

CO₂/N₂ Ayrımı için Kovalent Organik Çerçeve Membranlar: Çok Katmanlı Matematiksel Yaklaşımı

Cihan YAYLACI ^{1*} 

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği, Samsun, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author
E-mail: cihan.yaylaci@omu.edu.tr

Araştırma Makalesi/Research Article
Geliş Tarihi/Received: 13.07.2025
Kabul Tarihi/Accepted: 03.11.2025

Öz

Kovalent organik çerçeveler (COF'ler), yüksek gözeneklilikleri ve kimyasal işlevsellikleri nedeniyle gaz ayırma membranlarında yenilikçi bir malzeme olarak kullanılabilir. Bu çalışma, COF tabanlı membranlarda karbondioksit gazı (CO₂) /azot gazı (N₂) ayrımı için kapsamlı bir matematiksel çerçeve geliştirmektedir. Model, Maxwell-Stefan yaklaşımı yoluyla Knudsen difüzyonunu, yüzey difüzyonunu, viskoz akışı ve çok bileşenli gaz etkileşimlerini entegre eder. 293 K ile 393 K arasındaki sıcaklıkları ve 1 bar ile 15 bar arasındaki basınçları kapsayan simülasyonlarda, CO₂ geçirgenliğinin sıcaklık artışıyla birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir. Monte Carlo simülasyonları, modelin parametrelerinde hata payı %5 ile %10 civarında bu da sonuçlara olan güveni artırır. Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, CO₂'nin membrana N₂'den 2,5 ile 3 kat daha güçlü yapıştığını ortaya koyar. Bu teknoloji, enerji santrallerinde CO₂ emisyonlarını azaltmak amacıyla etkin bir şekilde uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: Viskoz akış, rekabetçi adsorpsiyon, gaz ayırma, Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, Monte Carlo simülasyonu.

Covalent Organic Framework Membranes for CO₂/N₂ Separation: A Multilayered Mathematical Approach

Abstract

Covalent organic framework (COFs) are innovative materials in gas separation membranes due to their high porosity and chemical functionality. This work develops a comprehensive mathematical framework for carbon dioxide gas (CO₂)/nitrogen gas (N₂) separation in COF-based membranes. The model integrates Knudsen diffusion, surface diffusion, viscous flow, and multi-component gas interactions via the Maxwell-Stefan approximation. Simulations covering temperatures from 293 K to 393 K and pressures from 1 bar to 15 bar show that CO₂ permeability increases with increasing temperatures. Monte Carlo simulations have a margin of error in the model's parameters of around 5% to 10%, which increases confidence in the results. Molecular dynamics (MD) simulations reveal that CO₂ adheres to the membrane 2.5 to 3 times stronger than N₂. This technology can be used to reduce CO₂ emissions in power plants.

Keywords: Viscous flow, competitive adsorption, gas separation, Knudsen diffusion, surface diffusion, Monte Carlo simulation.

Cite as;

Yaylacı, C (2025). CO₂/N₂ ayrımı için kovalent organik çerçeve membranlar: Çok katmanlı matematiksel yaklaşımı. *Recep Tayyip Erdogan University Journal of Science and Engineering*, 6(3), 747-758. Doi. 10.53501/rteufemud.1718956

1. Giriş

COF'ler, düşük kütle yoğunluğu, ayarlanabilir gözenek boyutları ve yüksek yüzey alanları sayesinde, CO₂/N₂ ayırımı gibi gaz ayırım uygulamalarında yüksek geçirgenlik ve seçicilik sunan yenilikçi malzemeler olarak dikkat çekmektedir (Zhang vd., 2012). COF'lerin temel özelliği, kovalent bağlarla oluşan iki veya üç boyutlu ağ yapılarında olmasıdır. Boroksat, imin, triazin veya hidrazon gibi dinamik kovalent kimyaya dayalı bağlanma ile oluşan bu yapılar, işlevsel bir düzen sunar (Cote vd., 2005). COF'lerin kristal yapıları, X-ışını kırınımı (XRD) ve spektroskopik yöntemlerle analiz edildiğinde atomik düzeyde bir düzen sergiler. Ayrıca, kimyasal ve termal kararlılıkları sayesinde, en zorlu endüstriyel koşullarda dahi güvenilirliklerini korur (Feng vd., 2012). COF'lerin polimer matrislerle birleştirilmesi, membranların hem mekanik dayanıklılığını hem de gaz ayırım verimliliğini artırarak geniş çaplı uygulamalara olanak tanır (Biswal vd., 2016). Polimer matris ile dolgu malzemesi arasındaki güçlü arayüz etkileşimleri, membranlarda kusur oluşumunu önleyerek gaz taşınımı için etkin kanallar oluşturur ve hem geçirgenliği hem de seçiciliği artırır (Tiyawate vd., 2024).

Gözenek boyutunun ayarlanması, adsorpsiyon bölgelerinin daha iyi açığa çıkmasını sağlayarak CO₂ yakalama kapasitesini güçlendirmekte, ancak aşırı büyük gözenekler polarite kaybına yol açar (Wen vd. 2016). Dar mikro gözenekler (<1 nm), yüksek yüzey alanı ve hapsetme etkileri nedeniyle CO₂ adsorpsiyonunu artırırken, düşük basınçlarda yüzey fonksiyonel grupları baskın bir rol oynar; yüksek basınçlarda ise gözenek morfolojisi ve hacmi belirleyici olur (Bird, 2002).

Monte Carlo simülasyonları, COF'lerin gözeneklerinde gaz adsorpsiyonunu ve seçicilik mekanizmalarını inceleyerek membran performansını öngörmede kullanılır (Song vd., 2014). Monte Carlo ve MD simülasyonları, COF kompozitlerinin CO₂ adsorpsiyon ve difüzyon özelliklerini anlamada kritik bir rol oynayarak deneysel çalışmaları yönlendirir (Frenkel and Smit, 2023) Ayrıca Monte Carlo simülasyonları,

azot fonksiyonel gruplarının CO₂ adsorpsiyonuna etkisini ve optimum gözenek boyutlarını (0,66-4.0 nm) modelleyerek, deneysel bulguları destekleyen atomik düzeyde içgörüler sunar (Klomkliang vd., 2021). Gaz ayırımı membranlarının endüstriyel uygulanabilirliği, uzun süreli stabiliteye bağlıdır; Monte Carlo yöntemleri, dolgu-matris etkileşimlerinin zaman içindeki değişimini simüle ederek membran dayanıklılığını öngörebilir (Tiyawate vd., 2024).

