

770072

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜREKLİ ANNULAR KROMATOĞRAFİ CİHAZININ AYIRMA  
PROSELERİ İÇİN TASARIMI

Gamze DÜNDAR KOYUNCU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2005

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ danışmanlığında Gamze DÜNDAR KOYUNCU tarafından hazırlanan bu çalışma 05/09/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÖZDURAL



Prof.Dr. Mustafa ALPBAZ



Prof. Dr. Hale HAPOĞLU



Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SÜREKLİ ANNULAR KROMATOĞRAFİ CİHAZININ AYIRMA PROSESLERİ İÇİN TASARIMI

Gamze DÜNDAR KOYUNCU

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği AnaBilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ

Bu tezde, laboratuvar ölçekli sürekli annular kromatografi cihazının tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. İmal edilen sistemin performansının değerlendirilmesi amacıyla, katyon değiştirici Amberlit IR-120 H (Rohm & Haas) reçinesi kullanılmıştır. Deneyler sırasında besleme çözeltisi olarak çok bileşenli sistemi temsil amacıyla sodyum ve potasyum (alkali – toprak alkali iyonlar) katyonları, hareketli faz için ise seyreltik HCl çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan katyonlar alev spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Sürekli annular kromatografi (CAC) cihazının tasarımı amacıyla; kolon çap ve boyları, annulus derinliği gibi parametreler için literatürde (Uretschlager ve Jungbauer 2000) açıklanan ölçütler esas alınmıştır. Tasarlanan sistemin imalatı gerçekleştirilirken, etkin bir şekilde çalışabilmesi, montaj ve demontajının kolay olması, ayrılan bileşenlerin çıkış ağzında tekrar karışmaması gibi hususları göz önünde bulunduran fizibilite ve mühendislik çalışmaları yapılmıştır. Sürekli Annular Kromatografi cihazını çok düşük devir hızlarında çalıştırabilmek için bilgisayar kontrollü step motor kullanılmıştır.

2005, 55 sayfa

ANAHTAR KELİMELELER: Kromatografi, Sürekli Annular Kromatografi(CAC)

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY EQUIPMENT DESIGN FOR SEPARATION PROCESSES**

Gamze DÜNDAR KOYUNCU

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ

In this thesis, the design and producing of continuous annular chromatography apparatus in laboratory scale has been performed. In order to determine the system performance, Amberlit IR-120 H (Rohm & Haas) resin has been used. During the experiments sodium and potassium cations used to represent the multi component system in the feeding solution. HCl solutions are used as mobile phase. The sodium and potassium concentrations used during the experiments were determined by flame photometer.

For the design of continuous annular chromatography system, the parameters such as the diameter, the height of the column, and annulus width were calculated by taking reference from the literature (Uretschlager and Jungbauer 2000). Design and manufacturing of the system have been performed considering the operation of the system effectively, to be able to assemble and disassemble easily, and to prevent mixing of the separated components at the exit points. The annular chromatography apparatus could be rotated slowly by using the computer controlled step motor.

**2005, 55 pages**

**Key Words :** Chromatography, Continuous Annular Chromatography (CAC)

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmaları sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ 'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvarda çalışmaları sırasında bilgi ve düşüncelerini sunarak bana destek olan Sayın Prof. Dr. Ahmet Rıfat ÖZDURAL ve Doç. Dr. Deniz TANYOLAÇ' a, deney düzeneklerimin yapımında yardımcı olan Makine Mühendisi Sayın Halil İbrahim ÜLGEN' e teşekkür ederim.

Sistemin imalatını gerçekleştiren EMAF kuruluşuna, deneylerimi sürdürmemde yardımcı olan arkadaşım Tuğrul KOYUNCU ve Emrehan ÇUBUKÇU' ya teşekkür ederim.

Çalışmaları sırasında moral kaynağım olan eşim Sayın İnanç KOYUNCU' ya, beni sonuna kadar destekleyen değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gamze DÜNDAR KOYUNCU

Ankara, Eylül 2005

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>3</b>
<b>3. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>7</b>
3.1. Kromatografi.....	7
3.1.1. İzokratik Elüsyon Kromatografisi.....	7
3.1.2. Kademeli ve Gradyent Elüsyonu.....	8
3.1.3. Yer değiştirme Kromatografisi.....	10
3.1.4. Frontal analiz.....	11
3.2. Sürekli Kromatografi.....	11
3.2.1. Sürekli Annular Kromatografi.....	15
3.2.2. Sürekli Annular Kromatografi kullanım alanları.....	16
3.3. Enstrümental Tasarım Parametreleri.....	17
3.3.1. Tasarım parametrelerinin belirlenmesi.....	18
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>23</b>
4.1. Materyaller.....	23
4.2. Sürekli Annular Kromatografi (CAC) Sistemi İmalatı.....	27
4.3. Deney Düzenegi.....	29
4.4. Matematiksel Model.....	32
4.4.1. Dolgulu yatak Adsorpsiyon kolonu için matematiksel ifadelerin türetilmesi.....	32
4.4.2. Sabit yatak ve CAC arasındaki benzerlikler.....	35

5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	44
6. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	52
EK 1.....	53
EK 2.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	55

## SİMGELER DİZİNİ

K	Denge dağılım katsayısı
a	Birim hacim için etkili arayüzey kütle aktarım alanı, $\text{cm}^2/\text{cm}^3$
b	Çıkış genişlikleri toplamı, cm
d	iki pik arasındaki mesafe, cm
e	denge için çıkış genişliği, cm
g	rejenerasyon için çıkış genişliği, cm
$k_0$	tüm kütle transfer katsayısı, cm/s
$p_i$	i bileşeninin çıkış genişliği, cm
p	bileşenlerin çıkış genişlikleri toplamı, cm
r	iç silindir çapı, cm
t	alınma zamanı, s
u	boş kolon hızı, cm/s
$w_b$	pik tabanındaki pik genişliği, s
x	giriş noktaları arasındaki mesafe, cm
y	ardışık pik maksimumları arasındaki mesafe, cm
z	kolon uzunluğu, cm
$\omega$	dönme hızı, derece/st
$\sigma^2$	pik varyansı, s
$\theta$	besleme noktasına göre katedilen açısal mesafe, derece
$\Delta$	pik genişliği, cm
$r_p$	Adsorbent partikül çapı, cm
C*	Katı yüzey konsantrasyonu ile dengede olan ara yüzey sıvı konsantrasyonu, $\text{mg}/\text{cm}^3$
$k_f$	Film kütle aktarım katsayısı, cm/s
S	Kolon kesit alanı, $\text{cm}^2$
$D_a$	Eksenel difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$
V	Kolon içindeki akışkanın çizgisel hızı, cm/s
L	Dolgu yatak yüksekliği, cm
$\varepsilon$	Kolonun boşluk kesri
C	Kolondaki yığın sıvı konsantrasyonu, $\text{mg}/\text{cm}^3$
$\rho$	Adsorbent partikül yoğunluğu, $\text{g}/\text{cm}^3$

$\ell$	Annulus kalınlığı, cm
h	Adım aralığı
qs	Katı faz yüzey konsantrasyonu, mg/cm <sup>3</sup>
q <sup>m</sup>	Langmuir izoterm sabiti
Bi	Biyot sayısı
F	Faz oranı
Cf	Besleme konsantrasyonu, mg/cm <sup>3</sup>
R0	Annular yatağın ortalama yarıçapı, cm
W	Birim katı başına yükleme miktarı, mg çözünen/ g katı
q	Ortalama katı konsantrasyonu, mg çözünen/ cm <sup>3</sup> katı
Dz	Eksenel yönde yayılma katsayısı, cm <sup>2</sup> /s
D <sub>0</sub>	Açısal yönde yayılma katsayısı, cm <sup>2</sup> /s
CAC	Sürekli annular kromatografi
AC	Annular kromatografi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.Sürekli Annular Kromatografi (CAC) yöntemi ile ayırma.....	3
Şekil 2.2. Annular kromatografi cihazı.....	5
Şekil 2.3. Gaz basınçlı CAC sistemi.....	5
Şekil 3.1. Üç kromatografik yöntemin temelleri.....	9
Şekil 3.2. a) Dönen radyal ayırma cihazı b) Çapraz akış ayırmalarında kullanılan cihaz c) Manyetik olarak stabilize edilmiş hareketli yatak.....	12
Şekil 3.3. Sorbex prosesinde kullanılan hareketli yatağın şematik çizimi.....	15
Şekil 3.4. Sürekli Annular Kromatografi cihazı.....	16
Şekil 3.5. Annular Kromatografinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.6. Sürekli Annular Kromatografi (CAC) pik genişlikleri.....	20
Şekil 4.1. Amberlit partikülleri .....	24
Şekil 4.2. Orijinal Amberlit IR-120-Na partiküllerinin SEM sonuçları.....	26
Şekil 4.3. Öğütülmüş Amberlit IR-120-Na partiküllerinin SEM sonuçları .....	26
Şekil 4.4. İmal edilen Sürekli Annular Kromatografi (CAC) Sistemi Teknik Resmi.....	27
Şekil 4.5. CAC sisiteminde kullanılan step motor.....	28
Şekil 4.6. Step motor.....	29
Şekil 4.7. Deney Sistemi .....	29
Şekil 4.8. İç içe geçmiş iki silindir arasındaki boşluk(annulus).....	30
Şekil 4.9. Sistemin Alttan Görünüşü.....	31
Şekil 4.10. Alev Spektrofotometre Cihazı .....	31
Şekil 4.11. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.12. Döner annular kromatografi cihazının şematik çizimi.....	38
Şekil 5.1. KCl için kalibrasyon eğrisi.....	44
Şekil 5.2. NaCl için kalibrasyon eğrisi.....	45

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Sürekli Annular Kromatografi(CAC) kullanım alanları.....	16
Çizelge 4.1 Amberlit IR-120-Na reçine özellikleri.....	23
Çizelge 5.1 Dijital pompa akış hızları.....	43
Çizelge 5.2 Manuel pompa akış hızları.....	43
Çizelge 5.3 Sürekli Annular Kromatografi dönme hızı.....	44
Çizelge 5.4.2 mmol/L KCl ve 2 mmol/L NaCl içeren besleme çözeltisi deneyi.....	47
Çizelge 5.5.4 mmol/L KCl ve 4 mmol/L NaCl içeren besleme çözeltisi deneyi.....	47

## 1.GİRİŞ

Kromatografi; bir karışımda bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılmasını, tanınmasını ve tayinini gerçekleştiren, bu sayede kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapılması ile birlikte laboratuvar/endüstriyel ölçekle ayırma işlemlerine verilen yöntemin genel adıdır.

Bu yöntemin uygulandığı sistemler ve teknikler çok çeşitli olmakla birlikte tümünün ortak özelliği, bir "hareketli faz" ile bir "sabit faz" kullanılmasıdır. Bu yöntemlerde genellikle belli uzunluktaki bir kolon bir dolgu maddesi ile doldurulur ve bu madde sabit faz adını alır. Örnek, kolonun bir ucundan sisteme verilir ve bir hareketli faz ile kolonun bir ucundan öteki ucuna kadar sürüklenerek taşınır. Karışımdaki bileşenlerin ayrılması, bunların afinitelerine bağlı olarak kolon içindeki ilerleme hızlarının farklı olması sonucu gerçekleşir (Yıldız vd. 1997).

Laboratuvar boyutunda ve bazı endüstriyel çaptaki ayırma işlemlerinde dolgu kolon tipi sistemler sıkça kullanılır. Bununla beraber dolgu kolonlarda özellikle endüstriyel/preperatif ölçekteki ayırma işlemlerinde yatağın doyurulması, elusyon ve diğer çözeltilerin ilavesi gibi işlemlerin kesikli bir yapıda yürütülmesi sonucunda kromatografik ayırmalarda kapasite açısından sınırlayıcı bir durum ortaya çıkar. Kromatografik ayırma işlemlerinin büyük boyuttaki ayırma ve saflaştırmalarda kullanılabilmesi için beslemenin sürekli yapılması ürünün ise sistemden sürekli uzaklaştırılabilmesinin önemi çok açıktır.

Sürekli annular kromatografi (Continuous Annular Chromatography, CAC) cihazlarında bu probleme çözüm olarak, her bileşenin birbirinden ayrılarak kolonun farklı konumlarında sistemi terk ettiği bir yöntem düşünülmüştür. Burada sabit faz (dolgu maddesi), iç içe geçmiş ve ortak eksenleri etrafında yavaşça dönen iki silindir aralığındaki boşluğa (annulus) doldurulur. Besleme çözeltisi, üst kesit alanındaki sabit bir besleme ağzından, CAC kesit alanına sabit bir hızla sürekli olarak damlatılır. Elusyon çözeltisi cihazın üst kesit alanına besleme çözeltisinin verileceği küçük aralık dışında her bölgeden eşit hızda pompalanır.

Bileşenler, dönen annulustaki dolgululu yataktan aşağı doğru akarken birbirlerinden ayrılırlar. Sabit faza olan afinite farklılıkları nedeniyle her bir bileşenin karakteristiklerine bağlı olarak helis şeklinde bantlar oluşur. Ayrılmış olan bileşenler bantların silindiri terk ettiği alt uç noktalarından toplanır (Hilbrig and Freitag 2003).

Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli sürekli annular kromatografi cihazının tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. İmal edilen sistemin performansının değerlendirilmesi amacıyla, katyon değiştirici Amberlit IR-120 H (Rohm & Haas) reçinesi kullanılmıştır.

