136663

ALÜMİNA, 3A, 5A, NaY ADSORBANLARI İÇİN BAZI ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN GAZ-KATI KROMATOGRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ

Ceyda Bilgiç

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ALÜMİNA, 3A, 5A, NaY ADSORBANLARI İÇİN BAZI ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN GAZ-KATI KROMATOGRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ

Ceyda Bilgiç

136663

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

136663

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Aşkın

Mart-2003

EVALUATION OF THE SOME ADSORPTION PARAMETERS FOR THE ALUMINA, 3A, 5A, AND NaY ADSORBENTS BY GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

Ceyda Bilgiç

Ph. D. Thesis

Department of Chemical Engineering

2003

CEYDA BİLGİÇ'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Alümina, 3A, 5A, NaY Adsorbanları İçin Bazı Adsorpsiyon Parametrelerinin Gaz-Katı Kromatografisi İle Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Aşkın

Üye: Prof. Dr. Ö. Mete Koçkar

Üye: Prof. Dr. M. Rıza Altıokka

Üye: Prof. Dr. Hürriyet Erşahan

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....18..3..2003..... gün ve ..2003../5/24... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Gaz-katı kromatografisi (inverse gaz kromatografisi) yöntemiyle aynı karbon sayısına sahip bir normal alkan, bir aromatik hidrokarbon ve bir halkalı alkan olmak üzere üç hidrokarbonun (n-hekzan, benzen, siklohekzan) dört farklı adsorban (aktif alümina, 3A, 5A, NaY) üzerindeki ve bir seri n-alkanın (n-pentan, n-hekzan, n-heptan ve n-oktan), NaY zeoliti üzerindeki adsorpsiyonları incelenmiş ve adsorpsiyona ilişkin bazı termodinamik parametreler (adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon serbest enerjisi) belirlenmiştir. Tüm adsorbanlar için "sonsuz seyrelme" yöntemi kullanılmıştır.

Çalışılan tüm adsorbanlar için benzenin adsorpsiyon entalpisi (ΔH) n-hekzan ve siklohekzana göre daha büyük bulunmuştur. Ayrıca benzenin 3A ve 5A üzerindeki etkileşimi AL ve NaY' den daha kuvvetlidir. Bunun tersine, n-hekzanın AL ve NaY ile olan etkileşimi 3A ve 5A'dan daha kuvvetlidir.

n-Alkan-NaY adsorbsiyonu için termodinamik parametrelerin hidrokarbonlardaki karbon sayısıyla doğrusal olarak değiştiği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER

Adsorpsiyon entalpisi
Adsorpsiyon serbest enerjisi
Adsorpsiyon entropisi
İnverse gaz kromatografisi
Alümina, 3A, 5A, NaY
Hidrokarbon ve n-Alkan

SUMMARY

Gas-solid chromatography (inverse gas chromatography) has been used to evaluate the some thermodynamic parameters of adsorption (enthalpy of adsorption, entropy of adsorption and free energy of adsorption) of three hydrocarbons which have the same carbon number that are n-alkane, aromatic hydrocarbon and cycloalkane (n-hexane, benzene, cyclohexane) on four different adsorbent (Alumina, 3A, 5A and NaY) and a series of normal alkanes (n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane) on NaY zeolite. The "infinite dilution" technique was used for all adsorbents.

It was found for all adsorbents that benzene exhibits more negative ΔH than for n-hexane and cyclohexane. Also, interaction of the benzene with 3A and 5A were found to be stronger than that on alumina and NaY. On the contrary, interaction of the hexane with alumina and NaY were found to be stronger than that on 3A and 5A.

A linear relationship between the thermodynamic parameters and the carbon number of alkanes was found for NaY adsorbent.

KEY WORDS

Enthalpy of adsorption
Free energy of adsorption
Entropy of adsorption
Inverse gas chromatography
Alumina, 3A, 5A, NaY
Hydrocarbons and n-Alkane

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmam sırasında her alanda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Oğuz İnel'e ve Yrd. Doç. Dr. Ayşegül Aşkın'a,

Tez çalışmalarım sırasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek, Yrd. Doç. Dr Hakan Demiral, Araş. Gör. Demet Topaloğlu, Araş. Gör. İlknur Demiral, Araş. Gör. İlker Kıpçak'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma,

Beni yetiştiren hocalarıma ve tüm Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına,

