

**BİYOMOLEKÜLLERİN DOLGULU YATAKLI
KOLONLARDA ADSORPSİYONUNUN GENEL HIZ
TABANLI MODELLENMESİ: TEK VE ÇOK KOMPONENTLİ
DENEYSEL SONUÇLARIN MODEL ÇIKTILARIYLA
KARŞILAŞTIRILMASI**

**GENERAL RATE BASED MODELING OF ADSORPTION
OF BIOMOLECULES IN PACKED-BED COLUMNS:
COMPARISON OF SINGLE AND MULTICOMPONENT
EXPERIMENTAL RESULTS WITH MODEL OUTCOMES**

SEMA KOÇUM

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

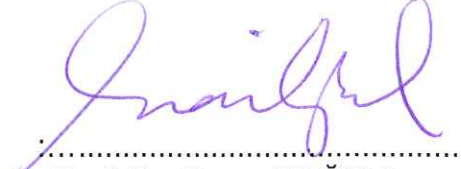
olarak hazırlanmıştır.

2012


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.


Üye


Prof. Dr. Taner TOĞRUL

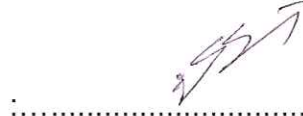
Üye (Danışman)


Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL

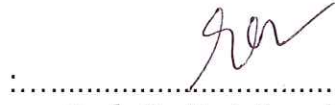
Üye


Prof. Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN

Üye


Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Üye


Prof. Dr. Erdoğan ALPER

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BİYOMOLEKÜLLERİN DOLGULU YATAKLI KOLONLARDA ADSORPSİYONUNUN GENEL HIZ TABANLI MODELLENMESİ: TEK VE ÇOK KOMPONENTLİ DENEYSEL SONUÇLARIN MODEL ÇIKTILARIYLA KARŞILAŞTIRILMASI

Sema Koçum

ÖZ

Bu tez kapsamında, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında denge dışı modelleme yaklaşımı kullanılarak farklı kolon işletim koşullarında film ve tanecik içi kütle aktarım katsayılarının tayini için yeni bir yöntem önerilmiş ve dolgulu kolonlarda çok komponentli adsorpsiyon işlemlerine uygulanmıştır. Bu sayede gerçek durumu temsil eden, diğer bir deyişle adsorpsiyon kolonlarında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan denge dışı koşulları yansıtan matematiksel bir modele dayalı çözümlene neticesinde kütle aktarım dirençlerinin daha güvenilir şekilde belirlenmesi hedeflenmiştir. Genel hız modelinin sayısal olarak çözümüne yönelik farklı ve hızlı bir algoritma kullanılarak breakthrough eğrilerinin simülasyonu yapılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak homojen partikül difüzyon katsayısı D_s tespit edilmiştir. Böylece, endüstriyel açıdan önemli bir değerlendirme ve hesaplama yöntemi oluşturulmuştur.

Kullanılan modelin diğer bir avantajı kısmi türevlerle ifade edilen kolon ve tanecik eşitlikleri ile Langmuir izoterminin birleştirilerek tek denkleme indirilmesi ve çözümü için sonlu farklar tekniğine dayalı sayısal yöntemler kullanmasıdır. Simülasyon sırasında Runge-Kutta algoritmasının kullanılması ile de matematiksel olarak çözüm basitleştirilmiştir. Denklemlerinin sayısal çözümünde kararlılık (stability) ve sönüm (convergence) problemlerinin önüne geçmek için kapalı (implicit) teknik kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kütle aktarım dirençleri, sabit yataklı kolon, çok komponentli adsorpsiyon, denge dışı modelleme, homojen katı difüzyonu, Q Sepharose XL

Danışman: Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

GENERAL RATE BASED MODELING OF ADSORPTION OF BIOMOLECULES IN PACKED-BED COLUMNS: COMPARISON OF SINGLE AND MULTICOMPONENT EXPERIMENTAL RESULTS WITH MODEL OUTCOMES

Sema Koçum

ABSTRACT

In this thesis, a new method is proposed for the packed-bed adsorption columns to determine the film and particle mass transfer coefficients by using non-equilibrium modeling approach under the different operating conditions. This method is applied for the multi-component adsorption processes at packed-bed adsorption columns. The scope of this work is to determine the mass transfer resistances more accurately using a mathematical modeling via non-equilibrium approach reflecting the real, observed process conditions in fixed bed columns. Breakthrough curves are simulated by using the solution of the general rate model in a fast and different way. The model outcomes are compared with the experimental results and homogeneous diffusion coefficient is determined. Therefore, an important evaluation and calculation method was developed to obtain the industrially important design parameters.

Another advantage of the model used is to combine partial differential equations of column and particle with Langmuir isotherm, reducing them to a single equation and to be solved numerically by the method of finite differences. Mathematical solution methodology is simplified by using the Runge-Kutta algorithm for the simulations. Solving the equations numerically implicit method has been used so as to prevent the problems such as instability and convergence.

Keywords: Mass transfer resistances, Fixed bed column, Multicomponent adsorption, Non-equilibrium modelling, Homogeneous solid diffusion, Q Sepharose XL resin.

Advisor: Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Chemical Engineering Section

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle daima beni aydınlatan, her konuda beni yılmadan dinleyen, tez çalışmam sırasında karşılaştığım her zorlukta büyük bir özveri ile bana yardımcı olan ve yeniden cesaret bulmamı sağlayan, üzerimde büyük emekleri olan, kendisini tanımaktan ve öğrencisi olmaktan çok gurur duyduğum değerli tez danışmanım, Sayın Prof. Dr. Ahmet Rifat Özdural'a güler yüzünü hiç esirgemediği ve gösterdiği tüm incelikleri için tüm kalbimle saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince arkadaşlıklarını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bitmek bilmeyen stress dolu deneyleri daha zevkli hale getiren laboratuvar arkadaşlarım Gonca Sağlam ve Ece Mindek'e,

Nerden başlayacağımı bilmediğim o ilk günlerde her zaman yanımda olan, neşesi ve pozitifliği ile bana destek veren sevgili arkadaşım Özge Abanoz'a,

Arkadaşlıkları ve güleryüzlü sohbetleriyle birlikte olmaktan daima keyif aldığım sevgili arkadaşlarım Yasemin Onaran ve Esra Arman'a,

İlgi, sabır ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, attığım her adımda arkamda olup, bana güvenen çok sevgili aileme bana aşıladıkları sorumluluk, çalışma azmi ve güven duygusu için

sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Dengesi.....	6
2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	8
2.3. Adsorbentler.....	8
2.4. Adsorpsiyon Türleri.....	9
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.5.1. Tek bileşenli adsorpsiyon izotermi.....	12
2.5.1.1. Lineer adsorpsiyon izotermi.....	12
2.5.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	12
2.5.1.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	17
2.5.2. Çok bileşenli adsorpsiyon izotermi.....	18
2.6. Adsorpsiyon için Difüzyon Modelleri.....	20
2.6.1. Por difüzyon modeli.....	24
2.6.2. Yüzey difüzyon modeli.....	25
2.6.3. Homojen difüzyon modeli.....	26

2.6.4. Paralel difüzyon modeli.....	27
2.7. Breakthrough Eğrileri.....	27
2.8. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	30
3. TEORİK ANALİZ.....	32
3.1. Tanecik İçerisinde Konsantrasyon Profiline Gelişimi - Katı Faz Kütle Aktarım İfadelerinin Türetilmesi.....	32
3.2. Adsorpsiyon Sistemlerinin Sınıflandırılması ve Kromatografi Modelleri.....	36
3.3. Adsorpsiyon Kolonları için Temel Eşitliğin Türetilmesi.....	39
3.3.1. Tek bileşenli sistemlerde sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için temel kolon eşitliği.....	44
3.3.2. Tek bileşenli sistemlerde katı ve sıvı faz eşitliklerinin GR modeline alternatif bir yaklaşımla ortak çözümü.....	47
3.4. Kütle Aktarım Katsayılarının Tayini.....	59
3.4.1. Film kütle aktarım katsayısı (k_f)'nin analitik yöntemlerle tayini....	60
3.4.2. Kütle aktarım katsayılarının deneysel olarak tayini için tez kapsamında kullanılan ve geliştirilen yöntemler.....	63
3.4.2.1. Kesikli sistem kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi.....	63
3.4.2.2. Resirkülasyonlu adsorpsiyon sistemi kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi.....	68
3.4.2.3. Tek geçişli adsorpsiyon sistemi kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi.....	77
3.4.2.4. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodları kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi.....	79
3.5. İki Bileşenli Adsorpsiyon Sistemlerinin Analizi.....	83
3.5.1. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplanması.....	84
3.5.1.1. $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ değerlerinin bulunması.....	87
3.5.2. Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu bir sistemde, kolonda hem A hem de B'nin adsorplanması..	98

4. DENEYSEL YÖNTEM.....	103
4.1. Adsorpsiyon Kolonları ve Sabit Fazla Doldurulmaları.....	103
4.2. Proteinler ve Çözeltiler.....	106
4.3. Deney Düzenegi.....	107
4.4. Tek Bileşenli Sistem Deneyleri.....	108
4.5. İki Bileşenli Sistem Deneyleri.....	110
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞILMASI.....	112
5.1. Proteinlerde Dalga Boyu Taraması.....	112
5.2. Tek Geçişli Tek Bileşenli Sistemlerde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri.....	113
5.2.1. BSA'nın kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri.....	113
5.2.2. γ -Globulin'in kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri.....	132
5.3. Tek Geçişli İki Bileşenli Sistemlerde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri.....	137
5.4. Film Kütle Aktarım Katsayısı (k_f)'nin Belirlenmesi.....	141
5.4.1. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yöntem.....	141
5.4.2. Film kütle aktarım katsayısı (k_f)'nin teorik yöntemle tayini	145
5.5. Homojen Difüzyon Katsayısı (D_s)'nin Belirlenmesi.....	148
6. SONUÇLAR.....	150
KAYNAKLAR.....	157
EKLER.....	163
EK 1. FONKSİYON TÜREVLERİNİN SONLU FARKLAR İLE YAZILMASI	163
EK 2. TEZ KAPSAMINDA KULLANILAN PROTEİNLERİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	167
EK 3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME SİSTEMLERİ.....	174
ÖZGEÇMİŞ.....	178

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Adsorpsiyon olayının şematik gösterim.....	6
Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik tipleri.....	11
Şekil 2.3. Langmuir izotermi ifadesindeki sabitlerin fiziksel analizi.....	15
Şekil 2.4. Langmuir izotermelerinin şematik görünümü	16
Şekil 2.5. Gözenekli bir adsorbentın şematik gösterimi	21
Şekil 2.6. Küresel koordinatlar	22
Şekil 2.7. Üç temel difüzyon modelinin şematik gösterimi	27
Şekil 2.8. Sabit yatakta adsorpsiyon için (a) konsantrasyon profilleri ve (b) breakthrough eğrisi.....	28
Şekil 2.9. Breakthrough eğrileri, (a) dar adsorpsiyon bölgesi, (b) geniş adsorpsiyon bölgesi.....	29
Şekil 3.1. Kromatografi modelleri (a) ideal model (b) denge dağılım modeli (c) genel hız modeli.....	38
Şekil 3.2. Küresel adsorbent partikülde denge dışı modelleme (a) ve yerel denge kabulü (b) yapıldığı durumlarda gerçekleşen adsorpsiyon prosesi	42
Şekil 3.3. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda kontrol hacminin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.4. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda sonlu farklar yönteminin uygulanması amacıyla kolonun kademelere ayrılmış şekilde gösterimi.....	50
Şekil 3.5. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleşen adsorpsiyon olayı için türetilen n_x+1 tane eşitliğin sayısal çözümleme amacıyla dizinimi	55
Şekil 3.6. Katı ve sıvı fazın, kolonun karşılıklı bölgelerinde toplandığı varsayımıyla, sayısal yöntemde kullanılmak üzere ortalama katı konsantrasyonunun hesaplanabilmesi için varsayılan zaman ve uzunluk dilimlerinin şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.7. Tam karıştırmanın olduğu kesikli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi	63

Şekil 3.8.	Batch uptake deneylerinden k_f değerinin hesaplanması.....	66
Şekil 3.9.	Deneysel verilerle uyum sağlayan D_s değerinin model yardımıyla bulunması.....	68
Şekil 3.10.	Resirkülasyonlu sistemin şematik gösterimi.....	70
Şekil 3.11.	Kuvvetli istemli adsorpsiyonun şematik gösterimi	71
Şekil 3.12.	Tek geçişli sistemin şematik gösterimi	78
Şekil 3.13.	Breakthrough eğrileri başlangıç periyodlarından film direncinin belirlenmesi.....	81
Şekil 3.14.	Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyonu.....	84
Şekil 3.15.	Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplandığı durumda A bileşeni için türetilen $nx+1$ eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi	96
Şekil 3.16.	Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplandığı durumda B bileşeni için türetilen $nx+1$ eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi	97
Şekil 3.17.	Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu bir sistemde, kolonda gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyon	98
Şekil 3.18.	Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu sistemde kolonda hem A hem de B bileşeninin adsorplandığı durumda A bileşeni için türetilen $nx+1$ eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi.....	101
Şekil 3.19.	Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu sistemde kolonda hem A hem de B bileşeninin adsorplandığı durumda B bileşeni için türetilen $nx+1$ eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi.....	102
Şekil 4.1.	Kolon doldurma düzeneği.....	104
Şekil 4.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan kromatografi kolonları	105
Şekil 4.3.	Kullanılan deney düzeneği	108
Şekil 4.4.	Tek bileşenli sistem deneylerinin yürütüldüğü düzeneğinin şematik gösterimi.....	110
Şekil 4.5.	İki bileşenli sistem deneylerinin yürütüldüğü düzeneğinin şematik gösterimi.....	111

Şekil 5.1.	$C_0=1$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi	113
Şekil 5.2.	$C_0=1$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi	114
Şekil 5.3.	10 cm uzunluğundaki kolonda, 1 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	114
Şekil 5.4.	$C_0=2$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi	115
Şekil 5.5.	$C_0=2$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi	115
Şekil 5.6.	10 cm uzunluğundaki kolonda, 2 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	116
Şekil 5.7.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	116
Şekil 5.8.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	117
Şekil 5.9.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	117
Şekil 5.10.	10 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	118
Şekil 5.11.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	118
Şekil 5.12.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	119
Şekil 5.13.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	119
Şekil 5.14.	5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	120
Şekil 5.15.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	120

Şekil 5.16.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	121
Şekil 5.17.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	121
Şekil 5.18.	5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	122
Şekil 5.19.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi....	122
Şekil 5.20.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi	123
Şekil 5.21.	$C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	123
Şekil 5.22.	2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	124
Şekil 5.23.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	124
Şekil 5.24.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	125
Şekil 5.25.	$C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	125
Şekil 5.26.	2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması	126
Şekil 5.27.	2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 4mL/dak. akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri.....	127
Şekil 5.28.	2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 3mL/dak. akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri.....	127
Şekil 5.29.	2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 2mL/dak. Akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri	128
Şekil 5.30.	5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 4mL/dak. akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri.....	128

Şekil 5.31.	5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 3mL/dak. akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri.....	129
Şekil 5.32.	5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 2mL/dak. akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri.....	129
Şekil 5.33.	$C_0=4$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	130
Şekil 5.34.	$C_0=4$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	131
Şekil 5.35.	$C_0=4$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	131
Şekil 5.36.	$C_0=4$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	132
Şekil 5.37.	$C_0=4$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 8 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	132
Şekil 5.38.	2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki γ -Globulin çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	133
Şekil 5.39.	$C_0=6$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	133
Şekil 5.40.	$C_0=6$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	134
Şekil 5.41.	$C_0=6$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	134
Şekil 5.42.	$C_0=6$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	135

Şekil 5.43.	$C_0=6$ mg γ -Globulin /mL başlangıç konsantrasyonunda, 8 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	135
Şekil 5.44.	2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki γ -Globulin çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması.....	136
Şekil 5.45.	$C_0=4$ mg BSA /mL, $C_0=2$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	138
Şekil 5.46.	$C_0=4$ mg BSA /mL, $C_0=8$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	139
Şekil 5.47.	$C_0=8$ mg BSA /mL, $C_0=2$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	139
Şekil 5.48.	$C_0=8$ mg BSA /mL, $C_0=4$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	140
Şekil 5.49.	$C_0=6$ mg BSA /mL, $C_0=6$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi.....	140
Şekil 5.50.	Homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması (- model çıktısı, * deneysel veri).....	149
ŞekilEK.1.1	Fonksiyon türevinin sonlu farklar ile ifade edilmesi (a) ileri farklar, (b) geri farklar, (c) merkezi farklar.....	163
ŞekilEK.2.1	Serum albümin molekülünün, maviler: bazik, kırmızılar: asidik ve sarılar: nötral rezüdülleri.....	173
ŞekilEK.2.2	Normal koşullar altında elde edilen serum protein elektroforezi.....	169
ŞekilEK.3.1	Kromatografik bir veri toplama ve değerlendirme sisteminin şematik görünümü.....	174
ŞekilEK.3.2	Donanım ile sinyalleri gönderen cihaz arasında kurulabilecek bağlantıların şematik gösterimi.....	175
ŞekilEK.3.3	iOTech Personal DAQ 3000 serisine ait yazılımın ekran görüntüsü	176
ŞekilEK.3.4	iOTech Personal DAQ 3005 için yapılan bağlantı.....	176

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Yaygın olarak kullanılan tek bileşenli izoterm ifadeleri	17
Çizelge 4.1.	Q Sepharose XL'nin özellikleri.....	105
Çizelge 4.2.	Tek bileşenli sistem deney planı.....	111
Çizelge 4.3.	İki bileşenli sistem deney planı.....	111
Çizelge 5.1.	Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yönteme göre, BSA için farklı kolon boylarında farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri.....	142
Çizelge 5.2.	Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yönteme göre, γ -Globulin için farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri.....	143
Çizelge 5.3.	Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yönteme göre, karışım deneyleri için farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde $L=2.5$ cm $Q=6\text{cm}^3/\text{dak}$ için elde edilen k_f değerleri.....	143
Çizelge 5.4.	BSA için teorik olarak, farklı kolon boylarında farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri.....	146
Çizelge 5.5.	γ -Globulin için teorik olarak, farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri.....	147
Çizelge 5.6.	Simülasyonda kullanılan parametreler	148

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	Tanecik birim hacmi başına yüzey alanı (cm^2)
Φ	Assosiasyon parametresi
a	Langmuir adsorpsiyon sabiti ($\text{cm}^3\text{sıvı}/\text{cm}^3\text{katı}$)
a_i	Çok bileşenli adsorpsiyonda a bileşeni için Langmuir izoterm sabiti ($\text{cm}^3\text{sıvı}/\text{cm}^3\text{katı}$)
b	Langmuir adsorpsiyon sabiti (cm^3/mmol)
b_j	Çok bileşenli adsorpsiyonda b bileşeni için Langmuir izoterm sabiti ($\text{cm}^3\text{sıvı}/\text{cm}^3\text{katı}$)
$a_1(t)$ ve $a_2(t)$	Zaman bağlı katsayılar
A	A bileşeni
B	B bileşeni
A_1 ve B_1	Bileşenlerin afinite sabitleri
Bi	Biot sayısı
C_A	A'nın molar konsantrasyonu (mol/L^3)
C_B	B'nin molar konsantrasyonu (mol/L^3)
C_{rez}	Rezervuar konsantrasyonu (mmol/cm^3)
C_o	Tek geçişli adsorpsiyon kolonuna besleme konsantrasyonu/ sirkülasyonlu sistemde başlangıçta rezervuarda bulunan adsorban madde konsantrasyonu (mmol/cm^3)
C	Yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonu (mmol/cm^3)
$C(x,t)$	Gözeneklerdeki sıvı içerisindeki çözünen konsantrasyonu (mg/cm^3)
$C(t)$	Zamana bağlı yığın sıvı konsantrasyonu (mg/cm^3)
C_{in}	Kolon çıkış (rezervuar giriş) konsantrasyonu
C_{out}	Kolon giriş (rezervuar çıkış) konsantrasyonu
C_s	Çözünenin sabit ve hareketli fazlardaki molar analitik konsantrasyonu

$C_s^*(x,t)$	Zamana ve konuma bağılı arayüzey sıvı konsantrasyonu
$C_s^* = C^*$	Adsorbent yüzeyindeki katı konsantrasyonu q_s^* ile dengedeki sıvı konsantrasyonu (mmol/cm ³)
C_{eq1} ve C_{eq2}	Bileşenlerin denge konsantrasyonları
Da	Eksenel difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_{ab}	A'nın B içerisine difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_{hs}	Homojen difüzyon modeli için difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_m	Sherwood Sayısı'nda kullanılan moleküler difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_p	Por difüzyon modeli için difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_s	Yüzey difüzyon modeli için difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_{eff}	Yüzey difüzyon katsayısı (cm ² /s)
D_s	Partikül içi kütle aktarım katsayısı (cm ² /s)
ED	Denge Dağılım Adsorpsiyon Modeli (Equilibrium-dispersive model)
F	Hacimsel akış hızı (mL/dk)
GR	Genel Hız Modeli (General Rate Model)
h	Δx mesafesi
IAST	Ideal Adsorption Solution Theory
IM	İdeal Adsorpsiyon Modeli (Ideal Adsorption Model)
i	Karışımı oluşturan ürünler (i = A,B)
k	Δt zaman aralığı
k_f	Film kütle aktarım katsayısı (cm/s)
$k(t)$	Zamana bağılı partikül içi kütle aktarım katsayısı (s ⁻¹)
$k_i(t)$	Zaman bağılı partikül içi kütle aktarım katsayısı (cm ² /s)
K	Langmuir adsorpsiyon denge sabiti (mmol/cm ³)

K_1-K_2	İntegrasyon sabitleri
K_F	Freundlich izoterm sabiti (mg/cm^3)
K_{LN}	Lineer izoterm sabiti (mg/cm^3)
L	Dolgulu yatak yüksekliği (cm)
LDF	Doğrusal sürücü güç (Linear Driving Force)
m	Kesikli kap içindeki adsorbentin ağırlığı (g)
M	Molekül kütlesi
M_B	Solventin moleküler ağırlığı
n	Freundlich izotermde adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
p	Çok bileşenli adsorpsiyonda bileşen sayısı
q	Adsorbentin birim hacmi başına adsorplanan madde miktarı ($\text{mmol}/\text{cm}^3\text{katı}$)
q^*	Dengede yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanabilecek madde miktarı (mg/g)
q_i	Çok bileşenli Langmuir adsorpsiyon izotermde adsorbent ağırlığı (hacmi) başına adsorplanan madde miktarı (mmol/cm^3)
q_m	Yüzeyde tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan en yüksek madde miktarı (mmol/cm^3)
q_s^*	Adsorbent yüzeyine en yakın noktadaki sıvı konsantrasyonu c_s^* , ile dengedeki katı konsantrasyonu ($\text{mmol}/\text{cm}^3\text{katı}$)
\bar{q}	Ortalama hacimsel katı konsantrasyonu ($\text{mmol}/\text{cm}^3\text{katı}$)
$\bar{q}(t)$	Zamana bağlı ortalama katı konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3\text{katı}$)
\bar{q}^*	Yığın sıvı konsantrasyonu ile dengedeki homojen katı konsantrasyonu ($\text{mmol}/\text{cm}^3\text{katı}$)
Q	Hacimsel akış hızı (mL/dak)
$Q(x,t)$	Gözeneklerde veya katı ağ örgüsü içerisinde adsorplanan çözünen konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3\text{katı}$)

$q_{sn}(x,t)$	Katı ağ örgüsü tarafından adsorplanan çözünen konsantrasyonu (mg/cm ³ katı ağ örgüsü)
R_A	A'nın molar oluşum hızı (mol/tL ³)
Re	Reynolds sayısı
r_p	Adsorbentin yarıçapı (cm)
r_c	Kolonun yarıçapı (cm)
S	Yatağın kesit alanı (cm ²)
S_c	Schmidt sayısı
Sh	Sherwood Sayısı
t_0	Tutulmayan çözünenin kolondan geçme süresi (s)
t	Zaman (s)
T	Sıcaklık
u	Superficial hız (cm/s)
V	Rezervuardaki sıvı hacmi (cm ³)
V_A	Kaynama noktasında çözünenin molar hacmi
V_p	Adsorbent taneciğinin hacmi (cm ³)
V_r	Radyal yöndeki ortalama kütle hızı (L/t)
V_θ	Açısal yöndeki ortalama kütle hızı (rad/t)
V_ϕ	Açısal yöndeki ortalama kütle hızı (rad/t)
v	Boş kolon hızı (cm/s)
W	Adsorbent ağırlığı (g)
W_A ve W_B	Bileşenlerin adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarları (mmol/g)
x	Sabit yataklarda aksenal koordinat (cm)
X_{m1} ve X_{m2}	Bileşenlerin maksimum doygunluk kapasiteleri
X_1 ve X_2	Birim ağırlık ya da birim yüzey alanı başına adsorplanan bileşen miktarları

ε	Yatağın boşluk kesiri (-)
ε_T	Tank porozitesi (-)
λ	Çok bileşenli adsorpsiyonda bileşenler arasındaki etkileşme faktörü
μ	Çözücünün viskozitesi (kg/ms)
q	Sıvı faz yoğunluğu (g/cm ³)
ρ_p	Adsorbentin yoğunluğu (g/cm ³)
φ	Çözücü sabiti
τ_c	Kolonda kalma süresi (s)
τ_R	Rezervuarda alıkonma süresi (s)
θ	Katı partikülde açısal koordinat (rad)

1. GİRİŞ

Adsorpsiyon (veya adsorptif ayırma) bir gaz akımındaki moleküllerin veya sıvı akımındaki çözünmüş ya da askıda kalmış maddelerin katı bir yüzeyde konsantr edilmesidir. Sıvı akımlardaki çözünen maddelerin ayrılması ve gaz akımlarından safsızlıkların uzaklaştırılması adsorpsiyonun başlıca uygulama alanları arasında sayılabilir. Beşeri faaliyetler, kaynak kullanımı, çevrenin fiziksel ve biyolojik olguları arasında etkileşmenin olduğu kimya, biyokimya, farmasötik ve tarımsal endüstrilerde adsorpsiyon, önemli bir ayırma prosesi olarak değerlendirilmektedir. Özellikle de son yirmi yıl içinde farmasötik endüstrideki gelişim ve kromatografinin ilaç üretiminde bilinen en önemli ayırma yöntemlerinden biri olması, bu alandaki ilerlemeyi hızlandırmıştır. Adsorpsiyon küçük ölçeklerde veya büyük endüstrilerde ayırma işlemi açısından aynı derecede önemlidir ve kimi durumlarda etkinlik, seçicilik, ürün kalitesi, ekonomik ve çevresel nedenler bakımından klasik ayırma yöntemlerinin yerine geçer. Amerikan Kimya Mühendisliği Enstitüsü'nün (AIChE) "Vision 2020" raporunda, yüksek saflığın gerekli olduğu durumlarda adsorpsiyon, başlıca proses seçeneği olarak gösterilmiştir (Adler et al., 2000).

Adsorptif ayırma kullanılarak amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisitler, antibiyotikler ve steroidler, izomer ve izotoplar gibi çok sayıda değerli maddenin hassas ve doğru olarak ayrılarak analiz edilmesi; hem tıptan mühendisliğe çeşitli bilim dalları hem de ince kimyasallara yönelen günümüz ekonomisi açısından oldukça önemlidir. Ayrılmanın gerçekleştiği kolonlar sabit faz adı verilen uygun bir dolgu maddesiyle doldurulur ve kolona hareketli faz (akışkan) gönderilir. Kolonun istenilen düzeyde etkin ayırmayı yapabilmesi, sabit ve hareketli faz arasındaki ilişkiye ve seçilen çalışma koşullarına bağlıdır. Günümüzde teknoloji, pompalama ve ölçüm sistemlerinin tasarımından kolon dolgu maddesinin üretimine kadar, ayırma prosesinin her basamağına uygulanarak nicel analizin kesinliği, yapılan saflaştırma işleminin kalitesi ve tekrarlanabilirliği artırılmaya çalışılmaktadır.

Kromatografi genellikle çok bileşenli sistemlerde uygulama alanı bulan bir ayırma yöntemidir. Bu nedenle lineer elüsyon veya gradient elüsyon kromatografisi gibi her bir bileşenin birbirinden bağımsız davranmasına olanak verecek ölçüde

seyrelmenin olduğu istisnai durumlar dışında, çok bileşenli adsorpsiyon dengesi göz önüne alınmalıdır. Öte yandan, literatürde tek bir çözünenin adsorpsiyon hızları ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına karşın çok bileşenli, yarışmalı adsorpsiyon sistemleri için çalışmalar sınırlıdır. Bu sebeple son yıllarda iki veya daha çok bileşenli bir karışımdaki her bileşeni ayırma/zenginleştirme özelliği giderek önem kazanmıştır. Bu noktada adsorpsiyon, bir ayırma-safılaştırma yöntemi olarak klasikleşen distilasyon prosesinden çok daha ekonomik ve uygulanması kolay bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Ruthven, 1984).

Bir adsorpsiyon sisteminin dizaynı için adsorbent denge kapasitesinin yanısıra, adsorpsiyon kinetiği ve kütle aktarım mekanizması hakkında da doğru verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Katı bir yüzeyde adsorplanan veya çözünmüş halde bulunan ve hareketli faz ile dengedeki bir bileşenin miktarı, bileşenin kendi konsantrasyonuna ve hareketli faz veya beslemenin içinde bulunan diğer tüm bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlıdır. Bu nedenle geçmişte izotermin şeklinin ve yarışmalı doğasının öneminin yeterince anlaşılabilmesi boyut büyültme prosedürlerinde başarısızlıklara neden olmuştur. Bu sebeple proses performansının artırılması ve boyut büyültme çalışmalarının başarıyla gerçekleştirilebilmesi amacıyla adsorpsiyon kolonunun kullanıldığı sistemlerin simülasyonu için yapılan bir çok çalışmanın amacı uygun tasarım parametrelerinin, ekipman için gerekli optimum işletme koşullarının ve yatak performansının tahmin edilmesi olmuştur.

Adsorpsiyon sistemlerinde kullanılan adsorbentin cinsinin ve özelliklerinin prosese olan etkisi göz önüne alındığında özellikle son yirmi yılda endüstriyel boyutta protein ayırmada kullanılmak üzere çok farklı çeşitlerde iyon değiştirici reçinler üretilmiştir ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir (Boschetti, 1994). Etkin ayırma sağlayabilecek “ideal” bir ortam yüksek akış hızlarına dayanabilecek, hızlı kinetik ve yüksek kapasiteye sahip, inert yapıda ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Bu özelliklerden kararlılık ve inert olma koşulu kolaylıkla sağlanabilmekte; çalışmalar mekanik dayanıklılık, yüksek kapasite ve hızlı kinetik özellikleri arasında bir optimizasyon sağlanabilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. İstenilen özellikleri kendisinde birleştirebilen ve geleneksel reçinelerin dezavantajlarını azaltmaya yönelik yeni fikirler ortaya atılmaktadır.

Katı yüzeyinde adsorplanan maddelerin kinetiği ve kütle aktarım mekanizmaları katalizörler, metalürji, mikroelektronik, malzeme bilimi ve diğer pek çok bilimsel ve teknolojik uygulama açısından son derece önemlidir. Bu nedenle son yıllarda yüzey ve tanecik içi moleküler modelleme yöntemleri üzerinde sıklıkla durulmaktadır (Dabrowski, 2001). Özellikle protein saflaştırılmasındaki tasarım ve boyut büyültme çalışmalarında, fiziksel durumu tarif edebilen çok komponentli adsorpsiyon modelleri giderek artan şekilde ilgi çekmeye başlamışlardır. Modelleme ile kesikli ya da sürekli kromatografik ayırma işlemleri kontrol edilebilmekte, optimum şartlar belirlenmektedir. Bu doğrultuda kromatografik proseslerin tanımlanması amacıyla çeşitli matematiksel modeller önerilmiştir. Tarihi gelişim sırasıyla temel modeller; ideal model, denge-dağılım modeli, transport dağılım modeli ve genel hız modelidir. Kromatografi alanındaki sayısız çalışmalar, başarılı modellemeler ve bilgi işlem teknolojilerindeki sürekli gelişim, bu alanda çok önemli birer itici güç olsa da denge termodinamiği, yarışmalı izotermelerin öngörülmesi, kütle aktarım mekanizmalarının belirlenmesi ve kütle aktarım hızının artırılması, yeni ve daha etkin dolgu materyallerinin sentezi gibi konularda karanlık noktalar mevcuttur (Guiochon, 2002).

Literatürde sabit ve hareketli faz arasındaki kütle aktarımı ve ayırma kinetiği ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda özellikle ayırma etkinliğini doğrudan etkileyecek kütle aktarım dirençlerinin belirlenmesi üzerinde durulmuş ve çeşitli matematiksel modeller önerilmiştir. Yukarıda bahsedilen bu modellerden ilk üçü, zaman ve yol ile değişen, adsorbent katı içindeki konsantrasyon gradientini ihmal etmektedir. Literatürde yer bulan çalışmalarda sabit yataklı kolonlardaki adsorpsiyon prosesi sırasında, aynı yatak yüksekliğine denk gelen sıvı ve katı faz arasında yerel dengenin kurulduğu varsayılmıştır (Cooney and Shieh, 1972; Casey and Liapis, 1984a; 1984b; 1985; Ritter and Yang, 1991; Huang et al., 1994; 1995; Rutherford and Do, 2000). Bu şekilde elde edilen dış ve iç kütle aktarım katsayılarının çoğu, kolon içerisinde iki fazın sürekli olarak denge durumunda (local equilibrium – yerel denge) olduğu kabulüne dayanan ve tüm ara yüzey kütle aktarım dirençlerini; yani akışkan film direncini ve katı içerisine difüzyon direncini ihmal eden 'Denge Dağılım Modeli' temeline dayanmaktadır. Bu model, denge dışı kütle aktarım etkilerinin küçük olduğu durumlarda, kromatografik kolon dinamiğini anlamının kullanışlı bir yoludur. Ancak yüksek akış hızlarında, proteinler ve ilaçlar

gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşikler için veya molekül çapı büyük olan sabit faz taneciklerinin kullanılması durumunda geçerliliğini yitirmekte ve hatalı sonuçlara neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında dolgulu adsorpsiyon kolonlarında kütle aktarımının yerel denge varsayımına gerek duyulmadan modellenebileceği araştırılmıştır. Yerel denge varsayımı yapılmadığı durumda adsorpsiyon mekanizmasının, film ve partikül içi kütle aktarımının bileşkesi olan çift direnç modeline dönüştüğü durum incelenmiştir.

Tez kapsamında, giriş ve çıkışın olduğu sürekli usulde çalışan karıştırmalı kaplardaki adsorpsiyon proseslerinde başarılı sonuç veren yöntemin (Özdural et al., 2011) geliştirilmesi ve dolgulu kolonlarda çok komponentli adsorpsiyon işlemlerine uygulanması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda tek geçişli ve resirkülasyonlu sistemlerde tek ve iki bileşenli besleme çözeltileri için bir model takımı geliştirilmiştir. Sonlu farklar yöntemi kullanılarak geliştirilen model takımının çözümünde kullanılan sayısal tekniklerin tamamında, (a) kolon için temel kısmi türevli diferansiyel denklem; (b) adsorbent partiküller için süreklilik denkleminden çıkılarak elde edilen kısmi türevli diferansiyel denklem; (c) söz konusu adsorbent ve adsorbat arasındaki adsorpsiyon izotermini veren cebrik denklem olmak üzere üç denklemin birlikte MATLAB kodlarıyla çözümü yapılmıştır. Sayısal çözümde kararlılık (stability) ve sönüm (convergence) problemlerinin önüne geçmek amacıyla kapalı (implicit) teknik kullanılmıştır.

Yürütülen çalışmalarda sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında denge dışı modelleme yaklaşımı kullanılarak farklı kolon işletim koşullarında film ve tanecik içi kütle aktarım katsayılarının tayini için yeni yöntemler önerilmektedir. Önerilen yöntemler, tek geçişli sisteme dayalı deneysel ölçümler ile, hem tek geçişli hem de resirkülasyonlu sistemlerin teorik analizini içermektedir. Kolonlardaki gerçek durumu temsil eden, diğer bir deyişle adsorpsiyon kolonlarında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan denge dışı koşulları yansıtan matematiksel bir modele dayalı çözümleme neticesinde kütle aktarım dirençlerinin daha güvenilir şekilde belirlenmesi hedeflenmiştir. Model geliştirilmesinde tek ve iki bileşen için lineer olmayan adsorpsiyon izotermi göz önüne alınmış ve deneyler tek ve iki bileşenli çözeltilerle yürütülmüştür. Böylece, tasarım parametreleri elde edilerek, endüstriyel açıdan önemli bir değerlendirme ve hesaplama yöntemi oluşturulmuştur.

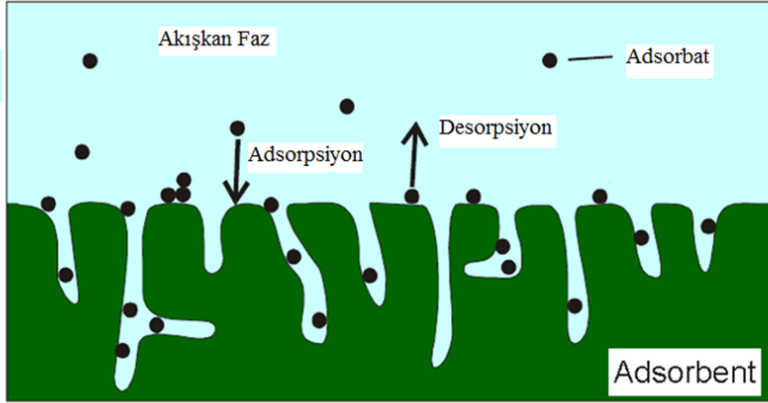
Tek geçişli bu sistemlerde bileşenlerin kolona giriş konsantrasyonlarının, kolon boyunun ve akış hızının kütle aktarım katsayılarına etkisi değerlendirilmiş, sunulan model denklemleri yardımıyla tek geçişli ve sirkülasyonlu sistemlerin simule edilebilirliği araştırılmıştır. Tek ve iki bileşenli adsorpsiyon prosesinin davranışları matematiksel model yardımıyla analiz edilmiş, gerçekleştirilen deneyler yardımıyla da kütle aktarım dirençleri belirlenmiştir.

Tezin teorik aşamasında giriş ve çıkışın olduğu sürekli usulde çalışan karıştırmalı kaplardaki adsorpsiyon proseslerinde başarılı sonuç veren denge dışı model ifadeleri geliştirilmiş; deneysel aşamasında ise muhtelif proteinlerin sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında çok komponentli adsorpsiyonu incelenmiştir. Genel hız modelinin sayısal olarak çözümüne yönelik farklı ve hızlı bir algoritma kullanılarak (Özdural et al., 2004; 2011) breakthrough eğrilerinin simulasyonu yapılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak model parametrelerinden biri olan, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında BSA adsorpsiyonunda kullanılacak olan “Q Sepharose XL” anyon değiştirici adsorbent sistemi için homojen partikül difüzyon katsayısı, D_s tesbit edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon, Şekil 2.1 ile de şematik olarak gösterildiği gibi bir gaz akımındaki moleküllerin veya sıvı akımındaki çözünmüş/askıda kalmış maddelerin katı yüzeydeki kuvvetler tarafından tutulması işlemi olarak tanımlanabilir. Katı yüzeyin iç kısmında bulunan atomlar, adsorbent içerisindeki diğer atomlar tarafından tamamen çevrelendiği için çekim kuvvetleri açısından dengededir. Öte yandan yüzeydeki atomların dış yüzeyleri herhangi bir çekim kuvvetiyle dengelenmediği için doymamıştır. Bu yüzeylerin sahip olduğu kuvvetler sıvı fazdaki moleküller tarafından çevreye yayılan kuvvetlerce dengelenmişlerdir. Bu kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olup tüm yüzeyler için ortaktır. Van der Waals kuvvetlerinin etkisi sonucu meydana gelen adsorpsiyon, fiziksel olup çekim kuvvetleri çok güçlü olmadığından tersinirdir. Bazı sistemlerde ise elektron değişimi ya da ortaklaşmasıyla akışkan fazdaki moleküller katı yüzeye bağlanırlar. Bu olay ise kimyasal yapıda olup kemisorpsiyon adını alır ve yüzeyde tek tabaka halinde adsorpsiyon meydana gelir.



ADSORPSİYON: Akışkan faz içerisindeki moleküllerin katı fazdaki aktif bölgeler tarafından tutulması

DESORPSİYON: Tutulmuş moleküllerin, katı fazdaki aktif bölgelerden uzaklaştırılması (adsorpsiyonun tersi)

Şekil 2.1. Adsorpsiyon Olayı

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünenin adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin relatif (veya görünen) adsorpsiyonu tayin edilir. Çözünenin seçici adsorpsiyonunun bir sonucu olarak sıvının çözünen konsantrasyonu başlangıç değerinden belli bir konsantrasyona kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz (Akkaya, 2005).

Adsorpsiyon esnasında moleküllerin, yığın akışkandan katı yüzeye adsorplanmalarından dolayı serbest enerjileri azalır. Bu sebeple adsorpsiyon prosesi hemen her zaman egzotermik olarak gerçekleşir.

Yığın akışkandaki adsorban madde konsantrasyonu arttığı sürece, adsorpsiyon üç basamakta gerçekleşir. Yığın akışkan sıvı ya da gaz fazın içerisindeki moleküllerin adsorbent üzerine adsorpsiyonunda moleküller önce adsorbent partikülün etrafındaki akışkan filmi geçerek katı yüzeyine ulaşırlar. Katı yüzey tek tabaka halinde moleküllerle dolar. Bu transfer esnasında önemli rol oynayan iki faktör moleküllerin akışkan içerisindeki difüzyon hızı ve akışkanın adsorbent etrafındaki hidrodinamiğidir. Akışkan konsantrasyonunun artmasıyla ikinci ve üçüncü tabakalar fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşur. Bu tabakaların sayısı, adsorbentteki gözenek boyutlarıyla orantılıdır. Denge koşulları kurulana kadar adsorbentin dış yüzeyindeki konsantrasyon, merkezine oranla daha yüksektir. Yüzeye ulaşan moleküller daha sonra adsorbent porları içerisine difüzyon hızıyla ve por yüzeyine tutunurlar.

Adsorpsiyon işleminin başlıca uygulama alanları sıvı akımlarındaki çözünen maddelerin ayrılması ve gaz akımlarından safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Son yıllarda iki veya daha çok bileşenli bir karışımdaki her bileşeni ayırma/zenginleştirme özelliği de giderek önem kazanmıştır. Adsorpsiyon bir ayırma-safılaştırma yöntemi olarak klasikleşen distilasyon prosesinden çok daha ekonomik ve uygulanması kolay bir yöntemdir (Ruthven, 1984).

2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon çalışılan sistemdeki pek çok parametreden etkilenir. Bu parametreler adsorplanacak maddenin konsantrasyonu, molekül ağırlığı, boyutu, yapısı ve polarlığı gibi yığın akışkan özelliklerinin yanısıra; adsorbentin denge kapasitesi, yüzeyin fizikokimyasal yapısı, adsorban maddenin molekül ya da iyonlarına uygunluğu, adsorbentin fiziksel büyüklüğü ve şekli gibi katı faz özellikleridir.

Öte yandan adsorpsiyon, bir maddenin yığın akışkan fazdaki çözünmezliğine bağlı olarak da değişir. Adsorplanacak bir maddenin çözünmezliği büyükse çözelti ile arasındaki bağlar da zayıftır bu sebeple o maddenin adsorplanma eğilimi fazladır. Bu durumda verimli bir adsorpsiyon gerçekleşebilir (Weber et al., 1981).

Sistem parametreleri göz önüne alındığında ortamın sıcaklığı ve pH'ı da adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon prosesinin egzotermik olmasından dolayı, adsorplama kapasitesi azalan sıcaklıkla artar. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri farklıdır.

2.3. Adsorbentler

Adsorbentler akışkan faz içerisindeki maddelerin adsorplanmasında kullanılan parçacıklardır. Katı faz özelliklerine bakıldığında ideal bir adsorbentin sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir (Seader and Henley, 1990):

- a) Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- b) Kolaylıkla rejenere edilip, tekrar kullanılabilmesi,
- c) Fiziksel dayanımı yüksek olmalı,
- d) Sorbent miktarını ve özelliklerini koruyabilmek için kararlı ve inert olmalı,
- e) Sorbent miktarını en aza indirebilmek için adsorplama kapasitesi yüksek olmalı,
- f) Hızlı adsorpsiyon için uygun kinetik ve taşınım özelliklerine sahip olmalı,
- g) Mükemmel bir ayırma için yüksek seçicilik göstermeli.

Adsorbsiyon işlemi, yüzeye ilgili olduğu için en kullanışlı adsorbentler birim ağırlıkları başına geniş yüzey alanına sahip olanlardır. İdeal bir adsorbent, mikropor ve makroporlardan oluşan gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır.

Kimya, petrokimya ve biyokimya gibi bir çok endüstri dalında kullanılmakta olan adsorbent türlerinin başlıcaları aktif karbonlar, silika jeller, zeolitler ve polimerik malzemelerdir (Dabrowski, 2001).

Gerçekleştirilen tez kapsamında yürütülen çalışmalar esnasında yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip Q Sepharose™ XL iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. İyon değiştirici reçineler, çeşitli polimer matrislerine, gözenek yapısına ve fonksiyonel gruplara sahip sentetik polimerlerdir. Çok bileşenli sıvı karışımlarıyla temas ettirilen bu polimerik reçineler, bileşenlere karşı seçimli şişme özelliği göstermeleri sayesinde mükemmel bir ayırma sağlarlar (Lode et al., 2001).

2.4. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzey arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak farklı adsorpsiyon mekanizmaları ortaya çıkar. Bunlar şu şekilde sıralanabilirler:

1. Fiziksel adsorpsiyon,
2. Kimyasal adsorpsiyon,
3. Biyolojik adsorpsiyon,
4. İyonik adsorpsiyon.

Bunlardan en yaygın olanları fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur. Aralarındaki temel farklar adsorpsiyon mekanizmasının ayırt edilebilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon türünü belirleyebilecek en iyi kriter adsorpsiyon ısısıdır. Kimyasal bağların fiziksel çekim kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olmasından dolayı kimyasal adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonunkinden oldukça yüksektir.

Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için belirli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulurken; fiziksel adsorpsiyon, aktivasyon enerjisine gerek duymadan her sıcaklıkta gerçekleşebilir. Bununla beraber düşük sıcaklıkta hızlı gerçekleşen her

adsorpsiyon prosesi fiziksel karakterli olmayabilir. Adsorpsiyon sitelerinin neredeyse tamamen boş olduğu yüzeylerde düşük sıcaklıklarda bile kimyasal adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşmesi mümkündür.

Adsorplanma hızından yola çıkarak prosesin fiziksel ya da kimyasal olduğunu anlamak oldukça güçtür. Adsorbent parçacığının çok gözenekli veya kılcal bir yapıda olmasına bağlı olarak adsorplanan maddenin katı içine difüzyon hızı değişebilir. Bu geçiş sırasında adsorbentin iç yüzeylerinde kimyasal adsorpsiyon da gerçekleşebilir ya da sadece fiziksel adsorpsiyon olur.

Uygun sıcaklık ve basınçta, az/çok her türlü yüzeyde fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilirken kimyasal adsorpsiyon için aynı durum söz konusu değildir.

Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir maddenin desorpsiyonu çok zordur (Hayward and Trapnell, 1964).

Biyolojik adsorpsiyon, tutuklanmış mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi olarak tanımlanır. Genellikle atık sudan metal iyonlarının arıtımı için kullanılır.

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip moleküllerin adsorplanması işlemidir.

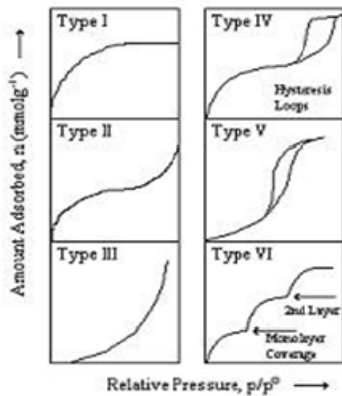
2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorplayıcıda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna ve sıcaklığına bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, konsantrasyonun fonksiyonudur. Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözültide adsorplanmadan kalan çözünen konsantrasyonuna (C^*) karşı birim adsorplayıcı miktarında çözünenin adsorplanan miktarının grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen fonksiyona 'Adsorpsiyon İzotermi' adı verilir. Bu ifadeler, adsorplanan materyalin miktarı ile yığın akışkan konsantrasyonu ya da sabit sıcaklıkta, yığın akışkan basıncı arasındaki denge ilişkisini verirler. Birçok

adsorpsiyon sisteminde sıcaklığın yanısıra pH ve iyonik kuvvetler gibi termodinamik değişkenler de dengeyi etkilediğinden bunlar da sabit tutulmalıdır. Yüzey ve yığın faz arasında termodinamik denge kurulduğunda, yani her iki fazda kimyasal potansiyelin eşit olduğu durumda çok çeşitli adsorpsiyon izoterm ifadeleri yazılabilir (Hayward and Trapnell, 1964).

Adsorpsiyon izotermi yaygın olarak preparatif adsorpsiyon kolonlarının tasarımında, boyut büyütme çalışmalarında, mevcut proseslerin optimizasyonunda ve proseslerin simülasyonlarında kullanılır.

Adsorplayıcı özelliğe sahip katı bir yüzey, adsorplanacak madde içeren bir çözeltiyle temas ettirildiğinde ilk anda oluşacak maksimum sürücü güç nedeniyle adsorpsiyon hızı yüksek olur. Zamanla sıvı faz konsantrasyonu azalırken katı faz konsantrasyonu artar ve bu iki faz arasında denge kurulur. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta bu iki faz arasındaki denge ilişkilerinden elde edilir (Weber, 1972). Adsorpsiyon dengesi tek ve çok bileşenli sistemler için farklı şekillerde ifadelendirilir. Tek bileşenin olduğu durumda deneysel verilere uygun ampirik bir ifade yeterli olurken çok bileşenli sistemler için güvenilir bir öngörü yapılmasına olanak tanıyacak teorik temelli bir ifadeye gereksinim vardır. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.2'de şematik olarak çizilen altı tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzer. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazılarının çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekilde p^0 doymun buhar basıncı olmak üzere, p/p^0 bağıl denge basıncını göstermektedir.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izotermi karakteristیک tipleri (I. Tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon izotermi, çözeltiden adsorpsiyon için genellikle benzer eğri

bulunmaktadır; II. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından büyük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu durum; III. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçüktür, adsorpsiyon gücü çok düşük katılarda gözlenir; IV. Kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu durum, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin şekildeki gibi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir; V. Adsorplama gücü düşük mezogözenekli katılarda rastlanan durum; VI. Farklı boyutlarda gözenek grupları içeren katılarda nadiren gözlenen basamaklı izoterm) (Sarıkaya, 2008).

2.5.1. Tek bileşenli adsorpsiyon izotermi

Tek bileşenli adsorpsiyon sistemlerini ifade etmek için çok çeşitli adsorpsiyon izoterm ifadeleri yazılabilir. Bu ifadeler içerisinde en yaygın olanları Lineer adsorpsiyon izotermi, Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Freundlich adsorpsiyon izotermi modelleridir.

2.5.1.1. Lineer adsorpsiyon izotermi

$$q_{den} = K_{LN} \cdot C^* \quad (2.1)$$

q_{den} = Denge de adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, $mg_{adsorplanan}/g_{adsorbent}$

C^* = Adsorpsiyondan sonra adsorbent ile dengedeki çözeltinin konsantrasyonu, $mg_{adsorplanan}/mL_{çözelti}$

K_{LN} = Lineer adsorpsiyon sabiti, $mL_{çözelti}/g_{adsorbent}$

2.5.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bu model ideal yüzeylerde tek tabakada meydana gelen adsorpsiyon olayının açıklanmasında kullanılır. Langmuir eşitliği ilk olarak adsorbent yüzeyinde, herbirine bir ideal gaz molekülünün bağlanabildiği eş enerjili adsorpsiyon bölgelerinin bulunduğu varsayımı ile ortaya atılmıştır. Adsorpsiyon bölgelerine bağlanma fiziksel veya kimyasal olabilir ancak bu bağ, adsorplanan moleküllerin yüzey boyunca yer değiştirmelerine izin vermeyecek kadar güçlü olmalıdır. Langmuir modeli aşağıdaki temel varsayımları içerir:

- ✓ Yüzey homojen olmalıdır yani adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olup enerji eş dağılımlıdır. Eş dağılımlı olmayan aktif bölgeler içeren yüzey yaklaşımı aktif bölgelerin tümünün adsorpsiyon için aynı aktiviteye

sahip olduğu ve yüzeyin geri kalanının ortalama bir aktivitesi olduğu kabul edilirse kullanılabilir.

- ✓ Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur. Bu nedenle adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- ✓ Tüm adsorpsiyon prosesi aynı mekanizmaya göre oluşmalıdır ve her bir adsorplanmış kompleks aynı yapıya sahip olmalıdır (Akkaya, 2005).

Bu varsayımlara göre Langmuir izotermi farklı eşitliklerle ifade edilebilir. Bunlardan en yaygın olanı Eş.2.2'dir.

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2.2)$$

Burada K, sıcaklığa bağlı adsorpsiyon denge sabiti ve q_m (mg/g) yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanabilecek madde miktarıdır. Eş.2.2 incelenecek olursa:

Düşük konsantrasyonlarda:

Düşük konsantrasyonlar için $C \cong 0$ varsayımı yapılarak paydadaki KC ifadesi 1'in yanında ihmal edilir ve izoterm ifadesi aşağıda belirtilen şekli alır:

$$\lim_{C \rightarrow 0} q = q_m KC \quad (2.3)$$

Yüksek konsantrasyonlarda:

Yüksek konsantrasyonlarda ise, ifadenin konsantrasyon sonsuza giderken limitinin alınması sonucu aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\lim_{C \rightarrow \infty} q = q_m \quad (2.4)$$

Diğer bir deyişle Langmuir izoterm ifadesi, düşük konsantrasyonlarda lineer izoterm, yüksek konsantrasyonlarda ise adsorbentin tamamen doygunluğa ulaşmasıyla adsorbat konsantrasyonundan bağımsız bir davranış gösterir.

Eş.2.2 ileride ayrıntılı olarak açıklanacak olan yerel denge varsayımı için geçerli olan izoterm ifadesidir. Öte yandan denge dışı koşullar göz önüne alındığı zaman Langmuir eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$q^* = \frac{q_m C_s}{K + C_s} = \frac{q_m C^*}{K + C^*} \quad (2.5)$$

Eş.2.5 düzenlenecek olursa:

$$q^* = \frac{\frac{q_m C^*}{K}}{1 + \frac{1}{K} C^*} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{K} = K_L \quad (2.7)$$

Olmak üzere Eş.2.2, Eş.2.8.'deki gibi ifade edilir.

$$q^* = \frac{q_m K_L C^*}{1 + K_L C^*} \quad (2.8)$$

Bunun yanı sıra Langmuir izoterm eşitliğinin yaygın olarak kullanılan bir diğer gösterilişi ise Eş.2.9. ile verildiği gibidir.

$$q^* = \frac{aC^*}{1 + bC^*} \quad (2.9)$$

Burada a (cm³çözelti/ cm³katı) ve b (mg/ cm³çözelti), sıcaklığa bağlı adsorpsiyon denge sabiti, q* (mg/g) dengede yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanabilecek madde miktarı ve C* (mmol/cm³) adsorbent ile dengedeki çözeltinin konsantrasyonudur. Langmuir eşitliğine ait her bir katsayının kesin olarak ifade edilen fiziksel bir anlamı vardır.

Eşitlikte yer alan a ve b değerleri Langmuir sabitleri olup bileşenlerin ayrı ayrı Langmuir izoterm eşitliklerinden elde edilen değerlerdir.

Eş.2.9., yukarıdaki belirtilen Eş.2.5. ile karşılaştırıldığı zaman

$$\begin{aligned} a &= q_m K_L \\ b &= K_L \end{aligned} \quad (2.10)$$

Olduğu görülür. Bu doğrultuda, Eş.2.9 düzenlenecek olursa;

$$q^* = \frac{\frac{a}{b} C^*}{1 + C^*} \quad (2.11)$$

Eş.2.11, Eş.2.5'e benzeyecek şekilde düzenlenirse;

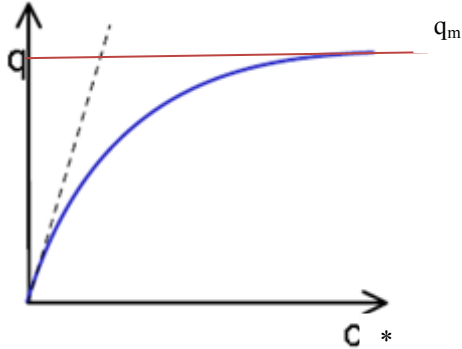
$$q_m = \frac{a}{b} \quad (2.12)$$

$$a = b \cdot q_m \quad (2.13)$$

$$K = \frac{1}{b} \quad (2.14)$$

$$b = \frac{1}{K} \quad (2.15)$$

Eş.2.13 ve Eş.2.15 farklı ifade edilen iki Langmuir eşitliği arasındaki sabitlerin ilişkisini vermektedir. Burada a , izotermin orijindeki eğimidir ve analitik konsantrasyondaki dağılım katsayısını temsil eder.