Katyon değiştirici Amberlit IR-120 H (Rohm & Haas) reçinesi, iç içe geçmiş ve ortak eksenleri etrafında yavaşça dönen iki silindir aralığındaki boşluğa (annulus) doldurulmuştur. Besleme çözeltisinde; sodyum ve kalsiyum iyonları katyon olarak kullanılmıştır. Hareketli faz olarak seyreltik asidik çözeltiler (HCl) denenmiştir. Deneylerde kullanılan katyonların analizi alev spektrofotometresinde yapılmıştır.

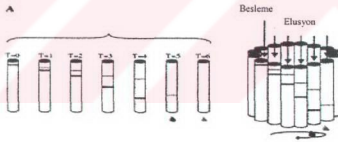
Yapılan deneylerde kanallaşma problemi ile karşılaşmıştır. Kolonda amberlit yüksekliği azaltılarak ve filtrelerle sıkıştırılarak kanallaşma problemi giderilmeye çalışılmıştır. Daha sonra katyon değiştirici amberlit reçinesi öğütülerek boyutu küçültülmüş ve deneylere bu şekilde devam edilmiştir. Deneyler sırasında sistemin dönme hızı, besleme çözeltisindeki bileşenlerin derişimi, seyreltik HCl çözeltisi derişimi değiştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda beklenen ayırma performansı elde edilememiştir. Bunun nedeni ise, kullanılan reçinenin döner annular kromatografya karşılaşılan kanallaşma probleminin başlıca kaynağı olmasıdır.

## 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Annular kromatografi çalışma prensibi uzun yıllardan beri bilinmektedir. Annular kromatografi yöntemi sürekli kromatografik ayırma işlemlerinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Annular kromatografi, küçük moleküllerden, biyopolimer ayırmalarına kadar birçok değişik ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Hilbrig and Freitag 2003, Tırnavalı 2005).

**Martin (1949)**, Sürekli Annular kromatografi (CAC) ile ilgili ilk düşünce Nobel ödülü sahibi Martin tarafından ortaya atılmıştır. Aynı yıllarda sürekli kromatografik ayırma yöntemi çalışmaları devam etmiştir.

**Svensson (1955)**, Bu çalışmada 36 tüpten oluşan kolonlar yan yana silindirik oluşturacak şekilde dizilerek bir annular kolon oluşturulmuştur. Çözücü kolonların arasına girmeden her bir kolona eşit miktarda verilmiştir. Buna karşın besleme ve fraksiyon toplama yerleri sabit bir noktadan yapılmıştır. Böylece kromatografik olarak ayrılan bileşenlerin belirli, tanımlanmış alanlardan sürekli olarak alınması amaçlanmıştır.



Şekil 2.1. Sürekli Annular Kromatografi (CAC) Yöntemi ile Ayırma  
Kolon bazlı ayırma ( Hilbrig and Freitag 2003 )

Şekil 2.1 'de her biri birbirinden bağımsız olan kesikli kolonlar sabit bir besleme noktasından sırayla sürekli olarak beslenmektedir. Çözücü sürekli olarak tüm kolonlara verilmektedir. Kolona belli hacimde besleme yapıldıktan sonra kolon eksenine boyunca ayırma işlemi başlamaktadır. Belli bir süreden sonra ayrılan

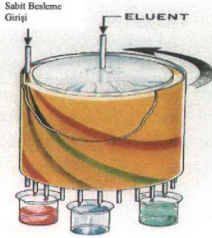
maddeler kolon çıkışından alınmaktadır. Kolon sürekli dönmektedir ve elusyon zamanına bağlı olarak besleme noktasına göre belli bir açılal mesafe kat etmektedir. Ayrılan bileşenler sabit bir çıkış açısından toplanmaktadır.

Çok kolon bazlı sürekli kromatografi sistemi, çok bileşenli karışımların ayırma işlemlerinde başarılı bir şekilde uygulanamamıştır. Her bir kolonun aynı akış direncini göstermesi gerekmektedir ancak birbirinden bağımsız 36 tane kolonun aynı biçimde doldurulması güçtür. Bu nedenle bu sistem herhangi bir ayırma işleminde pratik olarak uygulanamamıştır.

**Giddings (1961)**, teorik olarak proses uygulamaları için dönen annular kolonun aynı hacimdeki sabit yataklı kolondan daha iyi olduğunu kanıtlamıştır. Bir çok endüstriyel dolgulu kolon uygulamalarında geniş çaplar kullanıldığı zaman plaka yüksekliğinin artması ve çözünürlüğünün azalması sonucunda akış içerisinde düzensizlik görülmüştür.

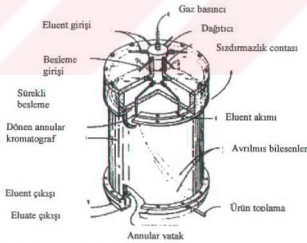
**Dinelli et al. (1962)**, çok kolon bazlı CAC sistemiyle ilgili kayıtlardaki tek başarılı uygulamayı gerçekleştirmiştir. Preparatif ölçekte gaz kromatografisi için dönen bir ünite tasarlamıştır. Bu 100 adet dolgulu kolondan oluşan dönen bir halka şeklindedir.

**Fox et al. (1969)**, İlk gerçek annular kromatografi cihazı Fox ve arkadaşları (1969) tarafından yapılmıştır. Bu cihaz dış çapı 294 mm, annulus genişliği 9.6 mm, yüksekliği 30 cm olan bir döner sistemdir. İmal edilen kromatografi sistemi Şekil 2.2' de görülmektedir.



Şekil 2.2. Annular kromatografi cihazı (De Carli II ve Carta 1989)

Scott *et al.* (1974), İlk başarılı prototip Oak Ridge National Laboratuvarında Scott ve arkadaşları tarafından (1974) yılında yapılmıştır. Şekil 2.3 ' de gaz basınçlı CAC sistemi görülmektedir. İlk deney, size-exclusion (boyut farkına dayalı) reçinesi kullanılarak mavi dextran 2000 ve kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2$ ) ayrılmasıdır ve daha sonra nikel-kobalt iyonlarının katyon değiştirici reçine kullanılarak ayrılmasıdır. O zamandan beri ORNL' de iyon değiştirici reçine kullanılarak çalışılan sistemlerin çoğunluğu düşük konsantrasyonlu metal iyonları karışımlarından oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Gaz basınçlı CAC Sistemi (Hilbrig and Freitag 2003)

**Canon and Sisson (1978)**, en üstte cam boncuklar kullanarak giriş akımlarında kanallaşmanın engellendiği daha iyi bir sistem geliştirdiler. Besleme çözeltisi olarak Nikel- kobalt karışımı ve yöntem olarak kademeli elüsyon kullanarak ilk deneylerini başarılı bir şekilde gerçekleştirdiler. Canon 1980 yılında, demir-alüminyum ve zirkonyum-hafniyum karışımlarını ayırmak için kademeli elüsyon kullanarak deneyler yapmıştır. Bundan sonraki önemli gelişme Begovich tarafından yapılmıştır.

**Begovich (1983)**, artan annulus genişliğinin ve yatak çapının etkilerini araştırmıştır. Değişik CAC üniteleri kullanarak bakır-nikel ve nikel-kobalt karışımlarının çözünmesini araştırmıştır.

**Howard (1988)**, seyreltik glikoz, fruktoz ve sakroz karışımlarının ayrılmasını gerçekleştirmiştir.

**Tırnavalı (2005)**, laboratuvar ölçekli sürekli bir annular kromatografi cihazının tasarımı ve imalatını gerçekleştirmiştir. İmal edilen sürekli annular kromatografi sisteminin performansının araştırılması amacıyla; iç içe geçmiş ve ortak eksenleri etrafında dönen iki silindir arasındaki boşluğa (annulus) katyon değiştirici Amberlit IR-120 H reçinesi doldurmuştur. Besleme çözeltisinde ise çok bileşenli sistemi temsil amacıyla kalsiyum ve potasyum katyon olarak kullanmıştır. Mobil faz için seyreltik HCl çözeltileri denemiştir.

### 3. KURAMSAL TEMELLER

Bu kısımda Sürekli Annular kromatografi (CAC) hakkında kuramsal bilgiler verilmiştir (De Carli II and Carta 1989)

#### 3.1. Kromatografi

Kromatografi, çok bileşenli karışımların ayrılmasını sağlayan kesikli bir işlemdir. En basit uygulama, ayrılması istenen karışımdan küçük bir hacim alınarak dolgu kolonun üstünden sisteme gönderilerek yapılır. Kolona sürekli olarak beslenen taşıyıcı akışkan içerisindeki farklı çözünen maddeler, kolon içinde afinitelerinin derecesine bağlı bir hızla yol alarak kolon sonunda ayrılırlar. Kromatografi terimi, bileşenlerinin kolorimetrik testlerle tayin edildiği bitki pigmentlerinin ayrılması için kullanılan bir teknikten türetilmiştir.

Kolon kromatografisindeki farklı yöntemler II. Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiştir. Başlıca örnekler, Tiselius (1940, 1941, 1943) ve Claesson (1945, 1946, 1949) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu teknikler, (1) elüsyon kromatografisi (ör: izokratik, kademeli ve gradyent), (2) yer değiştirme kromatografisi ve (3) frontal analiz kromatografisidir. Bu üç kromatografi çeşitinden elüsyon kromatografisi, laboratuvarında analitik amaçlar için sıkça kullanılır. Yer değiştirme kromatografisi, yüksek miktarda fakat az bileşenli karışımları ayırmada kullanılır. Frontal analiz kromatografisi yöntemi, analitik uygulamalarda çok az kullanılmaktadır (Ettre 1980).

##### 3.1.1. İzokratik Elüsyon Kromatografisi

Elüsyon kromatografisinde, ayrılmak istenen bileşenleri içeren karışımdan küçük bir numune alınarak, kromatografi kolonunun üstünden sisteme verilir ve numune bir çözücü yardımıyla toplanır. Bileşenler dolgu maddesine farklı derecelerde tutundukları zaman, çözücü sürekli olarak sisteme beslenirse bileşenler kolondan

farklı hızlarda ayrılacaklardır. Her bileşenin hızı,  $v_c$ , aşağıdaki denklige göre, çözücü hızıyla orantılıdır ve lineer seyreltik sistemler için hareketli ve durgun faz arasındaki denge dağılımına bağlıdır.

$$v_c = \frac{v}{1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} K}$$

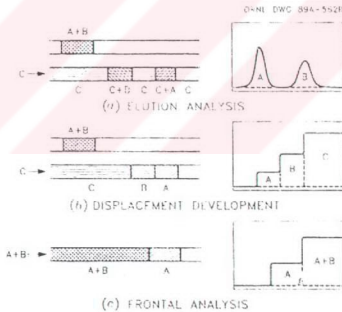
Burada K denge dağılım katsayısını,  $\epsilon$  yatak boşluk kesrini ve  $v$  çözücü hızını göstermektedir. Kütle aktarım direnci ve diğer etkiler göz önüne alınrsa,  $v_c$ , sadece ortalama bileşen hızını gösterir. Bu durumda, aynı örnekteki bazı moleküller bu hızdan daha yüksek bazı molekülleri ise daha düşük hızda hareket edecektir. Bu yüzden, kütle aktarım dirençleri varken, düşük hızlara sahip bileşenler kolonda daha uzun süre kalacaktır. Kolon şartları değiştirilmeksizin besleme karışımındaki bileşenleri ayırmak için sabit akış hızıyla tek çözücü kullanıldığı teknik, izokratik elüsyon adını alır. A ve B bileşenlerinin C çözücüsüyle ayrılması için oluşturulan elüsyon prensibi Şekil 3.1.a.'da gösterilmiştir. İzokratik elüsyonun en büyük yararı, çok bileşenli bir karışımın kolay bir yolla saf bileşenlerine tamamen ayrılmasıdır. Ancak, bazı durumlarda bu teknik, endüstriyel prosesler açısından bakıldığında doğrudan uygulanabilir olmayabilir. Böyle durumlarda, kademeli ve gradyent elüsyon gibi tekniklerle aynı bileşenleri içeren karışımların ayrılması verimli bir şekilde sağlanır.

### 3.1.2. Kademeli ve Gradyent Elüsyonu

Bir karışımın ayrılması için iki veya daha fazla çözücünün kullanıldığı tekniğe kademeli veya gradyent elüsyon yöntemi adı verilir. Çözücüler arasındaki değişim aniden gerçekleşirse yöntem kademeli elüsyon, yavaş yavaş olursa gradyent elüsyonu adını alır. Her iki durumda da çözücüler artan çözme gücüne göre kolona beslenir. Sabit ve hareketli faz arasındaki dağılımı etkileyen faktörler; çözeltilinin pH'ındaki, derişimindeki, polaritesindeki, iyonik şiddetindeki veya diğer termodinamik özelliklerindeki değişikliklerdir.

Prensip olarak, basit elüsyon yöntemi, karışımları bileşenlerine tamamen ayırmasına rağmen bazı durumlarda çok verimli değildir. Örneğin, durgun ve hareketli faz arasındaki denge dağılım katsayıları çok farklı olan iki bileşenli bir karışım ayrılırken, bileşenlerin alı konma süreleri çok farklı olacak ve bu uzun bir analiz süresi ile sonuçlanacaktır. İlk bileşen kolondan ayrıldıktan sonra, çözücünün kuvveti artırılarak ikinci bileşenin dağılım katsayısı düşürülebilir ve örnekler kolondan daha kısa bir sürede toplanabilir. Sonuçta, toplam analiz süresi azalmış olur.

