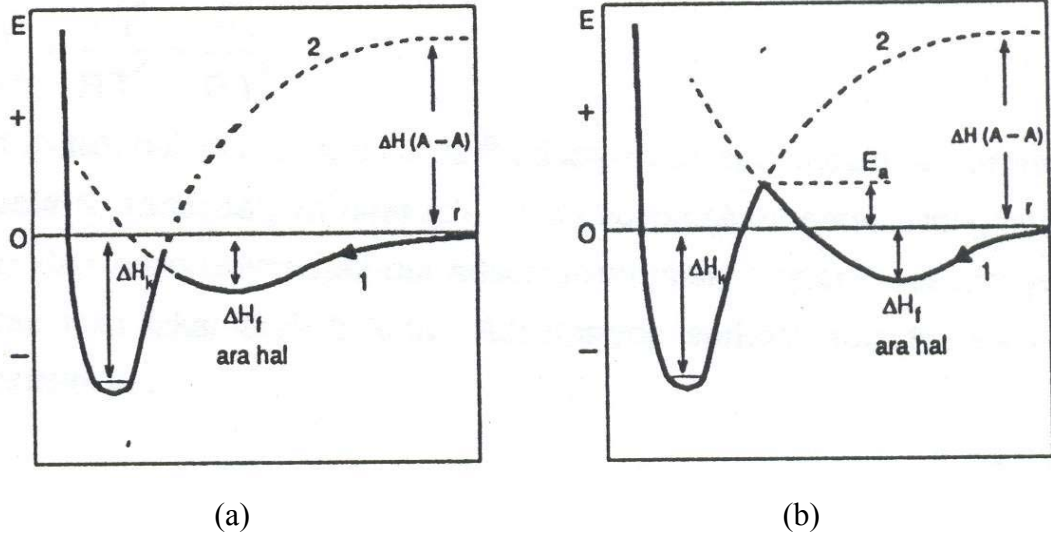
Fiziksel adsorpsiyon, adsorblayan yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorblanan molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorblayanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar .

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorplayıcıların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir.

Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Sonraki tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir durum söz konusu değildir.

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 2.1(a) ve Şekil 2.1(b) 'de şematik olarak gösterilmiştir. Molekül, adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 2.1 (a) aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.1 (b) ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir (Sarıkaya, 1997).



ŞEKİL 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji değişimi (Sarıkaya, 1997): **(a)** Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyonda **(b)** Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyonda

Adsorpsiyon esnasında birbirine değen gaz ya da katı molekülleri bir ortak yüzey meydana getirirler. Bu yüzeyde katıyla gaz molekülleri birbirini elektrostatik, kovalent bağ kuvvetleri, Van der Walls kuvvetleri sebepleriyle çeker veya iterler. Şekli ne olursa olsun bu kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda yüzey gerilimine sebep olurlar. Çünkü katının ortasındaki atom veya molekül her taraftan eşit ölçüde çekildiği halde, yüzeyler için bu kuvvetler dengesi yoktur. Katıların yüzey gerilimleri sıvılarınkinden daha büyüktür. Adsorplanan atom veya moleküller yüzeyde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler, bu aynı zamanda serbest yüzey enerjisinin düşmesi ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden ortaya çıkması demektir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$ bağıntısından ΔH adsorpsiyon ısının negatif olmasını gerektirir. Sonuç olarak adsorpsiyon olayı egzotermik bir olaydır.

Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ısısı, kimyasal adsorpsiyonda ise reaksiyon ısısına benzerdir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı(monomoleküler) olabildiği gibi çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Kapiler yoğunlaşma şeklinde meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı olabilir. Adsorplanan miktar fiziksel adsorpsiyon da sıcaklıkla azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon da artar. Fiziksel adsorpsiyonda gaz tersinir olarak dışarı verildiği halde, kimyasal adsorpsiyonda verilemez. Çünkü gaz ve katı molekülleri arasında bir kompleks meydana getirmişlerdir. Gaz eski özelliğini hemen hemen kaybetmiştir.

Adsorplayıcının gram başına adsorpladığı gaz veya buhar miktarı denge halinde sıcaklığın, basıncın ve adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin özelliklerinin bir fonksiyonudur. Adsorplayıcı ile adsorplanan temas ettiğinde adsorpsiyon dengesinin kurulmasına kadar gerçekleşen olayla ilgili adsorpsiyon kinetiği, oldukça karmaşık olmakla beraber, teorik olarak bir kısmi diferansiyel denklem, difüzyon denklemi ile incelenmektedir. Borrer ve Ibbitson, propanın aktiflenmiş analsim üzerinde adsorpsiyonun kinetiğini parabolik difüzyon yasasına göre incelemişlerdir.

Denge hali kurulduktan sonra adsorplayıcının birim kütlesinin adsorpladığı gaz veya buhar miktarı yalnızca son basıncın ve sıcaklığın fonksiyonudur $\frac{x}{m} = f(P, T)$. Sabit sıcaklıkta ($T = \text{sabit}$) adsorplanan miktar, basıncın fonksiyonu olup, $\frac{x}{m} = f(P)$ dir. Bu denklemden elde edilen eğriye adsorpsiyon izotermi adı verilir. Sabit basınçta ($P = \text{sabit}$) ise adsorplanan miktar, sıcaklığın fonksiyonu olup, $\frac{x}{m} = f(T)$ 'dir ve bu denklemden elde edilen eğriye adsorpsiyon izobarı denir. Adsorplanan miktar sabit tutulursa ($\frac{x}{m} = \text{sabit}$) bu defa denge basıncı sıcaklıkla değişir ve $P=f(T)$ olup, bu denklemden elde edilen eğrilere adsorpsiyon izokoru denir. Titof tarafından amonyağın kömür üzerindeki izobar ve izokor eğrileri çizilmiştir.

Adsorpsiyon ısısı ΔH , Clausius-Clapeyron denklemine benzeyen $\frac{d \ln P}{d(\frac{1}{T})} = \frac{\Delta H}{R}$ bağıntısından bulunur. Bu denklemde R ideal gaz sabiti olup, T sıcaklığındaki P basıncı, deneysel olarak bulunarak ΔH adsorpsiyon ısısı hesaplanır. ΔH adsorpsiyon ısısı ayrıca kalorimetrik olarak yapılan deneylerle de tayin edilebilir.

Adsorpsiyon izotermi için birçok teori ileri sürülmüştür. Freundlich deneysel neticelerden hareketle bir ampirik denklem teklif etmiştir. Langmuir kendi adı ile anılan denklemini kimyasal adsorpsiyonu düşünerek tek tabakalı adsorpsiyon için türetmiştir.

2.2. Adsorpsiyon Kuvvetleri ve Adsorpsiyon Enerjisi

Adsorpsiyon kuvvetleri iki çeşittir. Bu kuvvetler fiziksel ve kimyasal kuvvetler olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonu oluşturan kuvvetler daima dispersiyon kuvvetlerini içerir. Bu kuvvetler çekici ve itici karakterdedirler. Bununla birlikte adsorplanmış moleküller içindeki sürekli momentler nedeniyle oluşan kuvvetler de olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller ve katı arasında elektron transferi olur. Bunun sonucu kimyasal bileşikler oluşur. Fakat bu adsorpsiyon katı yüzeyinde moleküllerin veya atomun tek tabakasıyla sınırlı kalmaktadır. Valans kuvvetlerinin kimyasal adsorpsiyonda yer aldığını söyleyebiliriz.

Dispersiyon kuvvetleri, optik dispersiyon ve orijinlerin arasındaki yakın ilişkiden dolayı bu ismi alır. Bu kuvvetler London tarafından ilk defa karakterize edilmiştir. Bu kuvvet yakınındaki atomda bir elektrik momenti oluşturan bir atomda hızlı değişen elektron yoğunluğu nedeniyle oluşur. Böylece atomlar arasında bir çekici kuvvet meydana gelir. London kuantum mekaniğinin perturbasyon teorisi yardımıyla aralarındaki uzaklık r olan ayrık iki atom arasındaki potansiyel enerji;

$$U_A(r) = -\frac{c}{r^6}$$

şeklinde olup, buradaki negatif işaret çekme kuvvetini göstermektedir. c sabiti iki

atomun α_1 ve α_2 polarizabilitesi ile ilgili olup formülle ifade edersek;

$$c = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 h \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2}$$

şeklindedir. Burada v_1 ve v_2 optik dispersiyon eğrisinin karakteristik frekansları olup, h ise Planck sabitidir. c için bir başka ifade ise;

$$c = 6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left(\frac{\alpha_1}{\chi_1}\right) + \left(\frac{\alpha_2}{\chi_2}\right)}$$

şeklindedir. Burada m elektron kütlesi ve c ışık hızıdır. χ_1 ve χ_2 diamagnetik doygunluktur.

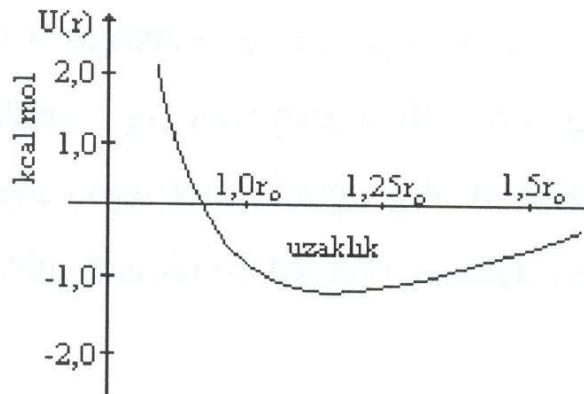
$U_R(r)$ için ise;

$$U_R(r) = \frac{b}{r^m}$$

olup, burada; b sabit ve $m = 12$ dir. Sonuç olarak itme yakın mesafede öne çıkmaktadır. İki atomun $U(r)$ toplam potansiyel enerjisi;

$$U(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6}$$

olur. b 'yi teorik olarak elde etmek zordur. İtme teoremindeki $U_A(r)$ sabit oranı deneysel olarak bulunan değerlerden elde edilir. r 'ye karşın $U(r)$ eğrisinin genel formu Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Potansiyel enerjinin uzaklığa bağlı olarak değişimi

2.3. Adsorpsiyon Hızı

Katı yüzeyine gaz veya buhar molekülleri esnek ya da esnek olmayarak çarpırlar. Esnek çarpırmada herhangi bir enerji değışimi olmadan molekül geri sıçrar. Esnek olmayan çarpışmada ise molekül katı yüzeyinde belirli bir süre değme halinde kalır. Bir molekülün katı yüzeyinde ortalama tutunma süresini veren Frenkel denklemi;

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

biçimindedir. Burada τ_0 molekülün titreşim süresi olup 10^{-13} s mertebesindeir. Q, molekül başına adsorpsiyon enerjisidir. $\tau \geq \tau_0$ ise adsorpsiyonda Q değeri fiziksel adsorpsiyona göre daha büyük olduğundan τ değeri de büyük olur.

2.4. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi, yalnızca denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$V = f(P, T)$$

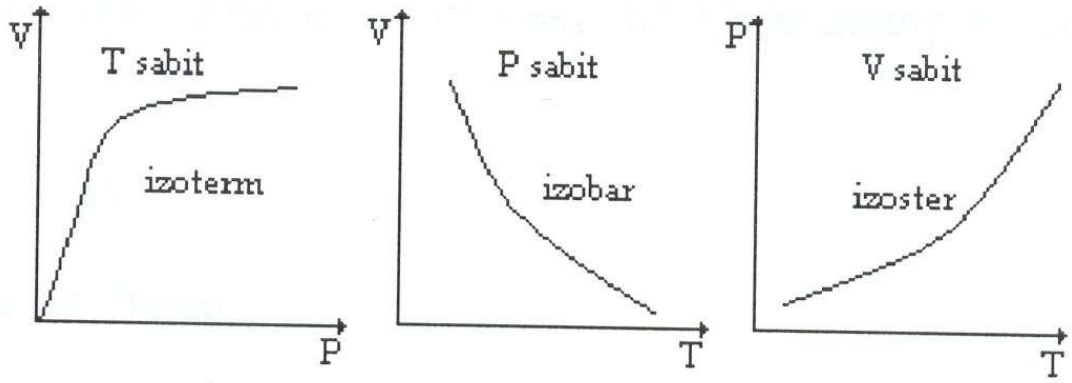
Adsorpsiyonda bu üç değışkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

T= sabit; $V = f(P)_T$ eğrisine adsorpsiyon izotermi,

P= sabit; $V = f(T)_P$ eğrisine adsorpsiyon izobarı,

V= sabit; $P = f(T)_V$ eğrisine adsorpsiyon izokoru veya izosteri denir.

Adsorplanan miktar 1 gr adsorplayıcıda adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı, molekül sayısı veya çoğu kez olduğu gibi normal şartlar altında (0°C ve 1 atm) hacmi cinsinden verilir. Adsorpsiyona ilişkin karakteristik eğriler Şekil 2.3 'teki gibidir.



Şekil 2.3. Adsorpsiyona ilişkin karakteristik eğriler

2.5. Adsorpsiyon Isısı

Bütün denge sistemi için Clausius-Clapeyron denklemi bir fazdan diğerine geçişte açığa çıkan ısıнын hesaplanmasına olanak sağlar. Denge durumlarını veren Clausius-Clapeyron ve Freundlich gibi denklemler, hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için kullanılabilir. Clausius-Clapeyron denklemleri aşağıda gösterilmektedir.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_V = \frac{\Delta H}{R}$$

c=sabit olmak üzere;

$$\log P = c \frac{\Delta H}{4,576.T}$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

şeklinde birkaç tür adsorpsiyon ısısı tanımlanmıştır (Yörükoğulları, 1997).

2.6. Adsorpsiyon Denklemleri

Deneyisel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden bir ya da bir kaç uygun olmaktadır. Bu bölümde, çözeltilen adsorpsiyon için ifade edilen genel adsorpsiyon denklemi (Leja, 1982) ve buna bağlı olarak türetilmiş diğer bazı adsorpsiyon denklemleri kısaca incelenmektedir. Genel adsorpsiyon denklemi;

$$[\theta / (1 - \theta)]^n e^{-2a\theta} = KC$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

- θ : Adsorplanan molekülün yüzey kaplama oranı ($=\Gamma / \Gamma_{\max}$)
- Γ : Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)
- $\Gamma_{\max}$: Maksimum Adsorpsiyon miktarı (mol/gr)
- n : Boyut oranı (çözeltildeki adsorplayan molekülün kesit alanının çözücü molekülün kesit alanına oranı)
- a : Adsorplayan moleküllerin arasındaki yanıl etkileşim katsayısı.
- C : Adsorplayan moleküllerinin denge konsantrasyonu (mol/l, mg/l)
- K : Düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorplayıcının yapısına ve sıcaklığa bağlıdır).

2.6.1. Langmuir Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde $a=0$ ve $n=1$ alındığında Langmuir denklemi elde edilir.

$$\theta / (1 - \theta) = KC$$

Bu denklemin her iki tarafının ln 'i alındığında, bir doğru denklemi elde edilir.

$$\ln [\theta / (1 - \theta)] = \ln K + \ln C$$

Langmuir denklemi Amerikalı bilim adamı Irvin Langmuir tarafından ortaya konmuştur. Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir denklemi, tek tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir (Breck, 1974, Nell, 1992). Bu denklem modeli bazı ön kabulleri içerir:

- Adsorplanan gaz, buhar fazında ideal olarak hareket eder.
- Adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşir.
- Adsorplayan yüzeyi homojen olup adsorplanan her bir molekülün bağ kuvveti aynıdır.
- Adsorplayan molekülleri arasında yanal etkileşim yoktur.
- Adsorplanan moleküller sabit olup adsorplayan yüzeyinde hareket etmezler.

2.6.2. Frumkin Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=1$ alındığında aşağıda verilen Frumkin denklemi elde edilir (Kantar, 2002).

$$[\theta/(1-\theta)]e^{-2a\theta} = KC$$

Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ 'i alındığında, bir doğru denklemi elde edilir.

$$\ln [\theta / C (1 - \theta)] = \ln K + 2a\theta$$

2.6.3. Modifiye Frumkin Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı n , 1 'den farklı ise aşağıda verilen Modifiye Frumkin denklemi elde edilir (Kantar, 2002).

$$[\theta/(1-\theta)^n]e^{-2a\theta} = KC$$

Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ 'i alındığında, bir doğru denklemi elde edilir.

$$\ln [\theta / C (1 - \theta)^n] = \ln K + 2a\theta$$

2.6.4. Flory-Huggins Denklemi

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=2$ ve yanal etkileşim katsayısı $a=0$ alındığında Flory-Huggins denklemi elde edilir (Kantar, 2002).

$$\theta / (1-\theta)^2 = KC$$

Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ 'i alındığında ise bir doğru denklemi elde edilir.

$$\ln [\theta / (1 - \theta)^2] = \ln K + \ln C$$

2.6.5. Freundlich Denklemi

Aşağıda verilen bu denklem sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerli olup yüzeye adsorbe olan moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı kabul edilir. Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından türetilen bu denklemde adsorplayıcı yüzeyinin heterojen olduğu düşünülmüştür. Freundlich 'e göre konsantrasyon veya basıncın artmasına paralel olarak adsorplanan madde miktarı da sınırsız olarak artmaktadır(Yörükoğulları, 1997).

$$\Gamma = KC^{\frac{1}{n}}$$

Eşitliğin her iki tarafının ln 'i alınarak bir doğru denklemi elde edilir.

$$\ln \Gamma = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$

2.6.6. BET Denklemi

BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$(P/P_0) / [V(1 - P/P_0)] = [1 / (V_m C)] + [(C-1)P / (V_m C P_0)]$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti,

$$C \approx e^{(E_1 - E) / RT}$$

ile verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E; adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı ve T; mutlak sıcaklıktır.

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabakalı adsorpsiyon için genişletmişlerdir (Yörükoğulları, 1997).

2.7. Adsorplayıcılar

Adsorplayıcılar gözenek boyutlarına göre üç temel sınıfa ayrılırlar.

2.7.1. Makro gözenekler

Bunlarda gözenek yüzeyinin herhangi bir noktasındaki eğrilik yok sayılacak ölçüde küçüktür ve düz yüzeylere böyle bir gözenek yapısının bir sınır durumu gözıyla bakılabilir. Eğrilik yarıçapının üst sınırı $r_{max} = \infty$ 'dur. Adsorplananın doygunluğu buhar basıncına yakın basınçlarda gözeneklerin kılcal

yoğunlaşma mekanizmasıyla doldurulduğu kabul edilerek hesaplanan minimum eğrilik yarıçapı $r_{\min} = 500-1000 \text{ \AA}$ olur. Fakat makro gözenekler kılcal yoğunlaşmayla doldurulmazlar.

2.7.2. Mezo gözenekler

Gözenek yüzeylerini eğrilik yarıçapları $500\text{Å} \geq r \geq 15 \text{ Å}$ arasındadır. Gözenek yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma olabilir. Orta gözenekli adsorplayıcıların yüzey alanları $500 \text{ m}^2/\text{gr}$ dolayındadır.

2.7.3. Mikro gözenekler

Gözeneklerin çizgisel boyutları 15 Å 'dan küçüktür. Böyle gözenekler için yüzey alanı kavramı tanımlamak güçtür. Çünkü bir belirsizlik durumu vardır. Bir adsorplayıcı her türlü gözeneği de içerebilir. Ancak uygulamada adsorplayıcılar, ağırlıklı olarak, bir tür gözeneklere sahip olarak adlandırılırlar.

Adsorplayıcıların yapısına göre adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları Şekil 2.4 gösterildiği gibi değişir.



Şekil 2.4. Adsorplanan moleküllerin yerleşme durumları

3. ZEOLİTLER

3.1. Giriş

Adsorplayıcı denilince akla ilk gelen, doğal ve sentetik zeolitlerdir. Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren, kristal yapılı, sulu alüminosilikatlardır (Yörükoğulları, 1997).