Bu çalışma, COF tabanlı membranlarda CO₂/N₂ ayırımını modellemek için fiziksel tabanlı, çok katmanlı bir matematiksel çerçeve sunmaktadır. Model, sıcaklık ve basınca bağlı gözenek dinamikleri, rekabetçi adsorpsiyon etkilerini ve parametre belirsizliklerini dikkate alarak; Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, viskoz akış ve çok bileşenli gaz etkileşimlerini Maxwell-Stefan yaklaşımıyla entegre etmektedir. Simülasyonlar, parametre belirsizliklerini Monte Carlo yöntemiyle değerlendirirken, MD malzemelerin mikroskopik düzeyde davranışlarını incelemektedir. Çalışma, COF membranlarının karbon yakalama performansını nicel verilerle ortaya koymakta ve tasarım ile uygulama sürecine yönelik pratik bir kılavuz sunmaktadır.

2. Gereç ve yöntemler

Bu çalışma, COF (Kovalent Organik Çerçeve) membranlarında CO₂/N₂ ayırımını modellemek için tamamen teorik bir yaklaşıma dayanmaktadır. Çalışmada, matematiksel modeller ve sayısal simülasyonlar kullanılarak gaz taşınım mekanizmaları (Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, viskoz akış ve rekabetçi adsorpsiyon) incelenmiş ve COF membranlarının performansı değerlendirilmiştir. Deneysel veriler yerine, literatürden türetilen parametreler ve moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile sayısal yöntemler kullanılmıştır. Aşağıda, çalışmada kullanılan gereç ve yöntemler detaylı olarak açıklanmıştır.

3. Taşıma Dinamiklerinin Matematiksel Temelleri

3.1. Knudsen difüzyonu

Knudsen difüzyonu, gözenek çapı gaz moleküllerinin serbest yol uzunluğundan daha küçük olduğunda baskın taşıma mekanizmasıdır:

$$D_{K_{n,i}} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1)$$

Burada $D_{K_{n,i}}$: i-gazın Knudsen difüzyon katsayısı (m^2/s), d_p : gözenek çapı (m), R : gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T : sıcaklık (K), M_i : mol kütlesi (kg mol^{-1}). Denklem (1), gözenek çapının gaz moleküllerinin ortalama serbest yol uzunluğundan daha küçük olduğu durumda baskın olan Knudsen difüzyonunu tanımlar. Bu taşıma mekanizması, özellikle COF membranlarının mikro gözenekli yapılarında, moleküllerin membran duvarlarıyla sık sık çarpıştığı düşük basınçlı koşullarda öne çıkar (Bird, 2002).

Gözenek çapı, sıcaklık ve basınca bağlı olarak dinamik olarak modellenmiştir:

$$d_p(T, P) = d_{p0} \left(1 + \alpha \Delta T - \beta \frac{P}{P_0} \right) \quad (2)$$

d_{p0} : referans gözenek çapı (0,7 nm), α : termal genleşme katsayısı ($1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$),

β : basınç sıkıştırma katsayısı ($1 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$), P_0 : referans basınç (1 bar). Denklem (2), COF membranlarının gözenek çapının sıcaklık ve basınç değişimlerine göre nasıl değiştiğini gösterir.

3.2 Yüzey difüzyonu

CO₂'nin polar yapısı nedeniyle COF membranlarda yüzey difüzyonu önemlidir:

$$D_{s,i} = D_{s0,i} \exp\left(-\frac{E_{s,i}}{RT}\right) \quad (3)$$

Burada $D_{s0,i}$: referans yüzey difüzyon katsayısı (m^2/s), $E_{s,i}$: aktivasyon enerjisi (Jmol^{-1}). Denklem (3), özellikle polar gazların (örneğin CO₂) COF membran yüzeyinde moleküler düzeyde kayarak

ilerlemesini ifade eden yüzey difüzyonunu açıklar. COF'lerin yüzey fonksiyonel grupları ile CO₂'nin kuadropol momenti arasında oluşan özgül etkileşimler, bu taşıma modunu önemli hale getirir. Yüzey difüzyon katsayısı $D_{s0,i}$ ve aktivasyon enerjisi $E_{s,i}$, COF'nin kimyasal yapısına ve adsorbe gaz ile olan etkileşim enerjilerine bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan parametreler hem deneysel hem de moleküler dinamik simülasyonlarla uyumlu olarak belirlenmiştir (Gulbalkan vd., 2022).

3.3 Viskoz akış

Yüksek basınçlarda viskoz akış katkısı:

$$J_{v,i} = -\frac{\epsilon d_p^2 P_i}{32 \mu_i R T l} \Delta P \quad (4)$$

$J_{v,i}$: viskoz akış ($\text{mol/m}^2/\text{s}$), ϵ : gözeneklilik, μ_i : viskozite ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), l : membran kalınlığı (m). Denklem (4), yüksek basınç koşullarında gazların membran boyunca basınç gradyanı etkisiyle akışını tanımlayan viskoz akışı açıklamaktadır. COF membranlar gözenekli yapıları itibarıyla genellikle difüzyon kontrollü sistemler olsa da bu çalışmada 1–15 bar arasındaki geniş basınç aralığında viskoz akışın da önemli olabileceği gösterilmiştir. Bu denklem, özellikle yüksek basınçta CO₂ akısına katkı yapan Darcy tipi geçişleri hesaba katar. Bu nedenle, geçirgenlik modelinde viskoz akış göz ardı edilmemiş ve toplam akıya entegre edilmiştir (Freeman, 1999; Bird, 2002).

3.4 Henry çözünürlüğü ve rekabetçi adsorpsiyon

Çözünürlük Henry yasasıyla tanımlanır:

$$S_i = \frac{1}{H_i} \exp\left(-\frac{\Delta H_{s,i}}{RT}\right) \quad (5)$$

COF membranlarının yüzeyinde yer alan elektronca zengin gruplar (örneğin imin bağları veya azot içeren halkalar), özellikle kuadropol momenti yüksek olan CO₂ ile güçlü etkileşimlere girmektedir. Bu etkileşimler, CO₂'nin çözünürlüğünü artırırken, Henry sabitinin (H_i) düşük olmasına neden olur (Sander, 2015).