Büyük ölçekte toplam analiz süresi önemlidir, çünkü son durum artan verimlilik ve başarılı ayırım arasındaki süreyi kısaltır. Azalan çözücü tüketimi ve ürün seyrelmesinin azalması gibi diğer faydaları da görülebilir. Bu nedenlerden dolayı; analiz süresi, çözücü tüketimi ve ürün seyrelmesi gibi önemli parametreleri oluşturduğunda kademeli veya gradyent elüsyon tekniklerinden sıkça yararlanır.



Şekil 3.1. Üç kromatografik yöntemin temelleri a. Elüsyon Kromatografisi b. Yer değiştirme Kromatografisi c. Frontal Analiz Kromatografisi Sol taraf kolondan geçen besleme örneğini, sağ taraf kolondan çıkan bileşenlerin konsantrasyonlarını gösterir (Ettre 1980).

### 3.1.3. Yer değiştirme Kromatografisi

Yer değiştirme kromatografisinde, ayrılacak bileşenleri içeren seyreltik karışım numunesi kromatografi kolonun üstünden kolona beslenir. Bu işlemi, sabit faza ilgisi diğer bileşenlere göre daha fazla olan bileşeni (yer değiştiren bileşen) içeren zltnin sürekli beslenmesi takip eder. Beslemedeki bileşenlerle, yer değiştiren bileşen arasında adsorpsiyon merkezleri için rekabet olur. Eğer yer değiştiren bileşen yeterince yüksek derişimdeyse, verimli bir şekilde desorpsiyon olacak ve kolona önceden verilen besleme bileşenleri daha derişik halde kolonu terk edecektir. Kütle aktarım dirençleri kkse; bileşenler azalan adsorbent ilgisine bağlı olarak kolon boyunca dağılacaktır. Çıkışa en yakın bölgede en kolay yer değiştiren besleme bileşeni bulunacaktır. Ayrılan bileşenler artan afinite değerlerine göre kolonu terk ederler ve sonra da yer değiştiren bileşen kolondan ayrılır. şekil 3.1.b' de, A ve B bileşenleri ile bunları ayırmakta kullanılan C maddesinin kolon içinde ilerleme prensipleri gösterilmiştir. Bu yöntem, adsorbent kapasitesinin daha iyi kullanılmasına olanak sağlar. Örneğin; besleme bileşenleri elusyon sıvısı içerisindeki znrlklerini aştıkları zaman, dolgulu yatakta kristalleşmeye neden olurlar. Bu önemli bir endüstriyel problemdir ve yer değiştiren bileşenin derişimine bağlı olarak meydana gelir. Diğer taraftan şekil 3.1.b' de görüldüğü gibi ürün bantları arka arkaya geldiğinden dolayı kaçınılmaz bazı karışmalar meydana gelir. Yüksek saflıkta ürün istenirse, ürün kazancı düşer. Yer değiştirme kromatografisinde önemli bir parametrede yatak uzunluğudur. İzokratik derişimlere ulaşılacak kadar uzun yataklar seçilmelidir fakat yatak uzunluğunun bundan daha fazla artması ayırma performansı için zararlı olabilir. Bu, elusyon teknikleri ve yer değiştirme tekniği arasındaki önemli bir farktır. Örneğin; eğer iki bileşenli bir karışımda izokratik elüsyon tamamlanmamışsa, bu yatak uzunluğu artırılarak iyileştirilebilir. Yer değiştirme yönteminde, bir kere izokratik derişimlere ulaşılınca kolon yüksekliği artırılması iki bileşen arasındaki ayırmada herhangi bir iyileştirmeye neden olmaz.

### 3.1.4. Frontal analiz

Şekil 3.1.c' de frontal analiz yöntemi yer almaktadır. Ayrılması istenen A ve B bileşenlerinden oluşan karışım sürekli olarak proses boyunca kolona beslenir. Saf A bileşeni (bileşenler arasında en az tutunan), kolondan ilk olarak çıkar. Saf A bileşeninin tümüyle alındığı alandan sonra A ve B bileşenlerini içeren keskin bir cephe (front) daha görülür. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kromatografinin temel amacı olan farklı türlerin tamamının izolasyonuna olanak tanımasıdır ve bu nedenden dolayı az kullanılır.

Kısaca Elusyon kromatografisi; küçük miktarlardaki karışımların ayrılmasında, Yer değiştirme Kromatografisi eş zamanlı ayırmalarda ve frontal analiz yöntemi de en son adsorplanan bileşenin saf hali istenildiği durumlarda kullanılır. Bu nedenle elusyon kromatografisi analitik HPLC ayırmalarında; yer değiştirme kromatografisinde (sabit fazı daha verimli kullanan), preparatif ve endüstriyel kromatografi için tercih edilen bir yöntemdir (Snyder and Kirkland 1974, Mikes 1979).

### 3.2. Sürekli Kromatografi

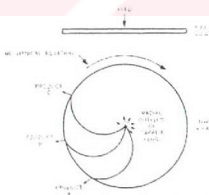
Anlatılan kromatografi teknikleri uygun kromatografik ortam ve uygun çözücü bulunduğu uygulanabilen tekniklerdir. Adsorbentlere göre değişik verimler elde edilir, kromatografi uygulamaları kesikli işlemler temeline dayanır.

Sürekli işlemler, belli endüstriyel uygulamalar için vaz geçilmez bir şart olarak ortaya çıkabilir. Sürekli kromatografik sistemleri geliştirmek için geçmişte birkaç deneme yapılmıştır. Şekil 3.2 a., b. ve c' de, sürekli proseslerin iyileştirilmesi ile ilgili teknikler gösterilmiştir.

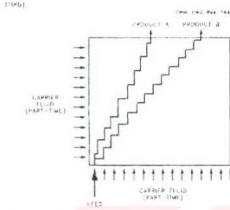
Şekil 3.2 a' da radyal yönde, radyal disk yatağında sürekli ayırma yapılmıştır. Ayrılması istenen bileşenleri içeren karışım, diskin merkezinden sürekli olarak beslenir. Disk dönerken; çözücü içindeki farklı denge dağılım katsayıları nedeniyle farklı bileşenler farklı açısız pozisyonlarla çıkarlar. En az tutunan bileşen A, ilk çıkarken onu sırasıyla B ve C izler. Burada C en fazla tutunan bileşendir.

Bir adsorbent Şekil 3.2 b' de pürüzlü kenarları olan düz, iki tabaka arasında doldurulmuştur. Düşük hızdaki besleme karışımı, sol köşeden sürekli olarak sisteme beslenmektedir. Çözücü ilk olarak besleme ile aynı yönde akmaktadır ve kısa bir süre sonra besleme yönünde akan çözücü durmakta ve besleme akışının tersi yönünde akmaya başlamaktadır. Böylece sürekli çapraz akış sistemi elde edilmiş olur.

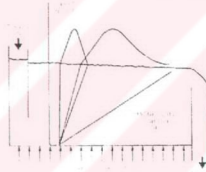
Şekil 3.2.c manyetik olarak stabilize edilmiş hareketli yatağı göstermektedir. Burada, manyetik parçacıklar adsorbent olarak kullanılmakta ve yatağın sonuna yerleştirilmektedir. Parçacıkların sürekli besleme noktasından geçmesi nedeniyle sistemi kararlı tutmak için mıknatıs, akışkan yatak elde etmek içinde hava kullanılmaktadır. Ayrılacak olan gaz akımı beslemesi için sabit besleme noktası kullanılmaktadır. Gaz akımının ayrılmasının sürekli olması; hava akışı, yatak hareketi ve bileşenlerin adsorbente olan ilgilerindeki farklılıklarla sağlanmaktadır.



Şekil 3.2.a Döner radyal ayırma cihazı (Siegel *et al.* 1986)



Şekil 3.2.b Çapraz akış ayırma cihazında kullanılan cihaz (Siegell *et al.* 1986)



Şekil 3.2.c Manyetik olarak stabilize edilmiş hareketli yatak (Siegell *et al.* 1986)

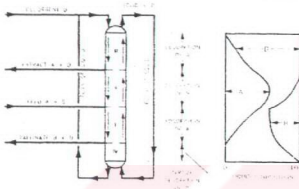
Bu tür sistemlerde, adsorbentin besleme noktasına göre sabit bir hareketi söz konusudur. Bu yatağın hareket ettirilmesi ve besleme noktalarının sabit tutulmasıyla yada besleme noktalarının hareket ettirilmesi ve yatağın sabit tutulması ile sağlanmaktadır. Bu şekilde, besleme akışı ve yatak hareketi arasında ters akım yada çapraz akım olacak şekilde sistem dizayn edilir.

Sabit hareketli bu sistemler (hareket giriş noktaları ve yatak arasında), yapılan hareket yarı sürekli olduğu zaman sürekli olacaktır. Yarı sürekli proses çok küçük adımlardan oluşan hareketler yaparak sürekli procese yaklaşabilir. Örneğin seri halde çalışan sabit yataklarda, ürünün farklı kolon çıkışlarından toplanmasıyla sürekli bir proses elde edilir. Damıtma kulesinde olduğu gibi ters akışla çalışıldığı

zaman, ikili karışımların ayrılması tek basamakta gerçekleştirilebilir. N bileşenli bir karışımı tamamen ayırabilmek için N-1 tane kolon gerekmektedir.

UOP, Inc. tarafından geliştirilen Sorbex prosesi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Prosesinin adı ayrılan maddelere bağlıdır. Örneğin; ksilenin ayrılması Parex, olefinin ayrılması Olex; N-parafinlerin ayrılması Molex ve şekerlerinki Sorex olarak adlandırılmaktadır(Sussman and Rathore 1975). Katı adsorbentlerin yarı sürekli ve karşılıklı akımlı sıvı proses akımına hareket ettiği Sorbex prosesi, ters akışlı sistemlere bir örnektir. Hareketli yatak prosesi Şekil 3.3' de verilmiştir. İki bileşenli (A ve B) bir karışımı ayırmakta kullanılabilecek sistem giriş bölümünde verildiği gibi dört bölge içermektedir. Birinci bölgede adsorbent bileşen A'yı adsorbentler, ikinci bölgede B bileşeni desorbentler, üçüncü bölgede D desorbent A bileşenini adsorbentten sıyrır ve son olarak dördüncü bölgede B adsorbent üzerinden desorbent D ile yer değiştirir. Besleme (A ve B), birinci ve ikinci bölgeden girer, daha çok alıkonan A adsorbent tarafından yukarı taşınır. Kolonun üst kısımlarında A sıyrılır ve kolonun üstünden çıkar. Daha az alı konma özelliği olan B, aşağı doğru hareket eder ve son olarak kolonun en altından çıkar. Gerçek Sorbex prosesinde, adsorbent sabit kalır. ve sıvı besleme ile çıkış noktaları sorbent hareketini izlemek için dönen vana sistemini kullanarak sabit yatağın doğru hareket eder. Bu yolla katıların kullanımındaki zorluklar bertaraf edilmiş olmaktadır (Byers and Holmes 1988, Barker and Ganetsos 1987, Ching and Ruthven 1984). Ters akışlı işlemler, sorbent verimli olarak kullanılmasını ve ürün seyrelmesinin azalmasını sağlar. Sadece ikili ayırmalar Sorbex prosesleri ile mümkündür.

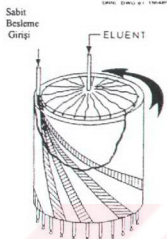
Diğer taraftan çapraz akışlı sistemler, çok bileşenli karışımların ayrılmasını basit bir kolon kullanarak sağlar. Bu durumda, besleme noktası referans alınırsa adsorbentler akışkanın hareketine dik yönde hareket eder .



Şekil 3.3. Sorbex prosesinde kullanılan hareketli yatağın şematik çizimi (De Carli II and Carta 1989)

### 3.2. Sürekli Annular Kromatografi

Sürekli Annular kromatografi cihazı Şekil 3.4.' de verilmiştir. Bu cihazda adsorbent, ortak merkezli iki silindirin arasındaki annulus adı verilen boşluğa doldurulmuştur. İzokratik operasyonlar için çözücü annulus içine düzenli olarak her noktadan verilir ve aşağıya yatağın altına doğru hareket eder. Dolgulu kolon düşey eksen etrafında yavaşça dönerken, ayrılması istenen besleme karışımı annular yatağın en üst kısmından sabit bir noktadan beslenir. Besleme bileşenleri adsorbente karşı farklı afinitelere sahip olduklarında, kolon boyunca hareket ederken besleme noktasına bağlı olarak farklı açılardan kolonu farklı noktalardan terk ederler. En az tutunan bileşenler sistemi en erken terk ederken daha fazla tutunan bileşenler dönme yönüne ve besleme noktasına bağlı olarak artan açılarla sistemi terk ederler. Başka bir deyişle, sürekli annular kromatografi (CAC), normal şartlarda iki boyutlu ve yatışkın çalışan kromatografinin tek boyutlu yatışkın olmayan koşullarda çalışan hali gibi düşünteilebilir. Bilinen klasik kromatografide ayrılan bileşenler kolonu farklı zamanlarda terk ederler fakat CAC' de bileşenler kolonu farklı açılarda terk ederler.



Şekil 3.4. Sürekli Annular kromatografi cihazı (De Carli II and Carta 1989)

### 3.3.1. Sürekli Annular Kromatografi kullanım alanları

Sürekli annular kromatografi kullanılarak biyolojik moleküllerin ayrıştırılması ile ilgili bazı örnekler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu uygulamalar, karmaşık besleme akımlarında CAC kullanılarak sürekli ayırma yapılabilirdiğini göstermektedir.