Çalışmalarım sırasında anlayış ve desteğini esirgemeyen, her an yanımda olan sevgili eşime ve aileme,

Deneysel çalışmalarımda kullandığım NaY maddesini temin etmemde yardımcı olan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Hürriyet Erşahan'a ve Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dekanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv
SUMMARY v
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xix

1. GİRİŞ 1

2. ADSORPSİYON 4
   2.1. Adsorpsiyon İzotermi 4
   2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği 5
   2.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon 6
   2.4. Adsorpsiyon Isısı 7
      2.4.1. Adsorpsiyon ısısının belirlenmesi 7
      2.4.2. Adsorpsiyon ısısı ve kaplanma kesri arasındaki ilişki 11

3. ELÜSYON KROMATOGRAFİSİ 13
   3.1. Alıkonma Zamanı ve Alıkonma Hacmi 13
   3.2. Elüsyon Pikleri 15
   3.3. Sonsuz Seyrelme Bölgesinde Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi 17

4. ADSORBANLAR 20
   4.1. Alümina 20
   4.2. Zeolitler 22
      4.2.1. Zeolitlerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları 22
      4.2.2. Önemli zeolit türleri ve özellikleri 24
      4.2.3. A tipi zeolit 25
      4.2.4. Y tipi zeolit 26

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

5. DENEYSEL ÇALIŞMA 28
5.1. Deney Sistemi 28
5.1.1. Gaz kromatografisi 28
5.1.2. Adsorpsiyon kolonu 28
5.2. Materyal 29
5.2.1. Deneylerde kullanılan hidrokarbonlar 29
5.2.2. Adsorbanlar 29
5.3. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması 29
5.4. Çalışma Şartları 30
5.5. C_6 Hidrokarbonları-AL İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi 30
5.6. C_6 Hidrokarbonları -3A İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi 31
5.7. C_6 Hidrokarbonları -5A İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi 31
5.8. C_6 Hidrokarbonları -NaY İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi 32
5.9. n-Alkan -NaY İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi 32

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR 33
6.1. C_6 Hidrokarbonları-AL İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması 33
6.1.1. n-Hekzan-AL için elde edilen veriler 33
6.1.1.1. n-Hekzan-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 33
6.1.2. Siklohekzan-AL için elde edilen veriler 35
6.1.2.1. Siklohekzan-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 35
6.1.3. Benzen-AL için elde edilen veriler 36
6.1.3.1. Benzen-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 36
6.1.4. C_6 Hidrokarbonları-AL için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri... 37
6.2. C_6 Hidrokarbonları-3A İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması 38
6.2.1. n-Hekzan-3A için elde edilen veriler 38

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

6.2.1.1. n-Hekzan-3A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 38
6.2.2. Siklohekzan-3A için elde edilen veriler..... 39
6.2.2.1. Siklohekzan-3A adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 39
6.2.3. Benzen-3A için elde edilen veriler..... 40
6.2.3.1. Benzen-3A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 40
6.2.4. C_6 Hidrokarbonları-3A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri... 41
6.3. C_6 Hidrokarbonları-5A İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması 42
6.3.1. n-Hekzan-5A için elde edilen veriler 42
6.3.1.1.n-Hekzan-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 42
6.3.2. Siklohekzan-5A için elde edilen veriler 43
6.3.2.1.Siklohekzan-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 43
6.3.3. Benzen-5A için elde edilen veriler 44
6.3.3.1.Benzen-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 44
6.3.4. C_6 Hidrokarbonları-5A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri 45
6.4.C_6 Hidrokarbonları-NaY İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması 46
6.4.1. . n-Hekzan-NaY için elde edilen veriler 46
6.4.1.1.n-Hekzan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 46
6.4.2. Siklohekzan-NaY için elde edilen veriler 47
6.4.2.1.Siklohekzan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 47
6.4.3. Benzen-NaY için elde edilen veriler 48

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

6.4.3.1.Benzen-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 48
6.4.4. C_6 Hidrokarbonları-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri 49
6.5. n-Alkan-NaY İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması 50
6.5.1. n-Pentan-NaY için elde edilen veriler 50
6.5.1.1. n-Pentan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 50
6.5.2. n-Heptan-NaY için elde edilen veriler 51
6.5.2.1. n-Heptan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 51
6.5.3. n-Oktan-NaY için elde edilen veriler 52
6.5.3.1. n-Oktan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması 52
6.5.4. n-Alkan-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri 53