Şekil 2.3. Langmuir İzotermi ifadesinde sabitlerin fiziksel anlamı

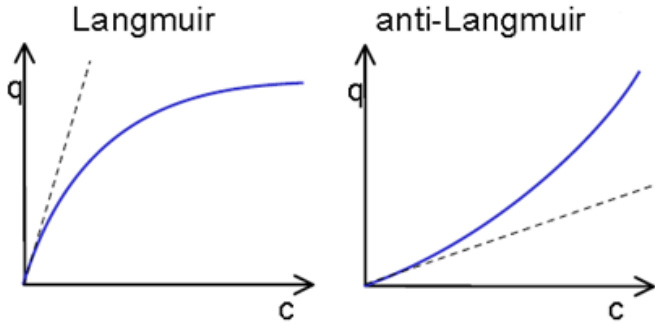
Şekil 2.3'e göre Eş.2.9 incelendiğinde orijinde $C^*=0$ iken yukarıda düşük konsantasyonlar için yapılan analize benzer şekilde paydadaki bC^* ifadesi 1'in yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kabul edilir ve ifade,

$$q^* = aC^* \quad (2.16)$$

Şeklini alır. Burada a , izotermin orijindeki eğimidir.

b ise adsorban maddenin adsorbente ilgisinin (afinite) ölçüsüdür. Aynı q_m değerleri için, Eş.2.13'e göre b azaldıkça a 'da azalacak; b arttıkça, izoterm eğrisinin başlangıç eğimi artacaktır.

Langmuir eşitliği, tek tip aktif adsorpsiyon bölgesine sahip katı yüzeylerde gerçekleşen fiziksel (ya da kimyasal) adsorpsiyonu oldukça iyi tanımlamaktadır. Tipik bir Langmuir izotermi Şekil 2.4 ile verilmiştir.



Şekil 2.4. Langmuir izotermi

Literatürde tek bileşenli adsorpsiyon için çok sayıda amprik ve yarı-amprik ifade mevcuttur. Bunlardan bazıları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Carta, 2010).

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan tek bileşenli izoterm ifadeleri

Adı	İfade	Parametreler	Ref.
Langmuir	$q = \frac{q_m KC}{1 + KC}$	q_m, K	Langmuir (1916)
Freundlich	$q = bC^m$	b, m	Freundlich (1922)
Langmuir-Freundlich	$q = \frac{q_m KC^m}{1 + KC^m}$	q_m, K, m	Kaul (1984)
Toth	$q = \frac{q_m C}{(b + C^t)^{1/t}}$	q_m, b, t	Toth (1981)
Jossen	$C = \frac{1}{H} q \exp(Kq^m)$	K, H, m	Jossen (1978)
Heterojen ads.(Bimodal)	$\frac{q}{q_m} = \frac{(1-p)KW^u C}{1 + KW^u C} + \frac{pKW^v C}{1 + KW^v C}$ $u = \frac{-p}{\sqrt{p(1-p)}} ; v = \frac{1-p}{\sqrt{p(1-p)}}$	K, W, p, q_m	Myers and Byington (1989)

2.5.1.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen yüzey enerjileri için kullanılan matematiksel bir ifadedir ve fiziksel temeli yoktur.

$$q^* = K_F (C^*)^{1/n} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte,

K_F : sıcaklığa, adsorbente ve bileşene bağlı adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sabittir.

n : adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Literatürde Freundlich adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bu eşitlik aslında ilk kez Bemmelen tarafından öne sürülmüştür. Fakat Freundlich olarak bilinmesi, eşitliğin Freundlich tarafından sıkça kullanılmasıyla popüler hale gelmesinden ötürüdür (Dabrowski, 2001).

2.5.2. Çok bileşenli adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon sistemleri, sabit yataklı adsorpsiyon uygulamaları, atık su arıtımı, biyolojik ürün eldesi, endüstriyel atıklardan ağır metal iyonlarının ve organik kirleticilerinin giderilmesi gibi proseslerde olduğu gibi sıvı karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde de önemli rol oynamaktadır. Önceleri bu konu üzerinde yapılan çalışmalar tek bileşenli adsorpsiyon sistemleri üzerinde yoğunlaştı ise de pratikte, özellikle de endüstriyel uygulamalarda sabit yataklı adsorpsiyon kolonuna beslenen akışkanın çoğu zaman birbirleriyle etkileşen birden fazla adsorplanabilir madde içermesi çok bileşenli adsorpsiyon olayının tanımlanmasını zorunlu kılmıştır. Literatürde çok bileşenli adsorpsiyon dengesi için öne sürülen bir çok yaklaşım arasında, tek bileşenli adsorpsiyon izoterminden geliştirilen eşitlikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu eşitlikler her zaman termodinamik açıdan tutarlı olmasalar da, pratik uygulamalarda oldukça kullanışlıdır.

Bir maddenin çözünürlüğü düşük ise çözelti ile aralarındaki etkileşim de zayıftır. Bu durumda verimli bir adsorpsiyon gerçekleşebilir. Birden fazla adsorplanabilir maddenin bulunduğu karışımın bileşenleri birbirinden bağımsız veya birbirleri ile etkileşecek şekilde hareket ederek adsorpsiyonu etkileyebilirler. Adsorplanacak bileşenlerin adsorbente ilgileri büyüklükleriyle orantılı değilse ve kendi aralarında adsorpsiyonu artıracak özel bir etkileşimde bulunmuyorlarsa bileşenlerin birbirlerinin adsorpsiyon kapasitelerini ve adsorpsiyon hızlarını düşürdükleri görülür. Çok bileşenli adsorpsiyon sistemlerinde, adsorpsiyon hızının difüzyon kontrollü olduğu durumda yavaş difüzlenen bileşen, hızlı olanın da difüzlenme hızını düşürür (Weber, 1981).

Çok bileşenli adsorpsiyonda, dengedeki izoterm parametrelerinin tek bileşenli izoterm bilgileri kullanılarak tahmin edilmesi adsorpsiyon prosesinin en çok tartışılan problemlerinden biridir. Bu sistemlerde genellikle bileşenler birbirleriyle etkileşerek olayın kesin olarak ifade edilmesini zorlaştırmaktadır. Literatürde çok bileşenli adsorpsiyon dengesi çoğunlukla tek bileşenli adsorpsiyon izoterminden türetilen eşitliklerle ifade edilmektedir. Bunlardan çok bilinen ve kullanılanı, genişletilmiş Langmuir izotermidir. Temel Langmuir modelinin yarışmalı

adsorpsiyon olayının ifade edilmesinde kullanılması ilk kez Schwab (1928), Butler and Ockrent (1930), Markham and Benton (1931) tarafından öne sürülmüştür (Wurster et al., 2000). Bu model, Bölüm 2.4.1.1'de anlatıldığı gibi orijinal Langmuir modeli için geçerli olan; her bir adsorpsiyon bölgesinin sadece bir molekülü tutması, yüzeyde hareketliliğin olmaması ve adsorpsiyon ısısının sabit olması gibi varsayımlara dayandırılarak türetilmiştir (Zhang et al., 2001):

$$q_i^* = \frac{a_i C_i^*}{1 + \sum_{j=1}^p b_j C_j^*} \quad (2.18)$$

Burada p, adsorplanabilir bileşen sayısını göstermektedir. Eşitlikteki a_i ve b_j değerleri, bileşenlerin ayrı ayrı Langmuir izoterm eşitliklerinden elde edilen değerlerdir. Bu modelin tek dezavantajı adsorbanların doygunluk kapasitelerinin eşit olduğu varsayımdır. Bu varsayım pek de gerçekçi değildir. Çünkü her bir molekül adsorbanın yapısına, 3-boyutlu konformasyonuna ve diğer sterik faktörlere bağlı olarak adsorbent üzerinde belirli bir alanı kaplar.

Schay ve arkadaşları (1957) tarafından, çok bileşenli adsorpsiyonda, adsorbanların birbirleriyle etkileştiği göz önüne alınarak, Eş. 2.18., Eş. 2.19.'daki gibi modifiye edilmiştir (Huang et al., 1995).

$$q_i^* = \frac{a_i C_i^* / \lambda_i}{1 + \sum_{j=1}^p b_j C_j^* / \lambda_j} \quad (2.19)$$

Eş. 2.19.'da λ ile gösterilen ifade etkileşme faktörüdür. Jain ve Snoeyik (1973), bileşenlerin kapasitelerinin birbirine eşit olmadığı durumda bazı bölgelerde adsorpsiyonun yarışmasız gerçekleştiği hipotezine dayanarak, yarışmasız adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgelerinin sayısının, bileşenlerin maksimum kapasiteleri arasındaki farklarla orantılı olduğunu varsayımlardır (Wurster et al., 2000). Buna göre öne sürdükleri eşitlik;

$$X_1 = \frac{(X_{m1} - X_{m2})A_1C_{eq1}}{1 + A_1C_{eq1}} + \frac{X_{m2}A_1C_{eq1}}{1 + A_1C_{eq1} + B_1C_{eq2}} \quad (2.20)$$

$$X_2 = \frac{X_{m2}A_1C_{eq1}}{1 + A_1C_{eq1} + B_1C_{eq2}} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte,

X_{m1} ve X_{m2} : Bileşenlerin maksimum doygunluk kapasiteleri,

X_1 ve X_2 : Birim ağırlık ya da birim yüzey alanı başına adsorplanan bileşen miktarları,

C_{eq1} ve C_{eq2} : Denge konsantrasyonları,

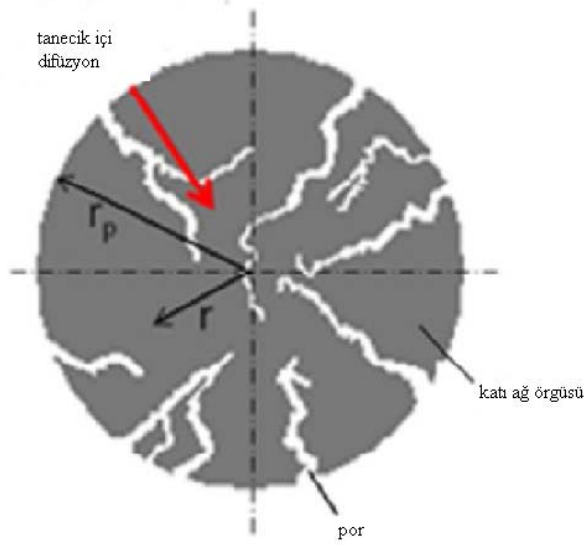
A ve B : Bileşenlerin afinite sabitleridir.

Modifiye edilmiş çok bileşenli Langmuir modelinin yanısıra, ikili sistemlerin adsorpsiyonunu temsil eden Myers ve Prausnitz (1965) teorisi, Levan ve Vermeulen (1981) yaklaşımı gibi ideal adsorpsiyon teorisinin (IAS) farklı versiyonları da mevcuttur.

2.6. Adsorpsiyon için Difüzyon Modelleri

Yığın akışkandaki moleküllerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta moleküllerin yığın akışkandan, adsorbenti saran sıvı filmini geçerek adsorbent yüzeyine kütle aktarımı gerçekleşir. Bu olay moleküllerin serbest sıvıdaki difüzyon hızına ve adsorbent çevresindeki akışın hidrodinamiğine bağlıdır. İkinci basamakta, moleküller adsorbentin porları içerisine difüzlenerak tutunmak üzere site (aktif bölge) arayışına girerler. Genellikle hızlı yürüyen son basamakta ise moleküllerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Hızlı gerçekleşmesinden ötürü ikinci ve üçüncü basamakların eş zamanlı olduğu söylenebilir.

Gözenekli bir adsorbent Şekil 2.5'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Gözenekli bir adsorbentin şematik gösterimi

Katı yüzeyinde adsorplanan maddelerin difüzyonu katalizörler, metalürji, malzeme bilimi ve diğer pek çok bilimsel ve teknolojik uygulama açısından son derece önemlidir. Bu nedenle özellikle son yıllarda yüzey ve tanecek içi moleküler modelleme yöntemleri üzerinde sıklıkla durulmaktadır (Dabrovski, 2001). Bir adsorpsiyon sisteminin dizaynı için adsorbent denge kapasitesinin yanısıra, adsorpsiyon kinetiği ve kütle aktarım mekanizması hakkında da doğru verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı adsorbentler, farklı gözenek yapılarına ve yüzey özelliklerine sahip olduklarından adsorpsiyon hızları film, yüzey, tanecek içi difüzyon veya bu aktarım dirençlerinin kombinasyonları tarafından kontrol edilebilir. Literatürde difüzyonla kütle aktarım modellerini temel alan çok sayıda çalışma mevcuttur (Choy et al., 2004).

Sabit yoğunluk ve difüzivite değerine sahip bir A maddesi için Şekil 2.6'da gösterilen küresel koordinatlarda süreklilik eşitliği Eş.2.22 ile verilmiştir (Bird et al., 2002):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_A}{\partial t} + (v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi}) \\ & = D_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right] + R_A \end{aligned} \quad (2.22)$$

Burada,

R_A =A'nın molar oluşum hızı (mol/tL³)

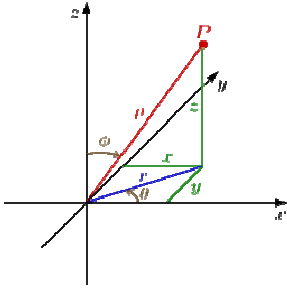
C_A = A'nın molar konsantrasyonu (mol/L³)

v_r =radyal yöndeki ortalama kütle hızı (L/t)

v_θ =açısal yöndeki ortalama kütle hızı (rad/t)

v_ϕ = açısal yöndeki ortalama kütle hızı (rad/t)

D_{AB} = A'nın B içerisine difüzivitesi (L²/t)



Şekil 2.6. Küresel koordinatlar

Katılar veya durgun sıvılarda difüzyon için, konveksiyonla iletimin olmadığı varsayımı yapılarak $v=0$ ($v_r=0$, $v_\theta=0$, $v_\phi=0$) yazılabilir (Bird et al., 2002).

Ayrıca;

i) katı adsorbent taneciğinde θ ve ϕ yönlerindeki difüzyonun ihmal edilebileceğinden,

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = 0 \text{ ve } \frac{\partial C_A}{\partial \phi} = 0 \text{ olur}$$

ii) molar üretim hızının olmadığından $R_A=0$ kabul edilmiştir.

Bu kabuller yapılarak süreklilik eşitliği yeniden yazılırsa:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23, Fick'in ikinci yasası olarak bilinir ve genellikle katı veya durgun sıvılardaki difüzyon ile gazlarda eşmolar zıt akım difüzyonu için kullanılır. Eş.2.23 gözenekleri sıvı ile dolmuş bir adsorbent taneciğine uygulanırsa:

$$Q(r,t) = \frac{\varepsilon_p V_p C(r,t) + (1-\varepsilon_p) V_p q(r,t)}{V_p} \quad (2.24)$$

$$Q(r,t) = \varepsilon_p C(r,t) + (1-\varepsilon_p) q_{sn}(r,t) \quad (2.25)$$

Burada:

$C(r,t)$ = gözeneklerdeki sıvı içerisindeki çözünen konsantrasyonu (mg/cm^3)

$q_{sn}(r,t)$ = katı ağ örgüsü tarafından adsorplanan çözünen konsantrasyonu (mg/cm^3 katı ağ örgüsü)

$Q(r,t)$ = gözeneklerde veya katı ağ örgüsü içerisinde adsorplanan çözünen konsantrasyonu (mg/cm^3 katı)

ε_p = tanecik gözenekliliği

V_p = adsorbent taneciğinin hacmi (cm^3)

Eş.2.25'in sağ tarafındaki birinci terim gözeneklerde adsorplanan çözünen konsantrasyonunu, ikinci terim ise katı ağ örgüsü tarafından adsorplanan çözünen konsantrasyonunu ifade etmektedir. İkinci terim katı ağ örgüsü tanecik hacmine bağlı olarak ifade edilmek istenirse:

$$q(r,t) = (1-\varepsilon_p) q_{sn}(r,t) \quad (2.26)$$

Eş. 2.26, Eş. 2.25 içinde yerine konulursa;

$$Q(r,t) = \varepsilon_p C + q(r,t) \quad (2.27)$$

Bu çıkarımların ışığında çözünen moleküllerinin gözenekli bir adsorbente difüzyonu için kullanılan dört temel model aşağıda anlatılmaktadır:

2.6.1. Por difüzyon modeli

Bu modelde difüzyonun, gözeneklere dolan sıvı içerisinde gerçekleştiği kabul edilir. Bu sebeple moleküllerin serbest sıvıdaki difüziviteyi önemli rol oynar. Tanecik içi kütle aktarımında sürücü güç tanecik içindeki çözünen konsantrasyon gradientidir (çözünen konsantrasyonunun yarıçap ile değişimi). Eş. 2.27'nin r'ye göre türevi alınır (Chang and Lenhoff, 1998; Chen et al., 2002; Tscheliessnig et al., 2005):

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} = \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \quad (2.28)$$

Yukarıda açıklandığı gibi, por difüzyon modelinde sürücü gücün, çözünen konsantrasyon gradienti olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda Eş.2.28'in ikinci terimi ihmal edilerek;

$$\left(\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right)_{\text{pore diff.}} = \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.29)$$

yazılabilir. Şimdi Eş.2.23 C_A notasyonu yerine, konsantrasyon Q ile gösterilerek tekrar yazılırsa:

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.30)$$

Eş.2.27'nin zamana göre türevi alınır:

$$\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} \quad (2.31)$$

Eş.2.31 konsantrasyonun yön ile değişimi terimi olmadığından dört adsorpsiyon modeli için de olduğu gibi kullanılacaktır. Eş.2.29 ve 2.31, Eş.2.30 içinde yerine konulursa:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.32)$$

Burada D_p terimi, por difüzyon modelini temsilen D_{AB} yerine kullanılmıştır.

2.6.2. Yüzey difüzyon modeli

Yüzey difüzyonu adsorbentin porları arasındaki ulaşılabilir yüzey alanları ile kontrol edilir (Ravidran et al., 1999). Bu difüzyonda, partikül içi homojen bir yapıda kabul edilmektedir. Yüzey difüzyon modeli, adsorpsiyon işleminde yüzey difüzyonunun sınırlayıcı basamak olduğu varsayımına dayanır. Burada tanecik içi kütle aktarımı için sürücü güç taneciğin katı örgüsü içindeki çözünen konsantrasyon gradientidir (Chen et al., 2002).

Eş.2.25'in r'ye göre türevi alınır:

$$\left(\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right)_{\text{yüzey diff.}} = \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial r} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_{sn}}{\partial r} \quad (2.33)$$

Sürücü güç dikkate alınarak eşitlik yeniden düzenlenirse:

$$\left(\frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right)_{\text{yüzey diff.}} = \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.34)$$

Eş. 2.31 ve 2.34, Eş.2.30'da yerine konulursa:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.35)$$

Burada D_s terimi, yüzey difüzyon modelini temsilen D_{AB} yerine kullanılmıştır.

McKay (2001), kesikli adsorpsiyon sistemleri için “Homojen yüzey difüzyon modeli”ni geliştirmiş ve çalışmasında ayrıntılı bir matematiksel çözümlere sunmuştur. Literatürde matematiksel modellerin çözümü için sıklıkla kullanılan iki sayısal çözümlere yöntemi mevcuttur. Bunlar sonlu farklar ve weighed residual yöntemleridir. Sonlu farklar yönteminde uzunluk ile ilgili değişkenler basit geriye sonlu farklar modellerinden, küçük sayısal dispersiyon gösteren daha geniş kapsamlı şemalara diskretize edilir. Ortogonal kollokasyon, weighed residual yönteminin hesaplamalarda daha hızlı olduğu düşünülse de, polinom fonksiyonundaki osilasyonlar problem yaratabilir (Perry and Green, 1997).

2.6.3. Homojen difüzyon modeli

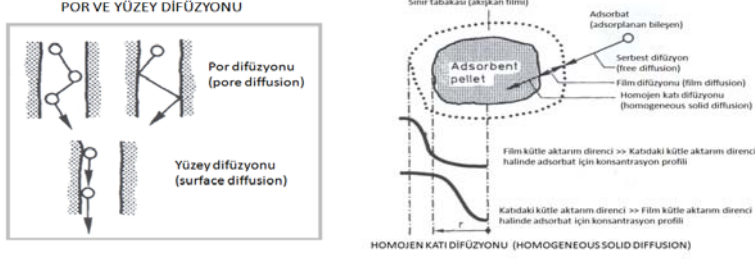
Bu modele göre film difüzyonu veya partikül içi difüzyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olabilir. Homojen (katı) difüzyon modeli, gözenek ve yüzey difüzivitesini tek bir tanecik içi difüzyon katsayısı teriminde birleştirerek adsorpsiyon difüzivitesinin tayininde kolaylık sağlar. Bu modelde tanecik içi kütle aktarımı için sürücü güç gözeneklerde serbest halde bulunan veya katı ağ örgüsü tarafından adsorplanmış toplam çözünen konsantrasyonu (Q) gradientidir (Chang and Lenhoff, 1998; Chen et al., 2002).

Bu tez çalışması kapsamında da kullanılacak olan homojen difüzyon modeli, Eş.2.30’un yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\left(\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} \right)_{\text{Homojen diff.}} = D_{hs} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.36)$$

Burada D_{hs} terimi, homojen difüzyon modelini temsilen D_{AB} yerine kullanılmıştır. Tezin bundan sonraki kısımlarında D_{hs} terimi yerine, kısaltma amacıyla D_s terimi kullanılacaktır.

Açıklanan üç temel difüzyon modeli Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Üç temel difüzyon modeli

2.6.4. Paralel difüzyon modeli

Temel olarak homojen difüzyon modeli ile aynı olmasına karşın, por ve yüzey difüzyon sürücü güçleri ayrı ayrı gösterilir, yani por ve yüzey difüzyonu paralel olarak meydana gelmektedir. Bu durumda D_p ve D_s terimleri eşit olmadığından, D_{AB} için sabit bir değer alınamaz.

Eş.2.30 yeniden düzenlenirse:

$$\left(\frac{\partial Q(r,t)}{\partial t} \right)_{\text{paralel diff.}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{AB} r^2 \frac{\partial Q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.37)$$

Eş.2.28 ve 2.31, Eş. 2.37'de yerine konulursa:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{AB} r^2 \left(\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right) \right) \quad (2.38)$$

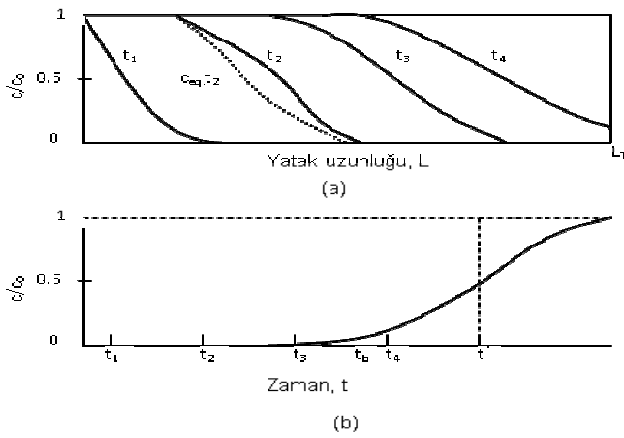
D_{AB} terimi daha açık ifade edilirse:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q(r,t)}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2.39)$$

2.7. Breakthrough Eğrileri

Dolgulu kolonlarda, katı ve sıvı faz konsantrasyonları zamanla ve kolon boyunca değişir. Başlangıçta kütle aktarımının çok büyük bir kısmı taze adsorbent tabakasıyla çözeltilinin ilk temas ettiği bölge olan yatak girişinde gerçekleşir.

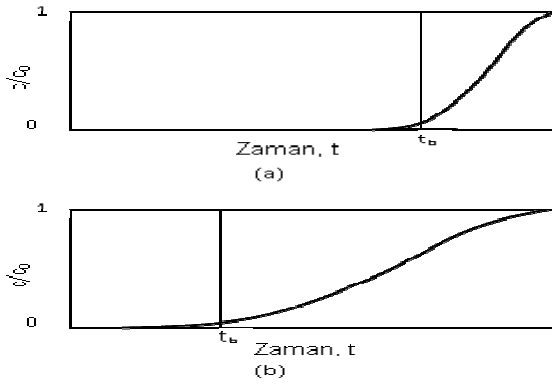
Adsorbent partikülleri başlangıçta hiç çözünen madde içermiyorsa, kolon boyunca ilerleyen çözeltinin konsantrasyonu hızla düşer ve yatağın sonlarına doğru sıfır olur. Bu konsantrasyon profili Şekil 2.8'de t_1 eğrisi ile gösterilmiştir. Bir süre sonra yatağın girişindeki tabakalar hemen hemen doyar ve kütle aktarımı girişten daha ileride meydana gelir. Bu durumda konsantrasyon gradienti t_2 ile gösterilen eğrideki gibi olur. Konsantrasyondaki değişimin en fazla gözlemlendiği bölge, kütle aktarım alanı olarak adlandırılır ve $0.05 < C/C_0 < 0.95$ sınırları arasındadır. Zamanla kütle aktarım alanı t_3 ve t_4 eğrilerinde olduğu gibi kolon boyunca ilerler. Benzer profiller katıdaki ortalama adsorplanan madde konsantrasyonu için de çizilebilir.



Şekil 2.8. Sabit yatakta adsorpsiyon için (a) konsantrasyon profilleri ve (b) breakthrough eğrisi

Yatak girişinde neredeyse doymuş olan katının konsantrasyonu en fazla değişime kütle aktarım bölgesinde uğrar ve yatak çıkışında konsantrasyonu sıfır olur. Şekil 2.8.a'da t_2 zamanında katının gerçek konsantrasyonu yerine, katı konsantrasyonu ile dengedeki sıvı konsantrasyon profili kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bu konsantrasyon profili gerçek sıvı konsantrasyon profilinden daima daha azdır. Aradaki bu fark ise sürücü güçtür ve kütle aktarımının hızlı olduğu bölgede daha büyüktür. (McCabe et al., 2001). Bu profilleri öngörmek ve yatağı terkeden akışkan için zamana karşı konsantrasyonları hesaplamak mümkündür. Şekil 2.8.a'da elde edilen eğriler yatağın çıkışındaki sıvı konsantrasyonunun zamanla değişimini veren profilin elde edilmesinde kullanılır ve breakthrough eğrisi olarak adlandırılır. Şekil 2.8.b'de görüldüğü gibi t_1 ve t_2 zamanlarında yatağın çıkış konsantrasyonu sıfırdır. t_b zamanında konsantrasyon değeri değişme noktasına (breakpoint) ulaşır. Konsantrasyon 'break' noktasına ulaştığında genellikle akış durdurulur. Break

noktası genellikle 0.05 veya 0.10 bağıl konsantrasyon olarak alınır. Break noktasından sonra adsorpsiyon işlemine devam edilirse, konsantrasyon aniden 0.5'e ulaşır sonra yavaş yavaş 1.0'e yaklaşır. Adsorplanan madde miktarı, Şekil 2.8.b'de t^* zamanında kesikli çizgilerle belirlenen dikdörtgenin alanıyla orantılıdır. Burada t^* ideal adsorpsiyon zamanını göstermektedir. Eğer kütle aktarım alanı yatak boyuna oranla küçükse, breakthrough eğrisi daha dik olur ve kırılma noktasına kadar katının kapasitesinin büyük bir kısmı kullanılmış olur (Şekil 2.9.(a)).



Şekil 2.9. Breakthrough eğrileri, (a) dar adsorpsiyon bölgesi, (b) geniş adsorpsiyon bölgesi

Şekil 2.9.b'de görüldüğü gibi eğer kütle aktarım alanı büyükse, breakthrough eğrisi yataylaşır ve yatak kapasitesinin yarısından azı kullanılmış olur. Adsorbent kapasitesinin verimli bir şekilde kullanılabilmesi ve rejenerasyon basamağındaki enerji sarfiyatının an aza indirilmesi için dar kütle aktarım alanları idealdir. Kolonda iç ve dış kütle aktarım dirençleri yeterince küçükse, tıpa akış profili oluşmuşsa, aksenal yöndeki dağılım ihmal edilebilir düzeydeyse ve başlangıçta adsorbent, adsorban madde içermiyorsa sıvı ve katı faz arasında bir anda dengenin kurulduğu varsayılır. Bu durumda kütle aktarım bölgesi o kadar dardır ki, breakthrough eğrisi 0 'la 1 arasında dik bir doğru olarak şekillenir (McCabe et al., 2001). Farklı yatak boyları ile yapılan denemeler de aynı şekle sahip breakthrough eğrilerinin elde edildiği görülmüştür.

Breakthrough eğrileri S şeklinde ve neredeyse simetriktir. Simetrik bu eğri için t^* , C/C_0 değerinin 0.5'e ulaşması için gerekli süredir. Birim yatak kesit alanı için,

çözünenin besleme hızı superficial hız ile konsantrasyonun çarpımı olarak ifade edilir:

$$F_A = U_0 C_0 \quad (2.40)$$

İdeal bir breakthrough eğrisi için, t^* zamanında beslemedeki tüm çözünen, adsorplanmış ve katı konsantrasyonu W_0 başlangıç değerinden denge veya doygunluk değeri olan W_{sat} 'a yükselmiştir. Bu durumda:

$$U_0 C_0 t^* = L \rho_b (W_{sat} - W_0) \quad (2.41)$$

Buradan,

$$t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{U_0 C_0} \quad (2.42)$$

olur. Burada L ve ρ_b sırasıyla yatağın boyu ve yığın yoğunluğudur. Taze veya tamamen rejenere edilmiş adsorbent için $W_0=0$ olmakla birlikte, tamamen rejenerasyon oldukça yüksek maliyet gerektirir.

2.8. Adsorpsiyon Uygulamaları

1950'li yılların sonuna kadar, adsorpsiyonun endüstriyel alanda kullanımı, atık suların arıtımı ile havanın ve endüstriyel baca gazlarının temizlenmesiyle sınırlıydı. Ancak, sentetik zeolitlerin icad olmasıyla ve ürün uzaklaştırma ve adsorbent rejenerasyonu için yeni proseslerin geliştirilmesiyle beraber bu alanda devrimsel bir ilerleme gerçekleşmiş; adsorpsiyon prosesi, laboratuvarından endüstriye, tarımdan mühendisliğe, malzeme biliminden çevrenin korunmasına kadar geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip olmuştur. Buna göre, endüstride yer alan temel adsorpsiyon proseslerini şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Sıvı ve gaz karışımlarının, yığın kimyasalların, havanın ayrılması-saflaştırılması,

2. Gaz ve sıvıların kurutulması,
3. Sıvı ve gaz ortamlardaki kirliliklerin giderilmesi,
4. Endüstriyel baca gazlarından bazı kimyasalların geri kazanımı,
5. Evsel su kaynaklarından koku, tat ve renk giderimi,
6. Meşrubat ve ilaç aparatlarının temizlenmesi,
7. İşlenmemiş şeker şurubundan, bitkisel ve hayvansal yağlardan renk giderimi,
8. Kuru temizleme, gazete basımı, boya kurutma gibi buharlaşmanın söz konusu olduğu süreçlerde havaya karışan çözücülerin geri kazanımı,
9. Gazların dehidrasyonu,
10. Havalandırma sistemlerinde koku ve toksik gazların giderimi,
11. Düşük sıcaklıklarda asal gazların (örneğin, kripton, ksenon) ayrılması,
12. Proseslerde kullanılan (örneğin, ısı değiştiriciler) havadaki kirliliklerin düşük sıcaklıklarda giderilmesi

Bunlardan başka, biyoteknoloji, farmakoloji, ilaç ve gıda sanayilerinde geniş çaplı uygulama alanına sahip diğer bir adsorpsiyon prosesi, protein adsorpsiyonudur. Bazı özgül adsorbentler, ilaçlarda kullanılmak üzere, kimi canlı organizmalarda bulunan zehrin elde edilmesinde kullanılırken, diğer bir kısım adsorbentler ise, kanın kemisorpsiyonla temizlenmesinde kullanılır. İlaç endüstrisinde kullanılan adsorbentler ise genellikle fermantasyon karışımlarından vitaminlerin ve antibiyotiklerin ayrılmasında ve saflaştırılmasında görev alırlar.

Yarı-iletkenlerin üretim teknolojilerinde, kuru atmosfer ortamı yaratmak için yine adsorpsiyon prosesi kullanılır. Bir çok adsorbent, kauçuk endüstrisinde dolgu materyali olarak, vulkanizasyonu hızlandıran ajanlarla birlikte kullanılıp, kauçuk ürünlerinin kalitesini artırır. Makinalardaki metal kısımların korozyondan korunması için de adsorpsiyon prosesinden yararlanır. Ayrıca uzay araçlarında havanın ve suyun resirküle edilmesi sırasında adsorpsiyonun kullanılması, ortamdaki karbondioksit, su buharı ve diğer kirlenici gazların uzaklaştırılması ve mürettebata taze oksijen ve su sağlanması açısından oldukça etkin bir yöntemdir (Dabrowski, 2001).

3. TEORİK ANALİZ

3.1. Tanecik İçerisinde Konsantrasyon Profiline Gelişimi - Katı Faz Kütle Aktarım İfadelerinin Türetilmesi

Yerel denge yaklaşımı, herhangi bir zamanda partikül konsantrasyonunun homojen olduğu kabulüne dayandığından adsorbent taneciği içerisinde çözünen aine konsantrasyon profili gelişimini ihmal eder. Bu kabul, özellikle yavaş kinetik band genişlemesini önemli ölçüde etkilediğinden kütle aktarım dirençlerinin ihmal edilebilir seviyede olmadığı durumlarda hatalı sonuçlara neden olmaktadır. Tanecik içinde homojen konsantrasyon dağılımı kabulü ancak partikülün doymamış durumda kalır. Bu nedenle kromatografik ayırma prosesleri için tanecik içi konsantrasyon profili gelişiminin kantitatif analizi gereklidir. Kromatografik modelleme çalışmalarında çözünen giderim mekanizması genellikle adsorplanan maddenin adsorpsiyon hızının, dengeye ulaşmak için gerekli olan çözünen miktarıyla orantılı olduğu kabulüne dayanan Doğrusal Sürücü Güç (Linear Driving Force, LDF) yaklaşımı ile ifade edilir.

İlk kez Glueckhauf (1955) tarafından geliştirilen Doğrusal Sürücü Güç yaklaşımı, akışkan faz tarafından çevrelenen gözenekli bir adsorbent taneciği içindeki ortalama adsorplanan konsantrasyonunu akışkan fazdaki konsantrasyon ile direkt olarak Eş.3.1'deki gibi ilişkilendirir:

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k(t)[\bar{q}^*(t) - \bar{q}(t)] \quad (3.1)$$

Burada $\bar{q}(t)$ zamana bağlı ortalama hacimsel katı konsantrasyonu, \bar{q}^* yığın sıvı faz konsantrasyonu C ile dengedeki homojen katı konsantrasyonudur. k ise katının partikül içi kütle aktarım katsayısıdır. Eğer yığın sıvı konsantrasyonu C , zamanın bir fonksiyonu ise \bar{q}^* de zamanla değişir. Bu eşitlikte zamana bağlı kütle aktarım

katsayısı sadece partikül doygunluğa ulaştığı anda $k(t)=15 D_{\text{eff}}/R_p^2$ 'ye eşit olur. Burada D_{eff} (cm^2/s) yüzey difüzyon katsayısıdır.

Kolon dinamiğinin anlaşılmasında (Farooq and Ruthven, 1991), LDF yaklaşımının önemli katkıları olmuştur. LDF yaklaşımına eşdeğer bir yaklaşım, tanecik içindeki konsantrasyon profilinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Liaw et al. (1979) yaptıkları çalışmada parabolik konsantrasyon profili kabulü yaparak LDF yaklaşımına ulaşmışlardır. Parabolik konsantrasyon profili literatürde büyük ölçüde kabul görmüş ve çeşitli adsorpsiyon proseslerine uygulanmıştır. Buna göre tek bir partikülde gerçekleşen adsorpsiyon prosesi için parabolik katı konsantrasyon profili varsayımının geçerli olması koşuluyla katı konsantrasyonunun zaman ve yarıçap ile değişimini veren ifade:

$$q(x, r, t) = a_1(x, t) + a_2(x, t)r^2 \quad (3.2)$$

yazılabilir. Küresel adsorbent partikülü içerisinde meydana gelen parabolik konsantrasyon profilleri zamanla yataylaşarak değişir. Bu nedenle Eş.3.2'de a_1 ve a_2 kolon yüksekliği ve zamana bağlı parametrelerdir. Katı konsantrasyonu partikül merkezi için yazılırsa ($r = 0$);

$$q(x, r, t)|_{r=0} = a_1(x, t) \quad (3.3)$$

Eş. 2.18'deki homojen katı difüzyon modeli kullanılarak, bir kromatografi kolonunun içindeki partikülün dış yüzeyinde sınır koşulu yazılırsa:

$$r = r_p; \quad x = x$$

$$D_{hs} \left. \frac{\partial q(x, r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_p} = k_f [C(x, t) - C^*(x, t)] \quad (3.4)$$

Burada k_f (cm/s), film kütle aktarım katsayısı, $C_s^*(x, t)$ (mmol/cm^3) ara yüz sıvı konsantrasyonu ve $C(x, t)$ (mmol/cm^3), yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonudur. Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafı film tabakasındaki kütle

aktarımını, sol tarafı ise kolonda belirlenen x noktasındaki küresel parçacığın yüzeyindeki madde miktarını verir. Eş.3.2'nin r 'ye göre türevi alınıp $r=r_p$ konursa:

$$\left. \frac{\partial q(x, r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_p} = 2a_2(x, t)r_p \quad (3.5)$$

Eş.3.4 ve 3.5'ten:

$$a_2(x, t) = \frac{1}{2} \frac{k_f}{r_p D_s} [C(x, t) - C^*(x, t)] \quad (3.6)$$

Eş.3.6, Eş.3.2'de yerine konur ve $a_1(x, t)$ partikül yüzeyi için çözülürse:

$$a_1(x, t) = q(x, r, t) \Big|_{r=r_p} - \frac{1}{2} Bi [C(x, t) - C^*(x, t)] \quad (3.7)$$

Ortalama katı konsantrasyonu, $\bar{q}(x, t)$ hacim ortalama konsantrasyon cinsinden ifade edilebilir:

$$\bar{q}(x, t) = \frac{\int_0^{r_p} 4\pi r^2 q(x, r, t) dr}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad (3.8)$$

Eş.3.2, Eş.3.8'de yerine konursa,

$$\bar{q}(x, t) = \frac{\int_0^{r_p} 4\pi r^2 [a_1(x, t) + a_2(x, t)r^2] dr}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad (3.9)$$

Eş.3.9. integre edilirse,

$$\bar{q}(x, t) = a_1(x, t) + \frac{3}{5} a_2(x, t)r^2 \quad (3.10)$$

Eş.3.6. ve Eş.3.7., Eş.3.10'da yerine yazılırsa;

$$\bar{q}(x,t) = q(x,r,t)|_{r=r_p} - \frac{1}{2} Bi [C(x,t) - C^*(x,t)] + \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{2} \frac{k_f}{r_p D_s} [C(x,t) - C^*(x,t)] r_p^2 \quad (3.11)$$

Eş.3.11'in düzenlenmesiyle tanecik yüzeyi ile ortalama konsantrasyonlar arasındaki ilişki bulunabilir:

$$q_s(x,t) = \bar{q}(x,t) + \frac{1}{5} Bi [C(x,t) - C^*(x,t)] \quad (3.12)$$

burada $q_s(x,t) = q(x,r,t)|_{r=r_p}$ dir. Eş. 3.7'de Bi ile ifade edilen Biot sayısı, kütle aktarımında film ve partikül içi difüzyonun önemini belirtir. Biot sayısı arttıkça partikül içi difüzyon, taşınım hızını kontrol eder.

$$Bi = \frac{k_f r_p}{D_s} \quad (3.13)$$

Benzer biçimde taneciğin merkezindeki konsantrasyon:

$$q(x,r,t)|_{r=0} = \bar{q}(x,t) - \frac{3}{10} Bi [C(x,t) - C^*(x,t)] = q(x,r,t)|_{r=r_p} - \frac{1}{2} Bi [C(x,t) - C^*(x,t)] \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilebilir (Özdural, 2011).

Burada x , sabit yataktaki aksenal koordinatı temsil etmektedir. Kütle aktarım dirençlerini ihmal eden yerel denge varsayımı, katının yüzey konsantrasyonu $q_s^*(x,t)$ ile ortalama hacimsel katı konsantrasyonunun $\bar{q}(x,t)$, eşit olduğunu kabul eder. $q_s^*(x,t) = \bar{q}(x,t)$ olduğu durumda LDF modeline göre $C_s^*(x,t) = C(x,t)$ olur (Eş. 3.12). Bu çalışmada, zamanın ve konumun fonksiyonu olan $\bar{q}(x,t)$, $q_s^*(x,t)$, $C_s^*(x,t)$, $C(x,t)$ değişkenlerinin her biri hesaplanabildiğinden, yerel denge varsayımına gerek duyulmaksızın model denklemleri sayısal olarak çözülmüştür.

3.2. Adsorpsiyon Sistemlerinin Sınıflandırılması ve Kromatografi Modelleri

Bir adsorpsiyon sisteminin dinamik davranışı kütle aktarım bölgesinin yapısına ve sistemi tanımlamak için gereken matematiksel modelin karmaşıklığına göre sınıflandırılabilir. Kütle aktarım bölgesinin yapısı yalnızca denge bağıntısı ile belirlenebilirken, matematiksel modelin karmaşıklığı konsantrasyon seviyesi ile seçilen hız eşitliği ve akış modeline bağlıdır (Ruthven, 1984). Daha ayrıntılı incelemelerde kullanılacak temel sınıflandırma aşağıdaki şekilde yapılabilir:

1. Denge Bağıntısı:

(a) Doğrusal izoterm: Dispersif davranış. Step veya pulse response için analitik çözümlene mümkündür.

(b) İstemli İzoterm: Konsantrasyon profili sabitleme eğilimindedir. Asimptotik sabit profil için analitik çözümlene kolaylıkla elde edilebilir ancak breakthrough eğrisi veya pulse response için genel bir analitik çözüm sadece bazı özel durumlarda mümkündür.

(c) İstemsiz izoterm: Dispersif davranış. En çok, kuvvetle adsorplanan bir bileşenin desorpsiyonu sırasında gözlenir. Analitik çözümlene genellikle mümkün değildir.

2. İzotermal veya İzotermale yakın

(a) İzotermal: Isı aktarım direnci ihmal edilebilir. Konsantrasyon profilinin dağılımı tamamen aksel dispersiyon ve kütle aktarım direncine bağlıdır. Bu durum adsorplanan bileşenin inert taşıyıcı içerisinde düşük konsantrasyonlarda olduğu durumlar için olağandır.

(b) İzotermale yakın: Kolon ile çevre arasındaki ısı aktarımı, ayrı bir termal bileşenin ve buna bağlı ikincil kütle aktarım bölgesinin oluşumunu engelleyecek kadar hızlı olmasına karşın, akışkan ile katı arasındaki ısı aktarımı konsantrasyon profilinin genişlemesine sebep olur. Bu durum kromatografik sistemlerde, adsorplanan bileşenin yüksek adsorplanma ısısına sahip olduğu veya göreceli olarak yüksek konsantrasyonlarda olduğu durumlarda ortaya çıkabilir.

3. Adsorplanan bileşenlerin konsantrasyonları

(a) Eser sistemler: Adsorplanan bileşen, inert bir taşıyıcı içinde düşük konsantrasyona sahiptir. Bu durumda akışkan hızındaki değişim ihmal edilebilir.

(b) Eser olmayan sistemler: Adsorplanan bileşenler, kütle aktarım bölgesi boyunca akışkan hızında belirgin bir değişime sebep olacak kadar yüksek konsantrasyona sahiptir. Bu etki genellikle gazla çalışılan sistemlerde önem kazanır.

4. Akış Modeli

(a) Tıpa tipi akış: Eksenel dispersiyon terimi ihmal edilebilir.

(b) Dispers tıpa tipi akış: Eksenel dispersiyon terimi ihmal edilemez.

5. Kinetik modelin zorluk derecesi

(a) İhmal edilebilir kütle aktarım dirençleri: kolonun tüm noktalarında ani dengeye ulaşıldığı kabulü yapılır.

(b) Tek kütle aktarım direnci

(i) Lineer hız ifadesi

(ii) Difüzyon modeli: baskın kütle aktarım direnci ilgili sınır şartları ve difüzyon eşitliği ile ifade edilen tanecik içi difüzyondur.

(c) İki Kütle aktarım direnci

(i) Dış film direnci ve tanecik içi difüzyon

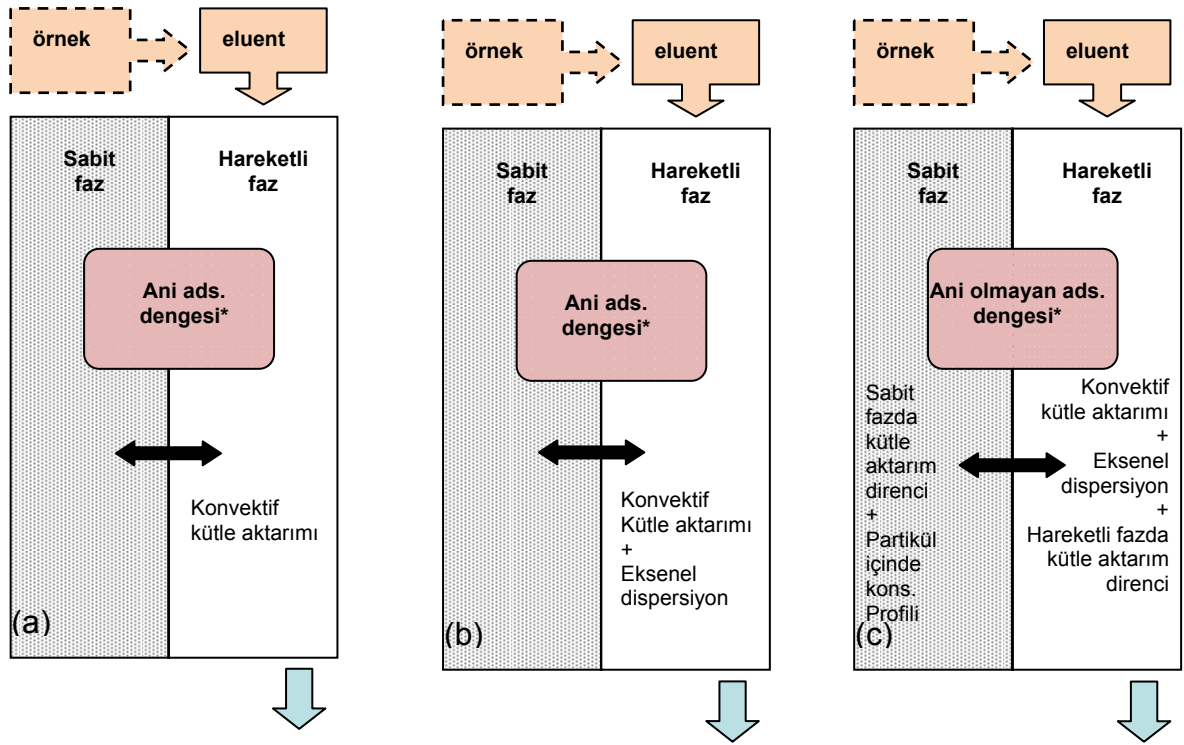
(ii) Makro ve mikro porlar için iki iç difüzyon direnci.

(d) Üç kütle aktarım direnci: Film direncine ek olarak makro ve mikro porlarda iki tanecik içi difüzyon direnci vardır.

Kromatografik kolonların modellenmesinde pek çok araştırmacı farklı karmaşıklık ve doğrulukta modeller önermişlerdir. Tek boyutlu simülasyon ve modelleme çalışmalarında geçiş dirençleri hesaba katıldığında işlem karmaşılaşır. İzotermal ve adiyabatik olmayan sistemler için enerji denkleğinin kullanılması çözümü daha da güçleştirir. Gaz kromatografisinin modellenmesi için akışkanın sıkıştırılabilirliği de göz önüne alınmalıdır. Bu tezde sıkıştırılmayan akışkanların kullanıldığı

durum araştırılmıştır, diğer bir deyişle izotermal işletim koşullarının geçerli olduğu sıvı kromatografisi incelenmiştir.

Modelleme ile kesikli ya da sürekli kromatografik ayırma işlemleri kontrol edilebilmekte ve optimum şartlar belirlenebilmektedir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan temel kromatografi modelleri İdeal model (IM), Denge-dağılım modeli (Equilibrium-dispersive model, ED) ve Genel Hız modeli (General rate model, GR) dir. Şekil 3.1'de bu modellerin önemli özellikleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Kromatografi modelleri (a) ideal model (b) denge dağılım modeli (c) genel hız modeli

Denge teorisini temel alan ideal model, kromatografik kolonların dinamiğinin incelenmesinde uzun yıllar boyunca kullanılmıştır. IM, katı ve sıvı fazlar arasındaki dengenin çok hızlı kurulduğu, hidrodinamik etkilerin ve kütle aktarım etkilerinin ihmal edilebileceği kabulüne dayanır. Termodinamik açıdan erişilebilecek en yüksek verimi öngördüğünden prosesin kalitatif analizinde kullanışlı olabilir.

Band genişlemesinin etkilerinin anlaşılabilmesi için pek çok araştırmacı tarafından, ideal modele çok benzeyen ED modeli kullanılmıştır. ED modeline göre IM'ye benzer şekilde katı ve sıvı fazlar arasındaki denge yine çok hızlı kurulmakta ve buna ilaveten aksel dispersiyon ve kütle aktarım kinetiği "görünen aksel dispersiyon" terimi ile ifade edilmektedir. Chatzopoulos ve Varma (1995), aksel dispersiyon etkilerini en aza indirmek için yatak boyunun partikül çapına oranının en az 20 olması gerektiğini belirtmişlerdir (Chatzopoulos and Varma, 1995).

GR modeli literatürdeki kromatografi modelleri içinde en kapsamlısı olarak kabul görmektedir. Bu model aksel dispersiyonun yanında çözünen molekülün yığın fazdan adsorbentın dış yüzeyine doğru olan dışsal kütle transferi, çözünen molekülün partikül içine doğru olan difüzyonu ve de partikülün siteleri üzerindeki adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri esnasındaki tüm kütle aktarım dirençlerini hesaba kattığından, IM'ye göre oldukça keskin/dik elde edilen piklerin gerçekte kütle aktarım dirençlerinden dolayı yayvan bir hale gelmesini başarı ile açıklamaktadır. GR modeli konum ve zaman koordinatlarında iki kısmi türevli diferansiyel denklem içerir. Model, hareketli faz konsantrasyon profili ile partikül konsantrasyonunun birlikte çözümüne dayanır. Bu yüzden basit kromatografik modellere göre daha fazla hesaplama gerektirir fakat bununla birlikte daha yüksek kesinlikte sonuçlar içerir. Çünkü bu modelin çözümü esnasında prosesdeki tüm kütle aktarım dirençleri göz önünde bulundurulur (Özdural, 2011). Bu modelde gerçek duruma uygun bir biçimde kaçınılmaz olarak katı tanecik içerisinde zaman ve yol ile değişen konsantrasyon gradientinin oluşumu göz önüne alınmaktadır. Tüm bu avantajlarından dolayı tez kapsamında yürütülen çalışmalar esnasında GR modeli esas alınmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Kolonları için Temel Eşitliğin Türetilmesi

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için yapılan bir çok teorik çalışmanın amacı, uygun tasarım parametrelerinin, ekipman için optimum işletme koşullarının ve yatak performansının tahmin edilmesidir.

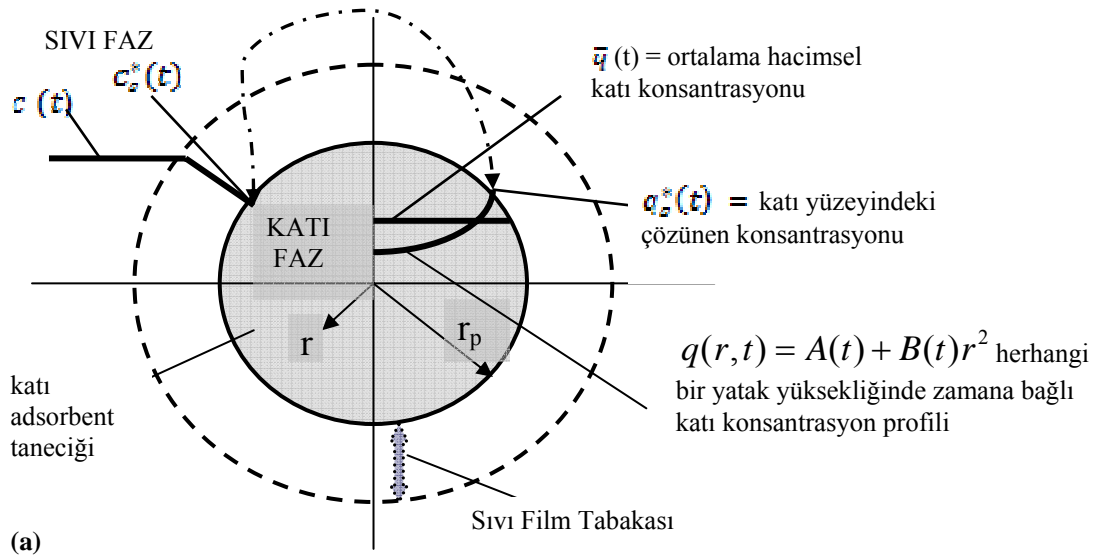
Adsorpsiyon olayının anlaşılmasında iki temel yaklaşım vardır. Bunlar yerel denge kabulü (Coppola and Levan, 1983; Frey et al., 2002) ve bu kabule bağlı olarak

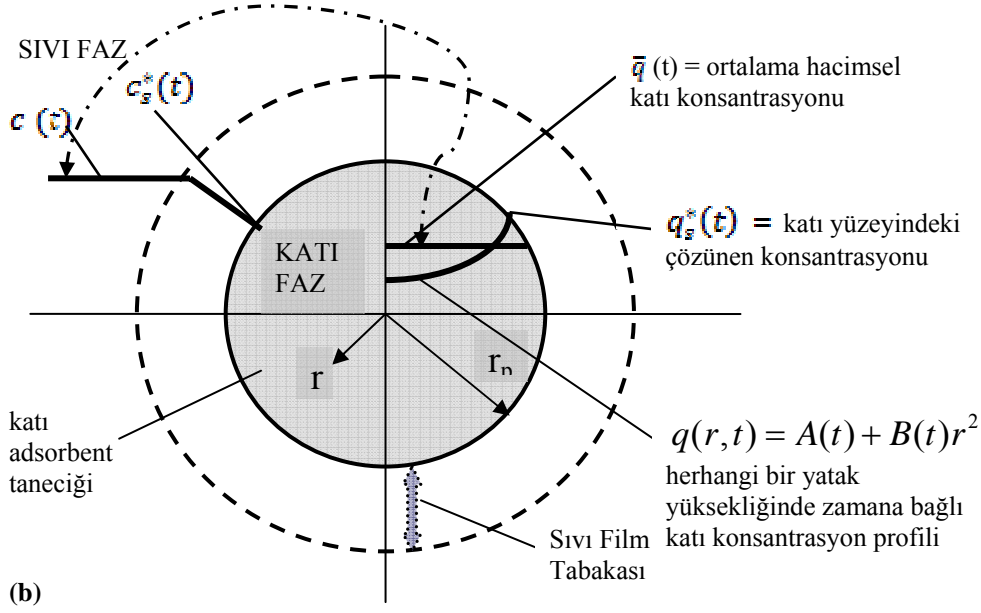
ortaya atılan denge dağılım modeli (equilibrium dispersive model) ve denge dışı koşullardır (Filippov, 1994; Schork and Fair, 1998). Literatürdeki bir çok çalışmada sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon prosesi esnasında, katı ve sıvı faz arasında ani bir dengenin kurulduğu varsayılmaktadır. Yerel denge varsayımı (local equilibrium) olarak bilinen bu durum, kütle aktarım dirençlerini (film ya da partikül içi difüzyon direnci) ihmal etmektedir. Bu nedenle yerel denge varsayımı çoğu zaman gerçek fiziksel koşulları temsil etmemektedir. Örneğin film direncinin ihmal edilmesi sonucu, adsorbent yüzeyindeki adsorban madde konsantrasyonunun $q_s^*(t)$, bir anda yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonu $C(t)$, ile dengeye ulaştığı kabul edilmektedir. Oysa adsorbent partikülü çevreleyen bir sıvı filmi olduğu sürece, filmin iki yüzündeki adsorban madde konsantrasyonları birbirinden farklı olacaktır. Bu sebeple yerel denge kabulü ancak partikülün doyumluğa ulaştığı anda geçerli olabilir. Bunun nedeni, doyumluğa ulaşıldığında film tabakasının her iki yüzü arasındaki konsantrasyon profillerini temsil eden doğrunun yataylaşması sonucu $C(t)$ ile $C_s^*(t)$ değerlerinin birbirine yaklaşmasıdır. Bunun dışında, adsorbent partikülün yüzeyindeki adsorban madde konsantrasyonu $q_s^*(t)$, yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonu $C(t)$ ile değil, adsorbent yüzeyine en yakın noktadaki sıvı konsantrasyonu $C_s^*(t)$ ile dengede olacaktır.