Çizelge 3.1. CAC kullanım alanları (Hilbrig and Freitag 2003)

<u>Substrat</u>	<u>Ayırma şekli</u>	<u>Elusyon şekli</u>
<b>Şekerler</b>		
Fruktoz/glukoz/sükroz	Ca <sup>2+</sup> koordinasyon	İzokratik
Fruktoz/glukoz/sükroz	Ca <sup>2+</sup> koordinasyon	İzokratik
Sükroz/beet molasses	Na <sup>+</sup> koordinasyon	İzokratik
Fruktoligosakharides	Na <sup>+</sup> koordinasyon	İzokratik
Fruktoz/mannitol/sorbitol	Ca <sup>2+</sup> koordinasyon	İzokratik
Fruktoz/mannitol/sorbitol	Ca <sup>2+</sup> koordinasyon	İzokratik

**Çizelge 3.1.** CAC kullanım alanları (devam)

**Aminoasitler**

Glutamik asit/valin/lösin	Yer değiştirme	İzokratik
Aspartik asit/glutamik asit/glisin	IEC	İzokratik
Glutamik asit/glisin/valin	IEC	İzokratik/basamak elusyon
Glutamik asit/valin	IEC	İzokratik
Glutamik asit/valin	IEC	İzokratik
Glutamik asit/valin	IEC	İzokratik
Glutamik asit/valin/lösin	IEC	Basamak elusyon

**Proteinler**

BSA/hemoglobin/stokrom c	IEC	İzokratik
Miyoglobin/hemoglobin	IEC	Basamak elusyon
BSA/hemoglobin	IEC	Basamak elusyon
Lipaz	SEC	-
BSA/miyoglobin/vitamin B12	SEC	-
IgG(CHO cell culture supernatant)	Afinite ve hidroksiapatit	Basamak elusyon
BSA/ IgG	SEC	-
GFP(yeast cell culture supernatant)SEC	-	-
Peynir altı suyu proteini/STI	Yer değiştirme	İzokratik

**Nükleik asitler**

Plazmid DNA (bakteriyel lysate)	Hidroksiapatit	Basamak elusyon
---------------------------------	----------------	-----------------

Sürekli Annular Kromatografi Uranyum izotoplarını elde etmek içinde kullanılır. Uranyum izotoplarını ayırmak için basit ve düşük sıcaklıkta proses uygulanır. İşlenmemiş Uranyum izotoplarını içeren besleme çözeltisi anyon değiştirici reçine içeren sürekli annular kromatografa beslenirken aynı anda uygun bir çözücüde sisteme verilir. Kromatografi sonucunda Uranyum 235, Uranyum 238 ve safsızlık fraksiyonu elde edilir (Synder 1992).

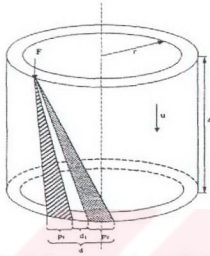
### 3.4. Enstrümental Tasarım Parametreleri

Sürekli annular kromatografi (CAC) de, iki eşmerkezli silindirin arasında kalan boşluğa (annulus bölgesi) kromatografik uygulama amacıyla dolgu maddesi (katı faz) doldurulur. Besleme ve çözücü yatağın üst kısmından sürekli olarak sisteme gönderilirken, yatak yavaş bir biçimde dönmektedir. Bileşenler karakteristiklerine bağlı olarak ve sabit çıkış noktalarından helis şeklinde bantlar oluşturarak sistemi terk ederler. Çıkış noktasına etki eden faktörler; çözücü hızı; annulus dönme hızı ve dağılım katsayısıdır.

Dolgu yatağın tek bir dönmesiyle geçen sürede; denge, yükleme, yıkama, elusyon ve rejenerasyon basamakları gerçekleşir. Ayırma zamanı; aksel dağılıma, ayırma basamak sayısı, çözelti izotermi, yatak yüksekliği ve çapına bağlıdır. Bileşenler karakteristik ve sabit çıkış noktalarından helis şeklinde bantlar oluşturarak sistemi terk ederler. Çıkış noktasına etki eden faktörler; çözücü hızı; annulus dönme hızı ve dağılım katsayısıdır. Çok bileşenli kompleks çözeltiler kullanıldığında kirliliği önlemek için rejenerasyon basamağı mutlaka yerine getirilmelidir. Tam ayırma döngüsünü sağlayan minimum çapın hesaplanması için analitik çözüm yöntemine dayalı bir model geliştirilmiştir (Uretslager and Jungbauer 2000).

#### 3.4.1. Tasarım parametrelerinin belirlenmesi

Karışımı oluşturan  $n$  tane bileşenin her biri, annulusun alt bölümünden  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$  genişliklerinde sistemi terk eder. Bileşen pikleri arasındaki mesafe  $d_i$ , Eşitlik 3.2' de tanımlanmıştır. Bileşenlerin oluşturdukları pikler ve arasındaki mesafe Şekil 3.5' de görülmektedir (Uretslager and Jungbauer 2000).



Şekil 3.5. Annular kromatografinin şematik gösterimi

$$d_i = (\theta_{i+1} - \theta_i) \cdot \frac{\pi r}{180} - \left( \frac{p_i + p_{i+1}}{2} \right) \quad (3.2)$$

$r$ , annulusun minimum iç çapı,  $\theta_i$  ise komponentin maksimum pik noktasının besleme girişi noktasına göre açısal yer değiştirmesidir.  $i$  komponent sayısını göstermektedir ve  $i=1$  sistemi ilk terk eden bileşen iken  $i=n$  sistemi en son terk eden bileşendir. Tek bir bileşen için ortalama hız ( $u$ ) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$u_i = \frac{z}{t_i} \quad (3.3)$$

$T_i$  alıkonma süresini,  $z$  ise kolon yüksekliğidir.  $N$  tane bileşenin çıkış genişlikleri toplamı  $p$  aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir.

$$p = \sum_{i=1}^n p_i + \sum_{i=1}^{n-1} d_i \quad (3.4)$$

Eşitlik 2.4 yardımı ile de  $\theta_i$  hesaplanabilir.  $\theta_i$  annular hız ( $\omega$ ) ile orantılıdır.

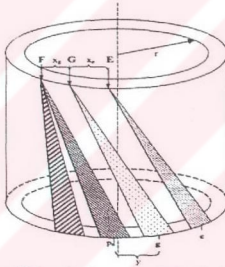
$$\theta_i = \omega t_i \quad (3.5)$$

Eşitlik 2.1 ve 2.4 birleştirilirse eşitlik 2.5 elde edilir.

$$p = \sum_{l=1}^n p_l + \sum_{l=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{z}{u_{l+1}} - \frac{z}{u_l} \right) \cdot \frac{\omega \pi r}{180} - \left( \frac{p_l + p_{l+1}}{2} \right) \right] \quad (3.6)$$

Biokromatografide rejenerasyon ve denge basamaklarının uygulanması gereklidir. Çıkış genişliği rejenerasyon için g, denge için e olarak tanımlanmıştır.

Şekil 3.6' da (Uretslager and Jungbauer 2000) göre ardışık pik maksimumları arasındaki mesafe ( $y_i$ ) en son çıkan bileşen ve rejenerasyon tamponu için Eşitlik 3.7' de ifade edilmiştir.



Şekil 3.6. Sürekli Annular Kromatografi(CAC) pik genişlikleri

$$y_i = \left( \frac{z}{u_g} - \frac{z}{u_n} \right) \cdot \frac{\omega \pi r}{180} + x_g \quad (3.7)$$

$x_g$  annulusun üst kısmındaki ardışık giriş noktaları arasındaki ardışık giriş noktaları arasındaki mesafedir. Size-exclusion kromatografide olduğu gibi izokorik ayırma için yalnız üç giriş noktası gerekmektedir. Örnek giriş noktası ve rejenerasyon giriş noktası arasındaki mesafe ( $x_g$ ), Eşitlik 3.8' de hesaplanmıştır.

$$x_g = \frac{p_n + g}{2} - \left( \frac{z}{u_z} - \frac{z}{u_n} \right) \cdot \frac{\omega \pi r}{180} \quad (3.8)$$

Rejenerasyon ve denge basamakları arasındaki mesafe ( $x_e$ ) Eşitlik 3.9' da verilmiştir.

$$x_e = \frac{e + g}{2} - \left( \frac{z}{u_n} - \frac{z}{u_g} \right) \cdot \frac{\omega \pi r}{180} \quad (3.9)$$

Tüm çıkış mesafelerinin toplamı (b) Eşitlik 3.10' da verilmiştir.

$$b = \sum_{i=1}^n p_i + \sum_{i=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{z}{u_{i+1}} - \frac{z}{u_i} \right) \cdot \frac{\omega \pi r}{180} - \left( \frac{p_i + p_{i+1}}{2} \right) \right] + g + e \quad (3.10)$$

Minimum çapı hesaplayabilmek için Eşitlik 3.10,  $2\pi r$  değerine eşitlenmiştir. Yapılan düzenlemelerden sonra tam bir ayırma döngüsü sağlayan R çap değeri Eşitlik 3.11' de verilmiştir.

$$r_{\min} = \frac{g + e + \frac{p_1 + p_n}{2}}{2\pi - \frac{\omega \pi}{180} \cdot (t_{Rn} - t_{R1})} \quad (3.11)$$

Her bir bileşen için kütle aktarım katsayıları kullanılarak çıkış genişliklerinin hesaplanmasında mümkündür. Pik yayılmasına etki eden faktörler ihmal edilip pik genişliğinin yalnızca kütle transfer etkisiyle meydana geldiğini varsayalım.

$\sigma^2$  Eşitlik 3.12' de tanımlanmıştır.

$$\sigma_{\text{mas transfer}}^2 = \frac{1}{k_0 a} \cdot \frac{u}{z} \quad (3.12)$$

( $k_0 a$ ) kütle aktarım, ( $k_0$ ) kütle aktarım katsayısı ve ( $a$ ) birim hacim için etkili ara yüzey kütle aktarım alanıdır.  $(1/k_0 a)(u/z)$  ifadesi kütle aktarım üniteleri sayısı ile (NTU) ile bağlantılıdır. Tabaka sayısı Eşitlik 3.13' de tanımlanmıştır.

$$N = \left( \frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (3.13)$$

NTU = 2N ve yarım pik yüksekliğindeki pik genişliği ( $\Delta$ ) olmak üzere Eşitlik 3.14 aşağıda yer almaktadır.

$$\Delta = 2\sigma \cdot \sqrt{2 \ln 2} \quad (3.14)$$

Kütle aktarım katsayısı Eşitlik 3.15' te açıklanmıştır.

$$k_0 a = 16(\ln 2) \cdot \left( \frac{t_R}{\Delta} \right)^2 \cdot \frac{\mu}{z} \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15 ve Eşitlik 3.11 birleştirilerek  $r_{\min}$  aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$r_{\min} = \frac{\sqrt{\frac{32 \cdot \mu}{z}} \cdot \left( \frac{t_{Rc}}{\sqrt{k_0 a_c}} + \frac{t_{Rv}}{\sqrt{k_0 a_v}} + \frac{t_{Rp}}{\sqrt{k_0 a_p}} + \frac{t_{Rpm}}{\sqrt{k_0 a_{pm}}} \right)}{2\pi - \frac{10\pi}{180} \cdot (t_{Rm} - t_{Rl})} \quad (3.16)$$

Minimum çap hesaplanırken yapılan çevrimler Ek1 de verilmiştir. Bu model elde edilirken radyal yönde yayılma ihmal edilmiştir (Uretslager and Jungbauer 2000).

#### 4.MATERYAL ve YÖNTEM

##### 3.3. Materyaller

Sürekli Annular Kromatografi cihazında, iç içe geçmiş ve ortak eksenleri etrafında yavaşça dönen iki silindir aralığındaki boşluğa (annulus) adsorbent (sabit faz), doldurulmuştur. Akışkan faz içerisindeki maddenin tutulmasında katı yüzey olarak kullanılan şekilsiz granüller veya değişik geometrilere sahip taneciklere adsorbent denir. Deneyler sırasında adsorbent yani dolgu malzemesi olarak Amberlit IR-120-Na iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Reçine özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir (Rohm and Haas).

Çizelge 4.1. Amberlit IR-120-Na reçine özellikleri

Matriks	Stiren divinilbezen kopolimer
Fonksiyonel gruplar	Sülfonat
Fiziksel form	Amber kürecikleri
İyonik form	Na <sup>+</sup>
Toplam değişim kapasitesi	>2.0ed./L (Na <sup>+</sup> formu)
Nem tutma kapasitesi	45-50% (Na <sup>+</sup> formu)
Taşıma ağırlığı	840 g/L
Özgül ağırlık	1.26-1.30 (Na <sup>+</sup> formu)
Partikül boyutu	600µm
Toplam yüzey alanı	2.146 (m <sup>2</sup> /g)
Homojenlik katsayısı	<1.9
Harmonik ortalama boyut	600-800µm
Toz parçacık içeriği	<0.300mm : 2%maksimum
Maksimum tersinir şişme	Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup> :11%
Kimyasal direnç	Seyreltik asit ve baz çözeltilerinde

Deneyler sırasında kullanılan iyon değiştirici reçine hazırlanırken ;

- 1) 0.5 kg amberlit reçinesi tartılmıştır.
- 2) Amberlit IR-120-Na reçinesi yaklaşık 2 litre 0.1 M HCl çözeltisi ile karıştırılarak 2 saat yıkanmıştır.
- 3) Yıkama işlemi 3 kere tekrarlanmıştır.