7. SONUÇ VE TARTIŞMA 54

8. KAYNAKLAR 63

EK I 76
EK II-A 77
EK II-B 80
EK II-C 83
EK II-D 85
EK II-E 88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
2.1.	a) NH_3'ün kömür üzerine adsorpsiyon izotermleri	5
	b)NH_3'ün kömür üzerine adsorpsiyon izobarları	5
	c)NH_3'ün kömür üzerine adsorpsiyon izosterleri	5
2.2.	LnP-1/T grafiği	9
2.3.	İzosterik adsorpsiyon ısısı ile adsorplanan gaz hacmi arasındaki ilişki	11
2.4.	Hidrojenin bazı metal filmleri üzerindeki izosterik adsorpsiyon ısısının kaplanma kesriyle değişimi	12
3.1.	Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram	14
3.2.	Adsorpsiyon izotermleri ve elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki	16
4.1.	Alümina Yapısı	21
4.2.	Zeolit A ve zeolit X'in kristal yapıları	23
4.3.	Tipik zeolit gözenek boyutları	23
4.4.	NaY zeolitinin kristal yapısı	27
5.1.	Gaz kromatografisinin şematik gösterimi	28
6.1.	n-Hekzan-AL için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	34
6.2.	Siklohekzan-AL için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	35
6.3.	Benzen-AL için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	36
6.4.	n-Hekzan-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	38
6.5.	Siklohekzan-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	39
6.6.	Benzen-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	40
6.7.	n-Hekzan-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	42
6.8.	Siklohekzan-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	43
6.9.	Benzen-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	44
6.10.	n-Hekzan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	46
6.11.	Siklohekzan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	47
6.12.	Benzen-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	48
6.13.	n-Pentan- NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
6.14.	n-Heptan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	51
6.15.	n-Oktan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği	52
7.1.	AL üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri	55
7.2.	3A üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri	55
7.3.	5A üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri	55
7.4.	NaY üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri	56
7.5.	NaY için adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin karbon sayısı ile değişimi	61
7.6.	NaY için adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon entropisi arasındaki ilişki ..	61
II.A.1.	n-Hekzan-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri	77
II.A.2.	n-Hekzan-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi ..	77
II.A.3.	Siklohekzan-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri	78
II.A.4.	Siklohekzan-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi	78
II.A.5.	Benzen-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri	79
II.A.6.	Benzen-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi	79
II.B.1.	n-Hekzan-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri	80
II.B.2.	n-Hekzan-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi ..	80
II.B.3.	Siklohekzan-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri	81
II.B.4.	Siklohekzan-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi .81	
II.B.5.	Benzen-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri	82
II.B.6.	Benzen-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi	82
II.C.1.	n-Hekzan-5A için 340-370°C'deki elüsyon pikleri	83
II.C.2.	n-Hekzan-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi	83
II.C.3.	Siklohekzan-5A için 340-350°C'deki elüsyon pikleri	84