Dolgulu yatak boyunca akan bir akışkanın aksel yönde karışma eğilimi vardır. Bu yönde bir karışım ayırma etkinliğini azaltacağından istenmez. Bu nedenle aksel dispersiyonun en aza indirilmesi, özellikle ayırma faktörünün düşük olduğu durumlarda önemli bir tasarım hedefidir. Sıvı sistemleri için adsorbent partikülü etrafındaki film tabakası daha kalın olduğundan akıştaki küçük değişiklikler bile aksel karışımlarda büyük artışlara sebep olur (Ruthven, 1984). Band genişlemesine neden olan tüm katkılar (aksel dispersiyon, kütle aktarım dirençleri) görünen dispersiyon katsayısı D_{ap} 'nin içine atılarak sadeleştirilir. Denge dağılım modeli, denge dışı kütle aktarım etkilerinin küçük olduğu durumlarda, kromatografik kolon dinamiğini anlamının kullanışlı bir yoludur. Dengeye ulaşmanın daha uzun zaman aldığı düşük akış hızlarında, hareketli fazın kütle aktarım katsayısının yüksek olduğu durumlarda (bu iki şartın genellikle birbirini tutmadığı, örneğin akış hızı azaldığında akışkan film kalınlığının artmasına bağlı olarak hareketli faz kütle aktarım katsayısının düştüğü dikkate alınmalıdır), sabit

fazda yüksek difüzyon hızları için ve/veya yüksek oranda gözenekli, küçük çaplı sabit faz tanecikleri olduğu özel şartlar dışında kolon boyunca denge kabulü geçerli değildir. Örneğin kolonun belirli bir bölgesinde, dinamik koşullar altında, hareketli faz aynı sabit fazla sadece birkaç saniye temas etmektedir. Bu kadar kısa sürede dengeye ulaşıldığını kabul etmek, klasik adsorpsiyon izotermi deneylerinde dengeye ulaşmak amacıyla saatlerce kapların çalkalandığı düşünülduğünde mümkün görünmemektedir. Literatürde, kolon işletim parametrelerinin (özellikle hidrodinamik koşulların) değiştirilmesi durumunda, iç ve dış kütle aktarım dirençleri ile aksenal dispersiyonun uyum içerisinde değişmediğini gösteren çok sayıda matematiksel ifade mevcuttur. Bu nedenle tüm kütle aktarım dirençlerini tek bir görünür aksenal dispersiyon katsayısı içinde toplamak hatalı sonuçlara neden olmaktadır.

Kromatografik kolonların modellenmesinde denge dışı yaklaşım, yerel denge modelinin aksine kolonun dinamik koşullarını gerçeğe çok daha uygun bir biçimde yansıtan ara yüz konsantrasyonlarının dengede olduğu kabulüne dayanır. Ara yüzdeki çözünen moleküllerinin katı yüzeyine aktarımı oldukça hızlı gerçekleştiğinden bu kabul anlamlıdır. Şekil 3.2'de bu iki temel yaklaşım gösterilmiştir.





Şekil 3.2. Küresel adsorbent partikülde denge dışı modelleme (a) ve yerel denge kabulü (b) yapıldığı durumlarda gerçekleşen adsorpsiyon prosesi

Yerel denge varsayımının yapılmadığı durumda adsorpsiyon mekanizmasının çözümü için matematiksel modellerde yer alan başlıca kütle aktarım türleri; film difüzyonu ve partikül içi difüzyondur. Türetilen matematiksel modeller aşağıdaki temel varsayımları içermektedir:

- i. Partikül içi difüzyon homojen (katı) difüzyon modeline uygundur ve yüzey difüzyon hızı sabittir,
- ii. Kolon içindeki küresel adsorbent partikülleri eş büyüklükte ve homojen yapıdadır,
- iii. Kolonda piston tipi akış rejimi hakimdir ve hacimsel akış hızı zamanla değişmemektedir,
- iv. Kolonda sıcaklık sabit ve her noktada aynıdır,
- v. Aksenal ve radyal yöndeki difüzyonlar ihmal edilmiştir.

Bu varsayımlar ışığında türetilen model denklemleri, sonlu farklar (finite difference) yöntemi kullanılarak sayısal olarak çözülmüş, çözümlerde kararlılık (stability) ve sönüm (convergence) problemlerinin önüne geçmek amacıyla kapalı (implicit)

teknik kullanılmıştır. Denge dışı modellemenin bir başka avantajı da simülasyon çalışmaları sırasında Runge-Kutta algoritmasını kullanılarak matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamasıdır (Özdural et al., 2004).

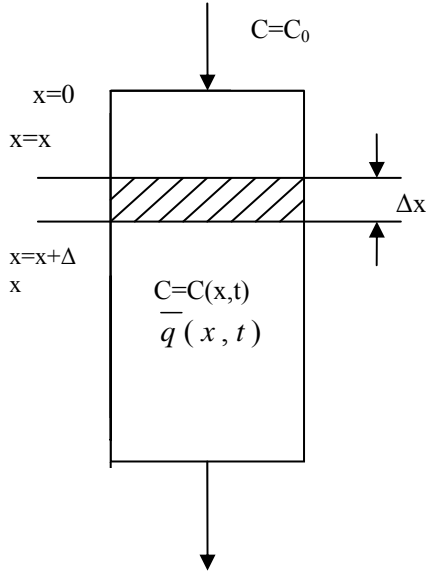
Geliştirilen modellerde kolon içerisindeki kütle aktarımı hem katı faz (adsorbent) hem de sıvı faz için ayrı ayrı tanımlanmıştır. Kolon içerisinde oluşan katı ve sıvı fazdaki konsantrasyon profilleri, zamanın ve kolon yüksekliğinin fonksiyonudur. Yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonundaki değişimler ile katı faz konsantrasyonundaki değişimler birbirleriyle doğrudan ilişkilidir. Geliştirilen matematiksel modeller sayesinde sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında katının yüzey konsantrasyonunun q_s^* , ortalama hacimsel katı konsantrasyonunun \bar{q} , adsorbenti saran film tabakasının katı faz ile temas ettiği yüzündeki sıvı konsantrasyonu C_s^* ile yığın sıvı faz yüzündeki sıvı konsantrasyonunun C , zamanla ve kolon boyuyla değişimi hesaplanabilmektedir.

Bu tez kapsamında, dolgulu adsorpsiyon kolonlarında, kütle aktarımının yerel denge varsayımına gerek duyulmadan incelenebileceği gösterilmiştir. Bu varsayımının yapılmadığı durumda, adsorpsiyon mekanizması, film ve partikül içi dirençleri birlikte içermekte ve genel hız tabanlı modellenmektedir. Yürütülen çalışmalarda tek geçişli sabit yataklarda gerçekleşen tek ve iki bileşenli adsorpsiyon proseslerinin genel hız tabanlı modellenmesi amaçlanmış ve bu kapsamda hazırlanan MATLAB kodlarından yararlanılmıştır.

Bu doğrultuda analize öncelikle tek bileşenli sistemler ile başlanmış ardından geliştirilen eşitlikler iki bileşenli sistemlere de uygulanarak analize devam edilmiştir. Son olarak ulaşılan sonuçlar değerlendirilerek tek ve iki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon ve kütle aktarım dirençleri belirlenmiştir.

3.3.1. Tek bileşenli sistemlerde sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için temel kolon eşitliği

Tezin bu bölümünde sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında gerçekleşen tek bileşenli adsorpsiyon sistemlerini ifade etmekte kullanılan matematiksel model denklemleri türetilmiştir.



Şekil 3.3 Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda kontrol hacminin şematik gösterimi

Şekil 3.3'te belirlenen kontrol hacmi için kütle denklığı yazılırsa:

$$\text{Giren çözünen kütle hızı} = v \cdot S \cdot \varepsilon \cdot C(x,t) \Big|_x - D_a \cdot S \cdot \varepsilon \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_x \quad (3.15)$$

$$\text{Çıkan çözünen kütle hızı} = v \cdot S \cdot \varepsilon \cdot C(x,t) \Big|_{x+\Delta x} - D_a \cdot S \cdot \varepsilon \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} \quad (3.16)$$

$$\text{Çözünen kütle birikim hızı} = S \cdot \varepsilon \cdot \Delta x \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + (1-\varepsilon) S \Delta x \rho_p \frac{\partial w(x,t)}{\partial t} \quad (3.17)$$

Birikim eşitliğinin ikinci terimi:

$$(1-\varepsilon) S \Delta x \rho_p \frac{\partial w(x,t)}{\partial t} = (1-\varepsilon) S \Delta x \frac{\partial \bar{q}(x,t)}{\partial t} \quad (3.18)$$

Katıda biriken madde miktarının zamanla değişimini veren ifade, film tabakasından aktarılan adsorban madde cinsinden ifade edilecek olursa,

$$\frac{\partial \bar{q}(x,t)}{\partial t} = k_f a (C(x,t) - C^*(x,t)) \quad (3.19)$$

Burada a birim hacim başına yüzey alanıdır ve küreler için;

$$a = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} = \frac{3}{r_p} \quad (3.20)$$

Eş.3.19 ve 3.20, Eş.3.18'de yerine konulursa:

$$(1-\varepsilon)S\Delta x \rho_p \frac{\partial w(x,t)}{\partial t} = \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) \quad (3.21)$$

Eş. 3.17 ile verilen birikim terimi ifadesi son şeklini alır:

$$S.\varepsilon.\Delta x \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) \quad (3.22)$$

Kontrol hacmi için kütle denkleği yeniden yazılırsa:

$$\begin{aligned} v.S.\varepsilon.C(x,t)|_x - D_a.S.\varepsilon \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_x &= v.S.\varepsilon.C(x,t)|_{x+\Delta x} - D_a.S.\varepsilon \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} \\ + S.\varepsilon.\Delta x \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{3}{r_p} (1-\varepsilon)S\Delta x k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) & \end{aligned} \quad (3.23)$$

Eş.3.23'ün her iki tarafı $S\varepsilon\Delta x$ 'e bölünüp ve $\Delta x \rightarrow 0$ limiti alınırsa:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{vC(x,t)|_{x+\Delta x} - vC(x,t)|_x}{\Delta x} \right\} + \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{3(1-\varepsilon)k_f}{\varepsilon r_p} (C(x,t) - C^*(x,t)) \\ = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{D_a \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - D_a \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_x}{\Delta x} \right\} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{3(1-\varepsilon)}{r_p} k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) = D_a \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.25)$$

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında sıvı konsantrasyon profilinin zamanla ve kolon boyuyla değişimini veren genel ifade Eş. 3.25'teki gibidir. Bu eşitlikte ilk terim sıvı fazdaki birikimin zamanla değişimini, ikinci terim sıvı konsantrasyonunun kolon boyunca değişimini, üçüncü terim katı fazda birikimi, son terim ise aksel dispersyonu ifade etmektedir.

- r_p = adsorbent taneciğinin çapı (cm)
- C^* = katı konsantrasyonu ile dengedeki arayüzey sıvı konsantrasyonu (mmol/cm³)
- k_f = film kütle aktarım katsayısı (cm/s)
- S = kolonun kesit alanı (cm²)
- D_a = aksel difüzyon katsayısı (cm²/s)
- v = intersitital hız (cm/s)
- L = dolgulu yatak yüksekliği (cm)
- ε = yatak boşluk kesri (-)
- C = yığın sıvı konsantrasyonu (mmol/cm³)
- ρ_p = adsorbent tanecik yoğunluğu (g/ cm³)
- w = adsorplanan madde miktarı (mg çözünen/g)
- \bar{q} = ortalama katı konsantrasyonu (mg çözünen/ cm³)
- t = zaman (s)
- x = konum (cm)

Eş. 3.25'te türetilen sıvı fazdaki temel kolon eşitliği ile Eş. 3.12'de türetilen katı fazdaki kütle aktarım eşitliği, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarının genel davranışlarını çözümlenmek amacıyla eş zamanlı olarak çözülecektir.

3.3.2. Tek bileşenli sistemlerde katı ve sıvı faz eşitliklerinin GR modeline alternatif bir yaklaşımla ortak çözümü

Sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonu için kütle denkleği yazılırken birikim terimindeki ortalama katı konsantrasyonu \bar{q} ifadesinin Eş. 3.18'de verildiği gibi konum ve zaman olarak iki bağımsız değişkenle değiştiği görülmüştür. Aynı şekilde yığın sıvı konsantrasyonu olan C 'de hem zaman hem de konumla değişmektedir. Bu sebeple denklemin çözümünü kolaylaştırmak amacıyla \bar{q} terimini C cinsinden ifade ederek kütle denkleği ifadesi tek bağımlı değişken türünden yazılmak istenmiş ve bu sebeple \bar{q} terimi Eş. 3.19'da verildiği gibi C 'ye bağlı olarak yazılmıştır. Bu kez de yine aynı denklemden zaman ve konumla değişen C^* ifadesine rastlanmaktadır. Sonuç olarak sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonunda toplam kütle denkleği yapılarak türetilen Eş. 3.25, x ve t gibi iki bağımsız değişkenle değişen C ve C^* bağımlı değişkenlerini içermektedir. Böyle bir denklemin çözümü güç olduğu için, öncelikle ifadedeki C^* terimi C cinsinden yazılmaya çalışılacaktır. Bu amaçla tek bileşenli sistemler için denge dışı koşulları ifade eden Langmuir izoterm ifadesinden faydalanılmıştır.

C^* terimi, C ve ortalama katı konsantrasyonu \bar{q} (mmol/cm³ katı) cinsinden yazılmak istenirse:

Eş. 3.12 ile verilen katı fazdaki kütle aktarım eşitliği;

$$q_s(x,t) = \bar{q}(x,t) + \frac{1}{5} Bi [C(x,t) - C^*(x,t)] \quad (3.12)$$

$$Bi = \frac{k_f r_p}{D_s} \quad (3.13)$$

Burada D_s (cm²/s), katının yüzeydeki difüzyon katsayısıdır.

Bu sistemde, adsorbent yüzeyindeki katı konsantrasyonunun q_s film tabakasının katıyla temas eden yüzündeki sıvı konsantrasyonu C^* ile dengede olduğu durum, tek bileşenli Langmuir adsorpsiyon izotermi ile Eş. 3.26'da ifade edilmiştir. Burada q_m (mmol/cm³katı) katının birim hacmi başına adsorplanabilecek maksimum madde miktarı, K (mmol/cm³) ise Langmuir sabitidir. Katı yüzeyindeki çözünen konsantrasyonu için bu ifade kullanılabilir:

$$q_s(x,t) = \frac{q_m C^*(x,t)}{K + C^*(x,t)} \quad (3.26)$$

Eş.3.26 ile verilen izoterm ifadesi tez kapsamında tek bileşenli sistemler için yapılan tüm analizde de geçerli olan denge dışı durumları ifade etmektedir. Eğer bu ifade yerel denge modeline göre yapılmış olsaydı, tüm kütle aktarım dirençleri ihmal edilecek ve partikül yüzeyindeki katı konsantrasyonunun yığın sıvı konsantrasyonu ile hemen dengeye ulaştığı kabul edilecekti. Bu durumda da izoterm ifadesi, Eş.3.26'dan farklı olarak arayüzey konsantrasyonunu ifade eden $C^*(x,t)$ terimi yerine, yığın konsantrasyonunu ifade eden $C(x,t)$ terimini içerecek ve $q_s(x,t)$ ile $C(x,t)$ arasında gerçek sistemler için imkansız olan bir denge söz konusu olacaktı. Bu sebeple, gerçek sistemleri ifade eden daha doğru bir model geliştirebilmek amacıyla tüm aktarım dirençleri göz önünde bulundurularak ara yüzey konsantrasyonu $C^*(x,t)$ 'nin belirlenmesi için denge dışı yaklaşımı ifade eden Langmuir izoterm ifadesi Eş.3.26 kullanılmıştır.

Bu doğrultuda Eş. 3.12 ve Eş. 3.26'nın beraber çözülmesiyle ikinci dereceden Eş. 3.27 elde edilir:

$$\left[C^*(x,t) \right]^2 + \left[\frac{5q_m}{Bi} - \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi} + K - C(x,t) \right] C^*(x,t) - \left[C(x,t) + \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi} \right] K = 0 \quad (3.27)$$

Eş.3.27, C^* için çözümlerse:

$$C_1^* = \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4\left(C(x,t) + \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi}\right)K}}{2} \quad (3.28)$$

$$C_2^* = \frac{-M - \sqrt{M^2 + 4\left(C(x,t) + \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi}\right)K}}{2} \quad (3.29)$$

Burada M değeri Eş. 3.30 ile verilmiştir.

$$M = \frac{5q_m}{Bi} - \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi} + K - C(x,t) \quad (3.30)$$

Eş.2.27'ye ait iki kökten C_2^* her zaman negatif değerler vereceğinden fiziksel olarak anlamlı değildir. Bu nedenle çözüm:

$$C^* = \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4\left(C(x,t) + \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi}\right)K}}{2} \quad (3.31)$$

Eş 3.25 ile verilen temel kolon eşitliği düzenlenir ve elde edilen Eş.3.31, denklemde yerine yazılırsa:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{3}{r_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) = D_a \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \beta k_f [C(x,t) - C^*(x,t)] = D_a \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.32)$$

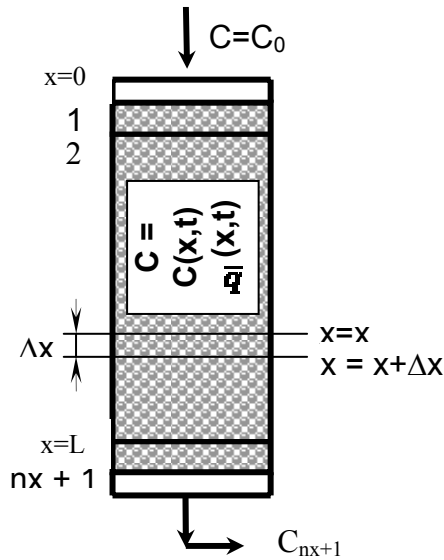
$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \beta k_f \left[C(x,t) - \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4 \left[C(x,t) + \frac{5\bar{q}(x,t)}{Bi} \right] K}}{2} \right] = D_a \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.33)$$

elde edilen eşitlikteki β değeri aşağıda verilmiştir.

$$\beta = \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon r_p} \quad (3.34)$$

Eş.3.33'e bakıldığında denklemin $C(x,t)$ bağımlı değişkeninin yanında bir de $\bar{q}(x,t)$ bağımlı değişkenini içerdiği görülür. Bu sebeple ifadenin çözülebilmesi için $\bar{q}(x,t)$ bağımlı değişkeninin de $C(x,t)$ cinsinden yazılması gerekmektedir.

İki boyutlu problemler çok defa analitik çözümlere izin vermeyen geometriler ve/veya sınır koşulları içerirler. Bu gibi durumlarda, genellikle en iyi çözüm sonlu fark, sonlu eleman veya sınır eleman gibi sayısal yöntemleri kullanmaktır (Incropera and deWitt, 2006). Bu sebeple Eş.3.32, belirlenen başlangıç ve sınır koşullarında sayısal olarak çözümlenerek zamanla ve kolon boyuyla değişen yığın sıvı konsantrasyon profilleri elde edilebilmektedir. Sonlu farklar yöntemiyle çözümün gerçekleştirilebilmesi için kolonun zaman ve konum panellerine ayrılmış olduğu varsayımı yapılır ve her panel için türetilen eşitlikler kullanılarak sayısal olarak çözüm gerçekleştirilir. Aşağıda kolonun panellere ayrılmış hali şematize edilmiştir.



Şekil 3.4. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda sonlu farklar yönteminin uygulanması amacıyla kolonun kademelere ayrılmış şekilde gösterimi.

Şekil 3.4'te adsorpsiyon kolonunun nx kademeye bölüldüğü varsayılmıştır. Şekilde görülen numaralandırma paneller içindir. Birbirini takip eden iki panel aralığı ise bir kademeyi temsil etmektedir. Burada t , zamanı; x ise kolon yüksekliğini göstermektedir. nx kademeye bölünen adsorpsiyon kolonunda, kolonun her bir panelindeki, zamana ve konuma bağlı konsantrasyon değişimlerini veren $nx+1$ tane diferansiyel kütle eşitliği yazılmalıdır. Bu eşitliklerin sayısal olarak çözülebilmesi için, eşitliklerde yer alan diferansiyel terimlerin sonlu farklar cinsinden ifade edilmesi gerekmektedir. Bu aşamada Şekil 3.4'teki t ve x ile temsil edilen zaman ve konum, sayısal çözümlemede sırasıyla j ve i notasyonu ile verilecektir. Böylece eşitlik 3.32'deki $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}$ terimi için geriye doğru fark (backward difference) yazılırsa (EK 1b):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{-C_{i,j} + C_{i,j+1}}{k} \quad (3.35)$$

Burada k , Δt zaman aralığını; h , Δx mesafesini göstermektedir.

$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ ve $\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$ terimleri için merkezi fark (central difference) yazılırsa (EK 1c):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = \frac{-C_{i-1,j+1} + C_{i+1,j+1}}{2h} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}}{h^2} \quad (3.37)$$

Eş.3.35-36-37, Eş.3.32'de yerine yazılır ve düzenlenirse:

$$\frac{-C_{i,j} + C_{i,j+1}}{k} + v \frac{-C_{i-1,j+1} + C_{i+1,j+1}}{2h} + \beta k_f (C_{i,j} - C_{i,j}^*) = \frac{D_a}{h^2} (C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}) \quad (3.38)$$

$$-C_{i,j} + C_{i,j+1} + \frac{kv}{2h}(-C_{i-1,j+1} + C_{i+1,j+1}) - \frac{kD_a}{h^2}(C_{i-1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}) + \beta k k_f (C_{i,j} - C_{i,j}^*) = 0 \quad (3.39)$$

$$\alpha = \frac{kv}{2h} \quad (3.40)$$

$$\gamma = \frac{kD_a}{h^2} \quad (3.41)$$

Eş.3.40 ve 3.41, Eş.3.39'da yerine konursa:

$$(-\alpha - \gamma)C_{i-1,j+1} + (1 + 2\gamma)C_{i,j+1} + (\alpha - \gamma)C_{i+1,j+1} = C_{i,j} - \beta k k_f (C_{i,j} - C_{i,j}^*) \quad (3.42)$$

Bu aşamada elde edilen denkleme sınır koşulları uygulanır.

$$\text{Başlangıç koşulu} \quad : \quad t = 0 \text{ (tüm panellerde)} \quad C(x, t) = 0$$

$$\text{Sınır koşulu} \quad : \quad x = 1 \text{ (} t > 0 \text{ için)} \quad C(x, t) = C_o$$

Sabit sıvı giriş konsantrasyonu (C_o) için,

$i=1$ 'de:

$$C_{1,j+1} = C_{1,j} = C_o \quad (3.43)$$

$2 \leq i \leq n$ için daha önce eşitlik 3.31 ile verilen $C_{i,j}^*$ terimi Eş. 3.42'de yerine konulursa:

$$(-\alpha - \gamma)C_{i-1,j+1} + (1 + 2\gamma)C_{i,j+1} + (\alpha - \gamma)C_{i+1,j+1} = (1 - \beta k k_f)C_{i,j} + \frac{\beta k k_f}{2}(-M + \sqrt{M^2 + 4(C_{i,j} + \frac{5\bar{q}_{i,j}}{Bi})K}) \quad (3.44)$$

Yukarıda türetilen eşitlikler kolon girişi ve çıkışı hariç tüm paneller için kullanılabilir. Fakat çıkış panelinde aynı eşitlik kullanılamaz. Çünkü türetilen eşitliğin (Eş. 3.44)

sol tarafında bulunan $C_{(i+1,j+1)}$ terimi, açıkça görüldüğü üzere bir sonraki panelin konsantrasyon değeridir. Bu durumda kolon çıkışı temsil eden $nx+1$. panelden sonra başka panel bulunmadığı için, kolonun son üç panelinde ($nx-1$, nx , $nx+1$) sıvı fazdaki konsantrasyon değerlerinin doğrusal değiştiği kabul edilerek yapılan ekstrapolasyonla $nx+1$. panelde zamanla değişen konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Buna göre son olarak:

$i = nx+1$ paneli için, $C_{nx+1,j+1}$ değerini yazmak amacıyla kolon çıkış konsantrasyonunu ekstrapole edilerek aşağıdaki denklemler elde edilir (Özdural, 2004):

$$C_{nx+1,j+1} \cong C_{nx,j+1} - (C_{nx-1,j+1} - C_{nx,j+1}) \quad (3.45)$$

$$C_{nx+1,j+1} - 2C_{nx,j+1} + C_{nx-1,j+1} = 0 \quad (3.46)$$

Böylece nx kademeye bölünen ve dolayısıyla $nx+1$ tane panele sahip olan adsorpsiyon kolonunda $nx+1$ tane denklem takımı yazılmış ve bu denklem takımlarının çözümü için de $nx+1$ tane bilinmeyen elde edilmiştir. Eş. 3.44'ün sol tarafında, $j+1$ zamanındaki konsantrasyon değeri, kolona giriş noktasındaki besleme konsantrasyonu olan C_o 'a eşit olup sabittir. Oysa Eş. 3.44'ün sol tarafında yer alan $j+1$ zamanına ait konsantrasyon değerleri bilinmemektedir. Buna göre kolon boyunca $nx+1$ tane panel varsa, $j+1$ zamanında $nx+1$ tane de bilinmeyen vardır. Kolondaki $nx+1$ panel için yazılan $nx+1$ tane eşitlikten oluşan denklem takımının çözülmesiyle, bilinen j zamanındaki konsantrasyon değerleri kullanılarak $j+1$ zamanındaki konsantrasyon değerleri elde edilebilmektedir. Kolonun her bir paneli için yazılmış olan eşitlikler sayısal olarak çözülmüştür. Bunun için eşitliklerin sol tarafı katsayı matrisi ve çözüm vektörü, sağ tarafı ise sağ taraf vektörü olarak yazılmıştır (Şekil 3.5.). Sağ taraf vektöründeki bilinen değerler kullanılarak, çözüm vektöründeki değerler, MATLAB kodlarıyla Matris İnversonu yöntemine göre bulunmuştur.

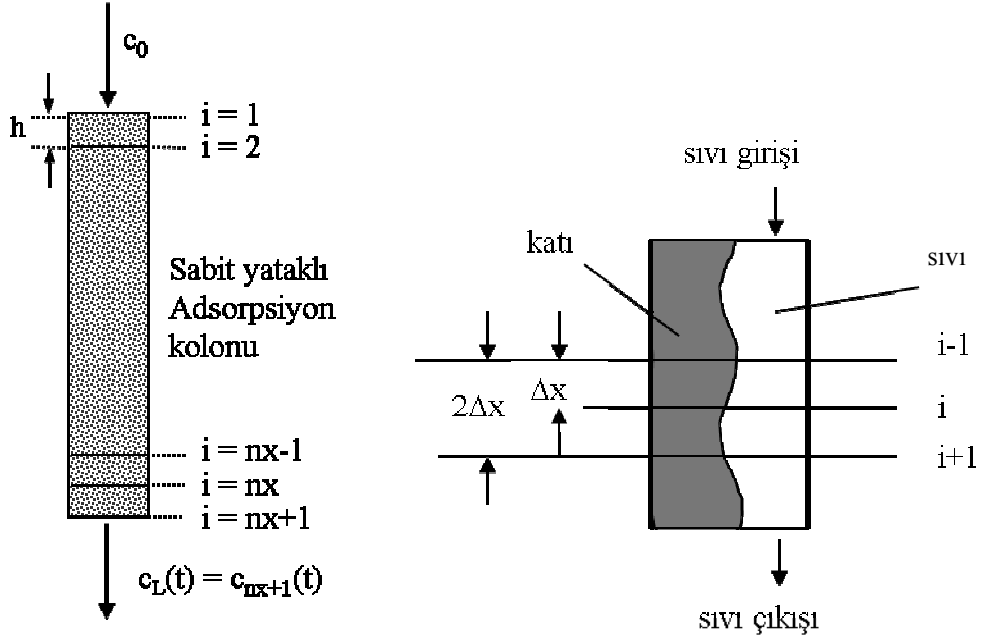
$t = 0$ anında bilinen sağ taraf vektörü ile katsayı matrisi kullanılarak matris sisteminin çözülmesiyle $t = 1$ zamanındaki konsantrasyon değerleri $C(x,t)$,

hesaplanır. $t = 1$ zamanındaki $C^*(x, t)$ değerleri yine aynı zaman dilimindeki $C(x, t)$ değerleri cinsinden yazılarak hesaplanır (Eş. 3.31). Elde edilen $C^*(x, t)$ değerleri kullanılarak da $t = 1$ zamanı için yeni sağ taraf vektörü oluşturulur. Bu döngü en son zaman dilimine kadar devam eder.

$$\begin{bmatrix}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha-\gamma & 1+2\gamma & \alpha-\gamma \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1
\end{bmatrix}
\times
\begin{bmatrix}
C_{1,j+1} \\
C_{2,j+1} \\
C_{3,j+1} \\
\vdots \\
C_{nx-1,j+1} \\
C_{nx,j+1} \\
C_{nx+1,j+1}
\end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
C_{i,j} = C_0 \\
(1-\beta k k_f) C_{2,j} + \frac{\beta k k_f}{2} \left[-M + \sqrt{M^2 + 4 \left(C_{2,j} + \frac{5 \bar{q}_{2,j}}{Bi} \right) K} \right] \\
(1-\beta k k_f) C_{3,j} + \frac{\beta k k_f}{2} \left[-M + \sqrt{M^2 + 4 \left(C_{3,j} + \frac{5 \bar{q}_{3,j}}{Bi} \right) K} \right] \\
\vdots \\
(1-\beta k k_f) C_{nx,j} + \frac{\beta k k_f}{2} \left[-M + \sqrt{M^2 + 4 \left(C_{nx,j} + \frac{5 \bar{q}_{nx,j}}{Bi} \right) K} \right] \\
0
\end{bmatrix}$$

Şekil 3.5. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleşen adsorpsiyon olayı için türetilen nx+1 tane eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi

Öte yandan Eş.3.44'ün kullanılabilmesi ve Şekil 3.5 ile verilen sağ taraf vektörü içerisinde hesaplamaların yaptırılabilmesi için katının birim hacminde adsorplanan ortalama madde miktarının zamanla ve kolon boyuyla değişimini ifade eden $\bar{q}_{i,j}$ teriminin, $\bar{q}_{i,j-1}$ (bilinen bir önceki zaman dilimindeki değer) ve j zamanındaki C değeri cinsinden ifade edilmesi gerekir. Bu amaçla Şekil 3.6'da da gösterildiği gibi kolonun karşılıklı taraflarında katı ve sıvı fazın hayali olarak biriktiği kabul edilir ve rasgele seçilen i-1 ile i+1 panelleri arasında Δt zaman aralığında $2\Delta x$ yatak kalınlığı için kütle denkleği yazılarak i. paneldeki ortalama katı konsantrasyonunu ($\bar{q}_{i,j}$) bulunur.



Şekil 3.6. Katı ve sıvı fazın, kolonun karşılıklı bölgelerinde toplandığı varsayımıyla, sayısal yöntemde kullanılmak üzere ortalama katı konsantrasyonunun hesaplanabilmesi için varsayılan zaman ve uzunluk dilimlerinin şematik gösterimi

Sistemde kurulan kütle denkleğine göre:

Sisteme giren çözünen kütle hızı – Sistemden çıkan çözünen kütle hızı –
Yatak boşluğunu dolduran sıvı fazda biriken çözünen kütle hızı = 0

$$(i-1). \text{ panelden giren çözünen kütle hızı} = v.S.\varepsilon.C_{i-1,j} - D_a.S.\varepsilon \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=i-1} \quad (3.47)$$

Burada,

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=i-1} = \frac{-C_{i-2,j} + C_{i,j}}{2\Delta x} \quad (3.48)$$

$$(i+1). \text{ panelden çıkan çözünen kütle hızı} = v.S.\varepsilon.C_{i+1,j} - D_a.S.\varepsilon \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=i+1} \quad (3.49)$$

Burada,

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=i+1} = \frac{-C_{i,j} + C_{i+2,j}}{2\Delta x} \quad (3.50)$$

$2\Delta x$ Kalınlığındaki yatak boşluğunu dolduran sıvıda çözünen kütle birikim hızı =

$$S.\varepsilon.2\Delta x \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \quad (3.51)$$

Burada,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \quad (3.52)$$

Katıya aktarılan terim Eş. 3.53'teki gibi ifade edilirse,

$$\frac{\partial \bar{q}(x,t)}{\partial t} = \frac{\bar{q}_{i,j} - \bar{q}_{i,j-1}}{k} \quad (3.53)$$

Yazılan eşitlikler toplam kütle denklğine göre düzenlenirse;

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\Delta t}{2\Delta x S(1-\varepsilon)} [giren - çıkan - biriken] \quad (3.54)$$

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\Delta t}{2\Delta x S(1-\varepsilon)} \left[vS\varepsilon(C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) - S\varepsilon D_a \left(\frac{-C_{i-2,j} + C_{i,j}}{2\Delta x} - \frac{C_{i,j} + C_{i+2,j}}{2\Delta x} \right) - S\varepsilon 2\Delta x \left(\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \right) \right] \quad (3.55)$$

$$\frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{\Delta x} \cong \frac{C_{i-2,j} - 2C_{i,j} + C_{i+2,j}}{2\Delta x} \quad (3.56)$$

Eş.3.56'da verilen açıklamadan yararlanılarak Eş.3.55 yeniden düzenlenirse:

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\Delta t}{2\Delta x S} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \left[vS(C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) + SD_a \left(\frac{C_{i-2,j} - 2C_{i,j} + C_{i+2,j}}{2\Delta x} \right) - S2\Delta x \left(\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \right) \right] \quad (3.57)$$

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\Delta t}{2\Delta x} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \left[v(C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) + D_a \left(\frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{\Delta x} \right) - 2\Delta x \left(\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta t} \right) \right] \quad (3.58)$$

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{v\Delta t}{2\Delta x} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} (C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} (C_{i,j} - C_{i,j-1}) + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \frac{1}{2} \frac{D_a \Delta t}{\Delta x^2} (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) \quad (3.59)$$

Eş.3.40 ve 3.41, Eş.3.59'da yerine yazılıp düzenlenirse;

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \alpha (C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (C_{i,j} - C_{i,j-1}) + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \gamma (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) \quad (3.60)$$

Eş. 3.60 elde edilir. Dikkat edilirse Eş. 3.60'ta yapılan kütle denkleğinde, sıvı fazda biriken miktar Eş. 3.35'ten farklı olarak geri farklar yerine, ileri farklar cinsinden ifade edilmiştir. Çünkü ileri farklar biçimindeki yazılım j+1 zamanındaki bilinmeyen konsantrasyon değerini içermektedir. Eş. 3.44'te j+1 zamanındaki konsantrasyon değerlerinin bulunabilmesi için j zamanındaki \bar{q} değerleri kullanılmıştır. Eş. 3.60, herhangi bir panelden bir sonrakine geçerken sıvıdan katıya aktarılan madde miktarını vermektedir.

Kolonun son panelindeki katı konsantrasyonunun zamanla değişimini veren ifade, sıvı konsantrasyon profillerinin oluşturulması sırasında yapıldığı gibi, kolonun çıkışı için farklı yazılmalıdır. Çünkü 3.60'ta yer alan $C_{(i+1,j)}$ ifadesi, kolonun $i=nx+1$.

paneli için mevcut değildir. Bu nedenle $nx+1$. paneldeki zamanla değişen katı konsantrasyon değeri, kolonun son üç panelinde yapılacak ekstrapolasyonla bulunmaktadır.

$$\bar{q}_{nx+1,j} = 2\bar{q}_{nx,j} - \bar{q}_{nx-1,j} \quad (3.61)$$

Şekil 3.5'e bakıldığında; türetilen kolon denklemi, adsorpsiyon izoterm ifadesi ve katı partikül denklemi kullanılarak modellenen bir kolonun, seçilen k ve h için, belirli bir akış hızında, literatürden alınan ε , r_p ve D_a değerlerinde amaçlanan $C(x,t)$ konsantrasyonlarını bulabilmek üzere sayısal olarak çözdürülebilmesi için tek gerekenin film kütle aktarım direci k_f ve partikül içi difüzyon katsayısı D_s olduğu görülür. Tez kapsamında yürütülen çalışmalar esnasında bu amaçla sırasıyla kesikli sistemlerde ve dolgulu adsorpsiyon kolonlarında resürkilasyonlu ve tek geçişli durumlar için bu analiz yapılmıştır.

3.4. Kütle Aktarım Katsayılarının Tayini

Adsorpsiyon hızının ölçümü ve difüzyon katsayılarının belirlenmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Difüzyon katsayılarının tayininde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri breakthrough eğrilerinden yararlanılan analizdir. Breakthrough eğrisinin dikliği kütle aktarım hızına bağlı olduğundan tanecik içi difüzyon katsayısı için uygun modelin seçilmesi ile tayin edilebilir. Bu yöntemde karşılaşılabilecek en önemli problem, hidrodinamik etkiler (eksenel dispersiyon, üniform olmayan akış), beslemedeki safsızlıklar (Skidmore et al., 1990; Hunter and Carta, 2000) ve tanecik boyut dağılımındaki düzensizliklerdir. Bu analiz yönteminin belirgin dezavantajları büyük miktarlarda protein kullanımı ve daha da önemlisi gerçek taşınım mekanizması hakkında çok az bilgi sahibi olunabilmesidir.

Adsorpsiyon hızlarını ölçmek ve difüzyon katsayılarını hesaplamak için diğer bir yöntem ise, adsorbent taneciklerinin sürekli karıştırılan adsorbat çözeltisinde askıda olduğu, kesikli adsorpsiyon sistemleridir. Bu tip sistemlerde çözelti konsantrasyonu takip edilerek, çözünen adsorpsiyonu zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir (Chang and Lenhoff, 1998; Skidmore et al., 1990; Hunter and

Carta, 2000). Daha sonra kütle denkliğinden adsorplanan miktar hesaplanır. Bu yöntemde kütle aktarım hızları direkt olarak elde edilmekte ancak önceki yöntemde olduğu gibi tanecik içi difüzyon bir difüzyon modelinin verilere uygulanması ile hesaplanabilmektedir.

Bir kromatografik kolonun hidrodinamik şartlarını belirlemeye yardımcı bir yöntem de "Shallow Bed Contactor" kullanımınıdır. Bu yöntemde tüm partiküller yüksek akış hızlarında aynı konsantrasyondaki protein çözeltisi ile etkileşir. Bu durumda sürücü güç bilindiğinden, deneysel kütle aktarım hızlarını kinetik modellerle karşılaştırmak basitleşecektir (Fernandez et al, 1996). Bu yöntemde Shallow Bed'e önceden belirlenen bir zaman dilimi için besleme çözeltisi, sıklıkla protein, gönderilir. Daha sonra protein yüksek tuz konsantrasyonlarında elüe edilerek elüsyon pikinin alanından adsorplanan miktar bulunur ve başka bir zaman dilimi için bu deney tekrarlanır. Ancak daha önceki yöntemlerde olduğu gibi, farklı modeller birbirlerine yakın sonuçlar verdiği için difüzyon mekanizması net olarak belirlenememektedir.

Bu modeller arasından doğru olanı seçebilmek ve gerçekte taneciğin içerisinde neler olduğunu kavrayabilmek amacıyla, son yıllarda tanecik içi konsantrasyon profillerinin direkt olarak belirlenmesi çalışmaları önem kazanmıştır.

3.4.1. Film kütle aktarım katsayısı (k_f)'nin analitik yöntemlerle tayini

Adsorbent taneciklerindeki kütle aktarım direncinin önemli olduğu büyük ölçekli adsorpsiyon proseslerinde, yüksek akış hızlarındaki basınç düşüşünü kabul edilebilir bir aralıkta tutmak için büyük taneciklerin (1-3 mm çapında) kullanılması gereklidir (Ruthven, 1984). Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi tek bileşenli akışın olduğu durumlar haricinde dış film direncine ek olarak kütle aktarımında iki iç dirençle karşılaşmaktadır. Sistem özellikleri ve koşullarına bağlı olmakla birlikte üç dirençten herhangi biri veya birden fazlası sistemi kontrol etmektedir. Tanecik içi difüzyon dış yüzeydeki sınır koşullarından bağımsızdır ve yatak içindeki bir tanecik ile kesikli sistemdeki tek başına bir tanecik için aynıdır. Dış film direnci ise hidrodinamik koşullarla belirlenir. Hidrodinamik şartların farklı olması nedeniyle, her ne kadar batch tipi karıştırılmalı kap ve kolon deneylerindeki sıvı film kütle aktarım katsayıları, k_f birbirinden farklı ise de, belirli bir karıştırma hızında batch tipi

karıştırmalı kap deneyleri yardımıyla bulunan k_f , karıştırma hızının sabit tutulması şartıyla partikül içi kütle aktarım direncinin bulunmasında da kullanılabilir. Çünkü partikül içi kütle aktarım direncinin bir göstergesi olan homojen difüzyonun, D_s hesaplanabilmesi için k_f değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi D_s değeri hidrodinamik şartlardan bağımsız olup partikül ve adsorplanan maddenin özelliklerine ve kimi zaman da adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olan fiziksel bir özelliktir. Diğer bir deyişle, diğer tüm şartlar aynı iken yalnızca k_f değerinde gözlenecek bir değişiklik, söz konusu partikülün D_s değerini etkilemez.

Film difüzyon katsayıları iki yöntemle tayin edilebilir. Bunlar korelasyon ve boyut analizi yöntemleridir. Korelasyon yönteminde adsorpsiyon sistemine ait deneysel veriler film difüzyon eşitliğinde yerine konur. Boyut analizi yönteminde ise adsorbent ve adsorbat karakterizasyonu ile adsorbentin terminal hızı, film difüzyon katsayısını hesaplamakta kullanılır.

Bir adsorpsiyon kolonundaki her bir taneciğin kütle aktarımının moleküler difüzyonla gerçekleştiği laminer bir tabaka ile çevrelendiği durumu göz önüne alınırsa; laminer tabakanın kalınlığı, dolayısıyla da kütle aktarım katsayısı hidrodinamik koşullara bağlı olacaktır. Kütle aktarım hızını, doğrusal sürücü güç yaklaşımına göre tanımlanan Eş.3.62 ile düzenlemek mümkündür:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f a (C - C^*) = \frac{3k_f}{r_p} (C - C^*) \quad (3.62)$$

Film kütle aktarımını karakterize etmek için uygun boyutsuz grup Sherwood Sayısı ($Sh \equiv 2r_p k_f / D_m$) dir ve ısı aktarımındaki Nusselt Sayısına karşılık gelir. Durgun bir akışkan ile çevrelenmiş küresel bir tanecik için kondüksiyonla ısı iletiminde, düşük Reynolds Sayıları ($Re = 2r_p u \rho / \mu$) için Nusselt Sayısı 2.0 alt sınırına ulaşır. Yüksek Re sayılarında konveksiyonla aktarım etkileri belirginleşir ve $Sh=f(Sc, Re)$ şeklinde bir korelasyon kullanılmalıdır. Burada Schmidt Sayısı $Sc = \mu / \rho D$ dir. Adsorpsiyon kolonlarına sıkça uygulanan ve serbest düşen küresel tanecikler için kütle aktarım

hızının belirlenmesi çalışmalarından türetilen Ranz ve Marshall (Ranz and Marshall, 1952) korelasyonu Eş. 3.63 ile verilmiştir.

$$Sh = \frac{2r_p k_f}{D_m} = 2.0 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (3.63)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi düşük akış hızlarında Sh sayısı 2.0 alt sınırına yaklaşmaktadır. Sıvı sistemleri için benzer alternatif ve kullanışlı bir yöntem Foo ve Rice tarafından Eş.3.64'te verildiği şekilde önerilmiştir (Foo and Rice, 1975):

$$Sh = 2.0 + 1.45 \varepsilon Re^{0.5} Sc^{1/3} \quad (3.64)$$

Seyreltik çözeltiler için sıklıkla kullanılan Wilson-Geankoplis korelasyonu ise Eş.3.65'teki gibi ifade edilebilir:

$$Sh = \left(\frac{1.09}{\varepsilon} \right) Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (3.65)$$

Bu eşitliklerde r_p tanecik yarıçapı, u (cm/s) superficial hız, ε kolon boşluk kesri, D çözünenin sudaki difüzyon katsayısı, μ ve ρ sırasıyla sıvı faz viskozitesi ve yoğunluğu, ayrıca $0.0016 < Re < 55$ ve $165 < Sc < 70600$ 'dür (Özdural et al., 2004). Film kütle aktarım katsayısının teorik olarak tayininde gerekli olan çözünenin serbest difüzyon katsayısı (D_{AB}) çözünen A'nın çözücü B içerisinde düşük konsantrasyonda olduğu durumlar için sıklıkla kabul gören Wilke-Chang korelasyonu kullanılarak belirlenebilir:

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\Phi M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (3.66)$$

Burada Φ = assosiasyon parametresi, M_B = solventin moleküler ağırlığı, V_A = çözünenin normal kaynama noktasındaki molar hacmidir.

D_{AB} değeri genel olarak sabit alınmakla birlikte herhangi bir taşıma işlemi için esas sürücü güç konsantrasyon gradientinden ziyade kimyasal potansiyel

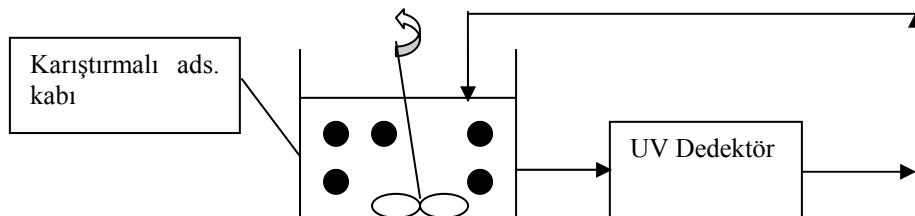
gradienti olduğundan, difüzyonun konsantrasyondan bağımsız olduğu kabulü yalnızca termodinamik açıdan ideal sistemler için geçerlidir (Ruthven, 1984).

3.4.2. Kütle aktarım katsayılarının deneysel olarak tayini için tez kapsamında kullanılan ve geliştirilen yöntemler

Katı ile çözünen molekül arasındaki kütle aktarım hızı partikül içi kütle aktarım ve film kütle aktarım dirençleri tarafından kontrol edilmektedir. Partikül içi kütle aktarım direncinin bir göstergesi olan homojen katı difüzyon katsayısının, D_s , ve film kütle aktarım katsayısının, k_f , bulunması için çok çeşitli yöntemler mevcuttur (Carta, 2000; Carta, 1996; McCue et al, 2003). Literatürde, kromatografik sistemlere ait kütle aktarım parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesi amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tez kapsamında önerilen dört farklı deneysel yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.4.2.1. Kesikli sistem kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi

Bu yöntemle sıvı film kütle aktarım katsayısı, belirli bir karışma hızında kesikli karıştırılmalı kap deneyleri ile bulunmaktadır. Modelin geliştirilmesi amacıyla, öncelikle tek bileşenli adsorpsiyonun meydana geldiği kesikli bir sistem incelenmiştir. Küresel adsorbent taneciği ile sıvı arasında Bölüm 3.3.2’de anlatılan denge dışı koşulların olduğu göz önüne alınmış ve tankın çok iyi karıştırıldığı kabul edilmiştir. Doğrusal olmayan deney verileri Langmuir izotermi ile ifade edilebilmektedir. Tanecik içerisinde parabolik konsantrasyon profili oluşmaktadır.



Şekil 3.7. Tam karıştırmanın olduğu kesikli adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.

Bu açıklamalar ışığında Şekil 3.7'de gösterilen kesikli sistem için kütle denkleği yazılırsa:

$$V \frac{dC(t)}{dt} = - \frac{m}{\rho_p} \frac{d\bar{q}(t)}{dt} \quad (3.67)$$

$C(t)$, zamana bağlı yığın sıvı konsantrasyonu (mg/cm^3), m kap içindeki adsorbentin ağırlığı (g), V kaptaki sıvı hacmi (cm^3), $\bar{q}(t)$ zamana bağlı ortalama katı konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3_{\text{katı}}$), ρ_p adsorbent tanecik yoğunluğu (g/cm^3) ve t zaman (s) dir.

Sürücü gücün lineer olduğu varsayımıyla küresel adsorbent taneciğinin tuttuğu çözünen miktarı aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir (Radcliffe et al., 1982; Cooney, 1991):

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_f \frac{3}{r_p} [C(t) - C_s^*(t)] \quad (3.68)$$

Burada $C_s^*(t)$, zamana bağlı ara yüzey sıvı konsantrasyonu, r_p tanecik yarıçapı (cm) ve k_f sıvı film kütle aktarım katsayısıdır (cm/s). Eş.3.68, Eş. 3.67'de yerine yazılırsa:

$$V \frac{dC(t)}{dt} = - \frac{m}{\rho_p} k_f \frac{3}{r_p} [C(t) - C_s^*(t)] \quad (3.69)$$

a) Kesikli sistemde film kütle aktarım katsayısının belirlenmesi: Sıvı film kütle aktarım katsayısının, k_f , kesikli karıştırmalı kap sisteminde bulunması için bazı varsayımlar yapılmıştır. Bunlar;

- a) Katının başlangıç konsantrasyonu sıfırdır.
- b) Karıştırmalı kaptaki çözelti seyreltik olmalıdır, böylece adsorpsiyonun başlangıcında $C_s^* \approx 0$ kabulü geçerli olur.

c) Katı konsantrasyonunun zamanla değişimi, Eş.3.68 ile gösterildiği gibi sıvı filmde olan kütle aktarımı göz önüne alınarak ifade edilebilir.

Düşük başlangıç konsantrasyonlarında, adsorpsiyonun ilk basamaklarında akış kinetiği sıvı film direnci k_f tarafından kontrol edilmektedir. Adsorpsiyonun başlarında katı yüzeyindeki neredeyse tüm adsorpsiyon bölgeleri boştur ve bu konumlar katı yüzeyine yakındır. Bu sebeple çözünen moleküller sıvı film tabakasını geçtikleri zaman, tanecik içerisinde ilerleme eğilimi göstermezler; yüzeye yakın noktalarda hızla adsorplanırlar. Sonuç olarak (b) varsayımında da belirtildiği gibi seyreltik çözeltilerde kesikli adsorpsiyonun erken basamaklarında $C_s^*(t)$ ihmal edilebilir (McCabe et al., 1985). Bu durumda Eş. 3.69'ün $t=0$, $C=C_0$; $t=t$, $C=C(t)$ arasında integrali alınırsa:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{m}{\rho_p V} k_f \frac{3}{r_p} C(t) \quad (3.70)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\frac{m}{\rho_p V} k_f \frac{3}{r_p} \int_0^t dt \quad (3.71)$$

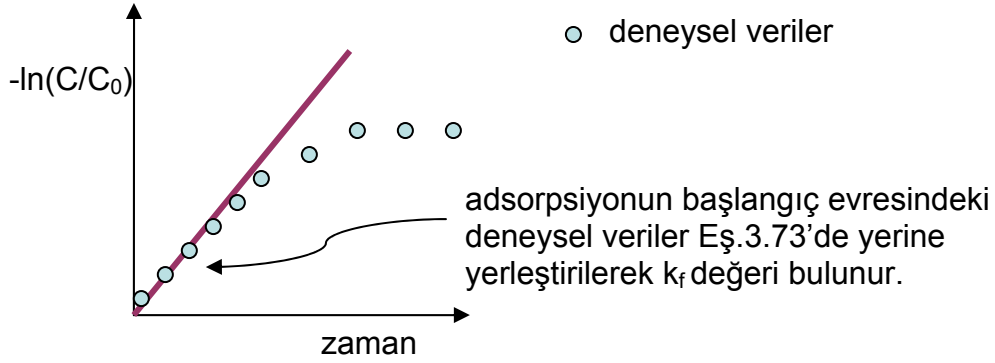
$$\ln C - \ln C_0 = -\frac{m}{\rho_p V} k_f \frac{3}{r_p} t \quad (3.72)$$

Eş. 3.72 yeniden düzenlenerek Eş. 3.73 elde edilir.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{m}{\rho_p V} \frac{3}{r_p} k_f t \quad (3.73)$$

Eş. 3.73 ile tanımlanan sistem için film kütle aktarım katsayısının giderim eğrilerinin başlangıç noktasındaki eğimlerinden kolaylıkla hesaplanabileceğini gösterilmektedir. (Fernandez and Carta, 1996; Hunter and Carta, 2000). Bu amaçla seyreltik başlangıç çözeltileriyle gerçekleştirilen deneyler sonucu zamana karşı değişen konsantrasyon değerleri grafiğe geçirilir. Daha sonra elde edilen bu grafiğin, kullanılacak olan Eş.3.73 doğrultusunda y eksenini düzenlenerek Şekil

3.8'de görülen grafik elde edilir. Bu eğrinin lineer kısmı yani başlangıç zamanı verileri kullanılarak Eş.3.73 yardımıyla k_f değeri belirlenir.



Şekil 3.8. Batch uptake deneylerinden k_f değerinin hesaplanması

Bulunan k_f değeri, belirli bir karıştırma hızı (rpm) değerine karşılık gelmektedir. Film kütle aktarım katsayısı hidrodinamik koşullara göre değişir. Bu sebeple farklı karıştırma hızlarında farklı k_f değerlerinin bulunması beklenir. Bir başka değişle karıştırma hızı Şekil 3.8 ile verilen grafikteki eğrinin eğimini değiştireceğinden k_f değeri de değişir. Dolayısıyla sistemin kesikli ya da sürekli (kolon) olması (hızı etkileyeceğinden) k_f değerini belirlemede önem kazanmaktadır.

b) Kesikli sistemde homojen difüzyon katsayısının belirlenmesi:

Kesikli sistemlerde homojen difüzyon katsayısının belirlenmesi için önce belirli bir karıştırma hızında kütle aktarım katsayısı, k_f , bulunmuştur. Elde edilen k_f değeri modelifadelerinde yerine konulmakta ve farklı D_s değerlerine karşılık gelen karıştırılmalı kap konsantrasyonunun zamanla değişimi tahmin edilmektedir. Sonuçta en uygun profilin elde edildiği D_s değeri partikül iç direncini temsil eden difüzivite değeri olarak alınmaktadır. Kesikli sistemlerde düşük çözelti konsantrasyonu ile yapılan deneylerde kütle aktarımını kontrol eden basamağın film direnci, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde ise partikül içi direnç olmasından ötürü (Hunter and Carta, 2000), D_s 'nin bulunmasında, yüksek çözelti konsantrasyonuna dayalı deneysel verilerin model sonuçları ile karşılaştırılması gerekmektedir. Bu tez kapsamında, D_s değerinin bulunmasında Bölüm 3.3'te bahsedilen denge dışı (Özdural et al., 2004) yaklaşıma dayanan ilk defa Özdural tarafından yeni bir yöntem olarak geliştirilen model kullanılmıştır (Akkaya and Özdural, 2008; Ben-Shebil et al., 2007; Onaran et al., 2008)

D_s değeri hidrodinamik şartlardan bağımsız olup partikül ve adsorplanan maddenin özelliklerine ve adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olan bir fiziksel özelliktir. Bu sebeple düşük konsantrasyonlar kullanılarak film kütle aktarım katsayısı deneysel olarak elde edildikten sonra; homojen difüzyon, D_s (cm^2/s) değeri, partikül ağırlığı, çözelti hacmi ve karıştırma hızı gibi tüm diğer deneysel koşullar aynı tutulmak suretiyle; bu k_f değeri kullanılarak yüksek konsantrasyon deneylerinin verilerinden tayin edilebilir. Çünkü çözelti viskozitesi ve yoğunluğu aynı kaldığı müddetçe sabit bir akış hızında, konsantrasyondaki değişimin k_f 'ye olan etkisi ihmal edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun artırılması ile iç direnç yani D_s önemli miktarda artacaktır.

