

FOR REFERENCE

DO NOT BE TAKEN FROM THIS ROOM

**KATALİTİK HİDROJEN GİDERME REAKSİYONLARININ
ADSORPLANMA VE REAKSİYON PARAMETRELERİNİN
GAZ-KATI KROMATOGRAFİSİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Dr. ZEYNEP İLSEN ÖNSAN

Bogazici University Library



39001100543878

14

Eylül 1979
İstanbul

ÖZET

Bu çalışmada, ideal lineer kromatografî kuramı ve ideal kromatografîk reaktör modeli kullanılarak, sikloheksan ve metilsikloheksanın % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonlarının adsorplanma ve reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Deneyler 185-240°C sıcaklık aralığında, aynı sistemde, kromatografîk şartlarda ve darbe teknigi kullanılarak yapılmıştır. Deneysel şartların kullanılan modelin varsayımlarına ne kadar yaklaşığının ölçüsü olarak, elde edilen sonuçların literatürde bulunan ve değişik yöntemlerle ve sürekli sistemlerde elde edilmiş olan ölçümlere uygunluğu alınmıştır.

Deneysel sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Kullanılan şartlarda reaksiyonların tersinmez ve birinci mertebeden olduğu gösterilmiş, sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi 14.7 kcal/mol, metilsikloheksanının ise 13.8 kcal/mol olarak saptanmıştır.
2. Reaksiyon şartlarında elde edilen adsorplanma ısları, sikloheksan için 5.1 kcal/mol, metilsikloheksan için 5.6 kcal/mol, benzen ve toluen için ise 10.6 kcal/mol ve 11.7 kcal/mol olarak saptanmıştır.
3. Reaksiyonların görünür aktivasyon enerjileri ile reaksiyon maddelerinin adsorplanma ısları birleştirildiğinde elde edilen gerçek aktivasyon enerjileri, sikloheksan reaksiyonu için 19.8 kcal/mol, metilsikloheksan reaksiyonu için de 19.4 kcal/mol olarak bulunmuştur.
4. Reaksiyon maddeleri ve ürünlerin değişik sıcaklıklardaki adsorplanma denge katsayıları ve Gibbs adsorplanma enerjileri ölçülmüştür.
5. Değişik sıcaklıklarda elde edilen sabit aktivite düzeyleri, her sıcaklıkta aktif yüzeyin yalnız belirli bir kesiminin sürekli olarak kullanıldığını göstermektedir. 287°C de yapılan hidrojenle indirgeme, katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri kısmen yenilemektedir.

Bu sonuçların, literatürde bulunan diğer çalışmalarla elde edilen sonuçlara uygun olduğu görülmüştür.



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasına olanak sağlayan Boğaziçi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığına, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı ve öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca, araştırmancının gerektirdiği yoğun deneysel çalışma sırasında tüm laboratuar olanaklarından yararlanmama izin veren Boğaziçi Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü ve Fizik Bölümü'ne, Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Laboratuarları Şefi Erol Yamaç'a, tezin daktilosunu gerçekleştiren Sürat Dactilo ve Teksir Bürosuna, ve Boğaziçi Üniversitesi Basımevi Müdürü Mustafa Niksarlı ve personeleme teşekkürü borç bilirim.

Dr.Z.İ.Önsan

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET	i
TEŞEKKÜR	ii
TABLOLARIN LİSTESİ	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vi
KULLANILAN SEMBOLLER	viii
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
I.1. Deneysel Kromatografi Tekniği	2
I.2. Kromatograf Şartlarında Kimyasal Reaksiyon	3
I.3. Çalışmanın Tanımı ve Kapsamı	4
BÖLÜM II. GAZ-KATI KROMATOGRAFİK REAKTÖR SİSTEMİ	7
II.1. Sistemin Genel Matematiksel Tanımı	7
II.2. İdeal Kromatografik Reaktör Modeli	15
II.2.1. İdeal Kromatografik Reaktörün Tanımı ve Özellikleri	16
II.2.2. Model Denklemi ve Çözümü	18
BÖLÜM III. REAKSİYON VE ADSORPLANMA PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜMÜ	22
III.1. Adsorplanma Parametreleri	25
III.2. Reaksiyon Parametreleri	28
BÖLÜM IV. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
IV.1. Deney Düzeni	34
IV.2. Deney Yöntemi	40
IV.2.1. Pt/Al ₂ O ₃ Katalizörün Aktivasyonu	40
IV.2.2. Reaksiyon Parametrelerinin Ölçümü	41
IV.2.3. Adsorplanma Parametrelerinin Ölçümü	42

	<u>SAYFA</u>
BÖLÜM V. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	45
V.1. Pt/Al ₂ O ₃ Katalizörünün Aktivite Düzeyi	45
V.2. Reaksiyon Parametreleri ile İlgili Veriler	48
V.3. Adsorplanma Parametreleri ile İlgili Veriler	61
 BÖLÜM VI. ÖZET VE SONUÇLAR	70
 EKLER : EK A. Deneysel Çalışma ile İlgili Bilgiler	73
Ek B. Adsorplanma Deneylerinin Verileri	81
 K A Y N A K L A R	84

TABLALARIN LİSTESİ

	<u>SAYFA</u>
Tablo IV.1. Reaktör kolonlarının özelliklerini	37
Tablo IV.2. Kromatografik analiz şartları	39
Tablo V.1. SH ve MSH'nın dönüşmelerinin alikonma süresine göre değişmesi	55
Tablo V.2. SH ve MSH'nın dönüşmelerinin sıcaklığa göre değişmesi	57
Tablo V.3. Görünür aktivasyon enerjilerinin karşı- laştırılması	60
Tablo V.4. MSH'nın sonsuz seyreltme alikonma sürelerinden elde edilen adsorplanma parametreleri	62
Tablo V.5. SH'nın sonsuz seyreltme alikonma süre- lerinden elde edilen adsorplanma para- metreleri	63
Tablo V.6. Benzen ve toluenin sonsuz seyreltme alikonma sürelerinden elde edilen adsorp- tanma parametreleri	64
Tablo V.7. Adsorplanma ıslarının karşılaştırılması	69
Tablo B.1. SH'nın sonsuz seyreltme alikonma süresinin sıcaklığa göre değişmesi	81
Tablo B.2. MSH'nın sonsuz seyreltme alikonma süresi- nin sıcaklığına göre değişmesi	82
Tablo B.3. Benzen ve toluenin sonsuz seyreltme alı- konma sürelerinin sıcaklığına göre değişmesi	83

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>SAYFA</u>
Şekil II.1. Basitleştirilmiş kolon elemanı	9
Şekil III.1. Değişik reaktör kromatogramları	29
Şekil IV.1. Kullanılan deney düzeninin şeması	35
Şekil V.1. Metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda Pt/Al_2O_3 katalizörünün aktivite düzeyi	47
Şekil V.2. Metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda Pt/Al_2O_3 katalizörünün değişik sıcaklıklardaki aktivite düzeyi	49
Şekil V.3. Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda Pt/Al_2O_3 katalizörünün değişik sıcaklıklardaki aktivite düzeyi	50
Şekil V.4. Sikloheksanın benzene dönüşmesini gösteren reaktör kromatogramları	52
Şekil V.5. Metilsikloheksanın toluene dönüşmesini gösteren reaktör kromatogramları	53
Şekil V.6. Sikloheksanın dönüşmesinin alikonma süresine göre değişmesi	56
Şekil V.7. Metilsikloheksanın dönüşmesinin alikonma süresine göre değişmesi	56
Şekil V.8. Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi	58
Şekil V.9. Metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi	59

	<u>SAYFA</u>
Şekil V.10. Metilsikloheksanın adsorplanma ıslısı	66
Şekil V.11. Sikloheksanın adsorplanma ıslısı	67
Şekil V.12. Benzen ve toluenin adsorplanma ısları	68
Şekil A.1. MSH/T karışımlarının analizinde elde edilen kromatograf eğrilerinin örneği	75
Şekil A.2. SH/B karışımının analizinde elde edilen kromatograf eğrilerinin örneği	76
Şekil A.3. Kalibrasyon eğrisi örneği	77
Şekil A.4. Kalibrasyon eğrisi örneği	78
Şekil A.5. SH ve MSH için 195.84°C de kaydedicide elde edilen eğriler	79
Şekil A.6. Değişik sıcaklıklarda sikloheksanın sonsuz seyreltme alikonma süresinin bulunması	80

KULLANILAN SEMBOLLER

c	Örnek maddesinin gaz fazındaki derişimi (mol/cm^3)
D_{ax}	Eksenel difüzyon katsayısı (cm^2/san)
D_p	Gözenek difüzyon katsayısı (cm^2/san)
E_a , E_g	Kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
F_f , F_0 , F_0^P	Taşıyıcı gaz debisi (cm^3/dak veya cm^3/san)
f_p	Basınç faktörü (denklem 3.2a)
ΔG_{ads}	Gibbs adsorplanma enerjisi (kcal/mol)
k_1	Kimyasal reaksiyon hızı katsayı (san^{-1})
k_a , k_d	Adsorplanma ve desorplanma hızı katsayıları (san^{-1})
k_m	Kütle aktarımı katsayı (cm/san)
K_a	Adsorplanma katsayı ($\text{cm}^3\text{gaz}/\text{cm}^3\text{katı}$)
L	Kolon uzunluğu (cm)
N_a	Net adsorplanma hızı ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{- san}$)
N_d	Örnek maddesinin gaz fazından ayrılma hızı ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{- san}$)
N_r	Kimyasal reaksiyon hızı ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{- san}$)
N_z	Eksenel doğrultudaki kütle akışı ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{- san}$)
$N(0)$	Kolona giren örnek maddesi miktarı (mol)
$N(L)$	Kolondan çıkan örnek maddesi miktarı (mol)
p	Basınç (mmHg)
q	Örnek maddesinin katı fazdaki derişimi (tanıma göre)
Q_{ads}	Adsorplanma ısısı (kcal/mol)
r_c	Kolon yarıçapı (cm)
r_p	Parçacık yarıçapı (cm)
r	Parçacık radyal koordinatı

R	Gaz sabiti (cal/mol- ⁰ K veya cm ³ -atm/mol- ⁰ K)
t	Zaman (san veya dak)
t_d, t_g	Gaz fazında alikonma süresi (san)
t_{dR}	Toplam alikonma süresi (san)
t_R	Yüzeyde alikonma süresi (san)
$t_{R\infty}$	Sonsuz seyreltme alikonma süresi (san veya dak)
T_f	Oda sıcaklığı (⁰ K veya ⁰ C)
T_c	Kolon sıcaklığı (⁰ K veya ⁰ C)
$u(z)$	Taşıyıcı gazın doğrusal hızı (cm/san)
V_d	Gaz fazında alikonma hacmi (cm ³)
V_{dR}	Kolonda alikonma hacmi (cm ³)
V_R, V_R^p, V_R^{pTc}	Yüzeyde alikonma hacmi (cm ³)
V_g	Özgül alikonma hacmi (cm ³ /g)
w_k	Katalizör ağırlığı (g)
z	Eksenel koordinat

α	$\{1+K_a(1-\varepsilon)/\varepsilon\}$
α_p	Parçacık özgül alanı (cm ⁻¹)
β	$(1-\varepsilon)k_1 K_a/\varepsilon$
ε	Kolon boşluk oranı
ε_p	Parçacık boşluk oranı
K_a	Adsorplanma katsayısı (cm ³ /g)
$K_{a,p}$	Adsorplanma katsayısı (mol/g-atm)
ρ_p	Parçacık yoğunluğu (g/cm ³)
$\tau(z)$	z noktasına kadar alikonma süresi (san)
$\phi(t)$	Darbe şekli

BÖLÜM I

GİRİŞ

Gaz kromatografisi, karışımların bileşenlerinin ayrılarak miktarlarının saptanmasında temel bir analiz yöntemi olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Son yıllarda kromatografi kuramı ve tekniğinde kaydedilen gelişmeler, gaz-sıvı ve gaz-katı kromatografisinin iki yeni alanda uygulanmasını sağlamıştır: (a) bazı ayırma işlemlerinin tesis çapında bu yöntemle gerçekleştirilmesi{6,10,11} ve (b) çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal ölçümelerin bu yöntemle yapılması{7,9,13,14,31}. Birinci uygulama alanı endüstriyel açıdan değer kazanmaya başlarken, ikinci uygulama alanı da gaz-sıvı ve gaz-katı etkileşmelerini içeren konularda yapılmakta olan deneysel araştırmalara yeni boyutlar getirmektedir.

Kimya sanayiinde uygulanmakta olan proseslerin yaklaşık % 70'i katı yüzeylerle akışkan fazlar arasındaki etkileşimlere, yani gaz-katı ara yüzeyindeki adsorplanma ve kimyasal reaksiyon sonucu gerçekleşen heterojen katalize dayanmaktadır. Adsorplanma ve reaksiyon süreçlerinin yanısıra kütle ve ısı aktarımı süreçlerinin de etkin olduğu bu sistemlerde, deneysel verilerin geleneksel yöntemlerle elde edilmesi karmaşık, kısıtlamaları olan ve zaman alan bir işlemidir. Bu nedenle, gaz-katı kromatografisinin kuramsal ve deneysel açıdan geliştirilmesi için yoğun çaba gösterilmektedir.

Kataliz konusunda geliştirilmekte olan deneysel yöntemler, katı katalizör ve adsorplayıcıların fiziksel/fiziko-kimyasal özelliklerinin saptanması, katalizör değerlendirmesi ve katalitik reaksiyonların kinetiği gibi konulara yöneliktir{7,31,39}. Gaz kromatografisi bu aşamada artık yalnızca ürün bileşiminin kısa sürede saptanmasını sağlayan bir analiz yöntemi olarak değil, katalizörün yüzey özelliklerinden sistemin hız ve denge parametrelerine kadar çeşitli ölçümle rin yer aldığı geniş kapsamlı bir kinetik araştırma programının esasını oluşturan bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Gerekli verilerin kolayca, çok az malzeme kullanılarak ve geleneksel yöntemlere oranla çok daha kısa sürelerde elde edilmesinin yanısıra, kromatografi tekniğinin özellikle çekici olan yönü, birçok fizikokimyasal özelliğin katalizörün kullanım şartlarında incelenmesi ve katalizör aktivitesi ile birlikte saptanabilmesidir.

I.I. DENEYSEL KROMATOGRAFİ TEKNİĞİ

Deneysel kromatografi tekniğinde, incelenmekte olan katı katalizör kolon dolgusu olarak kullanılır. Katalizörün ve sistemin özellikleri ise, belirli örnek maddelerinin kolonda alikonma süresi (retention time), alikonma hacmi (retention volume), kromatografik bant genişliği ve şekli ile kromatograf eğrisinin davranışsı gibi kromatograf parametrelerinden elde edilir. Bu verilerin elde edilmesinde gaz kromatografisinin geleneksel yöntemleri olan üç temel yöntemden biri kullanılır. Darbe (elution development), ön sınır analizi (frontal analysis) ve yer değiştirme (displacement development) tekniklerinin çok belirgin bazı özellikleri vardır ve örnek maddesinin kolona veriliş tarzı yöntemden yöntemde değişir{25}. Yöntemlerin farklı olmaları ve gerekiğinde birlikte kullanılabilmeleri çeşitli ölçülerin gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır{7,9}.

Bir maddenin kolonda alikonma süresi ve hacmi, kromatograf eğrisinin şekli ve davranışları gibi parametreler, (a) deneysel kolon şartlarına ve örnek maddesinin kolona veriliş tarzına olduğu kadar, (b) kolon içerisinde oluşan denge ve hız süreçlerine, (c) adsorplayıcı katı ve adsorplanan maddenin özelliklerine ve etkileşme tarzlarına da bağımlıdır{6, 10}. Genel olarak, alikonma hacmini sistemin denge özelliklerinin belirlediği söylenebilir. Çeşitli hız süreçleri ise, kromatografik bantları genişletip yayarak adsorplanan maddelerin derişim profillerini değiştirir. Çeşitli faktörlerin kromatograf parametreleri üzerindeki etkilerini açıklamak amacıyla geliştirilmiş olan kromatografî kuramlarını kullanarak probleme ters yönden yaklaşıldığında, kromatograf verilerine dayanarak birçok fizikokimyasal özelliğin saptanabileceği görülmektedir. Denge ve hız parametrelerinin birçoğu deneysel sistemin boyutlarına bağımlı olmadığından, kromatografî yöntemiyle saptanan bu parametreler genel olarak geçerlidir.

I.2. KROMATOGRAF ŞARTLARINDA KİMYASAL REAKSİYON

Kimyasal bileşiklerin gaz kromatografisinde kullanılan kolonlardan geçişleri sırasında bazı kimyasal reaksiyonların yer aldığı durumlar öteden beri bilinmekte ve, çoğu kez, analiz açısından istenmeyen bir durum olarak değerlendirilmektedir. Kromatograf kolonunun benzersiz ve önemli bazı özellikleri olan bir kimyasal reaktör olarak tanınması oldukça yeni bir konudur{3}. Kolon içerisinde alikonma süresince bir veya birden fazla örnek maddesinin kısmen veya tamamen ürün(ler)e dönüştürüldüğü bir kromatograf kolonunu, "kromatografik reaktör" terimiyle adlandırmak ve diğer geleneksel reaktör tiplerine paralel olarak tanımlamak mümkündür{29, 31}.

Kromatografik reaktör yönteminde, reaksiyon maddesi veya karışımı reaktör kolonuna bir darbe (pulse) şeklinde zerkedilir. Kolona giren bileşenler akışkan ve sabit fazlar arasında karakteristik dağılım katsayılarına (partition coefficients) bağlı olarak dağılırlar. Katalitik reaksiyonların araştırılmasında, katı katalizör sabit fazı, kolondan sürekli olarak geçen taşıyıcı gaz ise akışkan fazı oluşturur. Kolona zerkedilen reaksiyon maddesi buharı kolon dolgusu yüzeyinde reaksiyona girer ve ürüne dönüşür. Taşıyıcı gaz, tüm bileşenleri kolon içerisinde herbirinin gaz fazında geçir dikleri süre ile orantılı hızlarda süpürür.

Kolondaki reaksiyon maddesi ve ürünlerin dağılım katsayıları (bu durumda, adsorplanma denge katsayıları) farklı olduğunda ayrılma gerçekleşir: yani, kolondan geçiş süresince gerek ürüne dönüşme gerekse ürün/reaksiyon maddesi ayrılması olur ve gerçekte sistem hem bir reaktör hem de bir kromatograf gibi çalışır{31}. Bu şartlar altında, ara ve son ürünler ile reaksiyon maddeleri arasında olabilecek etkileşmeler ve geri reaksiyonlar engellenerek dönüşmede artış sağlanabilir. Ürünün ani olarak reaksiyon maddesi şeridinden ayrılması sağlandığında, (a) tersinir reaksiyonlarda yalnızca ileri reaksiyonun izlenmesi ve bu reaksiyonun parametrelerinin bağımsız olarak ölçülmesi, (b) ürünlerin reaksiyon hızını yavaşlattığı reaksiyonlarda ise bu olumsuz etkinin ortadan kaldırılması mümkündür.

I,3. ÇALIŞMANIN TANIMI VE KAPSAMI

Çeşitli uygulamaların yavaş gelişmesi nedeniyle, kromatograf kolonunun reaktör olarak kullanımı birkaç örnek çalışma ve kısıtlı sayıda gözlemle sınırlı kalmıştır. Oysa, uygun şartlar altında, belirli reaksiyonların kinetik para-

metrelerinin (reaksiyon hız katsayısı, aktivasyon enerjisi, vb.), bu parametreleri tamamlayıcı nitelikte olan termodinamik özelliklerin (adsorplanma denge katsayısı, adsorplanma ıslısı, Gibbs adsorplanma enerjisi, adsorplanma entropisi), ve adsorplayıcı katının yüzey özelliklerinin, aynı sistemde ve katalizörün kullanım şartlarında ölçülmesi mümkündür{7,39}. Böyle bir yöntemin seçilmesinin, katalitik bir reaksiyonun kinetik çalışmasının ve katalizör değerlendirmesinin sağlıklı ve doğru olarak yapılmasındaki önemi büyktür. Öteden beri kullanılmakta olan diğer yöntemlerde, yukarıda sıralanan ölçüm ayı sistemlerde yapılmakta ve özellikle adsorplanma deneylerinde kullanılan sistemlerin ölçüm doğruluğunun derişime bağımlı olması verilerin bağdaştırılmasında belirsizlik yaratmaktadır. Kromatografi tekniğinde ölçüm doğruluğunu, sonsuz seyreltme dahil olmak üzere, derişime bağımlı olmaması bu açıdan da önemlidir{9}.

Bu çalışmada,

(a) sikloheksan ve metilsikloheksanın endüstriyel Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonlarının kinetik parametreleri,

(b) Pt/Al₂O₃ reformlama katalizörünün deney şartlarındaki aktivite düzeyi,

(c) reaksiyon maddeleri ve ürünlerin reaksiyon şartlarında katalizör yüzeyi ile akışkan faz arasındaki dağılım katsayıları (yani, adsorplanma denge katsayıları),

(d) bu maddelerin adsorplanma ısları ve Gibbs adsorplanma enerjileri,

kromatografik şartlarda, aynı sistemde ve darbe (pulse) teknigi kullanılarak ölçülmüştür. Verilerin değerlendirilmesi-

de, reaksiyonların tersinmezlik şartları altında gerçekleştiği varsayımlı ile Bölüm II.2. de anlatılan ideal kromatografik reaktör modeli kullanılmıştır. Deneysel şartların bu varsayımlara ne kadar yaklaşığının ölçüsü olarak, elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin literatürde bulunan ve değişik yöntemlerle sürekli sistemlerde elde edilmiş olan ölçümlere uygunluğu alınmıştır.

Sikloheksanın kromatografik şartlarda ve çeşitli katalizörler üzerinde benzene dönüştürülmesi ile ilgili yayınlar olmakla birlikte{15,16,34,37}, bu maddenin Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki reaksiyon parametreleri ile reaksiyon şartlarındaki adsorplanma parametrelerinin aynı kromatografik sisteme ölçülmüş olduğu bir yayına rastlanmamıştır. Bu hidrojen giderme reaksiyonunun Pt/Al₂O₃ katalizörü ile ilgili olan kromatografik reaktör uygulamalarında, genellikle, kimyasal reaksiyon dengesinin yer değiştirmesi ve denge dönüşme değerlerinin üzerinde verim elde edilmesi konuları araştırılmıştır{34,37}. Metilsikloheksanın Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonu ile ilgili kinetik verilere rastlamak genel olarak güçtür{43}. Metilsikloheksan ve sikloheksanın Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerinde adsorplanma parametrelerine literatürde rastlanmamış olmakla beraber, benzen vetoluenin adsorplanma ısılıları ile ilgili bazı verileri{8}, bu çalışmada elde edilen benzen ve toluen verileriyle karşılaştırmak mümkün olmuştur.

BÖLÜM II

GAZ - KATI KROMATOGRAFİK REAKTÖR SİSTEMİ

III.I. SİSTEMİN GENEL MATEMATİKSEL TANIMI

Kromatograf kolonuna bir darbe zerkedildiğinde oluşan hız süreçlerinin ve denge durumlarının tümünü matematiksel bir model çerçevesinde ele almak mümkündür{17,28,41}. Burada kullanılan metodoloji diğer mühendislik problemlerine uygulanınan yaklaşımından farklı değildir; yani, sistemin tanımı için,

- (a) kütle korunumu denklemlerinin,
- (b) kütle aktarımı ve/veya kimyasal reaksiyonla ilgili kinetik ifadelerin,
- (c) gaz-katı ara yüzeyindeki denge bağıntılarının, ve
- (d) sınır ve başlangıç şartlarının belirlenmesi gereklidir.