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekiller **Sayfa**

II.C.4. Siklohekzan-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi .84
II.C.5. Benzenn-5A için 340-370°C'deki elüsyon pikleri 85
II.C.6. Benzen-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi 85
II.D.1. n-Hekzan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 86
II.D.2. n-Hekzan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi 86
II.D.3. Siklohekzan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 87
II.D.4. Siklohekzan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi 87
II.D.5. Benzen-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 88
II.D.6. Benzen-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi ... 88
II.E.1. n-Pentan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 89
II.E.2. n-Pentan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi .. 89
II.E.3. n-Heptan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 90
II.E.4. n-Heptan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi .. 90
II.E.5. n-Oktan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri 91
II.E.6. n-Oktan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi 91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
4.1.	Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri	24
4.2.	A tipi zeolitin katyonik formları	25
6.1.	n-Hekzan-AL için elde edilen kromatogram verileri	33
6.2.	n-Hekzan-AL için T' ye karşı V_N değerleri	34
6.3.	Siklohekzan-AL için elde edilen kromatogram verileri	35
6.4.	Siklohekzan-AL için T' ye karşı V_N değerleri	35
6.5.	Benzen-AL için elde edilen kromatogram verileri	36
6.6.	Benzen-AL için T' ye karşı V_N değerleri	36
6.7.	C_6 Hidrokarbonları-AL için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	37
6.8.	n-Hekzan-3A için elde edilen kromatogram verileri	38
6.9.	n-Hekzan-3A için T' ye karşı V_N değerleri	38
6.10.	Siklohekzan-3A için elde edilen kromatogram verileri	39
6.11.	Siklohekzan-3A için T' ye karşı V_N değerleri	39
6.12.	Benzen-3A için elde edilen kromatogram verileri	40
6.13.	Benzen-3A için T' ye karşı V_N değerleri	40
6.14.	C_6 Hidrokarbonları-3A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	41
6.15.	n-Hekzan-5A için elde edilen kromatogram verileri	42
6.16.	n-Hekzan-5A için T' ye karşı V_N değerleri	42
6.17.	Siklohekzan-5A için elde edilen kromatogram verileri	43
6.18.	Siklohekzan-5A için T' ye karşı V_N değerleri	43
6.19.	Benzen-5A için elde edilen kromatogram verileri	44
6.20.	Benzen-5A için T' ye karşı V_N değerleri	44
6.21.	C_6 Hidrokarbonları-5A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	45
6.22.	n-Hekzan-NaY için elde edilen kromatogram verileri	46
6.23.	n-Hekzan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	46
6.24.	Siklohekzan-NaY için elde edilen kromatogram verileri	47
6.25.	Siklohekzan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	47
6.26.	Benzen-NaY için elde edilen kromatogram verileri	48
6.27.	Benzen-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	48

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
6.28.	C_6 Hidrokarbonları-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	49
6.29	n Pentan-NaY için elde edilen kromatogram verileri.	50
6.30	n-Pentan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	50
6.31	n-Heptan-NaY için elde edilen kromatogram verileri eri	51
6.32.	n-Heptan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	51
6.33.	n-Oktan-NaY için elde edilen kromatogram verileri eri	52
6.34.	n-Oktan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri	52
6.35.	nAlkan-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri	53
7.1.	Farklı tipte AL adsorbanları üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler	58
7.2.	5A ve 3A adsorbanları üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler	59
7.3.	NaY üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler	60
7.4.	NaY ve Y tipi zeolit üzerine n-alkanların adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Adsorbanın toplam yüzey alanı,m^2; Kromatografik pikin alanı, mm^2
b	Adsorpsiyon denge sabiti
c	Numunenin gaz fazdaki derişimi
C_h	Kolona enjekte edilen maddenin hareketli fazdaki derişimi
C_s	Kolona enjekte edilen maddenin sabit fazdaki derişimi
F_O	Taşıyıcı gazın oda sıcaklığındaki akış hızı, cm^3/s
F_K	Taşıyıcı gazın kolon şartlarındaki akış hızı, cm^3/s
ΔG	Adsorpsiyon serbest enerjisi, kj/mol
ΔH	Diferansiyel adsorpsiyon entalpisi, kj/mol
ΔH_{st}	İzosterik adsorpsiyon entalpisi, kj/mol
h	Elüsyon pik yüksekliği, mm
j	Basınç düzeltme faktörü
K	Dağılım katsayısı
K	Henry sabiti
K	Adsorpsiyon denge sabiti
k	Orantı sabiti
k_1	Denklem 2.18' de kullanılan sabit
k_2	Denklem 2.18' de kullanılan sabit
m	Adsorban kütlesi, g
n	Adsorplanan miktar, mol/g
n	Enjekte edilen numunenin mol sayısı, mol
p	Adsorplananın gaz fazdaki kısmi basıncı, mmHg
p^o	Standart basınç
P	Adsorplanan gazın denge basıncı, mmHg
P_g	Kolon giriş basıncı, mmHg
$P_ç$	Kolon çıkış basıncı, mmHg
q	Yüzey derişimi, mol/cm^2