Böylece Amberlit IR-120-Na reçinesi;

Amberlit IR-120-Na + H<sup>+</sup> → Amberlit IR-120-H + Na<sup>+</sup> ifadesinde görüldüğü gibi H<sup>+</sup> formuna dönüştürülmüştür. Kolona bu formdaki reçine doldurulmuştur.

Sistemde sıvı hareketli faz; elusyon ve besleme çözeltilerinden oluşmaktadır. Besleme çözeltisi, üst kesit alanındaki sabit bir besleme ağızından, CAC kesit alanına sabit bir hızla sürekli olarak damlatılır. Elusyon çözeltisi, cihazın üst kesit alanına besleme çözeltisinin verildiği küçük aralık dışında her bölgeden eşit hızda pompalanır.

İmalatı gerçekleştirilen sistemde; NaCl ve KCl çözeltilerinden oluşan bir karışım besleme çözeltisi olarak kullanılmıştır. Her bir iyon için (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ayrı ayrı stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti konsantrasyonları sırasıyla NaCl ve KCl için 50 mM/L ve 100 mM/L 'dir. Stok çözeltiler hazırlanırken kullanılan hesaplamalar Ek 2' de verilmiştir. Deneyler sırasında çözücü olarak 0.01N ve 0.1 N HCl çözeltisi kullanılmıştır.

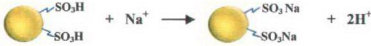
Dolgu malzemesi olarak kullanılan Amberlit IR-120-H reçinesi divinil benzen ile çapraz bağlı polistiren küreciklerden oluşmaktadır. Şekil 4.1' de deneyler sırasında kullanılan amberlit partikülleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Amberlit Partikülleri (EMAF 2005)

Besleme karışımındaki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları, iyon değiştirici reğineye elektrostatik kuvvetlerle tutulurlar. Tutulma reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Tırnavalı 2005).

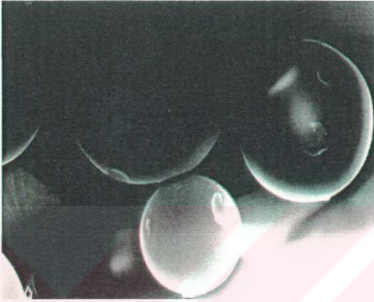
#### $\text{Na}^+$ Tutulması:



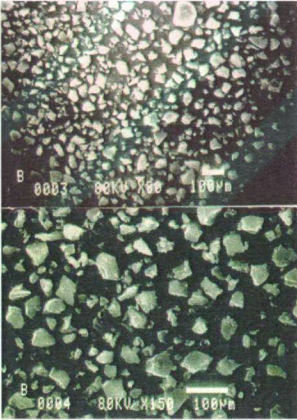
#### $\text{K}^+$ Tutulması:



Elusyon çözeltilisi olarak kolona verilen seyreltik HCl, ortamdaki  $\text{H}^+$  konsantrasyonunu artırır. Böylece  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları  $\text{H}^+$  ile yer değiştirerek yeniden serbest kalırlar. Ancak amberlite olan farklı afiniteleri nedeniyle  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarını reçineden uzaklaştırılması farklı süreler gerektirir. Potasyum iyonları amberlite olan ilgisinin fazla olmasından ötürü daha uzun sürede, buna karşın Sodyum iyonları daha kısa sürede serbest hale geçer. Böylece amberlite olan farklı afiniteleri yardımıyla  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  iyonları ayrılmış olur. Yapılan deneylerde karşılaşılan kanallaşma problemi nedeni ve ayrıca partikül büyüklüğünün yatağın akış özellikleri üstündeki etkisini inceleyebilmek amacıyla deneyler sırasında Amberlit IR-120-H partikülleri öğütülerek  $47\mu\text{m}$  elek aralığından geçmeyenler dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Amberlit IR-120-Na reğinesinin öğütülmeden önceki ve öğütüldükten sonraki SEM sonuçları aşağıdaki görülmektedir (Ben-Shebil 2002).



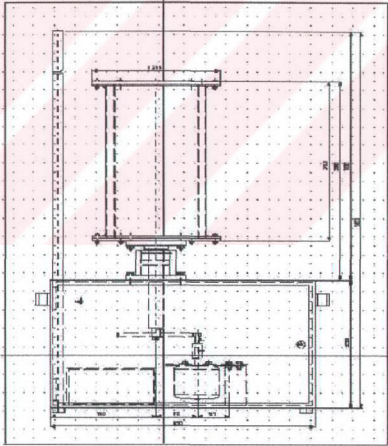
Şekil 4.2. Orijinal Amberlit IR-120-Na partiküllerinin SEM sonuçları



Şekil 4.3. Öğütülmüş Amberlit IR-120-Na partiküllerinin SEM sonuçları

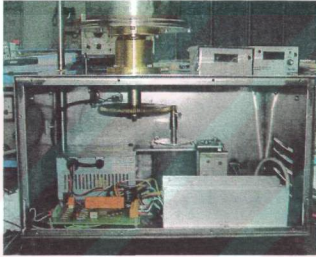
### 3.4. Sürekli Annular Kromatografi (CAC) Sistemi İmalatı

Sistem tasarlanmaya başlamadan önce ilk yapılan çalışma tasarım parametrelerinin belirlenmesidir. Sürekli Annular Kromatografi sistemi için tasarım parametreleri; kolon çap ve boyları, annulus derinliğidir. Sürekli annular kromatografi cihazının tasarımı amacıyla; kolon çap ve boyları, annulus derinliği gibi parametrelerin hesaplanmasında literatürde (Uretschlager and Jungbauer 2000) yapılan açıklamalar esas alınmıştır. Tasarlanan sistemin etkin bir şekilde çalıştırılabilmesi için fizibilite ve mühendislik çalışmaları yapılmıştır. İmalatı gerçekleştirilen Sürekli Annular Kromatografi sisteminin teknik resmi Şekil 4.4 ' de görülmektedir.



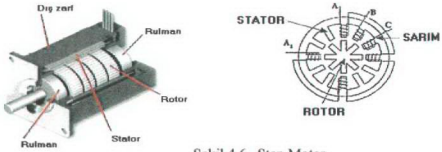
Şekil 4.4. İmal edilen Sürekli Annular Kromatograf (CAC) Sistemi Teknik Resmi (EMAF 2004)

Tasarlanan sistemin imalatı gerçekleştirilmeden önce çalışma koşulları göz önünde bulundurularak uygun malzeme seçimi yapılmıştır. Deneylerde çözücü olarak seyreltik asit kullanılacağı için sistemin çözeltiyle temas eden tüm kısımlarının paslanmaz çelik malzemeden (AISI 316) yapılması uygun görülmüştür. Sistemin istenilen çok düşük devir hızlarında çalışmasını sağlamak için bir step motor kullanılmıştır. Sürekli Annular Kromatografi sisteminde kullanılan step motor aşağıdaki Şekil 4.5' de görülmektedir.



Şekil 4.5. CAC Sisteminde Kullanılan Step Motor (EMAF 2005)

Step motorlar bir dizi kısa elektrik akımıyla hareket ederler. Stator (hareketsiz kısım) birbirine dik manyetik alan üreten iki ayrı bobinden oluşur. Bu bobinlere sırayla elektrik akımı verilerek statorun içerisinde döndürme etkisine sahip bir manyetik alan oluşması sağlanır. Her bir elektrik akım vurgusu (pulse) rotorun belli bir açı kadar (bir adım) dönmesine neden olur. Bu şekilde verilen elektrik akım vurgularının frekansı motorun dönme hızını belirler. Bu şekilde çok hassas ve tekrarlanabilir rotor devir sayısı elde edilir.



Şekil 4.6. Step Motor

### 3.5. DeneY Düzeneyi

İmalatı gerçekleştirilen Sürekli Annular Kromatografi sistemi Şekil 4.7' de görölmektedir.

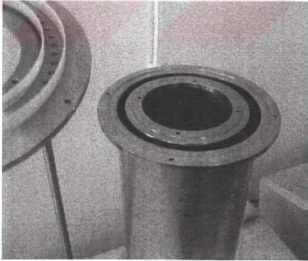


Şekil 4.7. DeneY Sistemi (EMAF 2005)

Şekil 4.7' de görüldüğü gibi sistem bilgisayar kontrollü çalışmaktadır. Bilgisayar sistemin devir hızını ayarlayabilmek için kullanılmıştır. Sistemi istenilen çok düşük devir hızlarında çalıştırabilmek için uygun bir bilgisayar programı yapılmıştır. Kullanılan bilgisayar programında yer alan adım aralığı değerleri değiştirilerek sistemin dönme hızı çizelgesi oluşturulmuştur.

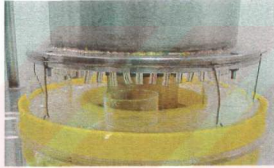
Sistemde çözücü ve besleme pompalar yardımıyla sürekli olarak sisteme verilmektedir. Deneyler sırasında biri manuel biri dijital olmak üzere iki pompa kullanılmıştır. Kolonun üst kısmından sabit bir noktadan istenilen akış hızında besleme çözeltisi göndermek için dijital pompa kullanılmıştır. Manuel pompa yardımı ile de çözücü sürekli olarak sisteme verilmiştir.

Dolgu maddesi Amberlit IR-120-H iki silindir aralığındaki annulus boşluğuna yerleştirilmiştir. Şekil 4.8' de iç içe geçmiş iki silindirden oluşan döner kromatografi sistemindeki annulus boşluğu görülmektedir. Dolgu maddesinin çözücü ve besleme çözeltisi ile birlikte kolondan çıkmasını engellemek için filtre kullanılmıştır. Amberlit çapının 600µm olması ve çözücünün asidik olması göz önüne alınarak 250 mesh paslanmaz çelik filtre tercih edilmiştir. Kolonda sızmayı engellemek için kolonun alt ve üst birleşim yerlerindeki plakaya o-ring kanalı açılmıştır ve filtre o-ring kanalını geçmeyecek çapta kesilerek plakaya yerleştirilmiştir.



Şekil 4.8. İç içe geçmiş iki silindir arasındaki boşluk (annulus) (EMAF 2005)

Kolondan ayrılan bileşenlerin toplama kaplarına ayrı ayrı ve düzgün bir şekilde alınabilmesi için kolonun altına 9.5 mm iç çapındaki silikon hortumlar yerleştirilerek 52 tane çıkış noktası oluşturulmuştur. Şekil 4.9' da ayrılan bileşenlerin toplanması ve çözütünün uzaklaştırılması için kolonun altına yerleştirilen fiberglas malzemesinden bir toplama kabı görülmektedir. Toplama kaplarında biriken ayrılan bileşenler alev spektrofotometresinde analizlenmiştir.



Şekil 4.9. Sistemin alttan görünüşü (EMAF 2005)

Deneyler sırasında kullanılan bileşenler alev spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Deneylere başlamadan önce hazırlanan her bir stok çözelti için belirli derişimlerde örnek çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.. Örnek çözeltilerdeki  $K^+$  ve  $Na^+$  iyon analizleri Alev spektrofotometre JENWAY PFP7 ile yapılmıştır. Şekil 4.10' da alev spektrofotometre JENWAY PFP7 analiz cihazı görülmektedir.



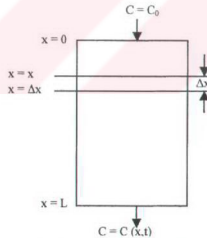
Şekil 4.10. Alev spektrofotometre cihazı

Alev spektrofotometresi, alkali ve toprak alkali metal bileşiklerin alev ile ısısal olarak ayrılması ve oluşan atomların daha yüksek enerji seviyesine geçmesi prensibine dayanır. Bu atomlar temel hallerine geri dönerken görünür spektrum bölgesinde radyasyon (ışık) yayarlar. Her bir element karakteristik dalga boyunda ışık yayar. Element tarafından karakteristik dalga boyunda yayılan ışık, optik filtre ile izole edilir ve ışık şiddeti fotodetektör ile ölçülür ( Işık şiddeti, temel haline geri dönen atom sayısı ile doğru orantılıdır). Daha sonra örnek konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak elektrik sinyalleri oluşur. Bu sinyaller sonucunda oluşan ölçüm değeri dijital göstergeden okunur (Yıldız ve Genç 1997).

### 3.6. Matematiksel Model

#### 4.4.1. Dolgulu Yatak Adsorpsiyon Kolonu için Matematiksel İfadelerin Türetilmesi

Aşağıdaki şekilde sabit yataklı bir dolgulu kolonun şematik olarak gösterimi verilmiştir. Bu şematik gösterimde seçilen bir kontrol hacmi için matematiksel ifadelerin türetilmesi şöyledir(Tırnavalı 2005):



Şekil 4.11. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun şematik gösterimi

Şekil 4.11' de gösterilen kontrol hacmi için kütle denkliği yapılacak olursa:

Çözünen maddenin giriş hızı = Çözünen maddenin çıkış hızı  
+  
Kontrol hacmindeki birikim

$$\text{Çözünen maddenin giriş hızı} = vS\epsilon C_x - D_2 S \epsilon \frac{\partial C}{\partial x}_x \quad (4.1)$$

$$\text{Çözünen maddenin çıkış hızı} = vS\epsilon C_{x+\Delta x} - D_2 S \epsilon \frac{\partial C}{\partial x}_{x+\Delta x} \quad (4.2)$$

Yukarıdaki ifadelerde  $v$ : Kolon içinden akan akışkanın çizgisel hızını,  $S$ : kolonun kesit alanını,  $\epsilon$ : kolonun boşluk kesrini ve  $C$ ;  $x$  ve  $x+\Delta x$  deki konsantrasyonları göstermektedir.