Kütle Korunumu Denklemi

Kromatograf kolonunun eşsizaklıklı ve homojen olduğu, radyal doğrultuda gradyanların bulunmadığı varsayılırsa, kolondaki ana olayı, yani gaz fazındaki örnek maddesinin kolon boyunca taşınımını, tek-boyutlu bir diferansiyel denklemle ifade etmek mümkündür. Şekil II.1. de gösterilen basitleştirilmiş kolon elemanına göre birim zaman için yazılan kütle korunum denklemi şu terimlerden oluşur:

$$\{\text{Elemana giren örnek miktarı}\} = \varepsilon(\pi r_c^2)N_z$$

$$\{\text{Elemandan çıkan örnek miktarı}\} = \varepsilon(\pi r_c^2)N_{z+dz}$$

$$\{\text{Gaz fazında biriken örnek miktarı}\} = \varepsilon(\pi r_c^2) \frac{\partial c}{\partial t} dz$$

$$\{\text{Gaz fazından ayrılan örnek miktarı}\} = (1-\varepsilon)(\pi r_c^2)N_d dz$$

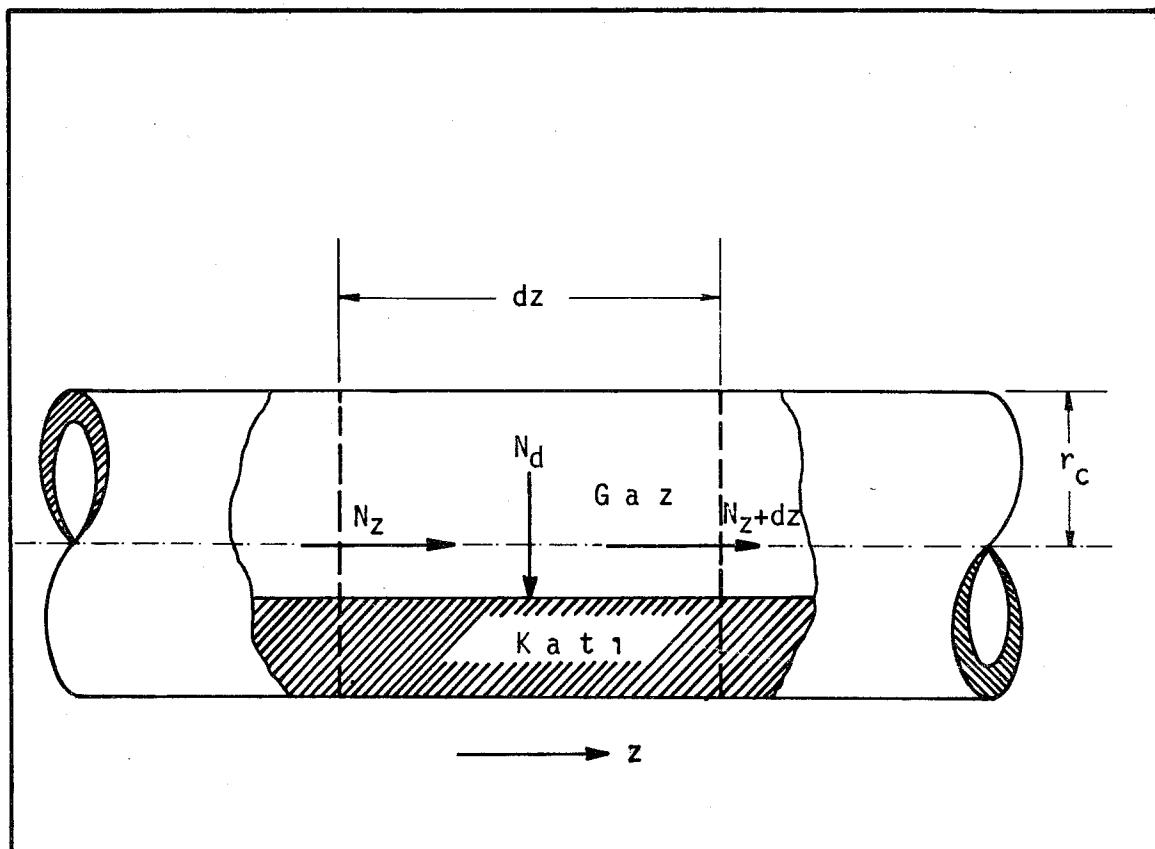
Bu terimler birleştirildiğinde aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\varepsilon(\pi r_c^2)N_z = \varepsilon(\pi r_c^2)N_{z+dz} + \varepsilon(\pi r_c^2) \frac{\partial c}{\partial t} dz + (1-\varepsilon)(\pi r_c^2)N_d dz \quad (2.1)$$

Burada, ε , kolon boşluk oranını, r_c , kolon yarıçapını (cm), c , örnek maddesinin gaz fazındaki derişimini (mol/cm^3), N_d , örnek maddesinin gaz fazından ayrılma hızını ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{-san}$) vermektedir. Örnek maddesinin eksenel doğrultudaki kütle akışını veren N_z ise şöyle ifade edilir:

$$N_z = u_z c - D_{ax} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.2)$$

Burada, u_z , taşıyıcı gazın akış hızını (cm/san), D_{ax} ise eksenel difüzyon katsayısını (cm^2/san) belirtmektedir.



Şekil II.1. Basitleştirilmiş kolon elemanı

Literatürde konuya ilgili tüm çalışmalarında yapıldığı gibi, taşıyıcının sıkıştırılmaz olduğu varsayılarak denklem (2.1) ve (2.2) birleştirildiğinde, şu ifade elde edilir:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = u_z \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} N_d \quad (2.3)$$

Kinetik İfadeler

Kütle aktarımı ve/veya kimyasal reaksiyonu veren kinetik ifadeler, genel şekliyle, şöyle yazılabilir:

$$N_d = f(c, q, c_i, q_i) \quad (2.4)$$

Burada, q , örnek maddesinin katı fazdaki derişimi (mol/g ve mol/cm^3 katı), c_i ve q_i ise örnek maddesinin gaz-katı ara yüzeyindeki gaz ve katı yüzey derişimleridir. Etkin olan hız süreç(ler)ine göre, denklem (2.4) değişik şekiller alabilir.

Örnek maddesinin gaz fazından parçacık dış yüzeyine olan kütle aktarımının önemli olduğu durumlarda,

$$N_d = k_m \alpha_p (c - c_i) \quad (2.5)$$

denklemi geçerlidir. Bu denklem, parçacık yüzeyi doğrultusundaki kütle aktarımını, derişim itici gücü ($c - c_i$), kütle aktarımı katsayısı k_m (cm/san) ve parçacık özgül alanı $\alpha_p (\text{cm}^{-1})$ ile ifade etmektedir. Küresel parçacıklar için, $\alpha_p = 3/r_p$ alınabilir; burada r_p , parçacık yarıçapını vermektedir.

Denklem (2.5), gözenekli küresel katalizör parçacıklarında difüzyonu ifade etmek için, aşağıdaki şekilde yazılabılır:

$$N_d = k_m \alpha_p [c - (c_i)_{r_p}] = \alpha_p \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_{r=r_p} \quad (2.6)$$

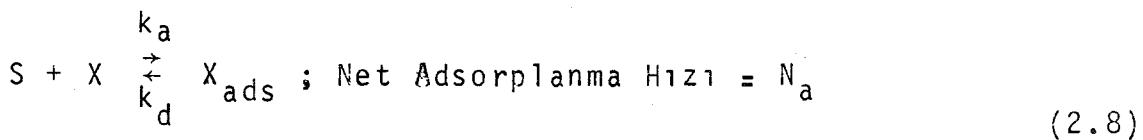
Denklem (2.6) da, ε_p , parçacık boşluk oranını, D_p , gözenek difüzyon katsayısını (cm^2/san), r ise parçacığın radyal koordinatını belirtmektedir. Parçacık-içi etkin difüzyon katsayısı D_e , ε_p ve D_p 'nin çarpımına eşit varsayılmıştır. Katalizör parçacıkları üzerinde yapılan kütle denkliğinden şu denklem elde edilir:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} + N_a = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{v}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (2.7)$$

Burada, c_i , gözeneklerdeki örnek maddesi derişimini, N_a parçacık içerisinde örnek maddesinin kaybolma hızını (birim par-

cüçük hacmine göre) vermektedir, v ise küre, silindir veya dilim simetrisine göre, sırasıyla, 2, 1 ve 0 değerlerini almaktadır.

Kolonda oluşan adsorplanma, kimyasal reaksiyon ve desorplanma gibi yüzey süreçlerini modele dahil ederken aşağıda belirtilen işlerge (mechanism) göz önüne alınırsa{42}:



su kütle denkliği yazılabilir:

$$N_a = N_r + \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.9)$$

q_i 'nin örnek maddesinin katı yüzeyindeki derişimi olduğu yukarıda belirtilmiştir. Adsorplanma ve reaksiyon hızlarının lineer olduğu kabul edilirse, denklem (2.9) söyledir:

$$(k_a c_i - k_d q_i) = \frac{\partial q_i}{\partial t} + k_1 q_i \quad (2.10)$$

Denklem (2.8) - (2.10) da, S, katalizör yüzeyindeki etkin merkezi, X, adsorplanan örnek maddesini, Y, ürünü, k_a ve k_d adsorplanma ve desorplanma hız katsayılarını(san^{-1}), k_1 , kimyasal reaksiyon hız katsayısını (san^{-1}) belirtmektedir. Yüzey derişimi, q_i , birim katalizör ağırlığına göre tanımlandığında, denklem (2.9) ve (2.10) da parçacık yoğunluğu ρ_p 'nin de göz önüne alınması gereklidir{42} .

Denge Bağıntıları

Sistemi tanımlayan denklemlere bakıldığında, iki ba-

ğımlı değişken, c ve q , bulunduğu görülür. Problemin çözümü için bu iki değişken arasındaki bağıntıyı belirleyen bir denklem gereklidir. Bu bağıntı, örnek maddesinin gaz-katı ara yüzeyindeki gaz fazı ve yüzey derişimlerini bağlayan denge eşitsizliği eğrisidir:

$$q_i = f(c_i) \quad (2.11)$$

Bu denge bağıntısı, kromatografik süreçlerde ayırmayı temeli oluşturan olayı, yani örnek maddesinin iki faz arasındaki dağılımını vermektedir. Gaz fazından katı yüzeyine olan kütle aktarımına direnç yoksa, $c=c_i$ olarak alınabilir. Ayrıca, katı faz içerisinde difüzyon olmadığı varsayıldığından, denklem (2.4) deki q düşmektedir.

Arayüzeydeki gaz fazı ve katı yüzey derişimlerini bağlamak için, lineer ve lineer olmayan çeşitli denge bağıntıları kullanılabilir. Denklemlerin çözümünü kolaylaştırmak açısından, birçok çalışmada lineer denge bağıntıları kullanılmıştır{16,17,27,31,42}; "lineer kromatografi" terimi buradan gelmektedir. Lineer kromatografide, adsorplanan örnek maddesi derişimine bağımlı olmayan bir denge dağılım katsayısı (equilibrium distribution coefficient) kullanılır; yani, denklem (2.11) de verilen eşitsizlik eğrisinin eğiminin sabit olduğu kabul edilir:

$$q_i = K_a c_i; K_a = (\text{mol/cm}^3 \text{ katı}) / (\text{mol/cm}^3 \text{ gaz}) \quad (2.12)$$

q_i birim katı faz ağırlığına göre tanımlandığında, adsorplanma denge katsayısı K_a 'nın birimleri (cm^3/g) olur. Denklem (2.12) ile denklem (2.10) birleştirilirse,

$$K_a(c_i - \frac{q_i}{K_a}) = \frac{\partial q_i}{\partial t} + k_1 q_i \quad (2.13)$$

ifadesi elde edilir.

Sınır Şartları

Yukarıda anahatları çizilen modele ait denklem takımıının, yani denklem (2.3), (2.6), (2.7) ve (2.13) ün, çözümünde bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yapılan kabullere veya ihmal edilen terimlere göre, çeşitli başlangıç ve sınır şartları kullanılmıştır{23,27,28,32,42} . Kromatografik sistemlerde genel başlangıç şartı şöyle ifade edilebilir:

$$t=0, c=c_I(z), c_i = c_{iI}(r,z), q_i = q_{iI}(r,z)$$

Darbe tekniğinde, kolona darbe verilmeden önce gaz fazında veya katı yüzeyinde örnek maddesi yoksa, tüm derişimler başlangıç şartında sıfıra eşit alınabilir. Bunun dışında, çeşitli sınır şartları kullanılabilir. Örneğin, eksenel difüzyon etkisinin ihmal edildiği bir modelde,

$$z=0, u_z c(0^-, t) = u_z c(0^+, t) - D_{ax} \frac{\partial c(0^+, t)}{\partial z} \quad \text{ve}$$

$$z=L, \frac{\partial c(L, t)}{\partial z} = 0$$

şartlarının kullanılması doğrudur{40a}. Girişte kullanılan darbenin şekli $u_z c(0^-, t)$ teriminde belirlenir. Burada, $0^-, z=0$ noktasında kolonun hemen dışındaki konumu, 0^+ ise, yine aynı noktada kolonun hemen içindeki konumu belirtmektedir.

Ancak, gerçek duruma yaklaşan karmaşık bir modelde yukarıda belirtilen sınır şartlarıyla çözüme ulaşmak güçtür. Uzun kolonlarda ve D_{ax} katsayısının küçük olduğu durumlarda eksenel difüzyon terimi sınır şartında ihmal edilmiştir{27, 28,42} ve bazı çözümlerde sonsuz kolon uzunluğu kullanılmıştır. Parçacıklar için ise, denklem (2.6) nın yanısıra, simetri şartı $(\partial c_i / \partial r)_{r=0} = 0$ alınmaktadır.

Çözümler

Kromatografik kolonlarda oluşabilecek denge ve hız süreçlerinin tümünü kapsayan genel bir modelin analitik çözümünde büyük güçlükler vardır. Bu bölümde anahatları ile anlatılan model, bütün araştırmacıların yapmış oldukları bir basitleştirici varsayımlı, yani gaz fazındaki basıncın ve tasiyıcı gazın eksenel doğrultudaki hızının kolon boyunca sabit olduğu varsayımlını içermektedir. Ayrıca, denklem (2.9) un özel durumu olan denklem (2.13) kullanıldığında, adsorplanma, desorplanma ve kimyasal reaksiyon hızlarının lineer olduğu varsayımlı da getirilmektedir.

Bu varsayımlardan sonra dahi karmaşık bir modeli oluşturan denklem takımının çözümü için, "makul" sınır şartları kullanılarak yapılan çalışmalarda, modeldeki kısmî diferansiyel denklemler Laplace transformları yöntemiyle Laplace koordinatları cinsinden çözülmüştür{27,28,42}. Bu koordinatlarda elde edilen çözümün tekrar normal koordinatlara dönüştürülmesi mümkün olmadığından, çözümün istatistiksel momentleri hesaplanarak, kromatograf eğrisinin momentleri ile hız süreçlerinin parametreleri arasında bağlantı kurulmaya çalışılmıştır{18,19,41}. Bu yöntem güçlü olmakla birlikte kısıtlamaları olan bir yöntemdir. Deneyel olarak, kromatograf eğrilerinin momentlerinin gerçek değerlerini hesaplamak çok güçtür. Momentlerin niteliği icabı, ikinci ve daha yüksek momentlerde hatalar ve bilinmeyen etkiler daha çok vurgulanmaktadır. Kimyasal reaksiyon parametrelerinin kromatografik ve rilerden bu yöntemle elde edilebilmesi için, reaksiyon maddesi eğrisinin gaz fazındaki diğer bileşenlerden bağımsız olarak elde edilebilmesi gerekmektedir{41}.

II.2. İDEAL KROMATOGRAFİK REAKTÖR MODELİ

Genel kromatografi probleminin çözümündeki güçlükler nedeniyle, bazı sadeleştirici varsayımlar kullanılarak geçerliği sınırlı kuramlar geliştirilmiş ve örnek maddesi şeritlerinin kolon boyunca hareketi ve genişlemeleri konusunda elde edilen açıklamalar kromatografik uygulamaların gelişmesi açısından yararlı olmuştur. Yapılan temel varsayımlara göre kuramların sınıflandırması yapılabilir.

Belirli şartlar altında (örneğin, belirli bir sıcaklıkta), denge durumundaki iki faz arasında dağılmış olan örnek maddesinin bu fazlardaki derişimlerinin oranı dağılım katsayıları olarak tanımlanmaktadır. Bu katsayının adsorplanmış örnek maddesi derişimine bağımlı olup olmadığı konusunda bir varsayıım gereklidir. Dağılım katsayısı sabit ise doğrusal bir eşsizcaklık eğrisi (denklem 2.12), derişime bağımlı ise doğrusal olmayan bir eşsizcaklık eğrisi kullanılması söz konusudur.

İkinci temel varsayıım, kolon şartlarının ideal olup olmadığı konusundadır. İdeal kromatografide,

- (a) faz oranlarının ve ortalama akışkan hızının her kolon kesiti için sabit olduğu,
- (b) sistemin akış doğrultusunda tek-boyutlu olduğu,
- (c) kütle aktarımı katsayısının sonsuza yakın olması nedeniyle, iki faz arasında ani ve tam bir dengenin oluştuğu,
- (d) eksenel difüzyon ve aynı etkiyi yaratan diğer süreçlerin yok sayılabileceği,

(e) sürecin eşsizaklığını ve eş hacimli olduğu, kabul edilmektedir. İdeal olmayan bir kolonda bu varsayımların tümünün birden yapılması mümkün değildir.

Bu sınıflandırmaya göre 4 değişik sistem tanımlanabilir. Gaz-katı adsorplanma kromatografisini gerçeğe en yakın olarak tanımlayan sistem nonlineer, ideal olmayan kromatografi sistemidir. Gazların katı yüzeylerde adsorplanması genellikle Langmuir tipi bir eşsizlik eğrisini izler{40b}: örnek maddesinin gaz fazındaki derişimi arttıkça yüzey dolmaya ve q_1 değeri denklem (2.12) nin öngördüğü değerin altına düşmeye başlar. Ancak, son yıllarda duyarlı detektörlerin geliştirilmesiyle, eşsizlik eğrisinin lineer kabul edilebileceği kadar düşük derişimlerde çalışma olanağı sağlanmıştır.

Denklem (2.3), (2.6), (2.7) ve (2.13) ün oluşturduğu, ve kaynaklarda çözümü denenmiş en karmaşık gaz-katı kromatografisi modellerinden biri olan modelde, lineer kromatografi varsayımlının yanısıra, yukarıda belirtilen (a), (b) ve (e) varsayımları yapılmıştır. Bu modelde yapılacak sadeleştirme (c) ve (d) varsayımlarıyla ilgilidir.

II.2.1. İDEAL KROMATOGRAFİK REAKTÖRÜN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Kromatografik reaktörün değerlendirilmesinde "ideal kromatografik reaktör"ün tanımı, bu reaktörün diğer geleneksel ideal reaktör tipleri (surekli, karıştırmalı-surekli, kesikli) ile karşılaşılmasını sağlaması açısından önemlidir. İdeal bir kromatografik reaktörde, aşağıda sıralanan şartlar geçerlidir{29,31}:

1. Reaksiyon maddesinin gaz ve katı fazları arasındaki dağılım katsayısı derişime bağımlı değildir, yani

eşsizlik eğrisi lineerdir.

2. Reaksiyon hızını belirleyici etken yüzeydeki kimyasal reaksiyondur. Bu şart, gazdan yüzeye kütle aktarımı, adsorplanma ve desorplanma hızlarının kimyasal reaksiyona oranla büyük olduğu, yani iki faz arasında anı ve tam bir dengenin oluştuğu, varsayımlını içermektedir.
3. Sistem kolon boyunca homojen ve eşsizlikliddir. Buna göre, adsorplanma ve reaksiyon ıslalarının etkilerinin yok sayılabileceği kabul edilmektedir.
4. Darbe elemanlarının kolonda alikonma süreleri çok az değişir, yani derişim şeridini genişletici difüzyon etkileri ihmali edilebilir boyutlardadır.
5. Reaksiyon maddesi darbesi kolon boyunca taşınırken meydana gelen ürünler, yani reaksiyon maddesi ve ürünün alikonma süreleri arasında sonsuz fark olduğu varsayıılır. Bu anı ayrılma özelliği, sürekli-karıştırmalı reaktörlerdeki anı ve uniform dağılma kavramının karşısıdır.

Bu şartlarla tanımlanan ideal kromatografik reaktör, gerçek kromatografik reaktörler için bir model olmaktadır. Diğer ideal reaktör tiplerinde olduğu gibi, temel ilke ve varsayımlara uygun deneysel şartlar sağlandığında, ideal reaktör modeline yaklaşmak mümkündür. Gerekli deneysel şartlara bakılacak olursa, darbe büyülüğü ve genişliğinin önemli bir etken olduğu görülür. Dar ve küçük arbelerin kullanımı, (i) eşsizlik eğrisinin lineer olarak alınabilmesini, (ii) anı ayrılma şartına yaklaşılmasını{23,35}, ve (iii) adsorplanma ve reaksiyon ıslalarının ihmali edilebilir olmasını

sağlar. Dar çaplı kolonların kullanımı sistemin eşsizliklerini ve tek-boyutlu olarak alınabilmesini, küçük ve gözeneksiz parçacıkların dolgu olarak kullanılması ise gözeneklerdeki difüzyonun genişletici etkisinin ortadan kalkmasını sağlar. Ayrıca, kolona giriş ve çıkış basınçlarının oranının mümkün olduğu kadar düşük tutulması, sistemin kolon boyunca homojen sayılmasını kolaylaştıracaktır.

II.2.2. MODEL DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ

Yukarıda belirtilen özellikler göz önüne alınarak Bölüm II.1. de verilen model denklemlerinde sadeleştirilmeler yapıldığında, sistemi kısmi bir diferansiyel denklemle ifade etmek mümkündür. Denklemenin analitik çözümü birinci mertebeden kimyasal reaksiyonlar için kolayca elde edilir{16,24,29}. Birinci mertebeden reaksiyonlarda fraksiyonel dönüşme, x , reaksiyon maddesinin gaz fazındaki kısmi basıncına bağımlı olmadığından, belirli şartlar altında, bu reaksiyonlar kolondaki darbe-genisletici etkenlere karşı pek duyarlı değildir {5,30}. Bu nedenlerle, elde edilen analitik çözümün geçerliği büyük ölçüde sağlanabilir.

Reaksiyon maddesi şeridini genişletici difüzyon etkileri ihmali edildiği takdirde, korunum denklemi (2.3) şöyle yazılır:

$$u_z \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} N_d = 0 \quad (2.3a)$$

Ayrıca, aynı varsayımdan dolayı, parçacık-içi difüzyonla ilgili denklem (2.7) ile denklem (2.6) nin sağ tarafındaki $\alpha_p \varepsilon_p D_p (\partial c_i / \partial r)_{r=r_p}$ teriminin denklem takımından çıkması sağlanmış olur.

Kütle aktarımı katsayısının büyük olması nedeniyle, gaz-katı ara yüzeyindeki gaz fazı reaksiyon maddesi derişimi c_i , ana gaz fazındaki derişim olan c 'ye yaklaşır. Bu nedenle, $c_i=c$ eşitliği kullanılabilir. Aynı nedenle, reaksiyon maddesinin gaz fazından eksilme hızı olan N_d , reaksiyon maddesinin net adsorplanma hızı N_a 'ya eşit sayılabilir:

$$N_d = N_a = \frac{\partial q_i}{\partial t} + k_1 q_i \quad (2.13a)$$

Gaz-katı arayüzeyinde ani ve tam bir dengenin oluşması şartı kullanılarak, denklem (2.12) denklem (2.13a) ya yerleştirilir ve $c_i=c$ eşitliği göz önüne alınırsa,

$$N_a = \frac{\partial (K_a c)}{\partial t} + k_1 (K_a c) = K_a \frac{\partial c}{\partial t} + k_1 K_a c \quad (2.13b)$$

denklemi elde edilir.

Denklem (2.13a) dan yararlanılarak denklem (2.3a) ile denklem (2.13b) birleştirildiğinde, taşıyıcı hızının kolon boyunca değiştiği de göze alınırsa{29,30}, ideal kromatografik reaktör modelinin denklemi olan şu kısmi diferansiyel denklem elde edilir:

$$\frac{\partial \{u(z)c\}}{\partial z} + \left\{ \frac{\varepsilon + K_a(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \right\} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_1 K_a c = 0 \quad (2.14)$$

Bu denklemde

$$\alpha = \frac{\varepsilon + K_a(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{ve} \quad \beta = \frac{(1-\varepsilon)k_1 K_a}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

olarak tanımlanırsa, denklem (2.14) şöyle yazılır:

$$\frac{\partial \{u(z)c\}}{\partial z} + \alpha \frac{\partial c}{\partial t} + \beta c = 0 \quad (2.14a)$$

Kolonda bir önceki darbeden artakalan reaksiyon maddesinin olmadığı varsayılırsa, başlangıç şartı şöyledir:

$$t = 0, c(z,0) = 0 \quad (2.16a)$$

Kolon girişindeki sınır şartı, reaksiyon maddesi darbesinin şekliyle ilgiliidir:

$$z = 0, c(0,t) = \phi(t) \quad (2.16b)$$

Burada $\phi(t)$ herhangi bir darbe şekli olabilir.

Denklem (2.14a), Laplace transformları ile, (2.16a) ve (2.16b) de verilen başlangıç ve sınır şartları kullanılarak çözülmüştür{16,31}:

$$u(z) c(z,t) = u(0)\phi\{t-\alpha\tau(z)\} e^{-\beta\tau(z)} ; \tau(z) = \int_0^z \frac{dz}{\{u(z)\}} \quad (2.17)$$

Burada $\tau(z)$, z noktasına kadar olan alikonma süresini belirtmektedir. Kolon çıkışındaki reaksiyon maddesi derişimi, denklem (2.17) de $z = L$ ve $\tau(L) = t_g$ alınarak yazılabilir:

$$c(L,t) = \frac{u(0)}{u(L)} \phi(t-\alpha t_g) e^{-\beta t_g} \quad (2.18)$$

Burada t_g , reaksiyon maddesinin kolonda gaz fazındaki alikonma süresini vermektedir.

Dönüşme, χ , kolonun giriş ve çıkışındaki reaksiyon maddesi derişimlerini veren denklem (2.16b) ve (2.18) den elde edilir. Kolona zerkedilen reaksiyon maddesi miktarı,

$$N(0) = \epsilon(\pi r_c^2) \int_0^\infty u(0) c(0,t) dt = \epsilon(\pi r_c^2) u(0) \int_0^\infty \phi(t) dt, \quad (2.19a)$$

kolondan çıkan reaksiyon maddesi miktarı da

$$N(L) = \varepsilon(\pi r_c^2) \int_0^\infty u(L,t)c(L,t)dt = \varepsilon(\pi r_c^2)u(0)e^{-\beta t_g} \int_0^\infty \phi(t-\alpha t_g)dt \quad (2.19b)$$

olarak yazılırsa dönüşme, χ , şu ifade ile tanımlanır{16}:

$$(1-\chi) = \frac{N(L)}{N(0)} = \frac{e^{-\beta t_g} \int_0^\infty \phi(t-\alpha t_g)dt}{\int_0^\infty \phi(t)dt} \quad (2.20)$$

Ancak, $t < 0$ değerleri için $\phi(t) = 0$ olduğundan, eğer $\phi(t)$ sınırlı (bounded) ise, denklem (2.20) deki iki entegralin eşit olması gerekmektedir. Bu şartlar altında,

$$(1-\chi) = e^{-\beta t_g} \quad (2.21)$$

denklemi elde edilmektedir{16,30,31}. Bu denkleme göre $\tau(z)$ nin yalnızca kolon çıkışında ölçülmesi yeterlidir. Ayrıca, bu çözümden, birinci mertebeden reaksiyonlarda χ değerinin darbe şekli $\phi(t)$ den etkilenmediği görülmektedir{16}.

BÖLÜM III

REAKSİYON VE ADSORPLANMA PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜMÜ

Deneysel kromatografi tekniğinde, kolon dolgusu olarak kullanılan katalizörün ve incelenmekte olan reaksiyonlu veya reaksiyonsuz sistemin özelikleri, örnek maddelerinin kolonda alikonma süreleri, alikonma hacimleri ve kromatografik bantlarin, yani kolondan geçen derişim şeritlerinin, şeklinde elde edilir. Bu nedenle, Bölüm II.de incelenen ve "sürekli akış modeli" (continuous flow model) adı verilen modelin denklem(ler)indeki parametreler ile bu kromatograf parametreleri arasında bağlantı kurmak ve deneysel ölçümleri buna göre değerlendirmek gereklidir.