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
R	İdeal gaz sabiti, mmHg.mm^3/mol.K
S	Adsorbanın özgül yüzey alanı, m^2/g
ΔS	Adsorpsiyon entropisi, kj/mol.K
$\Delta S_{\alpha\beta}$	Faz dönüşümü sırasındaki entropi değişimi, kj/mol.K
T	Kolon sıcaklığı, °C, K
T_O	Oda sıcaklığı, °C, K
t_A	Numunenin alıkonma zamanı, s
t_A'	Numunenin durgun faz üzerinde geçirdiği süre, s
t_o	İnert bileşenin alıkonma zamanı, s
x	Adsorplanan gaz miktarı, cm^3, mol
V	Kolondan geçen taşıyıcı gaz hacmi, cm^3
V_a	Adsorplanan gaz hacmi, cm^3
V_A	Alıkonma hacmi, cm^3
V_A'	Ayarlanmış alıkonma hacmi, cm^3
V_E	Enjekte edilen numune hacmi, µL
V_g	Özgül alıkonma hacmi, cm^3/g
V_g^o	0 °C'de birim miktar adsorban başına net alıkonma hacmi, cm^3/g
V_N	Net alıkonma hacmi, cm^3
V_m	Tek tabaka kapasitesi
V_0	Ölü hacim, cm^3
V_T	Kolondan geçen taşıyıcı gaz hacmi, cm^3
V_α	α fazının hacmi
V_β	β fazının hacmi
α	Adsorpsiyon izoterminin başlangıcındaki doğrusal kısmın eğimi
θ	Adsorplanan moleküllerle kaplanan adsorban yüzey kesri
μ_G	Adsorplanan maddenin gaz karışımı içindeki kimyasal potansiyeli
μ_S	Adsorplanan maddenin adsorplanmış haldeki kimyasal potansiyeli

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
AL	Aktive edilmiş alümina
AT	Zayıflatma
FBC	Front boundary chromatogram
RBC	Rear boundary chromatogram

1. GİRİŞ

Uzun zamandır adsorbanların yüzey özellikleri, geleneksel gaz ve buhar adsorpsiyonu metotları kullanılarak çalışılmıştır. Bu ölçümler statik veya dinamik koşullar altında gerçekleştirilmiştir (Gregg and Sing, 1982). Adsorpsiyon için yapılan statik ölçümler daha kesin olmasına rağmen, gaz kromatografisiyle yapılan dinamik ölçümler, adsorpsiyon olayını incelemek için, daha yaygın ve yararlı yöntemler olmuştur (Charmas and Leboda, 2000).

Dinamik metotların en yaygın olanlarından bir tanesi inverse gaz kromatografisidir (IGC). Kolon içerisindeki uçucu olmayan sabit fazın incelendiği IGC yöntemi geleneksel gaz kromatografisinin bir uzantısıdır. Sabit faz; özellikleri bilinen uçucu örnek moleküllerinin inert gaz yardımıyla kolon boyunca geçişinin izlenmesiyle karakterize edilir. IGC teriminin 1967'de (Kiselev, 1967) ilk kez kullanılmasından sonra, teori ve uygulanmasındaki gelişmeler 1976'dan itibaren devam edegelmektedir (Smidsrod and Guillet, 1976). Günümüzde de madde bilimine gittikçe artan ilgiden dolayı devam etmektedir (Comstock,1989).

Kromatografik teknikler kapsamında, inverse gaz kromatografisi kullanımı oldukça yaygın olan bir tekniktir. IGC polimerler, lifler, modifiye edilmiş silikatlar, sürfaktanlar gibi çeşitli tipteki adsorbanların fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan doğru, güvenilir ve hızlı bir metottur (Voelkel, 1991).

Inverse gaz kromatografisi metodu hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona karşılık gelen geniş bir sıcaklık, basınç ve özgül yüzey alanı aralığında katılar üzerine gazların ve buharların adsorpsiyonunun çalışılmasına izin verir.

Geleneksel adsorpsiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, inverse gaz kromatografisi metodu pek çok avantajlara sahiptir. Bu avantajların başlıcaları: (1) Katı örneğin vakum altında bir ön işleme tabi tutulması gerekmez, (2) sıcaklığın etkilerini incelemek kolaydır, (3) düşük yüzey derişimlerindeki ölçümler doğru sonuç verir, (4) hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon çalışılabilir, (5) ticari olarak mevcut olan gaz kromatografi cihazları kullanılarak ölçümleri yapmak mümkündür (Williams, 1991). Ayrıca gaz kromatografisinde kullanılan kolonların içine incelenecek katı fazın doldurulmasının nispeten basit oluşu, katı yüzeylerin spesifik özelliklerinin belirlenmesi için gaz kromatografik uygulamalara olan ilgiyi arttırmıştır (Charmas and Leboda,

2000). Diğer yöntemlerle belirlenmesi zor bazen de imkansız olan korozif maddelerin (kükürt, flor içeren maddeler gibi) adsorpsiyon izotermleri belirlenebildiği gibi, çok bileşenli sistemlerin de bireysel adsorpsiyon izotermleri belirlenebilir (Ruthven and Kumar, 1980; Parcher and Hyver, 1984).