Çözünen maddenin kontrol hacmi içerisindeki birikim hızı :

$$S\epsilon\Delta x \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\epsilon)S\Delta x\rho \frac{\partial W}{\partial t} \quad (4.3)$$

Bu ifadeye ikinci terim katı fazda biriken madde miktarını göstermektedir ve aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$(1-\epsilon)S\Delta x\rho \frac{\partial W}{\partial t} = (1-\epsilon)S\Delta x \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f a (C-C^*) \quad (4.5)$$

Yukarıdaki ifadeye  $a$ ; birim hacim için dolgu maddelerini oluşturan küreciklerin yüzey alanını göstermektedir:

$$\text{Küresel geometri için} \quad a = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} = \frac{3}{r_p} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5 ve 4.6' yı, Eşitlik 4.4' de yerine koyarsak;

$$(1-\varepsilon)S\Delta x\rho \frac{\partial W}{\partial t} = (1-\varepsilon)S\Delta x \frac{3}{r_p} k_f (C-C^*) \quad (4.7)$$

veya

$$(1-\varepsilon)S\Delta x\rho \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C-C^*) \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.3'de verilen birikim terimi şu hale gelir;

$$\text{Çözünen maddenin birikim hızı} = S\varepsilon\Delta x \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C-C^*) \quad (4.9)$$

Sonuçta kontrol hacmi için elde edilen kütle denkliği:

$$vS\varepsilon C_x - D_a S\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x} = vS\varepsilon C_{x+\Delta x} - D_a S\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x} + S\varepsilon\Delta x \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C-C^*) \quad (4.10)$$

Eşitliğin her iki tarafını  $S\varepsilon\Delta x$  ile bölüp,  $\Delta x \rightarrow 0$  için limitini alırsak ve tekrar düzenlersek;

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{vC_{x+\Delta x} - vC_x}{\Delta x} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} + 3 \frac{(1-\varepsilon) k_f}{\varepsilon r_p} (C-C^*) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{D_a \frac{\partial C}{\partial x} - D_a \frac{\partial C}{\partial x}}{\Delta x} \right) \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{3}{r_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_f (C-C^*) = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.12)$$

$$F = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (4.13)$$

Burada  $F = F$  faz oranıdır ve Seidel-Morgestern (2001) tarafından kullanılmıştır.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} + F \frac{\delta q}{\delta t} = D_a \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (4.14)$$

#### 4.4.2. Sabit yatak ve CAC arasındaki benzerlikler

Sabit yataklı kolonlarda, akışkan ve katı faz konsantrasyonları hem konumun hem de zamanın fonksiyonlarıdır.  $\varepsilon$  boşluk kesrine sahip ideal bir sabit yatakta, tek boyutlu, yatışkın durumda,  $C$  konsantrasyonuna sahip bir çözücü için kütle denkliği yapılırsa;

$$\varepsilon D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.14)$$

$D_z$  eksenel yayılma katsayısını;  $v$  superficial hızı;  $C$  ve  $q$  ise sırasıyla sıvı ve katı faz konsantrasyonlarını göstermektedir. Akışkan ve partikül arasındaki kütle transferini tanımlamak amacıyla basit akışkan film modeli kullanılırsa, akışkan ve katı faz konsantrasyonlarını birbirine bağlayan aşağıdaki hız eşitliği yazılabilir (Ruthven 1984):

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = k_o a (C - C^*) \quad (4.15)$$

burada  $k_o a$  toplam kütle transfer katsayısı ve  $C^*$  ortalama katı faz konsantrasyonu ile dengede olan sıvı faz konsantrasyonudur. Süreklilik ve hız denklemleri ayrıca iki boyutlu CAC için silindirik koordinat sisteminde de yazılabilir. Yatışkın

durum ve radyal yöndeki hız ve konsantrasyon değışikliklerinin ihmal kabulleri yapılarak bu eşitlikler aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\varepsilon D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\varepsilon D_\theta}{R_0^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} = \omega \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \theta} + \omega(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial \theta} + u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.16)$$

$$\omega(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial \theta} = k_0 a (C - C^*) \quad (4.17)$$

$D_z$  ve  $D_\theta$  eksenel ve açısal yayılma katsayıları;  $R_0$  annular yatağın ortalama yarıçapı;  $\omega$  dönme hızı;  $z$  ve  $\theta$  sırasıyla eksenel ve açısal koordinatlarıdır (ek olarak anulusun ince olduğu ve eksenel ve açısal yayılmaların Fick difüzyon terimleri ile ifade edilebileceği varsayımı yapılmıştır). Açısal yayılma ihmal edilirse, tek boyutlu yatışkın olmayan durumdaki sabit yatak denklemleri (Eşitlik 4.15 ve 4.16), yatışkın durumdaki iki boyutlu sürekli eşitliklere dönüştürülebilir, burada aşağıdaki değışiklik yapılmalıdır:

$$\theta = \omega t' \quad (4.18)$$

$\omega$  dönme hızı,  $t$  dönüştürülmüş zaman, ve  $\theta$  ise açıdır (Wankat 1977, Rhee *et al.* 1970, Begovich 1982). Eşitlik 4.17 ve 4.18 aşağıdaki hale gelir.

$$\varepsilon D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t'} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t'} + u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.19)$$

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t'} = k_0 a (C - C^*) \quad (4.20)$$

Bu eşitlikler uygun sınır koşulları kullanılarak çözülebilir. Örneğin izokratik bir işlemde sınır koşulları aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$t' = 0, \quad \text{bütün } z \text{ değerleri için:} \quad q = c = 0$$

$$z = 0, \quad 0 < t' \leq t'_F, \quad C - \frac{\varepsilon D_z}{u} \frac{\partial C}{\partial z} = C_F$$

$$t' > t'_F, \quad C - \frac{\varepsilon D_z}{u} \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

$$z=Z, \quad \text{bütün } t' \text{ de\u011ferleri i\u00e7in:} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

$C_F$  besleme konsantrasyonu ve  $t'_F$  beslemenin yapıldığı  $\theta_F = \omega t'_F$  uzunlu\u011fundaki yaya ilişkin zaman aralı\u011fıdır.

Bu benzerlikten dolayı, yatışkın durumda \u00e7alışan CAC' nin matematiksel davranışı s\u00fcresiz bilinen kromatografik işlemler kadar karmaşık de\u011ildir. Bu sebeple, ikinciye tanımlamak i\u00e7in mevcut olan \u00e7\u00f6z\u00fcmle birinciyi de tanımlamak i\u00e7in basit\u00e7e kullanılabilir (Eşitlik 4.19). Bu durum tabii ki a\u00e7ısal yayılmanın ihmal edildi\u011fi durum i\u00e7in ge\u00e7erlidir.

Howard (Howard 1987, Howard *et al.* 1988) CAC' deki hidrodinamik yayılmanın araştırmasını yapmıştır. Deneysel \u00e7alışmalar 12 in\u00e7lik dış \u00e7apa sahip, 37-55  $\mu\text{m}$  lik partik\u00fcl boyutundaki Dowex 50W-X8 re\u00e7inesinin kromatografik ortam olarak kullanıldı\u011fi bir sistemde ger\u00e7ekleştirilmiştir. Anulus kalınlı\u011fi 1.25 cm ve yatak uzunlu\u011fu 60 cm dir. Bu deneylerde, mavi dekstran 2000 sulu \u00e7\u00f6zeltisi besleme olarak, deionize distile su da \u00e7\u00f6z\u00fc\u00e7 olarak kullanılmıştır. Sonu\u00e7ta mavi dekstran, re\u00e7ine matrisinden tamamıyla ayrılmıştır. Deneyleri ger\u00e7ekleştirmek amacıyla, Howard CAC' ye seyreltik (0.5-1.0 g/L) mavi dekstran \u00e7\u00f6zeltisini sabit akış hızıyla beslemiş ve bu maddenin \u00e7ıkış konsantrasyonu profilini bir spektrofotometre yardımıyla izlemiştir.

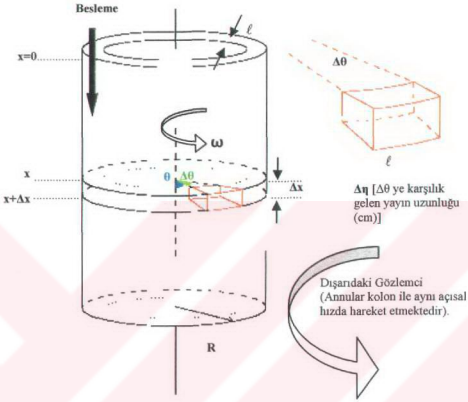
Mavi dekstran tutunmadı\u011fından dolayı pikin yayılması hidrodinamik etkilerden ve partik\u00fcl dışı dif\u00fczyondan kaynaklanmaktadır. Deneysel konsantrasyon profilini incelerken Howard, mavi dekstranın CAC' deki s\u00fcreslilik denkle\u011finin aşa\u011fıdaki gibi yazılabilece\u011fi varsayımını yapmıştır.

$$eD_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t'} + u \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (4.21)$$

$D_c$  eksenel ve açısız yayılımın etkilerinin birleşimi sonucu ortaya çıkan efektif yayılım katsayısıdır. Bu tutum tabii ki, çok özenli bir yaklaşım değildir fakat CAC' deki yayılma verileri ile alışılmamış yataklardaki yayılma verilerini karşılaştırma imkanı sağlar. Hill (1977) tarafından sabit yatağa uygulanan çok küçük besleme akımlarının ortaya çıkardığı Denklik 4.21' in çözümü Denklik 4.19 şeklinde CAC' ye uyarlanmış ve bu denklik deneysel konsantrasyon profillerine uydurularak  $D_c$  hesaplanmıştır. Howard'ın CAC ölçüm sonuçları Şekil 4.12' de  $Re = \rho dp/v$  ye karşı  $\epsilon Pe = \rho dp/ D_c$  şeklinde özetlenmiştir,  $dp$  partikül çapı ve  $v$  akışkanın kinematik viskozitesidir. Bu şekil ayrıca CAC deneylerindeki reçinenin sabit yatakta kullanıldığı durumdaki eksenel yayılımın ölçümlerini de göstermektedir. Şekil 4.12' de görüldüğü gibi, sabit yatak verileri literatürdeki korelasyonlarla daha iyi bir uyum göstermektedir. Genelde CAC için efektif Peclet sayısı yaklaşık olarak 0.1 civarındadır ve bu sayı sabit yatağa göre iki kat daha küçüktür. Bu sebeple, CAC deki yayılma sabit yatağa göre iki kat daha fazladır. Bununla birlikte, bu durum çok küçük partiküller kullanan gaz adsorpsiyonu veya yüksek basınçlı sıvı kromatografisi için büyük önem taşıırken, tipik preparatif veya üretim boyutundaki sıvı kromatografilerde önemli bir etkiye sahip değildir. Bu proseslerde kromatografik piklerin yayılmasını etkileyen film veya partikül içi kütle aktarım dirençleri önemli etkiye bulunmaktadır.

Annular kromatografi cihazı için yapılan kütle denkliği (Tırnavalı 2005), sistemi temsil eden kısmi türevli diferansiyel denklemi (governing partial differential equation) verir.

Dolgu kolon ile döner annular kromatograf arasında bazı temel farklılıklar vardır. Annular kromatografide iki boyutlu uzay kavramı söz konusudur, bunlar eksenel koordinat  $x$  (cm) ve açısız koordinat  $\theta$  (rad).



Şekil 4.12. Döner Annular Kromatografi cihazının şematik çizimi (Tırnavalı 2005)

$$\omega \frac{\partial C}{\partial \theta} + v \frac{\partial C}{\partial x} - F\omega \frac{\partial q}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{R^2} D \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \quad (4.22)$$

$$F = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (4.23)$$

$\omega$  annular kromatografi açısal dönme hızını;  $\epsilon$  kolonun boşluk kesrini;  $F$  faz oranını;

$v$  kolon içindeki akan akışkanın çizgisel hızını;  $D$  eksenel difüzyon katsayısını;

$C$  kolondaki yığın sıvı konsantrasyonunu;  $q$  ortalama katı konsantrasyonunu;  $R$  annular kromatografi çapını göstermektedir.

Eşitlik 4.22' de eşitliğin sağ tarafındaki 2. Derece kısmi türev ifadeleri sırası ile eksenel yayılmanın ve açısal yayılmanın etkisini göstermektedir. Bu iki terim karşılaştırıldığı zaman, özellikle annular kromatografi cihazının çapı arttıkça açısal yayılma terimi eksenel yayılmanın yanında küçülmeye başlar. Eşitlik 4.22' de açısal yayılma eksenel yayılmanın yanında ihmal edilirse;

$$\omega \frac{\partial C}{\partial \theta} + v \frac{\partial C}{\partial x} - F \omega \frac{\partial q}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.24)$$

Eşitlik 4.22. Eşitlik 4.24' e indirgenir. Eşitlik 4.24' de  $\frac{\partial q}{\partial \theta}$  terimi katı faz konsantrasyonunun açısal konumla (rad) değişimini göstermektedir. Bilindiği gibi zaman t(s), açısal koordinat  $\theta$  (rad) ve dönüş hızı  $\omega$  (rad/s) arasında aşağıdaki şekilde bir ilişki vardır.

$$\omega = \frac{\theta}{t} \quad (4.25)$$

Buna göre,

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4.26)$$

olur.  $\frac{\partial q}{\partial t}$  terimi katı faz konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir.