Kromatograf eğrisinin şekil değiştirmesiyle ilgili çalışmalar dışında, kromatografik sistemlerde tüm ölçütler zaman, t , değerleri olarak alınır. Bir örnek, kolona zerkedildiği andan detektör tarafından görüldüğü ana kadar kolonun "îçerisinde"dir. Bu alikonma süresi, t_{dR} , iki zaman değerinden oluşur: (i) örnek maddesinin adsorplayıcı katı yüzeyinde bulunduğu süre, t_R , ve (ii) kolondaki gaz fazından geçerken harcadığı süre, t_d . Kolonun kullanım şartları (boşluk oranı, taşıyıcı debisi, gibi) değişmediği takdirde, örneklerin gaz fazında geçirdikleri süre, t_d , tüm örnek maddeleri için aynı-

dır. Dolayısıyla, yalnızca katı faz yüzeyinde geçirilen süre, t_R , maddelere özeldir, ve bütün değerlendirmelerde bu süre kullanılmalıdır. Toplam zaman değeri ile karakteristik zaman değeri arasındaki bağıntı şöyledir:

$$t_R = t_{dR} - t_d \quad (3.1)$$

Taşıyıcı debisinin kolon boyunca değişmediği varsayılarak, belirtilen zaman değerleri taşıyıcı debisiyle çarpılırsa, elde edilen alikonma hacimleri için de benzer bir bağıntı geçerlidir:

$$V_R = V_{dR} - V_d \quad (3.2)$$

Gazların sıkıştırılabilir olması ve gaz kanunlarının ilkeleri göz önüne alınarak, bu hacimlerin bazı tanımlanmış şartlara göre düzeltilmesi gereklidir.

1. Kolon giriş basıncı, p_i (mm Hg).
2. Kolon çıkış basıncı, p_o (mm Hg).
3. Taşıyıcı debisinin ölçüldüğü sıcaklık, $T_f(^0K)$, ve kolon sıcaklığı, $T_c(^0K)$.

Kolon uzunluğu boyunca bir basınç gradyanının varlığı, taşıyıcı gazın doğrusal hızının kolon girişinden çıkışına doğru artmasına yol açar. Buna göre, kolon çıkışında ölçülen taşıyıcı gaz debisi kolon içerisinde herhangi bir noktadaki debiden daha yüksektir. Kolon dolgusunun geçirgenliğini (permeability) ve taşıyıcı gazın dinamik viskozitesini göz önüne alarak kolondaki basınç gradyanı ile taşıyıcının doğrusal hızını bağlayan bir denklemden{25,33} ortalama kolon basıncı

$$\bar{p} = \frac{2}{3} p_o \frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^2 - 1}, \quad (3.3)$$

hesaplanır ve düzeltmelerde denklem (3.3) den elde edilen faktör kullanılır:

$$V_R^P = V_R \left(\frac{3}{Z} \right) \left(\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right) = V_R \cdot f_P \quad (3.2a)$$

Ürnek maddesinin alikonma hacmi kolon sıcaklığına göre aşağıdaki bağıntı kullanılarak düzelttilir:

$$V_R^{PTc} = V_R^P \left(\frac{T_c}{T_f} \right) ; \quad T_f, T_c = {}^0K. \quad (3.2b)$$

Denklem (3.2b) de elde edilmiş olan alikonma hacmi, kolon içerisinde bulunan adsorplayıcı katının miktarına da bağlıdır. Bu nedenle, elde edilen alikonma hacimlerini birim dolgu maddesi ağırlığına göre vermek daha doğrudur. IUPAC önerilerine göre, birim ağırlığa göre verilen alikonma hacimlerinin 0C ye de düzeltilmesi gerekmektedir:

$$V_g (\text{cm}^3/\text{g}) = V_{Rc}^{PT} \left(\frac{273.16}{T_c(w_k)} \right) \quad (3.2c)$$

Burada, V_g , gaz kromatografisinin temel değerlerinden biri olan özgül alikonma hacmini (specific retention volume), w_k , adsorplayıcı katının ağırlığını (g) belirtmektedir. Üzetenirse,

$$V_g (\text{cm}^3/\text{g}) = (t_{dR} - t_d) F_f \left(\frac{273.16}{T_f w_k} \right) \left(\frac{3}{Z} \right) \left(\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right) \quad (3.4)$$

Burada, F_f , oda sıcaklığında ölçülen taşıyıcı debisini vermektedir. Denklem (3.4) den görüldüğü gibi, özgül alikonma hacmi V_g nin hesaplanması kolon sıcaklığı T_c ye göre dü-

zeltme yapmak gerekmektedir.

III.1. ADSORPLANMA PARAMETRELERİ

Gazların katı yüzeylerde adsorplanması genellikle Langmuir tipi bir eşsizçaklık eğrisiyle ifade edilir{40b}:

$$q_i = \frac{K_a c}{1 + K'_a c} \quad (3.5)$$

Burada q_i , örnek maddesinin yüzeydeki derişimini, c ise, gaz fazındaki derişimini belirtmektedir. Örnek maddesinin gaz fazındaki derişiminin düşük olduğu şartlarda, denklem (3.5) doğrusal bir bağıntı verir:

$$c \ll (1/K'_a), (1 + K'_a c) \rightarrow 1, q_i = K_a c \quad (2.12)$$

Kullanılan derişim birimlerine bağlı olarak, K_a çeşitli şekillerde tanımlanabilir. Bu tanımlardan en temel olanı Bölüm II.1., denklem (2.12) de verilen tanımdır ($\text{cm}^3 \text{ gaz}/\text{cm}^3 \text{ katı}$) ve, aslında, bu tanıma göre K_a boyutsuz bir değer almaktadır. K_a değerlerini birim adsorplayıcı ağırlığına göre vermek uygulama açısından kolaylık sağladığından, genel olarak kullanılan tanım şöyledir{33}:

$$K_a = \frac{K_a}{\rho_p} = \frac{(g \text{ örnek maddesi} / g \text{ katı})}{(g \text{ örnek maddesi}/\text{cm}^3 \text{ gaz})_{T_c}} = \frac{q'_i M}{c M} \quad (2.12a)$$

Burada M örnek maddesinin molekül ağırlığını belirtmektedir.

Denklem (2.12a) ya göre, K_a ile V_g arasında bir bağıntı yazılabilir:

$$K_a = \frac{T_c}{273.16} V_g ; \quad T_c = {}^0K \quad (3.6)$$

Denklem (3.4) ve (3.6) dan görüleceği gibi, V_g ile t_R arasındaki bağıntı 0C deki debiyi, K_a ile t_R arasındaki bağıntı ise kolon sıcaklığındaki debiyi içermektedir. K_a 'nın deneyel olarak ölçülmesinde denklem (3.6) nın önemi açıktır.

Katı adsorplayıcıların adsorplama kapasitesi, parçacıkların gözeneklilik, gözenek büyülüğu ve özgül yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerine bağımlıdır. Bu nedenle, gözenekli katılar kullanıldığında, V_g değerlerinin katının yüzey alanına (m^2/g) göre düzeltilmesi ($V_s = V_g/s = cm^3/m^2$) ve denklem (3.6) da bu değerlerin kullanılması, elde edilen K_a değerlerinin yüzey alanı "s" den bağımsız olmasını sağlama açısından daha doğrudur{26}.

Denklem (2.12a) da derişimler, q_i ve c , mol cinsinden verilmiştir. Burada, gaz fazındaki örnek maddesi derişimi maddenin gaz fazındaki kısmi basıncı ($p = cRT$) cinsinden yazılsa,

$$K_{a,p} = K_a / RT_c ; \quad T_c = {}^0K \quad (2.12b)$$

bağıntısı elde edilir. Bu denklemle verilen adsorplanma kat sayısından Gibbs adsorplanma enerjisini hesaplamak mümkündür {26}:

$$\Delta G_{ads} = RT_c \ln(K_{a,p}) = RT_c \ln(K_a / RT_c) \quad (3.7)$$

Denklem (3.6) ile (3.7) birleştirildiğinde elde edilen denklem şöyledir:

$$\Delta G_{ads} = RT_c \ln\left(\frac{V_g}{273.16 R}\right) \quad (3.7a)$$

Adsorplanma ısisı için ise aşağıdaki bağıntı geçerlidir{22,26,40b}:

$$\Delta H_{ads} = Q_{ads} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T_c} \right)_{q_i^*} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (T/T_c)} \right)_{q_i^*} \quad (3.8)$$

Burada ΔH_{ads} veya Q_{ads} ile gösterilen adsorplanma ısisı, eksotermik adsorplanmalar için pozitif olarak alınmaktadır. Henry kanunun geçerli olduğu düşük kismi basınçlarda Q_{ads} nın, yüzey derişimi q_i^* dan bağımsız olduğu varsayılabılır. Bu şartlarda, denklem (3.8) aşağıdaki gibi yazılır:

$$Q_{ads} = RT^2 \left\{ \frac{d \ln(q_i^*/K_{a,p})}{dT_c} \right\} = -R \left\{ \frac{d \ln(q_i^*/K_{a,p})}{d(T/T_c)} \right\} \quad (3.8a)$$

Denklem (2.12b), (3.6) ve (3.8a) birleştirilirse, şu ifadeler elde edilir:

$$Q_{ads} = R \left\{ \frac{d \ln \left(\frac{V_g}{273.16R q_i^*} \right)}{d(T/T_c)} \right\} \quad (3.8b)$$

ve

$$\ln V_g = \frac{Q_{ads}}{RT_c} + C ; \quad Q_{ads} = cal/mol, \quad T_c = {}^0K \quad (3.8c)$$

Burada C entegrasyon sabitini belirtmektedir.

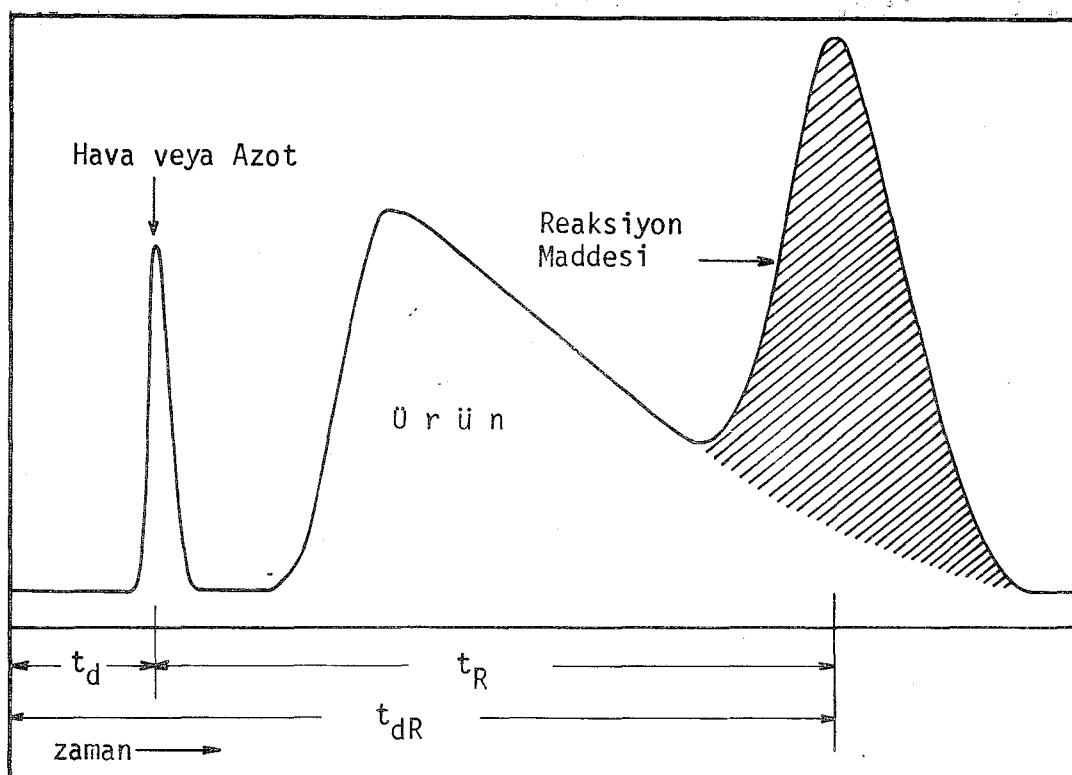
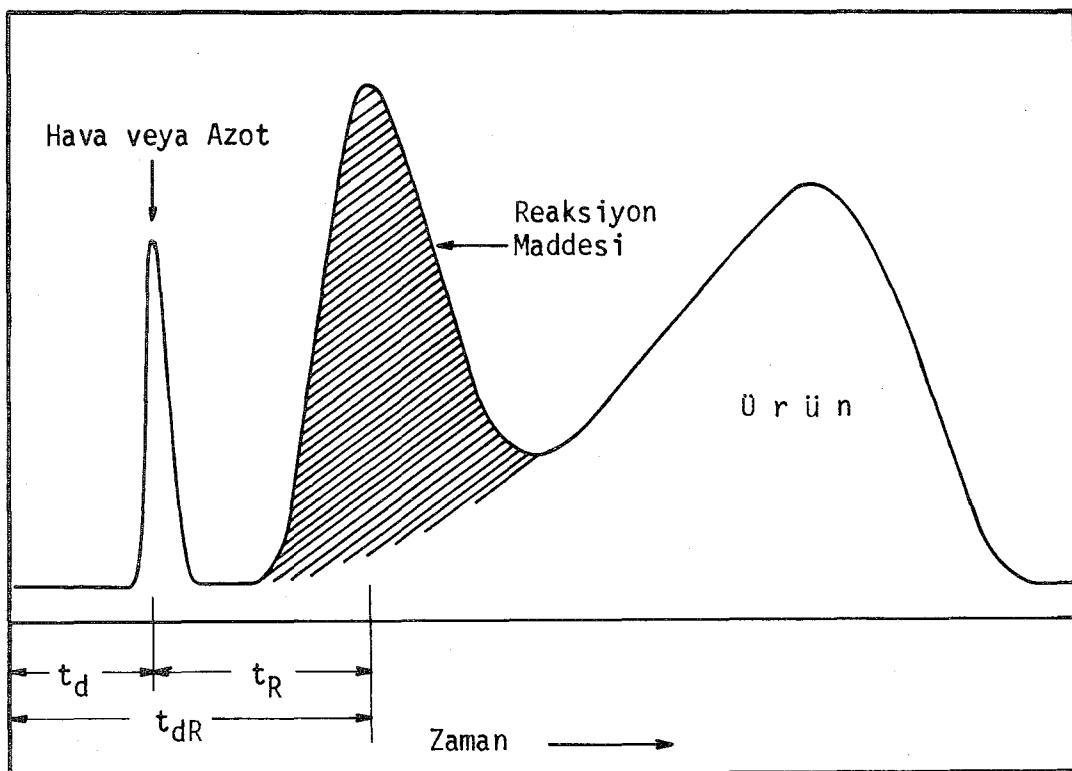
Denklem (3.8c) kullanılarak, $(1/T_c)$ ye karşı $(\ln V_g)$ çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi (Q_{ads}/R) yi verir. Burada $(\ln V_g)$ sözkonusu olduğu için, V_g değerinin doğrudan doğruya kullanılması gerekmektedir; V_g değerine orantılı olan başka bir ölçüm değeri de kullanılabilir. Bazı çalışmalarında, denklem (3.8c) de V_g yerine V_R veya t_R değerleri kullanıl-

mıştır{1,13,14}. Ancak, bu değerler kullanılırken V_g için geçerli olan tüm düzeltmelerin yapılması, kullanılan hacim veya debilerin de tek sıcaklığa düzeltilmesi gerekmektedir{22}. Ayrıca, denklem (3.8c)deki sabit, C, kolon boyutlarına ve taşıyıcı debisine bağlı olacağını, Q_{ads} değerlerini elde etmek için yapılan ölçümlede bu deney şartlarının sabit tutulması zorunludur{13}. Adsorplanma ıslarının sıcaklığa bağlı olması nedeniyle, denklem (3.8c) veya eşdeğeri denklemlerden elde edilen adsorplanma ısları, kullanılan sıcaklık aralığı için ortalama bir Q_{ads} değeri vermektedir{4,8,13}.

III.2. REAKSİYON PARAMETRELERİ

Gaz-katı kromatografik reaktör sistemi, katalizör dolgulu bir kolon içerisinde alikonma süresince bir veya birden fazla reaksiyon maddesinin kısmen veya tamamen ürün(ler)e dönüştürüldüğü bir kromatograf kolonu olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon maddesi darbesi, reaktör kolonuna zerkedildiği andan detektörde görüldüğü ana kadar kolon içerisinde geçirdiği toplam sürenin (t_{dR}) katalizör yüzeyinde geçen bölümünde (t_R) reaksiyona girer, kısmen veya tamamen ürüne dönüşür. Reaksiyon ürünlerinin yüzeye alikonma süreleri (t_R değerleri), reaksiyon maddesinin t_R değerinden farklı ise, ürünler reaksiyon maddesi şeridinden ayrılırlar. Böylece hem reaksiyon hem de ayrılma gerçekleşmiş olur.

Şekil III.1. de, kolona zerkedilen reaksiyon maddesi buharının ürüne dönüşmesini gösteren ve kolon çıkışındaki detektörden kaydedilen reaktör kromatogramları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi, reaktör kromatogramlarının alışılmış kromatogramlardan farkı, ürün eğrisinin eteğinin reaksiyon maddesi eğrisinin içine uzanmasıdır. Reaksiyon maddesi ve ürün eğrilerinin kromatogramdaki görelî konumları, bu maddelein yüzeye alikonma sürelerine (t_R değerlerine) bağlıdır. E-



Şekil III.1 - Değişik reaktör kromatogramları

ğer kolona verilen reaksiyon maddesi kolon dolgusu yüzeyindeki reaksiyon sonucu uçucu olmayan veya desorplanmayan bir ürüne dönüşüyorsa, reaktör kromatogramı yalnız artakalan reaksiyon maddesi eğrisini verir{31} .

İdeal kromatografik reaktörlerde, reaksiyon maddesinin dönüşmesi, χ , ile bu maddenin reaktördeki gaz fazında alikonma süresi arasındaki bağıntı, Bölüm II.2.2. de elde edilen denklem (2.21) ile ifade edilir:

$$(1 - \chi) = \exp\{-\beta t_g\} \quad (2.21)$$

Reaksiyon maddesinin kolon çıkışındaki derişimi ise,

$$c(L,t) = \frac{u(0)}{u(L)} \phi\{t - \alpha t_g\} \exp\{-\beta t_g\} \quad (2.18)$$

bağıntısıyla belirlenmektedir. Denklem (2.15) den α ve β nin tanımları kullanılarak aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$(1 - \chi) = \exp\left\{-\left(\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_1 K_a\right) t_g\right\} \quad (2.21a)$$

ve

$$c(L,t) = \frac{u(0)}{u(L)} \phi\left\{t - \left(1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_a\right) t_g\right\} \exp\left\{-\left(\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_1 K_a\right) t_g\right\} \quad (2.18a)$$

Bu denklemlerdeki t_g , denklem (3.1) de tanımlanan t_d değeri ile aynı zaman değerini vermektedir. Ayrıca, ε , kolonun boşluk oranını, $(1-\varepsilon)$ da katı faz oranını belirttiğinden, ve K_a denge katsayısı denklem (2.12) ile ($\text{cm}^3 \text{gaz}/\text{cm}^3 \text{katı}$) birimleriyle tanımlanmış olduğundan, denklem (2.21a) ve (2.18a) da bulunan $\{(1-\varepsilon)K_a/\varepsilon\}$ oranı, katı fazında alikonma süresinin gaz fazında alikonma süresine olan oranını vermektedir{3,29, 30}:

$$\{(1-\varepsilon)K_a/\varepsilon\} = t_R/t_d \quad (3.9)$$

Buna göre, denklem (2.15) de tanımlanmış olan α ve β aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\alpha = \frac{\varepsilon + K_a(1-\varepsilon)}{\varepsilon} = 1 + \frac{(1-\varepsilon)K_a}{\varepsilon} = 1 + \frac{t_R}{t_d} = \frac{t_{dR}}{t_d} \quad (3.10a)$$

ve

$$\beta = \frac{(1-\varepsilon)K_a}{\varepsilon} k_1 = k_1(t_R/t_d) \quad (3.10b)$$

Denklem (3.10a) ve (3.10b) deki bağıntılar, denklem (2.21) ve (2.18)e yerleştirildiğinde elde edilen ifadeler şöyledir:

$$(1-\chi) = \exp\{-k_1(\frac{t_R}{t_d})t_d\} = \exp\{-k_1 t_R\} \quad (3.11)$$

ve

$$\begin{aligned} c(L,t) &= \frac{u(0)}{u(L)} \phi\left\{t - \left(\frac{t_{dR}}{t_d}\right)t_d\right\} \exp\{-k_1(\frac{t_R}{t_d})t_d\} \\ &= \frac{u(0)}{u(L)} \phi\{t - t_{dR}\} \exp\{-k_1 t_R\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Reaksiyon parametrelerinin ölçümlünde önemi olan denklem, denklem (3.11) dir. Denklemin iki tarafının logaritması alındığında şu basit ifade elde edilir:

$$\ln\left\{\frac{1}{1-\chi}\right\} = k_1 t_R \quad (3.11a)$$

Buna göre, bir reaksiyon maddesi darbesinin dönüşmesi hesaplanır ve reaktör kromatogramından yüzeyde alikonma süresi t_R ölçülürse, deneyin yapıldığı kolon sıcaklığındaki reaksiyon hız katsayısı, k_1 , elde edilir{29,31}. Ayrıca, aynı sıcaklıkta değişik debilerde elde edilen t_R değerleri $\ln\{1/(1-\chi)\}'$ e

karşı çizildiğinde, sıfır noktasından geçen bir doğru elde edilirse, reaksiyonun birinci mertebeden olduğu kanıtlanmış olur. Denklem (3.11a), geleneksel piston-akışlı reaktörlerde, reaksiyon karışımı debisinin sabit kabul edilebileceği halde, birinci mertebeden bir reaksiyonun dönüşme kesrini veren denklemin benzeridir{40c}.

Deneyler yapılırken, taşıyıcı gazın debisi, F_f , kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçüлerek belirli tanımlanmış bir sıcaklığı (genellikle 0°C ye) ve ortalama kolon basıncına düzelttilir:

$$F_o^p = F_f \left(\frac{273.16}{T_f} \right) f_p \quad (3.13)$$

Üzgül alikonma hacmi V_g bu değerden hesaplanabilir:

$$V_g (\text{cm}^3/\text{g}) = t_R F_o^p \left(\frac{1}{w_k} \right) \quad (3.4)$$

Denklem (2.12b) ve (3.6) birleştirilerek denklem (3.4) e yerleştirilir ve t_R için çözülürse, aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$t_R = \frac{273.16 R w_k}{F_o^p} K_{a,p} \quad (3.14)$$

Denklem (3.14) ü kullanarak, denklem (3.11a) yi söyle ifade etmek mümkündür:

$$k_1 K_{a,p} = \frac{F_o^p}{w_k 273.16 R} \ln \left\{ \frac{1}{T-X} \right\} \quad (3.11b)$$

Aynı reaktör kolonu (w_k) kullanılır ve düzeltilmiş taşıyıcı debisi F_o^p , sabit tutulursa,

$$\ln \{ \ln \left(\frac{1}{T-X} \right) \} = \ln(k_1 K_{a,p}) + C_1 \quad (3.11c)$$

bağıntısı yazılabılır. Burada ($k_1 K_{a,p}$) sıcaklığına bağımlıdır:

$$\ln(k K_{a,p}) = C_2 - \frac{E_a}{RT_c} \quad (3.15)$$

Denklem (3.11c) ve (3.15) birleştirildiğinde, şu bağıntı elde edilir:

$$\ln\{\ln(\frac{1}{1-x})\} = C_3 - \frac{E_a}{RT_c} \quad (3.15a)$$

Burada E_a , reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisini belirtmektedir. C_1 , C_2 ve C_3 ise sabit değerlerdir. Denklem (3.15a) dan görüldüğü gibi, $\ln\{\ln(1/(1-x))\}$, $(1/T_c)$ ye karşı çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $(-E_a/R)$ ye eşittir. Kimyasal reaksiyonun gerçek aktivasyon enerjisi, E_g , denklem (3.6), (2.12b) ve (3.8c) den de yararlanılarak elde edilen

$$E_g = E_a + Q_{ads} \quad (3.16)$$

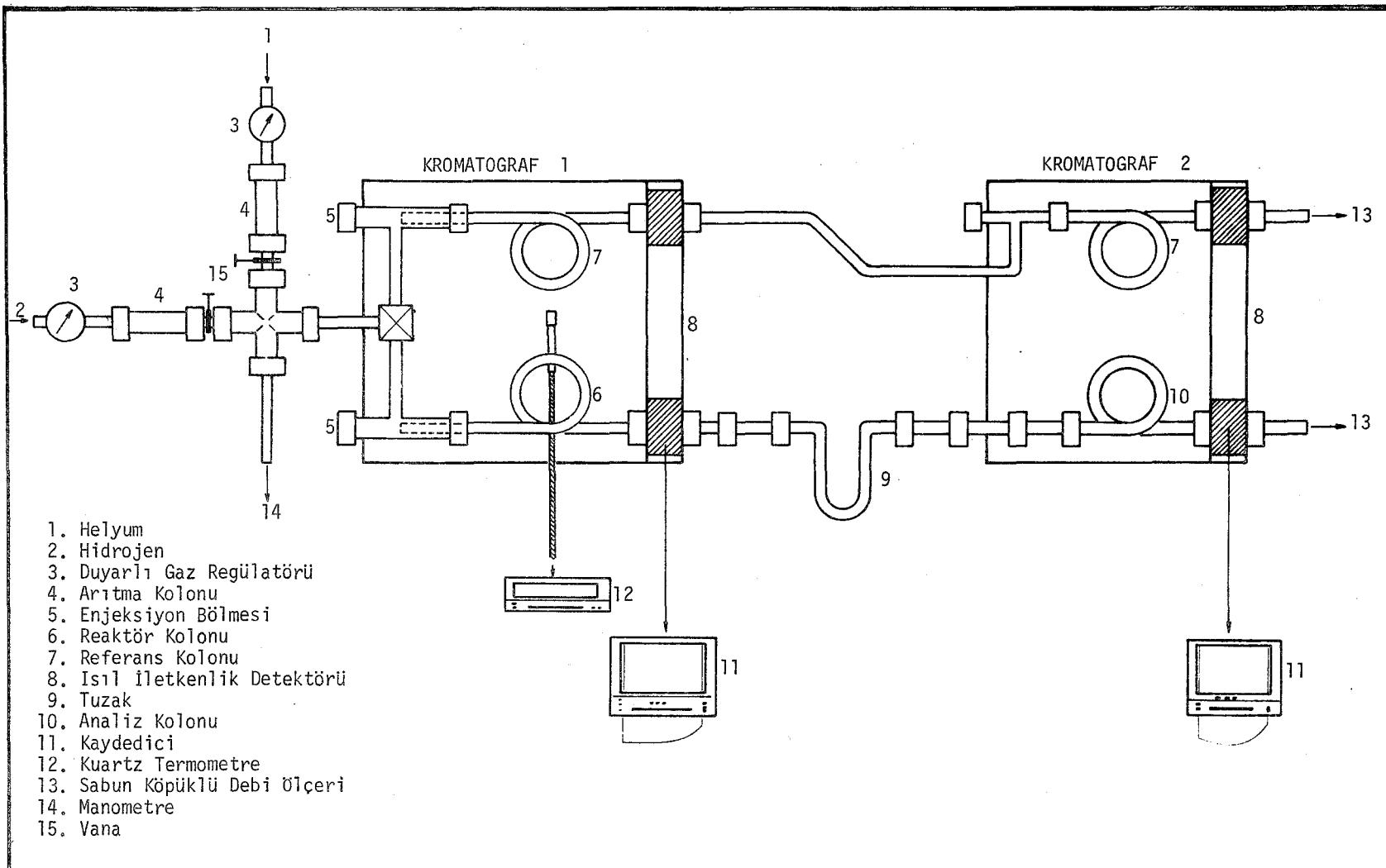
bağıntısından hesaplanır.