IGC üzerine yapılan çalışmaların çok fazla olmasının başlıca nedenleri, işlemlerin kolaylığı ve ekonomikliğidir. IGC' nin temel ekipmanları, ucuz, basit ve kolay bulunabildikleri için IGC' yle rutin laboratuvar uygulamalarında olduğu kadar özel ilgi gerektiren temel araştırmalarda da çalışılabilir ve IGC ile veriler yüksek sıcaklık aralığında elde edilebilir. Sabit fazın karakterini belirlemek için, hareketli faz olarak farklı maddeler kullanılabilir. Aynı belirlemeleri farklı yöntemlerle yapmak daha zaman alıcı ve masraflıdır (Comstock,1989).

Gaz kromatografisiyle belirlenebilen bazı nicelikler aktiflik katsayısı, aktivasyon enerjisi (Deng and Lin, 1995), reaksiyon hız parametreleri (Katsanos et al., 1989), difüzyon katsayısı (Leffler, 1966; Katsanos, 1993), Henry sabiti (Choudary et al., 1993), yüzey asitliği ve bazlığı (Nawrocki, 1987; Scholtz et al., 1987; Jagiello et al., 1992; Qin and Donnet, 1994;), adsorpsiyon izotermi (Baumgarten et al., 1977; Jagiello et al., 1994), adsorpsiyon entalpisi, entropisi, serbest enerjisi (Kopecni et al., 1980; Rudolph and Bachmann, 1980; Milonjic and Kopecni, 1984; Markovic et al., 1989; Katsanos et al., 1998), yüzey enerjisi ve yüzey enerji dağılımı (Boudreau and Cooper, 1987; Choudhary and Akolekar, 1987; Papirer et al., 1991; Pyda and Guiochon, 1997), yüzey alanı (Brooks and Kehrer, 1969; Domingo-Garcia et al., 1985; Lee and Luner, 1991), gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı, çözünme ısısı, buhar basıncı, molekül ağırlığı, kaynama noktası, buharlaşma gizli ısısı, gaz-sıvı ara yüzey direnci (Kiselev and Yashin, 1969; Conder and Young, 1979) olarak sayılabilir. Ayrıca IGC; farmakoloji, doğal ve sentetik polimerler, gıda ürünleri ve içerikleri, mineraller, tatlandırma ve parfüm gibi konuları da kapsayan geniş bir uygulama alanına sahiptir (Boutboul et al., 2002).

IGC ölçümleri hem sonlu yüzey kaplanmasında (sonlu konsantrasyon bölgesi), hem de sıfır yüzey kaplanmasında (Henry kanunu konsantrasyon bölgesi veya sonsuz seyrelme bölgesi) gerçekleştirilebilir (Mukhopadhyay and Schreiber, 1995).

Sonsuz seyrelme bölgesinde; adsorpsiyonun termodinamik özellikleri ve katıların yüzey enerjisi IGC kullanılarak ölçülebilir. Geleneksel adsorpsiyon tekniklerinin tersine, IGC ile yüzey kaplanmasının sıfıra yaklaştığı ve adsorplanan-adsorplanan

etkileşmelerinin ihmal edilebileceği, çok düşük buhar konsantrasyonu koşulları altında adsorpsiyon verileri elde edilebilir. Gözlenen termodinamik davranışlar sadece adsorplanan-adsorplayan etkileşimlerine bağlıdır (Chih-yu Chen, 1995).

Adsorpsiyon sonsuz seyrelme bölgesinde yer aldığında; kromatogram simetrik ve kromatografik pikin maksimumu enjekte edilen miktardan bağımsız olmalıdır. Bu Henry Kanunu Bölgesine ulaşıldığını gösterir (Charmas and Leboda, 2000).