"Zeolit" terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit yunancada kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbit'i ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde suyu içeren baloncukların oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) ifadesini kullanmıştır (Gottardi and Galli, 1985).

Damour 1840 'da ilk kez, yapıları bozulmaksızın kristal zeolitlerin sularının uzaklaştırılabileceğini gösterdi. Araştırmacılar bu çalışmalara şabazit, analsim ve diğer doğal zeolitlerle devam ettiler. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitin alkoller, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1920' den sonra bu alandaki araştırmalar hızla gelişti. Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asidi hızla adsorpladığı halde aseton, eter ve benzen gibi maddeleri adsorplamadığını gördüler. Mc Bain bu sonucun önemini belirtti ve 1932 yılında ilk kez zeolitler için "moleküler elek" terimi kullanıldı. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitin (analsim) kristal yapısı belirlendi. Böylece 1930 'lu yılların ortalarında literatüre, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler eleme ve yapısal özellikleri girmiş oldu (Gottardi and Galli, 1985).

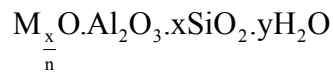
Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentezleme ve

adsorpsiyon çalışması Barrer'in öncülüğünde 1940 'lı yıllarda başlamıştır.1949-1954 yılları arasında R.M.Milton ve D.W.Breck, ticari öneme sahip Zeolit-A, Zeolit-Y ve Zeolit-X olarak bilinen sentetik zeolitleri keşfettiler.

Deneyler göstermiştir ki, sentetik zeolitler diğerlerine nazaran daha iyi adsorplayıcıdır. Çünkü adsorplanan maddenin çok küçük konsantrasyonlarında bile büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Seçici olarak adsorpladıklarından molekülleri boyutlarına göre ayırma imkanı sağlarlar, yani molekül eleği olarak kullanılırlar. Aynı zamanda iyon değiştirebildiklerinden iyon eleği olarak da kullanılırlar. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasiteleri çok az değişir ve oldukça yüksek sıcaklıklarda da adsorpladıkları maddeyi kristal yapısı bozulmadan geri verirler. Doymamış organik molekülleri ve polar molekülleri daha kolay adsorplarlar ve bilhassa suyu hepsine tercih ederler. Sentetik zeolitler, laboratuarlarda yüksek vakum elde etmede, teknikte ise petrol ürünlerinin ayrılmasında kullanılmaktadır.

Sentetik zeolitler gözenek boyutlarına göre 3A, 3A₂, 4A, 4A-XH, 4A-XW, AW-J00, 10X, 13X vs gibi isimlerle adlandırılmışlardır. Örneğin 4A 'nın etkin pencere boyutu 4 Å⁰ dur. Bu delikten 4 Å⁰ boyutundaki etan molekülü girip kristalin iç boşluğunda adsorplandığı halde, 5 Å⁰ boyutundaki bütan molekülü girememektedir (Kantar, 2002).

Reed, Breck, Barrer ve Merer ve Broussoid tarafından sentetik zeolitlerin yapıları X-ışınları difraksiyonu , infrared absorpsiyon spektroskopisi ve elektron difraksiyonu ile aydınlatılmıştır. Buna göre A tipinin birim hücresinin kimyasal formülü;



şeklindedir. M, elektriksel nötralliği sağlamak için gerekli Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ vs gibi iyonlardan biri; n, bu iyonun değeri; x ise suyun mol sayısı olup yaklaşık 27 'dir.

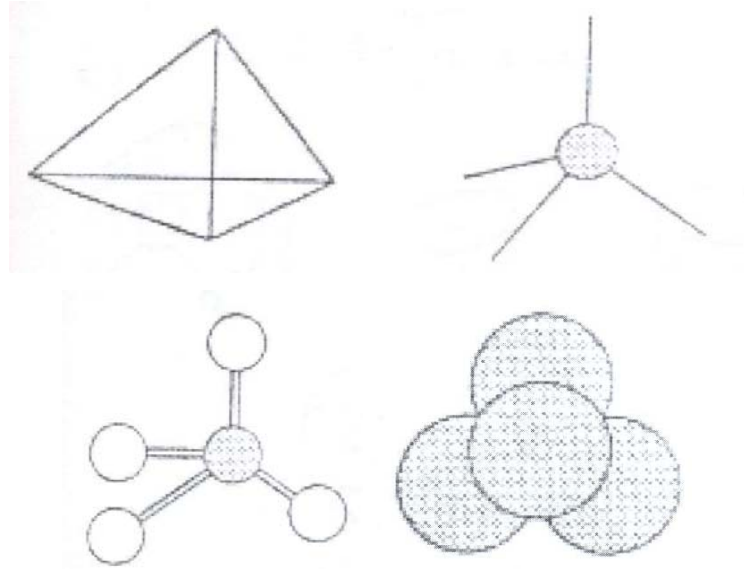
Breck ve çalışma arkadaşları sentetik zeolitlerin gaz adsorplama özelliklerini incelemişlerdir. Onlar adsorpsiyon olayında doygunluk basıncına

erişildiğinde ($P / P_0 = 1$) adsorplanan maddenin boşluklar içinde sıvı hale geldiğini kabul etmişlerdir (Yörükoğulları, 1997).

3.2. Kristal Yapısı

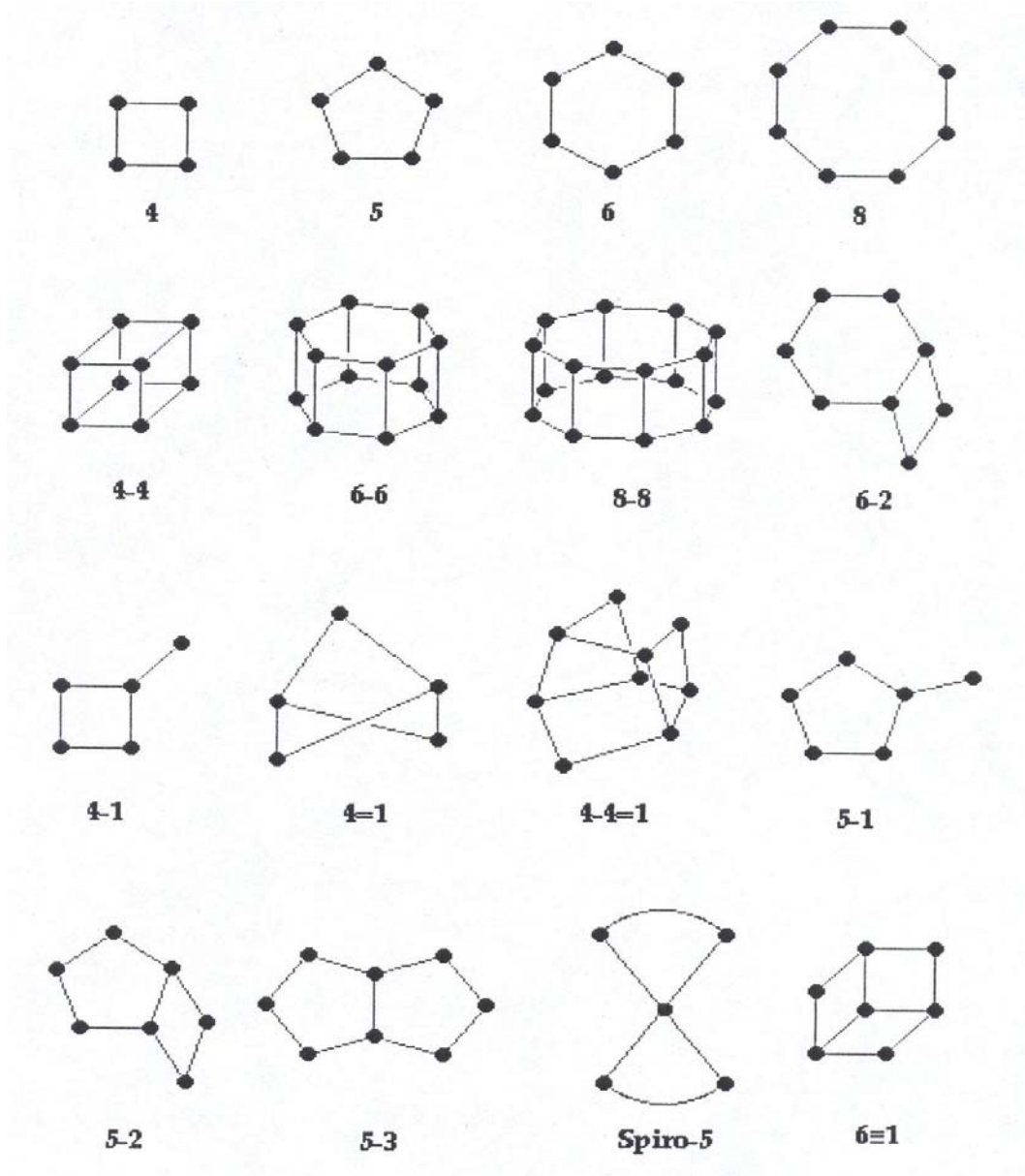
Zeolitin kristal yapısı, köşelerindeki oksijen atomları iki dörtyüzlü tarafından paylaşılan $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin üç boyutta dizilmeleriyle oluşur. Bütün dörtyüzlüler silisyum atomu içerseydi, kristal örgü nötr olurdu. Silisyumun yerini alüminyumun alması bir yük dengesizliğine neden olur ve yapıdaki büyük boşluklarda başka metal katyonlarının (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} vb) bulunmasını gerektirir. Zeolitler yapısal olarak, kristal örgüyü oluşturan yapı birimlerine göre (halka, çokgen v.b.) sınıflandırılır. Yapıdaki boşluklar $2 - 8 \text{ \AA}$ arasında değişir. Bu durum katyonların boşluklar arasında kolayca hareket etmelerine imkan verir (Orhun, 1997).

Birçok silikat gibi zeolitler de, TO_4 dörtyüzlü yapıdadır. Burada T, alüminyum veya silisyum atomunu, O ise oksijen atomunu göstermektedir. TO_4 dörtyüzlüsü birincil yapı birimi olarak adlandırılır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Zeolitlerde temel yapı birimi olan TO_4 (T: Si veya Al, O: Oksijen) dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır).

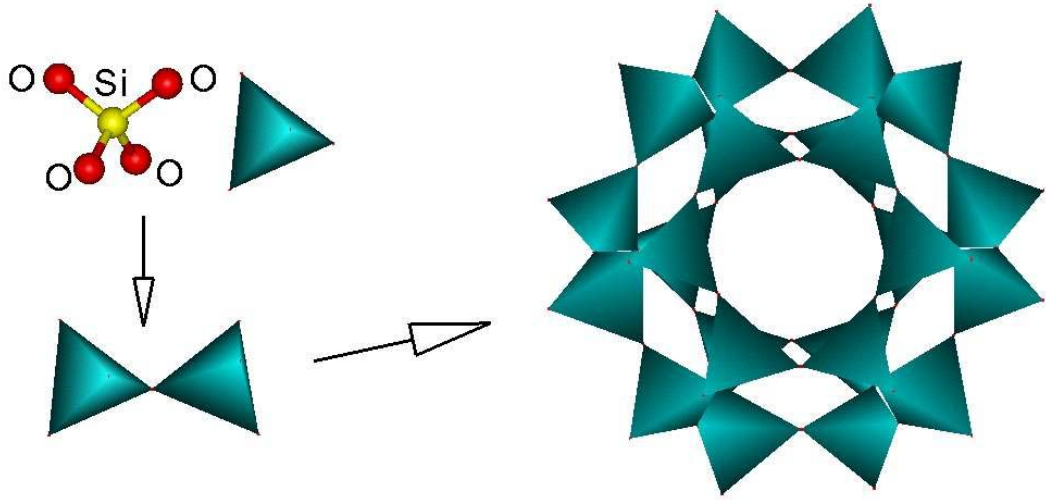
$[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlüleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini ve kesik küp, altıgen prizma ve sekizyüzlü vb. gibi çokyüzlüleri oluştururlar. Şekil 3.2 'de gösterildiği gibi, TO_4 dörtyüzlüsünün T atomu, köşelerin her birinde bulunmaktadır ve oksijenler, her bir T atomunu birleştiren doğrunun ortasında bulunurlar. Bu ikincil yapı birimleri 16 T atomu içerir.



Şekil 3.2. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri

Birim hücre her zaman aynı sayıda ikincil yapı birimi içermelerine karşın zeolit çatılar, içinde ikincil yapı birimlerinin farklı kombinasyonuna sahip materyaller olabilir. Böylece tekrarlanan yapılar, yani ikincil yapı birimleri sayesinde zeolitleri sınıflandırmak mümkün olmaktadır.

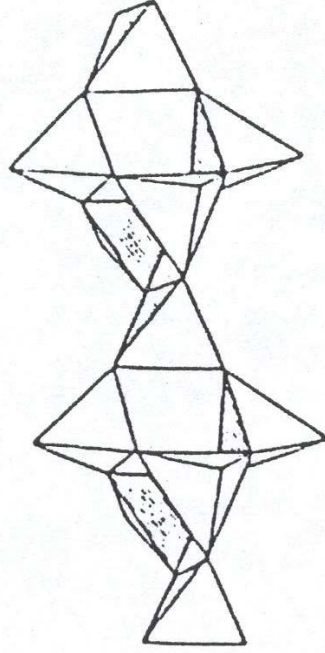
Si ve O atomlarının, dörtyüzlü birincil yapı birimlerini ve dörtyüzlülerin, bir araya gelerek ikincil yapı birimlerini nasıl oluşturduğu Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Si atomu içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumunun şematik gösterimi (British Zeolite Association – www.bza.org)

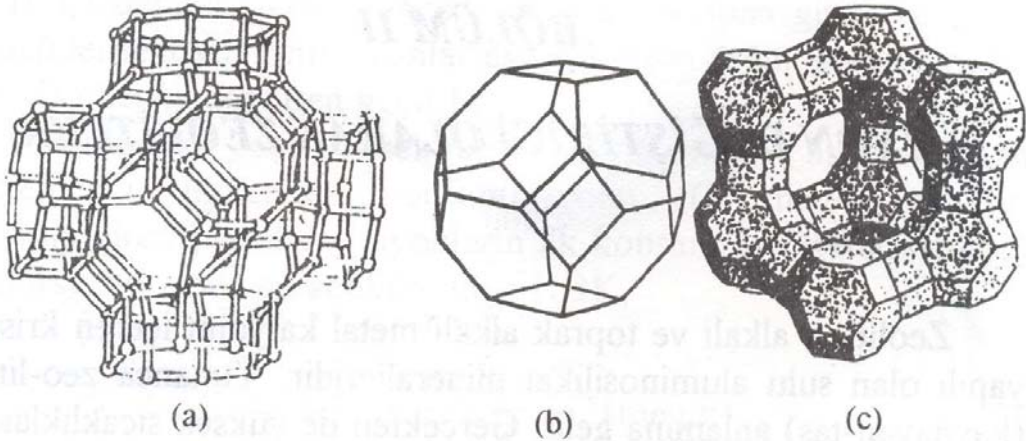
Üç boyutlu örgü, TO_4 dörtyüzlü yapıların, üç boyutta çeşitli şekillerde dizilmesiyle meydana gelir. Bu diziliş sonucunda düşük yoğunluklu mikrogözenekli maddeler olan zeolit yapılar oluşur. Zeolit yapıların, sonlu veya sonsuz birimlerin birleşmesinden oluştuğu düşünülebilir. Sonlu birimlerin, Şekil 3.4 'de gösterildiği gibi meydana geldiği düşünülür (Dikmen 1998).

Çokyüzlüler ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip, farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar (Breck, 1974). Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve oyuklarda bulunurlar.



Şekil 3.4. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dikmen 1998)

Şekil 3.5 'de, ikincil yapı birimlerinin, üç boyutta dizilmeleri ile oluşturdıkları kesik kübik sekizyüzlü çatı ve bu kesik kübik sekizyüzlülerin bir araya gelmesiyle oluşan fojasit yapısı görülmektedir.



Şekil 3.5. (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatısının stereoskopik görünümü (Gottardi ve Galli, 1985) (b) Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü çizimi (Mumpton, 1986) (c) Kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fojasit yapısı (Meier, 1968)

Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü, şu şekilde ifade edilir (Breck, 1974);

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O$$

Burada, $M_{x/n}$, valanslı katyonu, w, birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı ise, kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değişir. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10–100 arasındadır. Birim hücredeki toplam dörtyüzlü sayısı (x + y) kadardır. Formülde büyük parantez ile gösterilen ifade kristal yapının esas kısmını oluşturmakta olup yapıdaki diğer bileşenler minerallere göre değişir. Kristal yapıda bulunan her bir AlO_4 dörtyüzlüsü, yapıya bir negatif yük kazandırır. Bu negatif yük ise yapıya giren bir katyon tarafından dengelenir (Yörükoğulları, 1997).

3.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitleri, yapısal ve fizikokimyasal özellikleri dikkate alınarak ikincil yapı birimine göre, kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si / Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) sınıflandırmak mümkündür.

3.3.1. Zeolitlerin ikincil yapı birimine göre sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması konusunda ilk çalışmalar Bragg tarafından yapılmıştır. Bragg 'a göre zeolitler, üç boyutlu yapıya sahip mineraller, tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir), fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır) ve sınıflandırılmamış mineraller olmak üzere dört ana grupta ele alınmıştır. Bu sınıflandırma 1970 yılına kadar geçerliliğini korumuştur.

Daha sonra Meier (1968) ve Breck (1974) tarafından ikincil yapı birimlerine göre kapsamlı bir sınıflandırma yapılmıştır. Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma şekli Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas olarak ikincil yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırmadır.

Breck(1974) 'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak aşağıdaki şekilde yedi ana gruba ayrılır.

Çizelge 3.1. Zeolitlerin, ikincil yapı birimlerine göre sınıflandırılması

Grup	İkincil yapı birimi
1	Tek dörtlü halkalı (S4R)
2	Çift dörtlü halkalı (D4R)
3	Tek altılı halkalı (S6R)
4	Çift altılı halkalı (D6R)
5	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)
6	Kompleks 5-1 (T ₅ O ₁₆)
7	Kompleks 4-4-1 (T ₁₀ O ₂₀)

Bazı zeolit minerallerinin ve sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri Çizelge 3.2 ‘de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri (Meier, 1968)

Zeolit	Tek Halkalılar			Çift Halkalılar		Kompleks Halkalılar		
	S4R	S6R	S8R	D4R	D6R	4-1	5-1	4-4-1
Analsim	+	+						
Tomsonit						+		
Şabazit	+	+	+		+			
Erionit	+	+			+			
Zeolit L	+	+						
Filipsit	+	+						
Gismondin	+	+						
Höylandit								+
Klinoptilolit								+
Mordenit							+	
Fajazit	+	+	+		+			
Zeolit A	+	+	+	+				
Zeolit ZK-5	+	+	+		+			

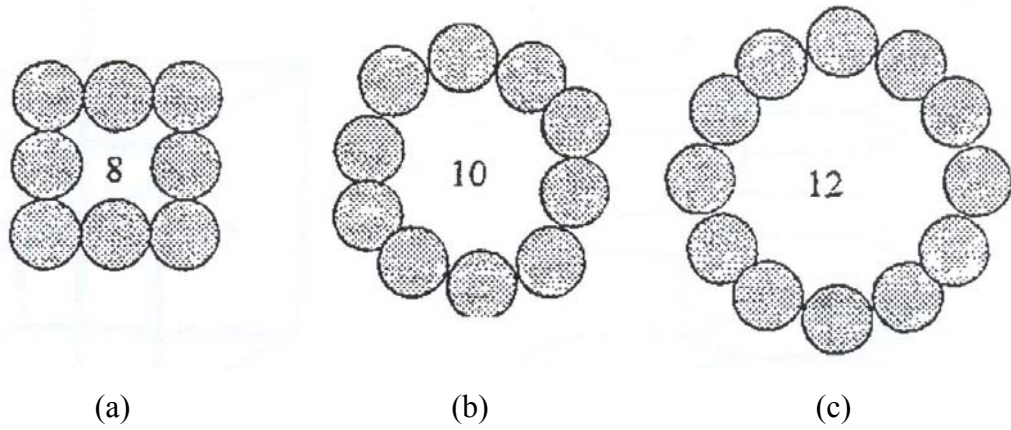
3.3.2. Kristal yapıdaki kanallara göre sınıflandırılması

Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapısında varolan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmalarının tam olarak belirlenebilmesi için hidrat(sulu) ve dehidrat(susuz) haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda meydana gelen molekül-iyon etkileşim faktörlerinin çok iyi anlaşılması gerekir (Breck, 1974, Gottardi and Galli, 1985). Kristal yapıdaki bu kanallar esas itibariyle farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin halka şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki dörtyüzlü sayısı ile belirlenir (Çizelge 3.3).