BÖLÜM IV DENEYSEL ÇALIŞMA

IV.1. DENEY DÜZENİ

Bu çalışmada kullanılmış olan deney düzeni Şekil IV.1. de gösterilmiştir. Seri olarak birbirine bağlı iki kromatografın bulunduğu bu düzenin ana bölümünü, katalizör ile doldurmuş olan reaktör kolonunun yerleştirildiği Kromatograf 1 (Varian Aerograph 2800) oluşturmaktadır. Kromatograf 2 de (GowMac 69-550) ise reaktörden çıkan reaksiyon maddesi ve ürün miktarlarının saptanmasında kullanılan analiz kolonu bulmaktadır. Her iki kromatografın genel teknik özellikleri Ek A da verilmiştir.

Sikloheksan (SH) ve metilsikloheksanın (MSH) hidrojen giderme reaksiyonlarının kinetik parametreleri ve endüstriyel $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reformlama katalizörünün deney şartlarındaki aktivite düzeyi ile ilgili deneylerde Şekil IV.1. deki düzenin tümü kullanılmıştır. Reaksiyon maddeleri ve ürünlerin adsorplanma denge katsayıları, adsorplanma ısıları ve Gibbs adsorplanma enerjilerinin saptanması amacıyla yapılan deneylerde ise analiz için kullanılan Kromatograf 2 devreden çıkarılmıştır.



Şekil IV.1 - Kullanılan Deney Düzeninin Şeması

Deneyselin özelliğine bağlı olarak, helyum veya hidrojen gazı tüm sistemde taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Duyarlı gaz regülatörleri ile akışı denetlenen taşıyıcı gaz, moleküler elek (molecular sieve) ve silika jel ile doldurulmuş kısa bir kolonda arıtıldıkten sonra sistemin ana bölümünü olan birinci kromatografa girmektedir. Enjeksiyon bölmesinden geçip reaktör kolonu ile ona paralel bağlanmış olan referans kolonuna giren gaz, daha sonra detektör biriminden geçerek sistemin ana bölümünden çıkmaktadır. Reaktör kolonunun çıkışındaki ısıl iletkenlik detektörü bir kaydediciye bağlanmış olup reaktöre verilen darbe ile ilgili kromatograf parametreleri bu kaydedici ile ölçülmüştür.

Reaktör kolonunu terkeden gaz, detektör çıkışına yerleştirilmiş olan ufak bir tuzaktan geçerek ikinci kromatograf taki analiz kolonuna girmekte ve bir ısıl iletkenlik detektörü yolu ile de sisteme dışarı çıkmaktadır. Çift kolonla çalışan bu detektör de ikinci bir kaydediciye bağlanmış ve reaksiyon maddesi/ürün analizi ile ilgili kromatograf eğrileri bu kaydedicide elde edilmiştir. Taşıyıcı gazın debisi bu kromatografın çıkışında sabun köpüklü debi ölçeri ile ölçülmüşdür.

Reaktör Kolonu

Çalışma süresinde paslanmaz çelikten yapılmış üç ayrı reaktör kolonu kullanılmıştır. Reaktör kolonlarının boyutları ve içlerine doldurulan katalizör ağırlıkları Tablo IV.1. de gösterilmiştir. Paslanmaz çelik kullanmasının başlıca nedenleri, reaksiyon maddesi ve ürünlerin kolon duvarlarında adsorplanmasını ve/veya kolon duvarlarının katalizör görevi yapmasını önlemektir.

Tablo IV.1.

Reaktör Kolonlarının Özellikleri

Uzunluk (cm)	Boru İç Çapı (mm)	Katalizör Ağırlığı (g)
50	1.98	1.2486
100	1.98	2.4135
60	1.66	1.0375

Paslanmaz çelik borular sırasıyla seyreltik HCl çözeltisi, damıtık su, etanol ve aseton ile yıkamış ve içlerinden azot geçirilerek 100-120°C de kurutulmuştur. Granül halindeki endüstriyel Pt/Al₂O₃ (% 0.3 Pt, ağırlık/ağırlık) reformlama katalizörü kırılarak elenmiş, 0.177-0.250 mm çapında parçacıklar haline getirilerek hazırlanan kolonlara bir titretici yardımıyla doldurulmuştur. Kolonların her iki ucu cam yünü ile tıkanmıştır.

Reaksiyon kinetiği ile ilgili verilerin elde edilmesinde en kritik konu sıcaklık denetimidir. Bu nedenle, reaktör kolonunun yerleştirildiği kromatograf fırınının sıcaklığı, sayısal göstergeli bir Hewlett-Packard kuartz termometre ile 0.01°C ye kadar ölçülmüştür. Fırının sıcaklık denetiminin yeterli olup olmadığını anlamak için 7-8 saatlik sürelerde sıcaklık oynamaları incelenmiş, bu oynamaların ancak fırının kullanım sınırlarına yakın sıcaklıklarda ± 0.1°C ye yaklaşlığı, bu çalışmada kullanılan sıcaklıklarda genellikle ± 0.05°C civarında olduğu saptanmıştır. Denetim düzeyinin ± 0.1°C olması gerek adsorplanma deneyleri gerekse kinetik ölçümeler için yeterli sayılmaktadır{9,31}.

Reaktör kolonu dışında herhangi bir bölümde reaksiyon veya yoğunma olmasını önlemek açısından, Kromatograf 1'in enjeksiyon bölmesi ve detektör sıcaklığı reaktör kolonunun sıcaklığı ile aynı düzeyde tutulmuştur. Bu tip deneylerde enjeksiyon bölmesi sıcaklığının reaktör sıcaklığından 5°C kadar yüksek olmasının sakıncası yoktur{31}.

Tuzak

Reaktör kolonuna bağlı olan detektörün çıkışı ile analiz kolonunun girişi arasına 1.66 mm iç çaplı, toplam 16 cm uzunluğunda paslanmaz çelikten bir U-boru yerleştirilmiş ve boru uzunluğunun ortasındaki 5 cm lik bir uzunluğa toplam 0.25 g ağırlığında yaklaşık 0.250-0.500 mm çapında pyrex kırıntıları doldurulmuştur. Bu tuzağın bağılandığı borular sürekli ısıtılarak 80-100°C de tutulmuştur.

Reaktör kolonuna her darbe verilişinde, tuzağın dolgulu bölümü dahil olmak üzere yaklaşık 6-8 cm.lik bir bölümü sıvı azot (-195.8°C) içerisinde oturtularak reaktörden çıkan reaksiyon maddesi/ürün karışımının tümünün burada toplanması sağlanmıştır. Daha sonra sıvı azottan çıkarılan tuzak, hemen 320-340°C deki bir kum banyosunun içine oturtulmuş ve tuzakta toplanan karışım birden buharlaştırılarak analiz kolonuna gönderilmiştir. Bu yöntem, analiz kolonuna şırınga ile örnek zerkederek ani buharlaşmayı gerçekleştirmek ile eşdeğer olup, analiz açısından gerekli özelliklere sahip kromatograf eğrilerini vermektedir. Sikloheksan/benzen ve metilsikloheksan/toluuen karışımı için birer örnek Ek A, Şekil A.1. ve A.2. de gösterilmiştir.

Analiz Bölümü

Sikloheksan/benzen ve metilsikloheksan/toluuen karışım-
larının kantitatif analizi için, 3.175 mm dış çaplı, 3.05 m
uzunluğunda, paslanmaz çelikten yapılmış ve içeresine 0.149-
0.177 mm çapında, % 5 oranında Carbowax 1540 sıvı fazı ile
kaplanmış Chromosorb G(A/W) parçacıkları doldurulmuş bir kolon
kullanılmıştır. Bu iki ayrı reaksiyon karışımının analizi si-
rasında kullanılan kolon ve detektör sıcaklıklarını, taşıyıcı
gaz debileri ve diğer şartlar Tablo IV.2. de gösterilmiştir.
Hidrojen ve helyum taşıyıcı gazları için ayrı kalibrasyonlar
kullanılmış olup bu kalibrasyon eğrilerinden örnekler Ek A,
Şekil A.3. ve A.4. de verilmiştir.

Kaydedicide elde edilen eğrilerin kantitatif değerlendirme-
dirmesinde eğrilerin alanları milimetrik kağıt kullanılarak
saptanmıştır. Bu yöntemle elde edilen sonuçlarda hata payının
en çok $\pm 2\%$ olduğu ve bunun daha çok küçük miktarların
($mg < \sim 0.15$) karşılığı olan eğrilerin değerlendirilmesinde
görüldüğü belirlenmiştir. Bu hata payı, enjeksiyon sırasında
yapılabilecek deneysel hata oranını da içine almaktadır.

Tablo IV.2.
Kromatografik Analiz Şartları

	Sikloheksan, B e n z e n	Metilsikloheksan, T o l u e n
Kolon Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	95 ± 1	109 ± 1
Detektör Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	142 ± 1	142 ± 1
Detektör Akımı (mA)	125	125
Taşıyıcı Debisi (cm^3/dak)*	18.2	20.3
Alıkonma Süresi (dak)	SH: 1.58	MSH: 1.38
Alıkonma Süresi (dak)	B: 2.58	T: 2.75

* Kolon çıkışında ve oda sıcaklığında ölçülen debiler

IV.2. DENEY YÖNTEMİ

Kromatografik şartlarda ve darbe (pulse) tekniği kullanılarak yapılmış olan deneyler iki ana grupta ele alınabilir. Birinci grup deneylerde, reaktör kolonuna verilen darbe kolon içerisinde alıkonduğu sürede reaksiyona girmekte, yani yüzey ile etkileşme süreci adsorplanma ve yüzeyde ürüne dönuşme adımlarını içine almaktadır. İkinci grup deneylerde ise, reaktör kolonuna verilen darbenin yalnızca katalizör yüzeyinde adsorplanması olayı incelenmektedir. Bu iki grup deneyden elde edilen veriler birbirini tamamlayıcı niteliktir.

IV.2.1. Pt/Al₂O₃ KATALİZÖRÜNÜN AKTİVASYONU

Kırılmış ve elenmiş Pt/Al₂O₃ katalizörü kolona doldurulduktan sonra reaktör kolonu kromatografa yerleştirilmiş ve katalizör 3 saat süreyle üzerinden 5-6 cm³/dak debide hidrojen geçirilerek 287°C de tutulmuştur. Bu sıcaklık, kullanılan en yüksek reaksiyon sıcaklığından yaklaşık 45-50°C daha yüksek olduğu için seçilmiştir. Katalizör 287°C de indirgendiften sonra fırın sıcaklığı belirli bir reaksiyon sıcaklığına ayarlanmış ve katalizör bu kez 1 saat süreyle bu sıcaklıkta ve hidrojen gazı altında tutulmuştur. Bu aşamada taşıyıcı gaz helyum gazına çevrilmiş ve katalizörün aktivite düzeyi saptanmıştır. Aktivite düzeyinin ölçüsü olarak, arka arkaya verilen 10-20 reaksiyon maddesi darbesinde elde edilen dönüşmeler alınmıştır. Bu aktivasyon yöntemi sabit bir aktivite düzeyine varılınca kadar birkaç kez tekrarlanmıştır.

Sabit bir aktivite düzeyi elde edildikten sonra ana deneylere geçilmiştir. Tüm deneylerde katalizör yüzeyinin aynı başlangıç şartlarında ve temizlikte olmasını sağlamak için, her deneyden önce 3 saat 287°C de hidrojenle aktivasyon ya-

pılmıştır. Deneyler arasındaki sürelerde kolonlar sürekli olarak hidrojen altında ve oda sıcaklığında bırakılmıştır.

IV.2.2. REAKSİYON PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜMÜ

Sikloheksan ve metilsikloheksanın Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonları 5'er ayrı sıcaklıkta incelenmiştir. 3 saat 287°C de ve 1 saat reaksiyon sıcaklığında hidrojenle aktivasyondan sonra, taşıyıcı gaz helyuma çevrilerek reaksiyonda kullanılan debiye ayarlanmıştır. Detektörlerin dengeye gelmesi için gerekli sürede reaksiyon şartları sabit tutulmuş ve kolona darbe verilmesine tüm sistem dengeye geldikten sonra başlanmıştır.

Miktarları 1.5-3.5 µl arasında olan sikloheksan veya metilsikloheksan darbeleri 5.0 µl lik bir şırınga ile ve şırınga iğnesinin ucu kolon dolgusuna degecek biçimde kolona verilmiştir. Darbe genişliğinin en aza yakın olmasını sağlamak için, enjeksiyon işleminin çok kısa bir sürede (yaklaşık 1 saniye) ve birden yapılması dikkate alınmıştır. Girişteki darbe genişliğinin sıfıra yakın olması, deneysel verilerin değerlendirilmesinde yapılan tersinmezlik varsayımlı açısından önemlidir{35}.

Kaydedicide reaktör kromatogramı izlendikten ve reaktörden çıkan darbenin tümü tuzakta toplandıktan sonra ürün analizi derhal yapılmış ve bir sonraki darbe verilmiştir. Böylece her deneyde belirli bir darbe sıklığı (frequency) elde edilmesine çalışılmıştır. Bu çalışmanın kapsamı içerisinde darbe sıklığı etkisi incelenen bir değişken olmamakla beraber, katalizör yüzeyinin deney süresince aynı şartlarda olmasını sağlamak amacıyla bu uygulama benimsenmiştir.

IV.2.3. ADSORPLANMA PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜMÜ

Sikloheksan, metilsikloheksan, benzen vetoluenin reaksiyon şartlarında Pt/Al_2O_3 katalizörü üzerinde adsorplanmları 4 ayrı sıcaklıkta incelenmiştir. Bu deneylerde ölçülen kromatograf parametreleri, (a) örnek maddesinin reaktör kolonunu boydan boyaya geçme süresi olan alikonma süresi t_{dR} ve (b) örnek maddesi darbesini kolonun bir ucundan diğer ucuna taşımak için gerekli olan taşıyıcı gaz hacmi, yani alikonma hacmi, V_{dR} dir.

Reaktör kromatogramlarından görüleceği gibi (Bölüm III, Şekil III.1.), kolonda kimyasal reaksiyonun varlığı, ürün eğrisinin eteğinin reaksiyon maddesi eğrisinin içine uzanmasına ve böylece reaksiyon maddesi profilinin şekil değiştirmesine yol açmaktadır. Bu durumda t_{dR} ve V_{dR} parametrelerinin ölçülmesi, özellikle sonsuz seyreltme şartına yaklaşan darbe büyütüklerinde güçleşmektedir. Dolayısıyla, adsorplanma deneylerini reaksiyon şartlarında yapmakla beraber kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini engelleyecek bir önlem almak gerekmektedir.

Bu çalışmada, benzen veya toluen darbeleri helyum taşıyıcı gazının geçtiği reaktör kolonuna verilmiş, ortamda hidrojen bulunmaması nedeniyle kimyasal reaksiyon engellenerek bu ürünlerin katalizör yüzeyinde adsorplanmaları ile ilgili veriler elde edilmiştir. Sikloheksan veya metilsikloheksan darbeleri verilirken ise hidrojen taşıyıcı gazı kullanılmıştır. Kolonda aşırı miktarda hidrojen bulunması ve kullanılan sıcaklıklarda ($195-240^{\circ}C$) bu hidrojen giderme reaksiyonlarının ($SH \rightleftharpoons B + H_2$, $MSH \rightleftharpoons T + H_2$) denge sabitlerinin çok küçük olması nedeniyle, reaksiyon dengesi tümüyle sikloheksan veya metilsikloheksan yönüne kaymış ve kromatogramlarda ürün eğrisine rastlanmamıştır.

Alikonma Süresi Ölçümleri

Alikonma süreleri her madde için 287°C de aktivasyonu yapılmış katalizör üzerinde ve reaksiyon deneylerinde kullanılan debiler dahil olmak üzere birkaç değişik debide ölçülmüştür. Reaksiyonlarda kullanılan debilerin, özgül alikonma hacminin sabit sayılabilceği bölgede olduğu belirlenmiştir (Bölüm V., Şekil V.10).

Örnek maddeleri kolona 5 ve 1 μl lik şırıngalarla verilmiştir. Deney başlangıcında reaktöre 2.0-3.0 μl lik birkaç darbe verilmiş, daha sonra esas ölçümler için gerekli eser miktarların enjeksiyonuna geçilmiştir. Alikonma hacminin doğru olarak ölçülebilmesi için, mümkün olan en küçük eğri yüksekliklerini verecek örnek miktarlarının ($< 0.1 \mu\text{l}$) kullanılması gereklidir{9}. Bu gereği yerine getirmek üzere, şırınga önce örnek maddesi ile temizlenerek boşaltılmış, ardından içine birkaç kez azot çekilerek boşaltılmış ve en sonunda bir miktar azot çekilerek içerisinde kalan eser mikarda örnek maddesi kolona verilmiştir{12}. Bu yöntem en küçük eğri yükseklikleri elde edilinceye kadar tekrarlanmış ve bu yüksekliklerde en az iki ölçüm alınmıştır. Burada azot, katalizör yüzeyinde adsorplanmadığı için kullanılmış, azotun alikonma süresi t_d değeri olarak alınmıştır.

Eğrilerin Değerlendirilmesi

Elde edilen eğrilerde bir miktar asimetri olduğu, benzen ve toluene ait eğrilerdeki asimetri derecesinin diğer maddelerin eğrilerine göre daha önemli değerlerde olduğu görülmüşse de, tüm maddelerin asimetri derecelerinin ufak miktarlar için normal sınırlar içerisinde olduğu belirlenmiştir. Eğrinin arkadaki yanının eğiminin önde giden yanının eğimine olan oranı olarak tanımlanan asimetri derecesinin 0.7-1.0 arasındaki değerleri normal sayılmaktadır{9}.

Alikonma süreleri (t_{dR}) eğrinin iki yanındaki dönüm noktalarından geçen tegetlerin kesiştiği nokta olarak alınmış ve bu noktanın enjeksiyon noktasına olan uzaklığı ölçüllererek kaydedicinin kağıt hızına bölünmüştür{12}. Eğrinin tepe yüksekliği olarak da yine bu kesişme noktası alınmıştır. Alikonma sürelerinin ölçüümüne ait örnek Ek A, Şekil A.5.de verilmiştir.

Sikloheksan ve metilsikloheksan eğrilerinin tepe yükseklikleri alikonma süresine karşı çizildiğinde elde edilen doğrular sıfır eğri yüksekliğine uzatılarak sonsuz seyreltme alikonma süresi $t_{R\infty}$ bulunabilmektedir{12,21}. İlgili örnek Ek A, Şekil A.6. da verilmiştir. Benzen ve toluen çizimlerinin doğrusal olmaması ve eğri yüksekliği küçüldükçe alikonma süresinin nisbeten hızla artması nedeniyle, bu maddelerin alikonma hacimlerinin hesaplanmasında en küçük eğrilerin (~2-3 cm tepe yüksekliği) alikonma sürelerinin ortalaması kullanılmıştır. En küçük eğri yüksekliklerinde, her sıcaklık için 2-4 ölçümün yapılmış olması şartıyla, bu iki yöntemden hangisinin daha iyi olduğu tartışma konusudur{9}.

BÖLÜM V

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

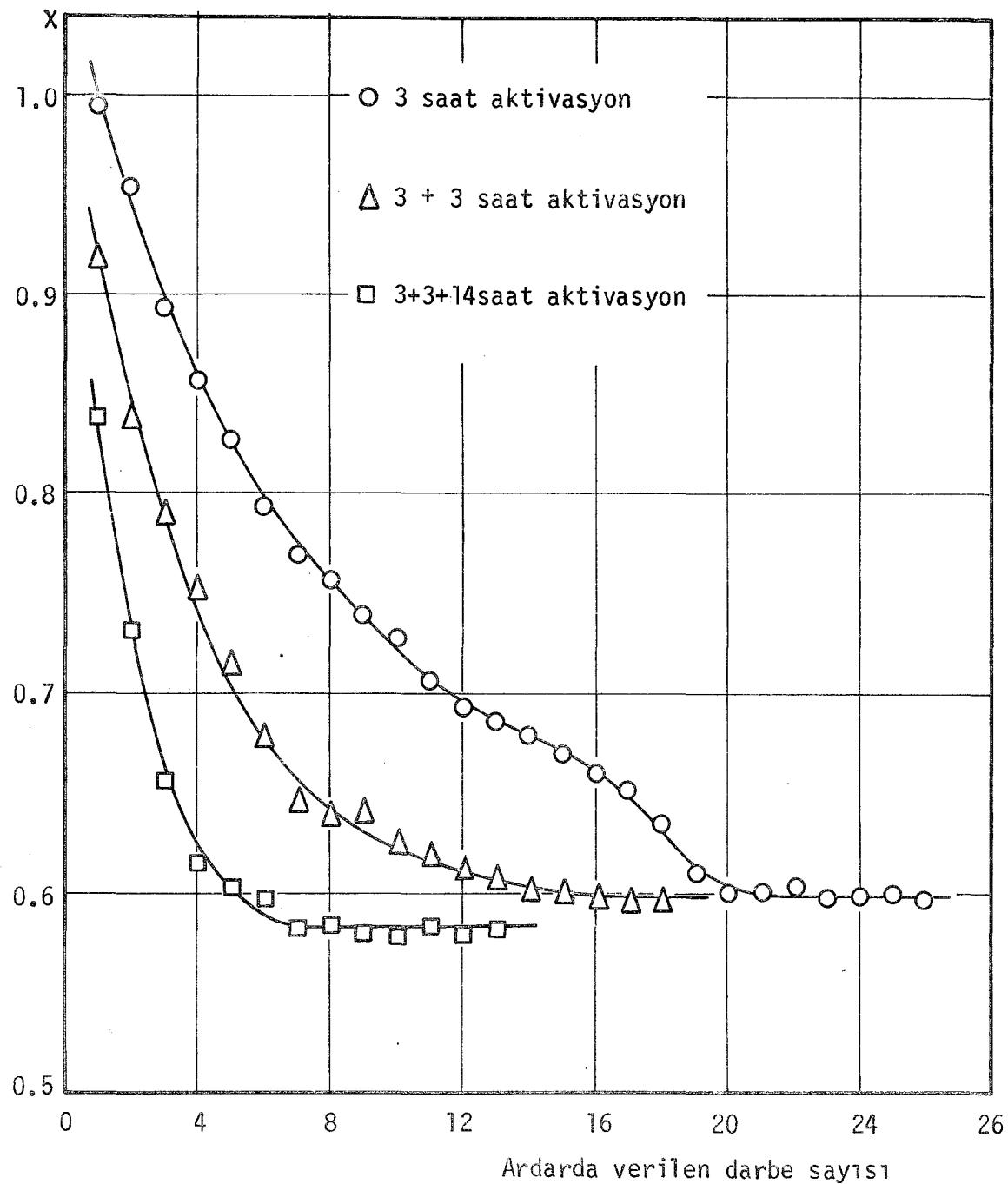
Bu çalışmada, sikloheksan (SH) ve metilsikloheksanın (MSH) % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonları, 185-240°C sıcaklık aralığında, kromatograf şartlarında ve darbe teknigi kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel verileri, (1) katalizörün bu reaksiyonlardaki aktivite düzeyi ile ilgili veriler, (2) reaksiyon maddeleri ve ürünlerin adsorplanma parametreleri ile ilgili veriler, ve (3) sikloheksanın (SH) benzene (B), metilsikloheksanın (MSH) toluene (T) dönüşme reaksiyonlarının parametreleri ile ilgili veriler olmak üzere üç grupta toplamak mümkündür.

V.1. Pt/Al₂O₃ KATALİZÖRÜNÜN AKTİVİTE DÜZEYİ

Katalizörün belirli bir sıcaklıktaki aktivite düzeyi, zerkedilen darbenin dönüşmesi, χ , olarak tanımlanmıştır. Bölüm IV.2.1.de anlatılan yöntemle indirgenmiş katalizör üzerine ardarda zerkedilen reaksiyon maddesi darbelerinin dönüşme yüzdelерindeki değişimler incelenerek, her reaksiyon sıcaklığındaki sabit aktivite düzeyi saptanmıştır. Reaksiyon parametrelerinin hesaplanması, her sıcaklıktaki sabit aktivite düzeyinin karşılığı olan χ değerleri kullanılmıştır.