Bu çalışmada inverse gaz kromatografisiyle alümina, 3A ve 5A zeolitleri üzerine C_6-hidrokarbonlarının (hekzan, siklohekzan ve benzen) adsorpsiyonu ve NaY zeoliti üzerine C_6-hidrokarbonlarının yanı sıra bir seri n-alkanın (n-pentan, n-hekzan, n-heptan, n-oktan) adsorpsiyonu incelenmiştir. Tüm adsorbanlar için sonsuz seyrelme bölgesinde çalışılmıştır ve her bir adsorban için adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisi hesaplanmıştır.

2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon İzotermi

İki faz arasındaki sınır yüzeyde derişim değişmesi ya da başka bir değişle gaz ya da çözünen birikmesi olayına, adsorpsiyon denir.

Verilen bir gaz (veya buhar) için, uygun bir adsorbanın m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı (x), denge halinde yalnız basınç ve sıcaklığın fonksiyonudur. x/m, birim miktar adsorbanın adsorpladığı miktarı (normal şartlardaki adsorplanan gaz hacmi veya kütlesi) göstermek üzere,

$$x/m=f(P,T) \tag{2.1}$$

yazılabilir.

a) Sabit sıcaklıkta adsorplanan miktar basıncın fonksiyonudur;

$$x/m=f(P),\ (T=sabit) \tag{2.2}$$

Bu denklemden elde edilen eğriye "adsorpsiyon izotermi" denir.

b) Sabit basınçta adsorplanan miktar sıcaklığın fonksiyonudur;

$$x/m=f(T),\ (P=sabit) \tag{2.3}$$

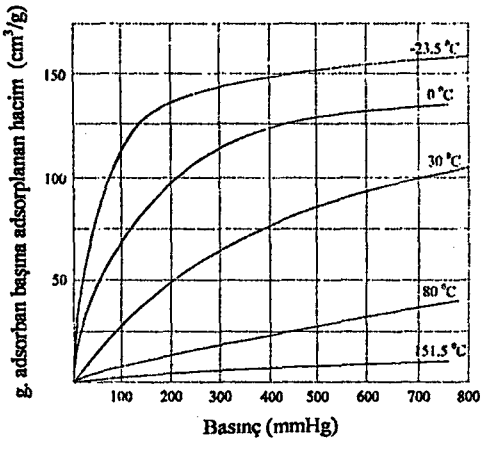
Bu denklemden elde edilen eğriye "adsorpsiyon izobarı" denir.

c) Adsorplanan miktar sabit tutulursa, denge basıncı sıcaklığın fonksiyonu olur;

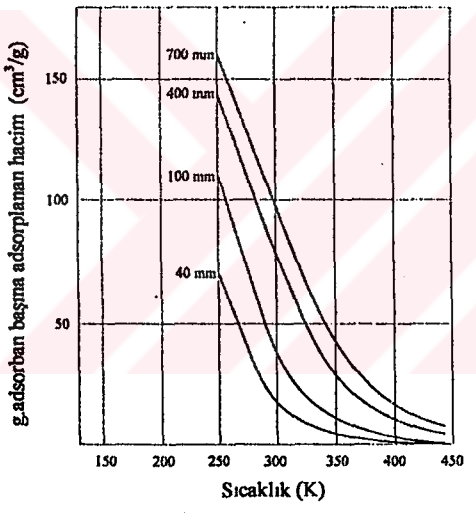
$$P=f(T),\ (x/m=sabit) \tag{2.4}$$

Bu denklemden elde edilen eğriye "adsorpsiyon izokoru (izosteri)" denir (Wedler, 1970).

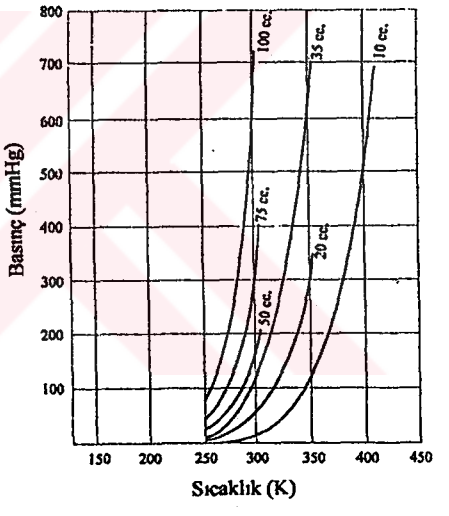
NH_3'ın kömür üzerindeki adsorpsiyonu için sırası ile adsorpsiyon izotermi, izobarı ve izokoru Şekil 2.1'de gösterilmiştir (Adamson, 1967).