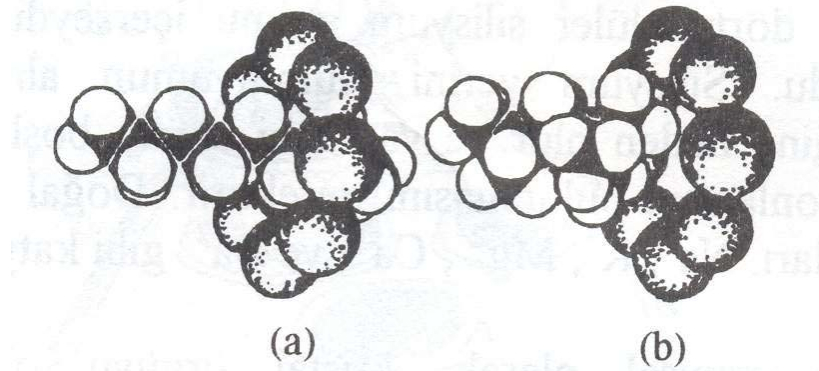
Çizelge 3.3. Zeolitlerin, halkalarındaki dörtyüzlü sayısına göre kanal açıklıkları (Breck,1974)

Dörtyüzlü Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu ($\text{\AA}$)
4	1,6
6	2,8
8	4,3
10	6,3
12	8,0
18 (henüz keşfedilmedi)	15

Tablodan da görüldüğü üzere 4, 5 ve 6 'lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H_2O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak esas önemli olanlar 8, 10 ve 12 'li halkalardır (Şekil 3.6). Zeolit molekül elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.7). Zeolitlerdeki bu kanal ve oyuklar, toplam hacmin %30-50 'sini oluşturmaktadır.



Şekil 3.6. Zeolitlerde, 8, 10 ve 12 dörtyüzlü içeren halkadan oluşan kanal boyutları; **(a)** Zeolit A ($3.5 - 4.5 \text{ \AA}$), **(b)** Klinoptilolit ($4.4 - 7.2 \text{ \AA}$), **(c)** Zeolit- Y ($6-8 \text{ \AA}$)



Şekil 3.7. **(a)** Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi, **(b)** Dallanmış zincir hidrokarbonların tutulması (Mueller, 1970).

Zeolitlerde üç tip kanal sistemi vardır (Breck, 1974);

- 1) Bir Boyutlu Kanal Sistemi (1-D) : Bu yapıdaki kanallar birbirleriyle kesişmez ve kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece bir yönde hareket eder.
- 2) İki Boyutlu Kanal Sistemi (2-D) : Bu kanal sisteminde kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece belirli bir düzlem içerisinde hareket edebilir ve birbiriyle bir düzlem içerisinde kesişen kanallar söz konusudur.
- 3) Üç Boyutlu Kanal Sistemi (3-D) : Eğer kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül, kanal sistemi boyunca yapı içerisinde herhangi bir noktaya ulaşabiliyor ise bu tip kanallara üç boyutlu kanal sistemi adı verilir. Birbiriyle

kesişen üç boyutlu kanal sisteminde iki ayrı tip vardır. Birinci tipte kanallar üç boyutta da birbirine eşittir ve yine bütün kanalların açıklıkları birbirinin aynı fakat yönleri farklı olabilir. İkinci tipte ise kanallar üç boyutta birbirine eşit olmayıp kanal açıklıklarının mesafesi kristalografik yöne bağlıdır.

3.3.3. Kristal yapıdaki Si/Al oranına göre sınıflandırması

Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350 °C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde kaybettiği su miktarını geri alırlar. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılıklar gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar hem yapıdaki Si/Al oranına göre, hem de yapı içerisindeki farklı yerlere göre değişmektedir. Çizelge 3.4 'de görüldüğü gibi Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağ kuvveti artmaktadır (Barrer, 1978).

Çizelge 3.4 Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi

Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık ($\text{\AA}$)
Natrolit	1,50	2,73
Edineonit	1,50	2,73
Levinit	1,86	2,70
Şabazit	2,08	2,70
Stilbit	2,48	2,67
Mazzit	2,71	2,68
Höylandit	2,85	2,67
Stellerit	3,50	2,65
Klinoptilolit	4,57	2,65

Daha önce de bahsedildiği üzere zeolitler, Si/Al oranlarına göre kabaca şu şekilde sınıflandırılabilir (Flanigen, 1991);

a) $Si/Al = 1-1.5$; Düşük Si/Al oranına sahip zeolitler (Zeolit-A, Zeolit-X)

b) $Si/Al = 2-5$; Orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (Erionit, Klinoptilolit, Mordenit, Şabazit, Zeolit-Y, Zeolit-L, Omega)

c) $Si/Al = 10-100$; Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler (ZSM-5, termokimyasal olarak modifiye edilmiş Erionit).

Zeolitlerde, Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır, fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa, bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.

Si/Al oranına göre yapılan zeolit sınıflandırmasında düşük silikalı Zeolit-A ve Zeolit-X en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler, hidrofilik özellik gösterirken, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler, hidrofobik özelliğe sahiptirler (Flanigen, 1991).

3.4. Doğal Zeolitler

Oluşumları bakımından doğal zeolitler, volkanik zeolitler ve sedimanter zeolitler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

1) Volkanik Zeolitler : Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. Bu grupta yer alan bazı zeolit mineralleri şabazit, filipsit, stilbit ve levinittir.

2) Sedimanter Zeolitler : Sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile alterasyonu sonucu oluşmuş zeolit mineralleridirler. Bu grupta yer alan bazı zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve femeritdir. Sedimanter zeolitleri oluşum ortamlarına göre; a) Deniz dışında, tuzlu ve alkali ortamda yataklanmışlar ve b) Taze su ve deniz ortamında yataklanmışlar şeklinde iki ana gruba ayırmak mümkündür (Breck, 1974).

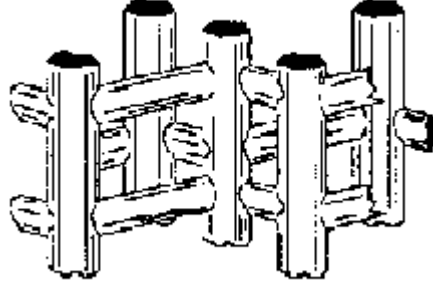
3.5. Sentetik Zeolitler

Literatürde 200 'den fazla sentetik zeolitten bahsedilmesine rağmen günümüzde ticari bakımdan önem taşıyan ve halen bir çok sahada uygulama alanı bulan sentetik zeolitlerin en önemli olanları Zeolit-A, Zeolit-Y ve ZSM-5 'dir.

3.5.1. ZSM-5 zeoliti

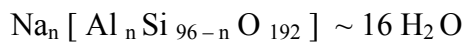
ZSM-5, katalizör maddeleri olarak önem taşıyan yüksek-silika zeolitlerde yeni bir sınıfın üyesi olarak kabul edilir.

ZSM-5 içindeki gözenekler Meier ve Olson (1992) tarafından gösterilmiştir. Buna göre, ana kanalın düz gözenekleri ile yan kanalın zig-zag gözenekleri yaklaşık 90° 'lık bir açıyla kesişir. Her iki gözenek de $5.1 \text{ \AA}$ ile $5.6 \text{ \AA}$ arası çapı olan silindirik şekildedir. Arakesitler arasındaki ana ve yan kanalların uzunluğu yaklaşık $5 \text{ \AA}$ 'dur. Ana kanalların y-yönündeki periyodikliği yaklaşık $5 \text{ \AA}$ 'dur, fakat sinüzoidal yan kanalın x-yönündeki periyodikliği zig-zag şeklinden dolayı yaklaşık $10 \text{ \AA}$ 'dur.



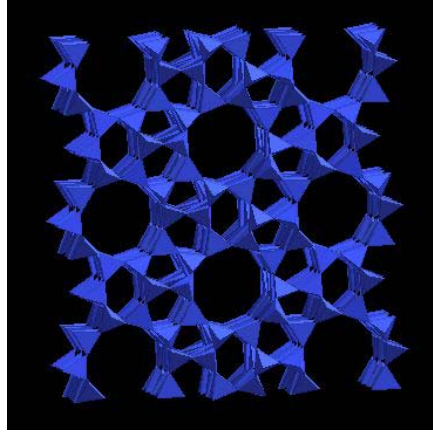
Şekil 3.8. ZSM-5 'in ana ve yan kanallarının şematik gösterimi

ZSM-5 'in yoğunluğu T birincil yapı birimini ifade etmek üzere $17.9 T / 1000 \text{ \AA}^3$ 'dür. İkincil yapı birimleri 5-1 konfigürasyonundadır. En küçük birim hücrenin kimyasal formülü, şu şekilde ifade edilir;



Burada $n < 27$ 'dir. Yani ZSM 5 silisyumca zengin bir sentetik zeolittir.

Şekil 3.9 'da, ZSM-5 'in ana ve yan kanallarının enine kesiti görülmektedir (British Zeolite Association).



Şekil 3.9. ZSM-5 'in ana ve yan kanallarının enine kesiti

ZSM-5 'in kanal boyutu, $5.8 \text{ \AA}$ (düz kanal için $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$.) kinetik çapa sahip benzenin benzeridir. Bu nedenle benzen, ZSM-5 içinde yüksek mobiliteye sahiptir. ZSM-5 'in kanal büyüklüğü ile benzen molekülünün çapı arasındaki birçok yakınlık, işlemde ZSM-5 katalizörlerinin performansını önemli ölçüde etkiler (Olson ve ark. 1981).

ZSM-5 'e bağlı katalizörler, kok şekline ve geniş gözenekli katalizörlere ait yıpranma oranlarına sahiptirler. Venuto ve ark., fojazit-tipi katalizörler ile yapmış olduğu çalışmalar sonucunda "moleküler büyüklük seçiciliği"nin zeolit katalizörlerinin yıpranmalarında önemli rol oynadığını belirtmiştir. Bu duruma bağlı olarak eğer bir zeolit kristalinin dış tarafı doldurulan gözeneklerden daha geniş boyutlarda boşluklar veya kafesler içeriyorsa, deliklerin içinden giremeyen büyük kristal içi ürünlerin "kok" formunda olmaları muhtemeldir. Moleküler büyüklük seçiciliği, gözenek doldurulması ve yer biçimliliği yoluyla katalizördeki yıpranmaları meydana getirmektedir. Bu durum zeolit katalizörlerindeki yıpranmaların, gözenek boyutlarına yaklaşan boşluklara bağlı olarak artacağını göstermektedir (Olson ve ark. 1981).

Rollmann ve ark. tarafından son zamanlarda yapılan araştırmalar ile bu konuya açıklık getirilmeye çalışılmıştır. Çeşitli gözenek büyüklüklerine sahip zeolitlerle yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, gözenek büyüklüğünün artmasıyla kok şeklinin arttığını ZSM-5 'in geniş gözenekli mordenit ve Y-zeolitlerinden daha az önemli yıpranma oranına sahip olduğunu belirtmiştir. ZSM-

5 'in alan zorlamaları sınırlı oranda kok şeklinin oluşmasını sağlamaktadır. ZSM-5 'in yapısından dolayı sayısız özelliklere sahip olması, alan zorlama ihtimali ve çok boyutlu gözenek sistemi, "moleküler büyüklük seçiciliği" sonucunda oluşabilecek kok şeklinin sınırlandırılmasına ve yıpranma oranının azalmasına yardım etmektedir (Olson ve ark. 1981).

4. SİMÜLASYON VE MONTE CARLO YÖNTEMLERİ

4.1. Temel İstatistik Kavramlar

Her biri ideal sistemlerin sağladığı koşulları sağlayan ve birbirleriyle etkileşmeyen çok sayıdaki sistemlerin oluşturduğu sistem topluluğuna istatistiksel topluluk adı verilmektedir. Herhangi bir özelliği sağlayan sistem sayısının her zaman aynı olduğu topluluğa da zamandan bağımsız istatistiksel topluluk adı verilir. Bu durumda dengenin çok açık bir tanımı verilebilir. Yalıtılmış makroskopik bir sistemi oluşturan sistemlerin meydana getirdiği istatistik topluluk zamanla değişmiyor ise sistem dengededir.

Bir sistemde, bir r olayının meydana gelme olasılığı olan P_r , N sayıdaki sistemin istatistiksel topluluğu üzerinde tanımlanır. Eğer toplulukta r olayını, N sayıdaki sistemden N_r sayıdaki sistem gerçekleştirirse, r olayının meydana gelme olasılığı

$$P_r = \frac{N_r}{N} \quad (N \rightarrow \infty) \quad (4.1)$$

olarak tanımlanır.

N sayıdaki sistem üzerindeki olasılıklar toplamı bire eşittir. Bu ifade bu olasılıklar için normalizasyon koşulu olarak bilinir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\sum_{r=1}^a P_r = 1 \quad (4.2)$$

Bir kaç olaydan herhangi birisinin meydana gelme olasılığı, her bir olayın meydana gelme olasılıklarının toplamına eşittir. Eğer iki olaydan birisinin meydana gelmesi, diğerinin meydana gelmesine ya da diğerinin meydana gelmemesine bağlı değilse, bu iki olay istatistiksel bağımsız olarak adlandırılır. İki'den fazla istatistiksel bağımsız olayın birlikte meydana gelme olasılıkları her birinin olasılıklarının çarpımıdır. r ve s olayları istatistiksel olarak bağımsız ise,

$$P_{rs} = P_r P_s \quad (4.3)$$

olarak ifade edilir. u 'nun ortalama değeri $\bar{u}$ ile gösterilir ve

$$\bar{u} \equiv \sum_r P_r u_r \quad (4.4)$$

ile tanımlanır. Burada toplam, u değişkeninin olası tüm u_r değerleri üzerinden alınır. u 'nun dağılımı,

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2 \quad (4.5)$$

ile tanımlanır. Dağılım, u 'nun aldığı değerlerin ortalama değerden sapmasının bir ölçüsüdür. $\overline{(\Delta u)^2}$ dağılımı, u 'nun karesi boyutlarında olup, u 'nun olası değerlerinin sapmasının bir ölçüsüdür. Dağılımın kare köküne eşit olan u boyutlarındaki niceliğe ise u 'nun standart sapması denir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\Delta u \equiv [\overline{(\Delta u)^2}]^{1/2} \quad (4.6)$$

Ortalama değerlerin veya normalizasyon koşullarının bulunmasındaki toplamalar, değişkenler sürekli ise, integrale dönüşür. Örneğin, normalizasyon koşulu bu durumda,

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_2} P(u) du = 1 \quad (4.7)$$

olarak ifade edilebilir. $P(u)$ olasılık yoğunluğu olup, $P(u)du$ ise, u ile $(u+du)$ aralığında u değişkenin bulunma olasılığıdır (Apaydın, 1988).

4.2. Sürekli Dağılımlar

4.2.1. Düzgün dağılım

Sürekli tipteki olasılık ve olasılık yoğunluk fonksiyonuna sahip diğer dağılımların türetiminde kullanılan en basit dağılımdır. $a \leq x \leq b$ aralığında değişime sahip ve

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad a \leq x \leq b \quad (4.8)$$

$$f(x) = 0 \quad \text{diğer tüm durumlarda} \quad (4.9)$$

olasılık fonksiyonuna sahip bir x 'in dağılımı olarak ele alınır.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = \int_a^b \frac{1}{a-b} dx = \frac{1}{a-b} \int_a^b dx = 1 \quad (4.10)$$

olur.

Düzenli dağılım gösteren x değişkeninin olasılık dağılım fonksiyonu,

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = \frac{x-a}{b-a} \quad (4.11)$$

ve ortalama,

$$M_x = \int_a^b \frac{x}{a-b} dx \quad (4.12)$$

$$M_x = E(x) = \frac{b+a}{2} \quad (4.13)$$

olarak bulunur. x 'in varyansı ise,

$$V_x = \frac{(b-a)^2}{12} \quad (4.14)$$

şeklinde verilir.

(a , b) aralığında düzgün dağılım gösteren bir rassal değişken türetmek için ters dönüşüm yöntemi kullanılarak,

$$x = a + (b - a) r \quad (4.15)$$

yaklaşımı kullanılır. Burada r, rassal değişkendir (Özdamar, 1988).

4.2.2. Üssel dağılım

Eğer bir olayın oluşu, diğer olayların oluşundan istatistiksel olarak bağımsız ise, olayların oluşları arasındaki zaman aralıkları üssel dağılım gösterir. Olasılık fonksiyonu,

$$f(x) = \alpha e^{-\alpha x} \quad 0 < \alpha, \quad 0 \leq x \quad (4.16)$$

$$f(x) = 0 \quad \text{diğer tüm durumlarda}$$

şeklinde verilir. Olasılık dağılım fonksiyonu,

$$F(x) = \int_0^x \alpha e^{-\alpha t} dt = 1 - e^{-\alpha x} \quad (4.17)$$

şeklindedir. Ortalama (beklenen değer) $E(x) = \frac{1}{\alpha}$ ve varyans $V_x = [E(x)]^2 = \frac{1}{\alpha^2}$ olarak verilir (Özdamar, 1988).

4.2.3. Gamma dağılımı

α parametrelili üssel rassal değişken olan k 'ların toplamı olarak bir işlem göz önüne alındığında gamma dağılımı bu işlemin incelenmesinde faydalı olmaktadır. Olasılık yoğunluk fonksiyonu pozitif eğrilik gösterdiğinden birçok deneysel dağılım gamma dağılımına uygunluk gösterebilir.

Gamma dağılımının olasılık fonksiyonu,

$$f(x) = \frac{\alpha^k x^{(k-1)} e^{-\alpha x}}{(k-1)!} \quad \alpha > 0, k > 0, x > 0 \quad (4.18)$$

şeklinde verilir. Bu dağılım fonksiyonuna Erlang dağılımı da denmektedir.

Beklenen değer, $E(x) = \frac{k}{\alpha}$ ve varyans, $V_x = \frac{k}{\alpha^2}$ olarak bulunur. Eğer $k = 1$ ise gamma dağılımı üssel dağılım olur. $k \rightarrow \infty$ iken gamma dağılımı normal dağılıma yaklaşır (Özdamar 1988).

4.2.4. Beta dağılımı

Eğer bir süreç, gamma dağılımı gösteren değişkenlerin oranlarında göz önüne alınan tipte ise beta dağılımından yararlanır. Beta dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu $[0,1]$ aralığında belirlenmiş olduğundan bir çok deneysel dağılım beta dağılımına uyabilir.

Olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$f(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \quad (4.19)$$

ile verilir. Beklenen değer,

$$E(x) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad (4.20)$$

ve varyans,

$$V_x = \frac{E(x)\beta}{(\alpha + \beta + 1)(\alpha + \beta)} \quad (4.21)$$

şeklinde verilir (Özdamar 1988).