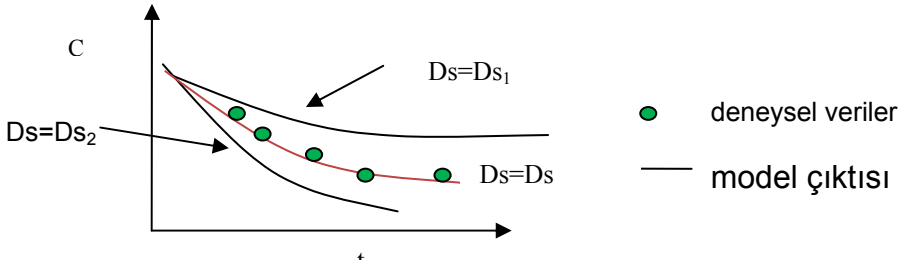
Şekil 3.7'de gösterilen kesikli karıştırmalı kap için, kütle denkleği ve katı konsantrasyonunun zamanla değişim ifadeleri kullanılarak D_s değeri bulunmaktadır. Eş.3.68'in, Eş. 3.67'de yerine yazılmasıyla elde edilen Eş.3.69'da yüksek konsantrasyon deneyleri için $C_s^* \cong 0$ kabulünün artık geçerliliğini yitireceği açıktır. Bu halde yığın sıvı konsantrasyonunun zamanla değişimini belirleyebilmek için Eş. 3.69'da görülen $C_s^*(t)$ teriminin belirlenmesi gereklidir. Denge dışı modellemeye ait Bölüm 3.3.2'de verilen bu çözümlemede kolon için elde edilen Eş.3.31'deki $C_s^*(t)$ ifadesi kesikli kap için uyarlanarak Eş.3.69'da yerine konulursa:

$$V \frac{dC(t)}{dt} = -\frac{m}{\rho_p} k_f \frac{3}{r_p} \left[C(t) - \frac{-M + \sqrt{M^2 + 4\left(C(t) + \frac{5\bar{q}(t)}{Bi}\right)K}}{2} \right] \quad (3.74)$$

Eş. 3.74'te $C_s^*(t)$ terimi C cinsinden ifade edilmiş ancak bir başka bağımlı değişken (\bar{q}) ortaya çıkmıştır. j zaman panelindeki \bar{q} değeri, Özdural'ın (2004) yönteminde anlatıldığı üzere bir önceki zaman paneli olan j-1'deki \bar{q}_{j-1} değerinden C ve \bar{q} değerleri kullanılarak aşağıda gösterilen kütle denkleği ifadesi ile hesaplanabilir:

$$\bar{q}_j = \bar{q}_{j-1} + \frac{V}{m/\rho_p} (C_j - C_{j-1}) \quad (3.75)$$

Artık Eş.3.74 bir bağımlı (C) ve bir bağımsız (t) değişkeni olan differansiyel bir denklem formuna dönüştürülmüştür. Eş.3.74'ün çözümü, karıştırmalı kap konsantrasyonunun zamanla nasıl değiştiğini tek bileşenli kesikli bir sistem için verir. Bu profili, dış kütle aktarım direnci ile ilgili olan k_f ve iç kütle aktarım direnci ile ilgili olan D_s (Biot sayısı ile verilen) değerleri (sisteme ait olan diğer parametrelerle birlikte) etkiler. k_f değeri yukarıda açıklandığı gibi hesaplanır. Böylece yalnızca D_s 'nin karıştırmalı kap konsantrasyonunun zamanla olan değişimine etkisi (diğer tüm parametreler aynı tutularak) tahmin edilebilir. Homojen difüzyon katsayısının belirlenmesi için, farklı D_s değerleri kullanılarak modelden öngörülen zamana karşı konsantrasyon değerleri üretilir ve iç kütle aktarım direncinin etkin olduğu yüksek başlangıç konsantrasyonu ile yapılan deneysel verilerle karşılaştırılır. Deney verilerinin model çıktılarıyla karşılaştırılması sonucu en uygun profilin elde edildiği D_s değeri partikül iç direncini temsil eden difüzyon katsayısı olarak alınır. Şekil 3.9 bu işlemin şematik olarak gösterimidir.



Şekil 3.9. Deneysel verilerle uyum sağlayan D_s değerinin model yardımıyla bulunması

3.4.2.2. Resirkülasyonlu adsorpsiyon sistemi kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi

Sabit yataklı kolonlardaki simülasyon ve modelleme çalışmaları, denge dışı modelin de içerdiği ihmal edilemeyecek ara yüzey dirençlerinin göz önüne alınmasıyla karmaşık bir hale gelir. Bu sistemlerin çözümü için resirkülasyonlu adsorpsiyon kolonlarında önerilen denge dışı modelin analizi incelenecektir.

Kimyasal proseslerde resirkülasyonlu sistemler; biyoreaktörler, filtreler, gaz absorplayiciler, termal difüzyon, air-lift reaktör ve preparatif kromatografi gibi çeşitli reaktörlerin ve ayırma proseslerinin tasarımında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Ben-Shebil et al., 2007). Aşağıda denge dışı model temelinde

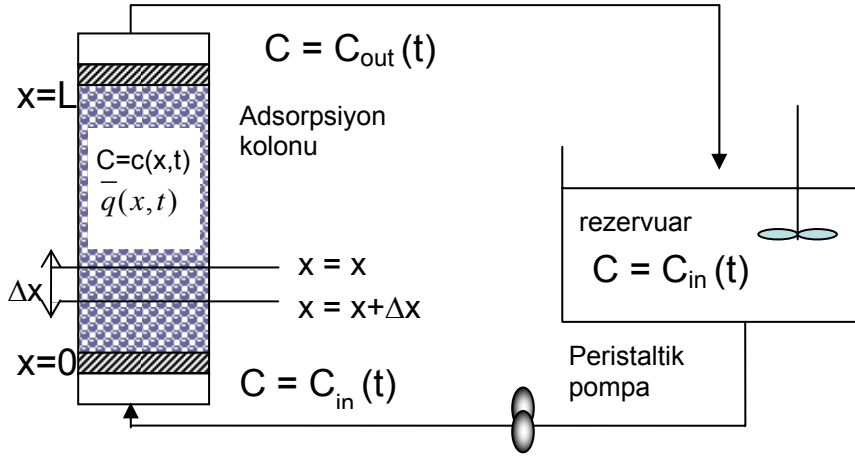
anlatılan yöntem, ara yüzey sıvı konsantrasyonunun ve buna karşılık gelen ara yüzey katı konsantrasyonunun zamana ve yatak yüksekliğine bağlı olarak ifade edilmesine olanak sağlar. Bilinen yöntemlerle sabit yatak kinetik parametrelerinin belirlenmesi için kolon çıkış konsantrasyonlarının ölçülmesi gerekmektedir. Ancak kinetiğin yavaş olduğu ve/veya intersititial akış hızının yüksek olduğu durumlarda kolon giriş ve çıkış akımlarının konsantrasyonları arasındaki fark çok azalacak, konsantrasyon ölçümlerinde yapılabilecek küçük bir hata deneysel olarak belirlenen kinetik parametre değerlerine büyük bir hata olarak yansıtacaktır.

Resirkülasyonlu sistemler Özdural ve ekibi tarafından çeşitli adsorpsiyon proseslerine uygulanmış, kütle aktarım katsayıları ve kinetik parametrelerin belirlenmesinde etkin bir yöntem olarak kabul görmüştür. Örneğin sürekli modda çalışan diyaliz ünitelerinde toplam kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi için resirkülasyonlu sistem yaklaşımı ile çok çeşitli işletim koşullarında geçerliliğini koruyabilen yeni bir eşitlik türetilmiştir (Özdural and Alkan, 2003).

Bir diğer çalışmada ise birinci dereceden tersinmez reaksiyonun gerçekleştiği dolgulu yatak katalitik reaktör için kinetik katsayıların belirlenmesinde resirkülasyonlu sistemin avantajından yararlanılarak, yatak giriş ve çıkış akımları arasındaki konsantrasyon farkı çok küçük olduğunda dahi doğru sonuçlara ulaşılmıştır (Özdural et al., 2006).

Burada kullanılan yöntem, resirkülasyonlu bir sistemde besleme rezervuar konsantrasyonunun zamanla değişiminin gözlenmesi temeline dayanır ve deneye rezervuarda ciddi bir konsantrasyon farkı oluşana kadar devam edilebilir.

a)Zamana bağlı rezervuar konsantrasyon profilinin belirlenmesi: Şekil 3.10'da rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan resirkülasyonlu sistemin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.10. Resirkülasyonlu sistemin şematik gösterimi.

Burada başlangıçta rezervuara konulan tek bileşenden veya çeşitli bileşenlerden oluşan karışım kolona beslenmekte, adsorplanmayan bileşen kolon çıkışında rezervuara geri gönderilmektedir.

Kolon denklemleri, adsorpsiyon izoterm ifadesi ve katı partikül denklemleri kullanılarak modellenen kolonun, farklı zaman ve farklı konumlardaki konsantrasyon değerlerini bulabilmek üzere sayısal olarak çözdürülebilmesi için k_f ve D_s değerlerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla öncelikle dolgu kolonlardaki resirkülasyonlu sistemler için k_f 'in nasıl bulunacağı incelenmiştir.

Şekil 3.10 ile verilen sistem için Bölüm 3.4.2.1'de anlatılan yöntem geçerli değildir. Çünkü, daha önceden de bahsedildiği gibi k_f sistem hidrodinamiğine bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple ele alınan sistemin kesikli ya da sürekli (kolon) olması hesaplama yöntemini ve dolayısıyla da elde edilen sonucu değiştirecektir. Öte yandan D_s ise yalnızca kullanılan partiküle bağlı olduğu için sistemin kesikli ya da sürekli oluşundan etkilenmeyecek yalnızca bulunan k_f değeri kullanılarak hesaplanacaktır. Bu sebeple de öncelikle k_f 'nin incelenen sistem doğrultusunda doğru bir şekilde belirlenmesi önem kazanmaktadır.

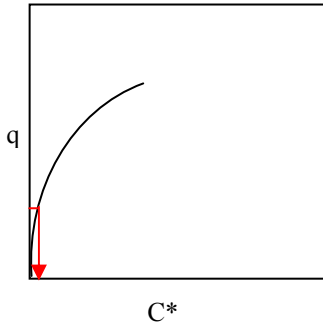
Bu doğrultuda analiz için öncelikle resirkülasyonlu adsorpsiyon kolon sistemi ele alınmıştır. Geri döngülü bir sistemin analiz edilme nedeni ise yukarıda da açıklandığı gibi kinetik parametreler belirlenirken kinetiğin yavaş olduğu ve/veya intersititial akış hızının yüksek olduğu durumlarda kolon giriş ve çıkış akımlarının

konsantrasyonları arasındaki farkın çok azalacağı için konsantrasyon ölçümlerinde yapılabilecek küçük bir hatanın deneysel olarak belirlenen kinetik parametre değerlerine büyük bir hata olarak yansiyacak olmasıdır.

Şekil 3.10'da gösterilen geri döngülü bir sistemde belirli bir akış hızı için bulunacak olan k_f , aynı hızdaki tüm adsorpsiyon kolon sistemlerinde kullanılabilir.

Herhangi bir dolgu yatak adsorpsiyon kolonu için temel bağıntı Eş.3.25 ile ifade edilmiştir. Ele alınan bu sistemde bir takım varsayımlar yapılacak olursa:

1. Akışkan fazdaki denge çözünen konsantrasyonu (C^*) tersinmez adsorpsiyonda veya Şekil 3.11'de gösterildiği gibi kuvvetli istemli adsorpsiyon için katı yarıdan fazla doygun hale gelene kadar sıfır olarak alınabilir (McCabe et al., 2000). Ayrıca sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için $Bi < 10$ olduğu adsorpsiyonun ilk basamaklarında da $C^* \cong 0$ kabul edilebilir (Cooney, 1991).
2. Öte yandan akışkan faz sıvı ise aksiyel dispersiyon $D_a = 0$ alınabilir (Cooney, 1991).



Şekil 3.11. Kuvvetli istemli adsorpsiyonun şematik gösterimi.

Bu varsayımlar ışığında Eş.3.25 yeniden düzenlenirse:

$$v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{k_f}{r_p} C(x,t) = 0 \quad (3.76)$$

Eş. 3.76'nın çözümü için 'Değişkenlerine Ayırma (Separation of Variables)' yönteminin kullanılabilmesi için çözümlerin X ve T gibi iki bağımsız değişkene bağlı

olduğu ve bunların fonksiyonu olan iki ifadenin çarpımı ile değiştiği kabul edilir. Buna göre:

$$C(x,t) = X(x)T(t) \quad (3.77)$$

Eş.3.76'yı düzenleyebilmek amacıyla, Eş.3.77'nin x ve t'ye göre türevleri alınır:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = X(x) \left[\frac{\partial T(t)}{\partial t} \right] \quad (3.78)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = T(t) \left[\frac{\partial X(x)}{\partial x} \right] \quad (3.79)$$

Eş.3.77-78-79, Eş.3.76'da yerine konursa:

$$vT(t) \frac{\partial X(x)}{\partial x} + X(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} + \frac{3(1-\varepsilon)k_f}{\varepsilon r_p} X(x)T(t) = 0 \quad (3.80)$$

Eş.3.80'in her iki tarafı $vT(t)X(x)$ ile bölünürse:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial X(x)}{\partial x} + \frac{1}{vT(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} + \frac{3}{vr_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f = 0 \quad (3.81)$$

ve

$$\beta = \frac{3}{r_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f \quad (3.82)$$

Olmak üzere Eş.3.81 yeniden düzenlenirse:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial X(x)}{\partial x} + \frac{1}{vT(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} + \frac{\beta}{v} k_f = 0 \quad (3.83)$$

Eş.3.83 bir sabite eşitlenmek üzere yeniden düzenlenirse:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{dX(x)}{dx} = -\frac{1}{vT(t)} \frac{dT(t)}{dt} - \frac{\beta}{v} k_f = -\lambda^2 \quad (3.84)$$

Burada λ^2 sabit bir değerdir.

Eş.3.84, X(x) ve T(t) için çözümlürse:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{dX(x)}{dx} = -\lambda^2 \quad (3.85)$$

$$\int \frac{dX(x)}{X(x)} = -\int \lambda^2 dx \quad (3.86)$$

$$X(x) = K_1 \exp(-\lambda^2 x) \quad (3.87)$$

$$-\frac{1}{vT(t)} \frac{dT(t)}{dt} - \frac{\beta}{v} k_f = -\lambda^2 \quad (3.88)$$

$$\int \frac{dT(t)}{T(t)} = \lambda^2 v - \beta k_f \int dt \quad (3.89)$$

$$T(t) = K_2 \exp(\lambda^2 v - \beta k_f) t \quad (3.90)$$

Eş.3.90'daki K_1 ve K_2 integrasyon sabitleri olmak üzere, Eş.3.87 ve Eş.3.90, Eş.3.77'de yerine konursa:

$$C(x,t) = K_1 K_2 \exp(-\lambda^2 x) \exp[(\lambda^2 v - \beta k_f) t] \quad (3.91)$$

Eş.3.91'deki $(K_1 K_2)$ sabitinin belirlenmesinde, $(K_1 K_2)$ sabit bir değer olduğundan tüm x değerleri için aynı olacağı dikkate alınarak kolon girişinde ($x=0$) başlangıç koşulu uygulandığında:

$$\text{B.K. : } t=0; C(x,t)=C_0$$

$$C_0 = K_1 K_2 \exp(-\lambda^2 0) \exp[(\lambda^2 v - \beta k_f) 0] \quad (3.92)$$

$$K_1 K_2 = C_0 \quad (3.93)$$

Böylece,

$$C(x, t) = C_0 \exp(-\lambda^2 x) \exp[(\lambda^2 v - \beta k_f) t] \quad (3.94)$$

$C_{in}(t)$ ve $C_{out}(t)$ sistemin geri döngülü olmasından dolayı zamana bağlı kolon giriş ve çıkışındaki konsantrasyon değerleri ve C_0 sabit rezervuar konsantrasyonu olmak üzere, Eş.3.94'e sınır koşulları uygulanırsa:

Birinci Sınır Koşulu (tüm t zamanları için $x=0$; $C(x, t)=C_{in}(t)$):

$$C_{in}(t) = C_0 \exp[(\lambda^2 v - \beta k_f) t] \quad (3.95)$$

$$\lambda^2 = \frac{\beta}{v} k_f + \frac{1}{vt} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0} \quad (3.96)$$

Eş. 3.96, Eş.3.94'te yerine konulursa:

$$C(x, t) = C_0 \exp\left\{-\left(\frac{\beta}{v} k_f + \frac{1}{vt} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0}\right)x\right\} \exp\left[(\beta k_f + \frac{1}{t} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0} - \beta k_f)t\right] \quad (3.97)$$

$$C(x, t) = C_0 \exp\left\{-\left(\frac{\beta}{v} k_f + \frac{1}{vt} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0}\right)x\right\} \frac{C_{in}(t)}{C_0} \quad (3.98)$$

$$C(x, t) = C_{in}(t) \exp\left\{-\left(\frac{\beta}{v} k_f + \frac{1}{vt} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0}\right)x\right\} \quad (3.99)$$

Eş.3.99'a İkinci Sınır Koşulu (tüm t zamanları için $x=L$; $C=C_{out}(t)$) uygulanırsa:

$$C_{out}(t) = C_{in}(t) \exp \left[- \left(\frac{\beta}{v} k_f + \frac{1}{vt} \ln \frac{C_{in}(t)}{C_0} \right) L \right] \quad (3.100)$$

$$C_{out}(t) = C_{in}(t) \exp - \left(\frac{\beta}{v} k_f L \right) \exp \left[\ln \left(\frac{C_{in}(t)}{C_0} \right) \frac{-L}{vt} \right] \quad (3.101)$$

$$C_{out}(t) = C_{in}(t) \exp - \left(\frac{\beta}{v} k_f L \right) \left(\frac{C_{in}(t)}{C_0} \right)^{\frac{-L}{vt}} \quad (3.102)$$

Eş.3.82 yerine yazılırsa;

$$C_{out}(t) = C_{in}(t) \exp \left(- \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon v r_p} k_f L \right) \left(\frac{C_{in}(t)}{C_0} \right)^{\frac{-L}{vt}} \quad (3.103)$$

Şekil 3.10'daki çok iyi karıştırılan rezervuar için kütle denklği yapılırsa:

$$F \cdot [C_{out}(t) - C_{in}(t)] = V \frac{dC_{in}(t)}{dt} \quad (3.104)$$

$$\frac{dC_{in}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [C_{out}(t) - C_{in}(t)] \quad (3.105)$$

Eş.3.103, Eş.3.105'te yerine yazılırsa;

$$\frac{dC_{in}(t)}{dt} = \frac{C_{in}(t)}{\tau} \left[\exp \left(- \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon v r_p} k_f L \right) \cdot \left(\frac{C_{in}(t)}{C_0} \right)^{\frac{-L}{vt}} - 1 \right] \quad (3.106)$$

Eş.3.106 geri döngülü sistemler için konsantrasyon profili ifadesidir. Bu eşitlik kullanılarak resirkülasyonlu sistemlerde k_f değeri bulunabilir.

b) Kütle aktarım parametrelerinin belirlenmesi:

Şekil 3.10'daki izotermal koşullar altında çalışan resirkülasyonlu sıvı akımında tek bileşen adsorpsiyonunun gerçekleştiği küresel tanecikler içeren (yarıçap, r cm) sabit yataklı kolon (iç yarıçap, r_c cm; yatak yüksekliği, L cm; yatak boşluk kesri, ε) gözönüne alınırsa, burada sıvı akımındaki intersitial hız (v cm/s) değişimi ve radyal yöndeki sıvı konsantrasyon gradienti ihmal edilebilir. Adsorbent taneciği ile kolon boşluk kesrindeki sıvı arasında denge-dışı koşullar geçerlidir. Doğrusal olmayan dengenin Langmuir eşitliği ile ifade edilebileceği ve rezervuarın çok iyi karıştığı varsayımı yapılmıştır. Başlangıç rezervuar konsantrasyonu C_0 (mg/cm³) ve rezervuar hacmi V_r (cm³)'dir. Model dış ve iç kütle aktarım dirençlerini birlikte göz önüne alan homojen difüzyon temeline dayanmakta ve tanecik içinde parabolik konsantrasyon profili oluştuğu düşünülmektedir. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonu için Eş.3.25 ile verilen temel ifade yeniden yazılırsa:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \beta' [C(x,t) - C_s^*(x,t)] = D_a \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.107)$$

burada

$$\beta' = \frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon r_p} k_f \quad (3.108)$$

Burada denge-dışı model gereğince ara yüzey sıvı konsantrasyonu $C_s^*(x,t)$ ile katı yüzeyindeki çözünen konsantrasyonu $q_s^*(x,t)$ birbirleri ile dengededir. Bölüm 3.3.2'de Langmuir adsorpsiyon izoterminin geçerli olduğu durumda, adsorbent taneciği içerisinde parabolik konsantrasyon profili için ara yüzey sıvı konsantrasyonunun Eş.3.31 ile ifade edilebileceği gösterilmiştir.

Kütle aktarım dirençleri açısından baktığımızda Eş.3.107 sadece k_f terimini içermektedir. Ancak Eş. 3.31'de görüldüğü gibi $C_s^*(x,t)$ tanecik içi direnç terimini de içermektedir. Eş.3.31 Eş.3.107'de yerine konursa $C_s^*(x,t)$ terimi kaybolmakta ancak yeni bir bağımlı değişken; ortalama katı konsantrasyonu (\bar{q}) terimi ile karşılaşılmaktadır. Nümerik çözüm yöntemine göre $j+1$ zaman panelindeki \bar{q}

değeri, j zaman panelindeki bilinen C ve \bar{q} değerleri kullanılarak bulunabilir. Özdural et al. (2004) j+1 zaman panelindeki \bar{q} değerini Eş.3.109 ile ifade etmiştir:

$$\bar{q}_{i,j} = \bar{q}_{i,j-1} + \frac{\varepsilon k}{2(1-\varepsilon)h} \left[v(C_{i-1,j} - C_{i+1,j}) - 2h \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{D_a(C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j})}{h} \right] \quad (3.109)$$

burada k, Δt zaman aralığı; h, Δx uzunluğundaki yatak yüksekliğidir.

Şekil 3.10'da görülen rezervuar için kütle denkleği:

$$\frac{dC_{R,out}}{dt} = \frac{1}{\tau_R} (C_{R,in} - C_{R,out}) \quad (3.110)$$

burada τ_R rezervuar alıkonma süresi ($\tau_R = V / F$), $C_{R,out}$ ve $C_{R,in}$ sırasıyla kolon giriş (rezervuar çıkış) ve kolon çıkış (rezervuar giriş) konsantrasyonlarıdır.

Denge dışı koşullar altında Eş.3.107'nin analitik çözümü yoktur. Zaman ve yatak boyuna bağlı sıvı konsantrasyon profilleri ve zamana bağlı rezervuar konsantrasyonunu öngörmek amacıyla Eş.3.107, 31, 109 ve 110 aşağıda belirtilen başlangıç ve sınır koşulları kullanılarak simültane olarak nümerik yöntemlerle çözülmelidir.

Başlangıç koşulu: $t = 0$ tüm x değerleri için
 $C_{i,j} = 0$; $x = 0$ için $C_{1,1} = C_0$
 $t = 0$ rezervuar için $C_R = C_{R,out} = C_0$

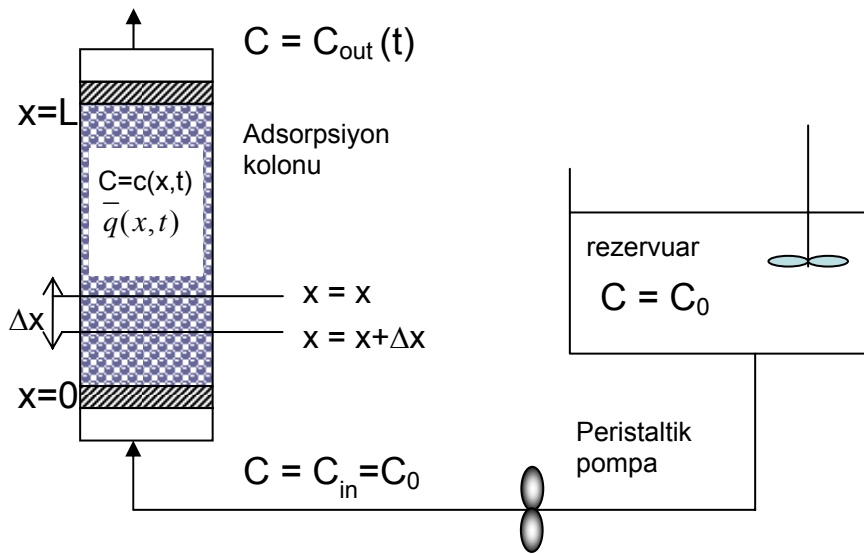
Sınır koşulları: $t > 0$ $x = 0$ $C_{1,j} = C_{R,out}(t)$
 $x = L$ $C_{nx+1,j} = C_{R,in}(t)$

3.4.2.3. Tek geçişli adsorpsiyon sistemi kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlenmesi

Sabit yatak resirkülasyonlu sistemler için oluşturulan model ile sabit yatak tek geçişli sistemler için oluşturulacak olan model birbirlerine oldukça benzerdir. Resirkülasyonlu sistemler için üretilen kolon içi eşitlikler aynı kalırken, tek geçişli sistemden farklı olarak, rezervuar kütle eşitlikleri de kullanılmıştır. Tek geçişli

sistemlerin resirkülasyonlu sistemlere göre farkı, kolona sürekli konsantrasyonu değişen bir çözelti yerine sabit konsantrasyonda bir beslemenin gönderilmesidir. Tek geçişli sistemlerde besleme konsantrasyonu sabitken, geri döngülü sistemlerde rezervuardan yapılan besleme konsantrasyonu zamanla azalır. Böyle bir sistemde, besleme konsantrasyonunun zamanla değişimi kolon içi kütle aktarım mekanizmasının daha iyi anlaşılmasında önemli bir rol oynar (Demircan, 2001).

Bu bölümde, Bölüm 3.4.2.2'de geri döngülü sistemler için türetilen eşitlikler kullanılarak tek geçişli sistem eşitlikleri ifade edilmiştir.



Şekil 3.12. Tek geçişli sistemin şematik gösterimi.

Eş.3.103, Şekil 3.12'de gösterilen tek geçişli bir sistemi ifade etmek amacıyla indirgenir. Tek geçişli bir sistemde, Şekil 3.12'de de görüldüğü gibi, rezervuardaki başlangıç çözeltisiyle kolon girişindeki besleme çözeltisi birbirine eşit ve sürekli sabittir. Yani, geri döngülü sistemler için yazılan $C_{in}(t)$, tek geçişli sistemlerde $C_{in}=C_0$ olarak kullanılacaktır. Bu doğrultuda Eş.3.103 yeniden düzenlenirse:

$$C_{out}(t) = C_o \exp\left(-\frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon v r_p} k_f L\right) \quad (3.111)$$

ve burdan da film kütle aktarım katsayısı olan k_f Eş.3.112'de olduğu gibi belirlenebilir.

$$k_f = -\frac{\varepsilon v r_p}{3(1-\varepsilon)L} \ln \frac{C_{out}(t)}{C_o} \quad (3.112)$$

Eş.3.112, $C^* \cong 0$ yaklaşımı (McCabe et al., 2000) ile türetildiği için katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı konsantrasyonunun dengeye çok hızlı ulaştığı kabul edilmiştir. Bunun nedeni adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleşen bir olay olmasıdır. Bu eşitlik adsorpsiyonun ilk basamaklarını temsil ettiğinden $t \cong 0$ anındaki değerler kullanılmalıdır. Bu durumda Eş.3.112 yeniden yazılacak olursa:

$$k_f = -\frac{\varepsilon v r_p}{3(1-\varepsilon)L} \ln \frac{C_{out}(t)}{C_o} \Big|_{t \cong 0} \quad (3.113)$$

Eş.3.103 ve Eş.3.111 sıvı konsantrasyonunun konum (x) ve zamanla (t) değişimi göz önüne alınarak türetilmiştir. Özdural'ın gerçekleştirmiş olduğu bu analiz $C^* \cong 0$ varsayımı için geçerli olduğundan kuvvetli istemli adsorpsiyon prosesleri ile sınırlıdır (Özdural, 1994). Geri döngülü sistemleri ifade eden Eş.3.103, tek geçişli sistemlerde kolon giriş konsantrasyonu C_{in} , rezervuardaki sabit besleme konsantrasyonu olan C_o 'a eşit olduğundan, Eş.3.111'e indirgenebilir. k_f 'yi bulmak için Eş.3.111'in düzenlenmesiyle elde edilen Eş.3.112, adsorpsiyonun ilk basamaklarını temsil ettiğinden bu denklemin kullanılabilmesi için başlangıçtaki $\frac{C_{out}(t)}{C_o}$ değerlerine ihtiyaç vardır.

Buradan deneysel yöntemle elde edilen k_f değeri, önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde D_s tayini için kullanılabilir.

3.4.2.4. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodları kullanılarak film kütle aktarım ve tanecik içi difüzyon katsayılarının belirlendiği yöntem

Literatürde film kütle aktarım katsayısı k_f 'nin bulunmasına yönelik çok sayıda ampirik eşitlik bulmak mümkündür. Fakat bu korelasyonların doğruluğu genellikle düşüktür (Chatzopoulos and Varma, 1995). Film kütle aktarım katsayısı k_f aslında, model çıktılarının deneysel olarak bulunun breakthrough eğrilerine oturtulması

temeline dayanan bir çok yöntemle de belirlenebilir (Chatzopoulos and Varma, 1995). Hansen ve Mollerup (1998) film kütle aktarım katsayısı k_f 'nin ve katı faz kütle aktarım katsayısı D_s 'nin eş zamanlı belirlenmesine dayanan bir yöntem tanımlamışlardır.

Weber ve Liu (1980) deneysel bir shallow bed tekniği sunmuşlardır. Literatürde onların bu yöntemi film kütle aktarım katsayısını belirlemede sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknikte k_f uygun bir model yardımıyla breakthrough periyodunun başlangıcından belirlenir. Burada k_f değerini bulabilmek için elde edilen son ifadenin türetiminin yapısından dolayı sabit yataklı adsorber tasarlanmış ve kısa bir mikro kolon olarak işletilmiştir. k_f değerlerini karakterize etmek için Weber ve Liu (1980) yüzey difüzyon modelini uygulamış ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için analitik olarak çözülemeyen denklem sistemleri geliştirmişlerdir. Bu sebeple de denklemlerin çözümünde etkili sonuçlar sağlayan orthogonal kollasyon nümerik tekniğini önermişlerdir.

Çalışmanın bu kısmında, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarından elde edilen breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodları kullanılarak film kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi için önerilen yeni yöntem yer almaktadır.

Sabit yatak adsorpsiyon kolonları için Eş.3.25 ile verilen ifade için aksenal dispersiyon teriminin ihmal edildiği durumda:

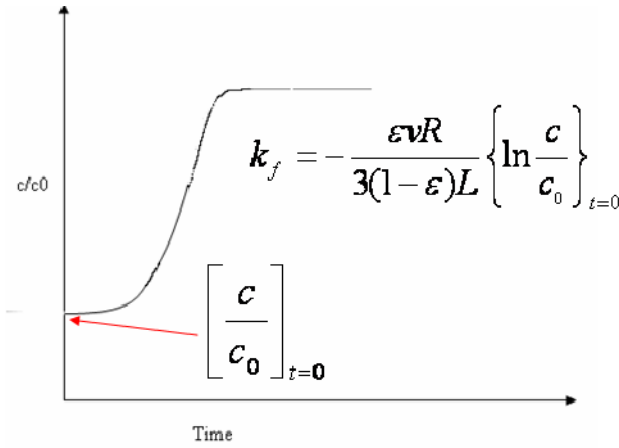
$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{3}{r_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_f (C(x,t) - C^*(x,t)) = 0$$

(3.114)

McCabe et al. (2000) tersinmez adsorpsiyon veya kuvvetli istemli adsorpsiyon izotermi için taneciğin yarıdan fazlasının doygunluğa ulaştığı duruma kadar C^* değerinin sıfır olarak alınabileceğini belirtmişlerdir. Bu durumda elde edilen ifade değişkenlerin ayrılması tekniği ile çözümlenmiş ve yukarıda Eş.3.113 ile verilen ifade elde edilmiştir.

$$k_f = -\frac{\varepsilon v r_p}{3(1-\varepsilon)L} \ln \frac{C_{out}(t)}{C_o} \Big|_{t=0} \quad (3.113)$$

Eş.3.113 k_f değerinin, $(C_{out}(t)/C_0)_{t=0}$ değeri sıfırdan farklı çıkacak şekilde düzenlenmiş deney sistemleri kullanılarak kolayca bulunabileceğine işaret etmektedir. Bu değer Şekil 3.13'te de gösterildiği gibi sıfırdan farklı çıkmasını sağlamak amacıyla yüksek akış hızlarında ve/veya yüksek sıvı konsantrasyonlarında ve/veya kısa yatak boylarında çalışmalar yürütülmelidir. Buradan deneysel yöntemle elde edilen k_f değeri, önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde D_s tayini için kullanılabilir.



Şekil 3.13. Breakthrough eğrileri başlangıç periyotlarından film direncinin belirlenmesi.

Bölüm 3.4.2. kapsamında kütle aktarım katsayılarını bulmaya yönelik yapılan ve geliştirilen yöntemler sonucu elde edilen film kütle aktarım katsayısı ifadesi kesikli ve sürekli sistemler için karşılaştırıldığında elde edilen sonuç şaşırtıcı derecede başarılıdır. Özduval (1994) tarafından önerilen sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında film kütle aktarım katsayısının tayinine yönelik deneysel olarak belirlenebilen ve matematiksel olarak kolaylıkla uygulanabilen Eş.3.123, kesikli sistemlere dair literatürde kabul görmüş (Carta and Hunter, 2000) ve yaygın bir şekilde kullanılmakta olan Eş.3.120'deki ifadeyle büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu da geliştirilen yöntemin doğruluğunu ve başarısını ortaya koymaktadır. Aşağıda bu iki sistemin karşılaştırılması ve elde edilen benzerlik gösterilmiştir.

Kesikli sistemlerde k_f hesabı için yukarıda türetilen Eş.3.73 yeniden düzenlenirse:

$$k_f = -\frac{\rho_p V r_p}{m} \frac{1}{3} \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (3.115)$$

elde edilir. m kesikli kap içindeki adsorbentın ağırlığı (g), V kaptaki sıvının hacmi (cm^3) ve ρ_p adsorbent tanecik yoğunluğu (g/cm^3) olmak üzere Eş.3.115 yeniden düzenlenirse:

V_T kaptaki toplam hacim (cm^3), V_p kaptaki partikül hacmi (cm^3) ve ε_T tank porozitesi olmak üzere

$$V_T = V + V_p \quad (3.116)$$

$$\frac{\rho_p}{m} = \frac{1}{V_p} \quad (3.117)$$

Tank porozitesi, tanktaki sıvı hacminin tanktaki toplam hacme oranı olarak ifade edilirse;

$$\varepsilon_T = \frac{V}{V + V_p} \quad (3.118)$$

$$\frac{\varepsilon_T}{1 - \varepsilon_T} = \frac{V}{V_p} \quad (3.119)$$

Kesikli sistemler için k_f Eş.3.119 ile verilir.

$$k_f = -\frac{r_p}{3} \frac{\varepsilon_T}{1 - \varepsilon_T} \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (3.120)$$

Aynı analizin kolonlu sistemler için de yapılması amacıyla Eş.3.112 yeniden düzenlenir. L kolon boyu (cm), v intersitial hız (cm/s) ve τ_c kolonda tutulma süresi (s) olmak üzere;

$$\tau_c = \frac{L}{v} \quad (3.121)$$

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{v}{L} \quad (3.122)$$

olarak tanımlanır ve Eş.3.112 buna göre yeniden yazılarak sürekli (adsorpsiyon kolonunun kullanıldığı) sistemler için k_f Eş.3.123 ile belirtilmiş olur.

$$k_f = -\frac{r_p}{3} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \frac{1}{\tau_c} \ln \frac{C_{out}(t)}{C_o} \quad (3.123)$$

Eş.3.120 ve Eş.3.123 incelendiği zaman farklı iki sistemde film kütle aktarım katsayısı olan k_f 'nin belirlenmesi amacıyla türetilen eşitliklerin birbirine ne kadar benzediği görülür. Bu da yukarıda da belirtildiği gibi sürekli sistemler için geliştirilen bu yeni yöntemin doğruluğunu ve geçerliliğini ortaya koymaktadır. Bu aşamada Eş.3.123'ün kullanılabilmesi için tek gerekli olan adsorpsiyonun başlangıcında $(C_{out}(t)/C_o)_{t=0}$ değerlerini 0'dan farklı şekilde elde edecek deney koşullarının sağlanmasıdır. Bu sayede film kütle aktarım direnci kolaylıkla hesaplanabilecektir.

3.5. İki Bileşenli Adsorpsiyon Sistemlerinin Analizi

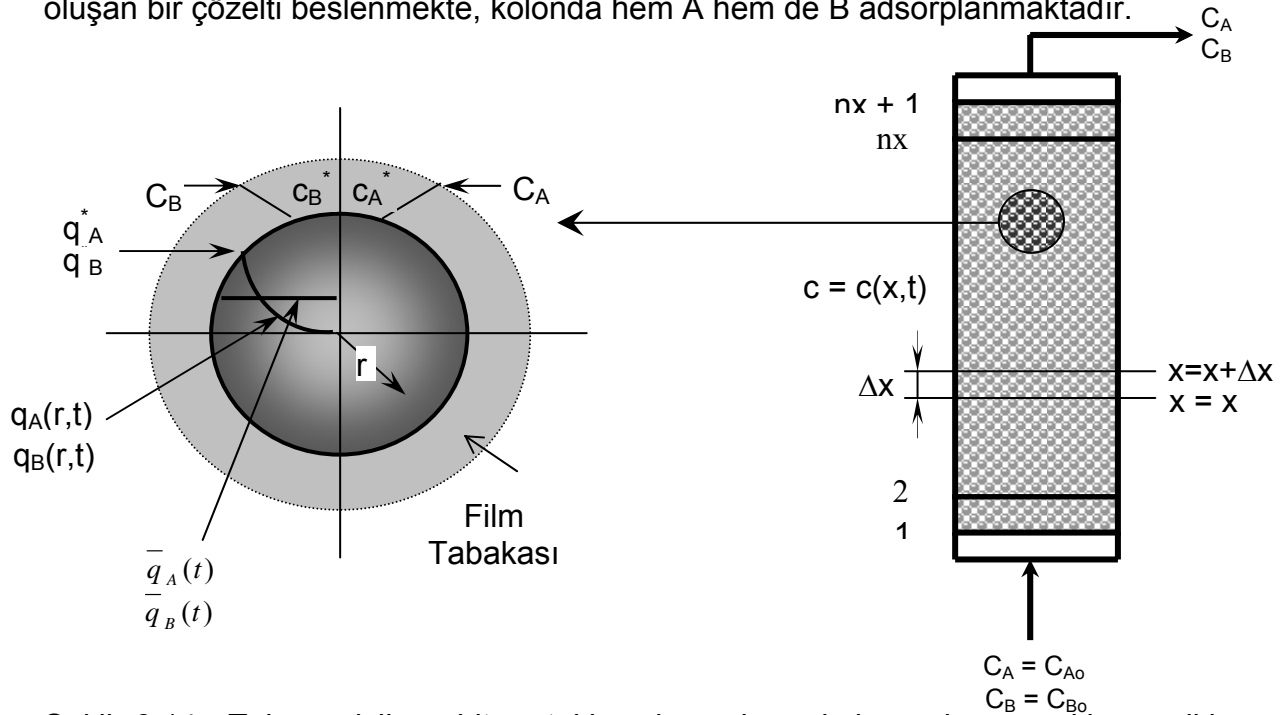
Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2'de tek bileşenli adsorpsiyon sistemleri incelenmiş, kolona gönderilen beslem çözeltisinin tek bir bileşenden oluştuğu ve kolonda yalnızca bu tek bileşenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği varsayımı ile eşitlikler türetilmiştir. Bu kısımda ise rezervuardaki besleme çözeltisinin A ve B gibi 2 farklı bileşenden oluştuğu ve daha karmaşık bir proses olan, kolonda B'nin yanında A'nın da yarışmalı olarak adsorplandığı durum incelenmiştir. Bileşenlerin kolonda hangi oranlarda adsorplanacakları, adsorbente olan ilgilerine bağlıdır. Adsorbente karşı ilgisi en kuvvetli olan bileşen, ilgisi daha az olan bileşene göre kolonda daha fazla

miktarda adsorplanır. Kolonun doygunluğa yaklaştığı sırada, adsorbent partiküllerde adsorplanmış halde bulunan, adsorbente ilgisi az olan bileşenin bir kısmı, ilgisi kuvvetli olan bileşen tarafından desorbe edilip, yatak boşluklarındaki yığın akışkana verilir. Adsorbentte, ilgisi az olan bileşenden boşalan yerlere ilgisi yüksek olan bileşen yerleşir. Bu bölümde incelenecek olan sistemlerde B'nin adsorbent partiküle karşı ilgisinin A'dan daha yüksek olduğu ve kolonda A bileşenine göre daha seçimli olarak adsorplandığı varsayılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında, kolonda hem A hem de B bileşeninin adsorplandığı tek geçişli ve resirkülasyonlu sistemlerin matematiksel model denklemleri türetilmiş, iki bileşenli bu sistemler için film kütle aktarım katsayısı k_f ve partikül içi direnç ifadesi olan D_s 'nin nasıl belirlenebileceği incelenmiştir.

3.5.1. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplanması

Bu bölümde incelenecek olan sistem Şekil 3.14'te verilmiştir. Buna göre tek geçişli adsorpsiyon kolonuna, aralarında etkileşim bulunmayan A ve B bileşenlerinden oluşan bir çözelti beslenmekte, kolonda hem A hem de B adsorplanmaktadır.



Şekil 3.14. Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyon

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda oluşan sıvı konsantrasyon profilinin zamanla ve kolon boyunca değişiminin ifadesi Bölüm 3.3.2'de, Eş. 3.32 ile verilmişti. Bu eşitlik, aksenel dispersiyonun ihmali ve B bileşeninin adsorbent partiküle karşı ilgisinin A bileşenin ilgisinden daha yüksek olmasından dolayı kolonda A bileşenine göre daha seçimli olarak adsorplandığı varsayımı ile B bileşeni için yeniden yazılırsa:

$$v \frac{\partial C_B(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} + \beta k_{fB} [C_B(x,t) - C_B^*(x,t)] = 0 \quad (3.124)$$

Bu bölümde incelenecek olan sistemde, kolonda B'nin yanında A'nın da adsorplandığı göz önüne alındığında, A bileşeni için türetilecek sıvı konsantrasyon profili Eş.3.25'teki temel kolon eşitliğinden farklı olarak A'nın katıdaki birikim terimini de içerecektir. Buna göre kolonun herhangi bir bölgesinde seçilen kontrol hacminde A bileşeni için sıvı fazda kütle denklığı yapılırsa:

Çözelti ile sisteme giren A bileşeninin çözünen kütle hızı =

$$vS\varepsilon C_A(x,t) \Big|_x \quad (3.125)$$

Çözelti ile sistemden çıkan A bileşeninin çözünen kütle hızı =

$$vS\varepsilon C_A(x,t) \Big|_{x+\Delta x} \quad (3.126)$$

Sıvı fazda biriken A miktarı =

$$S\varepsilon \Delta x \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} \quad (3.127)$$

Katı tarafından adsorplanan A miktarı =

$$(1-\varepsilon)S\Delta x \rho_p \frac{\partial W_A}{\partial t} \quad (3.128)$$

Katı için eşitlik tekrar düzeltilirse:

$$(1-\varepsilon)S\Delta x\rho_p \frac{\partial W_A}{\partial t} = (1-\varepsilon)S\Delta x \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} \quad (3.129)$$

Giren A - Çıkan A + Oluşan A - Harcanan A = Sıvı fazda biriken A + Katı fazda biriken A

$$\left[\nu S \varepsilon C_A(x,t) \Big|_x - \nu S \varepsilon C_A(x,t) \Big|_{x+\Delta x} \right] = \left[S \varepsilon \Delta x \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} + (1-\varepsilon)S\Delta x \frac{\partial \bar{q}_A(x,t)}{\partial t} \right] \quad (3.130)$$

Eş. 3.130. $S\varepsilon\Delta x$ 'e bölünüp, tekrar düzenlenir ve $\Delta x \rightarrow 0$ için limit alınır:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\nu C_A(x,t) \Big|_{x+\Delta x} - \nu C_A(x,t) \Big|_x}{\Delta x} \right\} + \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_A(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (3.131)$$

$$\nu \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_A(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (3.132)$$

eşitlikleri elde edilir. Eş. 3.132'de ilk terim A'nın sıvı konsantrasyonunun kolon boyunca değişimini, ikinci terim A'nın sıvı fazdaki birikiminin zamanla değişimini, üçüncü terim ise katı fazda biriken A bileşeninin zamanla değişimini ifade etmektedir. Eş.3.132'de, A'nın katı konsantrasyonunun zamanla değişimini veren ifade film tabakasından aktarılan madde miktarı cinsinden yazılırsa,

$$\nu \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} + \beta k_{fA} [C_A(x,t) - C_A^*(x,t)] = 0 \quad (3.133)$$

Eş.3.133 elde edilir. Bu eşitlikte yer alan $C_A^*(x,t)$ katı ve sıvı faz arasında yerel denge varsayımının yapılmadığı durumda, adsorbent partikülün yüzeyinde adsorplanan A konsantrasyonu $q_A^*(x,t)$ ile dengede olan, adsorbent yüzeyine en yakın noktadaki A'nın sıvı konsantrasyonunu, $C_A(x,t)$ ise A'nın, yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonunu vermektedir (Şekil 3.15).

Adsorpsiyon kolonlarında gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyon, Langmuir izotermi ile temsil edilmiştir (Zhang et al.,2001).

$$q_i^* = \frac{a_i C_i^*}{1 + \sum_{j=1}^p b_j C_j^*} \quad (2.18)$$

A ve B 'den oluşan iki bileşenli adsorpsiyon prosesi için Eş. 2.18 düzenlenecek olursa,

$$q_A^*(x,t) = \frac{a_A C_A^*(x,t)}{1 + b_A C_A^*(x,t) + b_B C_B^*(x,t)} \quad (3.134)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{a_B C_B^*(x,t)}{1 + b_A C_A^*(x,t) + b_B C_B^*(x,t)} \quad (3.135)$$

Eş. 3.134 ve Eş. 3.135 elde edilir. Dikkat edileceği üzere A ve B bileşenlerinin denge izotermi yazılırken yerel denge varsayımı yapılmamıştır. Daha önce Bölüm 3.1'de türetilen, kolon boyunca ve zamanla değişen, katı faz kütle aktarımını veren Eş. 3.12 kolonda B bileşeni ve B'nin yanında A'nın da adsorplandığı durumda A bileşeni için yazılırsa:

$$q_B^*(t) = \bar{q}_B(x,t) + \frac{1}{5} Bi_B [C_B(x,t) - C_B^*(x,t)] \quad (3.136)$$

$$q_A^*(t) = \bar{q}_A(x,t) + \frac{Bi_A}{5} [C_A(x,t) - C_A^*(x,t)] \quad (3.137)$$

elde edilir.

3.5.1.1. $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ değerlerinin bulunması

Bölüm 3.3.2'de tek bileşenli adsorpsiyon sistemlerinde, $C^*(x,t)$ değerini bulabilmek için Langmuir izoterm eşitliği ile katı fazdaki kütle aktarım eşitliği beraber çözülmüştü. Eş.2.18 ile verilen iki bileşenli adsorpsiyon sistemlerinde her bir

bileşen için yazılan Langmuir izotermi hem $C_A^*(x,t)$ hem de $C_B^*(x,t)$ değerlerini içerdiğinden, $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ 'yi elde etmek için aşağıda açıklandığı gibi daha farklı bir yol izlenmiştir.

Eş. 3.134 ve Eş. 3.135'in taraf tarafa bölünmesiyle:

$$\frac{q_A^*(x,t)}{q_B^*(x,t)} = \frac{a_A C_A^*(x,t)}{a_B C_B^*(x,t)} \quad (3.138)$$

Eş. 3.138 elde edilir. Eş. 3.136 ve Eş. 3.137'den yola çıkarak, A ve B bileşenlerinin katı yüzey konsantrasyonlarının birbirine oranının, ortalama katı konsantrasyonlarının oranına yaklaşık olarak eşit olduğu varsayımı ile Eş. 3.139 elde edilir:

$$\frac{q_A^*(x,t)}{q_B^*(x,t)} \cong \frac{\bar{q}_A(x,t)}{\bar{q}_B(x,t)} \quad (3.139)$$

Eş. 3.138, Eş. 3.139'da yerine yerleştirilip,

$$\frac{\bar{q}_A(x,t)}{\bar{q}_B(x,t)} = \frac{a_A C_A^*(x,t)}{a_B C_B^*(x,t)} \quad (3.140)$$

buradan $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ ifadeleri çekilirse;

$$C_A^* = \frac{a_B \bar{q}_A(x,t)}{a_A \bar{q}_B(x,t)} C_B^*(x,t) \quad (3.141)$$

$$C_B^* = \frac{a_A \bar{q}_B(x,t)}{a_B \bar{q}_A(x,t)} C_A^*(x,t) \quad (3.142)$$

eşitlikleri elde edilir. Eş. 3.142'nin, Eş. 3.136'da ve Eş. 3.141'in, Eş. 3.137'de yerine yazılmasıyla,

$$q_A^*(x,t) = \frac{a_A C_A^*(x,t)}{1 + b_A C_A^*(x,t) + b_B \frac{a_A \bar{q}_B(x,t)}{a_B \bar{q}_A(x,t)} C_A^*(x,t)} \quad (3.143)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{a_B C_B^*(x,t)}{1 + b_A \frac{a_B \bar{q}_A(x,t)}{a_A \bar{q}_B(x,t)} C_B^*(x,t) + b_B C_B^*(x,t)} \quad (3.144)$$

eşitlikleri elde edilir. Böylece her bir bileşen için yazılan denge izoterm eşitliği kendi cinsinden ifade edilmiş olur. Eş. 3.143 ve Eş. 3.144'ün düzenlenmesiyle,

$$q_A^*(x,t) = \frac{a_A C_A^*(x,t)}{1 + \left(b_A + b_B \frac{a_A \bar{q}_B(x,t)}{a_B \bar{q}_A(x,t)} \right) C_A^*(x,t)} \quad (3.145)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{a_B C_B^*(x,t)}{1 + \left(b_B + b_A \frac{a_B \bar{q}_A(x,t)}{a_A \bar{q}_B(x,t)} \right) C_B^*(x,t)} \quad (3.146)$$

Eş. 3.145 ve Eş. 3.146 elde edilir. Bu eşitliklerin pay ve paydalarının sırasıyla b_A ve b_B 'ye bölünüp düzenlenmesiyle,

$$q_A^*(x,t) = \frac{\frac{a_A}{b_A} C_A^*(x,t)}{\frac{1}{b_A} + \left(1 + \frac{b_B}{b_A} \frac{a_A \bar{q}_B(x,t)}{a_B \bar{q}_A(x,t)} \right) C_A^*(x,t)} \quad (3.147)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{\frac{a_B}{b_B} C_B^*(x,t)}{\frac{1}{b_B} + \left(1 + \frac{b_A}{b_B} \frac{a_B \bar{q}_A(x,t)}{a_A \bar{q}_B(x,t)} \right) C_B^*(x,t)} \quad (3.148)$$

elde edilir. A ve B bileşenlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri,

$$q_{Am} = \frac{a_A}{b_A} \quad (3.149)$$

$$q_{Bm} = \frac{a_B}{b_B} \quad (3.150)$$

ve Langmuir sabitleri ise

$$K_A = \frac{1}{b_A} \quad (3.151)$$

$$K_B = \frac{1}{b_B} \quad (3.152)$$

olarak verilebilir. Böylece Eş. 3.147 ve Eş. 3.148 sırasıyla Eş. 3.153 ve Eş. 3.154 ifadelerine indirgenir.

$$q_A^*(x,t) = \frac{q_{mA} C_A^*(x,t)}{K_A + \left(1 + \frac{q_B(x,t)/q_{mB}}{q_A(x,t)/q_{mA}}\right) C_A^*(x,t)} \quad (3.153)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{q_{mB} C_B^*(x,t)}{K_B + \left(1 + \frac{q_A(x,t)/q_{mA}}{q_B(x,t)/q_{mB}}\right) C_B^*(x,t)} \quad (3.154)$$

Eş. 3.153 ve Eş. 3.154 yeniden düzenlenirse,

$$q_A^*(x,t) = \frac{q_{mA} C_A^*(x,t)}{K_A + \eta_A C_A^*(x,t)} \quad (3.155)$$

$$q_B^*(x,t) = \frac{q_{mB} C_B^*(x,t)}{K_B + \eta_B C_B^*(x,t)} \quad (3.156)$$

elde edilir. Burada η_A ve η_B değerleri Eş. 3.157 ve Eş. 3.158'de verilmiştir.

$$\eta_A = \left(1 + \frac{\bar{q}_B(x,t) / q_{mB}}{q_A(x,t) / q_{mA}} \right) \quad (3.157)$$

$$\eta_B = \left(1 + \frac{\bar{q}_A(x,t) / q_{mA}}{q_B(x,t) / q_{mB}} \right) \quad (3.158)$$

Dikkat edilirse Eş. 3.155 ve Eş. 3.156, tek bileşenli adsorpsiyon sistemleri için yazılan Langmuir ifadelerine benzemektedir. Fakat bu eşitliklerin paydalarında yer alan η_A ve η_B değerleri sayesinde, yarışmalı olarak adsorplanan ikinci bileşenin etkisi A ve B için türetilen denge izotermine yansımaktadır. Eş. 3.155 ve Eş. 3.156, sırasıyla Eş. 3.137 ve Eş. 3.136'da yerine yerleştirilerek $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ değerleri bulunabilir. Buna göre,

$$\frac{q_{mA} C_A^*(x,t)}{K_A + \eta_A C_A^*(x,t)} = \bar{q}_A(x,t) + \frac{Bi_A}{5} [C_A(x,t) - C_A^*(x,t)] \quad (3.159)$$

$$\frac{q_{mB} C_B^*(x,t)}{K_B + \eta_B C_B^*(x,t)} = \bar{q}_B(x,t) + \frac{Bi_B}{5} [C_B(x,t) - C_B^*(x,t)] \quad (3.160)$$

Eş. 3.159, $C_A^*(x,t)$ için çözümlerse, ikinci dereceden bir ifade elde edilir.

$$\begin{aligned} & (C_A^*(x,t))^2 + \left[\frac{5}{Bi_A} \frac{q_{mA}}{\eta_A} - \frac{5}{Bi_A} \bar{q}_A(x,t) + \frac{K_A}{\eta_A} - C_A(x,t) \right] C_A^*(x,t) - \\ & \frac{K_A}{\eta_A} \left[\frac{5}{Bi_A} \bar{q}_A(x,t) + C_A(x,t) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.161)$$

veya,

$$(C_A^*(x,t))^2 + M_A C_A^*(x,t) - \frac{K_A}{\eta_A} \left[\frac{5}{Bi_A} \bar{q}_A(x,t) + C_A(x,t) \right] = 0 \quad (3.162)$$

$$M_A = \left[\frac{5}{Bi_A} \frac{q_{mA}}{\eta_A} - \frac{5}{Bi_A} \bar{q}_A(x,t) + \frac{K_A}{\eta_A} - C_A(x,t) \right] \quad (3.163)$$

elde edilen Eş. 3.162'nin çözülmesiyle bulunan iki kökten Eş. 3.164 ile gösterilen $C_A^*(x,t)$ değeri için fiziksel bir anlam ifade etmektedir.

$$C_A^*(x,t) = \frac{-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left[C_A(x,t) + \frac{5\bar{q}_A(x,t)}{Bi_A} \right]}}{2} \quad (3.164)$$

Aynı şekilde Eş. 3.160'ın, $C_B^*(x,t)$ için çözülmesiyle, ikinci dereceden bir ifade elde edilir.

$$\left(C_B^*(x,t) \right)^2 + M_B C_B^*(x,t) - \frac{K_B}{\eta_B} \left[\frac{5}{Bi_B} \bar{q}_B(x,t) + C_B(x,t) \right] = 0 \quad (3.165)$$

$$M_B = \left[\frac{5}{Bi_B} \frac{q_{mB}}{\eta_B} - \frac{5}{Bi_B} \bar{q}_B(x,t) + \frac{K_B}{\eta_B} - C_B(x,t) \right] \quad (3.166)$$

Eş. 3.165'in çözülmesiyle elde edilen iki kökten Eş. 3.167 ile gösterilen $C_B^*(x,t)$ değeri için fiziksel bir anlam ifade etmektedir.

$$C_B^*(x,t) = \frac{-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left[C_B(x,t) + \frac{5\bar{q}_B(x,t)}{Bi_B} \right]}}{2} \quad (3.167)$$

Eş. 3.164 ve Eş. 3.167'den elde edilen $C_A^*(x,t)$ ve $C_B^*(x,t)$ değerlerinin sırasıyla, sabit yataklı adsorpsiyon kolonundaki A ve B bileşenlerinin diferansiyel kütle denkliklerini veren Eş. 3.124. ve Eş. 3.133'te yerine yerleştirilmesiyle,

$$v \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} + \beta k_{fA} \left[C_A(x,t) - \frac{-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left[C_A(x,t) + \frac{5\bar{q}_A(x,t)}{Bi_A} \right]}}{2} \right] = 0 \quad (3.168)$$

$$v \frac{\partial C_B(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} + \beta k_{fB} \left[C_B(x,t) - \frac{-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left[C_B(x,t) + \frac{5\bar{q}_B(x,t)}{Bi_B} \right]}}{2} \right] = 0 \quad (3.169)$$

Eş. 3.168 ve Eş. 3.169 elde edilir. Bu eşitliklerdeki diferansiyel ifadeler sonlu farklar biçiminde ifade edilirse,

$$-\alpha C_{A(i-1,j+1)} + C_{A(i,j+1)} + \alpha C_{A(i+1,j+1)} = (1 - \beta k k_{fA}) c_{A(i,j)} + \frac{\beta k k_{fA}}{2} \left(-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left[c_{A(i,j)} + \frac{5\bar{q}_A(x,t)}{Bi_A} \right]} \right) \quad (3.170)$$

$$-\alpha C_{B(i-1,j+1)} + C_{B(i,j+1)} + \alpha C_{B(i+1,j+1)} = (1 - \beta k k_{fB}) C_{B(i,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left(-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left[C_{B(i,j)} + \frac{5\bar{q}_B(x,t)}{Bi_B} \right]} \right) \quad (3.171)$$

A ve B için kolonda $1 < i < nx+1$ panelleri arasında kullanılacak eşitlikler elde edilir.