Rekabetçi adsorpsiyon Langmuir izotermi ile modellenmiştir:

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_j K_j P_j} \quad (6)$$

Burada θ_i : yüzey kaplama oranı, K_i : adsorpsiyon sabiti (Pa⁻¹). Denklem (6), COF membran yüzeyinde birden fazla gaz molekülünün rekabet halinde adsorplanmasını modellemek için Langmuir izotermi kullanır. Bu bağlamda, yüzey kaplama oranı θ_i , gazın adsorpsiyon sabiti

K_i ile ilişkilidir. COF'lerin düzenli ve fonksiyonel yüzey yapıları, özellikle CO₂ ile daha güçlü etkileşim göstermekte ve bu nedenle yüksek K_{CO_2} ve düşük K_{N_2} değerleri gözlenmektedir (Aljamaan vd., 2017). Rekabetçi adsorpsiyonun seçiciliğe etkisi, özellikle yüksek basınç altında, modelin önemli bir bileşeni olarak dahil edilmiştir.

3.5 Çok bileşenli taşıma

Maxwell-Stefan denklemi gaz-gaz etkileşimlerini açıklar:

$$J_i = \sum_{j \neq i} \frac{c_i c_j}{D_{ij}} (V_i - V_j) - \frac{c_i D_{K_{n,i}}}{l} \nabla P_i \quad (7)$$

Burada D_{ij} : ikili difüzyon katsayısı (m²/s), c_i : konsantrasyon (mol m⁻³). Bu denklemde, CO₂ ve N₂ gazları arasındaki difüzyon etkileşimleri, konsantrasyon gradyanları ile ilişkilendirilerek açıklanır. COF membranların dar gözenekli ve düzenli kristal yapısı, klasik Fick difüzyon modellerinin yetersiz kaldığı durumlarda Maxwell-Stefan modelini daha isabetli kılar (Bird, 2002).

3.6 Geçirgenlik ve seçicilik

Toplam geçirgenlik:

$$P_i = \left(D_{K_{n,i}} + D_{s,i} + \frac{d_p^2 P_i}{32 \mu_i R T} \right) S_i \epsilon \theta_i \quad (8)$$

Denklem (8), COF membranda birden fazla taşıma mekanizmasının toplam geçirgenlik üzerindeki bileşik etkisini ifade eder. Knudsen,

yüzey difüzyonu ve viskoz akış gibi mekanizmaların her biri farklı sıcaklık ve basınç rejimlerinde baskın hale gelir (Baker, 2023).

Seçicilik:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (9)$$

Denklem (9), COF membranının iki gaz arasındaki ayırma kabiliyetini, yani seçiciliğini tanımlar. Bu oran, CO₂ ve N₂ için hesaplanan geçirgenliklerin oranı üzerinden belirlenir (Baker, 2023).

4. Matematiksel Modeller

Model, CO₂ ve N₂ için birden fazla taşıma mekanizmasını entegre eder. Sıcaklık ve basınç aralıkları, kömürle çalışan elektrik santrali baca gazı akımları gibi gerçekçi endüstriyel koşulları simüle etmek için seçilir. Termal ve basınç katsayıları (α , β) deneyseldir ve COF'un çevresel değişikliklere yapısal tepkisini yansıtan malzeme özelliği ölçümlerinden türetilmiştir.

293 K ile 393 K arasındaki bir sıcaklık aralığı seçilmiş ve kömür yakıtlı enerji santrallerinden yayılan egzoz gazlarının yüksek ısını etkin bir şekilde yakalamak üzere optimize edilmiştir. 1 bar ile 15 bar arasında değişen basınçlar seçildi ve baca gazı akışlarındaki sürekli değişen basınçları yansıtacak şekilde kalibre edildi. Bu koşullar, bir santralin karmaşık kanallarında dolaşan gazların dinamik dalgalanmalarını simüle edecek şekilde optimize edilmiştir. COF membranın referans gözenek çapı 0,7 nm alındı. Gözeneklerin sıcaklık ve basıncın etkisi altında nasıl ince bir şekilde ayarlandığını açıklamak için, 1×10⁻⁵ K⁻¹'lik bir termal genleşme katsayısı ve 1×10⁻⁶ bar⁻¹'lik bir basınç sıkıştırma katsayısı entegre edildi. Membran için 100 nm'lik bir kalınlık belirlendi ve COF tasarımları için verimlilik ve gerçek dünya uygulanabilirliği arasında pratik bir denge sağlandı. COF membranlarda CO₂/N₂ ayrımı için temel parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kovalent organik çerçeve membranlarda CO₂/N₂ ayrımı için temel parametreler
Table 1. The main parameters for CO₂/N₂ separation in covalent organic framework membranes

Parametre	CO ₂	N ₂	Kaynak
M	0,044 kg mol ⁻¹	0,028 kgmol ⁻¹	(Massman, 1998; Potoff vd. 2001)
H ₀	3,4×10 ⁵ Pa m ³ mol ⁻¹	6,2×10 ⁵ Pa m ³ mol ⁻¹	(Sander, 2015)
ΔH _s	-20,7 kJ mol ⁻¹	-8 kJ mol ⁻¹	(Gulbalkan vd., 2022)
D _{s0}	1,2×10 ⁻⁸ m ² /s	8×10 ⁻⁹ m ² /s	(Nishina vd., 1993; Massman, 1998)
E _s	15 kJ mol ⁻¹	10 kJ mol ⁻¹	(Atkins vd., 2023)
K	1×10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	5×10 ⁻⁵ Pa ⁻¹	(Sander, 2015)
μ	1,5×10 ⁻⁵ Pa s	1,8×10 ⁻⁵ Pa s	(Lide, 1995)

CO₂: Karbondioksit, N₂: Azot, M: Molar kütle, H₀: Henry sabiti, ΔH_s: Çözünme entalpisi, D_{s0}: Difüzyon sabiti, E_s: Aktivasyon enerjisi, K: Adsorpsiyon sabiti, μ: Viskozite