Çözünen maddenin hareketli fazdan katı faza aktarım hızı ( $C-C^*$ ) sürücü kuvveti ile doğru orantılı olup küresel partiküller için Eşitlik 4.27' de bu ilişki gösterilmiştir (Alkan 2003).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_f (C - C^*) \quad (4.27)$$

Burada  $r_p$  partikül yarı çapı,  $k_f$  hareketli faz film kütle aktarım katsayısı, C hareketli faz yığın konsantrasyonu,  $C^*$  ise katı faz ve sıvı faz ara yüzeyinde sıvı

faz tarafı konsantrasyonudur. Eşitlik 4.23, 4.26 ve 4.27, Eşitlik 4.24' de yerine konulursa;

$$\omega \frac{\partial C}{\partial \theta} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \beta_0 k_f (C - C^*) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.28)$$

$$\beta = \frac{3}{r_p} \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \quad (4.29)$$

elde edilir. Eşitlik 4.28' in çözümü annular kromatografda herhangi bir x için açısal koordinat  $\theta$ ' ya bağlı olarak hareketli faz konsantrasyonunun nasıl değiştiğini gösterir. Eşitlik 4.28' in analitik çözümü mümkün değildir. Bu denklemde iki bağımsız değişken (x ve  $\theta$ ), iki bağımlı değişken (C ve  $C^*$ ) vardır. Hem ikinci bağımlı değişken olan  $C^*$ ' in C' nin fonksiyonu olarak ifade edilmesi hem de Eşitlik 4.28' in sayısal çözümü için Özdural ve diğerleri (Özdural vd. 2004) tarafından önerilen yol bu tezde de kullanılacaktır. Açık (explicit) yöntemlerde karşılaşılan stabilite ve yakınsama (convergence) sorunlarının önüne geçilmesi için kapalı (implicit) tekniklerin kullanılması çözüm algoritmasının hazırlanmasında temel alınmıştır.

Eşitlik 4.30' deki sonlu değişimler (finite differences) tekniği ile yazarsak;  $\frac{\partial C}{\partial \theta}$  için ileriye doğru farklar (forward difference) yaklaşımıyla;

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{C_{j+1,i} - C_{j,i}}{k} \quad (4.30)$$

denklemini elde edilir. Burada k, açısal koordinat  $\theta$  için adım aralığını, i ve j indisleri sırasıyla aksel ve açısal parametreleri göstermektedir.  $\frac{\partial C}{\partial x}$  ve  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  için merkezi farklar (central difference) yaklaşımıyla;

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{C_{j+1,i-1} + C_{j+1,i+1}}{2h} \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{j+1,j-1} - 2C_{j+1,j} + C_{j+1,j+1}}{h^2} \quad (4.32)$$

Burada  $h$ , eksenel koordinat  $x$  için adım aralığını göstermektedir. Katı faz yüzey konsantrasyonu  $q_s$ ' in katı ve sıvı faz ara yüzeyinde sıvı faz konsantrasyonu  $C^*$  ile dengede olduğu varsayımı gerçeğe çok yakındır. Çünkü bu iki konsantrasyon kelimenin tam anlamıyla birbirleri ile temas halindedirler ve genelde adsorpsiyonun bu basamaktaki mekanizması çok hızlı işler (Coulson and Richardson 1991). Eğer  $q_s$  ile  $C^*$  arasındaki denge izotermi Langmuir ifadesine uyarsa;

$$q_s = \frac{q_m C^*}{K + C^*} \quad (4.33)$$

Burada  $q_m$  ve  $K$  Langmuir izoterm sabitleridir. Eşitlik 4.28' in sayısal çözümünün yapılabilmesi için iki bağımlı değişken yani  $C$  ve  $C^*$  değişkenleri arasında bir ilişki kurulabilmelidir. Bu amaçla öncelikle katı ortalama konsantrasyonu ve  $q_s$  arasındaki ilişkiyi veren aşağıdaki denklemden yararlanılır.

$$q_s = \bar{q} + \frac{1}{S} B_1 (C - C^*) \quad (4.34)$$

Eşitlik 4.34' deki  $B_1$  ifadesi Biyot boyutsuz sayısını göstermektedir.

$$B_1 = \frac{k_f r_p}{D_s} \quad (4.35)$$

Burada  $D_s$  katı faz yüzey difüzyon katsayısını göstermektedir. Eşitlik 4.33 ve Eşitlik 4.34 yardımıyla Özdural ve diğerleri (Özdural vd. 2004)  $C$  ve  $C^*$  arasındaki ilişki için aşağıdaki ifadeyi kullanmışlardır.

$$C^* = \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4\left(C + \frac{5\bar{q}}{B_i}\right)K}}{2} \quad (4.36)$$

$$M = \frac{5q_m}{B_i} - \frac{5\bar{q}}{B_i} + K - C \quad (4.37)$$

Eşitlik 4.36'nın Eşitlik 4.28' de yerine yerleştirilmesi ile Eşitlik 4.38 elde edilir.

$$\omega \frac{\partial C}{\partial \theta} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \beta k_f \left[ C - \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4\left(C + \frac{5\bar{q}}{B_i}\right)K}}{2} \right] = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.38)$$

Eşitlik 4.28' in sayısal çözümü ise daha önce açıklanan ve Eşitlik 4.30, Eşitlik 4.31 ve Eşitlik 4.32 ile verilen sonlu değişimler ifadeleri kullanılarak yapılır. Bu amaçla Alkan ve Özdural' ın Eşitlik 4.38' deki ortalama katı faz konsantrasyonu  $\bar{q}$  ile sıvı faz yığın konsantrasyonu C arasındaki bağıntının tespiti için ileri sürdüğü (Özdural vd. 2004, Alkan ve Özdural 2005) yöntemin burada kullanılması yararlı olacaktır.

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Deneyler sırasında biri manuel biri dijital olmak üzere iki pompa kullanılmıştır. Kullanılan pompalardan biri besleme çözeltisini diğeri ise elusyon çözeltisini sisteme göndermek için kullanılmıştır. Dijital pompa ve manuel pompa deneyler sırasında kullanılmadan önce akış hızları tesbit edilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2' de dijital ve manuel pompa hızları görülmektedir.

Çizelge 5.1. Dijital pompa akış hızları

Gösterge	Debi (ml/dk)
3	11,5
2,5	9,5
2	7,4
1,5	6,1
1	3,6

Çizelge 5.2. Manuel pompa akış hızı

Gösterge	Debi (ml/dk)
1	8,5
2	17,5
3	33
4	54,8
5	77
7	117
9	133

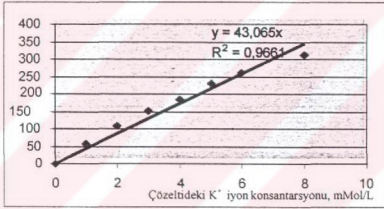
Sürekli Annular kromatografi sisteminin devir hızını ayarlayabilmek için uygun bir bilgisayar programı kullanılmıştır. Kullanılan bilgisayar programında yer alan adım aralığı değerleri değiştirilerek sistemin dönme hızı çizelgesi oluşturulmuştur.

Çizelge 5.3' de Sürekli Annular kromatografi sisteminin değişik adım aralığı değerlerinde dönme hızları verilmiştir. Aynı adım aralığı değerlerinde sistem birkaç kez çalıştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen devir hızlarının değişmediği görülmüştür. Bu durum step motorun etkin bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Çizelge 5.3. Sürekli annular kromatografi dönme hızı

Gösterge	Devir / st
1000	0,42
800	0,65
500	0,82
300	1,5
250	1,7
200	2,24
100	4,60

Deneyler sırasında besleme çözeltisi olarak NaCl ve KCl kullanılmıştır. Stok çözelti hazırlanırken yapılan hesaplamalar Ek 2.'de verilmiştir. Sürekli Annular kromatografi sisteminde deneylere başlamadan önce her bir stok çözelti için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Oluşturulan Kalibrasyon eğrileri Şekil 5.1' de ve Şekil 5.2' de görülmektedir.

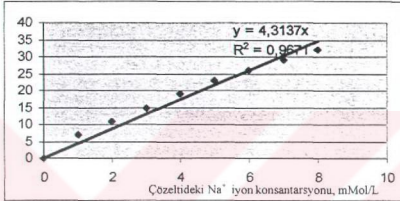


Şekil 5.1. KCl için kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrileri hazırlanırken Analitik kimyada kullanılan mol denkliği  $V_1N_1=V_2N_2$  eşitliğinden yararlanılmıştır. Bu denklem yardımıyla stok çözeltiden çekilmesi gereken hacim miktarı hesaplanmıştır.

Örnek olarak; 100 mmol/L' lik KCl stok çözeltisinden 4mmol/L' lik örnek çözelti hazırlamak için  $(100\text{mmol/L} \cdot V_1 = 4\text{mmol/L} \cdot 0.1 \text{ L})$ , stok çözeltiden ( $V_1$ ) 0.004 L numune alınmıştır. Alınan numune 100 mL ye seyreltilmiştir. 3 mmol/L' lik örnek çözelti hazırlamak için ise stok çözelti olarak 4 mmol/L lik çözelti kullanılmıştır. Bu şekilde seyreltmelerden oluşabilecek hatalar minimuma indirgenmiştir.

3 mmol/L' lik örnek çözelti için gereken hacim ( $V_2$ ), ( $4\text{mmol/L} \cdot V_2 = 3\text{mmol/L} \cdot 0.1\text{L}$ ) 0.075 L olarak hesaplanmıştır. Alınan numune 100 mL ye seyreltilmiştir. Aynı yöntem NaCl örnek çözeltileri hazırlanırken de kullanılmıştır.



Şekil 5.2. NaCl için kalibrasyon eğrisi

Sistem için çalışma koşulları tespit edilmiş ve Sürekli Annular kromatografi sisteminin karakteristik davranışının belirlenmesi için deneylerden önce kolonunu üstünden tek bir noktadan sisteme saf su beslemesi yapılmıştır. Sistem yatışkın hale geldikten sonra, kolonun alt kısmında tek bir noktadan saf su çıkışı olmuştur. Bu durum kolon içinde kanallaşma olduğunu göstermektedir. Deney koşulları aşağıda görülmektedir.

Besleme çözeltisi	: Saf su
Amberlit çapı	: 600µm
Dijital pompa göstergesi	: 3 ( 11.3 ml/dk )
Bilgisayar adım aralığı	: 250 ( 1.9 devir/st)
Çıkış nokta sayısı	: Bir

Kanallaşma tüm deneyler sırasında karşılaşılan bir problem olmuştur. Kanallaşma probleminin giderilmesi için ilk olarak dolgu maddesi Amberlit IR-120 H reçinesini yüksekliği azaltılmıştır. Çıkış nokta sayısı artmasına rağmen kanallaşma problemi istenilen ölçüde giderilememiştir. Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

Besleme çözeltisi	: Saf su
Amberlit çapı	: 600 $\mu$ m
Dijital pompa göstergesi	: 3 ( 11.5 ml/dk )
Bilgisayar adım aralığı	: 250 ( 1.9 devir/st)
Çıkış nokta sayısı	: Dört
Değişen Faktör	: Dolgu maddesi yüksekliği azaltıldı.

Kanallaşma sorununu gidermek için dolgu maddesi Amberlit IR-120 H reçinesi arasındaki boşluklar giderilmeye çalışılmıştır. Amberlit IR-120 H reçinesi annulus boşluğuna aralıklarla konan filtreler yardımıyla sıkıştırılarak yerleştirilmiştir. Kanallaşma belli bir oranda giderilmiştir. Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

Besleme çözeltisi	: Saf su
Amberlit çapı	: 600 $\mu$ m
Dijital pompa göstergesi	: 3 ( 11.5 ml/st )
Bilgisayar adım aralığı	: 250 ( 1.9 devir/st)
Çıkış nokta sayısı	: On üç
Değişen Faktör	: Dolgu maddesi aralarına filtre yerleştirilip sıkıştırıldı.