4.2.5. Ki-kare dağılımı

Hipotez testlerinde yaygın bir şekilde kullanılan bir dağılımdır. Olasılık fonksiyonu, $\alpha = \frac{1}{2}$ için bir gamma dağılımı olmak şartıyla;

$$f(x) = \frac{x^{k-1} e^{-x/2}}{2^k \Gamma(k)} \quad x \geq 0 \quad (4.22)$$

şeklinde elde edilir. Burada, $k = r / 2$ 'dir ve r serbestlik derecesidir. Beklenen değer,

$$E(x) = 2k = r \quad (4.23)$$

ve varyans,

$$V_x = 4k = 2r \quad (4.24)$$

olarak verilir (Özdamar 1988).

4.2.6. t dağılımı

Standart normal dağılmış bir rassal değişkenle, ki-kare dağılmış rassal değişkenin özel bir fonksiyonu şeklinde tanımlanan yeni rassal değişken, t ya da student's t dağılımı olarak bilinir (Kara, 2000). Student's t dağılımı ana kütle standart sapmasının bilinmediği ve örnek hacmin küçük olduğu durumlarda kullanılır.

Eğer Z , standart normal dağılıma sahip ve Y , r serbestlik derecesi ile ki-kare dağılımına uyan iki bağımsız değişken ise bunların birlikte dağılımı t dağılımına uyar. Yeni elde edilen rassal değişken T ile gösterilirse;

$$T = \frac{Z}{\sqrt{Y/r}} \quad (4.25)$$

şeklindedir. T 'nin olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{V\pi}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{V+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{V}{2}\right)} \left(1 + \frac{x^2}{V}\right)^{-(V+1)/2}, \quad -\infty \leq x \leq \infty \quad (4.26)$$

olarak verilir. t dağılımının beklenen değeri,

$$E(T_V) = E\left(\frac{Z}{\sqrt{Y/V}}\right) = 0, \quad V > 1 \quad (4.27)$$

ve varyans,

$$V_{T_V} = \frac{V}{V-2}, \quad V > 2 \quad (4.28)$$

şeklinde verilir (Güriş ve Bülbül 1995).

4.2.7. Gauss (Normal) dağılımı

Normal dağılım simülasyon çalışmalarında yararlanılan dağılımlar içinde en önemlisidir. Normal dağılım μ ve σ parametreleri ile tanımlanır. Olasılık fonksiyonu,

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]}, \quad -\infty < x < +\infty \quad (4.29)$$

eğer $Z = \frac{x-\mu}{\sigma}$ değişkeni tanımlanırsa $Z = N(0,1)$ dağılım gösterir ve

$$f(Z) = \frac{e^{-Z^2/2}}{(2\pi)^{1/2}} \quad (4.30)$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(t)dt \quad (4.31)$$

$$F(Z) = \int_{-\infty}^Z f(z)dz \quad (4.32)$$

şeklindedir.

Eğer $x_1, x_2, \dots, x_N$ her biri $E(x) = \theta$ ve $V(x) = \sigma^2$ parametrelili aynı olasılık dağılımına sahip rassal değişkenler ise, $N \rightarrow \infty$ iken

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Pr \left[\frac{\sum_{i=1}^N x_i - N\theta}{\sigma\sqrt{N}} \right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-(1/2)Z^2} dZ \quad (4.33)$$

yazılır. Burada,

$$E\left(\sum_{i=1}^N x_i\right) = N\theta \quad (4.34)$$

$$V\left(\sum_{i=1}^N x_i\right) = N\sigma^2 \quad (4.35)$$

şeklindedir. Buradan,

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^N x_i - N\theta}{\sigma\sqrt{N}} \quad (4.36)$$

yazılır ve Z değişkeni N (0,1) standart normal dağılım gösterir. Bu yaklaşıma merkezi limit teoremi adı verilir.

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \text{ yaklaşımından, } x = \mu + Z\sigma \text{ yazılabilir (Özdamar, 1988).}$$

4.3. Kesikli Dağılımlar

4.3.1. Binom dağılımı

n tane bağımsız Bernoulli denemesi sonucu gerçekleşen olay sayılarını gösteren bir x değişkeni ele aldığımızda, bu denemelerde her denemede gerçekleşme olasılığı p, gerçekleşmeme olasılığı ise q = 1- p ‘dir. Yerine konularak, örneklemede n denemedeki gerçekleşen olay sayısı x, rassal değişkene eşit olur.

x ‘in olasılık fonksiyonu,

$$f(x) = C_x^n p^x q^{n-x} = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} \quad ,x = 0, 1, 2, \dots, n \quad (4.37)$$

şeklindedir. Beklenen değer,

$$E(x) = np \quad (4.38)$$

varyansı,

$$V_x = npq \quad (4.39)$$

şeklinde verilir. Burada $V_x < E(x)$ 'dir (Özdamar, 1988).

Gerçekte binom dağılımı, makroskopik sistemlerin incelenmesinde uygulanacak olan istatistiksel yöntemlerin basit bir modelinden başka bir şey değildir (Reif 1965).

4.3.2. Poisson dağılımı

Binom dağılımını ifade eden Eşitlik ? 'i yeniden ele alalım ve bu eşitliğin değişik bir bölgede geçerli olduğu bir yaklaşıklık inceleyelim. Bu yaklaşıklık, p olasılığı $p \ll 1$ şeklinde yeterince küçük ise ve ilgilenilen x sayısı, $x \ll n$ olmak üzere yeterince küçük olduğunda bir anlam kazanmaktadır. Yukarıda verilen koşullara göre olası yaklaşıklıkları inceleyelim. Önce,

$$\frac{n!}{(n-x)!} = n(n-1)(n-2).....(n-x+1) \quad (4.40)$$

olduğunu belirtelim. $x \ll n$ olduğundan eşitliğin sağındaki, x çarpandan her biri temelde n 'ye eşittir. Böylece,

$$\frac{n!}{(n-x)!} \approx n^x \quad (4.41)$$

yaklaşık sonucu bulunur. Sonra, $y \equiv (1-p)^{n-x}$ çarpanı veya eşdeğer olarak

$$\ln y = (n-x) \ln (1-p) \quad (4.42)$$

logaritmasını göz önüne alırız. $x \ll n$ ise, $n-x \approx n$ şeklinde dikkate alınabilir. Ayrıca, $p \ll 1$ koşulu, logaritmayı bir Taylor serisinin ilk terimi ile yaklaşık olarak yazmamızı sağlar. Yani, $\ln (1-p) \approx -p$ alınabilir. Böylece,

$$\ln y \approx -np \quad (4.43)$$

veya

$$y \equiv (1-p)^{n-x} \approx e^{-np} \quad (4.44)$$

olur. Eşitlik ? ve ? yaklaşımlarını Eşitlik ? 'de kullanarak,

$$f(x) = \frac{n^x}{x!} p^x e^{-np} \quad (4.45)$$

veya

$$f(x) = \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} \quad (4.46)$$

buluruz. Bu sonuca Poisson dağılımı denir. Burada,

$$\lambda \equiv np \quad (4.47)$$

olur. n 'nin ortalama değeri

$$\tilde{n} = \lambda \quad (4.48)$$

ile ifade edilir (Reif 1965).

4.4. Simülasyon Kavramı

Bir olay, süreç veya sistemle ilgili bir özelliğin ya da davranışın model üzerinde gözlenmesi simülasyon olarak adlandırılır. Birçok bilim dalında, problemlerin tam çözümünü elde etmede büyük güçlüklerle karşılaşılırken, yaklaşımlarla yapılacak analizler sonucunda çözüme ulaşmak mümkün olmaktadır. Bu tip çözümlerin doğruluğunu desteklemek açısından simülasyon çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Bu durumda, bilgisayar simülasyonu ile teorileri test etmek de mümkün olur. Simülasyon sonuçları, teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları ile de test edilir. Yani bilgisayar simülasyonu, teori ve deney arasında köprü vazifesi görmektedir. Bilgisayar simülasyonu, sistemin mikroskobik detaylarından, deneyin makroskobik verilerine doğru bir geçiş sağlar. Ayrıca bazen deneyden kaynaklanan basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğu gibi problemler bilgisayar simülasyonu ile ortadan kaldırılır.

Bu amaçla kullanılan temel simülasyon metotları, Monte Carlo (MC) simülasyonları ve Moleküler Dinamik (MD) simülasyondur. İstatistik sistemlerin sayısal simülasyonu, faz geçişi ve kritik olay çalışmalarında en çok ihtiyaç duyulan durumlardan biridir. Monte Carlo ve Moleküler Dinamik hesaplamalar böyle simülasyonlar için iki tamamlayıcı yöntemi oluşturmaktadır (Haile, 1992).

Monte Carlo metodunda, sistemi tanımlayan yapılar rassal sayı üretici kullanılarak üretilmektedir. Hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rassal sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzmann dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır. Moleküler dinamik metotta ise hesaplamalarda rassal sayı üretici

kullanılmamaktadır. Sistemin deterministik gelişimi, uygun bir hamiltonyen yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu tür algoritmalarda sıcaklık bir giriş parametresi olarak kullanılmamakta ve sıcaklık değeri farklı serbestlik dereceleri arasında enerjinin eş bölüşümü kullanılarak hesaplanmaktadır. Monte Carlo ve Moleküler Dinamik metotları arasında yer alan deterministik bir algoritma 1986 yılında Creutz tarafından oluşturulmuştur.

4.5. Monte Carlo Yöntemleri

Monte Carlo yöntemi, 1940 yılında Los Alamos'ta nükleer silah geliştirmek için çalışan bilim adamları tarafından kullanılan bir tür matematiksel yöneme verilen addır. Monte Carlo yöntemleri birçok fiziksel sistemin davranışının simülasyonunda kullanılan bir tekniktir. Monte Carlo yöntemleri, en basit problemlere bile uygulanabilir. MC simülasyon yöntemi, moleküler modellemenin tarihçesinde çok önemli bir yere sahiptir. Moleküller sistemlerin bilgisayar simülasyonunda kullanılan ilk teknik MC simülasyonudur. MC simülasyonu diğer simülasyon yöntemlerinden farklılık gösterir. Bunun nedeni, bu yöntemin stokastik (olasılıklı) oluşu yani deterministik (belirli) olmayışıdır. MC simülasyonlarında stokastik davranışlar, bu yöntemin tamamen rassal sayılara dayanmasının bir sonucudur. MC simülasyon yönteminin ana bileşenleri şunlardır (Aktürk, 2002).

1. Olasılık dağılım fonksiyonları (odf): Fiziksel veya matematiksel sistemler, olasılık dağılım fonksiyonlarının bir kümesi ile tanımlanmak zorundadırlar.
2. Rassal sayı üreteçleri: Birim aralığa düzgün olarak dağılmış rassal sayıların kaynağı mevcut olmalıdır.
3. Örneklem kuralı: Birim aralıkta rassal sayıların mevcut olduğu varsayılarak sistemin olasılık dağılım fonksiyonlarından örneklenmesinin tanımlanması gerekir.
4. Hata hesabı: Denemelerin bir fonksiyonu olarak istatistiksel hata tahmini oluşturulur ve diğer nicelikler bu hata dikkate alınarak belirlenmek zorundadır.
5. Varyans indirgeme yöntemi: MC simülasyonunda hesaplama zamanının azalması için, çözümü oluşturmada varyans indirgeme yöntemi kullanılır.

4.6. Rassal Sayı Üreteçleri

Simülasyon çalışmalarında ilk olarak rasgele sayılar tablosu (RST) kullanıldı. Bu tablolardan çok az sayıdaki rassal sayı dizilerini oluşturmakta yararlandı. Sonra aritmetik sayı üreteçleri kullanıldı. Bu üreteçlerin tekrarlama periyotları çok kısa idi. Uzun döngülerle elde edilebiliyordu. 1960'lı yıllardan sonra bilgisayarların hız, kapasite ve yaygınlık yönünden gelişme göstermesi belirlenen özellikleri tam olarak karşılayan algoritmalar geliştirilmesine imkan sağladı. Daha sonra özel ve genel amaçlı simülasyon dilleri, çok kısa bilgisayar zamanı gerektiren üretim algoritmalarını karşılar bir yapıya ulaştı (Özdamar 1988).

4.6.1. Kare ortaları üreteci

Von Neuman tarafından geliştirilen ve sayısal bilgisayarlarda uygulanan ilk rassal sayı üretecidir. (Özdamar 1988).

Bu yöntemde, ilk olarak rastlantısal olarak seçilen bir X_0 başlangıç sayısı belirlenir. Belirlenen bu sayının, türetilmek istenilen sayının hane sayısı ile aynı hane sayısına sahip olması gereklidir. X_0 'ın karesi alınarak hane sayısı(h) 'nın iki katı kadar uzunlukta bir sayı katarı elde edilir. Eğer elde edilen katar istenilen uzunlukta değil ise, katarın sol tarafına sıfır eklenerek tamamlanır. Elde ettiğimiz katarın soldan ve sağdan $h / 2$ kadar kısmı atılarak ortada kalan h basamaklı sayı, elde etmek istenilen rassal değer (X_i) olarak atanır. Daha sonraki türetmeler için X_i rassal değeri X_0 kök değeri olarak alınarak işlemler tekrarlanır. Örnek türetim şu şekildedir;

$X_0 = 1999$ olsun,

X_0 (Kök Değeri)	$(X_0)^2$	X_i (Rassal Sayı)
1999	03996001	9960
9960	99201600	2016
2016	04064256	0642
0642	00412164	4121
4121	16982641	9826

Günümüzde bu yöntem, tarihsel değerinden öte uygulamada pratik bir değere sahip değildir.

4.6.2. Doğrusal uyumlu üreteç

Çalışmalarda çok sık kullanılan rassal sayı üreteçlerinden biridir. İlk olarak Lehmer (1951) tarafından verilmiştir. Bu yöntemde X_0 gibi bir başlangıç sayısı kök olarak alınır. Dizideki sayıların türetiminde a gibi bir çarpan ve c gibi bir sabit dikkate alınarak $(a.X_0 + c)$ sayısı m gibi bir bölenle bölünerek kalan sayı rassal sayı olarak ele alınır. Diziyi elde etmede kullanılan fonksiyon

$$X_i = (a \cdot X_{i-1} + c) \bmod m \quad (4.49)$$

şeklinde verilir. Bu denklemdeki m , $m-1$ olduğunda en büyük rassal sayı elde edilir. Tekrarlama periyodu m den daima küçük olacağından m 'nin en büyük değerde olması gerekir. Böylece uzun bir dizi elde edilebilir. Mod 'un seçiminde bilgisayarın kelime bilgisinin önemi vardır. m 'nin alabileceği maksimum değer kullanılan bilgisayarın sabit değişkenlerinin alabileceği en büyük değere eşittir. Bu sayı w olarak adlandırılır. Modern bilgisayarlarda sabit değişkenler sayısı 32 bittir. Bunun anlamı $w = 2^{32}$ 'dir. $m = w$ seçilmesi çok uygundur.

Dizinin tekrarlama periyodu m 'den çok küçük olduğu için a ve c 'nin değerlerinin belirlenmesinde c 'nin m ye üssel bağıllık göstermesi gerekir. Üs değerinin m ile bölünebilen değeri $(a-1)$ 'e eşit olmalıdır. Bu kısıtlamalara göre çarpan değerleri,

$$a = n^p + 1 \quad (4.50)$$

şeklindeki değerlerden biri olmalıdır. Burada n bilgisayarın sayı belirlemede kullandığı kök değeridir. k bilgisayarın kelime uzunluğu bit sayısı olmak üzere, $m = n^k$ ve $z \leq p \leq k$ olması uygun seçim olmaktadır (Özdamar 1988).

4.6.3. RND rassal sayı üretici

Bilgisayarların BASIC tabanlı derleyicilerinde yer alan bir rassal sayı üreticidir. BASIC dilinde bir simülasyon çalışması yapıldığında RND komutu yardımıyla rassal değer elde etmek mümkün olmaktadır.

Bu üreteç temelde $[0, 1]$ aralığında rassal sayı üretmektedir. Ancak uygun algoritmalar yardımıyla, a ve b gerçel sayılar olmak üzere $[a, b]$ aralığında rassal sayı elde etmek mümkün olmaktadır.

Ele aldığımız diğer üreteçlere göre yineleme periyodu çok uzun ve daha hızlı bir yöntemdir.

4.6.4. Marsaglia rassal sayı üreticileri

Marsaglia rassal sayı üretici kombinasyon olarak bilinir. Çünkü iki farklı üreticiden oluşur. 2^{144} mertebesinde bir periyoda sahiptir. İlk üretici,

$$X_i = (X_{n-r} * X_{n-s}) \bmod m$$

şeklinde dir. Burada m, r ve s sabitler, * seçime bağlı herhangi bir işlemdir.

İkinci üretici aşağıdaki matematiksel işlemi kullanan rassal sayı üreten aritmetik dizi yöntemidir.

$$\text{Eğer } c \geq d \text{ ise } c * d = c - d ;$$

$$\text{eğer } c < d \text{ ise } c * d = c - d + 16777213 / 16777216$$

olarak verilir. Bu dizinin n inci değeri,

$$Y_n = Y_{n-1} * (7654321 / 16777216)$$

ile verilir. Birleştirilmiş dizinin n inci sayısı

$$U_n = X_n * Y_n \quad (4.51)$$

olarak elde edilir (Leach 1996).

4.7. Rassal Değişkenlerin Türetilmesi

Olasılıklar, dağılım fonksiyonlarından ortaya çıkan sürekli değişkenlerle ilişkili olabilir. Böyle dağılımlar hem doğada hem de yapay rastlantısal işlemlerde mevcuttur. Örneğin bir atomdan bir fonun saçıldığı düşünelim. Fotonun saçılma açısı, bazı açılarda, diğerlerinden olmak üzere 0° ile 180° arasında sürekli bir değere sahiptir. Olasılık dağılımlarından rassal değişkenler türetmek için, nokta fonksiyona gereksinim vardır. Bu nokta fonksiyonu $F(x) = P(X \leq x)$ olarak verilir ve X rassal değişkenin yığılımlı dağılım fonksiyonu olarak adlandırılır (Özdamar 1988).

$F(x)$, x 'in artan bir fonksiyonudur ve her x noktasında sağa doğru süreklilik gösterir. $0 \leq F(x) \leq 1$ olduğu için $F(-\infty) = 0$, $F(\infty) = 1$ olacaktır. Dağılım fonksiyonu türevi alınabilecek aralıklara sahiptir. Bu aralıklarda olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$f(x) = \frac{dF}{dx} \geq 0 \quad (4.52)$$

olarak tanımlanabilir. Eğer $F(x)$ sürekli değil ise olasılık fonksiyonu olarak tanımlanır. Olasılık dağılımlarından değişkenler elde etmek için üç genel yöntem vardır (Kalos ve Whitlock 1986).

a) Ters dönüşüm yöntemi b) Reddetme yöntemi c) Karışım yöntemi

Olasılık dağılımlarına uyan rassal değişken türetilmesi ile ilgili yöntemler esasen tek düze dağılım gösteren değişkenler türetip bunları istenilen dağılımlara dönüştürme çalışmalarını temel alırlar (Özdamar 1988).

5. ZSM-5 ZEOLİTİNDE HELYUM VE ARGONUN ADSORPSİYONUNUN SİMULASYONU

5.1. Çok Bileşenli Gazların ve Saf Gazların Adsorpsiyonunda Yüzey Aşırı Değişkenleri

Çok bileşenli gaz adsorpsiyonunun termodinamiğinin geliştirilmesinde, adsorpsiyon ölçümü için doğru deneysel özellikleri sağlayan yüzey aşırı değişkenleri kullanılmıştır. Yüzey potansiyeli, adsorpsiyon izosterik ısıları ve adsorpsiyon sistemi ısı kapasiteleri gibi pratik kullanımların termodinamik özelliklerini tanımlamada ve değerlerini hesaplamada deneysel yüzey aşırı verilerin kullanılması gereklidir.