Şekil V.1. de, 50 cm.lik reaktöre yeni doldurulmuş 1.2486 g katalizörün, çeşitli aktivasyon sürelerinden sonra, 226.05°C de ve metilsikloheksan için elde edilen aktivite düzeyi gösterilmiştir. Buradan görüleceği gibi, ilk 3 saatlik indirgemeyi izleyen deneylerde ulaşılan dönüşme yüzdesi % 59.8 dir. Hemen bu deneyin ardından 3 saatlik ikinci bir indirgeme süresi (toplam 6 saat indirgeme) sonunda sabit aktivite düzeyi yine % 59.8 dönüşme olarak elde edilmektedir; 14 saatlik ek bir aktivasyon, sabit dönüşme yüzdesini % 58.3 olarak vermektedir, daha sonra yapılan aktivasyonlarda da aynı eğri elde edilmektedir. Bu sabit dönüşme yüzdeleri arasındaki fark deneysel hata oranı içerisindeindir. Ancak, bu verilerden çıkarılacak bazı sonuçlar vardır:

1. Kolona yeni doldurulmuş katalizöre metilsikloheksan darbeleri verildikçe, yüzeydeki bazı aktif merkezler, büyük bir olasılıkla adsorplanma gücü daha yüksek olan reaksiyon ürünü toluenin tersinmez adsorplanması sonucu doldurulmakta ve aktif yüzeyin yalnız belirli bir oranı daha sonraki darbelerde sürekli olarak kullanılmaktadır. Bu sonuç, diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla aynı doğrultudadır{34,37}.
2. Yukarıda sıralanan üç aktivasyon deneyinde, kolona verilen ilk darbenin dönüşme yüzdeleri farklıdır (sırasıyla, % 99.5, % 91.9, % 83.8). Uzun bir kullanım süresinden sonra, 226.05°C deki deney tekrarlandığında, yine üçüncü deneyin sonuçları elde edilmektedir. Dolayısıyla, toplam aktivasyon süresi ne olursa olsun, 287°C de yapılan hidrojenle indirgeme, katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri kısmen yenilemektedir. Bu sonuç, Ni-SiO₂ katalizörü üzerindeki hidrojenle parçalama (hydrocracking) reaksiyonlarında da saptanmıştır{39}.



Sekil V.1 - Metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda
Pt/Al₂O₃ katalizörünün aktivite düzeyi

(Darbe büyüklüğü: 3.5 μ l MSH, $w_k = 1.2486$ g)

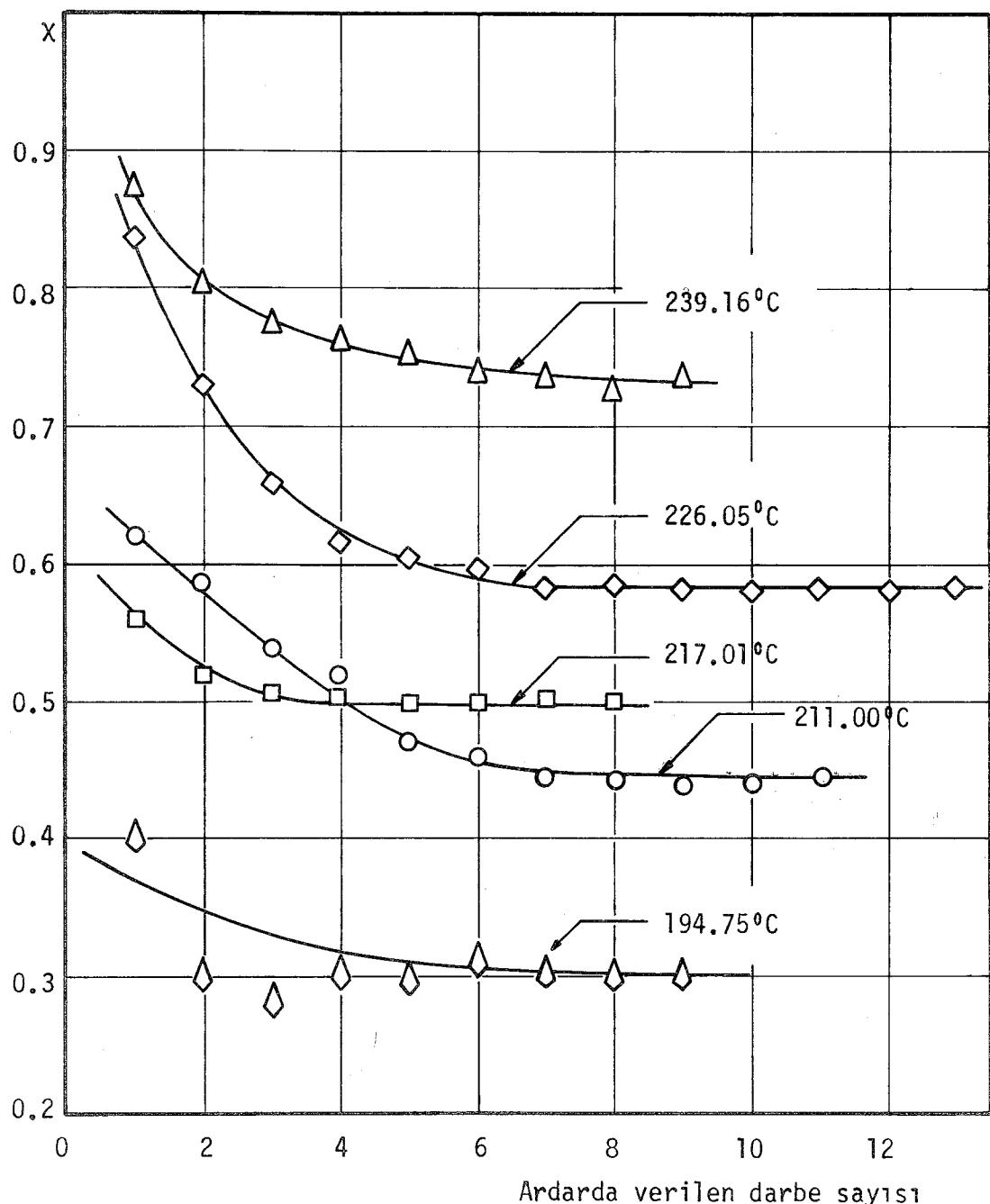
3. Kullanılmış ve tekrar indirgenerek yenilenmiş katalizörün aktivite düzeyi, ilk kez kullanılan katalizöre oranla daha hızla düşmekte ve 7-8 darbeden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır.

Belirli bir sıcaklıkta sabit aktivite düzeyi saptanıktan sonra, diğer sıcaklıklardaki deneyler 3'er saatlik aktivasyon süreleri uygulanarak aynı katalizör üzerinde yapılabilir. Metilsikloheksanın reaksiyon sıcaklıkları olan 194.75°C , 211.00°C , 217.01°C , 226.05°C ve 239.16°C de elde edilen sabit dönüşme düzeyleri Şekil V.2. de gösterilmiştir. Bu deneylerde kullanılan darbe büyüklüğü $3.5 \mu\text{l MSH}$, yani 2.695 mg MSH dir.

Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda kullanılan reaksiyon sıcaklıklarında (184.28°C , 190.02°C , 199.54°C , 215.38°C ve 228.43°C), kullanılmış ve indirgenerek yenilenmiş $2.4135 \text{ g Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde elde edilen sabit dönüşme düzeyleri Şekil V.3. de verilmiştir. Bu deneylerde $3.5 \mu\text{l SH}$, yani 2.699 mg SH , büyüğünde darbeler zerkedilmişdir. Görüldüğü gibi, bu reaksiyonda sabit dönüşme düzeyine çok daha az darbe sayısından sonra erişilmektedir. Her iki reaksiyonda da görülen bu aktivite düşüşünün nedeni bazı aktif merkezlerin ürünlerin (benzen veya toluen) tersinmez adsorplanması sonucu doldurulması ve bu merkezlerde koklaşma olması olasılığı ile açıklanabilir[34].

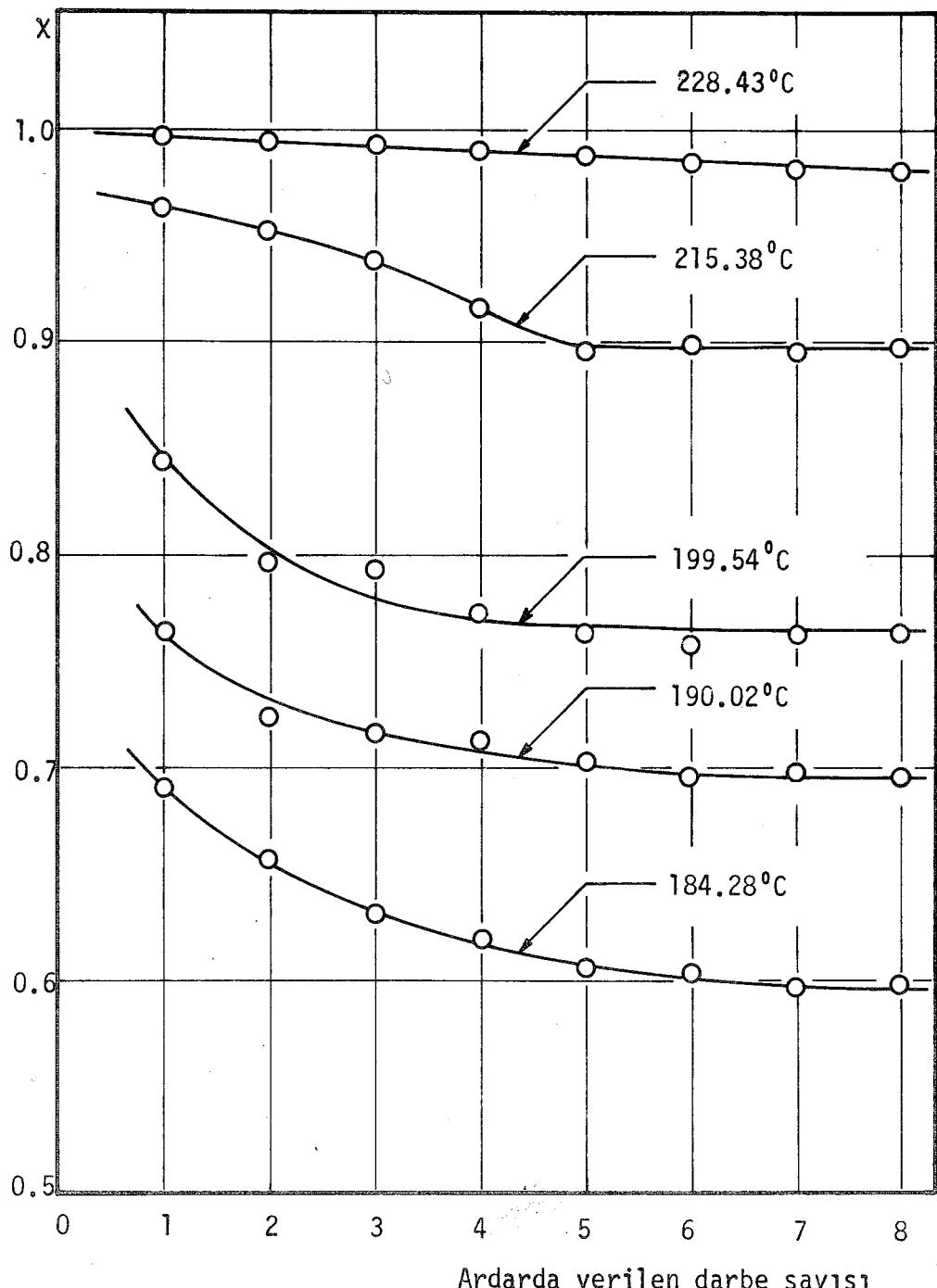
V.2. REAKSİYON PARAMETRELERİ İLE İLGİLİ VERİLER

Reaktör kolonuna zerkedilen reaksiyon maddesi (SH veya MSH) darbesi kolondan geçişi süresince katalizör yüzeyinde reaksiyona girmekte ve ürüne dönmektedir. Bu şartlar altında, $\text{SH} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_2$ veya $\text{MSH} \rightleftharpoons \text{T} + \text{H}_2$ gibi reaksiyon denge sabiti küçük olan reaksiyonlarda, sürekli sistemlerde elde edilen



Şekil V.2 - Metilsikloheksanın hidrojen giderme
reaksiyonunda $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, katalizörünün
değişik sıcaklıklardaki aktivite düzeyi

(Darbe büyüklüğü: $3.5 \mu\text{l}$ MSH, $w_k = 1.2486 \text{ g}$)



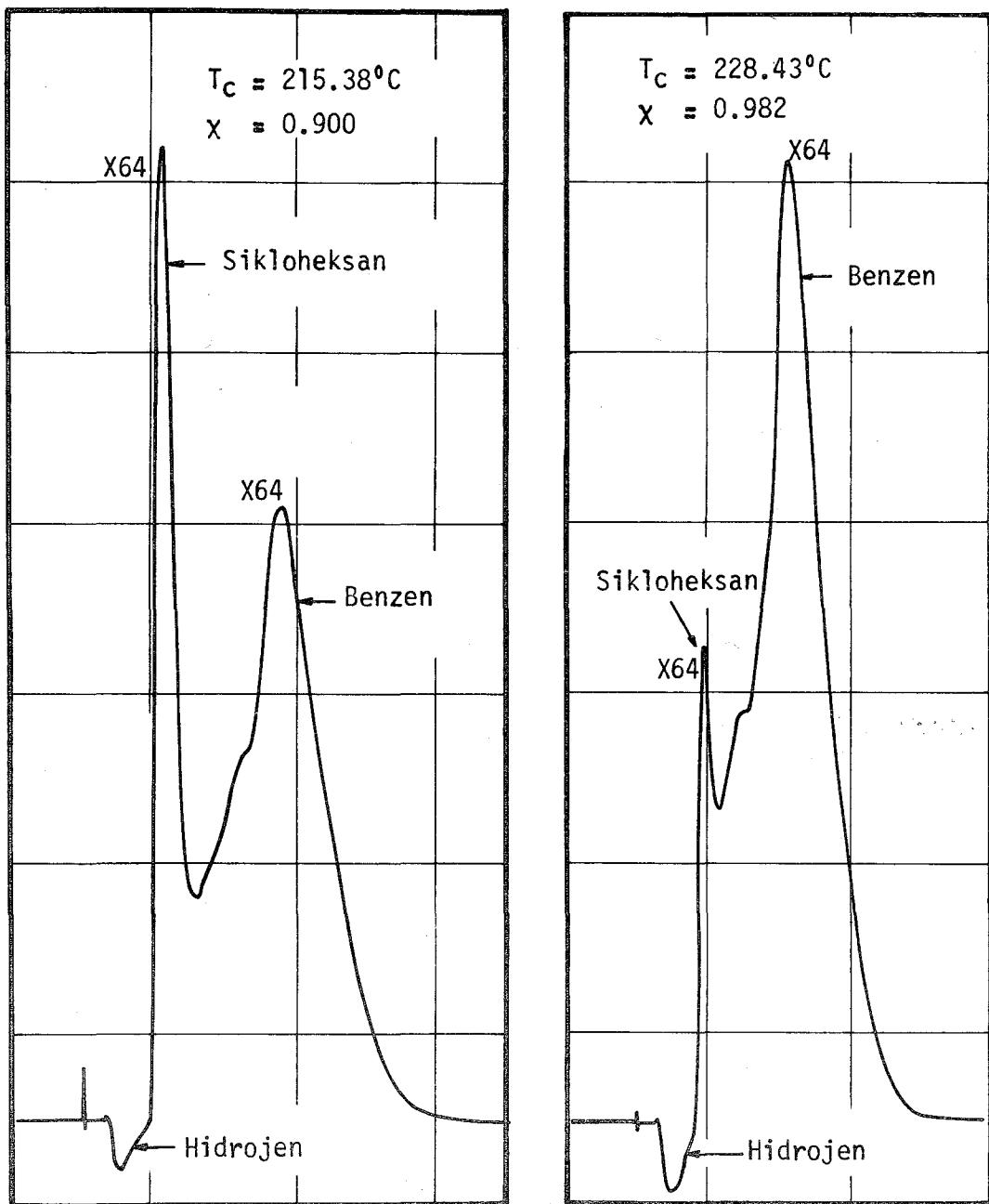
Sekil V.3 - Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunda
Pt/Al₂O₃ katalizörünün değişik sıcaklıklardaki
aktivite düzeyi

(Darbe büyüklüğü: 3.5 μ l SH, $w_k = 2.4135$ g)

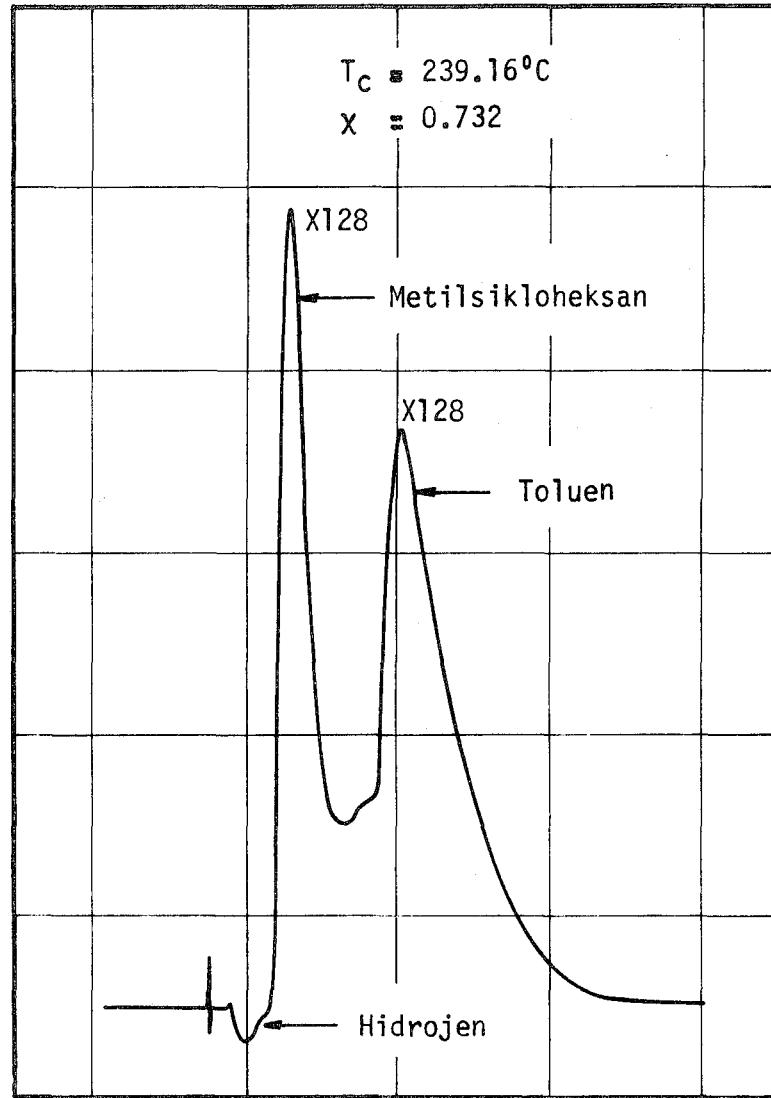
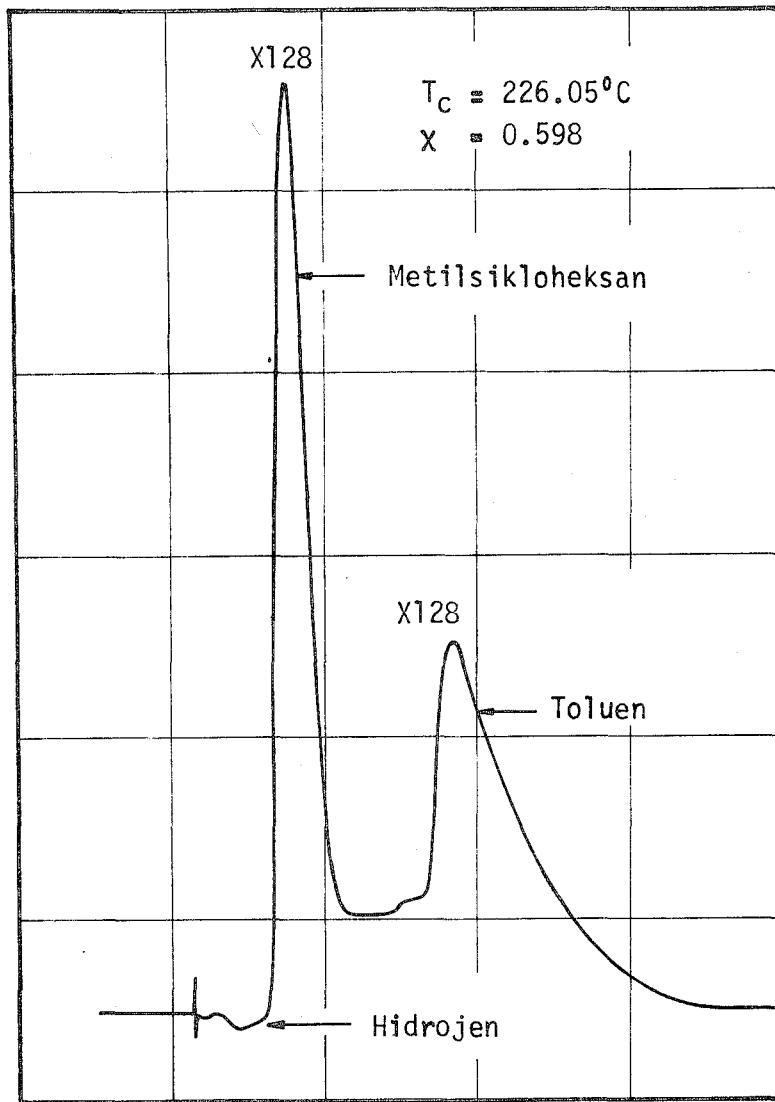
denge dönüşmelerinden daha yüksek dönüşmeler elde edilebilmektedir. Bunun nedeni, (a) reaksiyon ürünleri olan benzen ve hidrojenin, veyatoluen ve hidrojenin, anı olarak reaksiyon maddesi şeridinden ve birbirlerinden ayrılarak geri reaksiyonun oluşmasını engellemeleri ve (b) kolondan geçmekte olan ve reaksiyona girmeyen taşıyıcı gazın seyreltme etkisi olabilir.

Ancak, darbeli sistemlerde elde edilen dönüşmeleri belirli bir sıcaklıktaki denge dönüşme düzeyi ile karşılaştırabilmek için anlamlı bir baz bulmak güçtür. Kısa aralıklarla çok sayıda darbenin verildiği sistemlerde bazı karşılaştırmalar yapılmıştır{1,34}. Tek darbe (single pulse) deneylerinde ise, önemli olan nokta, dönüşmenin denge dönüşmesinin üzerinde olup olmadığını saptanması değil, ürünlerin birbirinden ayrılarak geri reaksiyonun engellenmesi, yani ileri reaksiyonun tersinmez olmasının sağlanmasıdır. Bu durumda, ileri reaksiyonun hız katsayısı, k_1 , tersinir reaksiyondaki denge şartlarından bağımsız olarak saptanabilir. Dolayısıyla, ileri reaksiyonun aktivasyon enerjisi değişik sıcaklıklardaki dönüşmelerden elde edilebilir. Bu nedenle, tek darbe yöntemi kinetik parametrelerin ölçümü açısından önem taşımaktadır.

Ürünlerin reaksiyon maddesi şeridinden ve birbirlerinden anı olarak ayrıldıklarını varsayılmak için, kolona verilen reaksiyon maddesi darbesinin dar ve küçük olması gereklidir{23,35}. Bu ayrılmayı reaktör kromatogramında izlemek mümkündür. Sikloheksanın benzene, metilsikloheksanın da tolue ne dönüştürülmesiyle ilgili reaktör kromatogramları Şekil V.4. ve Şekil V.5. de verilmiştir. Buradan görüleceği gibi, hidrojen ile benzen veya toluen reaksiyon maddesi şeridinden değişik yönlerde ayrılmaktadır: hidrojen, reaksiyon maddesi olan SH veya MSH'nın önüne geçmekte, benzen veya toluen ise reaksiyon maddesi şeridinin gerisinde kalmaktadır. Bu kroma-



Sekil V.4 - Sikloheksanın benzene dönüşmesini gösteren
reaktör kromatogramları



Şekil V.5 - Metilsikloheksanın toluene dönüşmesini gösteren reaktör kromatogramları

togramlardan reaksiyonun tersinmez kabul edilebileceği anlaşılmaktadır. Burada hidrojen eğrilerinin küçük olmasının nedeni, kullanılan detektör sıcaklıklarında hidrojen ile taşıyıcı gaz helyumun ıslıl iletkenliklerinin birbirine yakın olmasıındandır{33}.

Tablo V.1. de SH ve MSH'nın dönüşmelerinin yüzeyde alıkonma süresi t_R 'ye göre değişmesi ile ilgili veriler gösterilmiştir. Denklem (3.11a) dan yararlanarak, $\ln\{1/(1-x)\}$, t_R 'ye karşı çizildiğinde, sıfır noktasından geçen doğrular elde edilmiştir (Şekil V.6. ve V.7). $\ln\{1/(1-x)\}$ ile t_R arasındaki bu orantı, ürünlerin birbirinden ayrılması dolayısıyla geri reaksiyonun olmadığını varsayılabileceğini, ileri reaksiyonun tersinmez ve birinci mertebeden olduğunu doğrulamaktadır. Denklem (3.11a) ya göre, Şekil V.6. ve V.7. de elde edilen doğruların eğimleri, deneyin yapıldığı sıcaklıktaki reaksiyon hız katsayısını, k_1 , vermektedir.