Kanallaşma problemi belirli bir oranda giderildikten sonra besleme çözeltisi kullanılarak ilk deney gerçekleştirilmiştir. Yapılan deney sonucunda istenilen ayırma elde edilememiştir. Dolgu maddesi Amberlit IR-120 H reçinesi boyutu küçültülerek deneylere devam edilmiştir. Deneyin sonucunda annulusta dolgu maddesi üzerinde saf su birikimi olmuştur. Kullanılan pompa devir hızı değiştirilerek annulusta dolgu maddesi üzerindeki saf su birikimi engellenmiştir. Deneyler için gerekli çalışma ortamı oluşturulduktan sonra değişen besleme çözeltisi konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Yapılan deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

Besleme çözeltisi	: 500 ml ( 2 mmol/L KCl, 2 mmol/L NaCl )
Çözücü	: 0.1 N HCl
Amberlit çapı	: 47 $\mu$ m
Manuel pompa göstergesi	: 1 ( 8.5 ml/dk )
Dijital pompa göstergesi	: 2 ( 7.7 ml/dk )

Çizelge 5.4. 2mmol/L KCl ve 2mmol/L NaCl içeren besleme çözeltisi deneyi

ZAMAN		1	2	3	4	5	6	7
30 dk.	K <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0
	Na <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0
1st.	K <sup>+</sup>	0	1	0	1	1	1	1
	Na <sup>+</sup>	60	40	14	63	57	30	43
2 st.	K <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1
	Na <sup>+</sup>	53	48	56	62	70	68	60
3 st.	K <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1
	Na <sup>+</sup>	61	61	60	64	67	67	75

Besleme çözeltisi : 500 ml ( 4 mmol/L KCl, 4 mmol/L NaCl )  
 Çözücü : 0.1 N HCl  
 Amberlit çapı : 47µm  
 Manuel pompa göstergesi : 1 ( 8.5 ml/dk )  
 Dijital pompa göstergesi : 2 ( 7.7 ml/dk )

Çizelge 5.5. 4mmol/L KCl ve 4mmol/L NaCl içeren besleme çözeltisi deneyi

ZAMAN		1	2	3	4	5	6	7
30 dk.	K <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0
	Na <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0
1st.	K <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1
	Na <sup>+</sup>	73	75	71	58	64	73	73
2 st.	K <sup>+</sup>	2	2	2	2	2	2	2
	Na <sup>+</sup>	58	74	69	67	67	62	60
3 st.	K <sup>+</sup>	2	2	2	2	2	2	2
	Na <sup>+</sup>	56	55	55	56	63	71	75

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada laboratuvar ölçekli sürekli annular kromatografi cihazının imalatı gerçekleştirilmiş ve sistemin performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Sistemin performansının değerlendirilmesi amacıyla bir takım deneyler yapılmıştır.

Sürekli Annular Kromatografi (CAC) sistemi imalatı gerçekleştirildikten ve iki silindir aralığındaki boşluğa (annulus) Amberlit IR-120 H reçinesi doldurulduktan sonra sistemin karakteristik davranışını belirlemek için kolona tek bir noktadan saf su beslemesi yapılmıştır. Kolon çıkışında tek bir noktadan saf su çıkışı olması kolon içerisinde kanallaşma olduğunu göstermiştir.

Kanallaşma problemini ortadan kaldırmak için; annulus içerisindeki dolgu maddesinin yüksekliği azaltılmış, dolgu maddesi arasına filtreler yerleştirilmiştir. Değişen çalışma koşullarında yapılan deneyler sonucunda; yüksekliğin kanallaşma problemini gidermek için etkin bir faktör olmadığı anlaşılmıştır. Dolgu maddesi arasına filtreler yerleştirmek ve reçineyi annulus boşluğuna sıkıştırarak doldurmak kolondaki amberlit reçinesindeki boşluk kesrini azaltığından dolayı kanallaşma problemi belli bir oranda giderilmiştir.

Hem kanallaşmayı önlemek hem de etkin bir desorpsiyon sağlayabilmek için reçine partikül boyutu ve çözücü derişimi değiştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, partikül büyüklüğünün besleme hızını etkileyen bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.

Sistemin performansının değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda; besleme hızının, çözücü derişiminin ve dolgu maddesi büyüklüğünün performans üzerine etkisi olduğu gözlenmiştir. İyi bir ayırmayı gösteren analiz değerleri elde edilememiştir.

Sürekli Annular Kromatografi sisteminin etkin bir şekilde çalıştırılabilmesi, montaj ve demontajının kolay olması gibi hususlar göz önünde bulundurularak yapılan tasarım çalışmasından sonra sistemin imalatı gerçekleştirilmiştir. Sürekli Annular Kromatografi cihazı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda verimli sonuçlar elde edilememiş ve bu durumun reçineden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Dolgu malzemesi değiştirilerek deneylere devam edilmesi gerektiğine karar verilmiştir. Ayrıca gerekli modifikasyonlar yapıldıktan sonra imalatı gerçekleştirilen sistemin basınçlı sistemlerde çalıştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Alkan, F. A. 2003. Tersinir Reaksiyonlarda Dönüşümün Arttırılmasının Modellenmesi; Tek/Çok Bileşenli Adsorpsiyon Mekanizmaları ve Reaksiyon Ortamından Adsorpsiyon Kolonunda ürün Uzaklaştırılması, Hacettepe Üniversitesi, 2003Y3122
- Alkan, A. ve Özduvalı, A. 2005. Non-Equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms: Concentration-dependent surface diffusivity model, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow
- Barker, P. E. and Ganetsos, G. 1987. Separation Science and Technology, 8-10
- Begovich, J. M., Byers, C. H., Canon, R. M., Scott, C. D., Sisson, W. G. and Watson, J. S, 1982, Continuous Chromatographic Separations Conference, ORNL
- Begovich, J. M. and Sisson, W. G. 1983. Hyrometallurgy, 11
- Ben-Shebil, S.M. 2002. Preparation of para-magnetic ion-exchange resin. Experimental application in fixed bed, fluidised bed and magnetically stabilised bed systems. Development of mathematical models for fixed bed ion-exchangers, Hacettepe Üniversitesi
- Byers, C. H. and Holmes, J.M. 1988. An Economic and Energy Evaluation of the Replacement of Conventional Technology with Continuous Chromatography in the Production of High-Fructose Sugar
- Canon, R.M and Sisson, W.G. 1978. Operation of an improved continuous annular chromatograph, Journal of Liquid Chromatography, 1:427-441
- Ching, C. B. and Ruthven, D. M. 1984. Can. J. Chem. Eng., 398
- Claesson, S. 1949. Disc. Faraday Soc., 34-38
- Claesson, S. 1946. Ark. Kem. Mineral. Geol., 24A, 7, 1-7
- Claesson, S. 1945. Ark. Kem. Mineral. Geol., 20A, 3, 1-14
- De Carli II, J. P., Carta, G. and Byers, C. H. 1989. Advanced Techniques for Energy-Efficient Industrial Scale Continuous Chromatography, ORNL
- Dinelli, D., Polezzo, S. and Taramasso, M. 1962. Rotating unit for preparative scale gas chromatography, Journal of Chromatography, 7:477-484
- Ettre, L. S. 1980. Evolution of Liquid Chromatography: A Historical Overview in Horvarth, C. (Ed.), High-Performance liquid Chromatography: Advances and Perspectives, Academic Press, New York
- Fox, J.B., Calhoun, R.C. and Eglinton, W.J. 1969. Continuous chromatography apparatus Construction, Journal of Chromatography, 43:48-54
- Giddings, J. C. 1962. Anal. Chem., 37
- Hilbrig, F. and Freitag, R. 2003. Continuous annular chromatography, Journal of Chromatography, Volume 790, Issue 1-2, 1-15
- Hill, C. G. 1977. Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, Wiley, New York, NY
- Howard, A. J. 1987. M.S. Thesis, University of Virginia, Charlottesville
- Howard, A. J., Carta, G. and Byers, C.H. 1987. Separations of Sugars by Continuous Annular Chromatography, ORNL/TM 10318
- Howard, A. J., Carta, G. and Byers, C.H. 1988. Ind. Eng. Chem. Research, 1873
- Martin, A.J.P. 1949. Summarizing paper of a general discussion on chromatographic analysis. Faraday Soc., 7:332-336

- Mikes, O. 1979. Chromatographic and Allied Methods, Ellis Horwood Limited, Chichester
- Özdural, A., Alkan, A. ve Kerkof, J. A. M. 2004. Modeling chromatographic columns Non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms, Journal of Chromatography A, 1041, 77-85
- Product Data Sheet 0210A, 1997. Rohm and Haas
- Rhee, H. K., Aris, R. and Amundson, N. R. 1970. On the Theory of Multicomponent Chromatography in Trans. Roy. Soc., A267, 419-55
- Ruthven, D. M. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York
- Scott, C.D., Spence, R.D. and Sisson, W.G. 1974. Pressurized annular chromatograph for continuous separation, Journal of Chromatography, 126:381-400
- Siegell, J. H., Dupre, G. D., and Pirkle, Jr. 1986. J. C., Chem. Eng. Prog., 57-61
- Snyder, L. R. and Kirkland, J. J. 1974. Introduction to Modern Liquid Chromatography, John Wiley and Sons, New York
- Sussman, M. V. and Rathore, R. N. S. 1975. Chromatographia, 8, 55
- Svensson, H., Agrell, C.E., Dehlen, S.O. and Hagdahl, L. 1955. An apparatus for continuous chromatographic analysis separation, Science Tools, 2:17-21
- Thiele, A., Falk, T., Tobiska, L. and Seidel-Morgenstern, A. 2001. Prediction of elution profiles in annular chromatography, Computers and Chemical Engineering, Volume 25, Issue 7-8, 1089-1101
- Tırnavalı, A. 2005. Laboratuvar ölçekli Sürekli Annular Kromatografi Cihaz: Tasarımı, İmalatı, Performansının değerlendirilmesi, Hacettepe Üniversitesi
- Tiselius, A. 1940. Ark. Kem. Mineral. Geol., 14B 22, 1-5
- Tiselius, A. 1943. Ark. Kem. Mineral. Geol., 16A 18, 1-11
- Tiselius, A. 1941. Ark. Kem. Mineral. Geol., 14B 32, 1-8
- Uretschlager, A. and Jungbauer, A. 2000. Scale down of continuous protein purification by annular chromatography design parameters for the smallest unit, Journal of Chromatography, A 890:53-59
- US Patent no: 5,130,001, Synder, *et al.* 1992. July 14
- Wankat, P. C. 1977. The Relationship between One Dimensional and Two Dimensional Separation Processes, AIChE J., 23, 859
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A 64: 417-423

## **E K L E R**

**EK 1. Minimum ap hesaplanırken kullanılan evrimler**

**EK 2. Stok özelti hazırlamak için örnek hesaplama**

## EK 1. MİNİMUM ÇAP HESAPLANIRKEN KULLANILAN ÇEVİRİMLER

Kütle transfer katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilir (Uretslager and Jungbauer 2000).

$$k_0 a = 16 (\ln 2) \cdot \left( \frac{t_R}{\Delta} \right)^2 \cdot \frac{u}{z} \quad (2.14 E)$$

$\Delta$  yeniden düzenlenirse;

$$\Delta = \sqrt{16 \ln 2} \cdot \frac{t_R}{\sqrt{k_0 a}} \cdot \sqrt{\frac{u}{z}} \quad (E.1)$$

Gauss piki için  $\Delta$  şu şekilde ifade edilir.

$$\Delta = 2\sigma \cdot \sqrt{2 \ln 2} \quad (2.13E)$$

Bu denklem bir önceki denklemle eşitlenir.

$$\sqrt{16 \ln 2} \cdot \frac{t_R}{\sqrt{k_0 a}} \cdot \sqrt{\frac{u}{z}} = 2\sigma \cdot \sqrt{2 \ln 2} \quad (E.2)$$

Pik genişliği ile ilgili olarak g,e,p genişlikleri tanımlanır.

$$w_p = 4\sigma \quad (E.3)$$

Eşitlik E(2) 6 için çözümlürse ;

$$4\sigma = \frac{2\sqrt{16 \ln 2}}{\sqrt{2 \ln 2}} \cdot \frac{t_R}{\sqrt{k_0 a}} \cdot \sqrt{\frac{u}{z}} \quad (E.4)$$

Tam bir ayrışma döngüsü için gerekli olan çap değeri eşitlik (2.10E) de verilmiştir.

$$r_{\min} = \frac{g + e + \frac{p_1 + p_n}{2}}{2\pi - \frac{w\pi}{180} \cdot (t_{R,n} - t_{R,1})} \quad (2.10E)$$

Eşitlik (2.10E) ve E(4) birlikte çözümlürse, eşitlik (2.15E) denkliği elde edilir.

$$r_{\min} = \frac{\sqrt{\frac{32 \cdot u}{z}} \cdot \left( \frac{t_{R,z}}{\sqrt{k_0 a_z}} + \frac{t_{R,c}}{\sqrt{k_0 a_c}} + \frac{t_{R,p1}}{\sqrt{k_0 a_{p1}}} + \frac{t_{R,pn}}{\sqrt{k_0 a_{pn}}} \right)}{2\pi - \frac{w\pi}{180} \cdot (t_{R,n} - t_{R,1})} \quad (2.15E)$$

## EK 2. STOK ÇÖZELTİ HAZIRLAMAK İÇİN ÖRNEK HESAPLAMA

Her bir stok çözelti hazırlanırken izlenmesi gereken prosedür aşağıda verilmiştir (Ben-Shebil 2002).

### 1. NaCl'den Na<sup>+</sup> iyonu çözeltisi hazırlanması:

Molekül ağırlığı 58.5 mg/mmol (23+35.5) olan NaCl tuzunda 23 mg/mmol Na<sup>+</sup> iyonu vardır.

100mmol/l Na<sup>+</sup> iyonu çözeltisi hazırlamak için 58.5 mg/mmol NaCl tuzundan (58.5 mg/mmol\*100mmol) 5850 mg (5.85 g NaCl) numune tartılmıştır. Tartılan 5.85g NaCl balon jojeye konarak saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.

### 2. KCl den K<sup>+</sup> iyonu çözeltisi hazırlanması

Molekül ağırlığı 74.55 mg/mmol (39.05+35,5) olan KCl tuzundan 39.05 mg/mmol K<sup>+</sup> iyonu vardır.

100 mmol/L K<sup>+</sup> iyon çözeltisi hazırlamak için 74.55 mg/mmol KCl tuzundan (74.55mg/mmol\*100mmol) 7455 mg (7.455g) KCl numunesi tartılmıştır. Tartılan 7.455 g KCl balon jojeye konularak saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Sivas' ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara' da tamamladı. 1998 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü' sünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazanarak Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.