Çok bileşenli gazlardan adsorpsiyon izosterik ısılarını yaklaşık olarak hesaplamak için yeni metotlar ve birçok yeni termodinamik tutarlılık testleri tanımlanmıştır.

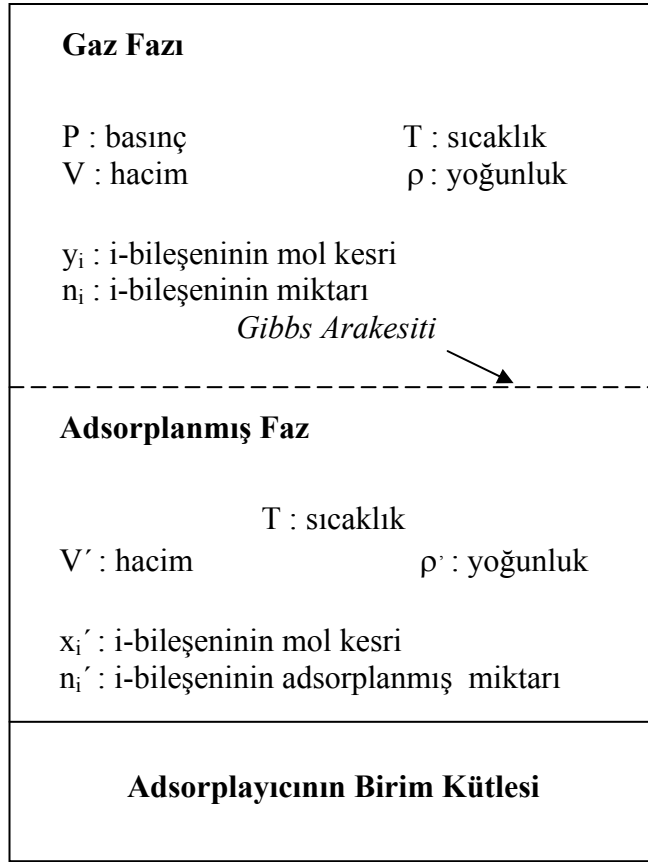
i-bileşenlerinden oluşan çoklu gaz karışımının ya da tekli gazın adsorpsiyon miktarının ölçümünde gerçek deneysel değişken, yüzey aşırılığıdır. Yüzey aşırılığı ilk olarak Gibbs(1961) tarafından kavramlaştırılmıştır. Yüzey aşırılığı, i-bileşenlerinin adsorplanmış gerçek miktarı ile, denge gaz fazıyla aynı durum ve yoğunluğa sahip adsorplanmış fazda bulunan i-bileşeninin miktarı arasındaki farktır (Sircar, 1985).

Şekil 5.1, Gibbs modeline göre çok bileşenli bir adsorpsiyon sistemini tanımlamaktadır. Bu sistem, V' hacmindeki adsorplanmış faz, V hacmindeki denge gaz fazı ve adsorplayıcının birim miktarından oluşmaktadır. Adsorplayıcının hareketsiz ve sistemin kararlı olduğu ve böylece dengede gazların adsorpsiyonunun hiç olmadığı var sayılır.

Gaz fazı, P basıncında, T sıcaklığındadır ve i-bileşeninin mol kesri y_i dir. Gaz ve adsorplanmış fazın yoğunlukları sırasıyla ρ ve ρ' dür. Adsorplanmış fazda i-bileşeninin miktarı,

$$n_i' = V' \cdot \rho' \cdot x_i'$$

şeklindedir. Burada,



Şekil 5.1. Dengedeki çok bileşenli gaz adsorpsiyon sisteminin, Gibbs modeline uygun şematik gösterimi (Sircar, 1985).

$$x_i' = \frac{n_i'}{\sum n_i'}$$

yani bu fazdaki mol kesridir. $n' = \sum n_i'$ dir. Yani adsorplanmış fazdaki tüm adsorplananların sistem içindeki toplam miktarıdır.

n_i^o ve n^o , sırasıyla i-bileşenlerinin ve tüm adsorplananların sistem içindeki toplam miktarıdır.

V^o , adsorplananlar tarafından girilebilir sistemin hacmidir. Sistem içindeki hacim ve materyal dengesi, şunları verir;

$$V^o = V + V' \quad (5.1)$$

$$n_i^o = V \rho y_i + V' \rho' x_i' \quad (5.2)$$

$$n^0 = \sum n_i^0 = V\rho + V'\rho' \quad (5.3)$$

P, T, ρ , y_i , n_i^0 , n^0 ve V^0 , sistem için deneysel tek değişkenlerdir. Bunlardan P, T ve y_i , gaz fazında uygun bir düzenek yardımıyla direkt olarak ölçülebilir. ρ gaz fazı için bir durum denklemi (ideal gaz için $\rho = \frac{P}{kT}$) kullanılarak hesaplanır. n_i^0 ve n^0 , adsorpsiyon işleminden önce, adsorplayıcı ile temas edecek her bir adsorplanan miktarı ölçülerek ya da sistemi tamamen desorbe ederek ve desorplanmış gazın toplam miktarı (n^0) ve mol kesrini (y_i) ölçerek belirlenebilir ($n_i^0 = n^0 \cdot y_i^0$). V^0 ise, adsorplanmayan bir gazın sistem içerisine bilinen bir miktarı sokularak basınç farkının ölçülmesiyle elde edilebilir.

Teorik olarak, adsorplanmayan gaz diye bir kavram olmamasına karşın, düşük basınç ve yüksek sıcaklıktaki helyum'un pratikte, kullanılan pek çok gaz ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir bir adsorpsiyona sahip olduğu düşünülür. Everett(1971) bu ihmal edilebilirliği detaylı olarak ele almıştır. Ancak bu ihmal gerçeği tam olarak yansıtmamaktadır. Helyum hacmi (V^0) 'nin aynı zamanda diğer adsorplananlar tarafından girilebilir olduğu varsayılmıştır.

V , V' , ρ' ve n_i' değişkenleri adsorplanmış fazın büyüklüğüne ve yapısına bağlıdır. Bu nicelikler doğrudan ölçülemezler. V' , Şekil (5.1) 'de kesikli çizgilerle gösterilen Gibbs arakesiti ile keyfi olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, Eşitlik (5.1) ve (5.3) kullanılarak,

$$n_i^0 - V^0 \cdot \rho \cdot y_i = V' \cdot (\rho' \cdot x_i' - \rho \cdot y_i) \quad (5.4)$$

şeklinde, tüm bileşenler için toplamı alındığında ise,

$$n^0 - V^0 \cdot \rho = V' \cdot (\rho' - \rho) \quad (5.5)$$

şeklinde gösterilebilir(Sircar, 1985).

Eşitlik (5.4) ve (5.5) 'in solundaki değişkenler deneysel olarak ölçülebilir değişkenlerdir. Böylece bu denklemlerin sağında kalan değerler, her ne kadar bazı terimler Gibbs arakesitinin konumunun seçimine bağlı olsa da, yaklaşık olarak hesaplanabilirler.

Eşitlik (5.4) ve (5.5) 'in sağında kalan değerler sırasıyla, i-bileşeninin yüzey aşırılığı(n_i^m) ve toplam yüzey aşırılığı($n^m = \sum n_i^m$) olarak adlandırılır.

Yani;

$$n_i^m = V'.(\rho'.x_i' - \rho.y_i) \quad (5.6)$$

$$n^m = V'.(\rho' - \rho) \quad (5.7)$$

şeklindedir. n_i^m ve n^m , çok bileşenli gaz karışımında adsorpsiyonun miktarını temsil eden, gerçekte ölçülmüş değerlerdir

Bir saf gaz adsorpsiyonunda ise sadece bir yüzey aşırı değişkeni vardır. $x' = y = 1$ olduğundan,

$$n^{m*} = V'.(\rho' - \rho) \quad (5.8)$$

şeklindedir. Burada * işareti, niceliğin saf gaz için olduğunu ifade etmek için kullanılmıştır (Sircar, 1985).

Çok bileşenli bir gaz karışımında i-bileşenlerinin adsorpsiyonunun yüzey aşırılığını tanımlamada alternatif bir yol ise; n_i^e , yüzey aşırılığı olmak üzere, yaklaşık olarak,

$$n_i^e = n_i' - n'.y_i \quad (5.9)$$

şeklindedir. n_i' açık olarak yazılacak olursa,

$$n_i^e = n'.(x_i' - y_i) \quad (5.10)$$

olur. Eşitlik (5.1) ve (5.3) 'ten yararlanarak,

$$n_i^e = n_i^0 - n^0.y_i \quad (5.11)$$

şeklinde yazabiliriz. Eşitlik (5.10) 'un sağ tarafındaki değerler, deneysel olarak ölçülebilir değişkenler oldukları için, n_i^e değeri de ölçülebilirdir.

Yüzey aşırılığının bu tanımı, yaklaşık olarak hesaplanmasından dolayı V^0 toplam hacmine ihtiyaç duymaz. Bu tanım ile,

$$\sum n_i^e = 0 \quad , \text{ karışım için} \quad (5.12)$$

$$n^{e*} = 0 \quad , \text{ saf gaz için} \quad (5.13)$$

olur. Bu sebeple de yapmış olduğumuz bu ikinci tanıma dayalı aşırı değişkenler, çok bileşenli bir gaz karışımının adsorpsiyonunu anlamada geçerli olurken, saf gazın adsorpsiyonunu anlamada yetersiz kalmaktadır. Oysaki, ilk olarak yapmış olduğumuz tanımlamadaki n^m ve n^{m*} değişkenleri sırasıyla, hem çok bileşenli bir gaz karışımını, hem de saf gazın adsorpsiyonunu anlamada etkindir. Öyleyse,

$$n^e = n_i^m - n^m.y_i \quad (5.14)$$

yazıldığında; Eşitlik (5.14), bir gaz karışımının i-bileşeni için yüzey aşırı değişkeninin her iki çeşidiyle de ilgili olacaktır (Sircar, 1985).

5.2. Simülasyondan Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermlerinin Deneyle Karşılaştırılması

Mikrogözenekli adsorplayıcılarda, simülasyon çalışması için katıyı temsil eden bir örnek oluşturulur. Zeolit için bu örnek, birçok birim hücre içermeli ve periyodik sınır koşullarını sağlamalıdır.

Saf gaz için, birim adsorplayıcı kütlesi başına deneysel olarak elde edilen özgül Gibbs aşırı adsorpsiyonunu, n^m ile ifade eder ve Eşitlik (5.8) 'deki ($V \cdot \rho$)' yü, adsorplanmış fazın simülasyondan elde edilen, adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar, yani “özgül mutlak adsorpsiyon (n^a)” olarak ifade edersek, Eşitlik (5.8) şu şekilde olacaktır;

$$n^m = n^a - V \cdot \rho \quad (5.15)$$

Burada V , bulk gaz fazının hacmi, ρ ise yoğunluğudur.

Gözenekli katılarda, katının dış yüzeyindeki adsorpsiyon, gözeneklere kıyasla önemsiz olmayacak kadar düşüktür. Bu yüzden ihmal edilebilir ve bu durumda Eşitlik (5.15), V_g özgül gözenek hacmi olmak üzere,

$$n^m = n^a - V_g \cdot \rho \quad (5.16)$$

şekline dönüşecektir. Simülasyon sonuçlarından elde edilen mutlak adsorpsiyon (n^a) 'u, deney sonuçlarından elde edilen değerlerle karşılaştırmak için Eşitlik (5.16) yardımı ile Gibbs aşırı adsorpsiyonu (n^m) 'na dönüştürmek gerekmektedir.

Ölü hacmin deneysel açıklamasında, helyum adsorplanamaz, yani $n^m = 0$ 'dır. Bu durumda, Eşitlik (5.16) 'dan adsorplayıcının helyum için özgül gözenek hacmi (V_g) için;

$$V_g = \frac{n^a}{\rho} \quad (\text{helyum için}) \quad (5.17)$$

yazılabilir. Çok düşük basınçta hal denklemi, ideal gaz yasasına uyacağından yaklaşıklıkla,

$$V_g = \frac{n^a \cdot k \cdot T}{P} \quad (5.18)$$

yazılabilir.

5.3. Adsorpsiyon İkinci Virial Sabitinden Gözenek Hacminin Belirlenmesi

Helyumu gözenekte simüle etmek yerine, gözenek hacmini adsorpsiyon ikinci virial sabitinden hesaplamak daha uygun olacaktır. İkinci virial sabit deneysel olarak şu şekilde elde edilir;

$$B^m = k T \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{dn^m}{dP} \right) \quad (5.19)$$

Simülasyondan ise;

$$B^a = k T \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{dn^a}{dP} \right) \quad (5.20)$$

Eşitlik (5.16), (5.19) ve (5.20) kullanılarak,

$$B^m = B^a - V_g \quad (5.21)$$

yazılabilir. Helyum için $n^m = 0$ olduğu için, $B^m = 0$ olacaktır. Bunun sonucu olarak da Eşitlik (5.21) şu şekilde ifade edilebilir;

$$V_g = B^a \quad (T \text{ sıcaklığındaki helyum için}) \quad (5.22)$$

Yani, mutlak adsorpsiyon ikinci virial sabiti gözenek hacmine eşit olacaktır.

Mutlak adsorpsiyon ikinci virial sabiti (B^a), konfigürasyon integrali olarak şu şekildedir;

$$B^a = \frac{1}{m_s} \int e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} dr \quad (5.23)$$

Burada m_s , simülasyon örnek hücresinde tanımlanan katı adsorplayıcının kütlesini, ϕ , tek bir molekülün gaz–katı potansiyel enerjisini göstermektedir. İntegral tüm örnek üzerinden alınmalıdır. Eşitlikteki üslü ifade gözenek içersinde sonludur. Fakat, $\phi \rightarrow \infty$ katı içersinde aniden sıfıra gitmektedir.

Adsorpsiyon ikinci virial sabiti sıfır basınç limitini ifade eder. Ancak, deneyler sonlu basınçta gerçekleştirilir ve bu basınçta “helyum adsorplanır mı?” sorusuna simülasyonlar ortalama gözenek yoğunluklarını karşılaştırarak cevap verebilir. Simülasyona dayalı ortalama gözenek yoğunluğu,

$$\rho_g = \frac{n^a}{V_g} \quad (5.24)$$

dir. Buna göre, $\rho_g = \rho$ olması, yani ortalama gözenek yoğunluğunun, gazın bulk yoğunluğuna eşit olması, helyumun aşırı adsorpsiyonunun sıfır olduğu hipotezini doğrulayacaktır.

Eşitlik (5.23) 'e göre integral, dolayısıyla gözenek hacmi sıcaklıkla çok az değişim göstermektedir. Örneğin, sıcaklığın 300K 'den 1000K 'e değişiminde gözenek hacmi sadece % 2,5 'luk bir artış göstermektedir. Ancak, bu değişim küçük olmasına rağmen simülasyonlar, deneyle aynı sıcaklıkta tasarlanmalıdır.

5.4. İzosterik Isının Simülasyon – Deney Karşılaştırması

Bu bölümde, simülasyondan elde edilen gaz-gaz ve gaz-katı potansiyel enerjileri ile deneyden elde edilen ve bir diferansiyel entalpi olan izosterik ısının nasıl karşılaştırılacağı ele alınacaktır. Adsorpsiyon izosterik ısısı,

$$q_{st} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{n^m} \quad (5.25)$$

şeklinde ifade edilir. Deneysel adsorpsiyon ısısı, yığın, durgun hal, izosterik, izobarik vb. durumlara bağlıdır. Adsorpsiyon ısısının birçok farklı tipinin olması karmaşıklığı artırır. İzosterik ıyı açıklamak için yola bağlı kalmaktansa, sadece değişkenleri belirten ve yoldan bağımsız hal değişimleri içeren diferansiyel ve integral entalpilerle çalışmak daha iyi olacaktır. Adsorplanmış fazdan ideal gaz durumuna desorpsiyonun integral entalpisı,

$$\Delta H^m = h^* n^m - H^m \quad (5.26)$$

şeklindeir. Yani $-\Delta H^m$, ideal gaz referans durumuna göre adsorplanmış fazın, integral entalpisidir. Burada; h^* , ideal gaz referans durumunda molar entalpi, H^m , adsorplayıcının birim kütlesi başına özgül entalpisidir.

Desorpsiyonun diferansiyel entalpisı ise şu şekilde verilir:

$$\Delta \bar{h}^m = \left[\frac{\partial \Delta H^m}{\partial n^m} \right]_T = h^* - \left[\frac{\partial H^m}{\partial n^m} \right]_T \quad (5.27)$$

Desorpsiyonun diferansiyel entalpisı kalorimetreye doğrudan ölçülebileceği gibi (Dunne, 1996), adsorpsiyon izotermelerinden ayrıntılı termodinamik eşitlikler kullanılarak da ölçülebilir (Siperstein-Myers, 2000).

$$\Delta \bar{h}^m = kT \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n^m} \quad (5.28)$$

İdeal gaz için fugosite (f) basınca eşittir. Buna göre,

$$\Delta \bar{h}^m = kT \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n^m} \quad (5.29)$$

şeklindedir. Eşitlik (5.25) ve (5.29) 'yi karşılaştırsak, aynı olduğunu görürüz. Yani, desorpsiyonun diferansiyel entalpisi, saf ideal gaz için izosterik ısıya eşittir. Fakat Eşitlik (5.28) kalorimetri ve adsorpsiyon izotermi arasında daha genel bir termodinamik bağıntı verir.

Desorpsiyonun tam diferansiyel entalpisi mutlak adsorpsiyon (n^a) ve potansiyel enerji (ϕ) 'deki dalgalanmalardan hesaplanabilir.

$$\Delta \bar{h}^a = - \frac{f(\phi, n^a)}{f(n^a, n^a)} + kT \quad (5.30)$$

Burada $f(X,Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$ şeklindedir ve X-Y çiftleri arasındaki farklılaşmayı ifade etmektedir.

Sonlu yükleme için, simülasyondan tam diferansiyel entalpi ($\Delta \bar{h}^a$) ile deneysel diferansiyel entalpi ($\Delta \bar{h}^m$) arasındaki basit ilişki hakkında bilgi sahibi değiliz. Sonlu yükleme için karşılaştırmalar ileriki bölümlerde ele alınacaktır. Sıfır basınç limiti için uygun çözüm şöyle verilebilir (Myers 1997);

$$\Delta \bar{h}^m = \frac{\Delta \bar{h}^a}{1 - \frac{V_g}{B^a}} \quad (P \rightarrow 0 \text{ için}) \quad (5.31)$$

Eşitlik (5.31) 'a göre deneysel diferansiyel entalpi $\Delta \bar{h}^m$, simülasyondan elde edilen $\Delta \bar{h}^a$ 'dan daha büyüktür.

Eşitlik (5.21) ve (5.23) 'e bağlı olarak bir integral alarak ikinci virial sabit tanımladığında Eşitlik (5.29) 'yi Eşitlik (5.19) 'de adsorpsiyon izotermi sınırlı formu olarak uygularsak, bu bize sıfır basınç limitinde desorpsiyonun diferansiyel entalpisi (izosterik ısı) için şu sonucu verir;

$$\Delta \bar{h}^m = \frac{\int \phi(r) \cdot e^{-\phi(r)/kT} dr}{\int e^{-\phi(r)/kT} dr - m_s V_g} + kT \quad , P = 0 \text{ için} \quad (5.32)$$

Burada ϕ tek molekül için gaz-katı potansiyel fonksiyonu ve integraller katı adsorplayıcının örnek m_s kütlesi üzerinden alınmıştır.

Eşitlik (5.21) ve (5.23) birleştirilirse,

$$B^m = \frac{1}{m_s} \int e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} dr - V_g \quad (5.33)$$

elde edilir. Eşitlik (5.32) ve (5.33), iki bilinmeyen parametre, Henry sabiti (B^m / kT) ve sınırlandırılmış izosterik ısı ($\Delta \bar{h}^m$) 'nın deneysel değerleri için çözülebilir.