Sistemin tek geçişli olmasından dolayı, kolona giriş noktasında, yani 1. panelden kolona sürekli olarak sabit konsantrasyonda taze çözelti beslenmektedir. Buna göre $i = 1$ için, daha önce verilen Eş.3.43 ifadesi geçerli olacağından A ve B bileşenleri için tekrar düzenlenirse:

$$C_{A(1,j+1)} = C_{A(1,j)} = C_{A(0)} \quad (3.172)$$

$$C_{B(1,j+1)} = C_{B(1,j)} = C_{B(0)} \quad (3.173)$$

Daha önceki bölümlerde kolondan çıkış noktasında, yani $nx+1$. panelde i bileşeni için verilen konsantrasyonların zamanla değişiminin ifadesi Eş. 3.46 ile gösterilmiş ve kolonun son üç paneli için yapılan ekstrapolasyon işlemi sonucunda elde edilmişti. Bu eşitlik A ve B bileşenleri için yeniden düzenlenecek olursa:

$$C_{A(nx+1,j+1)} - 2C_{A(nx,j+1)} + C_{A(nx-1,j+1)} = 0 \quad (3.174)$$

$$C_{B(nx+1,j+1)} - 2C_{B(nx,j+1)} + C_{B(nx-1,j+1)} = 0 \quad (3.175)$$

Buna göre tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyon prosesinde, A ve B bileşenlerinin kolon boyunca ve zamanla değişen konsantrasyon profillerini veren ifadelerin, katsayı matrisi, çözüm matrisi ve sağ taraf vektörü biçimindeki yazılımları Şekil.3.15 ve 3.16'da verilmiştir. Yatak boşluklarındaki A ve B'nin yığın sıvı konsantrasyon profilleri, Şekil.3.15 ve 3.16'daki matris takımlarının çözülmesiyle elde edilmektedir. Kolondaki katı konsantrasyonunun zamanla ve konumla değişimini veren ifade, daha önce Bölüm 3.3.2'de kolonda tek bileşenli adsorpsiyonun gerçekleştiği durumda Eş. 3.60 ile verilmişti. Bu sefer de aksel dispersiyonun ihmal ile aynı eşitlik B bileşeni için yeniden yazılacak olursa:

$$\bar{q}_{B(i,j)} = \bar{q}_{B(i,j-1)} + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \alpha (c_{B(i-1,j)} - c_{B(i+1,j)}) - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} (c_{B(i,j)} - c_{B(i,j-1)}) \quad (3.176)$$

Benzer şekilde, A'nın ortalama katı konsantrasyonunun zaman ve konumla değişimini veren ifadenin türetilmesi için yatak boşluklarındaki sıvı A konsantrasyonundan yararlanarak Şekil 3.6'da olduğu gibi kolonun herhangi bir panelinde A bileşeni için kütle denklığı yapılacak olursa;

Sisteme giren A - Sistemden çıkan A – Sıvıda biriken A = Katıya aktarılan A

$$C_{A(i-1,j)} \nu S \varepsilon - C_{A(i+1,j)} \nu S \varepsilon - \left(\frac{C_{A(i,j)} - C_{A(i,j-1)}}{k} \right) 2hS\varepsilon = \frac{\partial \bar{q}_A(x,t)}{\partial t} 2hS(1-\varepsilon) \quad (3.177)$$

Burada, katıdaki birikim teriminin, ileri farklar biçiminde yazılıp,

$$\frac{\partial \bar{q}_A(x,t)}{\partial t} = \frac{\bar{q}_{A(i,j)} - \bar{q}_{A(i,j-1)}}{k} \quad (3.178)$$

Eş. 3.177'de yerine yerleştirilmesiyle;

$$\bar{q}_{A(i,j)} = \bar{q}_{A(i,j-1)} + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \alpha (C_{A(i-1,j)} - C_{A(i+1,j)}) - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} (C_{A(i,j)} - C_{A(i,j-1)}) \quad (3.179)$$

Eş. 3.179 elde edilir. Eş. 3.179, A bileşeni için herhangi bir panelden bir sonrakine geçerken sıvıdan katıya aktarılan madde miktarını vermektedir. Kolonun son panelindeki zamana bağlı konsantrasyon değeri Eş. 3.179'da, kolonun son üç panelinde yapılan ekstrapolasyonla bulunmuştur:

$$\bar{q}_{A(nx+1,j)} = 2\bar{q}_{A(nx,j)} - \bar{q}_{A(nx-1,j)} \quad (3.180)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{A(1,j+1)} \\ C_{A(2,j+1)} \\ C_{A(3,j+1)} \\ \vdots \\ C_{A(nx-1,j+1)} \\ C_{A(nx,j+1)} \\ C_{A(nx+1,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{A(i,j)} = C_{A(0)} \\ (1-\beta k_{Af})C_{A(2,j)} + \frac{\beta k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(2,j)} + \frac{5\bar{q}_{A(2,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ (1-\beta k_{Af})C_{A(3,j)} + \frac{\beta k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(3,j)} + \frac{5\bar{q}_{A(3,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ \vdots \\ (1-\beta k_{Af})C_{A(nx,j)} + \frac{\beta k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(nx,j)} + \frac{5\bar{q}_{A(nx,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ 0 \end{bmatrix}$$

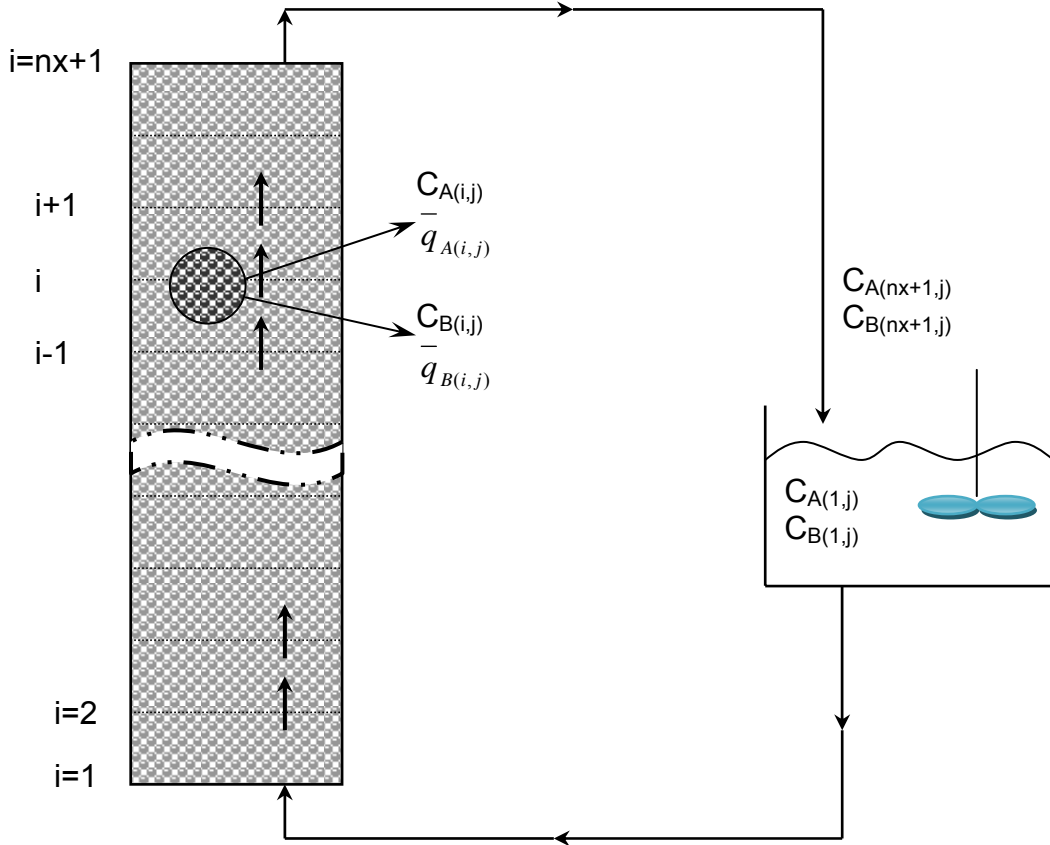
Şekil 3.15 Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplandığı durumda A bileşeni için türetilen nx+1 eşitliğin sayısal çözümleme amacıyla dizinimi

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{B(1,j+1)} \\ C_{B(2,j+1)} \\ C_{B(3,j+1)} \\ \vdots \\ C_{B(nx-1,j+1)} \\ C_{B(nx,j+1)} \\ C_{B(nx+1,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{B(i,j)} = C_{B(0)} \\ (1-\beta k k_{Bf}) C_{B(2,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(2,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(2,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ (1-\beta k k_{Bf}) C_{B(3,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(3,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(3,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ \vdots \\ (1-\beta k k_{Bf}) C_{B(nx,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(nx,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(nx,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ 0 \end{bmatrix}$$

Şekil 3.16 Tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda hem A hem de B'nin adsorplandığı durumda B bileşeni için türetilen nx+1 eşitliğin sayısal çözümleme amacıyla dizinimi

3.5.2. Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan resirkülasyonlu bir sistemde, kolonda hem A hem de B'nin adsorplanması

Bir önceki bölümde tek geçişli, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda, iki bileşenli adsorpsiyonun meydana geldiği sistem incelenmiş, sayısal çözüm için gerekli olan eşitlikler türetilmiştir. Bu bölümde ise, rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan resirkülasyonlu bir sistemde, kolonda hem A hem de B'nin yarışmalı olarak adsorplandığı durum incelenecektir. Bu sistem Şekil 3.17'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu bir sistemde, kolonda gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyon

Şekil 3.17'de başlangıçta rezervuarda bulunan A ve B bileşenlerinden oluşan çözelti $i=1$ noktasında kolona beslenmekte, kolonda hem A hem de B bileşeni adsorplanmakta, kolonu terk eden çözelti rezervuara geri gönderilmektedir. Sirkülasyonlu sistemde, kolonun ara panellerinde ve son panelinde, A ve B'nin

yatak boşluklarındaki yığın sıvı konsantrasyonlarının zamanla ve konumla değişimlerini veren ifadeler bir önceki bölümde, tek geçişli sistemde türetilen eşitliklerle aynıdır. Bu bölümde değişecek olan eşitlikler $i=1$ noktasında yani rezervuardaki çözeltinin kolona beslendiği noktadaki A ve B'nin zamana bağlı konsantrasyon değerleridir. Bu ifadeler için, daha önce Bölüm 3.4.2.2'de rezervuarda yapılan kütle denkleğinden yararlanılır. Bu amaçla Eş.3.104 kolona giriş noktasındaki konsantrasyonun zamanla değişimini veren ifadeyi bulabilmek için yeniden düzenlenirse

$$F \cdot [C_{nx+1,j}(t) - C_{1,j}(t)] = V \frac{\partial C_{1,j}(t)}{\partial t} \quad (3.181)$$

Birikim terimi sonlu farklar biçiminde yazılırsa;

$$V \left(\frac{C_{1,j+1} - C_{1,j}}{k} \right) \quad (3.182)$$

Eş. 3.182, Eş. 3.181'de yerine konup düzenlenirse;

$$C_{1,j+1} = \left(1 - \frac{k}{\tau} \right) C_{1,j} + \frac{k}{\tau} C_{nx+1,j} \quad (3.183)$$

Burada

$$\frac{1}{\tau} = \frac{F}{V} \quad (3.184)$$

olmak üzere, Eş. 3.183, rezervuar konsantrasyonunun bir sonraki zaman dilimindeki değerini vermektedir. Basitleştirecek olursak,

$$C_{1,j+1} = p_1 C_{1,j} + p_2 C_{nx+1,j} \quad (3.185)$$

Eş. 3.185 elde edilir. Burada,

$$p_1 = \left(1 - \frac{k}{\tau}\right) \quad (3.186)$$

$$p_2 = \frac{k}{\tau} \quad (3.187)$$

Aynı işlemler A ve B bileşenleri için yapılacak olursa;

$$C_{A(1,j+1)} = p_1 C_{A(1,j)} + p_2 C_{A(nx+1,j)} \quad (3.188)$$

$$C_{B(1,j+1)} = p_1 C_{B(1,j)} + p_2 C_{B(nx+1,j)} \quad (3.189)$$

Buna göre A'nın $i=1$ noktasında zamanla değişen konsantrasyon profilini veren ifade Eş. 3.188'de, B bileşeni içinse Eş. 3.189'da verilmiştir. Eş. 3.188 ve Eş. 189, Şekil 3.18 ve 3.19'daki sağ taraf vektöründe $i=1$ noktasına yerleştirilerek, istenilen konsantrasyon değerlerine denklem takımlarının çözdürülmesiyle ulaşılır.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{A(1,j+1)} \\ C_{A(2,j+1)} \\ C_{A(3,j+1)} \\ \vdots \\ C_{A(nx-1,j+1)} \\ C_{A(nx,j+1)} \\ C_{A(nx+1,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_1 C_{A(1,j)} + p_2 C_{A(nx+1,j)} \\ (1 - \beta k k_{Af}) C_{A(2,j)} + \frac{\beta k k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(2,j)} + \frac{5 \bar{q}_{A(2,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ (1 - \beta k k_{Af}) C_{A(3,j)} + \frac{\beta k k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(3,j)} + \frac{5 \bar{q}_{A(3,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ \vdots \\ (1 - \beta k k_{Af}) C_{A(nx,j)} + \frac{\beta k k_{fA}}{2} \left[-M_A + \sqrt{M_A^2 + 4 \frac{K_A}{\eta_A} \left(C_{A(nx,j)} + \frac{5 \bar{q}_{A(nx,j)}}{Bi_A} \right)} \right] \\ 0 \end{bmatrix}$$

Şekil 3.18. Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu sistemde kolonda hem A hem de B bileşeninin adsorplandığı durumda A bileşeni için türetilen nx+1 eşitliğin sayısal çözümlene amacıyla dizinimi

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 1 & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{B(1,j+1)} \\ C_{B(2,j+1)} \\ C_{B(3,j+1)} \\ \\ \\ C_{B(nx-1,j+1)} \\ C_{B(nx,j+1)} \\ C_{B(nx+1,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_1 C_{B(1,j)} + p_2 C_{B(nx+1,j)} \\ (1 - \beta k k_{Bf}) C_{B(2,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(2,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(2,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ (1 - \beta k k_{Bf}) C_{B(3,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(3,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(3,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ \\ \\ (1 - \beta k k_{Bf}) C_{B(nx,j)} + \frac{\beta k k_{fB}}{2} \left[-M_B + \sqrt{M_B^2 + 4 \frac{K_B}{\eta_B} \left(C_{B(nx,j)} + \frac{5 \bar{q}_{B(nx,j)}}{Bi_B} \right)} \right] \\ 0 \end{bmatrix}$$

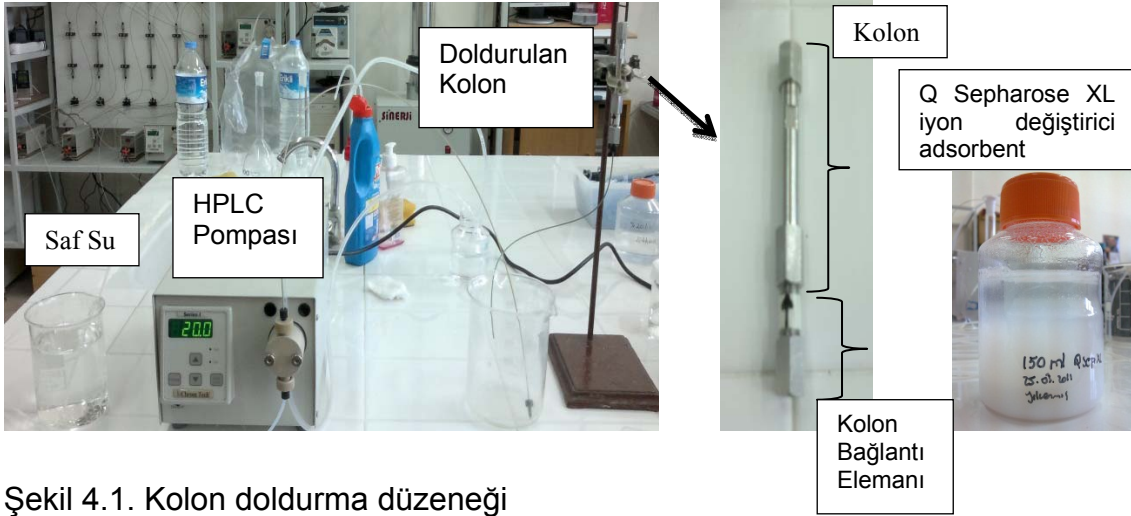
Şekil 3.19. Rezervuar ve sabit yataklı adsorpsiyon kolonundan oluşan sirkülasyonlu sistemde kolonda hem A hem de B'nin adsorplandığı durumda B bileşeni için türetilen nx+1 eşitliğin sayısal çözümü amacıyla dizinimi.

4. DENEYSEL YÖNTEM

Gerçekleştirilen tez çalışmalarının deneysel aşamasında öncelikle kullanılacak protein karışımları araştırılmıştır. Maksimum absorbanı verdikleri dalga boyuna bakılarak kullanılmaya karar verilen proteinlerle öncelikle tek bileşenli sistemlerde çalışılmıştır. Bu doğrultuda tek bileşenden oluşan çözeltilerin sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda tek geçişli sistemde adsorpsiyonları incelenmiş ve breakthrough eğrileri elde edilmiştir. Bu aşamada her bileşen için distile su ile çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, çeşitli akış hızlarında; farklı boylarda doldurulan sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarına gönderilmiştir. Bu sayede elde edilen breakthrough eğrileri kullanılarak Bölüm 3. kapsamında yapılan teorik analiz sonucu oluşturulan GR tabanlı modele göre Bölüm 3.4.2.4'te anlatılan yöntemle film kütle aktarım direnci k_f hesaplanmıştır. Ardından bulunan bu k_f değerleri ve geliştirilen model yardımıyla sistemi en iyi tanımlayacak partikül içi kütle aktarım katsayısının bulunması için model ve deney sonuçları arasındaki uyum sağlanarak D_s tayin edilmiştir. Ardından bu süreç, çok bileşenli sistemler için de yinelenmiştir. Farklı oranlarda ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan iki bileşenli çözeltiler kullanılarak tek geçişli sistemlerde adsorpsiyon incelenmiş ve kütle aktarım dirençleri belirlenmiştir.

4.1. Adsorpsiyon Kolonları ve Sabit Fazla Doldurulmaları

Yatağın kanallaşmaya meydan verilmeden sabit faz ile doldurulması tüm sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için çok önemlidir. Maksimum etkinlik ve yüksek oranda ayırma yapabilmek için yatak homojen bir şekilde doldurulmalıdır. Laboratuvar ölçekli bir kolonun doldurulmasında temel beklentiler, eş dağılımlı yoğunluk ve akış rejimi ile doldurma işleminin kararlı ve tekrarlanabilir olmasıdır. Kolonların doldurulmasında slurry (çamur) doldurma yöntemi kullanılmıştır. Slurry yönteminde kolon üzerine bir bağlantı elemanı ile alttaki kolonun $\frac{3}{4}$ uzunluğunda bir kolon daha eklenir, %50'lik saf su-reçine karışımı damlalıklarla azar azar eklenir ve bir pompa yardımıyla 15–20 mL/dak arasında kademeli olarak artan akış hızlarında saf su gönderilerek sıkıştırılır. Daha sonra üstteki kolon çıkartılarak frit ile birlikte kapatılır. Ardından kolon yıkanıp şartlanarak deneyler için hazır hale getirilir. Kolon doldurma işleminin gerçekleştirildiği düzenek Şekil.4.1 ile verilmiştir.



Şekil 4.1. Kolon doldurma düzeneği

Kolonların doldurulması sırasında karşılaşılan problemler şu şekilde özetlenebilir:

1. Ortalama boyuttan küçük taneciklerin belirli bir bölgeye toplanması yüksek ve düzensiz basınç düşüşüne neden olur.
2. Yatak üstünde veya yatağın belirli bölgelerindeki boşluklar karıştırma odacıkları şeklinde davranarak düzensizlik yaratır.
3. Tıkanmış ve yerine oturmamış fritler hem basınç düşüşünü artırır hem de örneğin eşit dağılmasını engeller.
4. Kanallaşma ve çatlaklar örneğin dolgu maddesiyle yeterince temas etmesini engeller.

Tüm bu problemlerin sonucunda ürün veriminde ve kalitesinde kayıplar meydana gelmektedir. Bu sebeple doldurma esnasında dikkatli olunmalıdır.

Yürütülen deneylerde Şekil 4.2'de de gösterildiği gibi, 2,5 – 5 ve 10 cm boylarında, 4.6 mm iç çapında paslanmaz çelik (AISI 316) kromotografi kolonları kullanılmıştır. Kolonlar, her 2 uçlarına 5 μ m'lik fritler yerleştirilerek kapatılmıştır.



Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kromotografi kolonları

Kolonların doldurulmasında yatak dolgu maddesi olarak Q Sepharose XL (GE Healthcare Bio-Sciences AB, İsveç) iyon değiştirici reçine seçilmiştir. Bu iyon değiştirici reçine, klarifiye edilmiş besleme çözeltisinin dolgulu yataklardan geçirilmesi ve bu şekilde biyomoleküllerin yakalanması işlemlerinde kullanılmak üzere üretilmekte olup, biyomoleküllerin kromatografik olarak saflaştırılmasında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Andersson et al., 2001; Dimino et al., 2007; Staby et al., 2007; Tuğcu et al., 2008)

Q Sepharose XL iyon değiştirici reçinenin özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiş olup, reçine yapısında dekstran zincirleri, agaroz matrise kovalent bağlanmış halde bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. Q Sepharose XL'nin özellikleri (GE Healthcare Bio-Sciences, 2006)

İyon Değiştirici Kapasitesi	Kuvvetli Anyon
İyonik Kapasitesi	0.18-0.26 mmol Cl ⁻ /mL adsorbent
Matris Yapısı	Çapraz bağlı %6 agaroz ve dekstran
Partikül Şekli	Küresel, 45-165 µm

Ortalama Partikül Boyutu	105 µm
Kimyasal Kararlılığı	Tampon -1 M NaOH – %20 Ethanol – 6 M guanidin HCl çözeltilerinde kararlıdır.
Fiziksel Kararlılığı	pH ve iyonik şiddet değişimlerinde hacim değişimi ihmal edilebilecek düzeydedir.
Tavsiye Edilen pH Çalışma Aralığı	2 - 12
Bağlama Kapasitesi	>130 mg BSA/mL adsorbent
Sıcaklık Kararlılığı	4 -40 °C
Saklama	%20 Ethanol

Dolgu maddesinin fiziksel özelliklerine (tanecik boyutu ve şekli, gözenek boyutu, matris yapısı vb.) ve adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen iyonik reçine ile doldurulan sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında çalışılırken, basınç, pH ve akış hızı gibi çalışma koşullarına dikkat edilmelidir. Bu hem kolon performansı hem de sonuçların güvenilirliği açısından önem teşkil etmektedir.

İlk defa Q Sepharose XL reçinesi ile doldurulmuş sabit yataklı kolonlardan her seferinde deneye başlamadan önce, HPLC pompası yardımıyla 1 saat süreyle 15 mL/dak hızla damıtık su geçirilerek yatağın yıkanması sağlanmıştır. Daha sonra yatak, 40 dakika süreyle 15 mL/dak hızla Tris tamponu (pH=7.55 - ŞAP Enstitüsü, Ankara) geçirilerek şartlanmış ve deneyin başlatılmasına hazır hale getirilmiştir. Sonraki kullanımlarda ise bir önceki deneyde kullanılan kolon, olası mikroorganizma büyümesini önlemek amacıyla, bekletilmeden 30 dakika süreyle 4 mL/dak hızla 1 M NaCl çözeltisi ve 40 dakika süreyle 4 mL/dak hızla damıtık su geçirilerek temizlenmiş ardından da 15 dk süreyle 4 mL/dak Tris tamponu (pH = 7.55) geçirilerek şartlanmış ve bir sonraki deney için hazırlanmıştır.

4.2. Proteinler ve Çözeltiler

Deneylerde kullanılmak üzere Sigma (MO, ABD) firmasından temin edilen BSA (Bovin Serum Albumin), Gama-Globulin (γ-Globulins from human blood) ve Lizozim (Lysozyme from chicken egg white) proteinlerinin distile su ile hazırlanmış

çözeltileri incelenmiştir. UV/görünür bölge dedektörü (Cole-Parmer UV 2100 Spectrophotometer, Amerika) ile yapılan dalga boyu taraması sonucunda BSA ve Lizozim için maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyunun aynı olduğu görüldüğünden (280 nm) etkili şekilde ayırlamayacağına ve bundan dolayı birlikte kullanılamayacaklarına karar verilmiştir. Bu sebeple maksimum absorbans değerinin elde edildiği dalga boyu 254 nm olarak belirlenen Gama-Globulin (γ -Globulin) kullanılmak üzere seçilmiştir (Ohno et al., 1982). γ -Globulin'in yanında iki bileşenli çözeltilerde kullanılmak üzere, 280 nm dalga boyuna sahip proteinlerden BSA'nın seçilmesine karar verilmiştir. Bunun nedeni kullanılan Q Sepharose XL reçinesinin Çizelge 4.1.'de de görüldüğü gibi BSA adsorpsiyonu için kuvvetli bir anyon değiştirici olmasıdır.

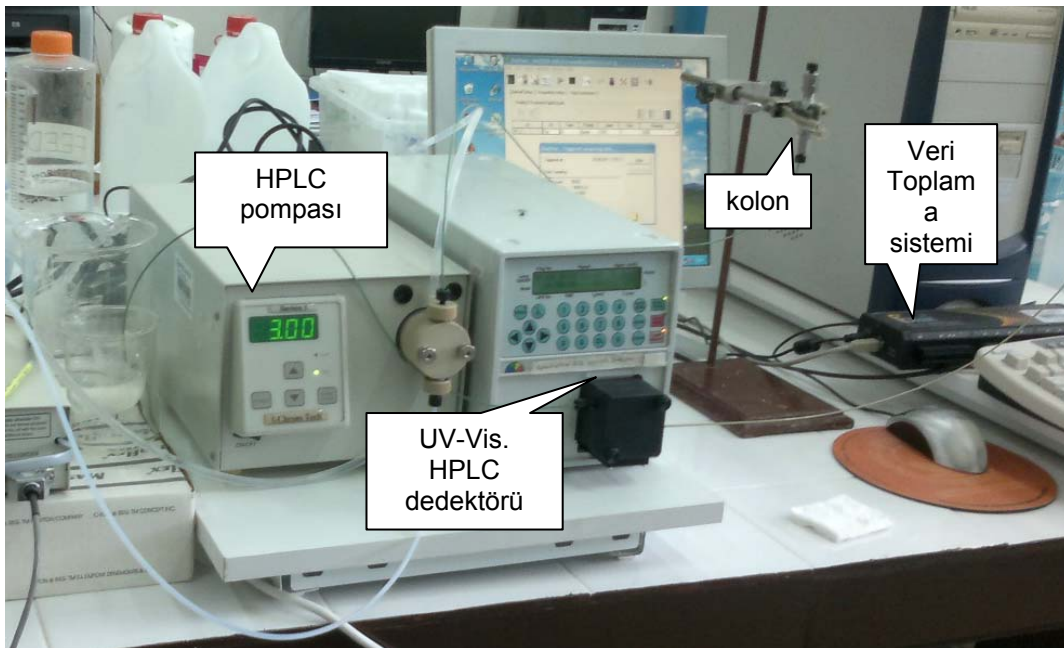
Her kolon doldurmasından ve de yapılan her deneyden önce ve sonra kolonun temizlenmesi ve stabil şartlara getirilmesi amacıyla ilk olarak 1 M NaCl, distile su ve ardından da TRIS tampon çözeltisi (pH=7.55) kullanılmak üzere kolon yıkanmıştır.

4.3. Deney Düzenegi

Yürütülen çalışmalarda tek geçişli sisteme dayalı bir yaklaşıma ait deneysel ölçümler ve bunların teorik analizi verilmeye çalışılmış ve bu amaçla Şekil 4.3'te görülen deney düzenegi hazırlanmıştır. Deney düzenegi, hazırlanan sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun yanısıra, HPLC pompası (Chrom Tech. Inc. P-010), öngörülen aralıkta ölçüm yapabilecek UV/Vis dedektör (SunChrom Spectra Flow 501, Almanya), veri toplama ve değerlendirme sistemi (iOTech, Personal Daq, 3005) ve sisteme bağlı bir bilgisayardan oluşmaktadır.

Deney düzeneginde kullanılan iOTech marka Personal Daq 3005 model veri toplama sistemi 1MHz çok fonksiyonlu USB modülü, senkronize analog-dijital giriş ve çıkışa ve 8 diferansiyel veya 16 single-ended analog girişe ve analog giriş sayısını kullanıcı isteğine göre artırabilme imkanına sahip, C++, Visual Basic, MATLAB, LabVIEW ve DAISYLab desteği sunan oldukça kullanışlı bir veri toplama ve değerlendirme sistemidir (iOTech Inc. Personal Daq/3000 Series' User's Manual, 2006). Bu sistemden elde edilen ve simültane olarak bilgisayara aktarılan

veriler 32 bit'lik Windows tabanlı bir veri toplama ve değerlendirme programı olan DaqView programı ile analiz edilebilir. DaqView programı, sistem parametrelerinin oluşturulması, verilerin sabit diske kaydedilmesi ve taşınabilmesi, veri toplama işlemi esnasında eşzamanlı olarak grafiğin görüntülenebilmesi, içerdiği ViewXL ek programı ile verilerin Excel'de döküm halinde elde edilmesi ve gerekirse makro yazılabilmesi ve verilerin daha sonra değerlendirilmek üzere istenilen formatta (Excel, PostView, MATLAB) kaydedilebilmesini mümkün kılmaktadır. Bu sistem kullanılarak kaydedilen verilerin Excel ortamında grafiği çizilerek breakthrough eğrileri elde edilmiştir.

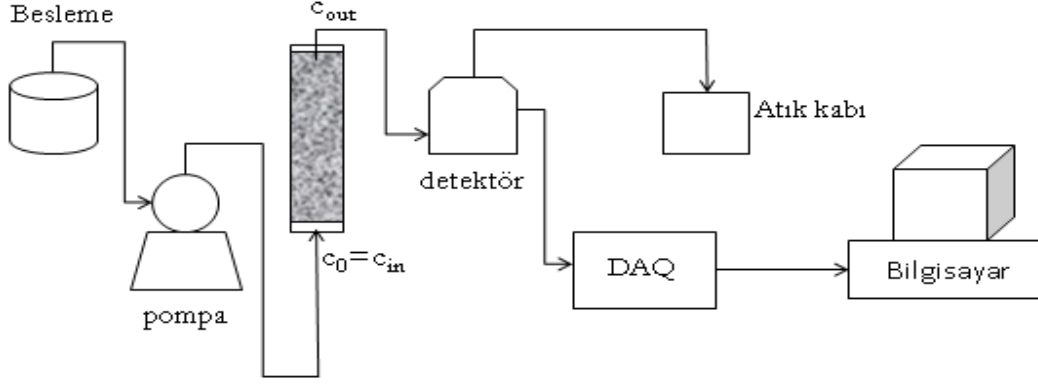


Şekil 4.3. Kullanılan deney düzeneği

4.4. Tek Bileşenli Sistem Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri Şekil 4.4'te şematize edilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında gerçekleştirilen bu deneylerde, önceden Q Sepharose™ XL anyon değiştirici reçine (GE Healthcare) ile doldurulmuş olan farklı boylardaki adsorpsiyon kolonlarına bilinen çeşitli konsantrasyonlarda ve çeşitli akış hızlarındaki protein çözeltilerinin (BSA ve γ -Globulin (Sigma)) kromatografik pompa (Chrom Tech) ile gönderilerek kolonda

gerçekleşen adsorpsiyon sonrası çıkış çözeltisi konsantrasyonlarının UV/VIS kromatografi dedektörü (SunChrom Spectra Flow 501,Almanya) ile ölçülüp veri toplama sistemi aracılığıyla (iOtech, Personal DAQ, 3005) bilgisayara gönderilmesi ve bu veriler kullanılarak breakthrough eğrisinin başlangıç değerlerinden film kütle aktarım direncinin ve bu direnç değeri ile de partikül içi direncin belirlenmesi sağlanmıştır. 1, 2, 4 ve 6 mg/mL olarak belirlenen konsantrasyondaki çözeltiler 2, 3, 4, 6, ve 8 mL/dak akış hızlarında kolona gönderilmiştir. Bu sayede konsantrasyon, akış hızı ve kolon boyundaki değişimin film ve partikül içi kütle aktarım katsayılarını nasıl etkilediğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Buharlaştırmanın önüne geçmek amacıyla deneyler boyunca çözeltinin içinde bulunduğu beher parafilm ile kaplanmıştır. Her deneyden önce sistem 40 dakika süreyle 4 mL/dak hızla su saf su ile yıkanmış ve ardından 15 dakika süreyle 4 mL/dak hızda tampon çözeltisi geçirilerek şartlanmıştır. UV/VIS kromatografi dedektörünün ekranından kullanılan proteine ait dalga boyu için ölçülen çıkış konsantrasyonları gözle takip edilmiş ve sürekli sabit değerler alınana dek deneyler devam ettirilmiştir. Kolonun uygunluğa ulaştığının göstergesi olan sabit değerlerin elde edilmesiyle sonlanan deneylerden veri toplama sistemi aracılığıyla kaydedilip bilgisayara aktarılan verilerle excel ortamında C/C_0 değerlerini okumak amacıyla breakthrough grafikleri çizdirilmiştir. Her deneyin ardından bu kez de tüm sistem yeniden kullanıma hazır hale getirilebilmek için sırasıyla 30 dakika süreyle 4mL/dak hızla NaCl çözeltisi, 40 dakika süreyle 4 mL/dak hızla su ve 15 dakika süreyle 4 mL/dak hızda tampon ile yıkanmıştır. Deney verilerinden elde edilen breakthrough eğrilerinin başlangıç değerleri kullanılarak film kütle aktarım katsayısı k_f ve partikül için kütle aktarım direnci D_s değerinin bulunmasında Bölüm 3.3'te bahsedilen denge dışı (Özdural et al., 2004) yaklaşıma dayanan ilk defa Özdural ve ekibi tarafından yeni bir yöntem olarak geliştirilen model kullanılmıştır (Akkaya and Özdural, 2008; Ben-Shebil et al., 2007; Onaran et al., 2008)



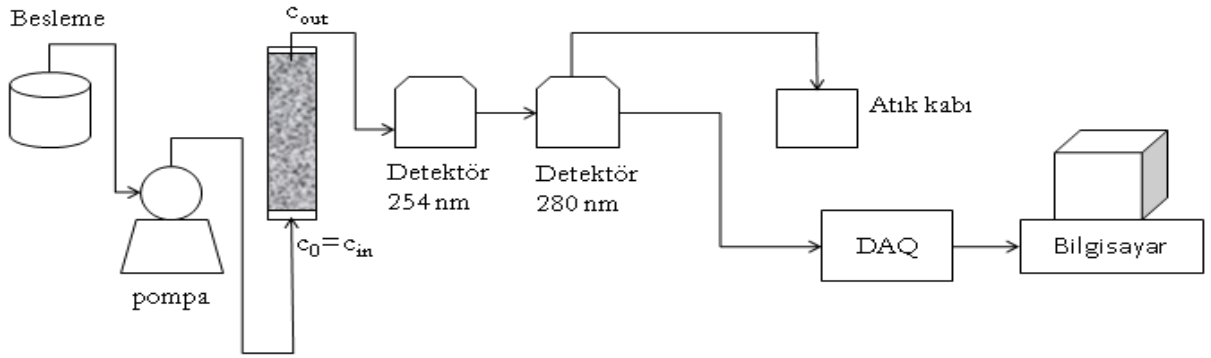
Şekil 4.4. Tek bileşenli sistem deneylerinin yürütüldüğü düzeneğinin şematik gösterimi

4.5. İki Bileşenli Sistem Deneyleri

İki bileşenli sistemlerde kullanılmak amacıyla BSA (Bovine Serum Albumin) ve γ -Globulin (γ -Globulins from human blood) proteinleri Sigma firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere bu proteinlerin distile su ile çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) yürütülmüştür.

İki bileşenli sistem deneyleri de Bölüm 4.4'te anlatılan tek bileşenli sistem deneyleri gibi yapılmıştır. Bu kez 6 mL/dak akış hızında, toplam konsantrasyon 6, 10 ve 12 mg/mL olarak seçilmiş, bileşenlerin çözeltideki oranları değiştirilmiştir. Çalışılan sistem deney düzeneği Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Sistemin işleyişi tek bileşenli sistemler için anlatılanla aynıdır, ancak buradaki tek fark 280 ve 254 nm'de ölçüm yapan seri bağlı iki UV-Visible dedektörün (Cole Palmer Fixed Wavelength Detector DFW-20, ABD- SunChrom Spectra Flow 501, Almanya) kullanılmasıdır. Bu deney düzeneğinde ilk dedektör olan Cole Palmer Fixed Wavelength Detector DFW-20 adından da anlaşılacağı gibi tek dalga boyunda ölçümler yapabilmektedir. Dedektörün içinde takılı bulunan lambası 254 nm dalga boyuna ayarlı olup bir de 280 nm dalga boyunda kullanılmak üzere yedek lambası mevcuttur. Bu sebeple bu dedektör kullanılarak yalnızca 254 nm dalga boyu için γ -Globulin'in konsantrasyonları ölçülmüştür. Kolon çıkışı bu dedektörden sonra 2. çoklu dalga boylarında ölçüm alabilen SunChrom Spectra Flow 501 UV-VIS

dedektörüne geçer ve çalışılacak dalga boyu 280 nm'ye ayarlanmış olan bu dedektörle de BSA'nın konsantrasyon değerleri ölçülmektedir. Bu sayede 2 farklı dedektör kullanılarak besleme çözeltisi içerisindeki her bir protein için ayrı ayrı kolon çıkışı konsantrasyon değerleri ölçülüp kaydedilmekte ve zamana karşı grafiğe geçirilerek breakthrough eğrileri çizdirilebilmektedir. Bu verilerle yukarıda bahsedildiği şekilde kütle aktarım katsayıları belirlenebilmektedir. Böylelikle tek ve iki bileşenli sistemler ve bileşenlerin çözeltideki oranlarının adsorpsiyonu ve kütle aktarım katsayılarını nasıl etkilediği karşılaştırılabilmektedir.



Şekil 4.5. İki bileşenli sistem deneylerinin yürütüldüğü düzeneğin şematik gösterimi

Tek ve iki bileşenli sistemler için yürütülen deney planı Çizelge 4.2 ve 4.3 ile verildiği gibidir:

Çizelge 4.2. Tek bileşenli sistem deney planı

Protein	Kolon Boyu (cm)	C_o (Başlangıç konsantrasyonu) (mg/mL)	Q (Besleme akış hızı) (mL/dak)
BSA	2,5	4-6	2-3-4
BSA	5	4-6	2-3-4
BSA	10	4-6	2-3-4
γ -Globulin	2,5	4-6	2-3-4-6-8

Çizelge 4.3. İki bileşenli sistem deney planı

Protein Karışımı Çözeltisi (BSA+ γ -Globulin)	C_o (Başlangıç konsantrasyonu=6-10-12 mg/mL)	
	BSA	γ -Globulin
Kolon Boyu=2,5 cm	4	2
	8	2
Q (Besleme akış hızı)=6mL/dak	8	4
	6	6
	4	8

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞILMASI

Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda, öncelikle kullanılacak protein karışımları araştırılmış ve UV-VIS kromatografik dedektör (SunChrom SpectraFlow 501, Almanya) kullanılarak dalga boyları tespit edilmiştir. Proteinlere karar verilmesinin ardından sabit faz ile doldurulan çeşitli boylardaki kromatografi kolonlarında sırasıyla tek ve çok bileşenli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilip breakthrough eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen bu eğriler, genel hız modelinin sayısal olarak çözümüne yönelik farklı ve hızlı bir algoritma kullanılarak (Özdural, 2004; 2011) simüle edilmiş ve deneysel sonuçlar model çıktılarıyla karşılaştırılarak homojen partikül difüzyon katsayısı tespit edilmiştir. Deneyler sırasında kromatografi pompası kullanılmıştır. Pompa çıkışı kolona beslenmiş, kolon çıkışı ise çoklu dedektör sisteminde geçirilerek zamana karşı sürekli olarak ölçülmüştür. Dedektör sinyalleri Bölüm 4.3'te anlatılan DaqView programı kullanılarak data-acquisition sistemi yardımıyla bilgisayara beslenmiş ve dijital ortamda konsantrasyon-zaman verileri kaydı gerçekleştirilmiştir. Yürütülen adsorpsiyon deneyleri sırasıyla tek ve iki bileşenli sistemlerde farklı kolon boyu, akış hızı ve başlangıç konsantrasyonlarında Şekil 4.3. ile verilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.1. Proteinlerde Dalga Boyu Taraması

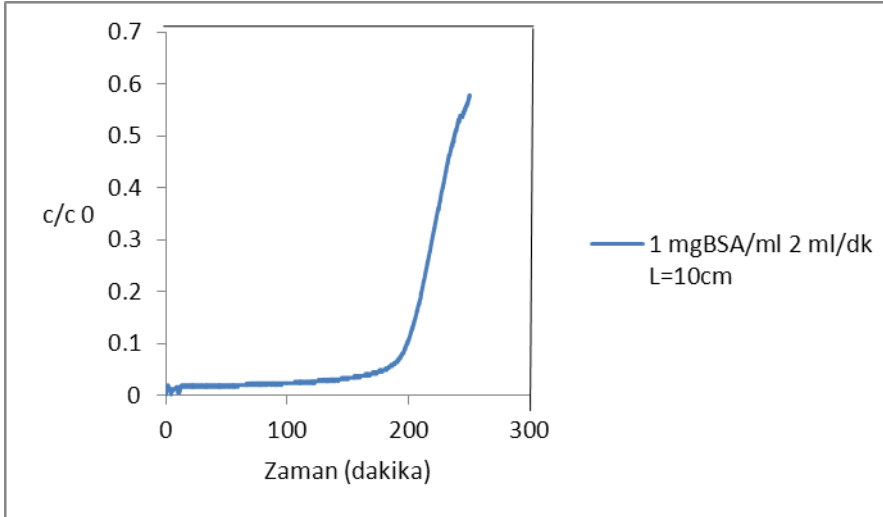
4 mg/mL konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan BSA, Lizozim ve γ -Globulin stok çözeltilerinin istenilen oranlarda seyreltilmeleriyle 2, 1, 0.5 ve 0.25 mg/mL konsantrasyonunda hazırlanan numunelerin Cole-Parmer (A.B.D) 2100 UV series spektrofotometre yardımıyla dalga boyu taramaları yapılmıştır. Absorpsiyon ölçümlerinde ışık yolu genişliği 1 cm olan kuvars küvet kullanılmıştır. BSA ve lizozim için maksimum absorbansa karşı gelen dalga boyu 280 nm ve γ -Globulin için ise 254 nm olarak tespit edilmiştir. Etkili bir ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için dalga boyu 280 nm olan BSA ve 254 nm olan γ -Globulin proteinlerini içeren karışımın besleme çözeltisi olarak hazırlanmasına karar verilmiştir. Her iki proteininde Langmuir izotermine uyduğu yapılan literatür taramasıyla belirlenmiştir (Chen et al., 2002; Sağlam, 2009)

5.2. Tek Geçişli Tek Bileşenli Sistemlerde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri

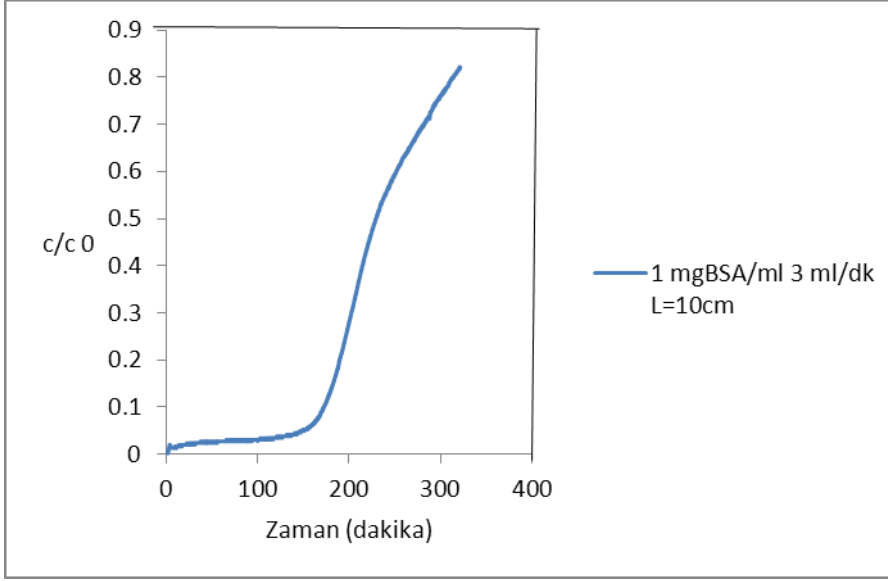
5.2.1. BSA'nın kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri

Tek bileşenli besleme çözeltileri için öncelikle BSA proteininin kullanıldığı deneyler yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar farklı kolon boylarında (10, 5 ve 2.5 cm), farklı başlangıç konsantrasyonlarında (6, 4, 2 ve 1 mg/mL) ve farklı akış hızlarında (4.0, 3.0 ve 2.0 mL/dak) tekrarlanmış, elde edilen breakthrough profilleri değerlendirilmiştir. Bölüm 4.3'te anlatılan DaqView programı kullanılarak zamana karşı değişen kolon çıkış konsantrasyonlarının sürekli olarak kaydedilmesiyle elde edilen veriler bilgisayar ortamında excel ile çizdirilmiş ve aşağıdaki grafiklerde sırasıyla farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için farklı akış hızlarında ve farklı boydaki kolonlarda elde edilen breakthrough profilleri gösterilmiştir. Verilerin okunabilirlik aralığında olması amacıyla dedektör 5Au (Absorption unit) 1 V çıkış verecek şekilde ayarlanmıştır.

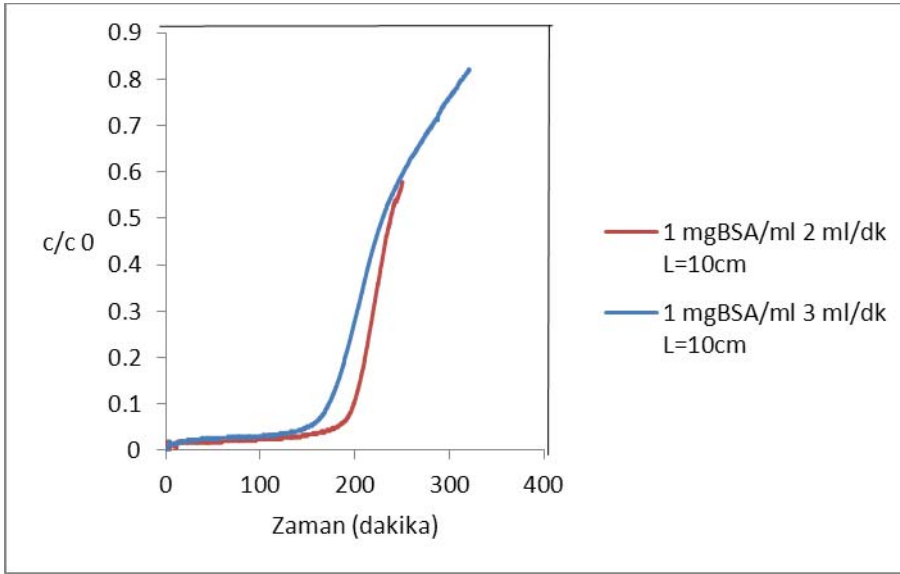
a) L=10 cm kolon boyu için:



Şekil 5.1. $C_0=1$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında L=10 cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

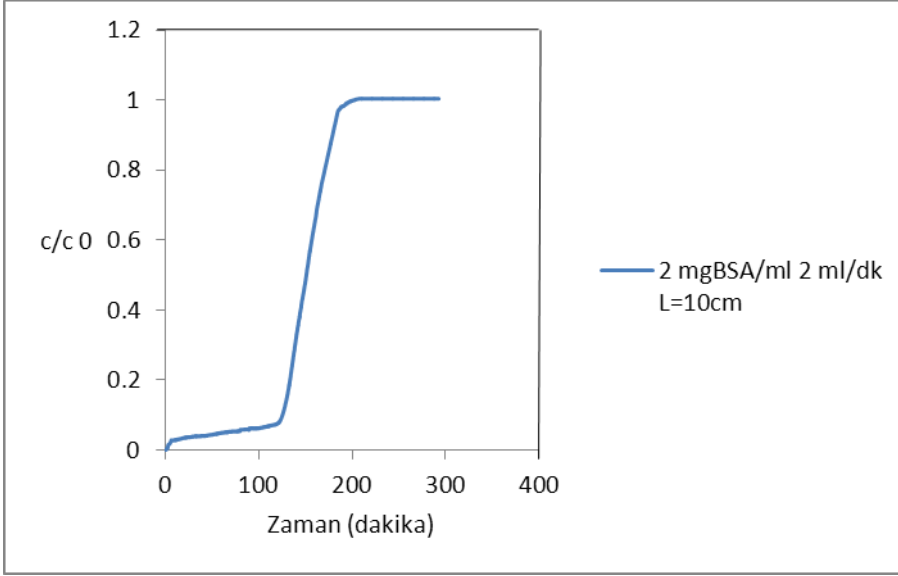


Şekil 5.2. $C_0=1$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

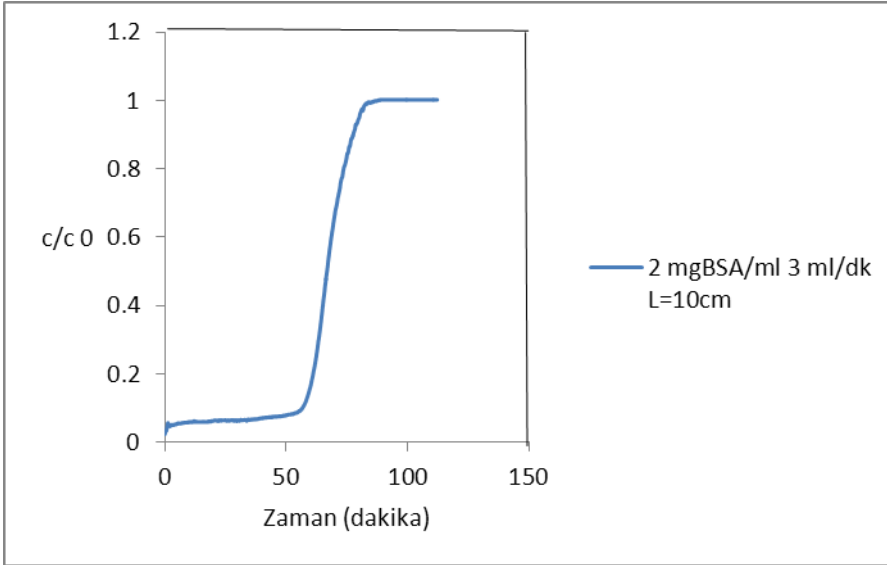


Şekil 5.3. 10 cm uzunluğundaki kolonda, 1 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.3.'e bakıldığında konsantrasyon 1 mg/mL iken kolonun doyması için geçen sürenin yaklaşık 350 dakikadan da daha fazla olduğu görülmüş ve bu sebepten dolayı başlangıç konsantrasyonu artırılarak deneylere devam edilmiştir.

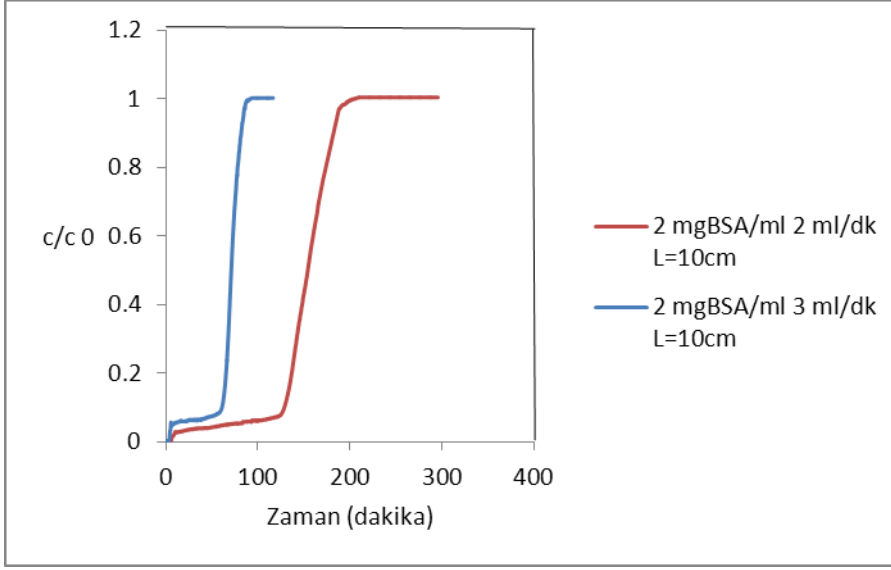


Şekil 5.4. $C_0=2$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



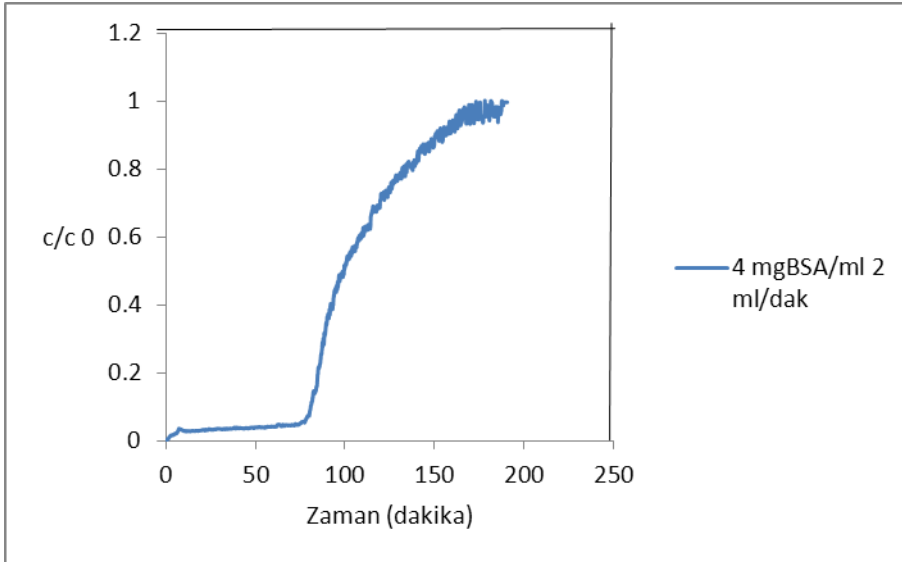
Şekil 5.5. $C_0:2$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

Şekil 5.4. ve 5.5.'e bakılarak konsantrasyon sabit tutulduğunda akış hızındaki değişimin breakthrough eğrileri üzerindeki etkisini görmek amacıyla grafiklerin karşılaştırılmış halleri Şekil 5.6. ile verilmiştir.