Akış eşitliği:

Denklem (10) ile verilen akış eşitliği, CO₂ ve N₂ gazlarının membran boyunca toplam taşınımını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu denklem, Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu ve viskoz akış mekanizmalarının birleşik etkisini temsil eder. Matematiksel modelde bu ifade, diferansiyel denklemlerle tanımlanan yerel akı değerlerinin membran boyunca entegrasyonu için temel bağlantı olarak kullanılmıştır. Akış eşitliği modelin çözüm aşamasında gaz akısının konumla değişimini hesaplamak ve toplam geçirgenliği belirlemek için kullanılmış; böylece seçicilik hesaplarının fiziksel temeli oluşturulmuştur.

$$J_i = -\frac{P_i \Delta P_i}{l} \quad (10)$$

5. Sayısal Yöntemler

Bu bölüm, COF membranları için CO₂/N₂ ayırma modelini doğrulamak ve optimize etmek için kullanılan matematiksel modeli çözme metodolojisini, moleküler dinamik (MD) simülasyonlarını açıklamaktadır.

Bu çalışmada çözülen diferansiyel denklem sistemi, CO₂ ve N₂ gazlarının membran boyunca taşınımını aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır:

$$\frac{dJ_{CO_2}}{dx} = D_{K,CO_2} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dx^2} + D_{S,CO_2} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dx^2} - \frac{1}{\mu_{CO_2}} \frac{dP_{CO_2}}{dx} + R_{CO_2} \quad (11)$$

$$\frac{dJ_{N_2}}{dx} = D_{K,N_2} \frac{d^2 C_{N_2}}{dx^2} + D_{S,N_2} \frac{d^2 C_{N_2}}{dx^2} - \frac{1}{\mu_{N_2}} \frac{dP_{N_2}}{dx} + R_{N_2} \quad (12)$$

$$R_i = -\sum_{j \neq i} \frac{C_j (J_i - J_j)}{C_i D_{ij}} \quad (13)$$

$$J_i = -D_{eff,i} \frac{dC_i}{dx} + \frac{\epsilon}{\mu_i} \frac{dP_i}{dx} \quad (14)$$

Burada D_{K,i} Knudsen difüzyon katsayısı, D_{S,i} yüzey difüzyon katsayısı, D_{ij} ikili difüzyon katsayısı, ε gözeneklilik ve R_i Maxwell Stefan etkileşim terimini göstermektedir.

Bu sistem aşağıdaki sınır koşulları altında MATLAB ortamında ode45 çözücüsüyle çözülmüştür:

$$P_{CO_2}(0) = 0,15 \text{ bar}, P_{N_2}(0) = 0,85 \text{ bar} \quad (15)$$

$$P_{CO_2}(L) = 0 \text{ bar}, P_{N_2}(L) = 0 \text{ bar} \quad (16)$$

Bu sistemin çözümü, membran boyunca gaz akı profillerini ve buna bağlı geçirgenlik-seçicilik ilişkilerini belirlemektedir.

5.1. Matematiksel modelin sayısal çözümü

Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, viskoz akış ve Maxwell-Stefan denklemlerini içeren model, gaz akıları, geçirgenlikler ve seçicilikleri hesaplamak için MATLAB'ın ode45 çözücüsü kullanıldı. Model denklemleri, sınır koşulları endüstriyel baca gazı bileşimlerini yansıtacak şekilde membran kalınlığı (100 nm) boyunca uzaysal olarak ayrıştırıldı. Belirsizlik analizi

için Monte Carlo simülasyonları da MATLAB'da uygulandı, geçirgenlik ve seçicilikteki belirsizlikleri tahmin etmek için parametre dağılımlarını örnekledi.

5.2. Moleküler dinamik simülasyonları

Makroskobik taşıma modeli, gaz ayrımı için kritik olan mikroskobik hareketlerin dikkatlice incelenmesiyle doğrulandı. Büyük ölçekli atomik/moleküler yoğun paralel simülatörü (LAMMPS), hassasiyetiyle tanınan açık kaynaklı bir platform, binlerce atomun karmaşık etkileşimlerini yönetmek için kullanıldı (Plimpton, 1995). COF, her biri 0,7 nanometre çapında gözeneklerden oluşan üç boyutlu kristal yapısına dayanarak oluşturuldu (Zhang ve Siepmann, 2006).

Simülasyon kurulumu aşağıdaki parametreleri içerir:

Kuvvet alanı: Sıvı Simülasyonları için İyileştirilmiş Potansiyeller – Tüm Atomlar (OPLS-AA), atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanıldı (Jorgensen vd., 1996). CO₂, N₂ ve COF yapısı için OPLS-AA parametreleri için literatürden yararlanıldı (Qu vd., 2022).

Gözenek çapı: COF için kristalografik verilerle tutarlı olarak 0,7 nm'lik bir referans gözenek çapı kullanıldı (Zhang ve Siepmann, 2006; Qu vd., 2022).

Simülasyon süresi: Her simülasyon, 1 fs'lik bir zaman adımıyla 20 ns'ye yayıldı.

Topluluk: Kanonik (NVT) topluluk kullanıldı, parçacık sayısı, hacim ve sıcaklık Nosé-Hoover termostadı aracılığıyla sabit tutulmuştur (Nosé, 1984). Sıcaklık, makroskobik modelin koşullarıyla uyumlu olması için 293–393 K aralığında alındı.

Sınır koşulları: Sonsuz bir membran sistemini simüle etmek ve kenar etkilerini en aza indirmek için her yöne periyodik sınır koşulları uygulandı.

Moleküler dinamik (MD) simülasyonlarında, sistemin kenar etkilerinden bağımsız, sonsuz bir

COF membran yapısı elde edebilmek için üç yönde periyodik sınır koşulları (Periodic Boundary Conditions, PBC) uygulanmıştır. Simülasyon kutusunun bir kenarından çıkan atom veya molekül, karşı kenardan aynı hız ve enerjiyle geri girer. Sistem, sınırlı atom sayısına rağmen sonsuz kristal örgüye sahipmiş gibi davranır. Bu yöntem, özellikle gözenekli malzemelerde gaz difüzyonu ve adsorpsiyon süreçlerinin gerçekçi şekilde modellenmesini sağlar. PBC uygulanmaması durumunda kenar bölgelerinde yapay basınç gradyanları ve potansiyel enerji sapmaları oluşacağından, periyodik sınır koşulları sistemin izotropisini, momentum korunumunu ve difüzyon doğruluğunu korur. PBC, membran içi gaz taşınımını gerçek fiziksel ortama en yakın şekilde simüle eder.