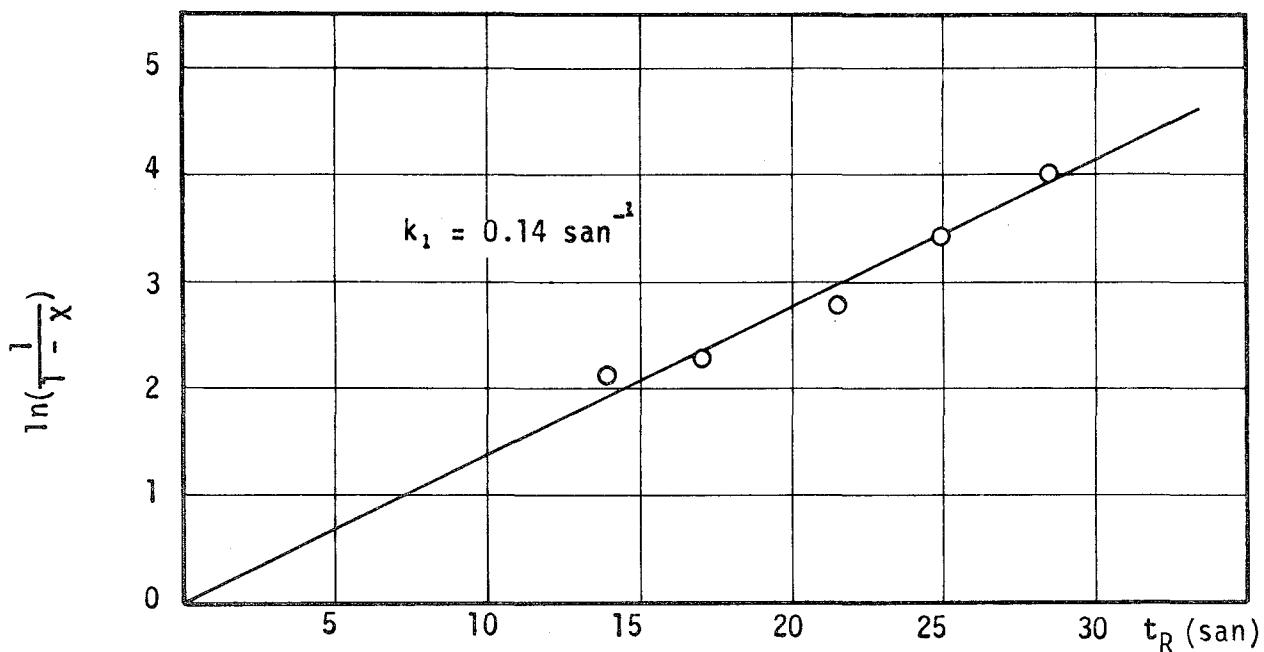
Görünür Aktivasyon Enerjileri

SH ve MSH'nın hidrojen giderme reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğunu saptadıktan sonra, denklem (3.15a) dan yararlanarak, $\ln\{\ln(1/(1-x))\}$, $(1/T_c)$ ye karşı çizildiğinde elde edilen doğruların eğimlerinden reaksiyonların görünür aktivasyon enerjileri elde edilir. Sabit taşıyıcı gaz debisinde ve değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen SH ve MSH dönüşmeleri Tablo V.2. de verilmiştir. Bu reaksiyonların görünür aktivasyon enerjileri, Şekil V.8. ve Şekil V.9. da gösterilmiş olan doğruların eğimlerinden elde edilmektedir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanan eğimlerden elde edilen görünür aktivasyon enerjileri, Tablo V.3. de verilmiş ve literatürde değişik yöntemlerle elde edilmiş olan değerlerle karşılaştırılmıştır.

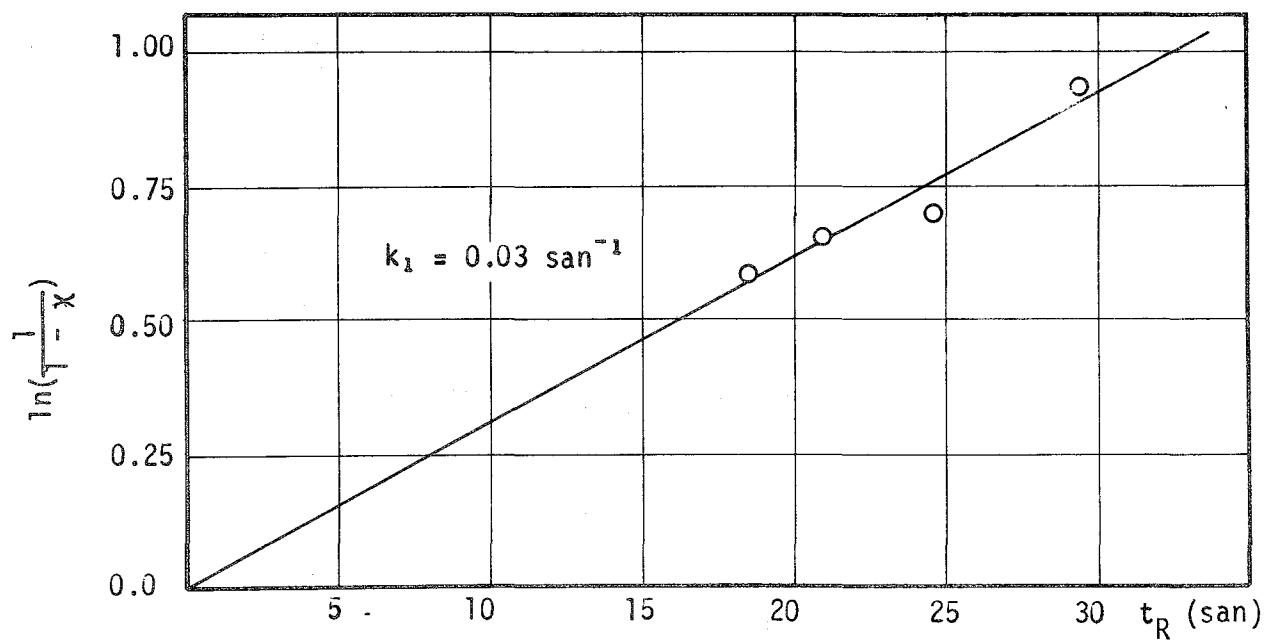
Tablo V . 1.
SH ve MSH'nın dönüşmelerinin
alıkonma süresine göre değişmesi

$T_c(^{\circ}\text{C})$	Reaksiyon Maddesi	$w_k(\text{g})$	Darbe Miktarı (mg)	$t_R(\text{san})$	χ	F_o (cm^3/dak)*
228.43	SH	2.4135	2.699	14.0	0.878	41.3
			2.699	17.0	0.898	35.8
			2.699	21.5	0.938	28.3
			2.699	25.0	0.968	21.5
			2.699	28.5	0.982	16.3
217.01	MSH	1.2486	2.695	18.6	0.439	36.1
			2.695	21.0	0.479	27.1
			2.695	24.6	0.504	18.4
			2.695	29.4	0.608	13.5

* Analiz kolonu çıkışında ölçülen, 0°C ye düzeltilmiş de-
biler.



Şekil V.6 - Sikloheksanın dönüşmesinin alikonma süresine göre değişmesi ($T_c = 228.43^\circ\text{C}$, $w_k = 2.4135 \text{ g}$)



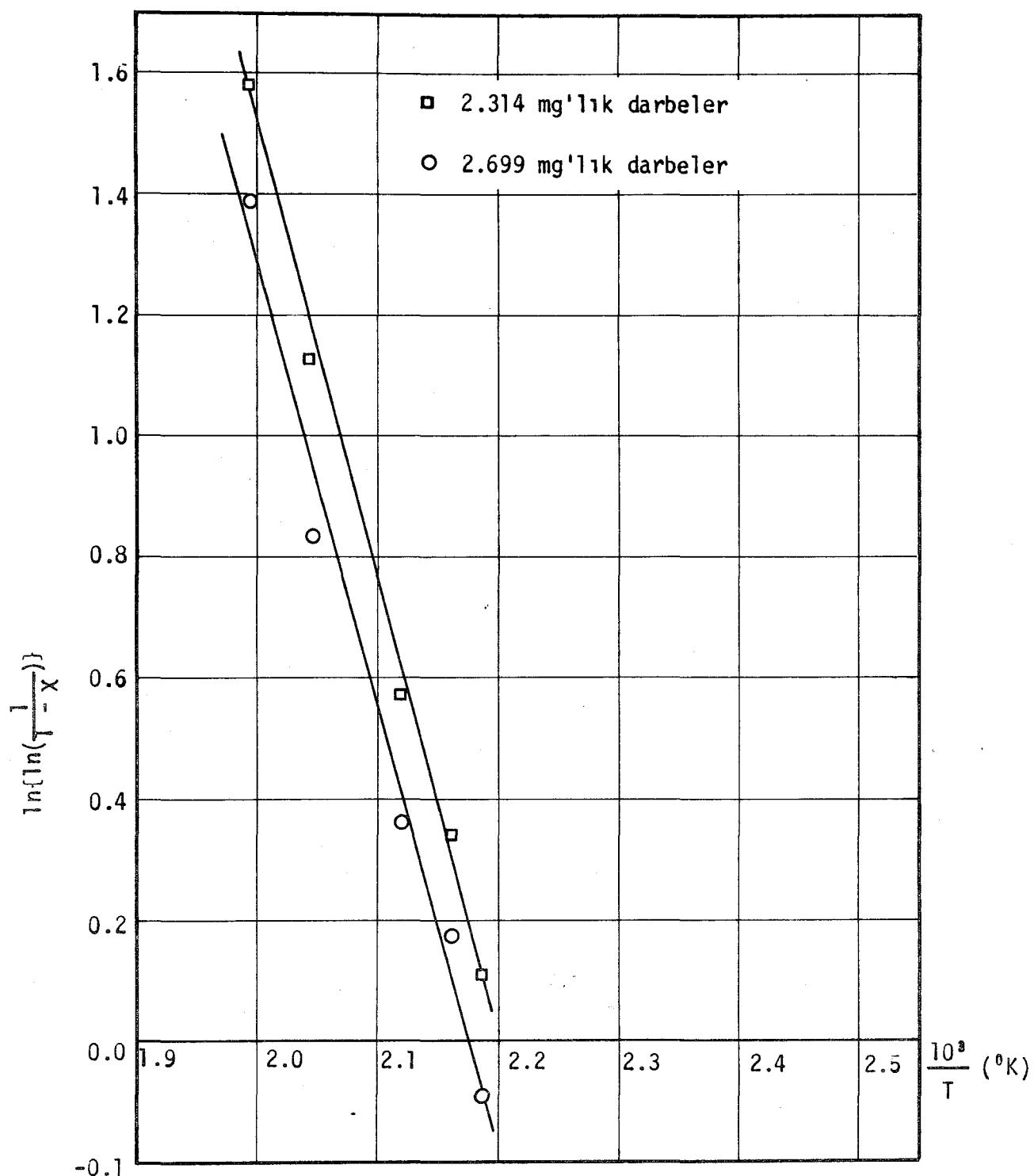
Şekil V.7 - Metilsikloheksanın dönüşmesinin alikonma süresine göre değişmesi ($T_c = 217^\circ\text{C}$, $w_k = 1.2486 \text{ g}$)

Tablo V . 2.

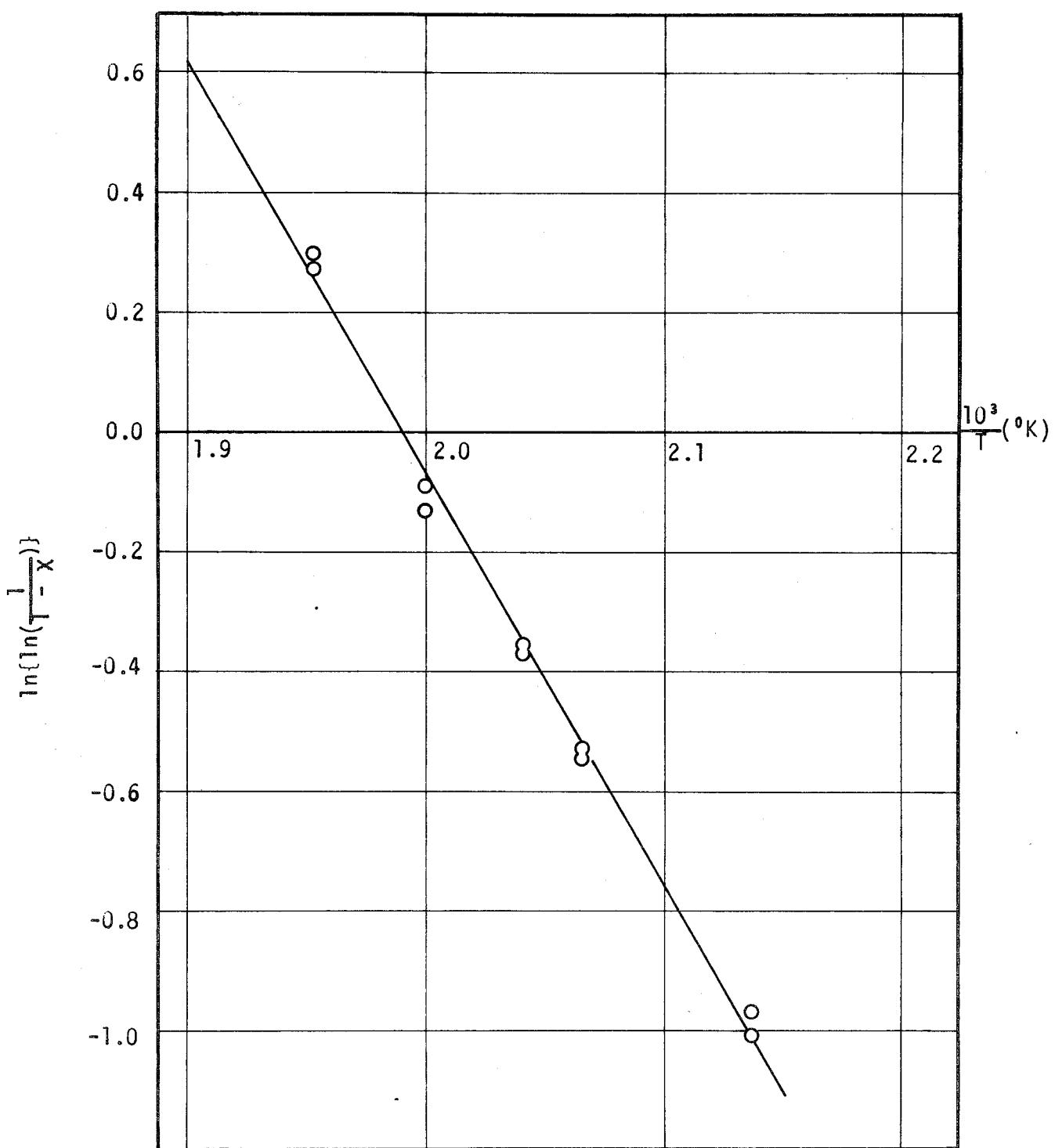
SH ve MSH nin dönüşmelerinin
sıcaklığa göre değişmesi

Reaksiyon Maddesi	w_k (g)	F_0 (cm^3/dak)*	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Darbe Miktarı (mg)	X
SH	2.4135	16.3	184.28	2.699 2.314	0.597 0.674
			190.02	2.699 2.314	0.696 0.756
			199.54	2.699 2.314	0.764 0.830
			215.38	2.699 2.314	0.900 0.954
			228.43	2.699 2.314	0.982 0.992
MSH	1.2486	18.3	194.75	2.695 2.695	0.300 0.316
			211.00	2.695 2.695	0.439 0.445
			217.01	2.695 2.695	0.499 0.504
			226.05	2.695 2.695	0.583 0.598
			239.16	2.695 2.695	0.732 0.741

* Analiz kolonu çıkışında ölçülen, 0°C ye düzeltilmiş debiler.



Şekil V.8 - Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi



Şekil V.9 - Metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi

Tablo V . 3.

Görünür aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

Reaksiyon	Reaktör	E_a (kcal / mol)	%Pt	T_c (°C)
$SH \rightarrow B + H_2(*)$	Kromatografik	14.74	0.3	184-228
$SH \rightarrow B + H_2\{38\}$	Sürekli	14.3	0.2	150-220
	Sürekli	15.7	0.4	150-220
$SH \rightarrow B + H_2\{2\}$	Darbeli Mikroreaktör	12-14	-	210-250
$SH \rightarrow B + H_2\{36\}$	Darbeli Mikroreaktör	13.6	0.35	370-410
$MSH \rightarrow T + H_2(*)$	Kromatografik	13.76	0.3	195-239
$MSH \rightarrow T + H_2\{43\}$	Sürekli	14.4	Pt/Re	495-525

* Bu çalışmada elde edilen değerler

Tablo V.2. de verilen MSH dönüşmelerinden, 2.695 mg.lik darbeler için aynı sıcaklıkta ve iki ayrı deneyde elde edilen sabit dönüşmeler arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılık, gerek reaktör kolonuna enjeksiyon gereksiz kuantitatif analiz sırasında yapılabilecek deneysel hata oranı içerisindeindedir. Şekil V.9. da, değişik deneylerin dönüşme değerlerinin tümü kullanılarak $\ln\{\ln\{1/(1-x)\}\}, (1/T_c)$ ye karşı çizilmiş ve hesaplanan $E_a = 13.76$ kcal/mol değeri, Tablo V.3. de MSH'nın çift-metalli bir katalizör üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonunun E_a değeri ile karşılaştırılmıştır. Pt'nin bulunduğu çift-metalli katalizörler üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonlarının E_a değerleri, yalnız Pt'nin bulunduğu katalizörlerde elde edilen değerlere çok yakındır{38}.

Tablo V.2.de verilen SH dönüşmeleri incelenecuk olursa aynı sıcaklıkta, iki ayrı darbe miktarı kullanılarak elde edilen sabit dönüşmeler arasındaki farklılığın, MSH deneylerinde

gözlenen hata oranının bir miktar dışına çıktığı görülmektedir. Şekil V.8. de, değişik deneylerde elde edilen verilerin tümünü aynı doğru ile ifade etmek yerine, kullanılan iki darbe miktarının $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ değerleri $(1/T_c)$ ye karşı ayrı ayrı çizilmiştir. Elde edilen doğruların eğimleri hemen hemen aynı olup, 2.699 mg.lık darbeler için $E_a = 14.58 \text{ kcal/mol}$, 2.314 mg.lık darbeler için de $E_a = 14.89 \text{ kcal/mol}$ değerleri elde edilmiştir. Tablo V.3. de bu iki değerin ortalaması ve rilmiştir. Bu tablodan görüleceği gibi, elde edilen değerler diğer çalışmalarla değişik yöntemlerle elde edilmiş olan değerlere uygundur. Şekil V.8. deki doğruların eğimleri arasındaki fark deneyel hata oranı içerisinde sayılabilirse de, bu doğruların konumları arasındaki farklılık ilginçtir. Bu farklılığın darbe büyüklüğüne bağımlılığının saptanabilmesi için, değişik sıcaklıklarda çeşitli darbe miktarları kullanılarak elde edilen dönüşme ve E_a değerlerinin incelenmesi gereklidir.

V.3. ADSORPLANMA PARAMETRELERİ İLE İLGİLİ VERİLER

Sikloheksan, metilsikloheksan, benzen ve toluenin reaksiyon şartlarında Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerinde adsorplanmaları ile ilgili ölçümler Ek B, Tablo B.1.-B.3. de verilmiştir. Bu ölçümlerden, denklem (3.4), denklem (3.6), denklem (2.12b) ve denklem (3.7) kullanılarak hesaplanan V_g , K_a , $K_{a,p}$ ve ΔG_{ads} değerleri ise Tablo V.4., V.5. ve V.6. de gösterilmiştir. Bu tablolardan görüldüğü gibi, sıcaklık azaldıkça maddelerin alikonma süreleri, t_{R_∞} , ve dolayısıyla özgül alikonma hacimleri, V_g , artmaktadır. Bu sonuç kromatografi kuramlarına uygundur[33]. V_g değerlerindeki bu artış, bu değerler kullanılarak hesaplanan K_a , $K_{a,p}$ ve ΔG_{ads} değerlerine de yansımaktadır. Her maddenin ($\Delta G_{ads}/T_c = \text{kcal/mol}^{-1}\text{K}$) değerleri de sıcaklık azaldıkça artmaktadır. Bu sonuç, diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla aynı doğrultudadır[12,26].

Tablo V . 4 .

MSH nin sonsuz seyreltme alikonma sürelerinden
elde edilen adsorplanma parametleri

w_k (g)	F_f (cm ³ /dak)	T_c (⁰ C)	$t_{R\infty}$ (san)	V_g (cm ³ /g)	K_a (cm ³ /g)	$K_{a,p}$ (mol/g-atm)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
1.2486	20.34	240.06	17.40	3.559	6.686	15.89×10^{-5}	-8.920
		225.70	20.46	4.194	7.660	18.73×10^{-5}	-8.508
		210.35	23.27	4.812	8.517	38.02×10^{-5}	-7.566
		195.84	29.26	6.064	10.412	46.48×10^{-5}	-7.151
2.4135	15.00	240.58	50.12	3.990	7.504	33.50×10^{-5}	-8.168
		225.90	60.04	4.806	8.781	39.20×10^{-5}	-7.779
		211.29	66.74	5.353	9.493	42.38×10^{-5}	-7.476
		196.66	84.65	6.818	11.726	52.35×10^{-5}	-7.053
2.4135	10.00	240.58	72.90	4.042	7.602	33.94×10^{-5}	-8.155
		225.90	86.46	4.810	8.788	39.24×10^{-5}	-7.778
		211.29	94.76	5.282	9.368	41.82×10^{-5}	-7.489
		196.66	121.07	6.759	11.626	51.90×10^{-5}	-7.061

Tablo V.5.

SH nin sonsuz seyreltme alikonma sürelerinden
elde edilen adsorplanma parametreleri

F_f (cm ³ /dak)	T_c (°C)	$t_{R\infty}$ (san)	V_g (cm ³ /g)	K_a (cm ³ /gm)	$K_{a,p}$ (mol/g-atm)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
14.46	240.06	28.26	2.126	3.994	9.49×10^{-5}	-9.446
	225.70	31.77	2.409	4.399	10.75×10^{-5}	-9.058
	210.35	36.68	2.793	4.944	12.47×10^{-5}	-8.637
	195.84	44.64	3.407	5.850	15.21×10^{-5}	-8.192
10.17	240.06	39.42	2.189	4.112	9.77×10^{-5}	-9.416
	225.70	44.35	2.471	4.512	11.03×10^{-5}	-9.032
	210.35	50.86	2.839	5.025	12.67×10^{-5}	-8.621
	195.84	63.04	3.534	6.068	15.78×10^{-5}	-8.158

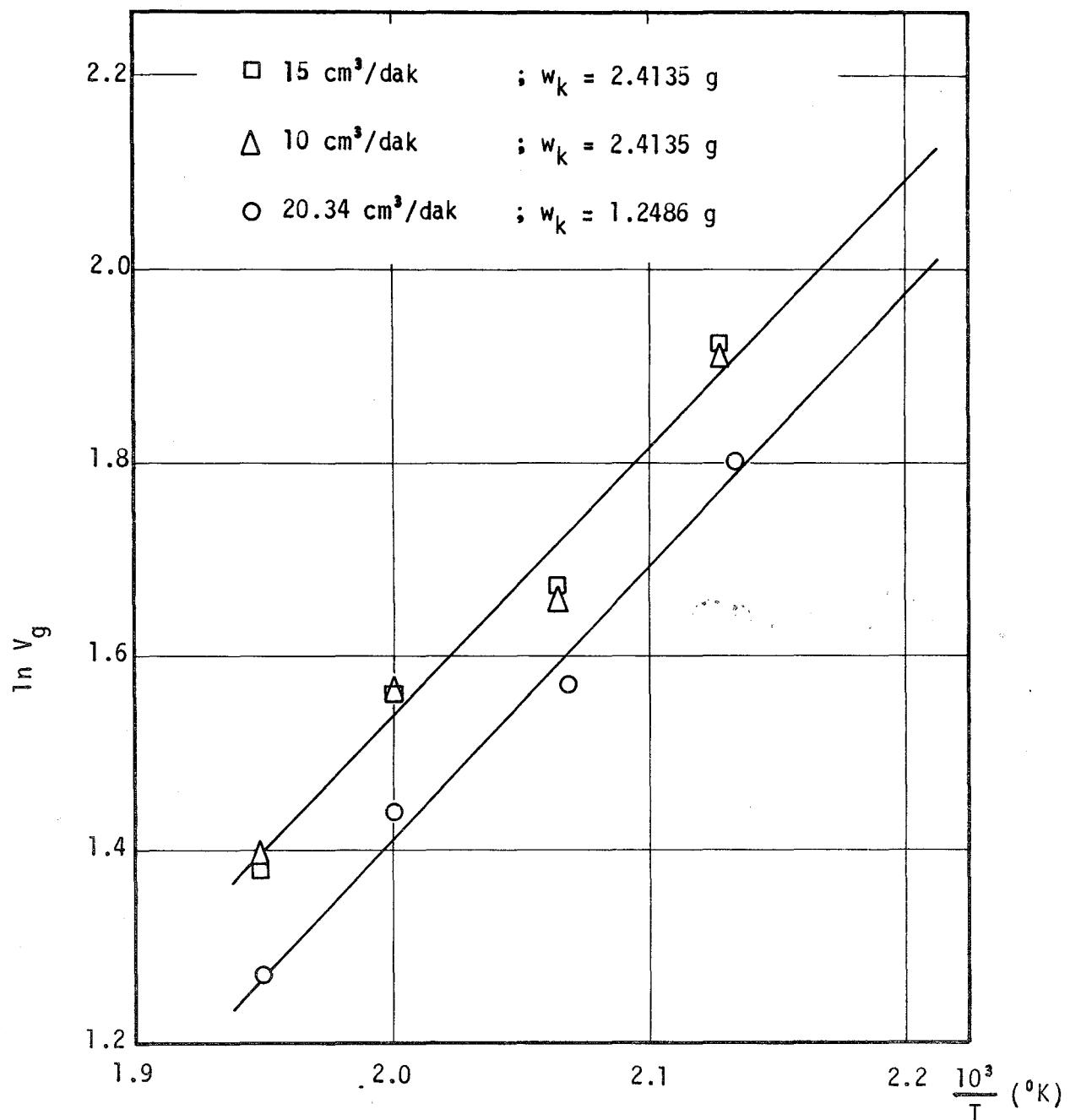
Tablo V . 6.
Benzene ve Toluuenin sonsuz seyreltme alikonma
surelerinden elde edilen adsorplanma parametreleri

w_k (g)	F_f (cm ³ /dak)	T_c (°C)	$t_{R\infty}$ (dak)	V_g (cm ³ /g)	K_a (cm ³ /g)	$K_{a,p}$ (mol/g-atm)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
B e n z e n							
2.4135	9.38	240.85	2.34	6.573	12.368	29.34×10^{-5}	-8.307
		226.13	3.07	8.665	15.838	38.69×10^{-5}	-7.795
		211.62	4.15	11.767	20.883	52.53×10^{-5}	-7.274
		198.84	5.81	16.630	28.735	74.24×10^{-5}	-6.758
T o l u e n							
1.2486	10.17	240.85	2.08	12.250	23.051	54.69×10^{-5}	-7.672
		226.13	2.77	16.360	29.904	73.04×10^{-5}	-7.165
		211.62	4.00	23.718	42.093	10.59×10^{-4}	-6.599
		198.84	5.66	33.649	58.144	15.02×10^{-4}	-6.097