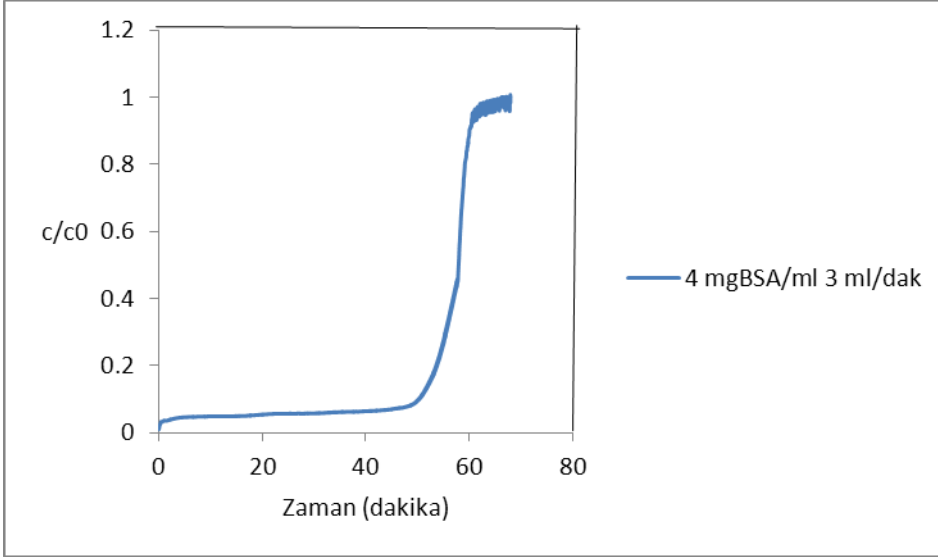


Şekil 5.6. 10 cm uzunluğundaki kolonda, 2 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

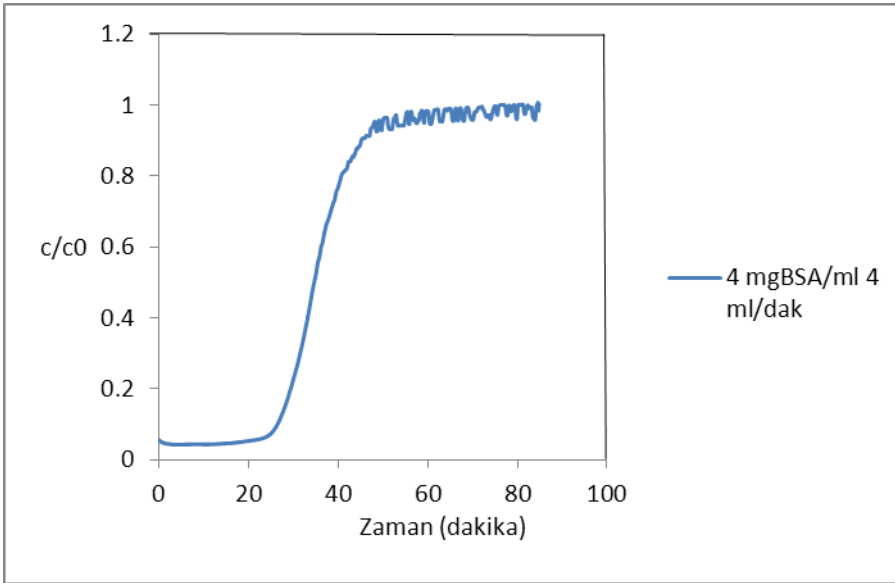
Şekil 5.6.'ya bakıldığında kolonun doygunluğa ulaşmasının kabul edilebilir olmakla birlikte yine de uzun zaman aldığı görülmüş ve bunu kısaltmak amacıyla konsantrasyon artırılarak deneylere devam edilmiştir.



Şekil 5.7. C₀=4 mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında L=10 cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

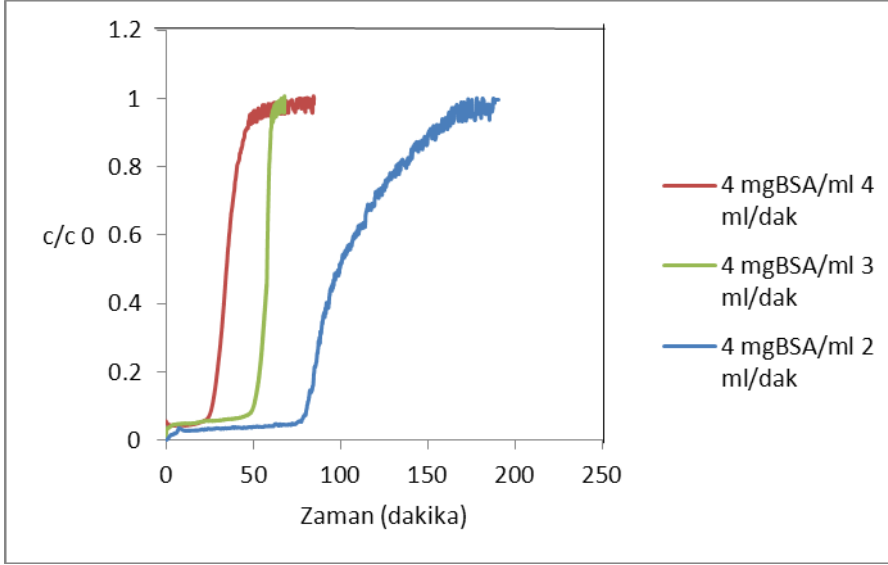


Şekil 5.8. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



Şekil 5.9. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=10$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

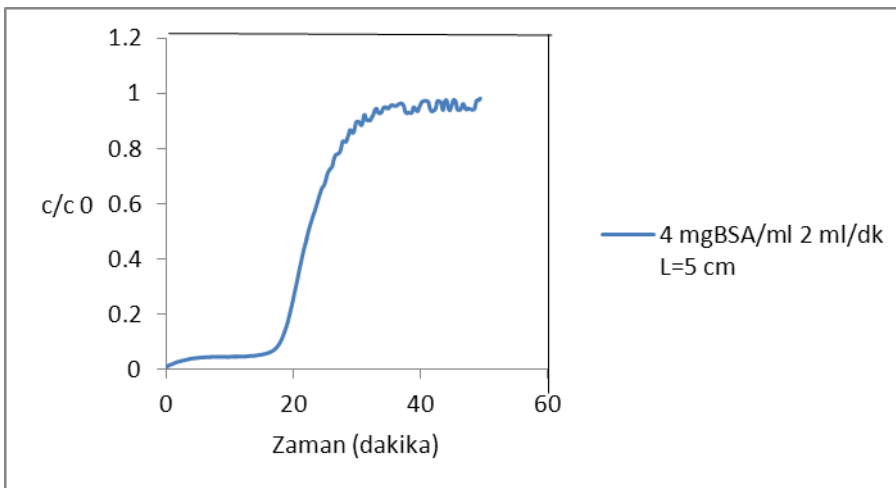
Yüksek konsantrasyonda farklı akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.10 ile verilmiştir.



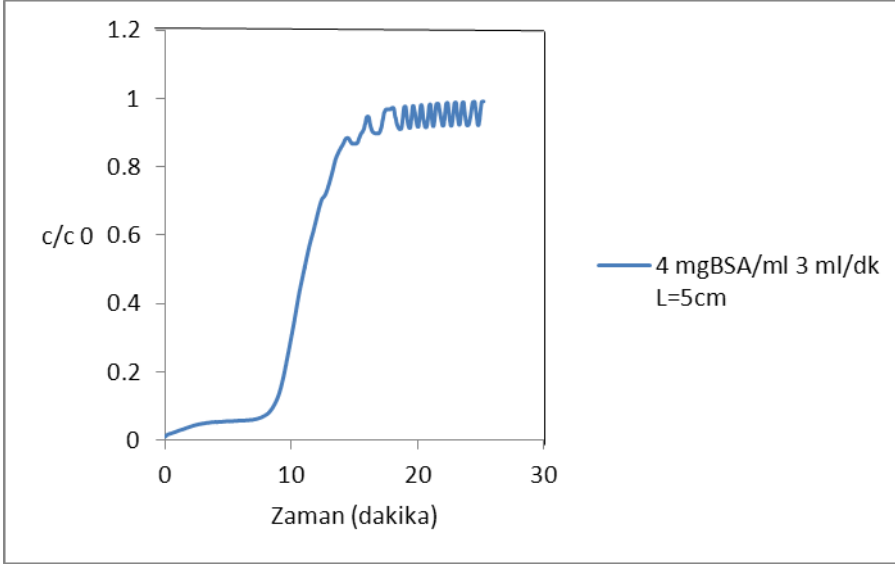
Şekil 5.10. 10 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

Bu deneyler sonucu 1 mg/mL ve 2 mg/mL konsantrasyonunda yapılan deneylerin etkili sonuçlar vermediğine ve 10 cm'lik kolon boyunun gerek kolonu doyurmak için harcanan protein miktarının fazla olması gerekse deneylerin uzun sürmesi nedeniyle verimli olmadığına karar verilmiş ve bu sebeple başlangıç konsantrasyonu artırılıp kolon boyu kısaltılarak deneylere devam edilmesi uygun bulunmuştur.

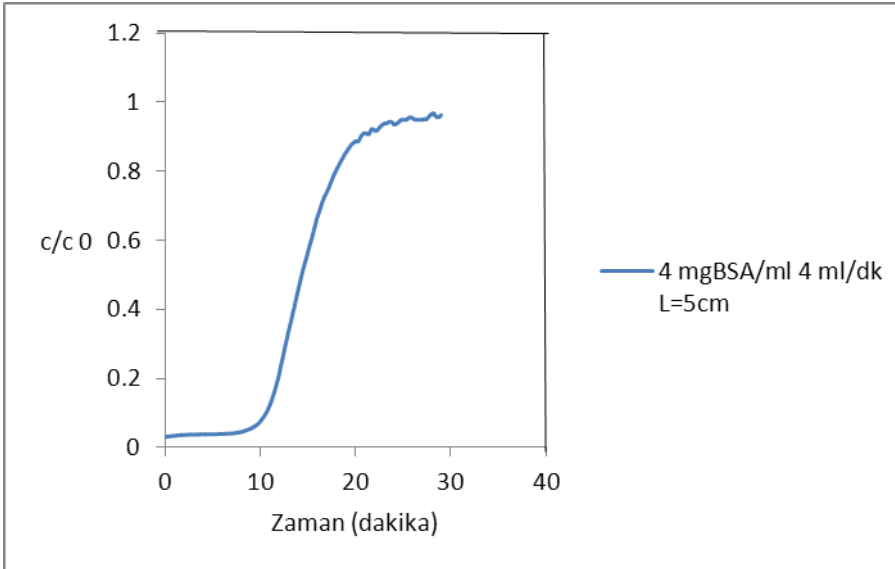
b) L=5 cm kolon boyu için:



Şekil 5.11. C₀=4 mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında L=5 cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

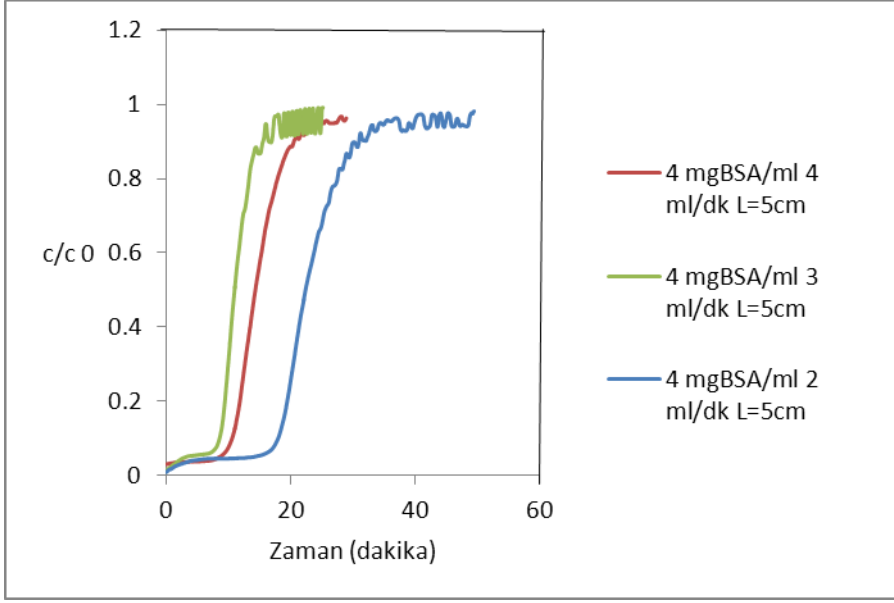


Şekil 5.12. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



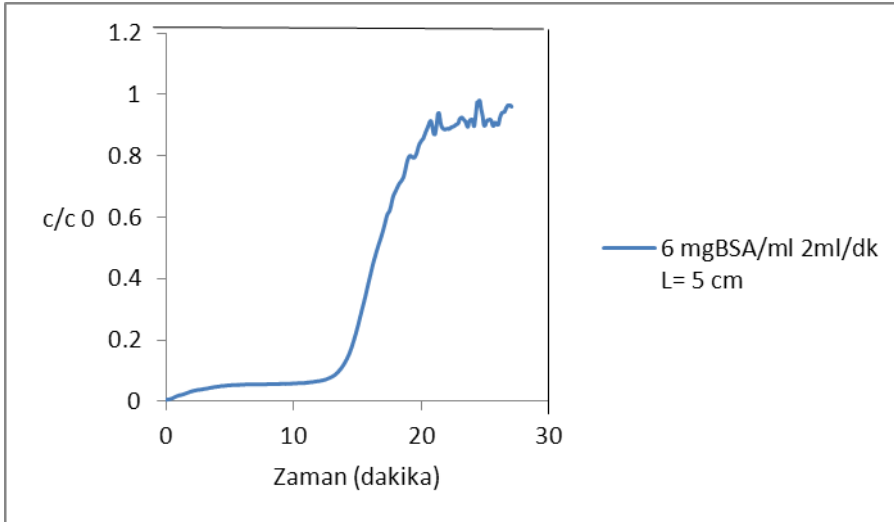
Şekil 5.13. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

5 cm uzunluğundaki kolonda 4 mg/mL konsantrasyonundaki BSA çözeltisi ile yapılan deneyler sonucu elde edilen breakthrough eğrileri farklı akış hızlarına göre karşılaştırılmak amacıyla Şekil 5.14 ile verilmiştir.

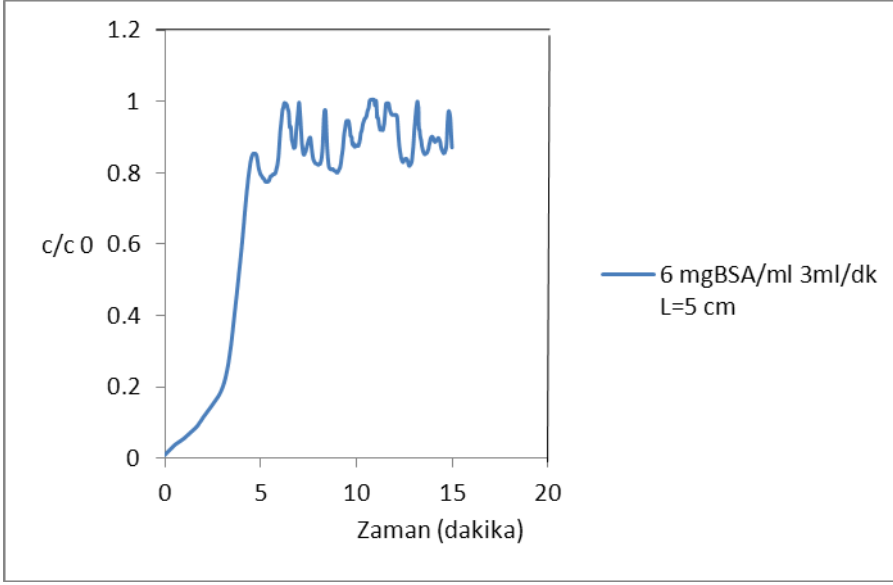


Şekil 5.14. 5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

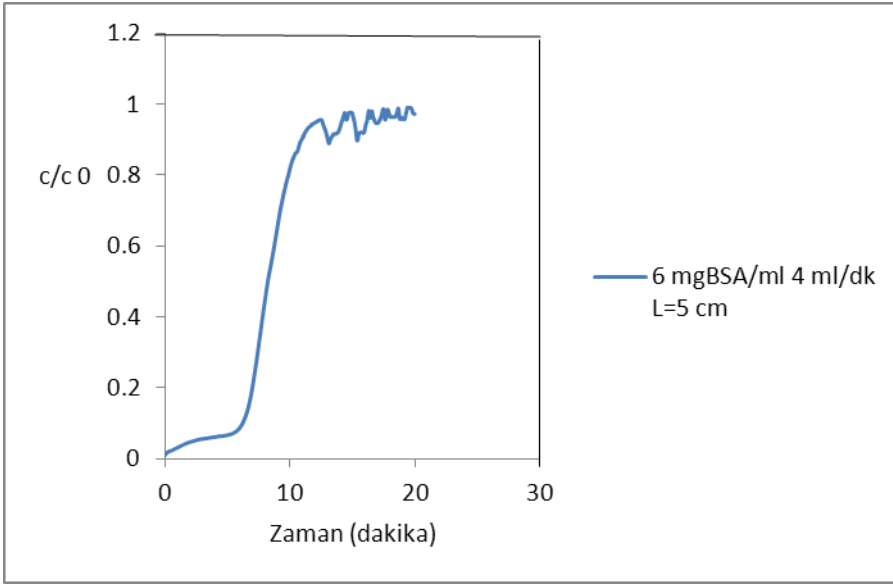
Aynı kolonda konsantrasyon artırılarak deneylere devam edilmiş ve 4 mg/mL konsantrasyonundaki deney grubunda çalışılan akış hızları için yüksek konsantrasyonda deneyler tekrarlanmıştır.



Şekil 5.15. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

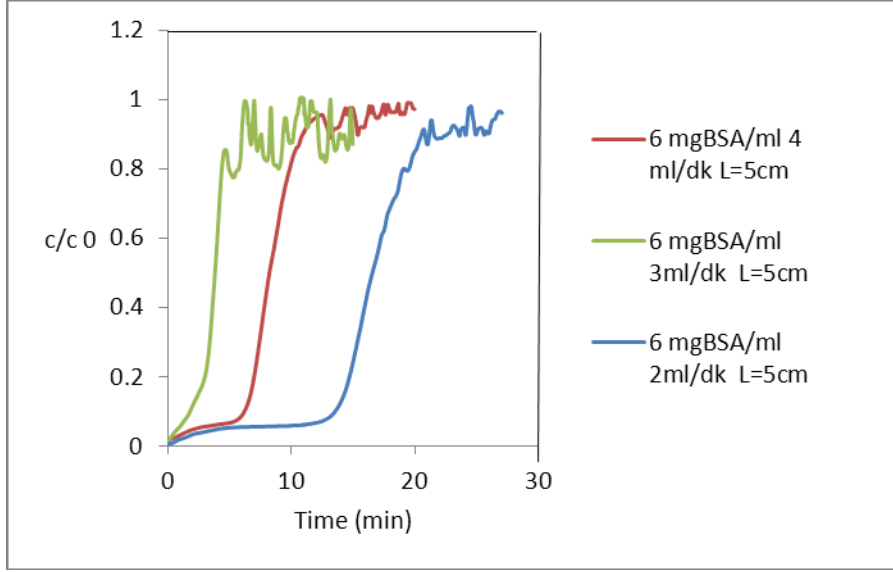


Şekil 5.16. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



Şekil 5.17. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

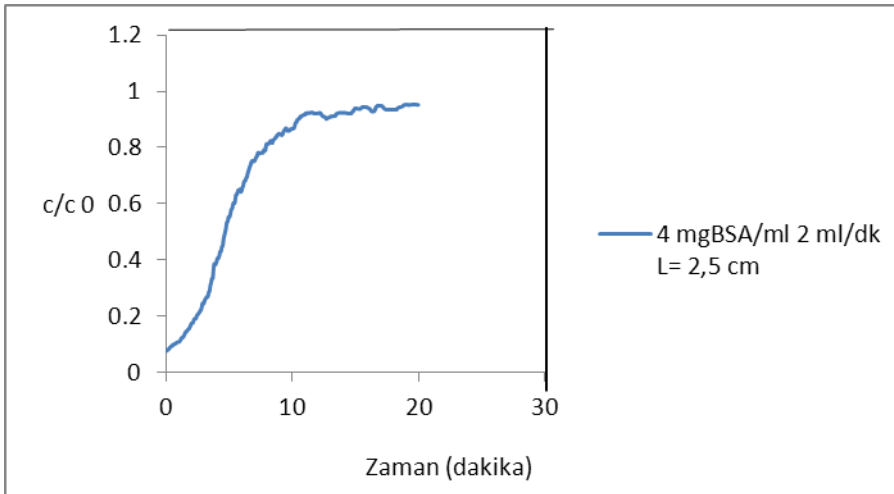
Başlangıç konsantrasyonu 6 mg/mL iken elde edilen farklı hızlardaki deney sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.18 ile verilmiştir.



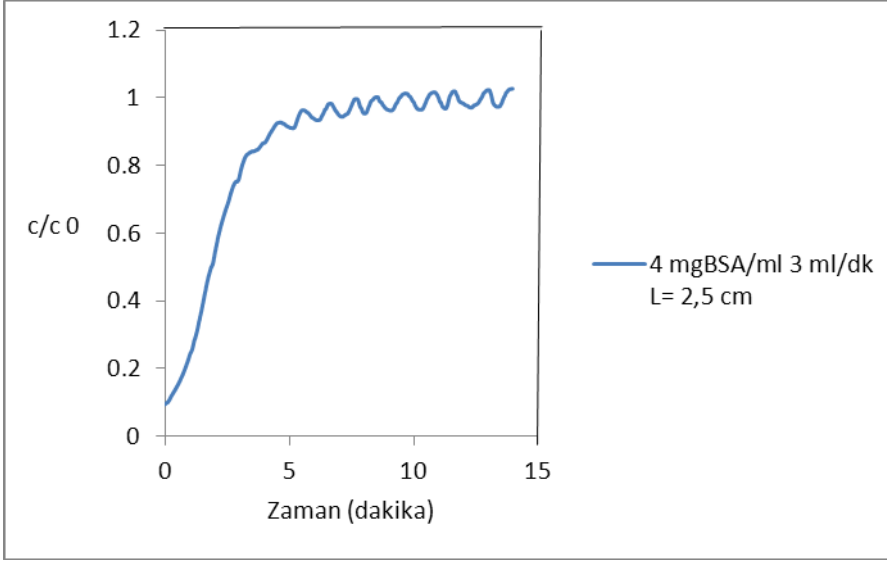
Şekil 5.18. 5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

5 cm uzunluğundaki kolon için de farklı konsantrasyon ve akış hızındaki veriler elde edildikten sonra bu kez de mevcut olan 2,5 cm uzunluğundaki kolon doldurulmuş ve 5 cm'lik kolonda yapılan deneyler bu kez de 2,5 cm'lik kolon için yinelenerek hem kolon boyunun hem de akış hızı ve konsantrasyonun etkilerini incelemek amaçlanmıştır.

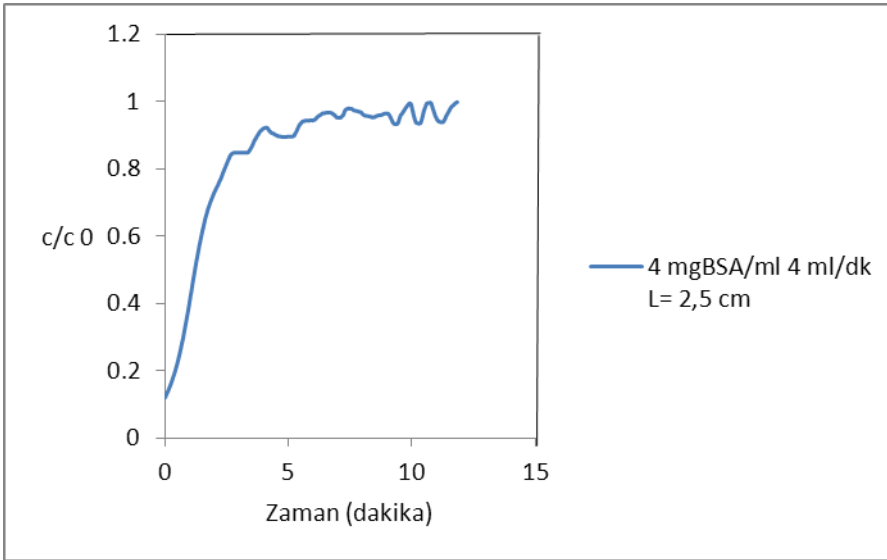
c) L=2,5 cm kolon boyu için:



Şekil 5.19. C₀=4 mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında L=2,5 cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

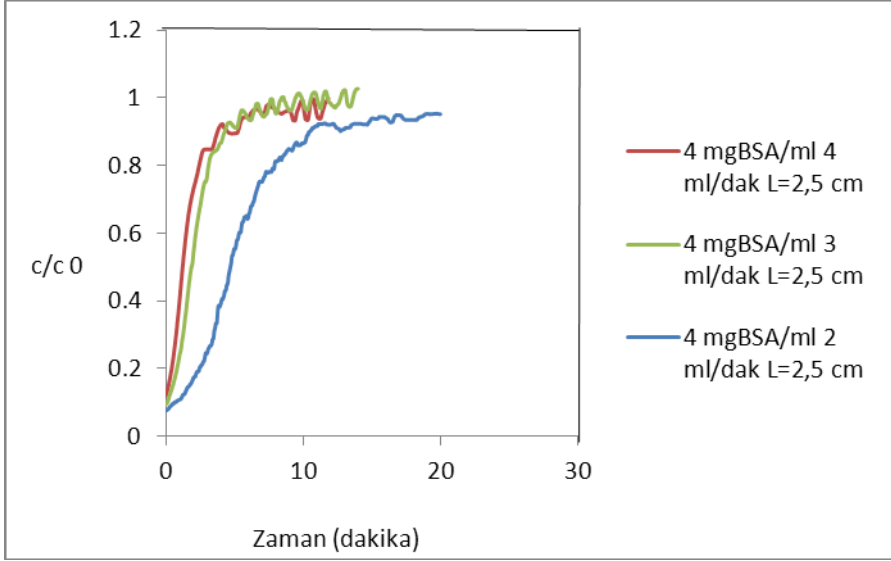


Şekil 5.20. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



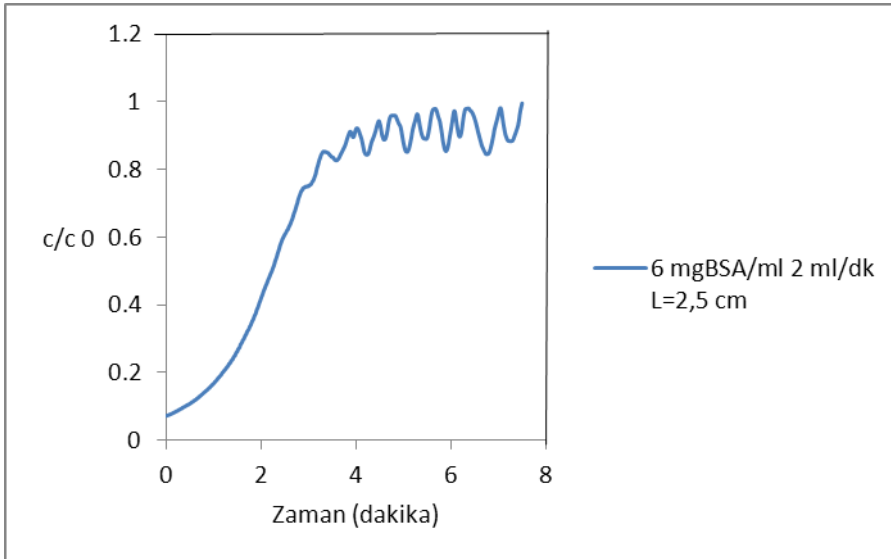
Şekil 5.21. $C_0=4$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

2,5 cm uzunluğundaki kolonda 4 mg/mL konsantrasyonundaki BSA çözeltisi kullanılarak 3 farklı akış hızında deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.22 ile aşağıda verilmiştir.

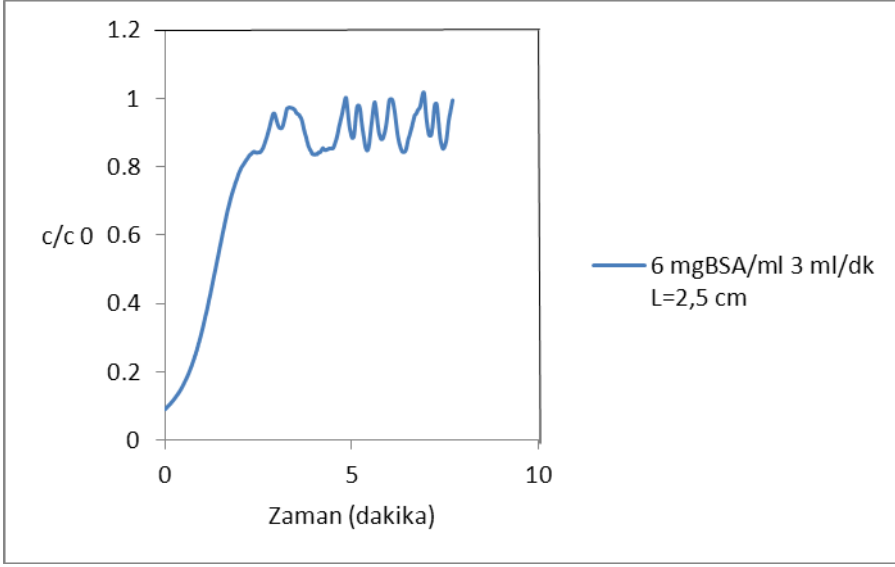


Şekil 5.22. 2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

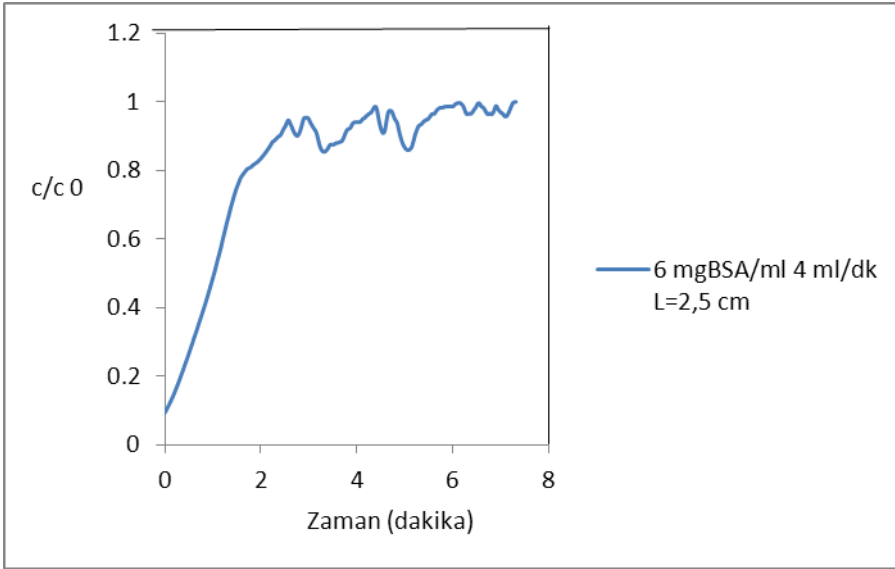
Son olarak 2,5 cm uzunluğundaki kolonda 6 mg/mL BSA konsantrasyonundaki çözeltilerle farklı hızlarda deneyler yapılmış ve sonuçları aşağıda Şekil 5.23-24 ve 25 ile verilmiştir.



Şekil 5.23. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

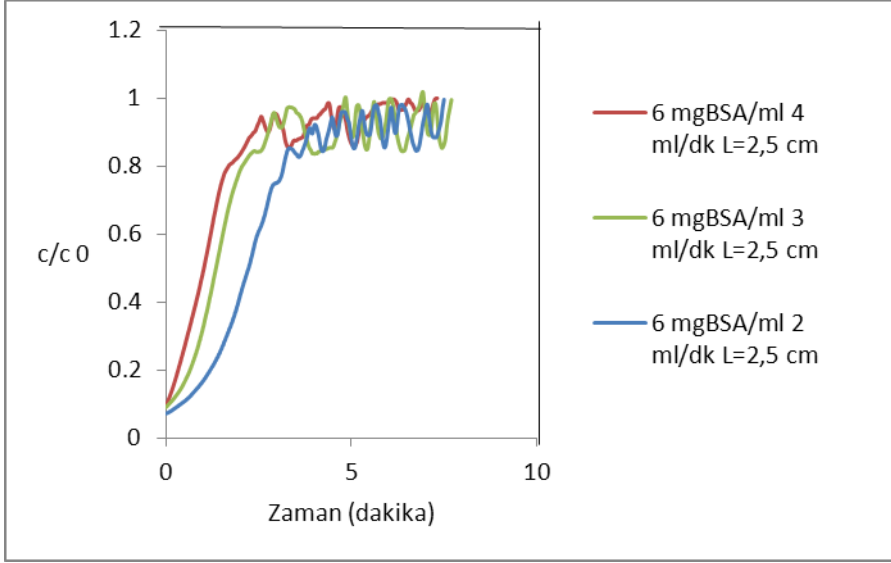


Şekil 5.24. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



Şekil 5.25. $C_0=6$ mgBSA/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

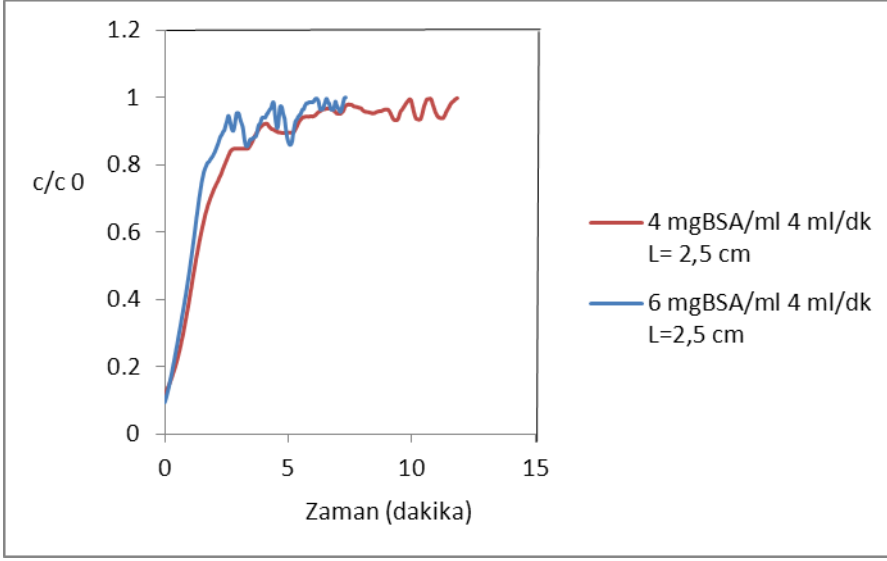
6 mg/mL konsantrasyonu için farklı hızlarda elde edilen eğriler karşılaştırılmak amacıyla Şekil 5.26'da toplu olarak verilmiştir.



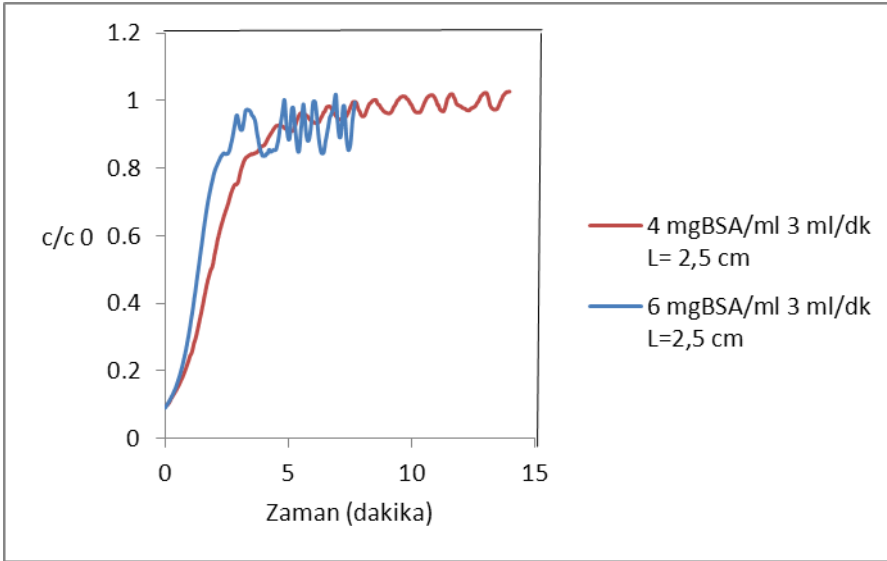
Şekil 5.26. 2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki BSA çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 5.22 ve 26'da da görüldüğü gibi kolon boyu kısaldıkça ve konsantrasyon arttıkça film kütle aktarım katsayısını hesaplamada gerekli olan breakthrough eğrisinin başlangıç değerleri daha kolay okunabilmektedir.

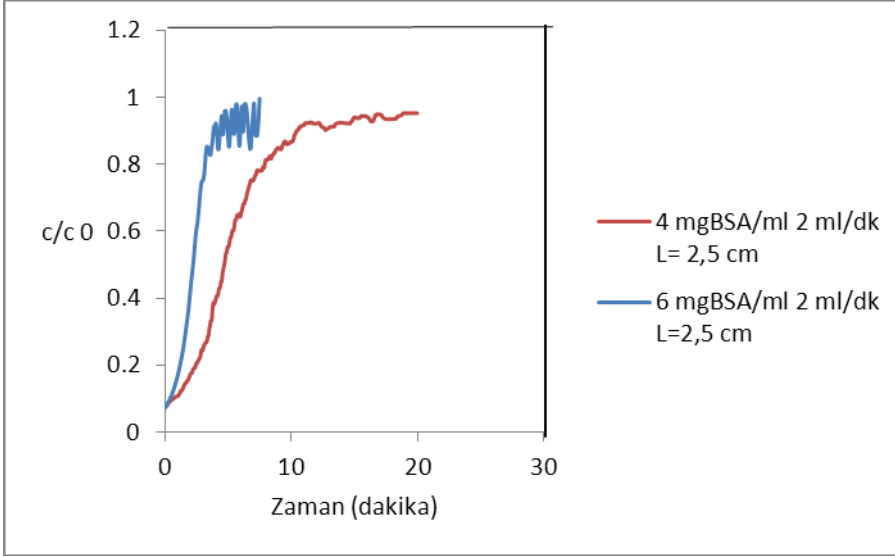
Şekil 5.14, 18, 22 ve 26'da aynı konsantrasyonların farklı uzunluktaki kolonlarda, farklı akış hızlarındaki profilleri incelendikten sonra bu sefer de aynı akış hızının farklı konsantrasyonlardaki breakthrough eğrileri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla aşağıdaki grafikler 2,5 ve 5 cm uzunluğundaki kolonlar için yeniden çizdirilmiştir. Böylelikle partikül içi kütle aktarım direncinin ve partikül dışı film kütle aktarım katsayısının değişen hidrodinamik şartlar ve konsantrasyon değerlerine göre adsorpsiyonu nasıl etkilediklerinin incelenmesi ve hakim direncin hangisi olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.



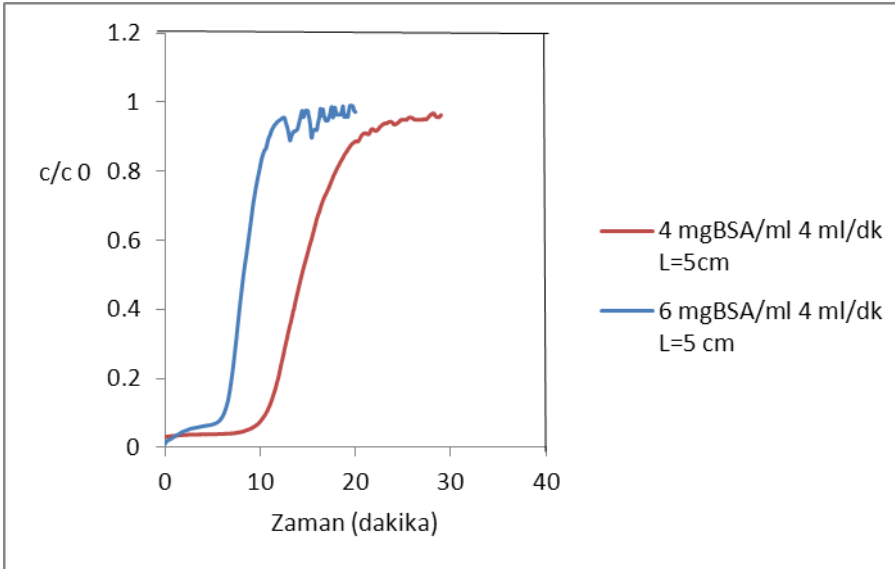
Şekil 5.27. 2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 4mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri



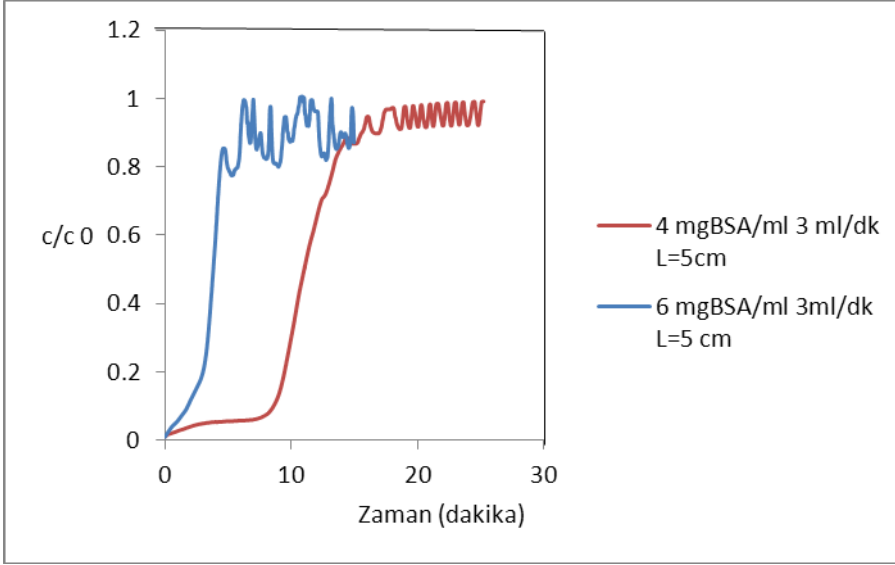
Şekil 5.28. 2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 3mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri



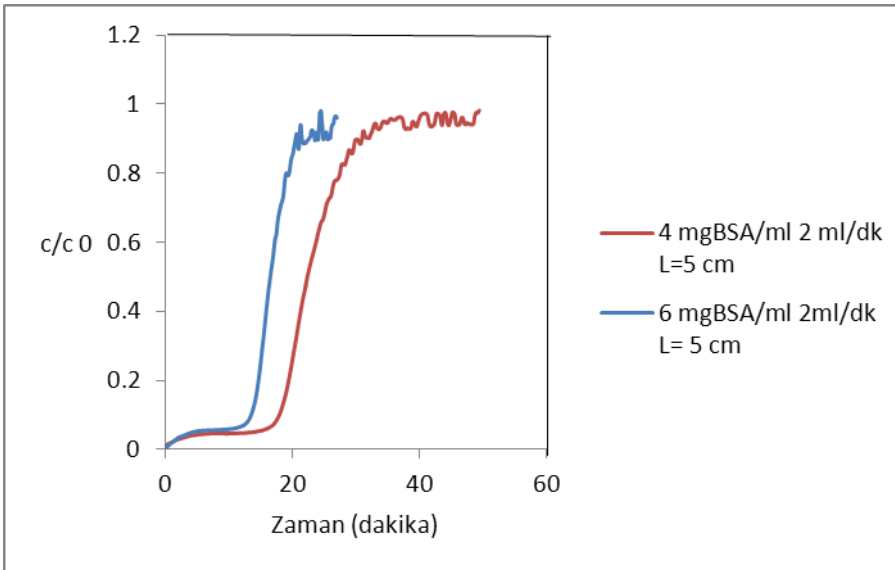
Şekil 5.29. 2,5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 2mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri



Şekil 5.30. 5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 4mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri



Şekil 5.31. 5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 3mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri



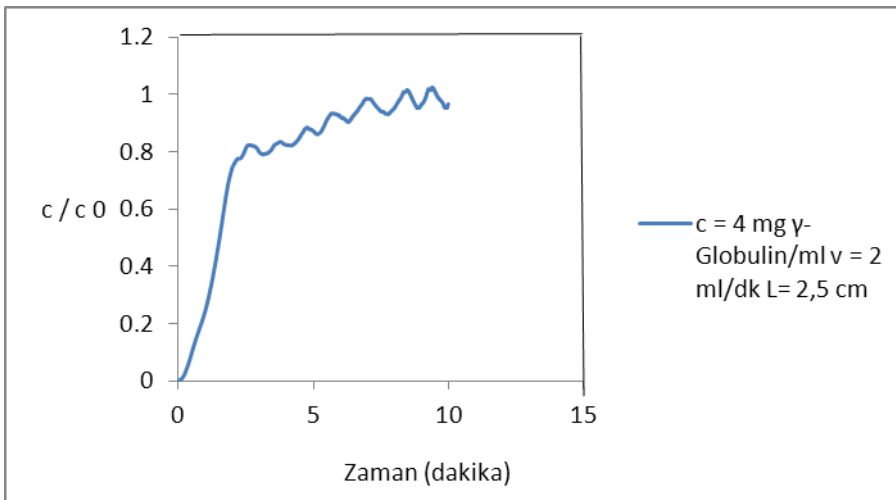
Şekil 5.32. 5 cm'lik kolonda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki BSA çözeltisi için 2mL/dak akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri

5.2.2. γ -Globulin'in kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri

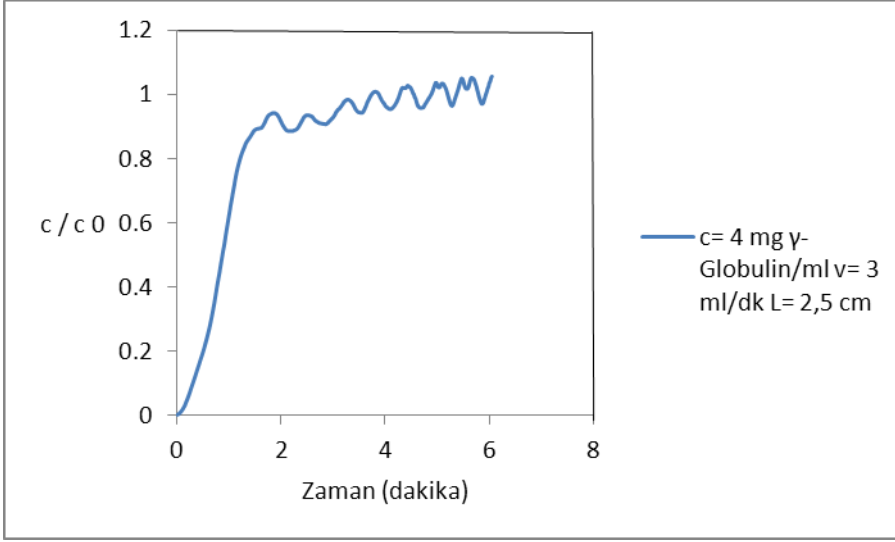
Tek bileşenli sistemlerde yapılan deneysel çalışmalara γ -Globulin ile devam edilmiştir. Bölüm 5.2.1'de BSA için anlatılan deney programı tekrarlanmış fakat sonuçlar incelendiğinde γ -Globulin deneylerinde kolonu doyurmanın güç olduğundan ötürü 10 cm'lik kolonun ve de eğrideki başlangıç değerlerinin çok düşük olmasından ötürü de 1 mg/mL ve 2 mg/mL'lik konsantrasyonların kullanılmamasına karar verilmiştir. Bu doğrultuda 2,5 cm uzunluğundaki kolonlarda 4 mg/mL ve 6 mg/mL konsantrasyonundaki çözeltilerle 2-3-4-6 ve 8 mL/dak akış hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı değişen kolon çıkışı konsantrasyon değerlerinin DaqView programı kullanılarak bilgisayara aktarılıp grafikleri çizilmiştir. Verilerin okunabilirlik aralığında olması amacıyla dedektör 5Au (Absorption unit) 1 V çıkış verecek şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir.

a) L=2,5 cm kolon boyu için:

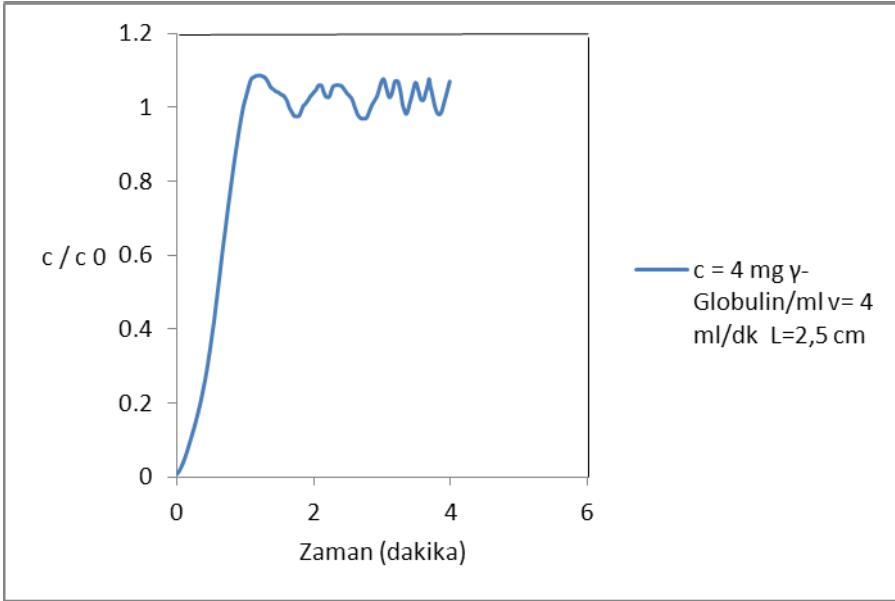
Gerek γ -Globulin'in sudaki çözünürlüğünün düşük oluşu gerekse kolonu tam olarak doldurmak için gerekli olan protein miktarının fazlalığı, deneylere en düşük kolon boyu ve kabul edilebilir en düşük konsantrasyon ile başlamayı gerekli kılmıştır. BSA kullanılarak 1 mg/mL ve 2 mg/mL ile yapılan deneylerde adsorpsiyonun başlarında C/C_0 değerlerinin tam olarak okunamadığı görülmüş ve bu sebeple deneylere 4 mg/mL γ -Globulin kullanılarak 2 mL/dak hızla başlanmaya karar verilmiştir.



Şekil 5.33. $C_0=4$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

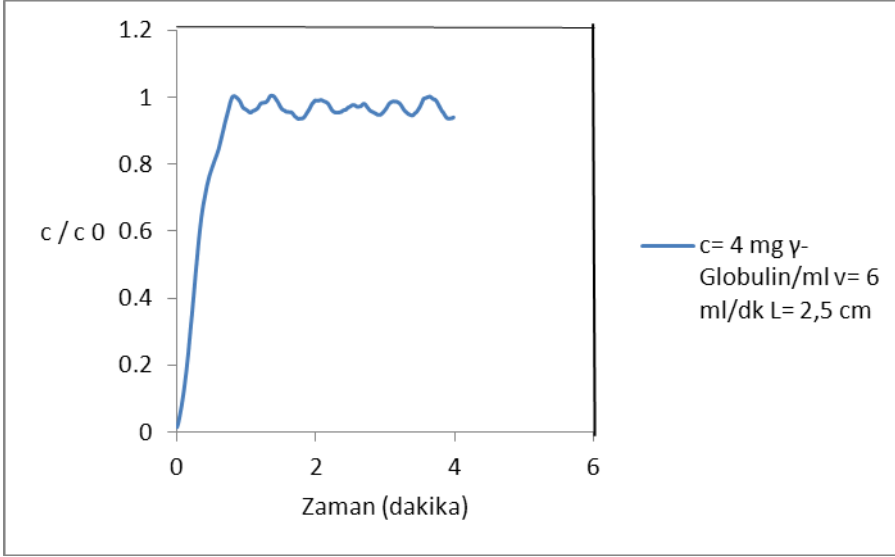


Şekil 5.34. $C_0=4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi

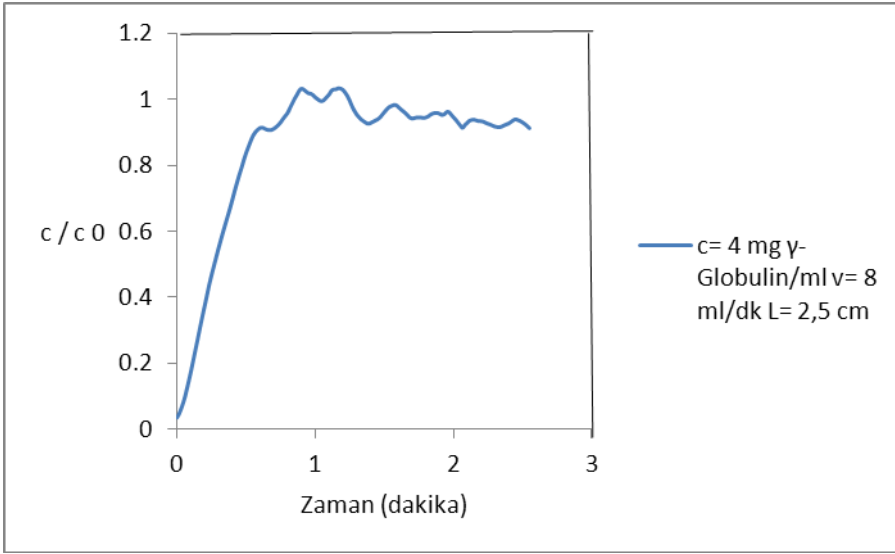


Şekil 5.35. $C_0=4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi

BSA kullanılarak yapılan deneylerde çalışılan en yüksek akış hızında dahi $\gamma\text{-Globulin}$ kullanıldığında başlangıçtaki C/C_0 değerlerinin okumasının güç olduğu görülmüştür. Bu sebeple akış hızı artırılarak deneyler yürütülmeye devam edilmiştir.

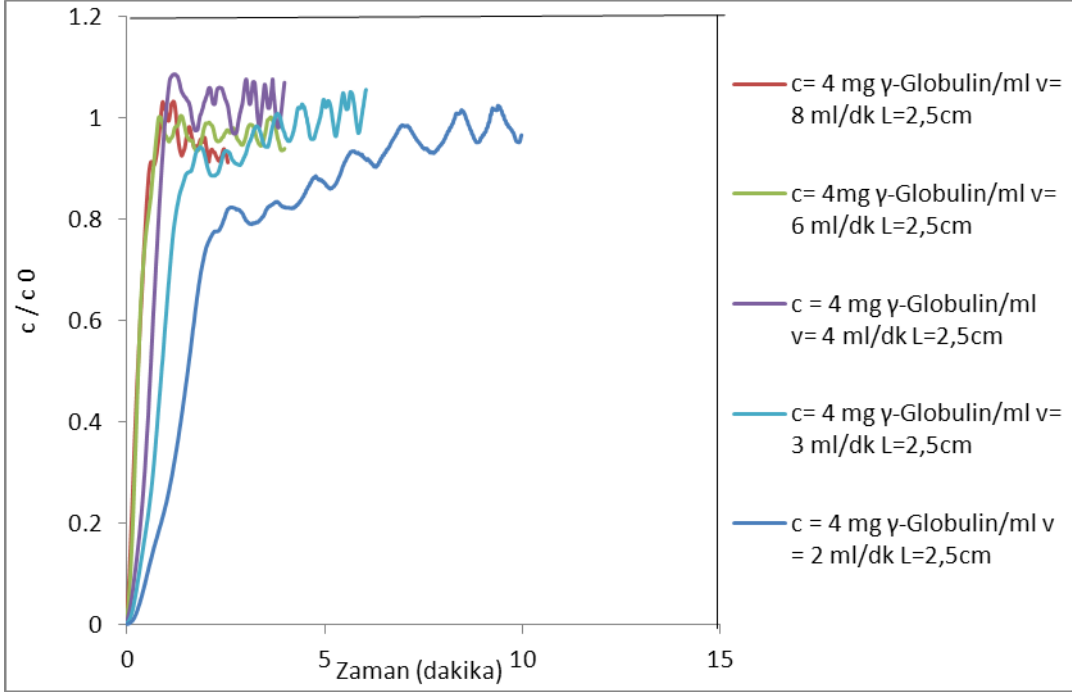


Şekil 5.36. $C_0=4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi



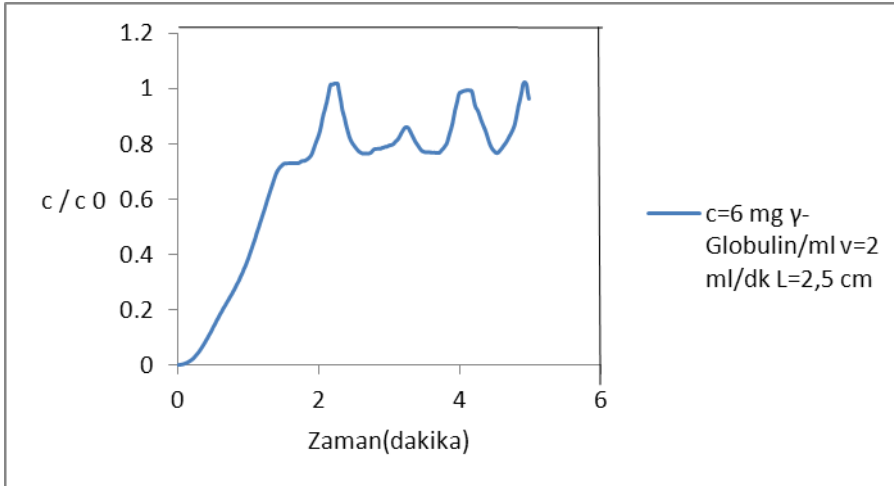
Şekil 5.37. $C_0=4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 8 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi

Akış hızının artırılması ile adsorpsiyonun başlangıç değerleri başarıyla okunmuş fakat bu sefer de kolonda basınç düşmesi sorunuyla karşı karşıya kalınmıştır. Bu sebeple $2,5 \text{ cm}$ 'lik kolon için maksimum çalışma hızı 8 mL/dak olarak belirlenmiştir.