5.3. Hesaplama ayrıntıları

COF, membranın gözenekli yapısının temsili bir bölümünü temsil eden yaklaşık 10.000 atom içeren bir süper hücre ile başlatıldı. CO₂ ve N₂ molekülleri, deneysel aralığa (1–15 bar) karşılık gelen kısmi basınçlarda tanıtıldı ve rastgele yerleştirmeyi sağlamak için ilk yapılandırılmalar Monte Carlo yöntemleri kullanılarak oluşturuldu. Sistem, moleküler pozisyonları rahatlatmak için 2 ns dengeye getirildi ve ardından veri toplama için 20 ns üretim çalışması yapıldı.

Adsorpsiyon enerjileri, bağlanma enerjisinin (E_{ads}) şu şekilde belirlendiği potansiyel enerji analizi kullanılarak hesaplandı:

$$E_{gas} = E_{gas+COF} - (E_{gas} + E_{COF}) \quad (17)$$

Burada, $E_{gas+COF}$, COF üzerine adsorbe edilen gaz molekülünün toplam enerjisidir ve E_{gas} ve E_{COF} sırasıyla izole edilmiş gaz molekülünün ve COF'un enerjileridir.

Difüzyon katsayıları ortalama karesel yer değiştirme (MSD) analizi ile hesaplandı:

$$MSD(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (18)$$

Difüzyon katsayısı (D), Einstein ilişkisinden türetilmiştir:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{6t} \quad (19)$$

Bu yaklaşım, makroskobik modelde kullanılan Knudsen ($D_{Kn,i}$) ve yüzey ($D_{s,i}$) difüzyon katsayılarının doğrulanmasını sağladı.

5.4 Sayısal yöntemlerin ve simülasyon parametrelerinin ayrıntılı açıklaması

Bu bölüm, COF membranlarının CO₂/N₂ ayrımı için geliştirilen matematiksel modelin sayısal çözümüne ve MD simülasyonlarının teknik detaylarına yönelik ek bilgiler sunmaktadır.

5.4.1 MATLAB ile sayısal çözüm detayları

Modelde Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, viskoz akış ve Maxwell–Stefan denklemleri birlikte ele alınmış, bu çok bileşenli gaz taşınım süreci MATLAB ortamında ode45 çözücüsü ile sayısal olarak çözülmüştür. Hesaplamalarda, 100 nm kalınlığındaki membran, 1 nm’lik adımlarla uzaysal olarak ayrıklaştırılmış ve böylece toplamda 100 düğüm noktası oluşturulmuştur.

Sınır koşulları, endüstriyel baca gazı bileşimlerini yansıtabilecek şekilde belirlenmiştir. Membran girişinde CO₂’nin kısmi basıncı 0,15 bar, N₂’nin ise 0,85 bar olarak tanımlanmıştır. Çıkış tarafında ise her iki gaz için de vakum koşulları varsayılmış ve basınçlar sıfır kabul edilmiştir. Sayısal

çözümde doğruluğu artırmak amacıyla, ode45 çözücüsüne bağlı hata toleransı 1×10^{-6} ve mutlak hata toleransı 1×10^{-8} olarak atanmıştır. Modelin performansını ve parametre belirsizliklerinin etkisini değerlendirmek için Monte Carlo simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, gözenek çapı (d_p) normal dağılım varsayımıyla (ortalama 0,7 nm, standart sapma 0,05 nm), yüzey difüzyon katsayısı ($D_{s0,i}$) ise log-normal dağılımla modellenmiştir. 10.000 örneklem üzerinden yürütülen bu simülasyonlar sonucunda hem geçirgenlik hem de seçicilik değerlerinde %6 ila %15 arasında değişen belirsizlikler gözlemlenmiştir.

5.4.2 Moleküler dinamik simülasyonlarının teknik parametreleri

MD simülasyonları, Büyük Ölçekli Atomik/Moleküler (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuvvet alanı tercih edilmiştir. COF yapısı, yaklaşık 10.000 atom içeren, 0,7 nm çapında gözeneklere sahip kristalografik bir süper hücre şeklinde modellenmiştir. CO₂ ve N₂ molekülleri için kullanılan kuvvet alan parametreleri Tablo 2’de detaylı olarak sunulmuştur.

Tablo 2. Kuvvet alanı parametreleri

Tablo 2. Force field parameters

Molekül	Atom	σ (Å)	ϵ (kJmol ⁻¹)	q (e)	Kaynak
CO ₂	C	2,80	0,234	+0,70	(Potoff vd., 2001)
	O	3,05	0,669	-0,35	(Potoff vd., 2001)
N ₂	N	3,31	0,301	-0,482	(Potoff vd., 2001)
	N	3,31	0,301	+0,482	(Potoff vd., 2001)

C: Karbon, O: Oksijen, N: Azot, σ : Lennard-Jones potansiyelinin mesafe parametresi, ϵ : Lennard-Jones potansiyelinin enerji parametresi, q: Kısmi elektrostatik yük

Simülasyonlar, 1fs zaman adımıyla 20 ns süre boyunca çalıştırılmıştır. Nosé Hoover termostadı, sıcaklığı 293K–393K aralığında sabit tutmak için kullanılmış ve damping sabiti 100fs olarak ayarlanmıştır. Periyodik sınır koşulları, her yönde uygulanarak kenar etkileri en aza indirilmiştir. Adsorpsiyon enerjileri, potansiyel enerji

analiziyle Denklem (17) hesaplanmış ve difüzyon katsayıları, ortalama karesel yer değiştirme (MSD) analiziyle Denklem (18)-(19) türetilmiştir.

6. Bulgular ve Tartışma

Bu bölüm, COF membranlar için CO₂/N₂ ayırma modelinin simülasyonlarından,

optimizasyonundan ve doğrulamasından elde edilen bulguları sunar. Simülasyon sonuçları, model doğrulaması ve endüstriyel uygulamalar için önemleri şeklinde düzenlenmiştir.