5.5. Potansiyel Fonksiyonunun Tayini

Moleküler simülasyon, bilgisayarın icadından kısa süre önce (Metropolis et. al. 1954), adsorpsiyonun simülasyonu ise daha sonra (Stroud et. al. 1976) gerçekleşmiştir. Bu yöntemde sayısal teknikler kullanılarak, simülasyon verilerini termodinamik özelliklerle ilişkilendiren istatistiksel eşitlikler iyi oluşturulmuştur.

Moleküler simülasyonda en zayıf halka potansiyel fonksiyonudur. Bununla beraber, moleküller arası enerjilerin hesaplamalarını oluşturmada salt teorik yaklaşım nano-mertebede bir katı yapı içerisinde yoğun adsorplanmış faz içeren adsorpsiyon sistemleri için moleküller birbirlerini hesaplamalar dışında etkileyebilirler. Ancak, teoriden kesin inter-moleküler enerjilerin elde edilmesindeki yetersizlik, moleküler simülasyonun bir mühendislik aracı olarak kullanılmasını engellemez. Günümüzde, verim almanın yolu dispersiyon için Lennard- Jones potansiyeli gibi etkili fonksiyonları kullanmaktan geçmektedir.

İndüksiyon enerjisi (dipol – indüklenmiş dipol gibi) bazen ihmal edilir ve dispersiyon enerjisi öncelikli olarak ele alınır. Elektrostatik enerjiler, hem Coulomb yasasından, hem de yük dağılımlarının çok kutuplu açılımıyla hesaplanır. Bu yaklaşım bulk-sıvı dengesi ve taşınım özelliklerini anlamada avantaj sağlar.

Adsorpsiyonun moleküler simülasyonu atomik boyutta katının yapısını modellemeye ihtiyaç duyduğu için karmaşıktır; ancak, daha etkin potansiyel fonksiyonların kullanılması, işi masaüstü bilgisayarlarda yapılabilir kılmıştır. Etkin potansiyel fonksiyonlarının kullanılması buradaki parametrelere ilişkin bilgilerin kabulünü gerektirir. Birçok kez bu parametreler, kutuplanabilirlik, diamagnetik duygunluk, London ya da Kirkwood-Müller dispersiyon teorileri kullanılarak hesaplanmaya çalışılmış, ancak başarılı olamamıştır. Etkin parametreler, deneysel verilerden elde edilmektedir.

Adsorpsiyonu simüle etmede ve sonuçları deneyle karşılaştırmada kullanılan etkin parametrelerin adsorpsiyon verilerinden elde ediliyor olması; döngüsel bir çaba gibi görülebilir. Ancak, simülasyonla, dinamik ve denge davranışlarına ilişkin anlık görüntüler (veriler) alınabilmesi, materyallerden en iyi şekilde yararlanma imkanı sağlamaktadır. Bir diğer önemli getirisi de; tek bileşenli gazların adsorpsiyon verilerinden çok bileşenli adsorpsiyon hakkında öngörude bulunulabilmesidir.

Ar ve CO₂ gibi basit moleküller için önceden oluşturulana benzer şekilde, gaz-katı çiftleri için etkin potansiyel parametrelerinin tablosunu oluşturmak çok yararlanan bir şeydir (Hirschfelder, 1954). Potansiyel parametrelerini ikinci virial sabite benzer olarak deneysel verilerden türetmek, uygulama açısından gaz-katı çiftleri için böyle bir tablo oluşturmak uğraşılmaya değerdir ve uzun vadeli bir araçtır.

Etkin gaz-katı potansiyel parametrelerini elde etmek amaçlandığı için; silisyum ve oksijen atomları tarafından indüklenmiş tüm elektrostatik etkileşimler bir tek etkin potansiyel fonksiyonuna ulaştırır. Silikattaki oksijen atomları ile adsorplanan moleküller arası çift (ikili) enerjisi Lennard- Jones potansiyeli ile tahmin edilebilir (Talu-Myers, 2001).

$$\phi_{ij} = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (5.34)$$

Bir ön dizilim şemasından, kristalografik veri (Olson 1981) ve 0.1 Å ‘luk 3-boyutlu kafes yapının kullanımıyla gaz-katı potansiyellerinin hesaplanmasında yararlanılır. 100 Å ‘luk kesilme yarıçapı, katı içersinde yaklaşık 30.000 O-atomu içeren ön dizilim için kullanılır. Ayrıca, ön dizilimler de zaman alıcıdır. Eğer potansiyel boyutsuz formda toplanabilirse, sadece bir kare yapmaya ihtiyaç duyulur.

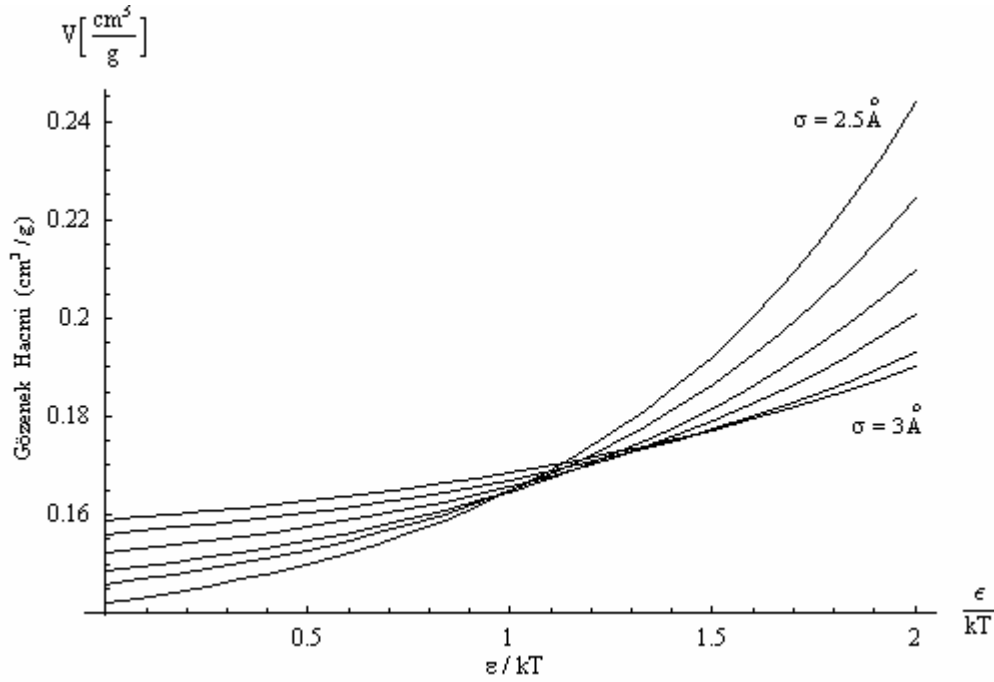
Simülasyon için, ön dizilim enerjisi verilen bir konuma bağlı olarak gaz-katı etkileşimini hesaplamada lineer olarak interpolate edilmiştir. Adsorpsiyon ikinci virial sabitini Eşitlik (5.33) ile, ve sıfır basınç diferansiyel entalpisini Eşitlik (5.32) ile hesaplamak, ön dizilim üzerinde bir toplamaya indirgenmiştir. Bu Monte Carlo integrasyonundan çok daha verimlidir. Hesaplama verimi, potansiyel

parametrelerinin kaynağı için bir optimizasyon işlemi içinde sıfır basınç hesaplamalarını içermesine yol açar.

GCMC simülasyonunda, gaz-gaz etkileşimleri literatürden alınan parametrelerle beraber Eşitlik (5.34) ile açıklanmıştır. (Hirschfelder, 1954)

5.6. Gaz-Katı Potansiyel Parametrelerinin Tayini

He-O etkileşimi için potansiyel parametrelerine, Eşitlik (5.22) ve (5.23) kullanılarak gözenek hacimlerinin hesaplanmasında ihtiyaç duyulur. Şekil 5.2, hesaplanmış gözenek hacminin He-O parametreleriyle değişimini verir. Burada görülür ki; ϵ_{ij} ve σ_{ij} parametrelerinin sonlu kombinasyonları aynı gözenek hacmini verir.



Şekil 5.2. T=300K sıcaklıkta ZSM-5 'in gözenek hacminin (V_g), He-O potansiyel parametreleri (ϵ ve σ) ile değişimi

Gaz-katı etkileşimlerine ait etkin potansiyel parametrelerini elde ederken gözenek hacmini yeniden çözümlemek için, argonun adsorpsiyonu ve Lorentz – Berholot karıştırma kurallarından yardım alarak deneysel veriler kullanılmıştır.

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (5.35)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (5.36)$$

Çizelge 5.1 ‘deki gaz-katı potansiyel parametreleri argonun ZSM-5 de, 32,6°C sıcaklıkta, $B^m = 4,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $\Delta h^m = 15,7 \text{ kJ/mol}$ (Dunne, 1996 ve Golden-Sircar, 1994) değerleri için düzenlenmiştir.

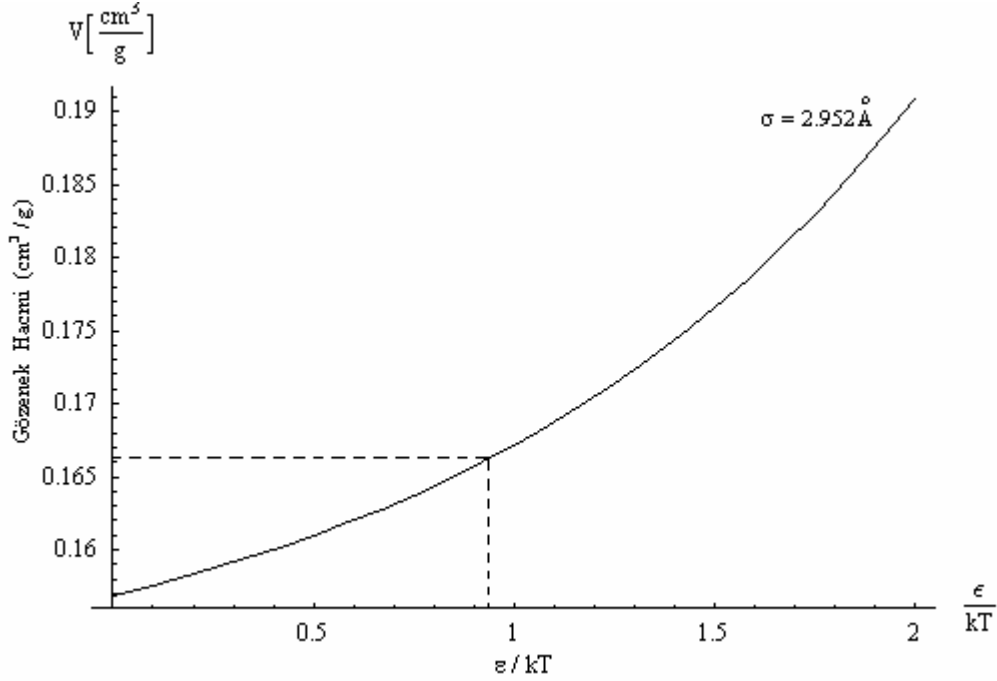
Çizelge 5.1. Silikalit içersinde adsorpsiyon için Lennard-Jones potansiyel parametreleri

Atom Çifti	$\varepsilon / \text{k (K)}$	$\sigma (\text{\AA})$	Kaynak
He-He	10.9	2.640	(Hirschfelder ve ark., 1954)
Ar-Ar	119.8	3.405	ibid.
O-O	72.2	3.265	(Talu-Myers, 2001)
He-O	28.0	2.962	Eşitlik (5.35) ve (5.36) kullanılarak
Ar-O	93.0	3.335	Eşitlik (5.35) ve (5.36) kullanılarak

Δh^m ve B^m , Denk.-5.32 ve 5.33 ‘den hesaplanmıştır. He gözenek hacmi ise Eşitlik (5.22) ve (5.23) ‘den çıkartılmıştır. Çizelge 5.1 parametrelerini elde etmede dik-alçalma optimizasyon işlemi kullanılmıştır. İki bilinmeyen bu yöntemle elde edilmiştir. O–O parametrelerinin Eşitlik (5.35) ve (5.36) ‘de kullanımı dışında fiziksel bir anlamı yoktur. Ancak tablonun gelişimi için önemlidir.

He-O potansiyel parametrelerine, gözenek hacmi V_g ‘nin tayininde ihtiyaç duyulur. Şekil 5.3 ‘de, Çizelge 5.1 ‘den alınan He-O potansiyel parametresi $\sigma = 2,952 \text{\AA}$ için, Eşitlik (5.22) ve (5.23) kullanılarak hesaplanan

silikat için özgül gözenek hacminin, ϵ / kT ile değişimi verilmiştir. $\epsilon / kT = 0.093$ değeri için özgül gözenek hacmi $V_g = 0,166 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir.



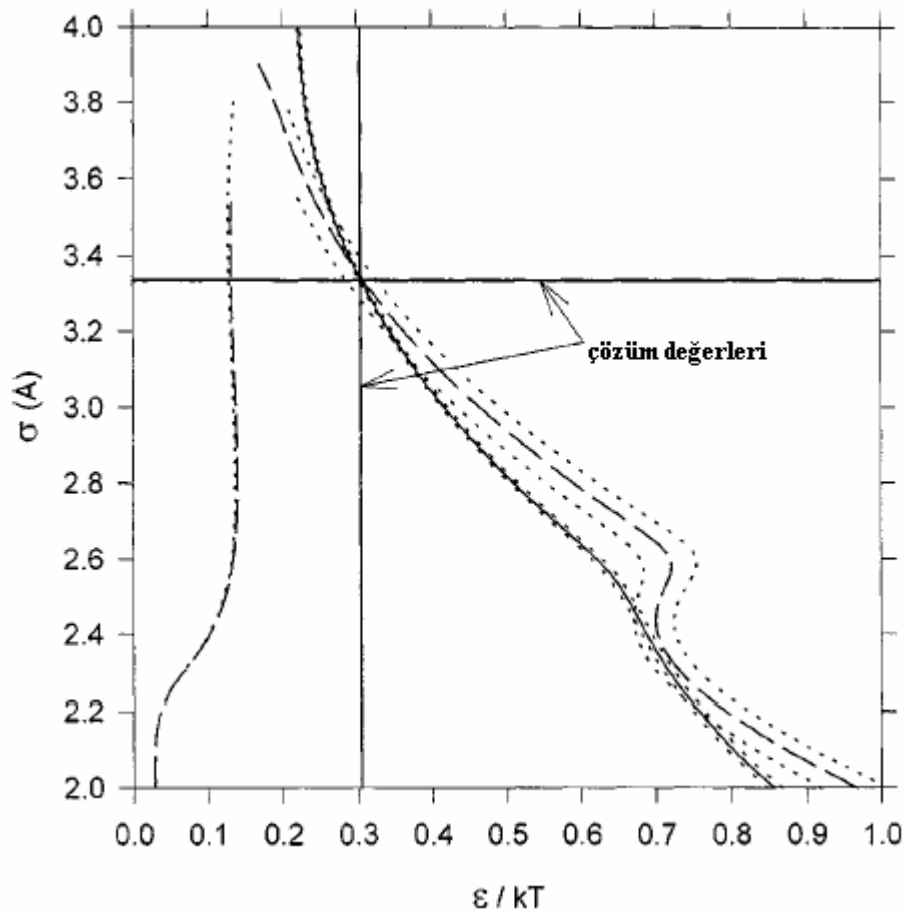
Şekil 5.3. $T=300\text{K}$ sıcaklıkta, $\sigma = 2,952 \text{ Å}$ için ZSM-5 'in özgül gözenek hacminin (V_g), ϵ / kT ile değişimi ($\epsilon / kT = 0.093$ için $V_g = 0,166 \text{ cm}^3/\text{g}$ noktası kesikli çizgilerle gösterilmiştir)

Çizelge 5.1 'deki O-O parametreleri için bulunan değerler, Heuchel (1997) 'in çalışmasında elde edilen $\epsilon / k = 89,6 \text{ K}$, $\sigma = 2,81 \text{ Å}$ ve Smit (1995) 'in çalışmasında elde edilen $\epsilon / k = 55,71 \text{ K}$, $\sigma = 3,658 \text{ Å}$ değerleriyle uyuşmamaktadır. Her iki çalışmada mutlak değişkenler aşırı değişkenlere dönüştürülmeden yapılan ZSM-5 de metan adsorpsiyonu çalışmasıdır.

Şekil 5.4, ZSM-5 de argon için sınırlandırılmış diferansiyel entalpi ve adsorpsiyon ikinci virial sabitinin deneysel değerleri için parametre uzayındaki çizgileri göstermektedir. Buna göre optimum çözüm kesişim değerleri olan, $\epsilon / k = 0,304 \text{ K}$ ve $\sigma = 3,335 \text{ Å}$ 'dur (Talu-Myers, 2001).

Şekil 5.4 deki diğer ilgi çekici yönler ise şu şekilde sıralanabilir; İlk olarak, diferansiyel entalpi için argonun içinden geçilemeyecek kadar yakın

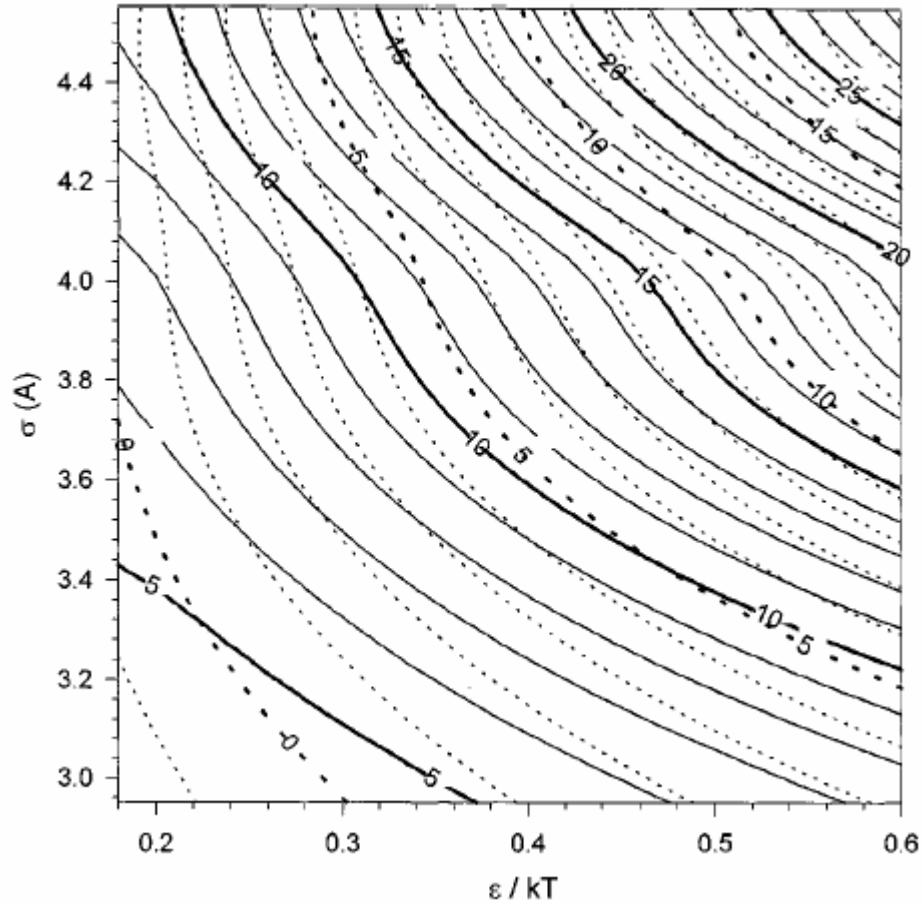
olduğu değerlerde, ϵ 'un gerçekçi olmayacak kadar küçük değerde olmasıdır. ϵ , sıfıra yaklaşırken molekül, duvarın boyutu ne olursa olsun, görmemektedir. İkinci olarak, iki çizgi $\epsilon / kT = 0,71$ K, $\sigma = 2,3 \text{ \AA}$ noktasında birbirine çok yaklaşılmaktadır. Ancak bu nokta deneysel veriler için optimum değildir, buna karşın %5 'lik hata payı içersinde iyidir. Üçüncü olarak, Henry sabiti ve diferansiyel entalpiye ilişkin çizgiler, hemen hemen birbirine paraleldir. Bu nedenle çözümler, deneysel verilerdeki hatalara çok duyarlıdır. Bilhassa diferansiyel entalpideki hatalara duyarlıdır.