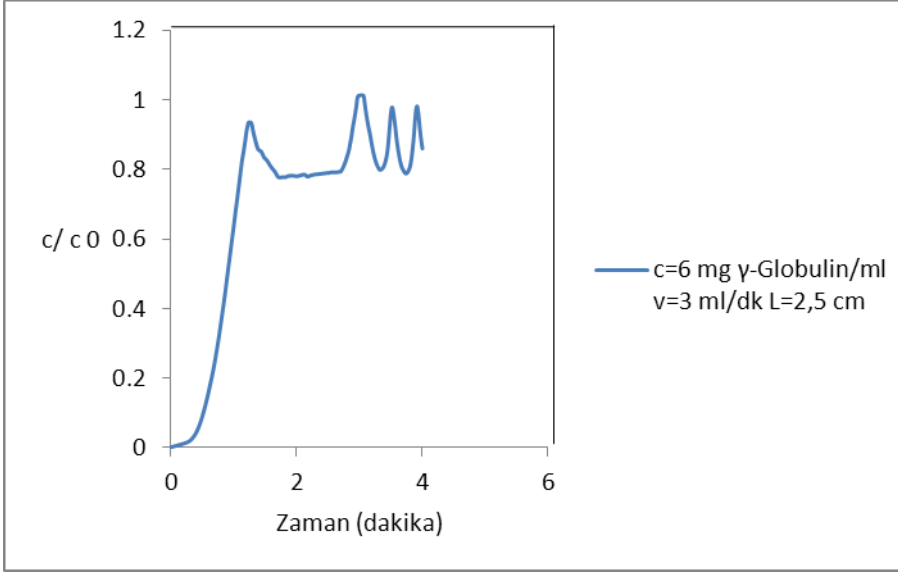


Şekil 5.38. 2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 4 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki γ -Globulin çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

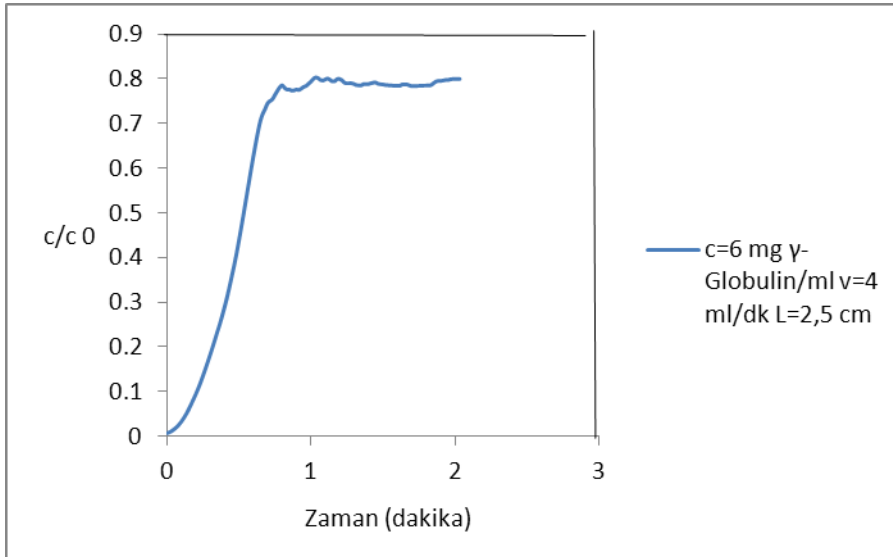
Kolonda akış hızının daha fazla arttırılamıyor olması nedeniyle bu sefer de konsantrasyon arttırılarak aynı akış hızlarında adsorpsiyonun başlangıç değerlerinin okunması amaçlanmıştır.



Şekil 5.39. $C_0=6$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 2 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

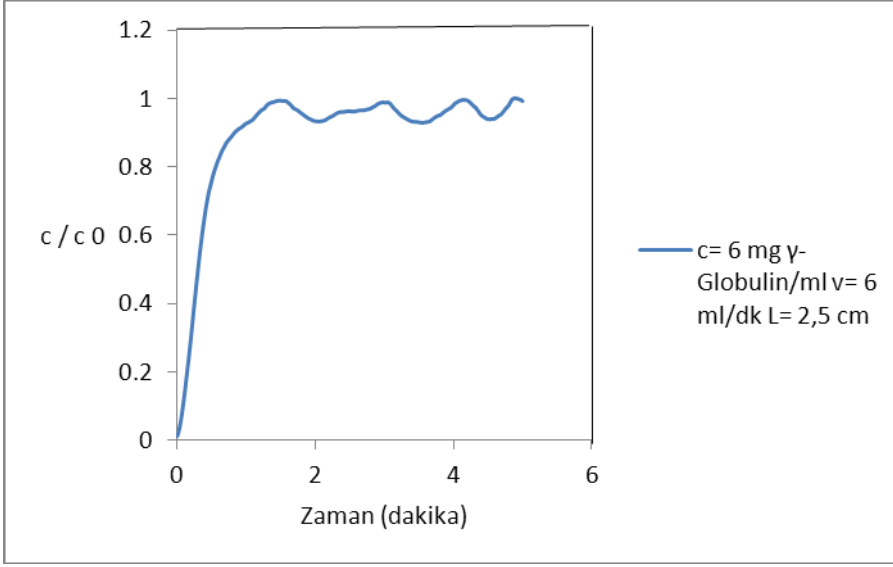


Şekil 5.40. $C_0=6$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 3 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

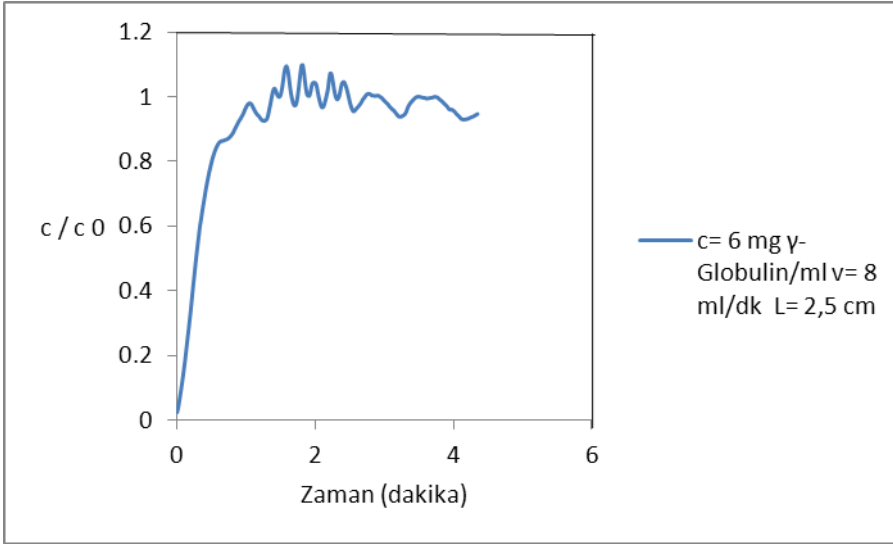


Şekil 5.41. $C_0=6$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 4 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

Aynı deneyler 6 mg/mL konsantrasyondaki γ -Globulin çözeltileri için 6 mL/dak ve 8 mL/dak hızlarında da tekrarlanmış ve amaçlanan değerlere daha rahat ulaşılabildiği gözlenmiştir.

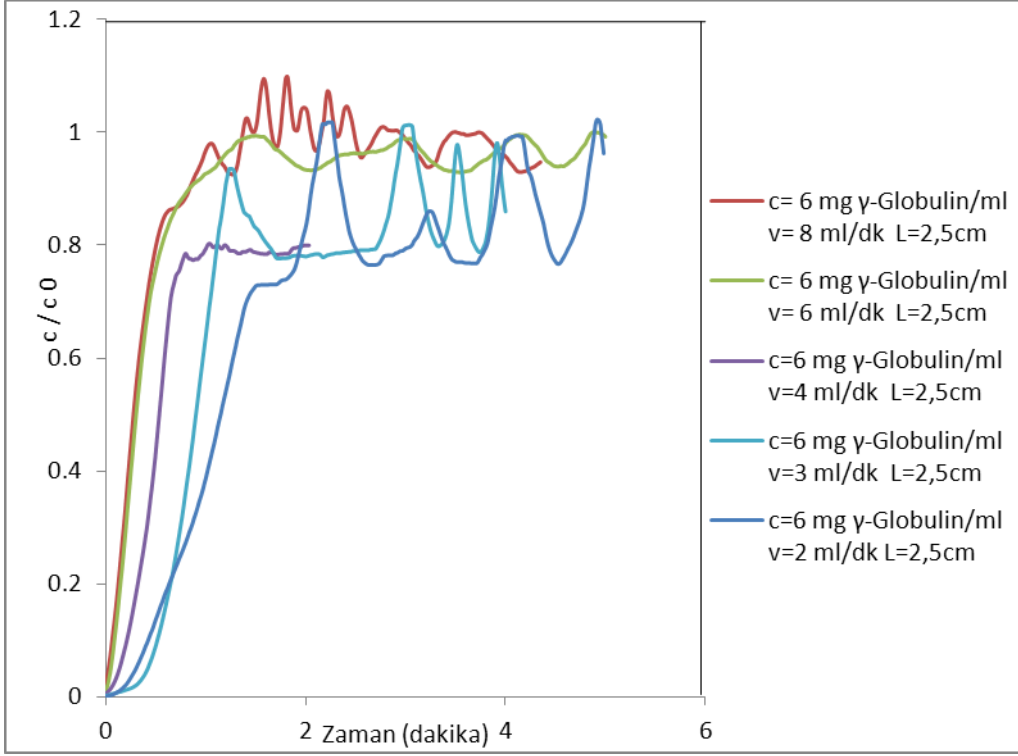


Şekil 5.42. $C_0=6 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi



Şekil 5.43. $C_0=6 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin/mL}$ başlangıç konsantrasyonunda, 8 mL/dak akış hızında $L=2,5 \text{ cm}$ iken elde edilen breakthrough eğrisi

8 mL/dak 'nın, kolon için çalışılabilecek maksimum akış hızı olmasından dolayı deneyler burda sonlandırılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak Şekil 5.44 ile verilmiştir.



Şekil 5.44. 2,5 cm uzunluğundaki kolonda, 6 mg/mL başlangıç konsantrasyonundaki γ -Globulin çözeltileri için farklı akış hızlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin karşılaştırılması

γ -Globulin'in sudaki çözünürlüğünün az oluşu nedeniyle çalışılabilecek en yüksek konsantrasyon 6 mg γ -Globulin/mL değeriyle sınırlı kalmıştır.

Şekil 5.3, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 38 ve 44'ten görüldüğü gibi, belirli bir konsantrasyondaki farklı akış hızları karşılaştırılacak olursa; yüksek akış hızlarında break noktasının erken belirdiği ve bunun da kolon ömrünün kısalması anlamına geldiği görülür. Ayrıca yüksek akış hızlarında breakthrough eğrileri yüksek tanecik içi difüzyon ve kütle aktarım bölgesinin küçülmesi neticesinde keskinleşir. Breakthrough eğrilerinin yataylaşması, film kütle aktarım direncinin belirginleşmesi, daha geniş kütle aktarım bölgesi ve daha uzun kolon ömrü anlamına gelir. Yüksek akış hızlarında partiküllerin etrafındaki film tabakası incelenerek dış kütle aktarım (film) direncini azaltır (Quek and Al-Duri, 2007).

Şekil 5.3'teki breakthrough eğrilerinde gözlenen yataylaşma düşük konsantrasyonlu başlangıç çözeltilerinde adsorpsiyonun oldukça yavaş ve kütle aktarımında bu doğrultuda gayet geniş bir bölgede gerçekleştiğini

göstermektedir. Aksine, Şekil 5.6, 10, 14, 18, 22, 26, 38 ve 44'teki breakthrough eğrilerinde gözlenen keskin çıkış ise adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğuna ve kütle aktarımının dar bir bölgede gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu durumda eğrilerde gözlenen davranış yığın sıvı ile katı partikülleri arasında ani bir denge kurulduğu varsayımına dayanan ve denge dışı kütle aktarım etkilerinin küçük olduğu durumlarda kullanılabilen Denge Dağılım Modeli'ne yaklaşacaktır.

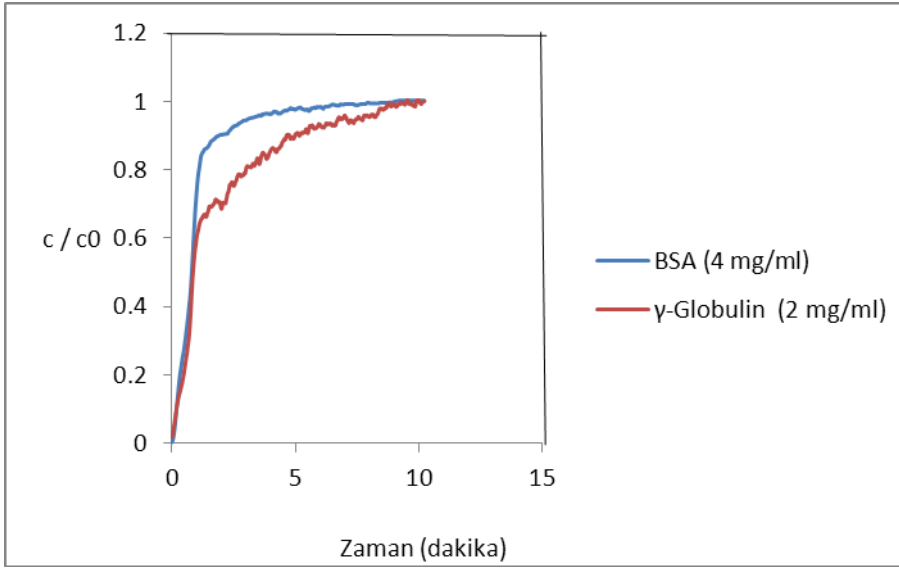
Şekil 5.27, 28, 29, 30, 31 ve 32'de görüldüğü üzere, breakthrough eğrilerinin şekilleri farklı başlangıç çözünen konsantrasyonu ile farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, aynı hidrodinamik şartlar için sürücü güç ve kolon direnci değişimlerinden kaynaklanır. Düşük çözünen konsantrasyonlarında breakthrough eğrileri geniş kütle aktarım bölgesinin oluşması ve prosesi daha ziyade film direncinin kontrol etmesi nedeniyle yataylaşırken yüksek konsantrasyonlarda tanecik içi difüzyon baskın hale gelir ve breakthrough eğrileri keskinleşir. Adsorbent daha hızlı doygunluğuna ulaştığından kolon işletim süresi de kısalmıştır (Quek and Al-Duri, 2007).

Böylelikle şimdiye kadar tek bileşenli sistemlerde BSA ve γ -Globulin bileşenleri ayrı ayrı kullanılarak konsantrasyonun, akış hızının ve kolon boyunun film kütle aktarım katsayısını nasıl etkilediği, breakthrough profillerinin nasıl değiştiği deneysel olarak araştırılmıştır. Bundan sonra bu iki proteinin birlikte kullanıldığı iki bileşenli sistemler aynı parametreler göz önünde bulundurularak incelenecektir.

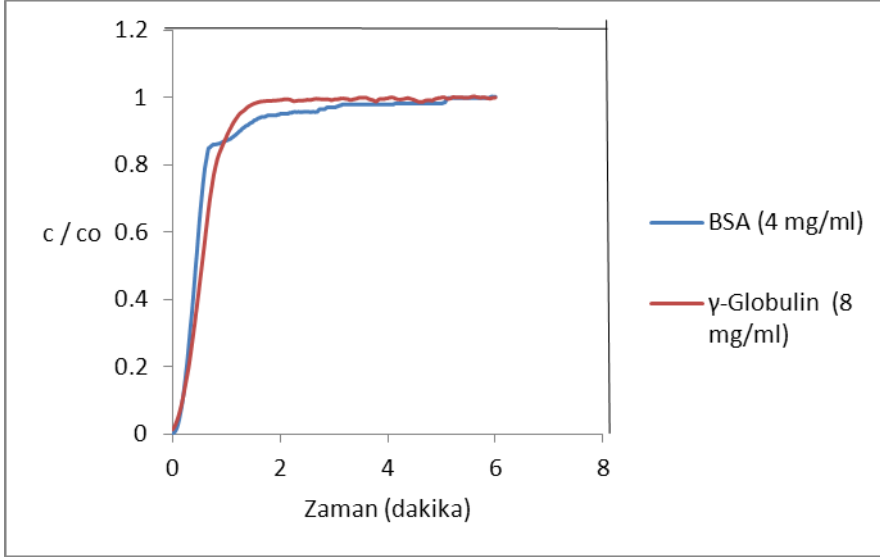
5.3. Tek Geçişli İki Bileşenli Sistemlerde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneyleri

BSA ve γ -Globulin proteinlerinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan besleme çözeltileri kullanılarak yapılan deneylerde her bir bileşenin miktarının ve molekül ağırlıklarının breakthrough profillerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu doğrultuda yapılan deneysel çalışmalarda önceki deneylerde elde edilen sonuçlar neticesinde 2,5 cm uzunluğundaki kolonda 6.0 mL/dak akış hızında çalışılmaya karar verilmiş ve farklı toplam başlangıç konsantrasyonları seçilmiştir (6, 10, ve 12 mg/mL). Bunun nedeni daha uzun kolon boyu ve düşük akış hızı kullanıldığında γ -Globulin için adsorpsiyonun başlangıç değerlerinin çok düşük olması sebebiyle

okunamamasıdır. Öte yandan daha yüksek hızlar ise kolonda basınç düşmesi açısından sınırlayıcıdır. Bu sebeple sabit kolon boyu ve akış hızında konsantrasyon değiştirilerek iki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon incelenmiştir. Elde edilen breakthrough profilleri her bir bileşen için ve toplam konsantrasyon için değerlendirilmiştir. Bölüm 4.3'te anlatılan DaqView programı kullanılarak zamana karşı değişen kolon çıkış konsantrasyonlarının sürekli olarak kaydedilmesiyle elde edilen veriler bilgisayar ortamında excel ile çizdirilmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilmiştir. Verilerin okunabilirlik aralığında olması amacıyla BSA'nın okutulduğu dedektör 5Au (Absorption unit) 1 V, γ -Globulin'in okutulduğu dedektör ise 2Au 1V çıkış verecek şekilde ayarlanmıştır. Deneyle tek bileşenli sisteme 2. bir dedektörün seri olarak bağlanması sonucu her bir dedektörün ayrı proteinlere özgü dalga boylarında ayrı ayrı okuma yapmaları sağlanacak şekilde ayarlanmaları suretiyle çalıştırılmıştır.

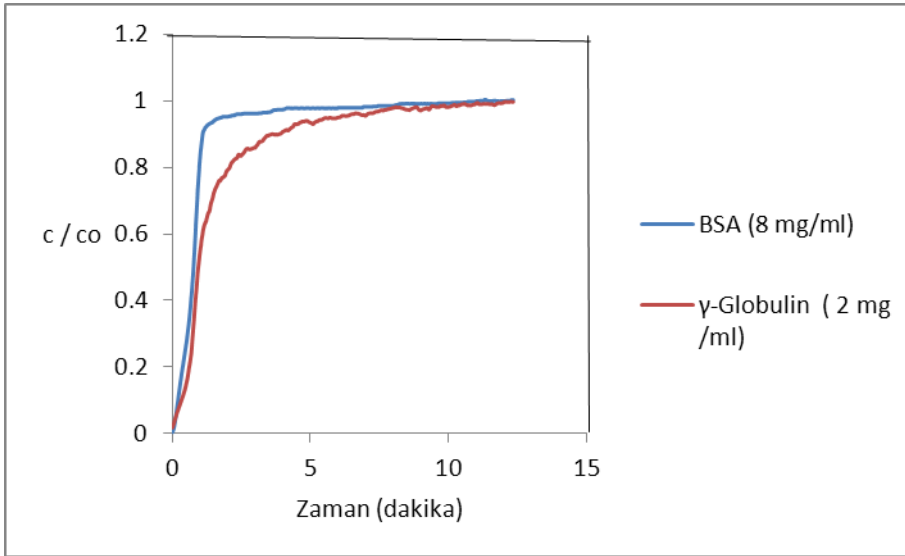


Şekil 5.45. $C_0=4$ mg BSA/mL, $C_0=2$ mg γ -Globulin/ml başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

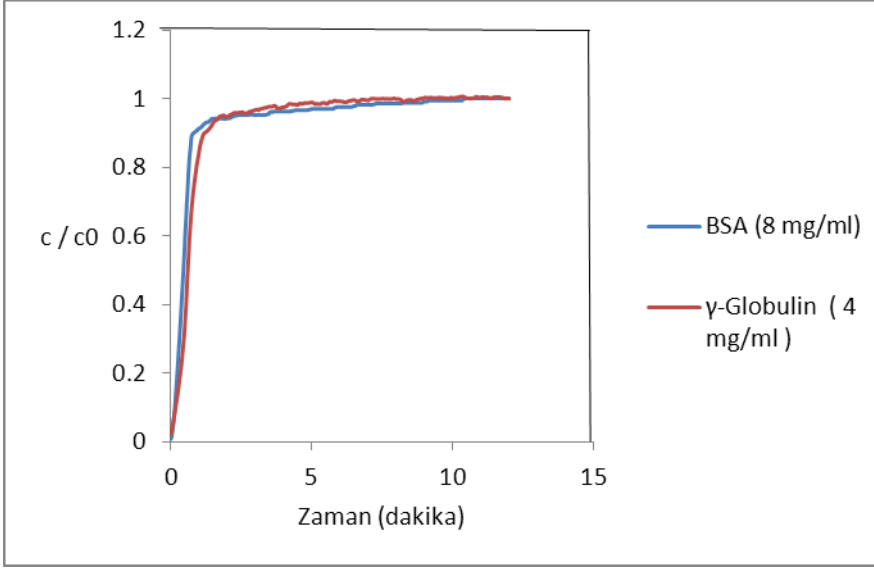


Şekil 5.46. $C_0=4$ mg BSA/mL, $C_0=8$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

Şekil 5.45 ve 46'da sabit BSA konsantrasyonu için γ -Globulin'in değiştiği durum incelenmiştir.

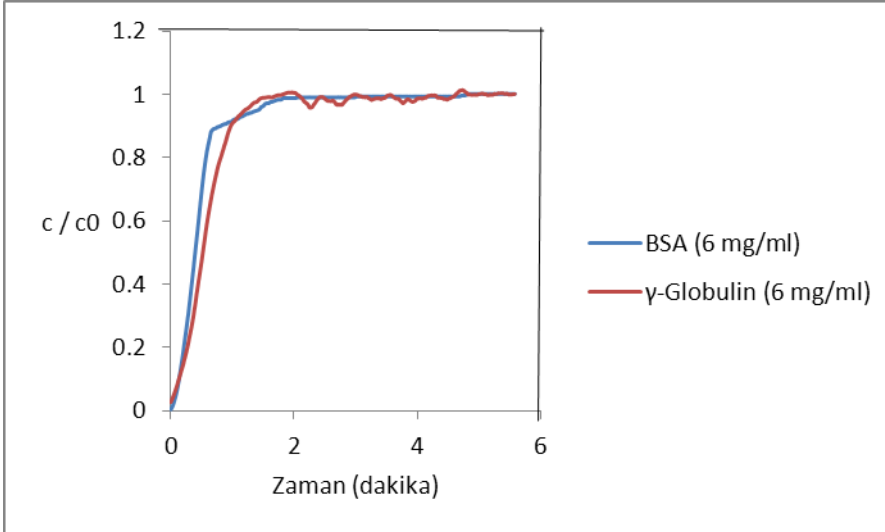


Şekil 5.47. $C_0=8$ mg BSA/mL, $C_0=2$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi



Şekil 5.48. $C_0=8$ mg BSA/mL, $C_0=4$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

Şekil 5.47 ve 48'de de BSA konsantrasyonu sabit tutulmuş fakat bu sefer biraz daha yükseltilmiştir.



Şekil 5.49. $C_0=6$ mg BSA/mL, $C_0=6$ mg γ -Globulin/mL başlangıç konsantrasyonunda, 6 mL/dak akış hızında $L=2,5$ cm iken elde edilen breakthrough eğrisi

Şekil 5.49'da ise iki bileşeninde çözeltideki oranlarının aynı olması durumu incelenmiştir.

5.4. Film Kütle Aktarım Katsayısı (k_f)'nin Belirlenmesi

Endüstriyel reaktörlerin başarılı bir şekilde dizayn edilebilmesi ve boyut büyütme çalışmalarının verimli olabilmesi kullanılacak deneysel parametrelerin güvenilirliğine bağlıdır. Bu nedenle doğru ve anlamlı laboratuvar verisinin toplanması, uygun deney düzeneklerinin kurulumu ve verilerin uygun matematiksel yöntemlerle değerlendirilmesi son derece önemlidir. Literatürde kütle aktarım parametrelerinin tayini için çok sayıda teorik korelasyon önerilmiştir. Kullanılan bu yöntemler genellikle kesikli sistemler için uygulanabilir olup, sürekli çalışan kolonlar için geçerli değildir. Öte yandan, gerçek durumu yansıtan deneysel yöntemlerden elde edilen parametreleri kullanmak daha sağlıklı sonuçlar elde edilmesine olanak tanıyacaktır. Yürütülen tez çalışmaları kapsamında, Bölüm 3.4.'te anlatılan k_f belirleme yöntemlerinden breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodunun kullanıldığı yöntem tercih edilmiş ve bu doğrultuda film kütle aktarım katsayıları yukarıda anlatılan çeşitli işletim koşullarındaki deney sonuçlarına göre belirlenmiştir.

5.4.1. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yöntem

Bu bölümde, çeşitli boylardaki dolgulu adsorpsiyon kolonlarında, tek geçişli sistemde, tek ve iki bileşenli çözeltilerin adsorpsiyonu sonucu elde edilen breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodları kullanılarak film kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi için önerilen yeni yöntem ve deney sonuçlarının değerlendirilmesi yer almaktadır.

Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda her birinde 4.6 mm çapında; 2.5, 5 ve 10 cm boylarında üç farklı kolon kullanılmış ve çeşitli akış hızlarında çalışılarak breakthrough eğrileri elde edilmiştir. Kolonlar, Q Sepharose XL iyon değiştirici partiküller ile doldurulmuştur. Kolonların doldurulması Bölüm 4.1'de anlatılan prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3-6-10-14-18-22-26-38-44-45-46-47-48 ve 49'da başlangıç çözünen konsantrasyonu, akış hızı, kolon boyu ve protein türü ile breakthrough eğrilerinin değişimi gösterilmiştir.

Grafiklerde de görüldüğü gibi, farklı başlangıç çözünen konsantrasyonlarında breakthrough eğrisinin başlangıç noktası ve buna bağlı olarak k_f değeri önemli bir

değişiklik göstermemektedir. Literatürde, film kütle aktarım katsayısının çözünen konsantrasyonu ile değişimine çok nadiren rastlandığından, sonuç beklendiği gibidir. Öte yandan, breakthrough eğrisinin başlangıç noktası ve yatıklık durumunun akış hızı ile önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Çizelge 5.1'den de anlaşıldığı gibi akış hızı arttıkça k_f değeri artmakta, yani film direnci azalmaktadır. Bunun nedeni artan akış hızı ile partikülleri çevreleyen film tabakasının sıyrılarak incilmesi ve çözünen moleküllerinin geçişine karşı daha az direnç oluşturmasıdır. Ayrıca, yatak yüksekliği arttıkça breakthrough hacmi ve buna bağlı olarak breakthrough zamanının arttığı gözlenmektedir. Bu artışın nedeni kolon boyu arttıkça adsorbent miktarının ve bağlanma bölgelerinin artmasıdır. Deneyler sonucu k_f 'yi etkileyen bir diğer parametrenin de kullanılan proteinin cinsi olduğu görülmüştür. Yürütülen deneyler ışığında gerekli hesaplamalar yapılarak elde edilen k_f değerleri, Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

3.113 denklemi kullanılarak her deney için belirlenen kolon işletme koşulları (kolon uzunluğu, akış hızı, besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu) ve diğer parametreler (yatak porozitesi, kolon iç çapı, kolon yarıçapı) kullanılarak film kütle aktarım katsayısı hesaplanmıştır. Sepharose için yatak porozitesi literatürden 0.35 (Aboudzadeh et al., 2006) olarak alınmıştır.

Çizelge 5.1. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yöntemle göre, BSA için farklı kolon boylarında farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri

L=2,5 cm		
	$c_0 = 6 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$c_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$
	$k_f (x10^3 \text{ cm/s})$	$k_f (x10^3 \text{ cm/s})$
Q = 4 cm ³ / dak	0,87	0,79
Q = 3 cm ³ / dak	0,67	0,66
Q = 2 cm ³ / dak	0,49	0,46

L=5 cm		
	$c_0 = 6 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$c_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$
	$k_f (x10^3 \text{ cm/s})$	$k_f (x10^3 \text{ cm/s})$
Q = 4 cm ³ / dak	0,85	0,77
Q = 3 cm ³ / dak	0,65	0,64
Q = 2 cm ³ / dak	0,48	0,44

L=10 cm			
	$c_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$c_0 = 2 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$c_0 = 1 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$
	$k_f (x 10^3 \text{ cm / s})$	$k_f (x 10^3 \text{ cm / s})$	$k_f (x 10^3 \text{ cm / s})$
Q = 3 cm ³ / dak	0,62	0,22	0,30
Q = 2 cm ³ / dak	0,42	0,15	0,19
Q = 4 cm ³ / dak	0,75	-	-

Çizelge 5.2. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yöntemle göre, γ -Globulin için farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri

	Q = 2 cm ³ / dak	Q = 3 cm ³ / dak	Q = 4 cm ³ / dak	Q = 6 cm ³ / dak	Q = 8 cm ³ / dak
	$k_f(x10^3\text{cm/s})$	$k_f(x10^3\text{cm/s})$	$k_f(x10^3\text{cm/s})$	$k_f(x10^3\text{cm/s})$	$k_f(x10^3\text{cm/s})$
$c_0 = 6 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin} / \text{cm}^3$	1.34	1.70	1.89	2.49	2.77
$c_0 = 4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin} / \text{cm}^3$	1.30	1.65	1.74	2.37	2.47

Çizelge 5.3. Breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodlarının kullanıldığı yöntemle göre, karışım deneyleri için farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde $L=2.5 \text{ cm}$ $Q = 6 \text{ cm}^3/\text{dak}$ için elde edilen k_f değerleri

a) Sabit BSA konsantrasyonu için

BSA (mg / cm^3)	γ -Globulin (mg / cm^3)	k_f BSA ($\times 10^3$ cm/s)
4	2	3.27
4	8	3.78
8	2	3.01
8	4	2.64

b) Sabit Gama Globulin konsantrasyonu için

γ -Globulin (mg / cm^3)	BSA (mg / cm^3)	k_f γ -Globulin ($\times 10^3$ cm/s)
2	4	2.21
2	8	2.23
4	0	2.37
4	8	2.11
6	0	2.49
6	6	1.20

c) Sabit toplam protein miktarı için

BSA (mg / cm^3)	γ -Globulin (mg/cm^3)	k_f BSA ($\times 10^3$ cm/s)	k_f γ -Globulin ($\times 10^3$ cm/s)
4	8	3.78	2.41
6	6	3.00	1.20
8	4	2.64	2.11

Sulu çözeltilerden dolgulu yatak adsorpsiyonunun başlangıç safhalarında, adsorpsiyon hızının dış kütle aktarımı tarafından tayin edildiği kabul edilir. Bu yöntem sayesinde k_f , D_s değerinden bağımsız olarak bulunabilir. Ancak bu yöntemin uygulanmasında bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır: kolon içindeki sıvının deneyi başlatmadan önce kolonda bulunan su ile karışması nedeniyle çıkış akımı seyrelmektedir. Bu aslında bir başlangıç etkisidir ve nedeni çıkış bölgesinde akış çizgisinin aniden genişlemesi nedeniyle oluşan burgaçlardır. Özellikle yüksek akış hızlarında akışkan bu burgaçlarda hapsolmakta ve önceden kolonda bulunan su ile seyrelmektedir. Çizelge 5.1-2 ve 3'te görüldüğü gibi bulunan k_f değerleri 10^{-3} mertebesinde (cm/s) olup literatürdeki k_f değerleri ile uyum içerisindedir. Ayrıca karşılaştırma yapmak açısından k_f değerleri teorik yöntemle de hesaplanmıştır.

5.4.2. Film kütle aktarım katsayısı (k_f)'nin teorik yöntemle tayini

Tek geçişli sistemlerde film kütle aktarım katsayısını belirlemek amacıyla literatürde çok sayıda korelasyon mevcuttur. Ancak dolgulu yatakla çalışılan sistemlerde kanallaşma ve/veya dolgu maddesinin düzensiz dağılımı gibi problemler sebebiyle deneysel verilerin elde edilmesi oldukça güçleştiğinden önerilen korelasyonlar arasında farklılıklar görülebilmektedir. Tezin bu kısmında, Bölüm 3.4.1'de ayrıntılı bir şekilde bahsedilen bu korelasyonlardan Foo ve Rice'in korelasyonu kullanılarak teorik olarak k_f belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kolonlarına sıkça uygulanan ve kütle aktarım hızının belirlenmesinde sıvı sistemleri için alternatif ve kullanışlı bir yöntem, Foo ve Rice tarafından Eş.5.1'de verildiği şekilde önerilmiştir (Foo and Rice, 1975):

$$k_f = \left(\frac{D_{ab}}{D_p} \right) \times (2 + 1.45 * Re^{0.5} * Sc^{0.333}) \quad (5.1)$$

Burada;

Re : Reynolds Sayısı (Re superficial velocity** kullanılarak hesaplanır)

Sc : Schmidt Sayısı

μ : Suyun Viskozitesi (g/cm s)

D_{ab} : Proteinin sudaki difüzyon katsayısı (cm^2/s)

ρ : Suyun Yoğunluğu (g/cm^3)

D_p : Partikül Çapı (cm)

u : Superficial hız (cm/s)

k_f : Film kütle aktarım katsayısı (cm/s)

Film kütle aktarım katsayısının analitik olarak tayininde BSA ve γ -Globulin'in su içerisindeki difüzyon katsayısı (D_{AB}) verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu değer Wilke-Chang korelasyonu kullanılarak belirlenebildiği gibi literatürden de elde edilebilir. D_{AB} değeri genel olarak sabit alınmakla birlikte herhangi bir taşınım işlemi için esas sürücü güç konsantrasyon gradientinden ziyade kimyasal potansiyel gradienti olduğundan, difüzyon katsayısının konsantrasyondan bağımsız olduğu kabulü yalnızca

termodinamik açıdan ideal sistemler için geçerlidir. Yapılan hesaplamalarda bu değer literatürden alınarak kullanılmıştır.

γ -Globulin için sudaki difüzyon hızı Brocklehurst ve Colquhoun (1965)'un çalışmasında Cammack'a göre (1962) $7.62 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve Crank (1956)'ın yöntemine göre ise $3.61 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirtilmiş olup yapılan hesaplamalarda $3.61 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak alınmıştır.

BSA'nın sudaki difüzyon hızı ise; konsantrasyona karşı difüzyon hızı değerlerinin oluşturduğu bir grafik yardımıyla suyunda içinde bulunduğu çeşitli çözümler için difüzyon hızı değerlerinin okunmasıyla bulunmuştur (Gaigalas et al., 1992).

Bu grafiğe göre BSA'nın çeşitli konsantrasyonları için sudaki difüzyon hızı (D_{ab}):

<u>Konsantrasyon (mg/mL)</u>	<u>$D_{ab} \times 10^7 \text{ (cm}^2/\text{s)}$</u>
1	3.63
2	5.31
4	8,10
6	10.61
8	14.94

Buna göre Eş.5.1. kullanılarak D_{ab} değerleri farklı konsantrasyonlar için grafikten okunmuş ve k_f 'ler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5 ile verilmiştir.

Çizelge 5.4. BSA için teorik olarak, farklı kolon boylarında farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri

	L=2,5 cm		L=5 cm	
	$C_0 = 6 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$C_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$C_0 = 6 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$C_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$
	$k_f\text{-Emprical Eq. (} \times 10^3 \text{ cm/s)}$	$k_f\text{-Emprical Eq. (} \times 10^3 \text{ cm/s)}$	$k_f\text{-Emprical Eq. (} \times 10^3 \text{ cm/s)}$	$k_f\text{-Emprical Eq. (} \times 10^3 \text{ cm/s)}$
Q = 4 cm ³ / dak	2,40	2,00	2,40	2,00
Q = 3 cm ³ / dak	2,11	1,75	2,11	1,75
Q = 2 cm ³ / dak	1,77	1,46	1,77	1,46

L=10 cm			
	$C_0 = 4 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$C_0 = 2 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$	$C_0 = 1 \text{ mg BSA} / \text{cm}^3$
	$k_f\text{-Empirical Eq. } (x10^3 \text{ cm/s})$	$k_f\text{-Empirical Eq. } (x10^3 \text{ cm/s})$	$k_f\text{-Empirical Eq. } (x10^3 \text{ cm/s})$
Q = 4 cm ³ / dak	2,00	-	-
Q = 3 cm ³ / dak	1,75	1,30	1,00
Q = 2 cm ³ / dak	1,46	1,08	0,83

Çizelge 5.5. γ -Globulin için teorik olarak, farklı başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerde çeşitli akış hızları için elde edilen k_f değerleri

L=2,5 cm		
	$C_0 = 6 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin} / \text{cm}^3$	$C_0 = 4 \text{ mg } \gamma\text{-Globulin} / \text{cm}^3$
	$k_f\text{-Empirical Eq. } (x10^3 \text{ cm/s})$	$k_f\text{-Empirical Eq. } (x10^3 \text{ cm/s})$
Q = 8 cm ³ / dak	1,57	1,57
Q = 6 cm ³ / dak	1,37	1,37
Q = 4 cm ³ / dak	1,13	1,13
Q = 3 cm ³ / dak	1,00	1,00
Q = 2 cm ³ / dak	0,83	0,83

Teorik yöntemlerle hesaplanan k_f değerleri, gerçek duruma göre idealize edilmiş bazı kabullere dayandığından genellikle daha büyük, diğer bir deyişle film kütle aktarım direnci gerçekte olduğundan daha önemsiz bulunmaktadır. Bu nedenle deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılacak olunursa; elde edilen değerler 10^{-3} mertebesinde bulunduğundan dolayı birbiriyle aşağı yukarı aynı kabul edilebilir. Öte yandan, gerçek durumları yansıtarak idealize edilmeyen durumları içerdiğinden, her deney sisteminde oluşabilecek hatalar dışında breakthrough eğrilerinin başlangıç değerlerinden hesaplanan film kütle aktarım katsayısının daha güven verici olduğu düşünülmektedir.

5.5. Homojen Difüzyon Katsayısı (D_s)'nin Belirlenmesi

Bu bölümde, model parametrelerinden biri olan, sürekli sistemde sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında yürütülen deneylerden elde edilen sonuçların simüle edilmesi neticesinde dolgulu kolonlarda BSA adsorpsiyonunda kullanılan “Q Sepharose XL” anyon değiştirici adsorbent sistemi için homojen (katı) difüzyon katsayısı, D_s değeri bulunmuştur. Homojen (katı) difüzyon katsayısı, D_s değerinin bulunmasında, tez kapsamında geliştirilen denge dışı (non-equilibrium) model yaklaşımı temelli bir yöntem kullanılmıştır.

D_s değeri, hidrodinamik şartlardan bağımsız, partikül ve adsorplanan maddenin özelliklerine ve kimi zaman da adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olan fiziksel bir özellik olduğundan, Q Sepharose XL reçinesinin BSA adsorpsiyonu için simülasyon çalışmalarında, sabit yataklı kolonlarda farklı işletim koşullarındaki adsorpsiyon deneylerinden elde edilen k_f değerleri kullanılmak suretiyle difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. D_s partikül içi kütle aktarım direncinin ifade ettiğinden, konsantrasyon ve kolon boyu ile değişimi ihmal edilmiş ve yalnız akış hızıyla değiştiği kabul edilmiştir. Bu nedenle simülasyon çalışmalarının en önemli parametrelerinden biri sıvı film kütle aktarım katsayısı olmuştur.

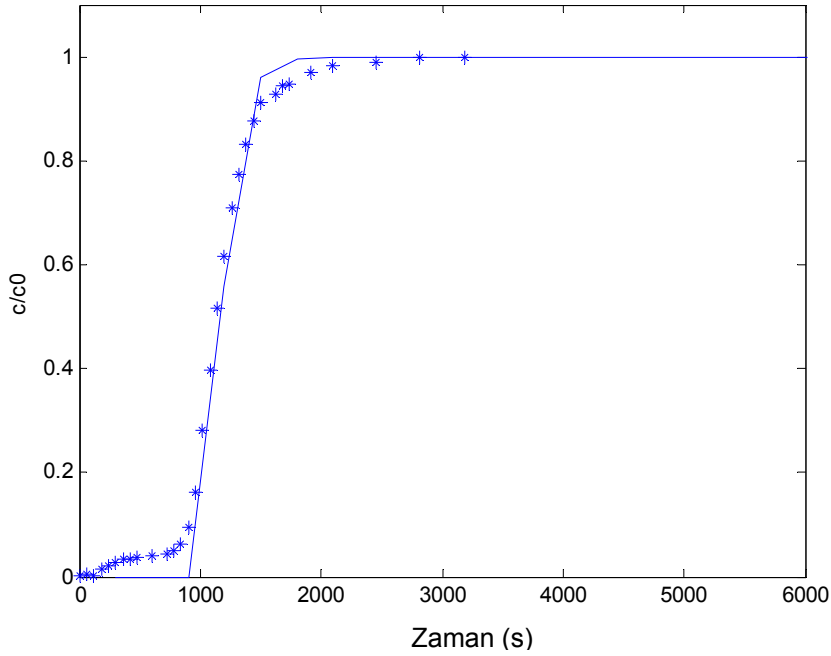
Tanecik içi difüzyon katsayısı (D_s) değerini belirlemek üzere simülasyon çalışmalarında; Langmuir izoterm sabitleri (Sağlam, 2009), Q Sepharose XL iyon değiştirici adsorbenti için yatak porozitesi (Aboudzadeh et al., 2006), dolgulu kolon yarı çapı ve partikül yarıçapı, başlangıç konsantrasyonu, akış hızı, kolon boyu ve film kütle aktarım katsayısı parametreleri denge dışı modelleme için yazılmış olan Matlab programında kullanılmıştır. Simülasyonda kullanılan parametreler Çizelge 5.6 ile verilmiştir.

Çizelge 5.6. Simülasyonda kullanılan parametreler

Kolon çapı (cm)	: 0.46
Kolon yüksekliği (cm)	: 5
Adsorbent için yatak porozitesi, ϵ (-)	: 0.35
Partikül çapı, D_p (μm)	: 90
Q (cm^3/dak)	: 4

v superficial velocity (cm ³ /dak)	: 1.146
C ₀ (mg/cm ³)	: 4.00
k _f (cm/s)	: 0.77x10 ⁻
K (mg/cm ³)	: 0.0959
Q _m (mg/cm ³ katı)	: 136.98

Çizelge 5.6 ile verilen parametreler kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçları Şekil 5.50 ile gösterilmiştir. Burada deneysel olarak elde edilen breakthrough eğrisi üzerine model çıktıları oturtulmaya çalışılmış ve homojen difüzyon katsayısı değiştirilerek en uygun değer belirlenmiştir.



Şekil 5.50. Homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması (- model çıktısı, * deneysel veri)

Pedersen (2003), çalışmasında Q Sepharose XL reçinesinin BSA adsorpsiyon kapasitesini incelemiş ve homojen difüzyon katsayısını $6.93 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplamıştır. Bu çalışmada ise, yukarıda açıklandığı gibi homojen difüzyon katsayısı $D_s = 9.99 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak tayin edilmiş olup literatürde belirtilen değer ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

6. SONUÇLAR

Adsorpsiyon ile ayırma günümüzde çeşitli endüstri dallarınca tercih edilmekte ve oldukça kullanışlı bir yöntem olarak kabul görmektedir. Özellikle protein saflaştırılmasındaki tasarım ve boyut büyültme çalışmalarında fiziksel durumu tarif edebilen çok komponentli adsorpsiyon modelleri giderek artan şekilde ilgi çekmeye başlamışlardır. Endüstride hemen hemen tüm boyutlarda kromatografik ayırma yapabilecek enstrüman bulunmakta ve yüksek etkinlikte kolonlara ticari olarak ulaşılabilmektedir. Ancak burada kolonda gerçekleşen süreci tanımlayabilmek ve boyut büyültme proseslerine uygulayabilmek amacıyla kolonun içerisindeki sabit fazın özelliklerinin tam ve doğru olarak anlaşılması ve sürecin modellenmesi son derece önemlidir. Çünkü modelleme ile kesikli ya da sürekli kromatografik ayırma işlemleri kontrol edilebilmekte ve optimum şartlar belirlenebilmektedir.

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında tek ve iki bileşen taşınımında kütle aktarım katsayılarının belirlenmesine yönelik farklı parametrelerin etkisi ve bu doğrultuda geliştirilen matematiksel modellerin uygulamalarının bulunduğu bu tez kapsamında prosesin anlaşılması amacıyla çok sayıda deneysel çalışma yapılmış ve bu deneysel verileri tanımlamak/öngörmek için başarılı modeller geliştirilerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Bu çalışmada, biyomoleküllerin dolgulu yataklı adsorpsiyon kolonlarında tek ve iki bileşenli adsorpsiyonunun genel hız tabanlı modellenmesi ve model çıktılarının elde edilen deney sonuçlarıyla karşılaştırılarak kütle aktarım dirençlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda film kütle aktarım katsayısı k_f 'yi bulmaya yönelik yeni ve farklı bir yöntem geliştirilmiş; geliştirilen bu yöntem sayesinde gerçek durumlara daha uygun olan direnç değerleri, uygulaması oldukça karmaşık olan sayısal yöntemlere kıyasla basit matematiksel eşitlikler kullanılarak kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Öte yandan, genel hız modelinin çözümüne yönelik farklı ve hızlı bir algoritma kullanılarak deneylerden elde edilen breakthrough eğrilerinin simulasyonu yapılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak homojen partikül difüzyon katsayısı D_s tespit edilmiştir.

2. Çalışma kapsamında tek bileşenli sistemler için geliştirilen algoritmalar, çok bileşenli ortamlara da uygulanabilmektedir. Örnek olarak da iki bileşenli ortamlar seçilmiştir. Bileşenlerden yalnızca bir tanesinin veya yarışmalı olarak her ikisinin de sabit yataklı kolondaki adsorpsiyonunun öngörülmesinde, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen kavramların önemli yararları olacağı düşünülmektedir.

3. Öte yandan, tez çalışması olarak tek geçişli sistemler için geliştirilen model denklemlerinin düzenlenmesi suretiyle resirkülasyonlu sistemlerin de simülasyonunu mümkün olmuştur. Böylelikle hem tek geçişli hem de geri döngülü sistemler, tek ve çok bileşenli adsorpsiyonlar için modellenenmiştir.

4. Bu çalışma kapsamında yürütülen deneylerle, tek ve iki bileşenli ortamlardaki adsorpsiyon işleminde etkili olan dirençlere, tasarım parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

5. Film kütle aktarım katsayısını ve dolayısıyla da film direncini bulmaya yönelik yapılan çalışmalar tek bileşenli sistemlerde; farklı kolon boyu, başlangıç konsantrasyonu ve akış hızı etkilerinin incelenmesi yönünde olmuştur. İki bileşenli sistemlerde ise proteinlerin birbirlerine göre farklı konsantrasyonlarının, toplam protein miktarının ve proteinlerin molekül büyüklüklerinin etkileri araştırılmıştır.

6. BSA ve γ -Globulin proteinlerini adsorpsiyonları oldukça hızlıdır ve kolon dolgu maddesi olarak kullanılan partiküller oldukça küçük çaplıdır. Bu nedenle önerilen denge-dışı model, yığın sıvı ile katı partikülleri arasında ani bir dengenin kurulduğu varsayımına dayanan ve denge dışı kütle aktarım etkilerinin küçük olduğu durumlarda kullanılabilen 'Denge Dağılım Modeli'ne yaklaşmıştır. Denge dışı adsorpsiyon kabulü kolon içerisinde varolan dinamik durum gerçeğe uygun olarak ele aldığından k_f bulmaya yönelik türetilen denklemler bu varsayımla daha doğru sonuçlar vermektedir.

7. Denge dışı modelleme akışkan yataklar ve çeşitli dolgu maddelerinin kullanıldığı kromatografik sistemlere de uygulanarak önemli sonuçlara ulaşılabilir.

8. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre; başlangıç konsantrasyonları sabit tutulmak koşuluyla çalışılan akış hızının artışı k_f değerini arttırmakta ve dolayısıyla da film kütle aktarım direnci daha düşük olarak belirlenmektedir. Besleme akış hızının arttırılması, proteinlerin adsorbent partikülleri ile etkileşim süresini kısaltmıştır. Düşük besleme hızında adsorbent partikülleri ile etkileşim daha uzun süreli olacağından partikül içerisine difüzyon süresi de artmış ve böylece kolon çıkışında ölçülen konsantrasyon değerleri düşmüştür. Yüksek akış hızlarında break noktası erken belirmekte ve kolon ömrü kısalmaktadır; ayrıca breakthrough eğrileri yüksek tanecik içi difüzyon ve kütle aktarım bölgesinin küçülmesi neticesinde keskinleşmektedir. Öte yandan, yüksek hızdaki sistemlerde kısa sürede dengeye ulaşması nedeniyle çalışma süresinin daha kısa seçilebileceği görülmüştür. Bunun da gerek harcanan ham madde gerekse zaman açısından oldukça verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

9. Başlangıç konsantrasyonu sabit tutulmak üzere, farklı kolon boylarında aynı hızda yapılan deneyler sonucu elde edilen k_f değerlerinin değişmediği yani diğer parametreler sabit tutulduğu sürece kolon boyunun film kütle aktarım direncini etkilemediği görülmüştür. Öte yandan kolon boyu uzadıkça çalışma süreleri de uzamış ve harcanan protein miktarı artmıştır. Kolon boyunun film direnci üzerine etkisinin olmadığı göz önüne alındığında zaman ve maliyet kaybına neden olduğu için özellikle de boyut büyültme ve tasarım çalışmalarında uygun kolon boyunun seçilmesi oldukça dikkat gerektiren bir konu olarak ortaya çıkmaktadır.

10. Başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla değişen başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında deneyler yapıldığında, aynı kolon boyunda aynı akış hızı için konsantrasyon değişiminin film kütle aktarım direncini çok büyük oranlarda etkilemediği görülmüş, farklılıklar 10^{-3} mertebesinde olduğundan eşit kabul edilmiştir.

11. Düşük çözünen konsantrasyonlarında breakthrough eğrileri geniş kütle aktarım bölgesinin oluşması ve prosesi daha ziyade film direncinin kontrol etmesi nedeniyle yataylaşırken yüksek konsantrasyonlarda tanecik içi difüzyon baskın hale gelmiş ve breakthrough eğrileri keskinleşmiştir.

12. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında elde edilen breakthrough eğrilerinin başlangıç periyodları kullanılarak film kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi için önerilen yeni yöntem ve deney sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda farklı başlangıç çözünen konsantrasyonlarında breakthrough eğrisinin başlangıç noktası ve buna bağlı olarak k_f değeri önemli bir değişiklik göstermediği, akış hızı arttıkça partikülleri çevreleyen film tabakasının sıyrılarak incelenmesi ve çözünen moleküllerinin geçişine karşı daha az direnç oluşturması nedeniyle k_f değerinin arttığı, yani film direncinin azaldığı anlaşılmıştır. Yatak yüksekliği arttıkça breakthrough hacmi ve buna bağlı olarak breakthrough zamanı artmış, bu artışın nedeninin kolon boyu arttıkça adsorbent miktarının ve bağlanma bölgelerinin artması olduğu düşünülmüştür.

13. Tüm parametrelerin aynı tutulması koşuluyla seçilen iki proteinin tek bileşenli sistemlerde elde edilen film kütle aktarım dirençleri ve k_f değerleri incelendiğinde; γ -Globulin'e ait k_f değerinin, BSA'ya ait olan değerden daha yüksek çıktığı yani BSA'nın film kütle aktarım direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin proteinlerin moleküler yapısı, yük durumlarına ve adsorbente ilgileri olabileceği düşünülmüştür.

14. Deneysel sonuçlarla karşılaştırılması amacıyla aynı sistem için tanımlanan ampirik ifadeler yardımıyla da film kütle aktarım katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birebir aynı olmamakla birlikte, hesaplanan k_f değerleri ile denel yolla bulunan değerler arasındaki bu farklılıklar dış kütle aktarımının hızlı oluşuyla açıklanmış ve deneysel verilerin gerçek durumu daha iyi yansıttığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte farklılıklar 10^{-3} mertebesinde oluşu kabul edilebilir görülmüştür.

15. Gerek literatür çalışmaları gerekse de ampirik eşitlik sonuçları göz önüne alındığında breakthrough eğrilerinin başlangıç değerlerinden bulunan film kütle aktarım katsayılarının kullanılan adsorbentin yapısal özelliklerine de bağlı olarak 10^{-3} cm/s mertebesinde farklı değerler alabileceği sonucuna varılmıştır.

16. İki bileşenli sistemlerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, film kütle aktarım katsayısı üzerine tek bileşenli duruma kıyasla diğer protein etkisi, toplam protein miktarı ve molekül boyutu göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda, γ -Globulin miktarı sabit tutulmak üzere karışımdaki BSA miktarının artışının film kütle aktarım direncini azalttığı yani k_f değerini arttırdığı görülmüştür.

17. γ -Globulin miktarı yine sabit tutulmuş fakat bu sefer sonuçlar iki bileşenli ve tek bileşenli sistemler için karşılaştırılmıştır. γ -Globulin'in tek başına adsorpsiyonu sonucu elde edilen k_f değeri, γ -Globulin'in yanında BSA'nında adsoplanması sonucu elde edilen değere göre daha yüksek çıkmıştır. Yani iki bileşenli sistem deneylerinde film kütle aktarım direncinin değerinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

18. İki bileşenli sistemlerde film direnci üzerine toplam protein miktarının yanı sıra molekül büyüklüğünün etkisini de incelemek amacıyla toplam konsantrasyon sabit tutularak karışım içerisindeki protein oranları değiştirilmek suretiyle deneylere devam edilmiştir. Bunun sonucu olarak çözeltide proteinlerden eşit miktarlarda olduğu durumda BSA'ya ait k_f değerinin daha büyük olduğu yani film direncinin daha düşük olduğu görülmüştür. γ -Globulin'in daha büyük bir protein olduğu göz önüne alındığında da varılan sonuç beklenildiği gibidir. Bu sonuçtan yola çıkılarak sabit çözelti konsantrasyonunda BSA miktarının arttırılması ve γ -Globulin miktarının azaltılması sonucu BSA'ya ait k_f değeri düşüp film direncinin değeri artarken, γ -Globulin için film direnci beklenildiği gibi azalmıştır.

19. BSA miktarının sabit tutulduğu iki bileşenli sistem deneylerinde ise BSA'ya ait k_f değerleri genel olarak tek bileşenli sistemlere kıyasla daha yüksek elde edilmiştir. Bu da karışımdaki BSA'nın adsorpsiyonunun daha hızlı olduğu anlamına gelmiş ve adsorpsiyon hızı yüksek olan γ -Globulin'in, yavaş difüzlenen BSA'nın difüzyon hızını arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Karışımdaki bileşenlerin birbirinden bağımsız veya birbirleriyle etkileşerek adsorpsiyonu etkileyebileceklerinden sonuçların daha net anlaşılabilmesi için proteinlerin karşılıklı etkileşimlerinin ve yük durumlarının incelenmesi gerektiği düşünülmüştür.