Tablo 3 ve Tablo 4'te sunulan veriler, COF membranların CO₂/N₂ ayırma performansını değerlendirmek amacıyla geliştirilen kapsamlı moleküler dinamik simülasyonları ve Monte Carlo yöntemlerinden elde edilmiştir. Gaz geçirgenliği, Fick difüzyon yasası ve çözünme-difüzyon mekanizması kullanılarak hesaplanmıştır:

$$P = D.S \quad (20)$$

Burada, P, geçirgenlik, D, difüzyon katsayısı ve S çözünürlük katsayısıdır. Difüzyon katsayıları, MD simülasyonları ile moleküllerin ortalama kare yer değiştirmelerinden (mean square displacement, MSD) türetilmiş; çözünürlük katsayıları ise Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) yöntemiyle adsorpsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır. CO₂/N₂ seçiciliği ise denklem (9)'daki gibi tasarlanmıştır. Simülasyonlar, yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi.

CO₂ Geçirgenliği: Tablo 3, COF membranlarının değişen sıcaklık ve basınç koşulları altında CO₂ geçirgenliğini (Barrer cinsinden) göstermektedir. Sıcaklık arttıkça, CO₂ molekülleri gelişmiş hareketlilik sergiler ve bu da membrandan daha hızlı taşınma ile sonuçlanır. 293 K'de ve 1 bar'da geçirgenlik 1200 Barrer iken, 393 K'de 2800 Barrer'a yükselir ve 2,5 katlık bir artışı yansıtır. Bu, moleküllerin yüksek sıcaklıklarda artan kinetik enerjisine atfedilir ve bu da membran yüzeyi boyunca daha kolay difüzyonu kolaylaştırır. Tersine, basıncı 1 bar'dan 15 bar'a çıkarmak, geçirgenlikte yalnızca %21'lik bir

artışla sonuçlanır ve bu da membranın gözenek yapısının basınç değişikliklerine karşı nispeten duyarsız olduğunu ve sıcaklığın geçirgenliği etkileyen baskın faktör olduğunu gösterir.

CO₂/N₂ Seçiciliği: Tablo 4, membranın CO₂'yi N₂'den (azot gazı) ayırma yeteneğini göstermektedir. Optimum performans, 293 K ve 1 bar' da 28,5'lik bir seçicilikle elde edilir; bu, membranın CO₂'nin N₂'den 28,5 kat daha etkili bir şekilde geçmesine izin verdiğini gösterir. Ancak 393 K ve 15 bar' da seçicilik 10,5'e düşer çünkü daha yüksek sıcaklıklarda CO₂ ve N₂ molekülleri benzer davranış sergiler ve membranın bunları birbirinden ayırması zorlaşır. Ayrıca daha yüksek basınçlarda CO₂ ve N₂, membranın yüzeyinde yer kapmak için rekabet eder ve bu da seçiciliği yaklaşık %15 düşürür. Sonuç olarak, bu membran daha düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda CO₂'yi ayırmak için çok daha iyi çalışır.

Belirsizlik Analizi: Monte Carlo simülasyonları, gözenek çapı değişiminin baskın faktör olduğu geçirgenlikte %6-15 belirsizlik olduğunu göstermektedir.

Model, Knudsen difüzyonunun düşük basınçlarda baskın olduğunu, viskoz akışın ise 10 barın üzerinde önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermektedir. Yüzey difüzyonu, CO₂'nin kutupsal yapısı nedeniyle seçiciliği %20 oranında artırır. Maxwell-Stefan modeli, CO₂ konsantrasyonu %30'u aştığında seçicilikte %12'lik bir azalma öngörür. Moleküler dinamik (MD) simülasyonları, CO₂'nin adsorpsiyon enerjisinin N₂ için -12 kJ/mol ile karşılaştırıldığında -35 kJ/mol olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 3. Farklı sıcaklık ve basınçlarda CO₂ geçirgenliği

Table 3. CO₂ permeability at different temperatures and pressures

Sıcaklık (K)	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar
293	1200	1250	1300	1350
323	1500	1600	1700	1800
353	2000	2150	2300	2450
393	2800	3000	3200	3400

Tablo 4. Farklı sıcaklık ve basınçlarda CO₂/N₂ seçiciliği**Table 4.** CO₂/N₂ selectivity at different temperatures and pressures

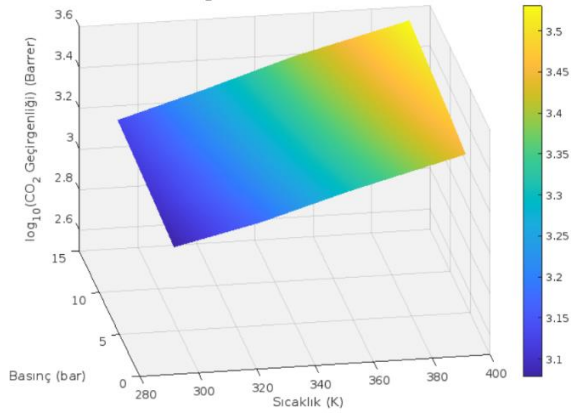
Sıcaklık (K)	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar
293	28,5	25,0	22,0	20,0
323	22,0	20,0	18,5	17,0
353	16,5	15,0	14,0	13,0
393	12,0	11,5	11,0	10,5

Simülasyon sonuçlarının güvenilirliğini artırmak için, Tablo 3 ve Tablo 4'teki CO₂ geçirgenliği ve CO₂/N₂ seçicilik değerleri, literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. 293 K ve 1 bar'daki modelleme sonuçları, benzer koşullar altında polimerik membranlar için literatürde bildirilen deneysel değerlerin (298–308 K, 1 bar) orta aralığında yer alan 1200 GPU bir CO₂ geçirgenliği öngörüyor. NUS-2 COF-SILM membranı üzerinde yapılan deneylerde, 298 K sıcaklık ve 1 bar basınçta olağanüstü yüksek bir CO₂ geçirgenliği olan 2,317×10⁶ GPU değeri elde edilmiştir (Zhang vd., 2022). Bu yüksek geçirgenlik, COF membranların gözenek yapısının ve fonksiyonel grupların CO₂ molekülleri ile güçlü etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, sıcaklığın artması, gaz moleküllerinin kinetik enerjisinin yükselmesine ve böylece membran içerisindeki difüzyon hızının artmasına olanak sağlar. Basınç artışı ise, membran yüzeyine daha fazla CO₂ molekülünün ulaşmasını sağlar ve geçiş hızını artırır.