Şekil 5.4. $T=305$ K sıcaklıkta, sabit $B^m = 4.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $\Delta h^m = 15.7 \text{ kJ/mol}$ değerleri için, parametre uzayında ϵ / kT değişimi ile σ 'nın değişimi (Kesikli çizgiler diferansiyel entalpi, düz çizgiler adsorpsiyon ikinci virial sabiti, noktalar %5 lik sapma sınırını ifade etmektedir. Çözüm iki çizginin kesişimindedir) (Talu-Myers, 2001)

Benzer çizgiler, silikat içinde metan, etan ve propan için Smit (1995) tarafından hesaplanmış, ancak çizgilerin neredeyse paralel olması ve mutlak simülasyon değişkenlerinin aşırı değişkenlere dönüştürülmemiş olması gibi sebeplerle en uygun parametreleri elde etmek çok zordur.

Şekil 5.5 'te, Şekil 5.4 'e benzer şekilde, sınırlandırılmış entalpiler ve adsorpsiyon ikinci virial sabitinin deneysel değerleri için çizilmiştir. Burada Denk-5.32 ve 5.33 'e göre düzeltmeler ZSM-5 in gözenek hacmi için yapılmıştır.



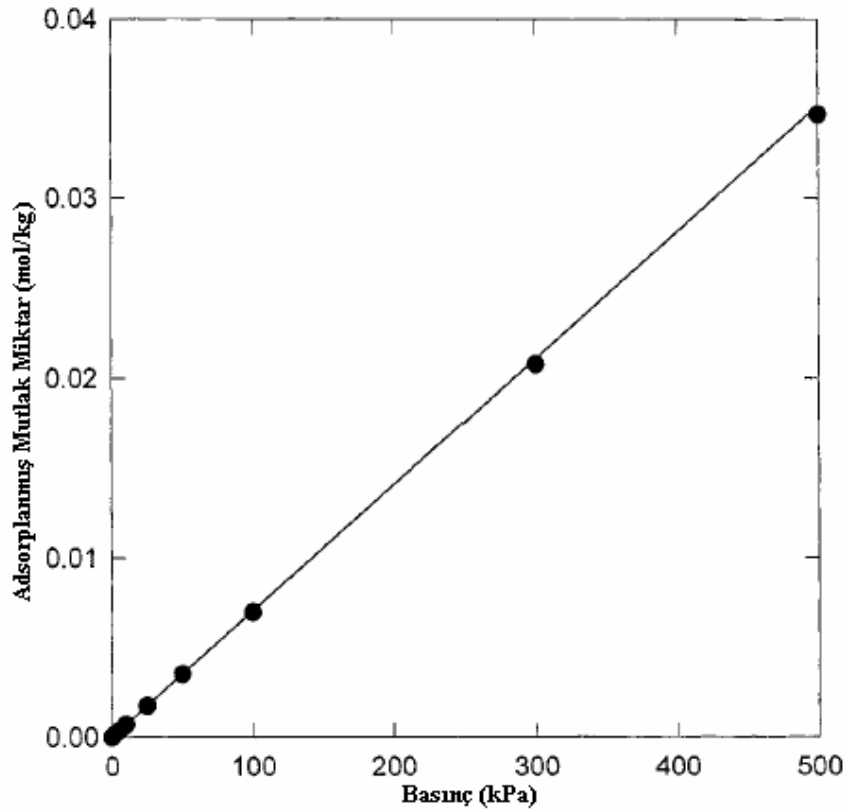
Şekil 5.5. ZSM-5 de adsorplanan küresel moleküller için, deneysel değerlerden elde edilen gaz-katı potansiyel parametreleri (Kesikli çizgiler ikinci virial sabitin logaritması($\ln B^m$), düz çizgiler $\Delta h^m / kT$ için çizilmiştir) (Talu-Myers, 2001)

Kısaca belirtmek gerekirse, parametrelerin çözümü, çizgilerin kesişiminde gizlidir. Bu çizgiler B^m ve Δh^m 'nin deneysel değerlerine göre çizilir. Çizgilerin neredeyse paralel olmasından dolayı, çok kesin deneysel verilere ihtiyaç vardır.

5.7. Silikalit İçersinde Helyumun Mutlak Adsorpsiyonu

Tüm deneysel adsorpsiyon verileri adsorplanmayan bir referans gazı olarak helyumu ele alır. Daha önce belirtildiği gibi, helyum adsorplanıyorsa yüzeyler arası genişleme hakkında varsayımda bulunmadan deneysel bir tanımlamada bulunmak olanaksızdır. Bununla beraber, birkaç grup (Springer ve ark., 1969; Suzuki ve ark., 1987; Sircar, 2000), çeşitli varsayımları baz alarak helyumun mutlak adsorpsiyonunu ölçmeye yönelik çalışmalar yapmıştır.

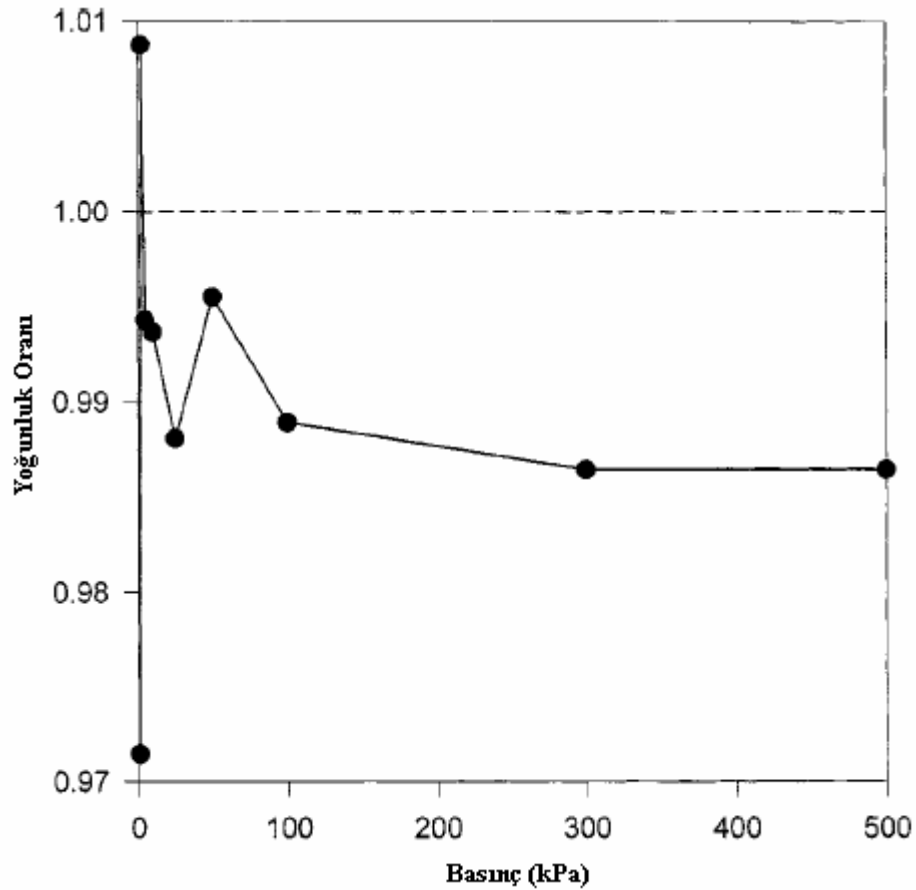
Çizelge 5.1 ‘deki parametrelere göre helyumun mutlak adsorpsiyonunun GCMC simülasyonunun çeşitli basınclardaki değerlerine ve Henry yasasına ilişkin grafik, şekil 5.6 ‘te verilmiştir. Buna göre helyumun mutlak adsorpsiyonu 500 kPa basına kadar Henry yasasına uymaktadır.



şekil 5.6. $T=300K$ sıcaklıkta, GCMC simülasyonları ve Henry yasasına göre ZSM-5 de helyumun mutlak adsorpsiyonu (● GCMC simülasyonlarına, düz çizgi ise Eşitlik (5.32) ve (5.23) ‘den Henry yasasına göre çizilmiştir.) (Talu-Myers, 2001)

Eşitlik (5.24) kullanılarak elde edilen simülasyona dayalı gözenek yoğunluğunun ($\rho_g = \frac{n^a}{V_g}$), bulk gaz yoğunluğuna ($\rho = \frac{P}{kT}$) oranını gösteren grafik

Şekil 5.7 'te verilmiştir. Buna göre, 200 kPa (atmosfer basıncının) altındaki basınçlarda, oranda bir dalgalanma gözlenmektedir. Bu dalgalanma, sıfıra yakın yoğunluklarda GCMC simülasyonlarındaki kesinlik kaybından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek basınçlarda gözlenen 0.99 değerindeki oran ise mikrogözeneklerdeki bulk yoğunluk kavramının bulanıklığı dikkate alındığında %1 'lik hata payı içinde helyumun adsorplanmadığı yargısına varmak için yeterlidir. Eğer helyum adsorplanıyor olsaydı bu oranın 1 'den büyük olması beklenirdi. Bu durumda, helyumun adsorplanmayan bir referans gazı olarak alınması doğru bir yaklaşımdır.

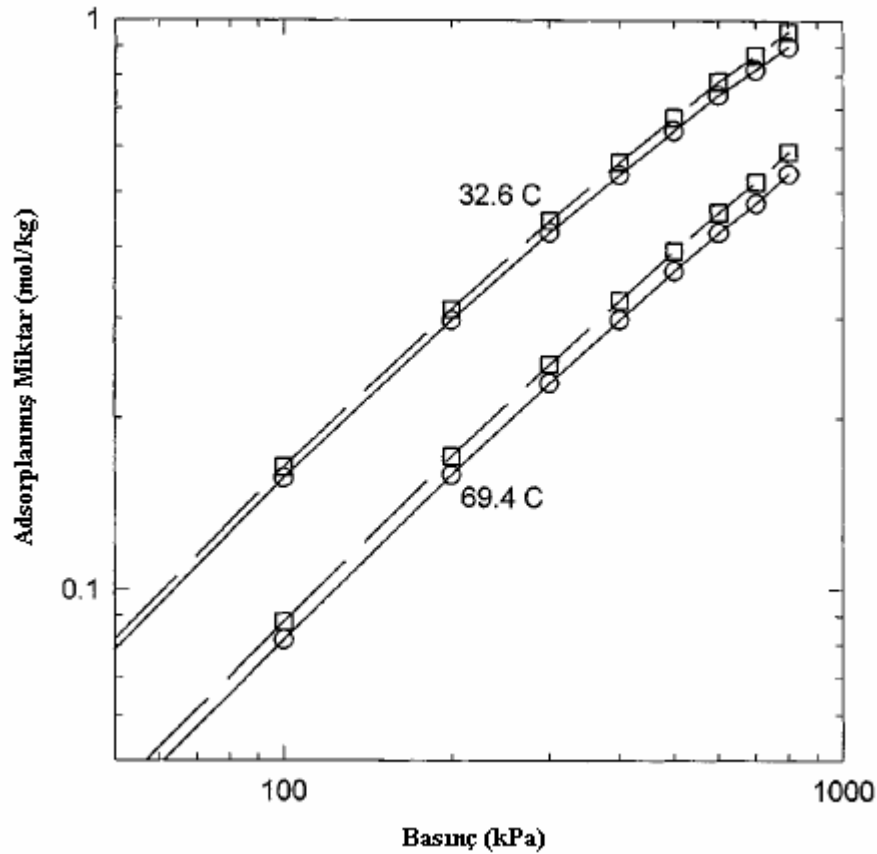


Şekil 5.7. T=300K sıcaklıkta, ZSM-5 içindeki helyumun mutlak yoğunluğunun (n^a / V_g), bulk yoğunluğuna (P / kT) oranı (Talu-Myers, 2001)

5.8. Silikalit İçinde Argon Adsorpsiyonunun Simülasyonu

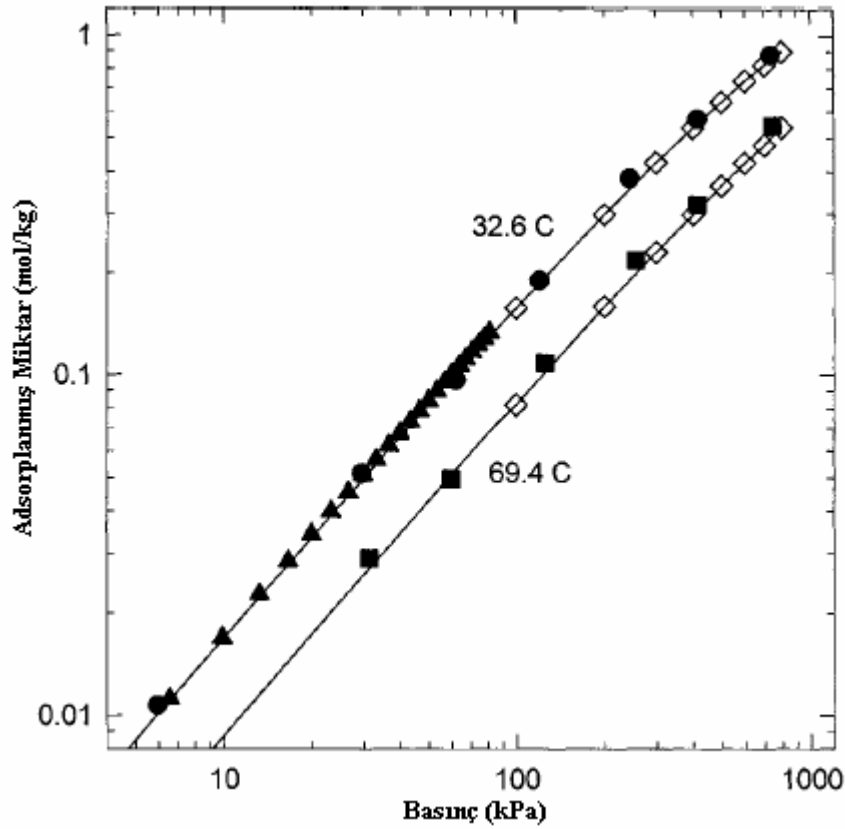
GCMC simülasyonlarında, yakınsama için gerekli döngülerin sayısı 0.5 ‘ten 50 milyona kadar değişir. İşlemler süresince konuk moleküllerin yoğunluklarının düşük (düşük basınçta helyum simülasyonları) veya yüksek (yüksek basınçta argon simülasyonları) olması önemlidir. Simülasyon kutusu, bir kenarı 40 Å olan ve periyodik sınır koşullarını sağlayan ZSM-5 in 12 birim hücresidir. Daha önceden belirtildiği gibi, öndizilimli gaz-katı enerjisi için kesilme yarıçapı 100 Å ‘dur. Gaz-katı etkileşimi için kesilme yarıçapı ise 20 Å ‘dur.

Mutlak adsorpsiyon (n^a) ile Eşitlik (5.15) ‘den hesaplanan aşırı adsorpsiyon (n^m) karşılaştırması argon için Şekil 5.8 ‘da gösterilmiştir.



Şekil 5.8. 32.6 °C ve 69.4 °C ‘da ZSM-5 içinde argon adsorpsiyonunun GCMC simülasyonlarından elde edilen mutlak ve aşırı adsorpsiyonunun karşılaştırılması (İ: Mutlak adsorpsiyon (n^a), O: Aşırı adsorpsiyon (n^m)) (Talu-Myers, 2001)

Logaritmik çizim 69.4 °C ‘daki mutlak adsorpsiyonun, aşırı adsorpsiyondan yaklaşık %10 daha büyük olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Bu %10 ‘luk fark en düşük ölçülebilen basınca kadar sürer. Simülasyonlar deney ile Şekil 5.9 ‘de karşılaştırılmıştır(Dunne,1996; Golden-Sircar,1994). Maksimum hata en yüksek basınç (800 kPa) ve 32.6 °C sıcaklıkta olmuştur. Argonun sıkıştırılabilirlik faktörü %1 ‘den düşük olmuştur ve bulk yoğunluğu hesaplamaları ideal gaz davranışına göre oluşturulmuştur.



Şekil 5.9. ZSM-5 içinde argon adsorpsiyonu için deney ile simülasyonun karşılaştırılması (◇:simülasyondan elde edilen n^a , ▲ : n^m 32.6 °C ‘de(Dunne ve ark.,1996), ● : n^m 32.6 °C ‘de (Golden-Sircar,1994), ■ : n^m 69.4 °C ‘de (Golden-Sircar,1994))

Diferansiyel entalpinin (izosterik ısı) deneysel değeri, düşük yüklemde 15.7 ± 0.5 kJ/mol ‘dür. Bununla beraber, aritmetik ortalamaya dayalı beklenen hata, deneysel noktaların sayısının fazla olmasından dolayı, 0.1 kJ/mol ‘den azdır. Sınırlanmış entalpinin değerindeki küçük hata (< %1) Şekil 5.4 ‘de potansiyel

parametrelerin kesin olarak tayin edilmesini olası hale getirir. Daha önce anlatıldığı gibi Çizelge 5.1 'deki Ar-O potansiyel parametreleriyle beraber, Eşitlik (5.32) deneysel diferansiyel entalpiyi yeniden oluşturur (15.7 kJ/mol).

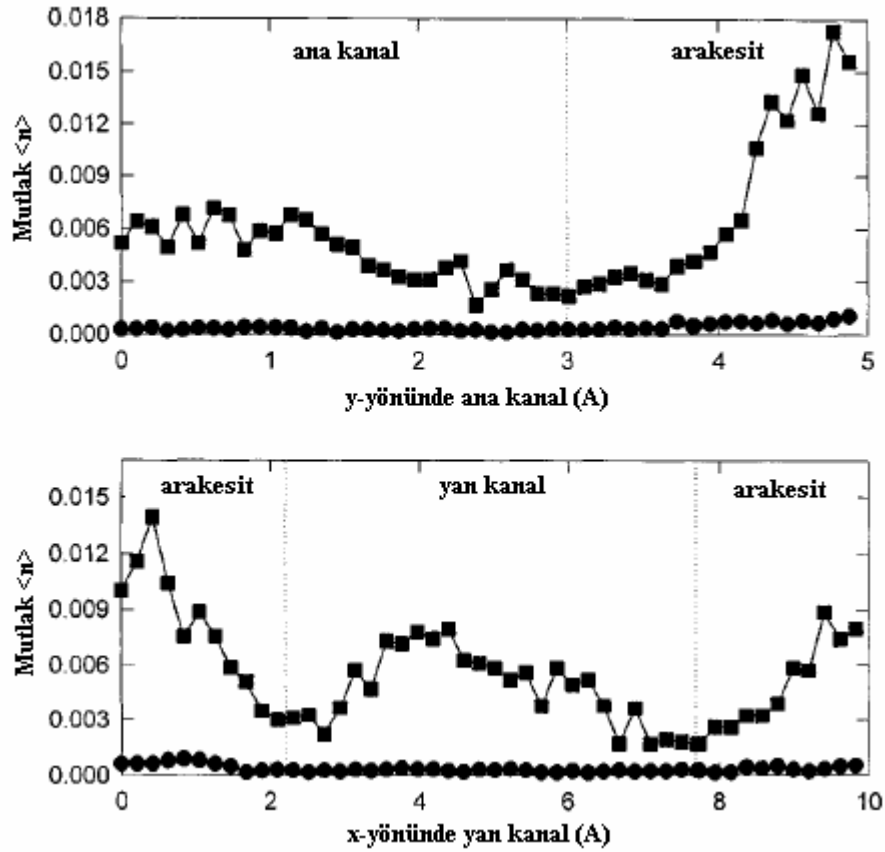
5.9. ZSM-5 in Gözeneklerinde Helyum ve Argon İçin Yoğunluk Profilleri

Simülasyonlar, gözenek içerisinde gaz moleküllerinin davranışıyla ilgili detaylı bilgi sağlar. (Li-Talu-1993). Şekil 5.10 'de ZSM-5 in iki farklı kanalındaki (ana ve yan kanallardaki) moleküllerin ortalama sayısı ($\langle n^a \rangle$) için profilleri gösterilmektedir.