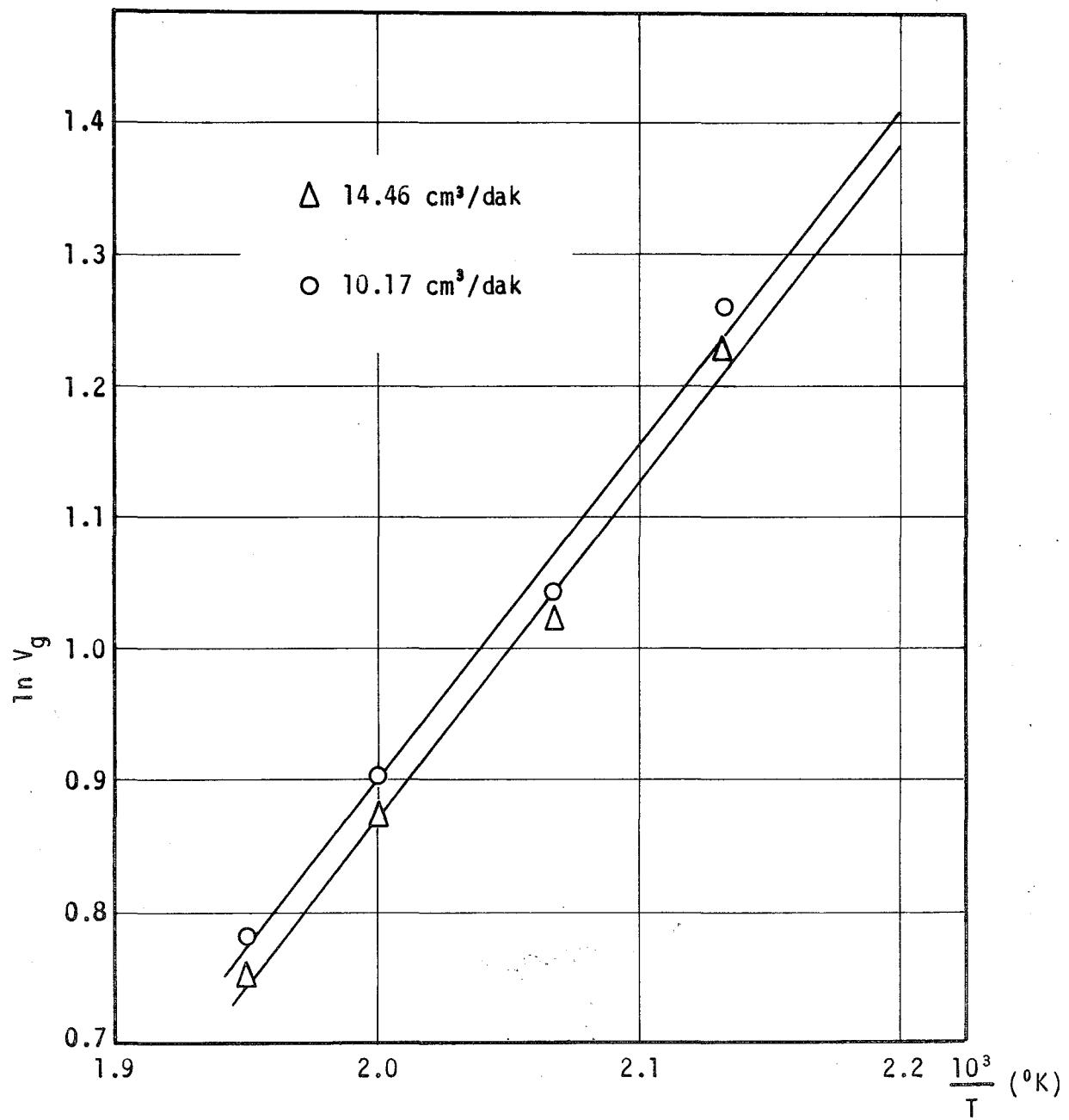
Denklem (3.8c) ye göre, ($\ln V_g$), ($1/T_c$) ye karşı çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi (Q_{ads}/R) ye eşittir. Adsorplanma ısları sıcaklığa bağımlı olduğundan, bu yöntemle elde edilen Q_{ads} değerleri kullanılan sıcaklık aralığı için ortalama bir Q_{ads} değeri vermektedir. Şekil V.10., V.11. ve V.12. de, metilsikloheksan, sikloheksan, benzen ve toluenin Pt/Al_2O_3 katalizörü üzerindeki adsorplanma ısları, değişik taşıyıcı gazı debileri kullanılarak elde edilen verilerden hesaplanmıştır. En küçük kareler yöntemi ile hesaplanan eğimlerden elde edilen Q_{ads} değerleri Tablo V.7.da, diğer çalışmalararda elde edilmiş olan bazı değerlerle karşılaştırılarak verilmiştir.

Tablo V.7. da görüldüğü gibi, değişik taşıyıcı gazı debilerinde ve katalizör ağırlıklarında yapılan deneylerden aynı adsorplanma ısları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, SH ve MSH'nın adsorplanma ıslarının benzen ve toluenin adsorplanma ıslarından düşük olduğu görülmektedir. Aromatik ve parafinik hidrokarbonlar için yapılmış olan çalışmalarla{8}, aromatik hidrokarbonların adsorplanma ıslarının çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca, aromatik veya parafinik hidrokarbonlar için ölçülen adsorplanma ıslarının moleküllerdeki karbon sayısıyla lineer olarak arttığını gösteren çalışmalar vardır{8,26}. Bu nedenle, toluen için elde edilen Q_{ads} (= 11.65 kcal/mol) değerinin benzen için elde edilen Q_{ads} (= 10.58 kcal/mol) değerinden büyük olması, aynı şekilde, metilsikloheksanın ortalama Q_{ads} değerinin sikloheksanın Q_{ads} değerinden büyük olması, ölçümlerin doğruluğunu göstermektedir.

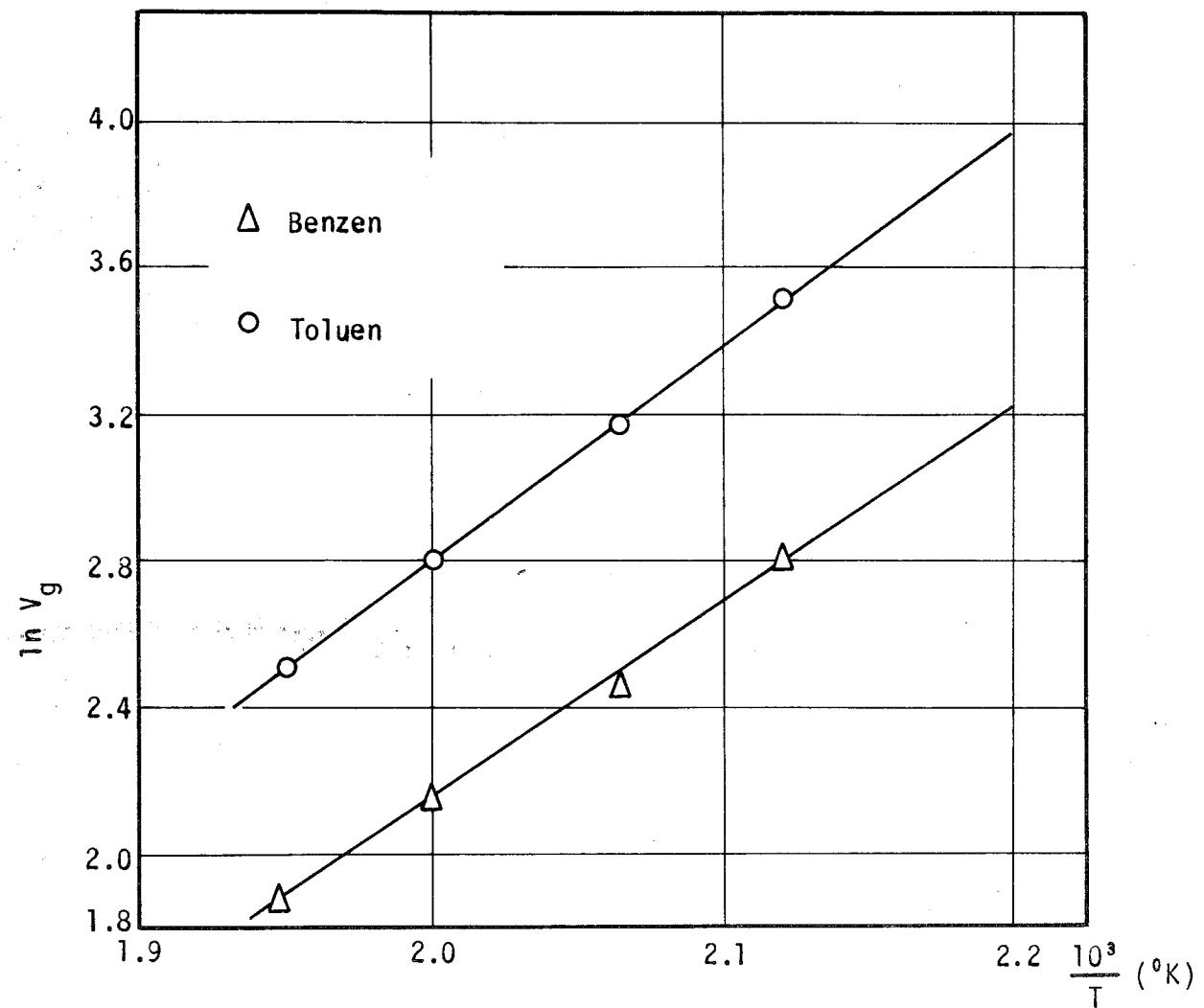
Şekil V.8. ve V.9. dan elde edilen görünür aktivasyon enerjileri ile reaksiyon maddelerinin adsorplanma ısları denklem (3.16) kullanılarak birleştirildiğinde, yüzeydeki kimyasal reaksiyonun gerçek aktivasyon enerjisi elde edilir. Sikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonu için,



Şekil V.10 - Metilsikloheksanın adsorplanma ıslısı



Şekil V.11 - Sikloheksanın adsorplanma ıslisi



Sekil V.12 - Benzen ve Toluuenin adsorplanma ısları

Tablo V.7.
Adsorplanma ıslalarının karşılaştırılması

Örnek Maddesi	w_k (g)	F_f (cm ³ /dak)	Q_{ads} (kcal/mol)	%Pt	T_c (°C)
Metilsikloheksan	1.2486	20.34	5.62	0.3	196-240
	2.4135	15.00	5.53	0.3	197-241
	2.4135	10.00	5.53	0.3	197-241
Sikloheksan	2.4135	14.46	5.06	0.3	196-240
	2.4135	10.17	5.11	0.3	196-240
Benzen Benzen{8}	2.4135	9.38	10.58	0.3	199-241
	16.8	5-50*	11.2	0.6	185-380
Toluen Toluen{8}	1.2486	10.17	11.65	0.3	199-241
	16.8	5-50*	14.4	0.6	185-380

* cm/san.

$$E_g = E_a + Q_{ads} = 14.74 + 5.09 = 19.83 \text{ kcal/mol}$$

değeri, metilsikloheksanın hidrojen giderme reaksiyonu için de,

$$E_g = E_a + Q_{ads} = 13.76 + 5.58 = 19.34 \text{ kcal/mol}$$

değeri, gerçek aktivasyon enerjilerini vermektedir. Burada, E_a ve Q_{ads} için değişik deneylerden elde edilen değerlerin ortalamaları kullanılmıştır.

BÖLÜM VI ÖZET VE SONUÇLAR

Gaz-katı ara yüzeyindeki adsorplanma ve kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren sistemlerde, deneysel verilerin geleneksel yöntemlerle elde edilmesinde bazı güçlükler vardır. Gaz-katı kromatografisinin bu alandaki uygulamaları, katalizörlerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin saptanması, katalizör değerlendirmesi ve katalitik reaksiyonların kinetiği ile ilgili verilerin kolayca, çok az malzeme kullanılarak ve geleneksel yöntemlere oranla çok daha kısa sürelerde elde edilmesini sağlamaktadır. Bunun yanısıra, birçok özellik katalizörün kullanım şartlarında, aynı sistemde ve katalizör aktivitesi ile birlikte saptanabilmektedir.

Bu çalışmada,

1. Sikloheksan ve metilsikloheksanın endüstriyel % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerindeki hidrojen giderme reaksiyonlarının görünür ve gerçek aktivasyon enerjileri,
2. % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörünün deney şartlarındaki aktivite düzeyi,
3. Sikloheksan, metilsikloheksan, benzen ve toluuenin reaksiyon şartlarında % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerinde adsorplanma denge katsayıları,

4. Bu maddelerin reaksiyon şartlarında % 0.3 Pt/Al₂O₃ katalizörü üzerinde adsorplanma ısları ve Gibbs adsorplanma enerjileri,

185-240°C sıcaklık aralığında, kromatografik şartlarında, aynı sistemde ve darbe tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Verilerin değerlendirilmesinde, ideal kromatografik reaktör modeli kullanılmıştır. Elde edilen değerler, literatürde bulunan ve değişik yöntemlerle, genellikle sürekli sistemlerde yapılmış olan bazı ölçümülerle karşılaştırılmış ve sonuçların aynı doğrultuda olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Katalizöre reaksiyon maddesi darbeleri verildikçe, yüzeydeki bazı aktif merkezler adsorplanma gücü daha yüksek olan reaksiyon ürünleri ile doldurulmakta ve sabit bir aktivite düzeyine varlığında aktif yüzeyin yalnız belirli bir kesimi sürekli olarak kullanılmaktadır. 287°C de yapılan hidrojenle indirgeme, katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri kısmen yenilemektedir. Kullanım ve aktivasyon süresi ne olursa olsun her sıcaklıkta belirli bir sabit aktivite düzeyi elde edilebilmektedir. Bu sonuçlar, diğer çalışmalarda ve benzer sistemlerde elde edilen sonuçlara uygundur.
2. Kullanılan şartlar altında, ürünler reaksiyon maddesi şeridinden değişik yönlerde ani olarak ayrılmakta, doyayıyla sikloheksanın benzene, metilsikloheksanın toluene dönüşmeleri tersinmezlik şartları altında incelenmektedir. Bu reaksiyon maddelerinin dönüşmelerinin yüzeyde alikonma süresine göre değişmesi incelendiğinde elde edilen bağıntılar, bu iki reaksiyonun tersinmez ve birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.

3. Sabit taşıyıcı gaz debisinde ve değişik sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon maddesi dönüşmelerinden, tersinmez reaksiyonların görünür aktivasyon enerjileri saptanmıştır. Bu değerler, diğer çalışmalarda ve değişik sistemlerde elde edilen değerlere tümlüle uymaktadır.

4. Reaksiyon maddelerinin reaksiyon şartlarında elde edilen adsorplanma ısları aynı şartlardaki görünür aktivasyon enerjileri ile birleştirildiğinde, reaksiyonların gerçek aktivasyon enerjileri elde edilmektedir. Geleneksel sürekli sistemlerde gerçek aktivasyon enerjilerinin aynı sisteme saptanması genellikle mümkün olmamaktadır.

5. Sıcaklık azaldıkça maddelerin özgül alikonma hacimleri artmakta, bu artış adsorplanma denge katsayılarına ve Gibbs adsorplanma enerjilerine de yansımaktadır. Bu sonuç kromatografi kuramlarına ve diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlara uygundur.

6. Kullanılan sıcaklık aralığı için elde edilen adsorplanma ısları, aromatik hidrokarbonların (benzen ve toluenin) adsorplanma ıslarının sikloparafinik hidrokarbonların (sikloheksan ve metilsikloheksan) adsorplanma ıslarından çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu ıslar moleküllerdeki karbon sayısına göre artmaktadır. Bu sonuçların diğer çalışmalarda elde edilmiş olan sonuçlara uygunluğu, ölçümlerin doğruluğunu göstermektedir.

EK A

DENEYSEL ÇALIŞMA İLE İLGİLİ BİLGİLER

Kullanılan Kromatografların Teknik Özellikleri

KROMATOGRAF 1 : Varian Aerograph Moduline Series 2800

Detektör : Isıl iletkenlik detektörü.
 4 filamanlı tungsten-rhenium (WX)
 Oda sıcaklığında 400°C ye kadar kullanım.
 Taşıyıcı gaz: He, H₂ veya N₂.

Detektör Dene- : Akım: 0 - 300 mA.
tim Birimi Denetim: % ± 0.02.
 Zayıflatıcı: 1 - 1024.

Kolon Fırını : -100 $^{\circ}\text{C}$ den 400 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar.
 Denetim: ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$.

Enjeksiyon Bölmesi : Oda sıcaklığından 400 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar.
 Kolon dolgusuna veya enjeksiyon borusuna
 enjeksiyon opsiyonları.

Detektör Bölmesi : Oda sıcaklığından 400 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar.
 Denetim: ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$ (en çok).

KROMATOGRAF 2 : GOW-MAC Model 69-550

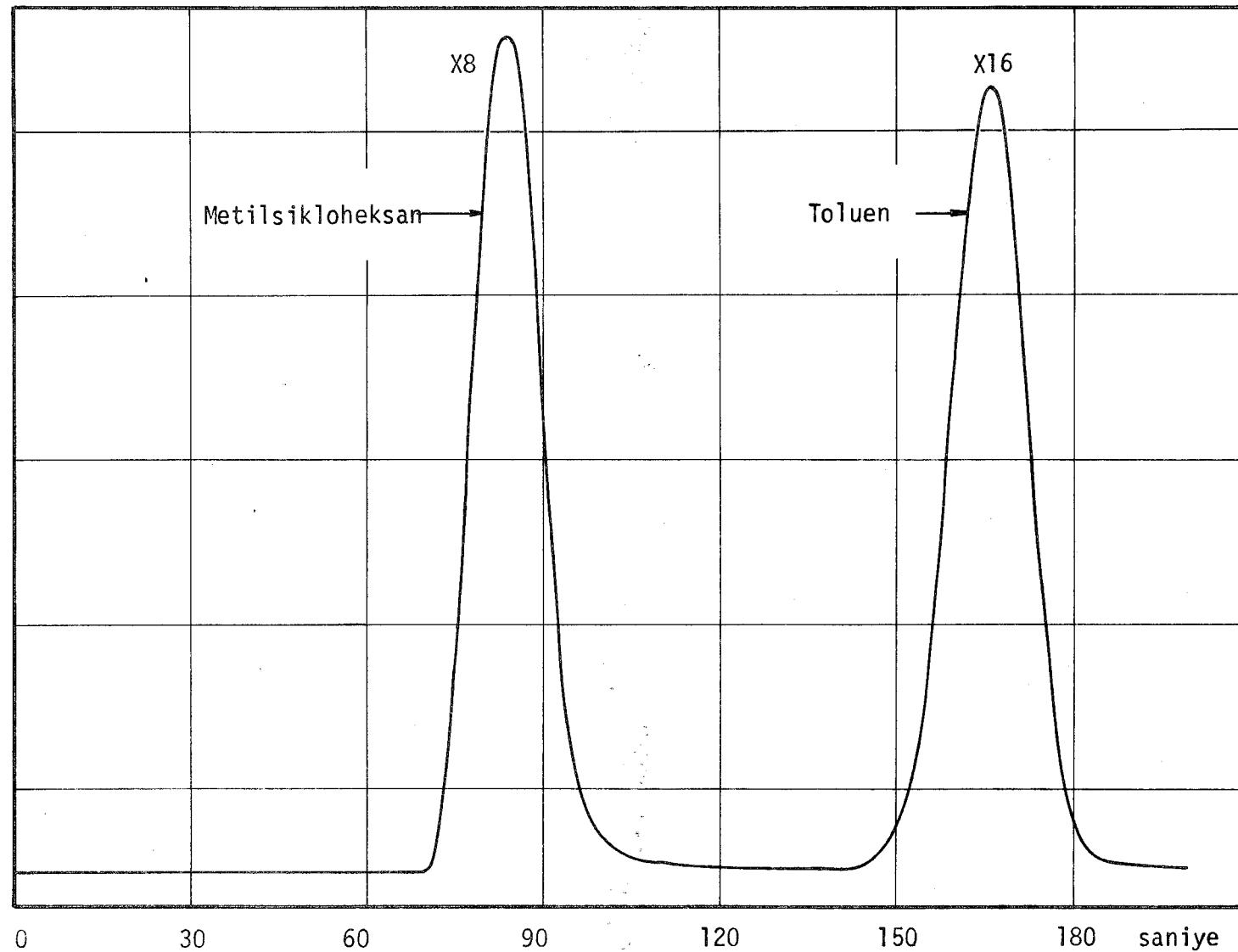
Detektör : Isıl iletkenlik detektörü.
4 filamanlı tungsten-rhenium (WX).
Oda sıcaklığından 300°C ye kadar.
Taşıyıcı gaz: He, H_2 ($10 \text{ cm}^3/\text{dak} - 100 \text{ cm}^3/\text{dak}$)

Detektör : Akım: 50 - 300 mA.
Denetim Birimi Zayıflatıcı: 1 - 512.

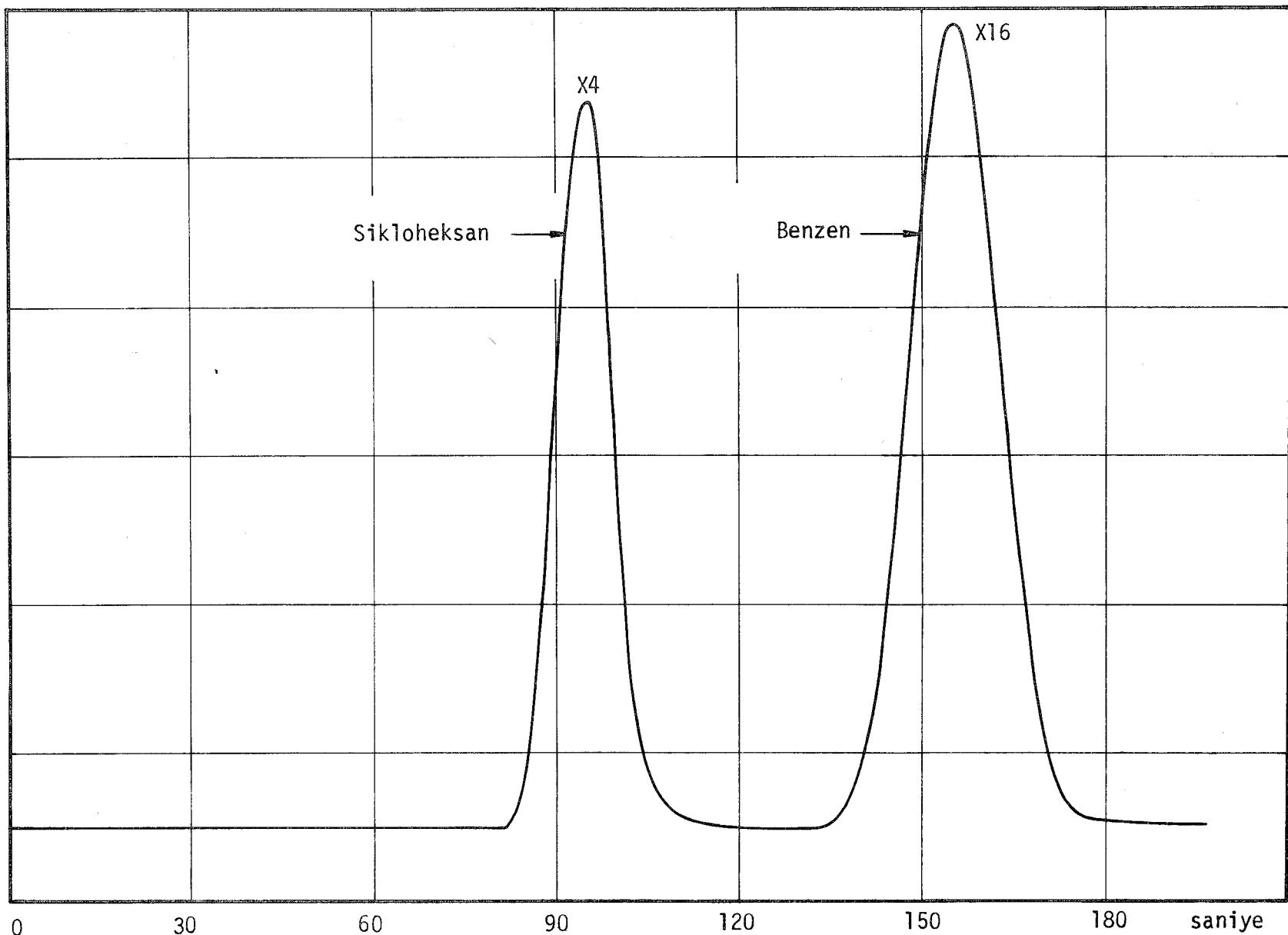
Kolon Fırını : Oda sıcaklığından 300°C ye kadar.

Enjeksiyon : Oda sıcaklığından 300°C ye kadar.
Bölmesi . Enjeksiyon borusuna enjeksiyon.