β ketoenamin bağlı COF membranları için CO₂ geçirgenliği 1000–2500 aralığında, CO₂/N₂ seçiciliği ise 20–30 aralığında bulunmuştur. Bu çalışmada, 293K ve 1bar'da elde edilen 1200 geçirgenlik ve 28.5 seçicilik, (Dai vd., 2023) ile uyumludur. Ayrıca, IL/COF kompozitleri için raporlanan seçicilik değerleri (14-10), bu çalışmadaki 393 K sonuçlarıyla tutarlıdır (Gulbalkan vd., 2022). TpPa-2 membranı üzerinde yapılan çalışmalarda, 298 K'de CO₂/N₂ seçiciliği yaklaşık 22 olarak rapor edilmiştir (Wang vd., 2023). Bu değer, orta derecede sıcaklıklarda elde edilen seçicilik değerlerine yakın olup, membranların pratik uygulamadaki verimliliğini göstermektedir.

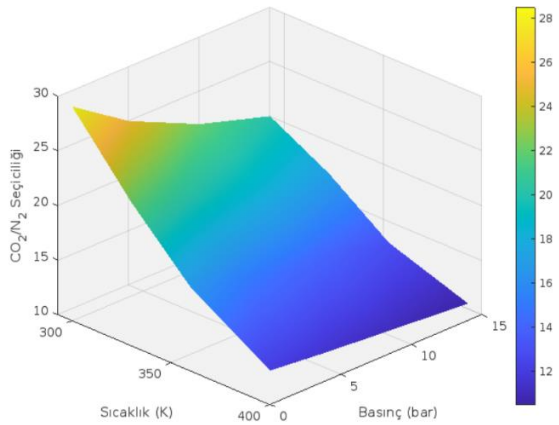
CO₂ geçirgenliği, sıcaklık ve basınçla logaritmik ölçekte artar; viskoz akış yüksek basınçlarda etkilidir (Şekil 1). Şekil 2'ye göre CO₂/N₂ seçiciliğinin daha yüksek basınç ve daha düşük sıcaklıklarla arttığını, en yüksek basınç ve en düşük sıcaklık kombinasyonunda zirveye ulaştığını ortaya koymaktadır. Bu eğilimin nedeni düşük sıcaklıklarda, CO₂'nin membran malzemesindeki çözünürlüğü, daha güçlü moleküller arası etkileşimler nedeniyle tipik olarak artar ve membranın N₂'ye göre CO₂'yi tercihlili olarak emme yeteneğini artırır. Daha yüksek basınç ayrıca difüzyon için itici gücü artırarak membrandan daha fazla CO₂ geçirirken, daha az çözünür olan N₂ daha az etkilenir. Bu kombinasyon, grafiğin sarı bölgesinde görüldüğü gibi, yüksek basınçlarda ve düşük sıcaklıklarda N₂'ye göre CO₂ için daha yüksek seçicilikle sonuçlanır. Tersine, daha yüksek sıcaklıklarda seçicilik azalır (mavi bölge) çünkü artan termal enerji CO₂ çözünürlüğünü azaltır ve her iki gazın daha düzgün difüzyonunu teşvik ederek membranın seçici performansını azaltır.

Şekil 3, % belirsizliğin daha yüksek basınç ve daha düşük sıcaklıklarla arttığını, en yüksek basınç ve en düşük sıcaklık kombinasyonunda zirveye ulaştığını gösterir. Bu eğilimin nedeni, malzeme özelliklerine ve gaz etkileşim dinamiklerine bağlanabilir. Daha düşük sıcaklıklarda, membran malzemesi daha yüksek zincir esnekliğine ve gaz moleküllerine karşı artan afiniteye sahip olma eğilimindedir. Daha yüksek basınç, malzemeye daha fazla gaz zorlayarak bu etkiyi artırır ve malzeme emilen gazı barındırmak için genişledikçe % belirsizliği artırır.



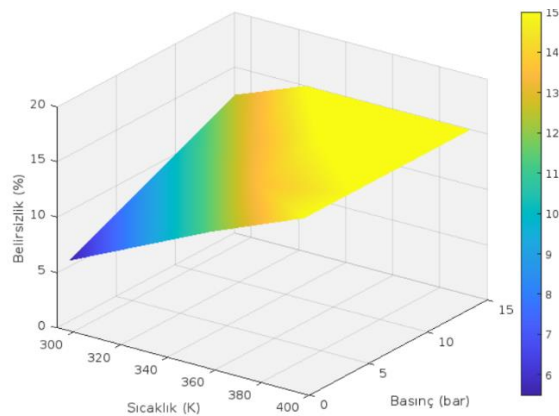
Şekil 1. CO₂ geçirgenliğinin logaritmik ölçekte gösterimi

Figure 1. Logarithmic scale representation of CO₂ permeability



Şekil 2. CO₂/N₂ Seçiciliğinin Sıcaklık ve Basınç Etkisi Üzerindeki 3B Gösterimi

Figure 2. 3D representation of the effect of temperature and pressure on CO₂/N₂ selectivity



Şekil 3. CO₂ Geçirgenlik Belirsizliğinin Sıcaklık ve Basınç Etkisi Üzerindeki 3B Gösterimi

Figure 3. 3D Representation of the Effect of Temperature and Pressure on CO₂ Permeability Uncertainty

6. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma, COF tabanlı membranlarda CO₂/N₂ ayrımını modellemek için çok katmanlı bir matematiksel çerçeve sunmaktadır. Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, viskoz akış ve rekabetçi adsorpsiyonu birleştiren model, sıcaklık ve basınca bağlı gözenek dinamiklerini ve çok bileşenli etkileşimleri hesaba katar. Simülasyonlar, CO₂ geçirgenliğinin sıcaklıkla arttığını, seçiciliğin ise düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda maksimuma ulaştığını göstermektedir. Monte Carlo ve MD analizleri, modelin doğruluğunu ve optimizasyon potansiyelini desteklemektedir. Bulgular, COF membranlarının düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda yüksek CO₂/N₂ seçiciliğine ulaşabileceğini ve karbon yakalama sistemlerinde membran tasarımını ve çalışma koşullarını optimize etmek için pratik içgörüler sunabileceğini göstermektedir.