20. Weber (1981)'e göre, bir maddenin çözünürlüğü düşük ise çözelti ile aralarındaki etkileşim de zayıftır. Bu durumda verimli bir adsorpsiyon gerçekleşebilir. γ -Globulin de suda çözünürlüğü düşük olan bir protein olduğu için, yüksek molekül ağırlığına rağmen hızlı bir adsorpsiyon potansiyeline sahiptir. BSA ise düşük molekül ağırlığının aksine daha yavaş adsorplanmaktadır. Bundan dolayı yine Weber (1981)'e göre çok bileşenli adsorpsiyon sistemlerinde, adsorpsiyon hızının difüzyon kontrollü olduğu durumda yavaş difüzlenen bileşenin, hızlı olanın difüzlenme hızını düşürdüğü ve aynı şekilde hızlı difüzlenen bileşenin de yavaş olanın difüzlenme hızını arttırdığı bilindiğinden, karışım deneylerinde sabit γ -Globulin miktarına karşı BSA miktarındaki artışın γ -Globulin'in adsorpsiyon hızını düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır. Aynı şekilde, γ -Globulin'in de, BSA'ya ait k_f değerlerindeki artışla paralel olarak adsorpsiyon hızını arttırdığı görülmüştür.

21. Tek geçişli sistemlerde, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında gerçekleşen iki bileşenli adsorpsiyonda genel olarak, bileşenlerin adsorbente karşı gösterdikleri farklı ilgiler sonucu kolon içerisinde ayrıldıkları; adsorbente ilgisi kuvvetli olan bileşenin ilgisi zayıf olan bileşene göre kolon boyunca daha hızlı adsorplandığı elde edilen grafiklerle açıkça gözlenmiştir. Zamanla kuvvetli bileşene ait adsorpsiyon bölgesinin (kütle aktarım bölgesi) yatak boyunca ilerlemesiyle, katı fazda adsorplanmış halde bulunan zayıf bileşenin kuvvetli bileşen ile yer değiştirmesi, bileşenlere ait sıvı ve katı fazdaki konsantrasyon profillerindeki değişimlerden net olarak izlenmiştir.

22. İki bileşenli sistemlerde ayırma performansının arttırılabilmesi için çap boyutu daha küçük olan bir partikül seçilerek kütle aktarım dirençlerinin azaltılabileceği; kolon boyunun arttırılarak bileşenlerin kolon içinde daha fazla tutunmalarının sağlanabileceği; kolonun daha düşük hızlarda çalıştırılması ile de bileşen ve adsorbent arasındaki etkileşim daha etkili bir biçimde sağlanabileceği düşünülmüştür. Tasarım parametreleri belirlenirken bu konular üzerine yoğunlaşılması gerektiğine karar verilmiştir.

23. Tezin son aşamasında ise denge dışı yaklaşım temelinde geliştirilen yeni ve farklı bir yöntemle göre tanecik içi konsantrasyon profili modellenmiş ve deneylerden elde edilen breakthrough eğrilerinin simülasyonu sonucu kullanılan “Q Sepharose XL” anyon değiştirici adsorbent partikülü için tanecik içi kütle aktarım katsayısı D_s belirlenmiştir. Çalışmada, deneysel ölçümlerle en iyi uyumun gözlemlendiği model çıktı profilinde kullanılan D_s değeri, istenen değer olarak kabul edilmiştir. Pedersen (2003), çalışmasında Q Sepharose XL reçinesinin BSA adsorpsiyon kapasitesini incelemiş ve homojen difüzyon hızı değerini $6.93 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplamıştır. Görüldüğü gibi Q Sepharose XL reçinesi için geliştirilen bu yöntemle bulunan D_s değeri de (9.99×10^{-9}) mertebeye literatür çalışmaları ile uyumluluk göstermektedir. Bu sonuca göre, farklı dolgu materyalleri için de benzer deneyler yürütülerek sonuçların modelle karşılaştırılması suretiyle yeni sistemlere de uygulanabileceği öngörülmüştür.

24. Akış hızı arttıkça film direnci azalmakta breakthrough eğrileri daha keskin hale gelmekte, diğer bir deyişle tanecik içi difüzyon önem kazanmaktadır. Artan akış hızı ile alıkonma süresi ve buna bağlı olarak kolon işletim zamanı azalır. Aynı zamanda break noktasına kadar prosese giren çözünen hacmi de artan akış hızı ile azalacaktır. Aksine, akış hızındaki azalma daha uzun kolon ömrü ve giderim etkinliğinde artışa neden olur. Bu durum, kolon performansının çok artacağı anlamına gelmez çünkü film direnci de artacaktır. Belirlenen optimum akış hızında birkaç kolonun paralel çalıştırılmasıyla daha etkin giderim sağlanabilir.

25. Önerilen yöntemlerle elde edilen kütle aktarım parametrelerinin endüstriyel boyutta kullanım açısından daha güvenilir olduğu düşünülmektedir. Benzer çalışma endüstriyel boyuttaki kolon-partikül sistemlerine entegre edilebilir.

KAYNAKLAR

- Aboudzadeh, M.R., Jiawen, Z., Bin, W., 2006, Korean Journal of Chemical Engineering, 23:124.
- Adler, S., Beaver, E., Bryan, P., Robinson, S., Watson, J., 2000, Vision 2020: 2000 Separations Roadmap, Center for Waste Reduction Technologies, AIChE, NY.
- Akkaya, G., Özdural, A.R., A new methodology for the determination of homogeneous diffusion coefficients of biomolecules in adsorbents via non-equilibrium modeling, The American Institute of Chemical Engineers Annual Spring Meeting, Conference Proceedings, New Orleans, USA, April 6 - 10, 2008.
- Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 274) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin araştırılması, Yüksek Mühendislik Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Andersson, M., Gustavsson, J., Johansson, B.-L., 2001, Evaluation of several anion exchange media for process separations using a variety of proteins and aromatic acids, International Journal of Bio-Chromatography, 6, 285-301.
- Ben-Shebil, S., Alkan Sungur, A., Özdural, A.R., 2007, Fixed –bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: Estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling, Reactive&Functional Polymers, 67, 1540-1547.
- Boschetti, E., 1994, Advanced sorbents for preparative protein separation purposes, Journal of Chromatography A, 658, 207-236.
- Bird, R.B., Stewart; W.E., Lightfoot; E.N, 2002, Transport Phenomena, 2nd edition; Wiley; New York, 780 p.
- Brocklehurst, W.E., Colquhoun, D., 1965, Adsorption and diffusion of γ -globulin during passive sensitization of chopped guinea-pig lung, J. Physiol, 181, 760- 784.
- Cammack, K. A., 1962, Molecular weight of rabbit gamma-globulin, Nature, Lond., 194,745--747.
- Carta, G., 2010, Short Course on Protein Chromatography Notes, Packing Columns, 11 p.
- Carta, G., Hunter, A.K., 2000, Protein adsorption on novel acrylamido-based polymeric ion-exchangers: I. Morphology and equilibrium adsorption, Journal of Chromatography A, 897, 65–97.

- Carta, G., Weaver, L.E., 1996, Protein adsorption on cation exchangers: Comparison of macroporous and gel-composite media, *Biotechnology Progress*, 12, 342-355.
- Casey, J.T. and Liapis, A.I., 1985, Fixed bed sorption with recycle. Part III: Consecutive reversible reactions, *Chem. Eng. Res. Des.*, 63, 398-402.
- Casey, J.T. and Liapis, A.I., 1984a, Fixed bed sorption with recycle. Part I: Mathematical model and single reversible reactions, *Chem. Eng. Res. Des.*, 62, 315-320.
- Casey, J.T. and Liapis, A.I., 1984b, Fixed bed sorption with recycle. Part II: Parallel reversible reactions, *Chem. Eng. Res. Des.*, 62, 344-350.
- Chang, C., Lenhoff, A.M., 1998, Comparison of protein adsorption isotherms and uptake rates in preparative cation-exchange materials, *Journal of Chromatography. A*, 827, 281-293.
- Chatzopoulos, D. and Varma, A., 1995, Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model, *Chemical Engineering Science*, 50, 127-141.
- Chen, W.D., Dong, X.Y., Sun, Y., 2002, Analysis of diffusion models for protein adsorption to porous anionexchange adsorbent, *Journal of Chromatography A*, 962, 29-40.
- Cooney, D.O., 1991, Determining external film mass transfer coefficients for adsorption columns, *AIChE* 37, 1270-1274.
- Cooney, O.D. and Shieh D.F., 1972, Fixed bed sorption with recycle, *AIChE Journal*, 18, 245-247.
- Coppola, A.P., Levan, M.D., 1983, Adsorption with axial dispersion in shallow beds, *Chemical Engineering Science*, 38, 991-997.
- Crank, J., 1956, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
- Dabrowski, A., 2001, Adsorption- from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Demircan Z., 2001, Adsorpsiyon kolonlarında Breakthrough eğrilerinin sayısal çözüm teknikleri ile tahmin edilmesi. Manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yataklardaki uygulamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması: Ağır metal iyonlarının sorpsiyonu, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Dimino, M.L., Palmer, A.F., 2007, Purification of bovine hemoglobin via fast performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography B*, 856, 353-357.

- Farooq, S., Ruthven, D.M., 1991, Numerical simulation of a kinetically controlled pressure swing adsorption bulk separation process based on a diffusional model, *Chemical Engineering Science*, 46, 2213-2224.
- Fernandez, M.A., Laughinghouse, W.S., Carta, G., 1996, Characterization of Protein Adsorption by Composite Silica-Polyacrylamide Gel Anion Exchangers - II. Mass Transfer in Packed Columns and Predictability of Breakthrough Behavior, *Journal of Chromatography A*, 746, 185.
- Filippov, L.K., 1994, Coherent and incoherent frontal patterns of multicomponent adsorption dynamics for variable linear fluid velocity in the fixed bed - I. Frontal patterns for linear adsorption isotherms, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 3499-3509.
- Foo, S.C., Rice, R.G., 1975, Continuous desalination in a periodically operated dual-column dual-temperature process, *AIChE J.* 21, 1149-1155.
- Frey, D.D., Narahari, C.R., Butler, C.D., 2002, General local-equilibrium chromatographic theory for eluents containing adsorbing buffers, *AIChE J.*, 48, 561-571.
- GE Healthcare Bio-Sciences AB, 2006, Ion exchange chromatography, Uppsala, Sweden, Instructions 71-5002-60 AE.
- Gaigalas, A.K., Hubbard, J. B., McCurley, M., Woo, S., Diffusion of Bovine Serum Albumin in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 2355-2359.
- Glueckhauf, E., 1955, The influence of ionic hydration on activity coefficients in concentrated electrolyte solutions, *Trans. Faraday Society*, 51, 1235-1244.
- Guiochon, G., 2002, Preparative liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 965, 129-161.
- Hayward, D.O. and Trapnell, B.M.W., 1964, *Chemisorption*, London Butterworths, pp 1-10.
- Huang, R.T., Chen, T.L., Weng, H.S., 1995, Binary adsorption in a fixed bed column packed with an ion-exchange resin, *Separation Science and Technology*, 30, 2731-2746.
- Huang, R.T., Chen, T.L., Weng, H.S., 1994, Adsorption of o-cresol and benzoic acid in an adsorber packed with an ion-exchange resin: A comparative study of diffusional models, *Separation Science and Technology*, 29, 2019-2033.
- Incropera, F.P., DeWitt, D.P., 2006, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley, New York, 1024 p.
- iOTech Inc., 2006, *Personal Daq/3000 Series' User's Manual*, 94 p.

- LeVan, M.D., and Vermeulen, T., 1981, Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 85, 3247-3250.
- Liaw, M., Wang, J.S.P., Greenkorn, R.A., Chao, K.C., 1979, Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution, *AIChE. J.* 25, 376–381.
- Lode, F., Houmard, M., Migliorini, C., Mazzotti, M., Morbidelli, M., 2001, Continuous reactive chromatography, *Chemical Engineering Science*, 56, 269-291.
- Mayers, A.L. and Prauznitz, J.M., 1965, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE*, 11, 121-126.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., 2001, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Sixth Edition, McGraw-Hill, NY, pp 813-845.
- McCabe, W., Smith, J., Harriot, P., 2000, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1132 p.
- McCabe W.L., Smith J.C., and Harriot P., 1985, *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw Hill International Ed., 4th ed., 700.
- McCue, J.T., Kemp, G., Low, D., Quinones-Garcia, I., 2003, Evaluation of protein-A chromatography media, *Journal of Chromatography A*, 989, 139–153.
- McKay, G., 2001, Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation, *Chemical Engineering Journal*, 81, 213-221.
- Onaran, Y., Tanyolac, D., Özdural, A.R., Determination of homogeneous diffusion coefficients of glucose and fructose on strongly acidic cation exchange resin, 22nd International Symposium on Preparative and Process Chromatography - PREP 2008, San Jose (CA), USA, June 15-18, 2008.
- Özdural A.R., Modelling chromatographic separation. In: M. Moo Young (ed.) *Comprehensive Biotechnology: Vol.2.*, 2nd Edition, Amsterdam: Elsevier. 2011 (in print).
- Özdural, A.R., 2011, KMÜ 510: Kimya Mühendisliğinde İlerlemeler I, ders notları.
- Özdural A.R., Alkan A., Webb C., 2006, Derivation of a simple equation for the determination of kinetics coefficients in packed-bed reactors, *Chemical Engineering Journal* 118, 17-22.
- Özdural, A.R., Alkan, A., Kerkhof, P.A.J.M., 2004, Modeling chromatographic columns: Non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms, *Journal of Chromatography A*, 1041, 77-85.

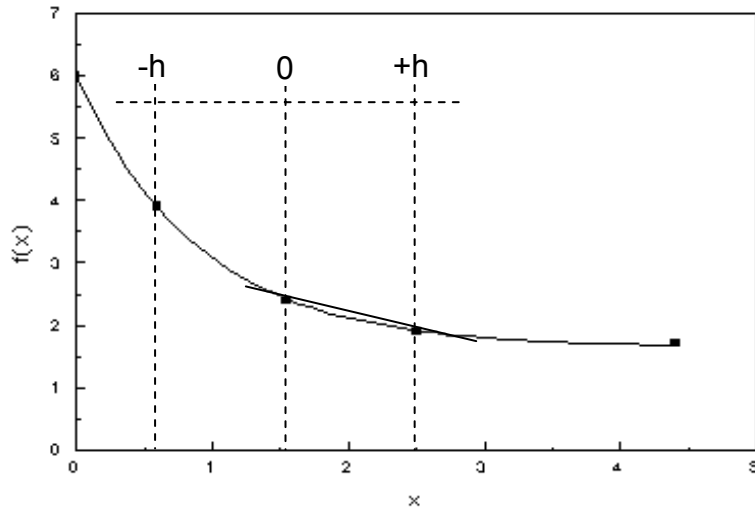
- Özdural A.R., Alkan A., 2003, Derivation of a new explicit equation for the determination of overall mass transfer coefficients in continuous dialyzers, *Journal of Membrane Science*, 223 , 49-57.
- Özdural A.R., 1994, Determination of overall mass transfer coefficients in fixed bed sorption columns, *Chemical Engineering and Technology* 17, 285-289.
- Pedersen, L., Mollerup, J., Hansen, E., Jungbauer, A., 2003, Whey proteins as a model system for chromatographic separation of proteins, *Journal of Chromatography B*, 790, 161-173.
- Perry, R.H., Green, D.W., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Professional, New York, 2640 p.
- Quek, S.Y., Al-Duri, B., 2007, Application of film-pore diffusion model for the adsorption of the metal ions on coir in a fixed-bed column, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 477-485.
- Radcliffe, D.F., Leng, L., Thomas, G., 1982, Direct measurement of external mass-transfer in packed sorbent beds, *AIChE J.*, 28, 344-352.
- Ravidran, V., Stevens, M.R., Badriyha, B.N., Pirbazari, M., 1999, Modelling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent, *Environmental and Energy Engineering*, 45, 1135-1146.
- Ranz, W.E. and Marshall, W.R., 1952, Evaporation from drops: Part I, *Chemical Engineering Progress*, 48, 141-173.
- Ritter, J.A. and Yang, R.T., 1991, Equilibrium theory for hysteresis-dependent fixed-bed desorption, *Chemical Engineering Science*, 46, 563-574.
- Rutherford, S.W. and Do, D.D., 2000, Adsorption dynamics of carbondioxide on a carbon molecular sieve 5A, *Carbon*, 38, 1339-1350.
- Ruthven D., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John-Wiley & Sons., New York, 433 p.
- Sağlam, G., 2000, Hareketli yatak benzetimli ve annular kromatografi sistemlerinin imalatı: annular kromatografide BSA saflaştırma performansının değerlendirilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 120 s.
- Sarıkaya, Y., 2008, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, ISBN 9789757313113, Ankara, 1151 s.
- Schork, J.M., Fair, J.R., 1998, Parametric analysis of thermal regeneration of adsorption beds, *Indian Engineering and Chemical Resources*, 27, 457-469.
- Seader, J.D. and Henley, E.J., 1990, *Separation Process Principles*, John Wiley and Sons Inc., pp 781-811.

- Skidmore, G.L., Chase H.A., 1990, Two-component protein adsorption to the cation exchanger S Sepharose FF, *Chromatography*, 505, 329-347.
- Staby, A., Jensen, R.H., Bensch, M., Hubbuch, J., Dünnweber, D.L., Krarup, J., Nielsen, J., Jensen, I.H., 2007, Comparison of chromatographic ion-exchange resins. VI. Weak anion-exchange resins, *Journal of Chromatography A*, 1164, 82-94.
- SunChrom UV/Vis Detector SpectraFlow 501 User's manual, 32 p.
- Tscheliessnig, A., Hahn, R., Jungbauer, A., 2005, In situ determination of adsorption kinetics of proteins in a finite bath, *Journal of Chromatography A*, 1069, 23-30.
- Tuğcu, N., Roush, D.J., Gökklen, K.E., 2008, Maximizing productivity of chromatography steps for purification of monoclonal antibodies, *Biotechnology and Bioengineering*, 99, 599-613.
- Weber, W.J., Jr. and Vliet, B.M., 1981, Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons, *Journal of American Water Works Association*, 73, 420-426.
- Weber Jr., W.J. and Liu, K., 1980, Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbents, *Chemical Engineering Communications*, 6, 49-60.
- Weber, W.J., Jr., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, NY.
- Wurster, D.E., Alkhamis, K.A., Matheson, L.E., 2000, Prediction of adsorption from multicomponent solutions by activated carbon using single-solute parameters, *PharmSciTech.*, 1(3), article(27).
- Zhang, L., Selker, J., Que, A., Veludhan, A., 2001, Numerical estimation of multicomponent adsorption isotherms in preparative chromatography: implications of experimental error, *Journal of Chromatography A*, 934, 13-29.

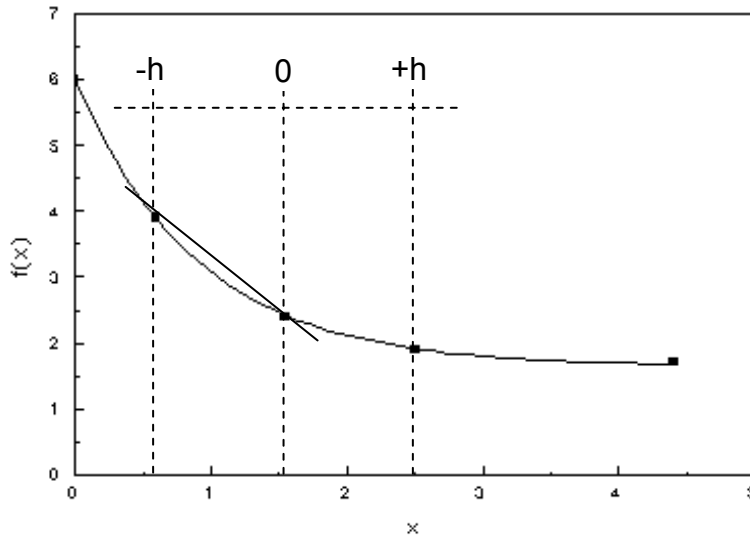
EKLER

EK 1. FONKSİYON TÜREVLERİNİN SONLU FARKLAR İLE YAZILMASI

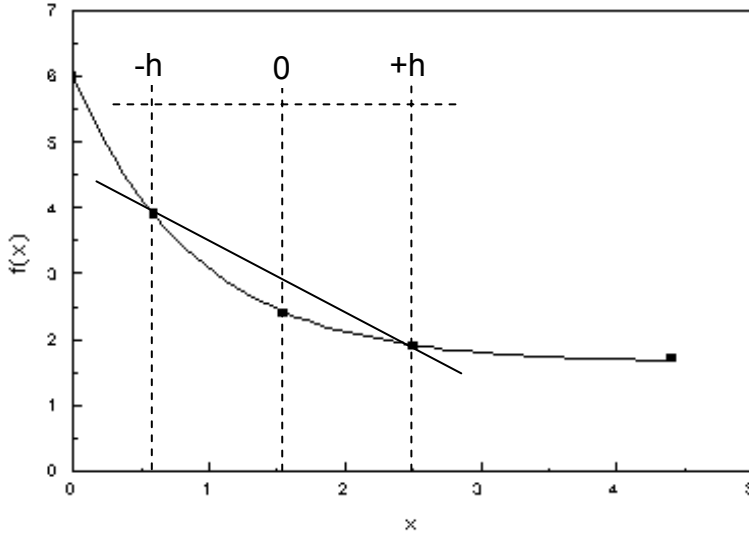
Sonlu farklar yöntemi genel olarak diferansiyel denklemlerin sayısal olarak çözümünde kullanılır. Bir $f(x)$ fonksiyonunun sonlu farklar kullanılarak ifade edilebilmesi için başlıca üç yaklaşım vardır. Bu yaklaşımlar Şekil EK-1'de gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil EK-1.1. Fonksiyon türevinin sonlu farklar ile ifade edilmesi (a) ileri farklar, (b) geri farklar, (c) merkezi farklar.

İleri farklar matematiksel olarak Eş. (EK 1.1) ile ifade edilir.

$$f'_{o} \cong \frac{f_1 - f_0}{h} \quad (\text{EK-1.1})$$

Geri farklar matematiksel olarak Eş. (EK-1.2) ile ifade edilir.

$$f'_{o} \cong \frac{f_0 - f_{-1}}{h} \quad (\text{EK-1.2})$$

Merkezi farklar matematiksel olarak Eş. (EK-1.3) ile ifade edilir.

$$f'_{o} \cong \frac{f_1 - f_{-1}}{2h} \quad (\text{EK-1.3})$$

Bu yaklaşımlar sayısal interpolasyon metotları (lagrange) ile geliştirilmiş ve sonlu farklar ifadeleri şu şekilde düzenlenmiştir.

İleri farklar için birinci ve ikinci derece türev ifadeleri;

$$f'_{o} \cong \frac{-f_2 + 4f_1 - 3f_0}{2h} \quad (\text{EK-1.4})$$

$$f''_o \cong \frac{f_2 - 2f_1 + f_0}{h^2} \quad (\text{EK-1.5})$$

Geri farklar için birinci ve ikinci derece türev ifadeleri;

$$f'_o \cong \frac{3f_0 - 4f_{-1} + f_{-2}}{2h} \quad (\text{EK-1.6})$$

$$f''_o \cong \frac{f_0 - 2f_{-1} + f_{-2}}{h^2} \quad (\text{EK-1.7})$$

Merkezi farklar için birinci ve ikinci derece türev ifadeleri;

$$f'_o \cong \frac{f_1 - f_{-1}}{2h} \quad (\text{EK-1.8})$$

$$f''_o \cong \frac{f_1 - 2f_0 + f_{-1}}{h^2} \quad (\text{EK-1.9})$$

Bu yöntemlerde ileri farklar yöntemine göre; seçilen zamandan bir Δt zaman sonraki yeni noktanın bilinmeyen fonksiyonu, önceki zamanın bilinen fonksiyonlarından yararlanılarak hesaplanır. Bu şekilde bilinen başlangıç şartı kullanılarak istenilen zamana kadar hesaplamaya devam edilir. Önemli olan seçilen Δt adım aralıklarının kabul edilebilir ve yeterli hassasiyete sahip olmasıdır. Bu yöntemde ayrıca bir sonraki zamanın istenen konumdaki fonksiyonu hesaplanırken, hesaplanan noktanın ve etrafındaki noktaların önceki zamandaki değerleri dikkate alınır. Yani belirli bir zamanda bir düğüm noktasındaki fonksiyonun hesaplanması aynı zamandaki diğer noktaların değerlerinden bağımsızdır. Bu da yöntemin dezavantajlarından biridir. Ayrıca seçilecek Δt ve Δx değerlerindeki kısıtlamalar da çözümü uygun olmaktan çıkartmaktadır. Çünkü belirli bir artış karşılığında seçilecek olan zaman aralığında stabilite açısından istenilen şartların sağlanabilmesi amacıyla konumda kısıtlamalar söz konusudur. Bu durum her ne kadar adım aralığının çok küçük seçilerek giderilmeye çalışılsa da bu sefer de çözüme ulaşabilmek için yapılacak işlem sayısındaki artış sonucu anlamsızlaştırmaktadır.

Geri farklar yönteminde ise ileri farklar yönteminde ortaya çıkan sorunlarla karşılaşmaz. Bu yöntemle hesaplama süresinde bir azalma meydana gelerek anlamlı sonuçlara ulaşılabilir. Bu yöntemin aslı, zaman türevinin hesaplandığı Ek.1-2 denkleminde, diğer tüm fonksiyonların önceki t zamanı yerinde bir sonraki $t+\Delta t$ zamanındaki değerlerinin kullanılmasıdır. Bunun anlamı, istenilen noktadaki fonksiyonu çözebilmek için bu noktanın komşularının da yeni zamandaki değerlerinden yararlanılması gerektiğidir ki bu değerler genellikle bilinmez. Bu sebeple, $t+\Delta t$ zamanında hesaplanması istenen noktanın değerini bulabilmek için, diğer tüm noktaların da fonksiyonlarının eş zamanlı çözülmesi gerekir. Bu çeşit bir çözüm ancak Gauss Seidal ya da Matris İversiyonu gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

Geri farklar yönteminin çözümü, ileri farklar yöntemine göre daha karmaşık ve zor olmasına rağmen, bu yöntemin her durumda kararlı olması gibi önemli bir avantajı vardır. Yani tüm zaman ve konum aralıklarında çözüm kararlı olup Δt ve Δx seçimi için bir sınırlama getirmemektedir. Böylece daha uzun zamanlar için hesaplama yapmak mümkün olmaktadır.

EK 2. TEZ KAPSAMINDA KULLANILAN PROTEİNLERİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Kan plazmasındaki çözünmüş katı maddelerin büyük çoğunluğunu proteinler oluşturmaktadır. Toplam plazma proteininin 3,5-5,0 g/dl kadarını serum albumin; 2,5-3,2 g/dl kadarını da globulinler oluşturur.

BSA (BOVINE SERUM ALBUMIN)

Albümin terimi suda çözünen ve ısıtıldığında pıhtılaşan, doymun tuz çözeltilerinde çöktürülen bir proteini tanımlar ve genelde serum ya da plazma albümini de denilir. Kısaca albümin diye de bilinen serum albümini, insan ve diğer memeli hayvanların kan plazmasında bulunan en yaygın proteindir. Kanda bulunan proteinlerin %60'ını oluşturur. Ayrıca, doku sıvılarında, özellikle kas ve deride, az miktarda göz yaşı, ter, mide suları ve safrada da bulunur. Vücuttaki toplam albüminin %30-40'ı kadardır. Yağ asitleri ve çeşitli başka maddeleri kanda taşımalarının yanı sıra en önemli işlevi, kan ile doku sıvıları arasında suyun dengelenmesini sağlamaktır.

Albümin, Latince albus (beyaz) sözcüğünden gelen, gene Latince, albumen (yumurta beyazı) sözcüğünden türemiştir. Proteinlerin ilk tanımlandığı dönemlerde, suda çözünen ve sıcakta pıhtılaşan proteinler sınıfına bu ad verilmiştir. Albüminin ilk tanımlayıcı özelliği, ısıtıldığı zaman pıhtılaşması olmuştur. "Protein" sözcüğünü ilk tanımlayan ise Gerit Jan Mülder, 1839'da serum albüminin element birleşimini yayımlamıştır. Albümin'in amino asit dizini 1976'da çözülmüş, 1992'de üç boyutlu yapısının Şekil EK-2.1.'de gösterildiği gibi kalp şeklinde olduğu bulunmuştur.

BSA ya da Fraksiyon V olarak da bilinen sığır serum albümini ise, sığırlardan elde edilen bir serum albümindir. Bu proteine Fraksiyon V de denilmesinin sebebi albüminin orijinal Edwin Cohn saflaştırma metodolojisinin (bu metodoloji, plazma proteinlerinin ayrimsal çözünlük karakteristiklerini kullanır) beşinci fraksiyonunda olmasıdır.

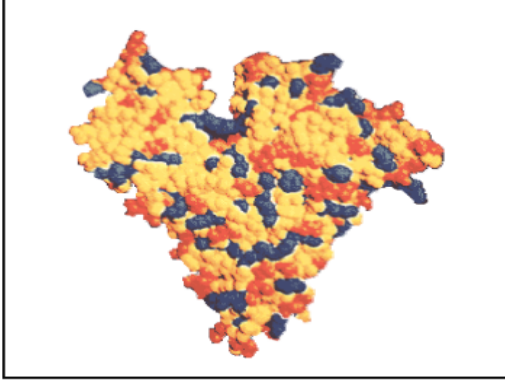
Yapısı

BSA proteini 607 amino asitten oluşmuştur. Proteinin N terminal ucunda 18 amino asitten oluşan sinyal peptid dizisi, salgılanma sırasında öncü proteinden çıkarılır. Böylece protein 589 amino asit içerir. Ayrıca olgun BSA proteini olması için bu proteinden 4 amino asit (N terminalden) daha çıkarılır. Sonuç olarak elimizde 585 amino asit içeren bir protein bulunur.

Sığır serum albumini (BSA) molekülü üç homolog üiteden oluşan, alfa heliks (%67) yapısının baskın olduğu ve düşük triptofan ve metiyonin ancak yüksek sistein aminoasit içeriğine sahip bir proteindir.

Albüminin molekül ağırlığı 66 000 Dalton olup ($1 \text{ D}=1,67 \times 10^{-24} \text{ g}$) tek peptid zincirinden oluşmuştur ve 17 disülfid bağı içerir. Albüminin başlıca sentez yeri karaciğerdir ve plazma yarılanma ömrü 15-19 gün arasındadır. 25°C 'de sudaki izoelektrik noktası (net yükün negatif olduğu pH) ise 4.7'dir.

Serum albümin, plazma içerisindeki yaklaşık 5g/100mL olan konsantrasyonu ile ozmotik kan basıncının %80'ine katkısı olan ve dolaşım sisteminde en fazla bulunan proteindir. Üç boyutlu yapısının nötral pH'da korunabilmesi için bazı aminoasit rezüdüleri arasında disülfid (-SS-) bağları bulunur. Disülfid bağları yapıyı pH 5-7 aralığında korurken çok düşük veya çok yüksek pH'larda bazı yükseltgeyici reaktiflerden koruyamamaktadır. Serum albüminin primer yapısı içerisinde düzenli bir yük dağılımı yoktur. Nötral pH'da serum albüminin alt birimlerine bağlı -8 ile -10 arasında net bir yüke sahip olduğu hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak serum albüminin yük dağılımı Şekil EK-2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil EK-2.1. Serum albümin molekülünün, maviler: bazik, kırmızılar: asidik ve sarılar: nötral rezüdülleri

Adsorpsiyonda kullanılan reçinenin sabit yükü (-) ise bunlara 'katyon değiştici reçine', (+) ise de 'anyon değiştirici reçine' adı verilir. Bu doğrultuda kullanılan reçinenin türü de adsorpsiyonda önemlidir. Tez kapsamında kullanılan Sepherose reçinesi anyon değiştirici bir reçinedir.

Demirbaş (2006) yaptığı çalışmada serum albümin adsorpsiyonuna yük dağılımının etkisini incelemiş ve adsorpsiyonun artan PO_4^{-3} iyonu konsantrasyonu ile azaldığını bulmuştur. Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan (-) yüklü kil minerallerinin elektriksel çift tabakası içerisinde çözeltide miktarı artan fosfat iyonlarının daha fazla difüzyonu sonucu kil mineralleri ile albümin arasında elektrostatik itme kuvveti artmıştır. Bunun sonucu olarak da biyomoleküllerin adsorplanan miktarlarında azalma meydana gelmiştir. Çözelti ortamında fosfat iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla albümin moleküllerine uygulanan itmenin artması sonucu adsorplanan miktarda azalma meydana gelmiştir. Öte yandan, yine aynı çalışmada bu kez de NaCl konsantrasyonunun serum albümin adsorpsiyonunun etkisi incelenmiştir. Çalışmada adsorbent olarak seçilen killerin adsorpsiyon kapasitesinin artan NaCl iyon konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur. Bu durum fosfat iyonlarının aksine kil ile albümin arasındaki elektrostatik etkileşimlerin artması ile açıklanabilir. Negatif yüklü olan protein çözelti ortamındaki Na^+ iyonlarının etkisiyle elektriksel çift tabakaya difüzyonu artmış, böylece etkileşim miktarı ve adsorbe olan molekül konsantrasyonu de artmıştır.

İşlevi

Büyük proteinler kılcal damarlardan geçemedikleri için kandaki sıvıların sızma eğilimini dengelerler. Bu yüzden albümin, kılcal damarlardan dokulara su ve suda çözünür maddelerin geçmesine neden olan kolloid osmotik basıncı düzenleyen başlıca proteindir.

Albümin plazmada çözünür özellikte olmayan yağ asitlerinin taşıyıcısıdır. Bilirubin gibi toksik lipofilik metabolitleri inaktive eder ve oksijen gibi serbest radikallerin düzenlenmesinde görev alır. Bu tür moleküllerin metabolizmasında rol aldığı için albümin, yağ asitleri ve bilirubine karşı yüksek afiniteye sahiptir. Ayrıca hematin, piridoksal fosfat, sistein, glutatyon, çeşitli metal iyonları [Cu (II), Ni (II), Hg (II), Ag (II) ve Au (I)] ve negatif yüklü aromatik yapıdaki küçük moleküllere de bağlanma afinitesine sahiptir. Ayrıca albümin nörotransmitter molekül olan nitrit oksitin taşıyıcısıdır ve bu moleküle karşı afiniteye de sahiptir.

Çeşitli moleküllerin saflaştırılmasında ligandlar önemli bir role sahiptir. Ligand yüksek afinite sergilediği hedef moleküle etkileşerek destek materyale molekülün bağlanmasını sağlamaktadır. Albümin ligand olarak yer aldığı metabolizmalarda çeşitli moleküllerle spesifik olarak etkileştiği bilinmektedir. Kan plazmasında bilirubin miktarının artması hiperbilirubinemi olarak bilinmektedir. Bu tür durumlarda ancak plazmadan bilirubin uzaklaştırılması ile plazma bilirubin seviyesi normal değere getirilebilir. Bu amaçla albümin tutuklanmış çeşitli destek materyalleri başarı ile kullanılmaktadır. Ayrıca ağır metallerin plazmadan ya da atık sulardan uzaklaştırılmasında da albümin afinite ligandı olarak kullanılabilir.

Albüminde uzun yağ asidi moleküllerinin (oleik, linoleik, linolenik, arasidonik, palmitik ve miristik asit gibi) bağlanabildiği, ikisi sıkı, dördü gevşek olmak üzere altı bağlanma yeri vardır. Bu yağ asitleri albümin tarafından hücrelere taşınıp oralarda kullanılırlar.

Yağ asitlerinin bağlandıkları yerlerden farklı olarak ayrıca küçük organik iyonların bağlanabildiği de iki yer vardır. Bunlardan biri küçük aromatik karboksilik asitleri tercih eder, öbürü negatif yük içeren çok halkalı bileşikler tercih eder. Bu yerlerde

tiroid hormonu ve diğler steroid hormonlar ve bilirubin taşınabilir. Tedavi amaçla vücuda alınan çoğru ilaç da bir ölçüde buralarda albümine bağlanırlar. Albüminin bir diğler özelliğı de kan pH'sini kısmen tamponlayabilmesidir.

Tıbbi Kullanımı

Sığır albümini (BSA) genellikle standart protein olarak kullanılır. Özellikle de insanda bulunan albümine çok yakın özellikler gösterdiği için [sözgelimi sığır serum albumini 66,4 kda ağırlığındayken insan serum albumini 67 kda ağırlığındadır] sığır serum albumin yani BSA biyokimyasal testlerde sıklıkla kullanılan bir proteindir. Çeşitli enzim saflaştırma yöntemleri sonucu saflaştırılan ve ardından kullanılan enzimin gösterdiği spesifik aktiviteyi hesaplamada, immünokimyasal testlerde [eliza testi gibi] sığır serum albümini standartları kullanılır.

Kan plazması hayat kurtarıcı bir tedavi aracı olmasına rağmen elde edilmesi zor ve çabuk bozulan bir üründür. Plazmanın yararlı özelliklerine sahip olan ve ondan daha kullanışlı plazma bölümleri bulmak için yapılan araştırmaların sonucunda, 1940'lı yıllarda Edwin J. Cohn albüminin kan plazmasından saflaştırılma yöntemini icat etmiştir. Albümin belli durumlarda kan plazmasının yerini alabilen mükemmel bir madde olduğu görülmüştür. Başlıca kullanımı travma, ameliyat, kan kaybı ve yanık tedavisinde kan hacminin artırılması veya sabit tutulması içindir. Hastada kötü beslenme, susuzluk, kronik enfeksiyon, karaciğler veya böbrek bozuklukları durumunda da kullanılır. Ayrıca aşuların bozulmasını engellemek için de albümin kullanılır.

BSA molekülü; düşük maliyeti, kolay temini ve insan serum albumini ile homolog yapıda olmasından dolayı genellikle çalışmalarda model protein olarak kullanılmaktadır.

GAMA-GLOBULİN (γ-Globulins from human blood)

Serum globulinleri, başlıca α -globulinler, β -globulinler ve γ -globulinler olmak üzere üç ana sınıfa ayrılır. Ancak bütün bu sınıflar homojen değildir. α -globulinler, α -1 ve α -2; β -globulinler, β -1 ve β -2 ve de γ -globulinler γ -1 ve γ -2 alt sınıflarına ayrılır. Bir çok hayvanda, γ -globulin fraksiyonu γ -1 (yavaş) ve γ -2 (hızlı) şeklinde iki alt fraksiyon sergileyebilir. İmmunoglobulin olarak bilinen γ -globulinler iki ağır, iki hafif zincir içeren glikoproteinlerdir. Hayvanlarda çeşitli immunoglobulinler (IgA, IgM ve IgE) bulunur.

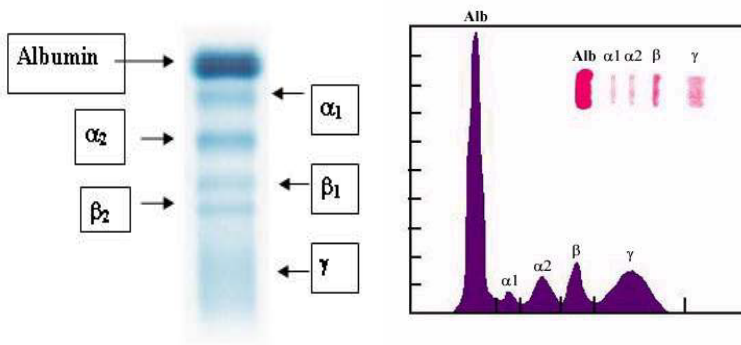
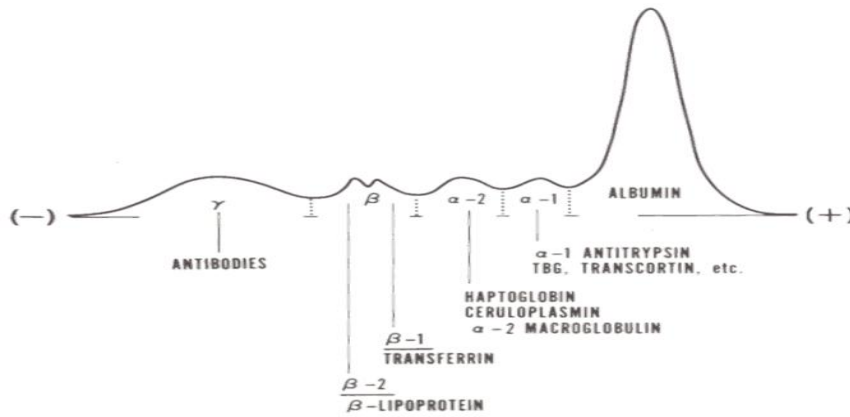
γ -globulin, bir kan plazması proteini. Antikorların oluşumuna neden olan bu maddenin molekül ağırlığı çok yüksektir. En ağır yer değiştiren proteinlerden biridir. Ancak elektroforez (bir sıvı içindeki küçük katı parçacıkların elektrik akımı etkisiyle elektrotlara yönelmesi) aracılığıyla diğer globülinlerden ayrıştırılabilir. Gammaglobülinin, organizmada, özellikle retiküloendotelial sistemde (damarlar, dalak, kemik iliği ve lenf düğümlerinde bulunan ve kan hücreleri gibi başka doku hücrelerine dönüşebilen epitel hücrelerinden meydana gelen sistem) oluştuğu sanılmaktadır. Büyük ölçüde karaciğerde gerçekleşen globulin sentezine lenf dokuları ve plazma hücreleri de katılır.

γ -globulinler büyük ölçüde antikorlardan oluştukları için önemlidirler. Bunlar, antikor olarak fonksiyon yapıp, yabancı antijenleri tanıyarak bağlamakla görevli bir grup plazma proteindirler. Antikorlar bağışıklık olayının temel dayanağıdır. Kas yoluyla şırınga edilirler. Kızamık, yalancı kızamık, boğmacada gözle görülür bir hafifleme sağladığı gibi suçiçeği, kızıl ve çocuk felcinin tedavisinde de etkili rol oynarlar.

Elektroforez, elektrik akımı etkisiyle bir sıvıda çözelti halinde bulunan moleküllerin ya da parçacıkların göç ettirilmesi olayıdır. Hareketin yönü, elektrik yükünün tipine bağlıdır. Göçün hızı ise molekülün net elektriksel yüküne, molekülün yapısına ve büyüklüğüne göre değişir. Net yük ile doğru, molekül büyüklüğü ve viskozite ile ters orantılıdır. Elektroforezin tıptaki en yaygın kullanımı, kanda bulunan proteinlerin incelenmesidir.

Protein elektroforezi, serum proteinlerinin elektriksel ortamda taşıdıkları farklı yüklerle göre migrasyonlarıdır. Elektroforez sayesinde proteinler farklı elektriksel yüklerine göre ayrılabilir. Bu şekilde sırasıyla 5 ana grup ayrılır. Bunlar, albümin, α -1, α -2, β ve γ -globulinlerdir. Bunlardan albumin, en önde yürüyendir ve en belirgin bandı verir. Genellikle tek proteindir. α -1-globulin bandı, hemen tamamen α -1-antitripsinden ibarettir. α -2-globulin bandı, başlıca haptoglobin ve α -2-makroglobulinden meydana gelir. β -globulin bandı sıklıkla 2 tanedir. γ -globulinler ise immünooglobulinlerdir. İki identik ağır polipeptid zinciri ve iki identik hafif zincir disülfid köprüsüyle bağlanmıştır. 5 tip ağır, 2 tip hafif zincirleri vardır.

Serum proteinlerinin elektroforezinde anoda en hızlı göçen fraksiyon, prealbümin ve albümin, en yavaş göçen fraksiyon γ -globülin fraksiyonudur. Prealbümin fraksiyonu rutin serum proteinleri elektroforezinde farkedilmez. Normal koşullar altında elde edilen serum protein elektroforezi Şekil EK-2.2.'de gösterildiği gibidir.



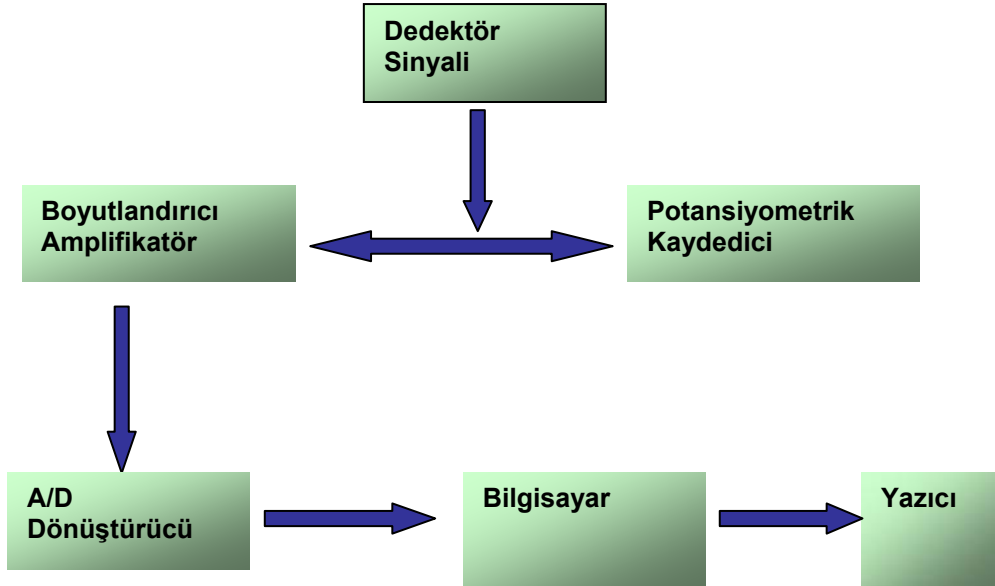
Şekil EK-2.2. Normal koşullar altında elde edilen serum protein elektroforezi

EK 3. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME SİSTEMLERİ

Bilgisayarlı veri işlemede, veri toplama (DAQ) gerçek dünyadaki fiziksel koşulların tanınması ve elde edilen bu verilerin bilgisayarca işlenebilecek dijital nümerik değerlere dönüştürülmesidir. Veri toplama sistemlerinin bileşenleri:

- Fiziksel parametreleri elektriksel sinyallere çeviren sensörler
- Sensör sinyallerini dijital değerlere çevrilebilir hale getiren sinyal düzenleyici
- Düzenlenmiş sensör sinyallerini dijital değerlere çeviren analog-dijital dönüştürücülerdir.

Sistem konfigürasyonu, üreticiye göre farklılık göstermekle birlikte, temel olarak dedektörden alınan sinyaller önce uygun bir amplifikatörle 0-5 Volt arasında boyutlandırılır ve A/D dönüştürücü vasıtasıyla dijital sinyallere dönüştürülür. Daha sonra düzenli okunan veriler bilgisayar belleğine kaydedilerek, istenildiğinde analize hazır hale getirilir. Kromatografik bir veri toplama ve değerlendirme sisteminin şematik görünümü Şekil EK-3.1’de sunulmuştur.



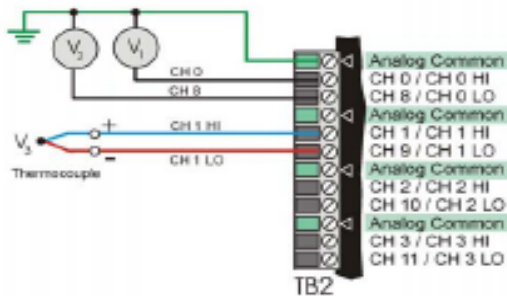
Şekil EK-3.1. Kromatografik bir veri toplama ve değerlendirme sisteminin şematik görünümü.

Veri toplama sıcaklık, ışık şiddeti, gaz basıncı, akış hızı ve kuvvet gibi fiziksel bir olay veya özellikle başlar. Ölçülecek fiziksel özelliğin çeşidine bakmaksızın,

ölçülecek fiziksel durum öncelikle veri toplama sistemi tarafından anlaşılabilir tekdüze hale dönüştürülmelidir. Bu dönüşüm fiziksel bir özelliği karşılık gelen elektrik sinyaline (voltaj veya akım) veya karşılık gelen elektriksel özelliğe (rezistans veya kapasitans) dönüştüren cihazlar (sensörler) tarafından yapılır. Sinyaller kullanılan sensöre göre analog veya dijital (lojik sinyaller) olabilir. Analog sinyaller zamana bağlı bir değişkenin zamana bağlı başka bir değişkene göre ölçülmesi sonucu elde edilir. Örneğin ses kayıtlarında hava basıncındaki dalgalanmalar mikrofona diyaframına çarpar ve mikrofondaki teli titreştirerek akıma veya kondenser tarafından üretilen voltaja çevirir. Burada oluşan voltaja sesin analogu denir. Analog sinyallerin en önemli dezavantajı rastgele ve istenmeyen değişimlerin (gürültü) gözlenebilmesidir.

Veri toplama uygulamaları ticari yazılımlar veya BASIC ya da C gibi programlama dilleri kullanılarak oluşturulan programlarca kontrol edilir. Veri toplamada özellikle büyük ölçekli veri toplama sistemleri için EPICS, kullanıcıya grafiksel ortam sunan LabVIEW ve grafik veya dokümantasyon araçları sağlayan MATLAB gibi özel programlama dilleri kullanılmaktadır.

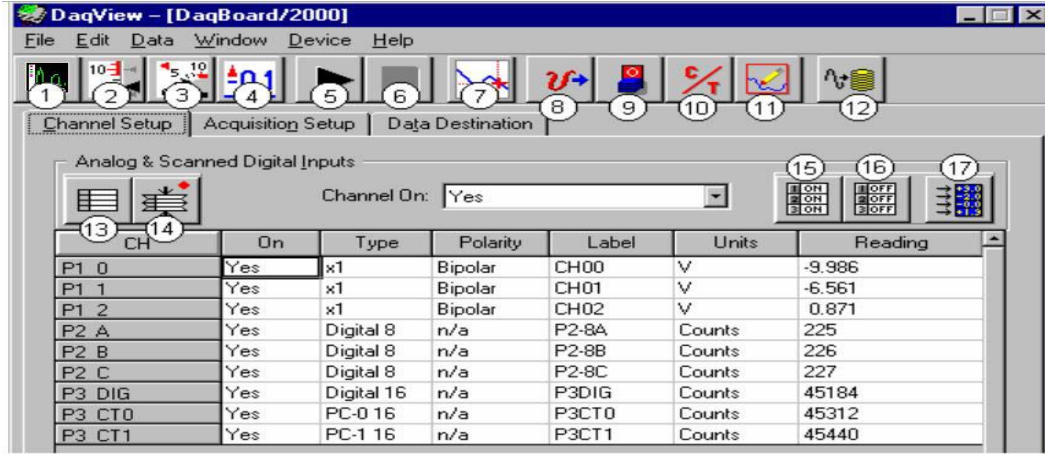
Donanım (Hardware): Sinyal ile bilgisayar arasında arayüz görevi gören parçalardır. Paralel, seri bağlı, USB bağlantılı veya ana karta takılan kartlar şeklinde olabilir. Donanım ile sinyalleri gönderen cihaz arasındaki bağlantı Şekil EK-3.2'de görüldüğü üzere tekli veya diferansiyel olarak yapılabilmektedir



Şekil EK-3.2. Donanım ile sinyalleri gönderen cihaz arasında kurulabilecek bağlantıların şematik gösterimi.

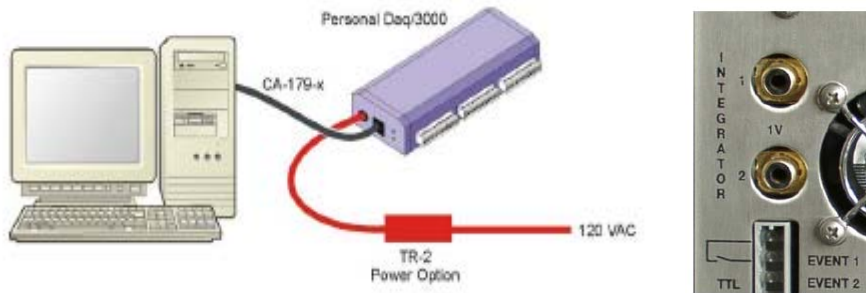
Yazılım (Software): Veri toplama sistemine ait donanım ile gönderilen ticari yazılımlar işletim sisteminin donanımı tanıması ve okunan sinyallerin ilgili programlara aktarılmasını sağlar. DAQ yazılımı yani software donanım ile ticari

olarak gönderilir ve işletim sisteminin DAQ'ı tanımasını ve okunan sinyallerin ilgili programlara aktarılmasını sağlar. Bu tez kapsamında kullanılan iOTech marka Personal DAQ 3000 serisine ait yazılımın ekran görüntüsü Şekil EK-3.3'de görülmektedir.



Şekil EK- 3.3. iOTech Personal DAQ 3000 serisine ait yazılımın ekran görüntüsü

Donanım bağlantıları yapılırken, yazılımın mutlaka donanımdan önce yapılmış olması sağlanmalıdır. Cihazla birlikte verilen CD bilgisayara takılarak kurulum tamamlanır ve bilgisayar kapatılarak bağlantılar gerçekleştirilir. Single-ended denen daha çok kanal kullanımına izin veren ya da differential denen ve gürültünün azaltılmasını sağlayan olmak üzere 2 tip bağlantı yapılabilir. Şekil EK-3.4'te tez kapsamında kullanılan DAQ için yapılan bağlantı gösterilmiştir.



Şekil EK- 3.4. iOTech Personal DAQ 3005 için yapılan bağlantı

USB bağlantısının olduğu yerde iki ışık vardır. Bunlardan güç ışığı, elektrik geldiği sürece sürekli yanarken; active ışığı veri toplama sırasında sürekli yanar. Öte yandan Personal Daq/3000 serilerinde termocouple her zaman diferansiyel modda bağlanmalıdır. Termocouple single-ended bağlanırsa yanlış veya gürültülü

okumalara neden olur. Bu da kaydedilen değerlerin hatalı olması anlamına gelir. Thermocouple'lar sıcaklık farkına dayalı potansiyel fark üreten iki farklı metal arasındaki bağlantılardır. Thermocouple çoğunlukla sıcaklık sensörü olarak ölçüm ve kontrolde, veya ısıyı elektrik gücüne çevirmek için kullanılır. Farklı metaller arasındaki her bağlantı sıcaklığa bağlı bir elektrik potansiyeli üretecektir.

Bu tez kapsamında veri kaydetmek amaçlı iOTech marka Personal DAQ 3000 serisinin 3005 modeli kullanılmıştır. Her deneyden önce cihaz kullanılmaya başlamadan gerekli ayarlamalar yapılmıştır. Bunlar, öncelikle verilerin kaydedileceği kanalın seçimidir. Kurulum esnasında yapılmış olan bağlantılara göre verilen kaydedileceği kanal ve ardından da termocouple bağlantısı seçildikten sonra verilerin kaydediliş sıklığı belirlenir. Bu doğrultuda verilen kaydedilmeye başlanacağı zaman, kaynaktan veri geliş sıklığı ve miktarı, kayıt süresi gibi parametreler kullanıcının seçimine bağlı olarak belirlenir. Ardından oversampling ve verilerin kaydedileceği dosya da seçilerek deney başlatılır.

Oversampling, sinyal işlenmesinde alınan sinyalin band genişliğinin iki katından daha fazla bir frekansa işlenmesidir. Oversampling yapmanın 3 temel nedeni vardır. Bu sayede, işlenecek sinyalin band genişliği artırılarak cihazın işleyebileceğinden yüksek frekanstaki sinyallerin filtrelenmesi için gerekli parçaya (anti-aliasing filter) ihtiyaç duyulmaz. Uygulamada yüksek çözünürlüğün ucuz bir yoludur. Örneğin 24 bitlik dönüştürme işlemi için 20 bitlik 256 sampling ayarlı bir dönüştürücü yeterlidir ve ayrıca, oversample 256 seçilmişse her bir kanal için scan süresi 256 µs olur. Scan Periodu 1 kanal için 1 µs'den 19 saate kadar istenilen uzunlukta ayarlanabilir. Scan period kıaldıkça timing resolution artar.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sema Koçum

Doğum Yeri : Çerkezköy/Tekirdağ

Doğum Yılı : 1987

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 2001-2005 : Çerkezköy Anadolu Lisesi, Çerkezköy/Tekirdağ

Lisans 2005-2010 : Kimya Mühendisliği Bölümü,
Ankara Üniversitesi, Ankara

Yabancı Dil : İngilizce

Uluslararası kongrelerde sunulan ve basılan bildiriler:

1. Sema Kocum, Özge Abanoz, Ece Mindek, Gonca Saglam and Ahmet R. Özdural, "Packed Bed Adsorption of Biomolecules: A New Technique for the Retrieval of Film Mass-Transfer Coefficients", AIChE Annual Meeting Minneapolis, USA, Oct 16-21, 2011, Conference CD.