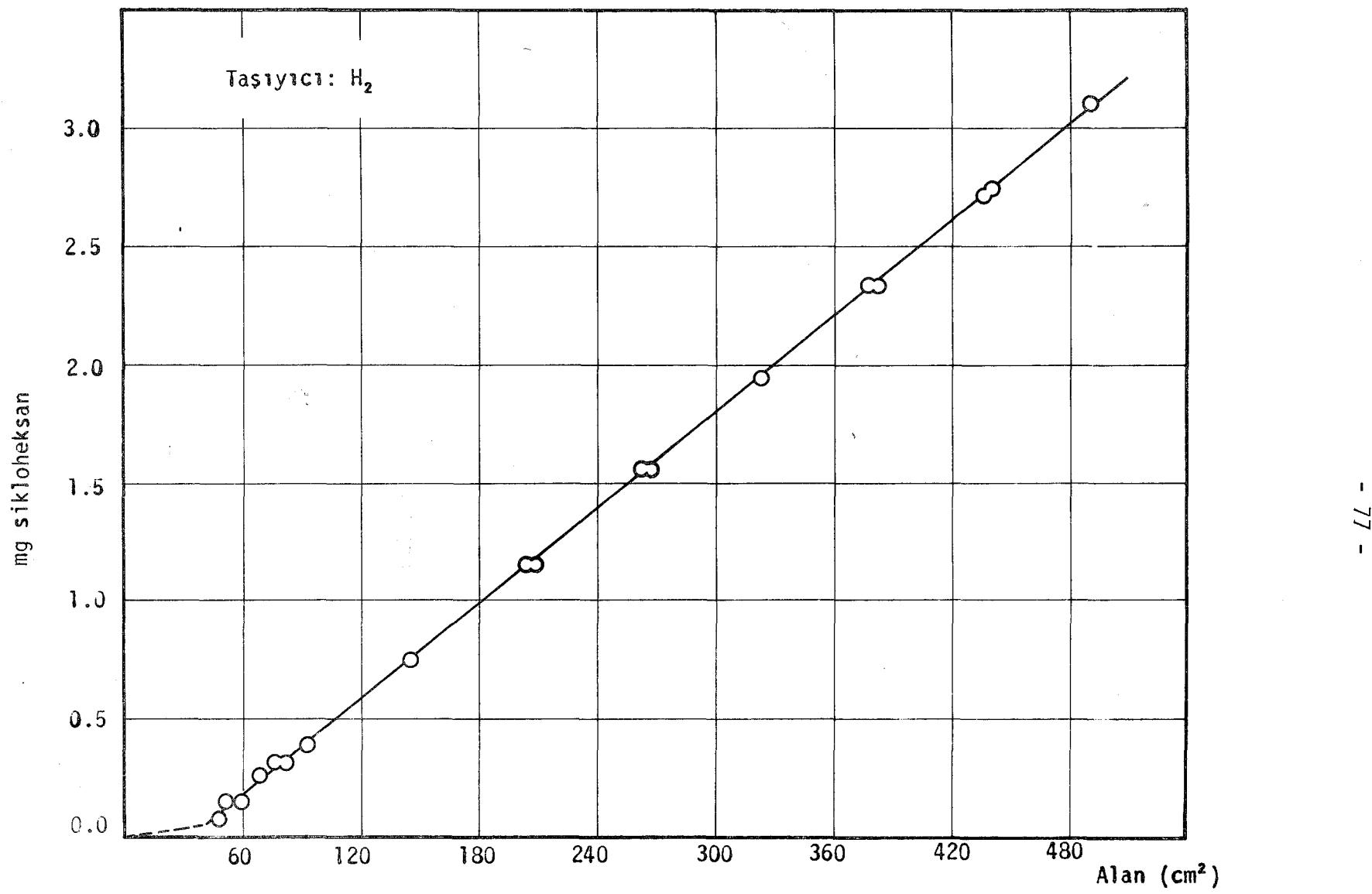
Detektör : Oda sıcaklığından 300°C ye kadar.
Bölmesi

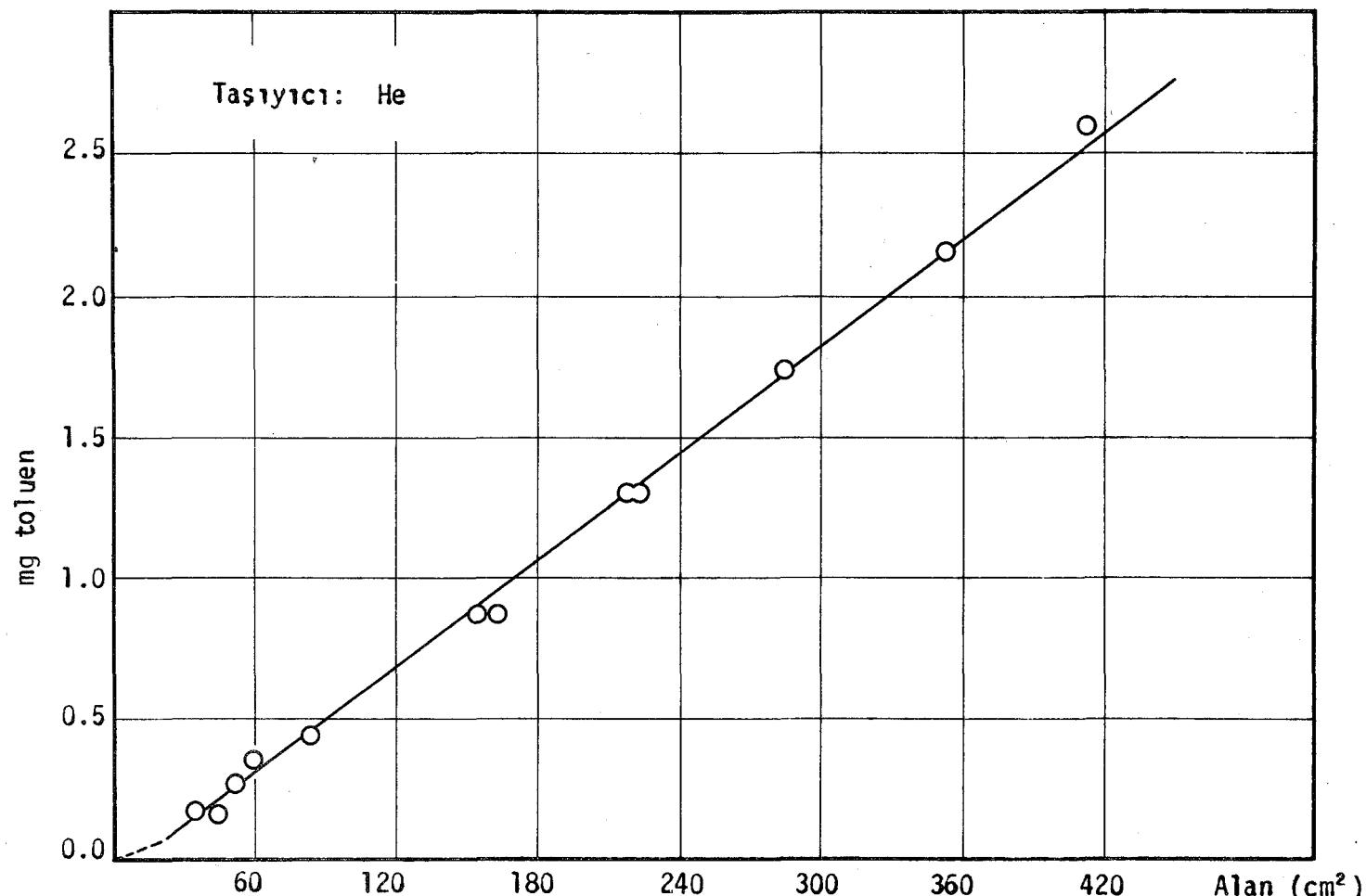


Şekil A.1 - MSH/T karışıntılarının analizinde elde edilen kromatograf eğrilerinin
örneği

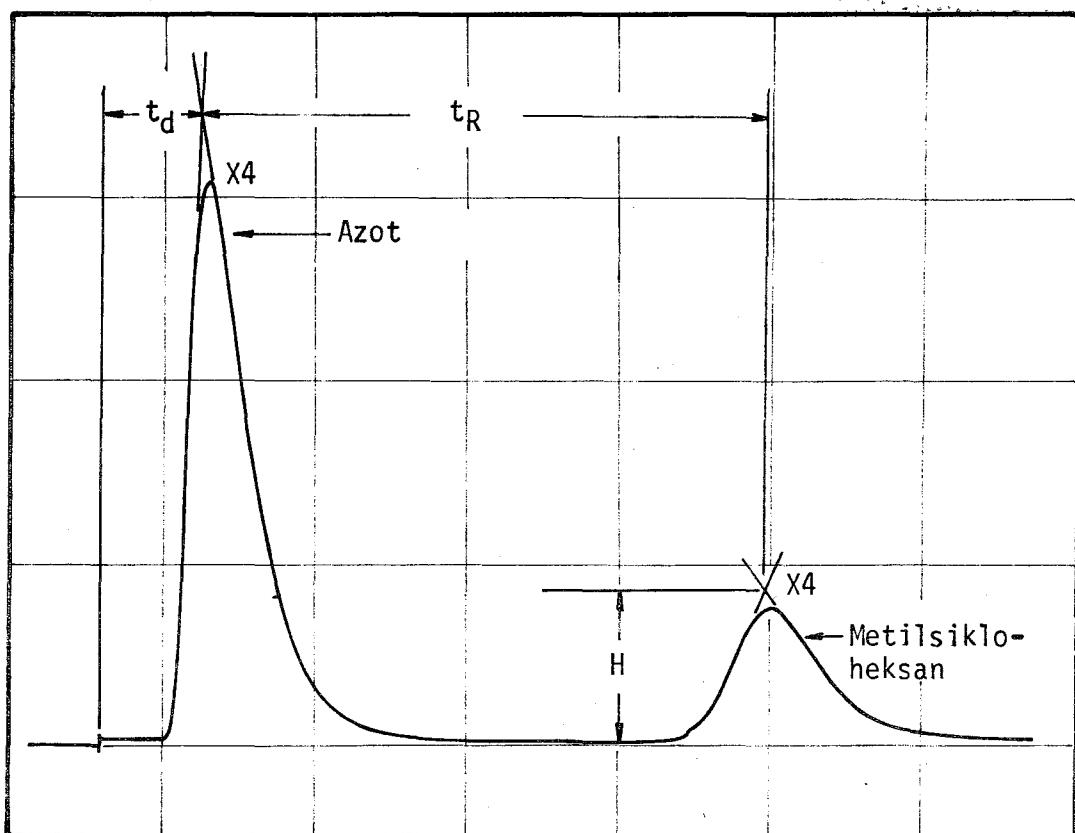
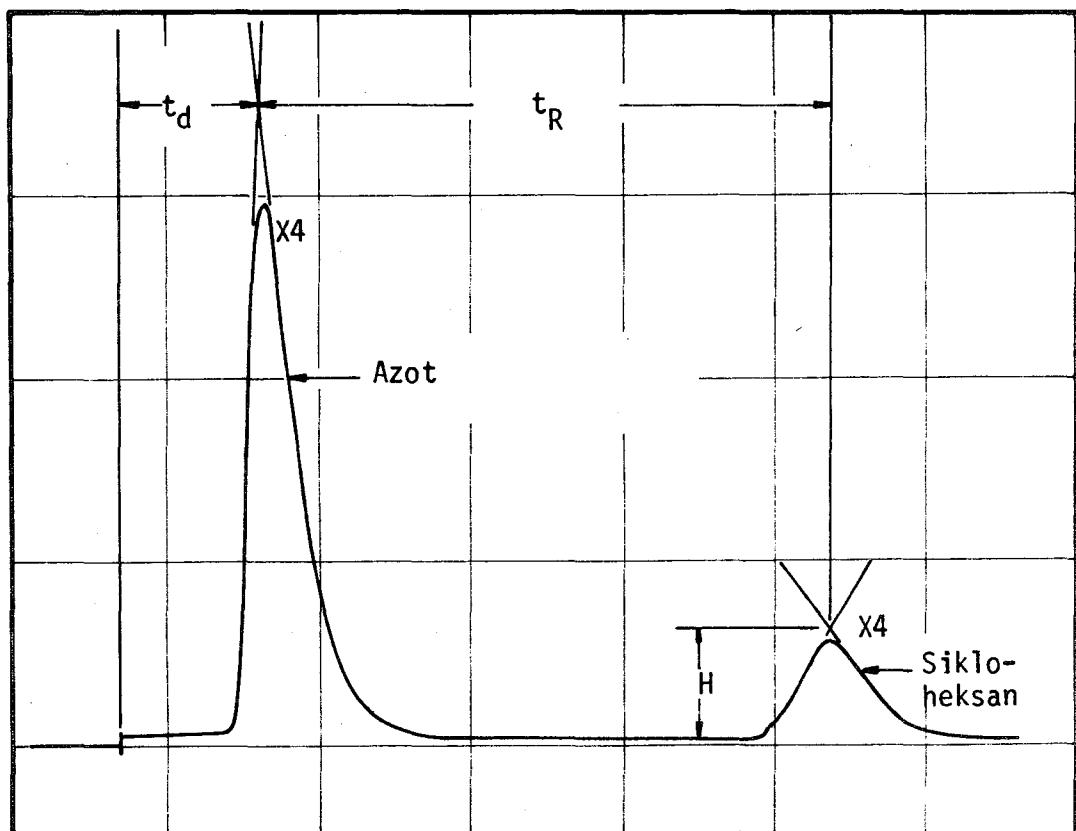


Şekil A.2 - SH/B karışımlarının analizinde elde edilen kromatograf eğrilerinin örneği

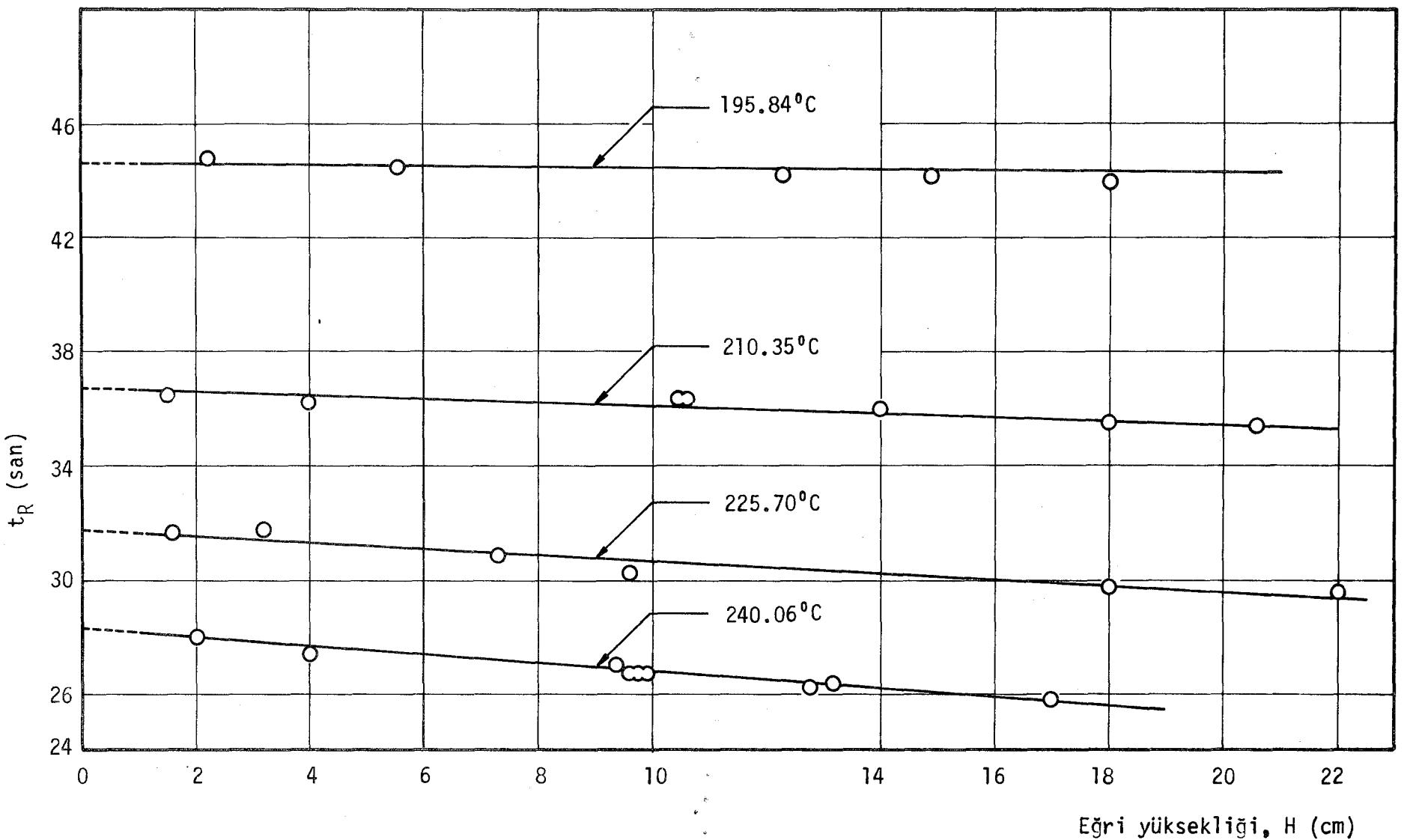




Şekil A.4 - Kalibrasyon eğrisi örneği



Sekil A.5 - SH ve MSH için 195.84°C de kaydedicide elde edilen eğriler



Şekil A.6 - Değişik sıcaklıklarda sikloheksanın sonsuz seyreltme alıkonma süresinin bulunması

EK B

ADSORPLANMA DENEYLERİNİN VERİLERİ

Tablo B.1.

SH'nın sonsuz seyreltme alikonma süresinin
sıcaklığa göre değişmesi

w_k (g)	T_c ($^{\circ}$ K)	F_f (cm^3/dak)	T_f ($^{\circ}$ K)	P_i (mmHg)	P_0 (mmHg)	$t_{R\infty}$ (san)
2.4135	513.22	14.46	305.0	1024	753	28.26
		10.17	305.2	945	753	39.42
	498.86	14.46	305.4	1009	753	31.77
		10.17	305.5	938	753	44.35
	483.51	14.46	305.4	1002	753	36.68
		10.17	305.5	935	753	50.86
469.00	14.46	305.4	998	753	44.64	
		10.17	305.1	930	753	63.04

Tablo B.2.

MSH nin sonsuz seyreltme alikonma
süresinin sıcaklığı göre değişmesi

w_k (g)	T_c ($^{\circ}$ K)	F_f (cm^3/dak)	T_f ($^{\circ}$ K)	P_i (mmHg)	P_0 (mmHg)	t_{R^∞} (san)
1.2486	513.22	20.34	305.0	1024	753	17.40
	498.86	20.34	305.4	1018	753	20.46
	483.51	20.34	305.4	1004	753	23.27
	469.00	20.34	305.4	1000	753	29.26
2.4135	513.74	15.00	300.2	1024	758	50.12
		10.00	300.4	952	758	72.90
	499.06	15.00	300.0	1016	758	60.04
		10.00	299.9	949	758	86.46
	484.45	15.00	299.8	1014	758	66.74
		10.00	299.9	946	758	94.76
	469.82	15.00	299.8	1007	758	84.65
		10.00	299.8	944	758	121.07

Tablo B.3.
Benzen (B) ve toluenin (T) sonsuz seyreltme
alikonma sürelerinin sıcaklığı göre değişmesi

Darbe	w_k (g)	T_c ($^{\circ}$ K)	F_f (cm^3/dak)	T_f ($^{\circ}$ K)	P_i (mmHg)	P_o (mmHg)	$t_{R\infty}$ (dak)
B	2.4135	514.01	9.38	300.2	1123	757	2.34
		499.29	9.38	300.1	1119	757	3.07
		484.78	9.38	300.0	1110	757	4.15
		472.00	9.38	299.8	1097	757	5.81
T	1.2486	514.01	10.17	300.2	1123	757	2.08
		499.29	10.17	300.1	1119	757	2.77
		484.78	10.17	300.0	1113	757	4.00
		472.00	10.17	299.8	1112	757	5.66

KAYNAKLAR

1. Antonucci,P., N.Giordano ve J.C.J.Bart, Journal of Chromatography, 150(1978), s.309-317.
2. Barbul,M., Gh.Serban, I.Ghejan si, ve T.Filotti, Petrol si Gaze, 19, No.3(1968), s.181-184.
3. Bassett,D.W. ve H.W.Habgood, Journal of Physical Chemistry, 64(1960), s.769-773.
4. Baumgarten,E., F.Weinstrauch ve H.Höffkes, Journal of Chromatography, 138(1977), s.347-354.
5. Blanton,W.A., C.H.Byers ve R.P.Merrill, Ind.Eng.Chem. Fundamentals, 7, No.4(1968), s.601-617.
6. Broughton,D., R.W.Neuzil, J.Pharis ve C.Bearly, Chem.Eng.Prog., 66, No.9(1970), s.70-75.
7. Choudhary,V.R. ve L.K.Doraiswamy, Ind.Eng.Chem. Prod.Res. Develop., 10, No.3(1971), s.218-237.
8. Choudhary,V., ve P.G.Menon, Journal of Chromatography, 116(1976), s.431-437.

9. Conder,J.R., "Progress in Gas Chromatography", editör J.H.Purnell, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Cilt 6, Interscience, N.Y., (1968), s.209-270.
10. Conder,J.R., "New Developments in Gas Chromatography", editör J.H.Purnell, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Cilt 11, Wiley,N.Y., (1973), s.137-186.
11. deRosset,A.J., R.W.Neuzil ve J.Korous, Ind.Eng.Chem. Proc.Des.Develop., 15, No.2(1976), s.261-266.
12. Dinçer,S., Doçentlik Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Eylül 1977.
13. Eberly,P.E., Journal of Physical Chemistry, 65(1961), s.68-72.
14. Eberly,P.E. ve C.N.Kimberlin, Trans.Faraday Soc., 57(1961) s.1169-1175.
15. Filinovskii, V.Yu., G.A.Gaziev ve M.I.Yanovskii, Doklady Akademii Nauk SSSR, 167, No.1(1966), s.143-146. {İngilizce çeviri, s.139-142}.
16. Gaziev,G.A., V.Yu.Filinovskii ve M.I.Yanovskii, Kinetika i Kataliz, 4, No.5(1963), s.688-697. {İngilizce çeviri s.599-608}.
17. Grubner,O., "Advances in Chromatography", editör J.C. Giddings ve R.A.Keller, Cilt 6, Marcel Dekker, N.Y. (1968), s.173-209.

18. Grubner,O., M.Rálek ve A.Zikánová, Collection Czech. Chem. Commun., 31(1966), s.852-861.
19. Grubner,O., M.Rálek ve E.Kučera, Collection Czech. Chem. Commun., 31(1966), s.2629-2638.
20. Guillet,J.E., "New Developments in Gas Chromatography", editör J.H.Purnell, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Cilt 11, Wiley, N.Y.(1973), s.187-235.
21. Haarhoff,P.C. ve H.J.van der Linde, Anal.Chem., 38 (1966), s.573-582.
22. Habgood,H.W., "The Gas-Solid Interface", editör E.A. Flood, Cilt 2, Marcel Dekker, N.Y.(1967), Bölüm 20.
23. Hattori,T. ve Y.Murakami, Journal of Catalysis, 10 (1968), s.114-122.
24. Hildebrand,F.B., "Advanced Calculus for Applications", Prentice-Hall, Englewood Cliffs,N.J. (1962).
25. Keulemans,A.I.M., "Gas Chromatography", 2 nci baskı, Reinhold Pub.Co., N.Y.(1959).
26. Kiselev,A.V. ve Y.I.Yashin, "Gas-Adsorption Chromatography", çeviri: J.E.S.Bradley, Plenum Press, N.Y. (1969).
27. Kočířík,M., Journal of Chromatography, 36(1967), s.459-468.
28. Kučera,E., Journal of Chromatography, 19(1965), s.237-248.

29. Langer,S.H., J.Y.Yurchak ve J.E.Patton, Ind. Eng. Chem., 61, No.4(1969), s.10-21.
30. Langer,S.H. ve J.E.Patton, Journal of Physical Chemistry, 76, No.15(1972), s.2159-2170.
31. Langer,S.H. ve J.E.Patton, "New Developments in Gas Chromatography", editör J.H.Purnell, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Cilt 11, Wiley, N.Y.(1973), s.293-373.
32. Lapidus,L. ve N.R.Amundson, Journal of Physical Chemistry, 56(1952), s.984-988.
33. Littlewood,A.B., "Gas Chromatography", 2 nci Baskı, Academic Press, N.Y.(1972).
34. Matsen,J.M., J.W.Harding ve E.M.Magee, Journal of Physical Chemistry, 69, No.2(1965), s.522-527.
35. Murakami,Y., T.Hattori ve T.Hattori, Journal of Catalysis, 10(1968), s.123-127.
36. Pop,A., P.Dumitrescu ve D.Pavel, Rev.Chim.(Bucharest), 26, No.5(1975), s.388-393.
37. Roginskii,S.Z., M.I.Yanovskii ve G.A.Gaziev, Kinetika i Kataliz, 3, No.4(1962), s.529-540. {İngilizce çeviri s.464-473}.
38. Ruiz-Vizcaya,M.E., O.Novaro, J.M.Ferreira ve R.Gomez, Journal of Catalysis, 51(1978), s.108-114.
39. Scott,K.F. ve C.S.G.Phillips, Journal of Chromatography, 112(1975), s.61-70.

40. Smith,J.M., "Chemical Engineering Kinetics", 2 ncı Baskı, McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1970).
a. Bölüm 6, b. Bölüm 8 ve 9, c. Bölüm 4.
41. Suzuki,M. ve J.M.Smith, "Advances in Chromatography", editör J.C.Giddings ve diğerleri, Cilt 13, Marcel Dekker, N.Y.(1975), s.214-263.
42. Suzuki,M. ve J.M.Smith, Chem.Eng.Sci., 26(1971), s.221-235.
43. van Keulen,G.J.M., 6 ncı Uluslararası Kataliz Kongresi, Londra, 12-16 Temmuz 1976, Önbaskı B-44.