Gelecekteki çalışmaların amacı:

- Deneysel COF membranlarıyla model doğrulaması.
- CO, SO₂ ve su buharı içeren çok bileşenli karışımlara genelleme.
- Aspen Plus ile proses mühendisliği entegrasyonu.
- Gözenek heterojenliğinin ve kirletici etkilerinin modellenmesi

Yazar katkısı (Author contribution)

Y.C: Araştırmanın tüm aşamalarından sorumlu olmuştur. Yazar araştırmanın tasarımını, verilerin toplanmasını ve analizlerini gerçekleştirmiştir. Sonuçları yorumlayarak makalenin içeriğini şekillendirmiştir. Yazar, araştırmanın yazım aşamasını yönetmiştir.

Finansman beyanı

Bu araştırma herhangi bir fon kuruluşundan, ticari veya kâr amacı gütmeyen sektörlerden özel bir hibe almamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazar(lar) herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Etik standartlar

Bu çalışma için Etik Kurul Kararı gerekmemektedir

Kaynaklar

Aljamaan, H., Al Ismail, M., Kovscek, A.R. (2017). Experimental investigation and grand canonical Monte Carlo simulation of gas shale adsorption from the macro to the nano scale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 48, 119-137. <http://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.024>

Atkins, P.W., De Paula, J., Keeler, J. (2023). Atkins' Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, UK.

Baker, R.W. (2023). Membrane Technology and Applications. John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA.

Bird, R.B. (2002). Transport phenomena. *Applied Mechanics Reviews*, 55(1), R1-R4. <https://doi.org/10.1115/1.1424298>

Biswal, B.P., Chaudhari, H.D., Banerjee, R., Kharul, U.K. (2016). Chemically stable covalent organic framework (COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: Enhanced gas separation through pore modulation. *Chemistry–A European Journal*, 22(14), 4695-4699. <https://doi.org/10.1002/chem.201504836>

Cote, A.P., Benin, A.I., Ockwig, N.W., O'Keeffe, M., Matzger, A.J., Yaghi, O.M. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310(5751), 1166-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>

Dai, G., Zhang, Q., Xiong, S., Deng, L., Gao, Z., Chen, A., Yu, G. (2023). Building interfacial compatible PIM-1-based mixed-matrix membranes with β -ketoenamine-linked COF fillers for effective CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 676, 121561.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121561>

Feng, X., Ding, X., Jiang, D. (2012). Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41(18), 6010-6022. <https://doi.org/10.1039/C2CS35157A>

Freeman, B. D. (1999). Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 32(2), 375-380. <https://doi.org/10.1021/ma9814548>

Frenkel, D., and Smit, B. (2023). Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Gulbalkan, H.C., Haslak, Z.P., Altintas, C., Uzun, A., Keskin, S. (2022). Multi-scale computational screening to accelerate discovery of IL/COF composites for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 287, 120578. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120578>

Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J. (1996). Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45), 11225-11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>

Klomkliang, N., Khongtor, N., Phadungbut, P., Chaemchuen, S., Nicholson, D. (2021). Atomic heat contributions for carbon dioxide adsorption in IRMOF-1. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(34), 12650-12662. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01818>

Lide, D.R. (1995). CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Massman, W. (1998). A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. *Atmospheric Environment*, 32(6), 1111-1127.

- [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00391-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00391-9)
- Nishina, T., Masuda, Y., Uchida, I. (1993). Gas solubility and diffusivity of H₂, CO₂ and O₂ in molten alkali carbonates. Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology 1993. In: *Proceedings / Electrochemical Society*. 93,9. The Electrochemical Society. ISBN 1566770289
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 511-519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- Potoff, J.J., Siepmann, J.I. (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47(7), 1676-1682. <https://doi.org/10.1002/aic.690470719>
- Qu, Z., Lai, C., Zhao, G., Knebel, A., Fan, H., Meng, H. (2022). Pore engineering in covalent organic framework membrane for gas separation. *Advanced Membranes*, 2, 100037. <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2022.100037>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399-4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Song, J., Shen, W., Wang, J., Fan, W. (2014). Superior carbon-based CO₂ adsorbents prepared from poplar anthers. *Carbon*, 69, 255-263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.024>
- Tiyawate, A., Khongtor, N., Serafin, J., Chaemchuen, S., Klomkliang, N. (2024). Combined experimental and grand canonical Monte Carlo simulation study of CO₂ capture in nitrogen and sulfur co-doped biochar derived from biowaste: Cost analysis, kinetics, and equilibrium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113991. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113991>
- Wang, Y., Jiang, H., Guo, Z., Ma, H., Wang, S., Wang, H., Wu, H. (2023). Advances in organic microporous membranes for CO₂ separation. *Energy and Environmental Science*, 16(1), 53-75. <https://doi.org/10.1039/D2EE02449G>
- Wen, H. M., Wang, H., Li, B., Cui, Y., Wang, H., Qian, G., Chen, B. (2016). A microporous metal-organic framework with Lewis basic nitrogen sites for high C₂H₂ storage and significantly enhanced C₂H₂/CO₂ separation at ambient conditions. *Inorganic Chemistry*, 55(15), 7214-7218. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00748>
- Zhang, K., Zhou, L., Wang, Z., Li, H., Yan, Y., Zhang, J. (2022). Molecular insight into CO₂/N₂ separation using a 2D-COF supported ionic liquid membrane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(38), 23690-23698. <https://doi.org/10.1039/D2CP03044F>
- Zhang, L., and Siepmann, J. I. (2006). Direct calculation of Henry's law constants from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations: Nitrogen, oxygen, carbon dioxide and methane in ethanol. *Theoretical Chemistry Accounts*, 115(5), 391-397. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0073-1>
- Zhang, X., Liu, Z., Liu, X. (2012). Understanding the interactions between tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate-based ionic liquid and small molecules from molecular dynamics simulation. *Science China Chemistry*, 55, 1557-1565. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4647-1>