$\langle n^a \rangle$ 'nın en büyük değeri kanalların arakesitinde gözlenmiştir. Bununla beraber arakesitler en yüksek potansiyele sahip değildir. Arakesitte büyüyen hacimden dolayı $\langle n^a \rangle$ 'nın olması gerekenden daha büyük değerleri söz konusu olmaktadır. Helyumun kapladığı hacim etkileşim potansiyeliyle aynı paralelliktedir ve argon için söz konusu olandan daha küçüktür.

Kapladığı hacim profilleri, her bir enine kesitteki yerel gözenek hacmini kullanarak yerel yoğunluk profiline dönüştürülebilir. Eşitlik (5.22) ve (5.23) 'den hesaplanan her bir enine kesitteki yerel gözenek hacmi integral yardımıyla hesaplanmıştır. Bu yolla elde edilen yerel yoğunluk profilleri Şekil 5.11 'de görülmektedir.

Yerel helyum yoğunluk profili GCMC simülasyonlarının istatistiksel doğruluk payı içersinde düzdür ve değer yaklaşık olarak daha önce tartışıldığı gibi bulk gaz yoğunluğuna eşittir. Bu nedenle helyum bu koşullar altında adsorplanmaz diyebiliriz.



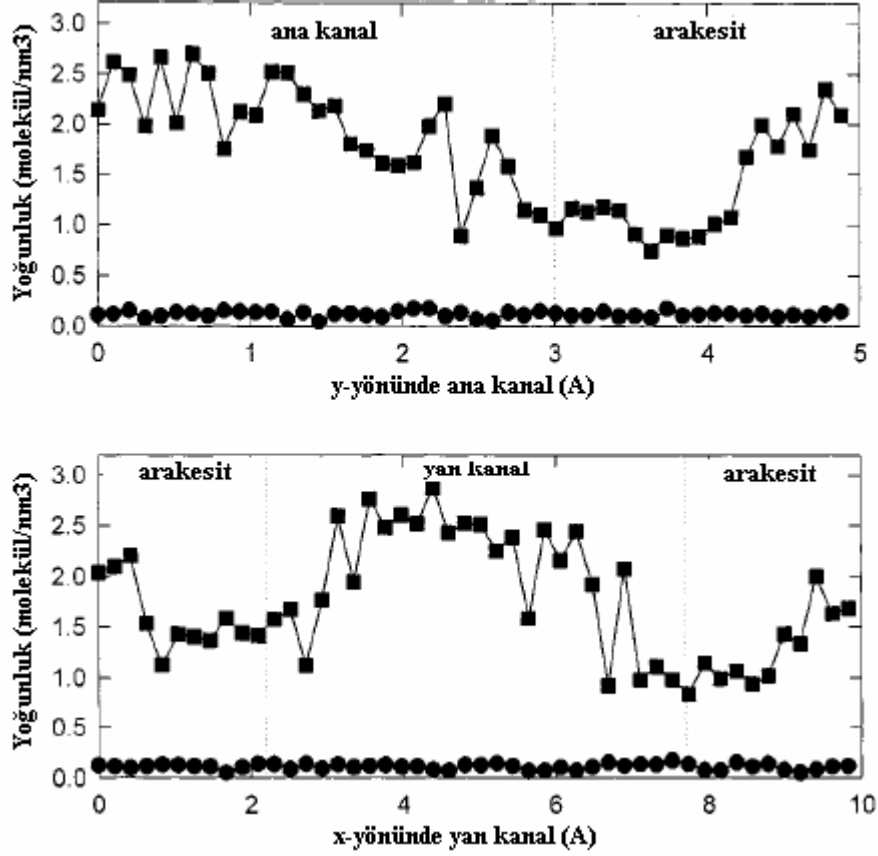
Şekil 5.10. 305.75 K ve 400 kPa ‘da, ZSM-5 in ana ve yan kanallarda, helyum ve argonun GCMC simülasyonlarından elde edilen mutlak adsorpsiyonu (■: Argon, ● : Helyum) (Talu-Myers, 2001)

Argon yoğunluğu, gözenek içerisinde helyum yoğunluğunun büyüklük olarak yaklaşık 10 katıdır. Argonun en büyük yoğunluğu, potansiyellerin üst üste binmesinden kaynaklı olarak gaz-katı potansiyelinin en yüksek olduğu yer olan kanalların ortasında olduğu görülmektedir.

Arakesitlerde $\langle n^a \rangle$ profillerinde gördüğümüz gibi daha çok moleküle yer sağlanabilirken yoğunluk profillerinde gaz-katı potansiyelinin en düşük değerde olmasından dolayı değerin en küçük olduğu görülür.

Şekil 5.11 oluşturulurken gözenek hacmini belirlemede prob molekül olarak helyum kullanılmıştır. He ve Ar için girilebilir gözenek hacimleri farklıdır. Çünkü molekül çapları farklıdır. Moleküler boyutta katı, başladığı yeri ayıran yüzeyin tanımına bağlıdır. He ve Ar ‘un gözeneğe girilebilirliğini tayin için katıdan gözenek uzayını ayırmak için basit bir tanım kabul edilmiştir. Gaz- katı

potansiyel enerjisinin sıfır olduğu nokta, bir tür gaz-katı çarpışma çapıdır. Bu sıfır potansiyelin tanımlandığı yüzey, sadece adsorplanan molekülün boyutuna bağlıdır ve ϵ ve sıcaklıktan bağımsızdır.



Şekil 5.11. 305.75 K ve 400 kPa 'da, ZSM-5 in ana ve yan kanallarında, helyum ve argonun mutlak adsorpsiyon yoğunluğu (■ : Argon, ● : Helyum) (Talu-Myers, 2001)

Yerel gözenek hacimlerindeki fark, basitçe moleküler çaplardaki küçük farklara dayanmaktadır. Aşırı termodinamik özelliklere dayanmamaktadır. Bununla beraber bu fark mutlak adsorpsiyon değişkenlerini aşırı değişkenlere dönüştürmede Gibbs ayırma yüzeyini kullanmadaki haklılığı ortaya koymaktadır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel adsorpsiyon ölçümleri aşırı değişkenleri verirken, moleküler simülasyonlar da mutlak değişkenleri elde etmemizi sağlamaktadır. Düşük basınçlardaki (birkaç bar ya da daha düşük), mutlak adsorpsiyon her zaman aşırı adsorpsiyondan daha fazladır. Fark adsorplanan molekülün sıcaklığına bağlıdır ve ZSM-5 içindeki argon için, oda sıcaklığındaki bu fark yaklaşık olarak %10 kadardır. Deneysel diferansiyel entalpi (Δh^m), simülasyondan elde edilen mutlak diferansiyel entalpi (Δh^a) 'den % 4 daha büyüktür. Bu sıfır basınç limitinde de böyledir. Bu nedenle anlamlı gaz-katı potansiyel parametrelerinin elde edilmesi için, simülasyonun mutlak değişkenlerinin, deneyin aşırı değişkenlerine dönüştürülmesine ihtiyaç duyulur.

Mutlak değişkenleri aşırı değişkenlere dönüştürmede adsorplayıcının helyum gözenek hacmine, dolayısıyla da helyum için gaz-katı potansiyel fonksiyonuna ihtiyaç duyulur. ZSM-5 de, He-O atomları arasındaki etkileşmeler için kuyu derinliği $\varepsilon / k = 28.0$ K ve çarpışma çapı $\sigma = 2.952 \text{ \AA}$ 'dur.

Oda sıcaklığında gaz-katı etkileşme enerjisi, He atomlarının etkin kinetik enerjileri ile karşılaştırıldığında çok küçüktür. Simülasyonlar helyumun gözenek yoğunluğunun, bulk yoğunluğunun %1 'i içerisinde olduğunu gösterir.

Denklem 10 ve 11'e göre ZSM-5 in He gözenek hacmi $V_g = 0,166 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer, n-hekzan sıvı için, ZSM-5 in doyum kapasitesinden elde edilen $0,173 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Savitz, 1998) deneysel değerine göre % 4 'lük hata payı içersinde uyumludur.

%4 'lük hatada, çalışmaların simülasyon işlemlerinin verimli yürütülmesine olanak sağlayan yüksek işlem kapasitesine sahip ve hızlı bilgisayarlar yerine, masaüstü bilgisayarda yapılması; verilerin gelişmiş simülasyon yazılımları kullanılarak değil, QBasic4.5 derleyicisinden elde edilmesi ve verilerin Mathematica 5.0 'a aktararak grafiklerin dolaylı yoldan elde edilmiş olması etkili olmuştur.

O-Ar etkileşimi için Lennard-Jones 12-6 potansiyel parametrelerinden kuyu derinliği $\varepsilon / k = 93$ K ve çarpışma çapı $\sigma = 3,335 \text{ \AA}$ 'dur. Potansiyel modeli

ikili etkileşimi varsayar ve 12 birim hücre içindeki oksijen atomları ile detaylı bir atom-atom simülasyonları üzerine kurulur (Silisyum atomları ile etkileşimlerinin, oksijen atomlarıyla etkileşimler ile aynı katkıda bulunduğu dikkate alınmalıdır).

ZSM-5 değişebilir katyonlar içermemekle beraber indüksiyon enerjileri, dispersiyon enerjileriyle beraber düşünülmelidir. Moleküler model sonlu yüklemede, sıfır yükleme limitinde ve farklı sıcaklıklarda deney ile yüzde birkaçlık farklar içerisinde uyumaktadır.

Bu çalışma, iki potansiyel parametresi için sıfır basınç limitinden elde edilen Henry sabiti ve diferansiyel entalpinin, yüzde birkaç deneysel hata mertebesinde hassasiyet gösterdiğini ortaya koymaktadır. Genelde potansiyel parametrelerin doğru tanımlanması için, sıfır basınç limitindeki gibi sonlu yüklemelerde, deneysel verileri ihtiyaç duyulur.

Bu çalışmada, ZSM-5 de helyum ve argon gazları ile çalışılmış olup, benzer çalışmaların farklı sentetik zeolitlerde ve farklı gazlarla gerçekleştirilmesi, potansiyel parametrelere ilişkin tablonun gelişimi açısından büyük fayda sağlayacaktır. Çalışmalarda, uygun simülasyon modellerinin seçiminde adsorplayıcı katının yapısına ilişkin bilgilerin hassasiyetle incelenmesi büyük önem taşır. Elde edilen sonuçların veriminde, kullanılan bilgisayar konfigürasyonunun ve yazılımların büyük etkisi olmaktadır. Bu nedenle, verim almak için yüksek işlem kapasitesine sahip bilgisayarlar ve gelişmiş simülasyon yazılımları tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

1. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
2. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara (2003).
3. LEJA, J., *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York (1982).
4. BRECK, D.W. , *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York (1974).
5. NELL, D., Quantification of BTX Sorbsion to Surface-Altered Zeolites, New Mexico İnstitute of Minin Gang Tecnology (1992)
6. KANTAR, M., *Zeolit A Yapısına Bazı Moleküllerin Adsorpsiyonu Simülasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (2002).
7. GOTTARDİ, G., ve GALLİ, E., *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
8. ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
9. MEİER, W.M., *Zeolite Structures in Molecular Sieves*, Society of Chemical İndustry, London (1968).
10. DİKMEN, Z., *Karbonmonoksitin Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (1998).
11. MUMPTON, F.A., *Natural Zeolites*, Short Course Notes .4, Mim. Soc. Am., Washington D.C. (1986).
12. MUELLER, R.F., ve ark., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 1356 (1970).
13. BARRER, R.M., *Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites*, p.273, Heyden, London (1978).
14. FLANİGEN, M., *Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective*, Elsevier, Amsterdam (1991).
15. MEİER, W. M., ve OLSON, D. H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, London, **139** (1992).
16. OLSON, D. H., G. T. KOKOTAİLO, S. L. LAWTON, ve W. M. MEİER, *Crystal Structure and Structure Related Properties of ZSM-5*, *J. of . Phys. Chem.*, **85**, 2238 (1981).

17. APAYDIN, F., *İstatistik Fizik*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara (1988).
18. ÖZDAMAR, K., *Bilgisayar ile Benzetim Yöntemleri: Benzetime Giriş*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1988).
19. KARA, İ., *Olasılık*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul (2000).
20. GÜRİŞ, S. ve BÜLBÜL, Ş., *Olasılık*, Marmara Üni., Nihat Sayar Eğitim Vakfı, İstanbul (1995).
21. REİF, F., *Statistical Physics*, Berkeley, California (1965).
22. HAİLE, J.M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, J. Wiley, New York (1992).
23. AKTÜRK, E., *Zeolit Y Yapısına Bazı Moleküllerin Adsorpsiyonu Simülasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi (2002).
24. LEACH, A.R., *Molecular Modelling: Principles and Application*, Longman, London (1996).
25. KALOS, M.H. ve WHITLOCK, A.P., *Monte Carlo Methods*, J.Wiley&Sons, New York (1986).
26. GIBBS, J. W., *The Scientific Papers of J. William Gibbs, Vol. I*, Dover □ . Publications, New York, p. 219 (1961) .
27. SIRCAR, S., *Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **81**, 1527 (1985).
28. DUNNE, J. A., R. MARİWALA, M. RAO, S. SIRCAR, R. J. GORTE, ve A. L. MYERS, *Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms*, Langmuir, **12**, 5888 (1996).
29. SİPERSTEİN, F., ve A. L. MYERS, *Mixed-Gas Adsorption*, AIChE J., 47 (2000).
30. MYERS, A. L., J. CALLES, ve G. CALLEJA, *Comparison of Molecular Simulation of Adsorption with Experiment*, Adsorption, **3**, 107 (1997).
31. METROPOLİS, N., A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, and E. TELLER, *Equation of State Calculations by Fast Computing of Machines*, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).

32. STROUD, H. J. F., RICHARDS, E. , LIMCHAROEN, P. ve PARSONAGE, N. G. , *Thermodynamic Study of the Linde Sieve 5AqMethane System*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1**, **72**, 942 (1976).
33. HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F. ve BIRD, R. B. ,*Molecular Theory of Gases and Liquids*, J.Wiley, New York, p. 1114 1954 .
34. TALU, O. ve MYERS, A.L. , *Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment*, AIChE J. **47** , 1160-1168 (2001).
35. GOLDEN, T. C., ve SIRCAR, S. , *Gas Adsorption on Silicalite*, J. Colloid Interface Sci., **162**, 182 (1994).
36. HEUCHEL, M., SNURR, R. Q. ve BUSS, E. , *Adsorption of CH₄-CF₄ Mixtures in Silicalite: Simulation, Experiment, and Theory*, Langmuir, **13**, 6795 (1997).
37. SMIT, B., *Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite*, J. Phys. Chem., **99**, 5597 (1995).
38. SPRINGER, C., MAJOR, C. J., ve KAMMERMEYER, K., *Low Pressure Adsorption of Helium on Microporous Solids*, J. Chem. Eng. Data, **14**, 78 (1969).
39. SUZUKI, I., KAKIMOTO, K. ve SHOICHI, O. *Volume Determination of Adsorption of Helium over some Zeolites with a Temperature Compensated, Differential Tensimeter having Symmetrical Design*, Re. Sci. Instrum., **58**, 1226 (1987)
40. LI, J., ve TALU, O. *Structural Effect on Molecular Simulations of Tight Pore Systems*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**, 1683 (1993) .

EKLER

EK.1. Özgöl gözenek hacminin, ε ve σ parametreleri ile değişimini gösteren grafiğe ilişkin verilerin elde edilmesi

CLS

OPEN "VERI.DAT" FOR OUTPUT AS #1

DEFDBL A-Z

'Random değişkenlerin her denemede farklı değerler vermesinin sağlandığı satır

RANDOMIZE TIMER

'Sabit değişkenlerin tanımlanması

$P_i = 4 * \text{ATN}(1)$

$M_s = 7.97D-21$

$G_{\text{ozenek}}Y_{\text{aricap}} = 2.8$

$k = 1.3806D-23$

$T = 300$

'Hesaplamalar, çok düşük mertebedeki değerlerin ihmalini önlemek amacıyla angstrom boyutunda yürütülecektir

'Sigma değerinin 2.5 den 3.0 a kadar 0.1 aralıkla değişiminin sağlanması

FOR SigmaSay = 0 TO 6

Sigma = 2.5 + SigmaSay * .1

'EpsilonBoluKT değerinin 0.1 den 2.0 a kadar 0.01 aralıkla değişiminin sağlanması

FOR EpsilonBoluKTSay = 1 TO 200

EpsilonBoluKT = EpsilonBoluKTSay * .01

Epsilon = EpsilonBoluKT * k * T

OrtalamaBa = 0

OrtalamaToplamBa = 0

'10.000 gaz molekülünün simülasyon kutusu içersindeki konumu için rassal değerler atanması

FOR GazMolekuluSay = 1 TO 10000

KonumX = RND(1) * 100

EK.1. (Devam)

KonumY = RND(1) * 2.8

ToplamBa = 0

'Ba adsorpsiyon ikinci virial sabitinin hesaplanmasında, tüm katı yüzeyi üzerinden integrasyon işlemi

FOR YuzeySay = 1 TO 1000

KatiYuzeyiX = YuzeySay * .1

'Ana ve yan kanalların arakesitini oluşturan bölgelerin integrasyona etkisinin ortadan kaldırılması

IF INT(KatiYuzeyiX / 10) = INT(KatiYuzeyiX / 5) / 2 THEN GOTO 100

KatiYuzeyiY = 0

'Katı yüzeyi ile gaz arasındaki mesafenin tek boyuta indirgenmesi

$$r = \text{SQR}((\text{ABS}(\text{KonumX} - \text{KatiYuzeyiX}))^2 + (\text{ABS}(\text{KonumY} - \text{KatiYuzeyiY}))^2)$$

'Lennard-Jones potansiyelinin tanımlanması

$$\text{Potansiyel} = 4 * \text{Epsilon} * (((\text{Sigma} / r)^{12}) - ((\text{Sigma} / r)^6))$$
$$\text{BirimBa} = .1 * \text{EXP}(0 - (\text{Potansiyel} / (k * T)))$$

ToplamBa = ToplamBa + BirimBa

100

NEXT YuzeySay

OrtalamaToplamBa = OrtalamaToplamBa + ToplamBa

OrtalamaBa = OrtalamaToplamBa / GazMolekuluSay

NEXT GazMolekuluSay

'Ba değerinin hesaplanması

$$\text{Ba} = (1 / \text{Ms}) * \text{Pi} * (\text{GozenekYaricapi})^2 * \text{OrtalamaBa}$$

EK.1. (Devam)

‘Angstrom^3 mertebesinde elde edilen değerin cm^3 e dönüştürülmesi

Ba = Ba * 9.999999999999999D-25

‘Verilerin ekrana aktarılması

PRINT USING "#####.###"; Sigma; EpsilonBoluKT; Ba

‘Verilerin data dosyasına aktarılması

PRINT #1, USING "##.#####"; Sigma; EpsilonBoluKT; Ba

NEXT EpsilonBoluKTSay

NEXT SigmaSay

CLOSE #1

END