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.1. a) NH_3'ın kömür üzerine adsorpsiyon izotermleri, b) NH_3'ın kömür üzerine adsorpsiyon izobarları, c) NH_3'ın kömür üzerine adsorpsiyon izosterleri

2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta "kendiliğinden" gerçekleştiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer yandan, gaz yada sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir.

Bu nedenle,

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (2.5)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH), daima eksi işaretli olması gerekir. "Adsorpsiyon ısısı" adı da verilen bu niceliğin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir (Shaw, 1992).

2.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ısısı -20 kj/mol civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kj/mol civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı temel farklar aşağıda özetlenmiştir;

1) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılır.
2) Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları mertebesindedir.
3) Yeter derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında olabilir ve bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
4) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü tabaka biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde olabilir.
6) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
7) Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir

gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenin ürünü olabilir.

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, H_2 gazının cam yüzeyinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilir. Bu duruma hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(cam)}$ ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır.

2.4. Adsorpsiyon Isısı

2.4.1. Adsorpsiyon ısısının belirlenmesi

Adsorpsiyon ısıları dolaylı yoldan adsorpsiyon izosterlerinden, dolaysız yoldan ise izotermik veya adyabatik kalorimetrelerle belirlenebilir. İzotermik kalorimetrede ısının sistemden uzaklaşmasına izin verilir ve buzun erimesi gibi bir faz değişikliği yaratmasından yararlanılır. Sistem sabit sıcaklıkta kalır ve adsorpsiyon ısısı erimiş buz miktarından hesaplanır. Adyabatik kalorimetrede ise adsorpsiyon ısısı sıcaklık yükselmesinden hesaplanır. Uygulamada adyabatik kalorimetreler tercih edilir (Voyutsky, 1978).

Adsorpsiyon izosterlerinden hareketle, dolaylı yoldan belirlenen adsorpsiyon ısısı(izosterik adsorpsiyon ısısı) için yararlanılan eşitlik

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \qquad (2.6)$$

eşitliğidir. Bu eşitlik, Langmuir adsorpsiyon eşitliği ve Van't Hoff eşitliği birlikte çözülerek türetilebilir;

$$\theta = \frac{K.P}{1+K.P} \quad \text{(Langmuir eşitliği)} \qquad (2.7)$$

Burada ,

θ : Adsorplanan moleküllerle kaplanan adsorban yüzey kesri (=fractional coverage),

K : Adsorpsiyon denge sabiti=k_a/k_d=adsorpsiyon hız sabiti/desorpsiyon hız sabiti,

P : Adsorplanan gazın denge basıncıdır.

Bu eşitlikten hareketle,

$$K.P = \frac{\theta}{1-\theta} \tag{2.8}$$

ve θ=sabit olduğunda (izoster koşulu)

$$\ln K + \ln P = \text{sabit} \tag{2.9}$$

yazılabilir.

Van't Hoff eşitliği ise denge sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi verir;

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \tag{2.10}$$

Burada ,

K : Denge sabiti,

ΔH_T: Standart tepkime entalpisidir (T sıcaklığında).

Bu eşitlikteki standart tepkime entalpisi yerine belirli bir θ değerine karşılık gelen izosterik adsorpsiyon entalpisini (izosterik adsorpsiyon ısısı=ΔH_{st}) yazarsak;

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \tag{2.11}$$

ifadesi ele geçer.

Ayrıca $\ln K + \ln P$ = sabit olduğundan $\partial \ln K = -\partial \ln P$ yazılabilir. Buna göre;

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \tag{2.12}$$

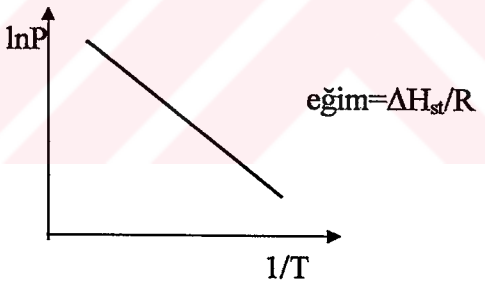
veya

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \tag{2.6}$$

ifadesi türetilmiş olur. Bu eşitlikte $\frac{\partial(1/T)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}$ ifadesi kullanılarak,

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{st}}{R} \tag{2.13}$$

yazılabilir. Bu son eşitliğe göre, çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyon ısısı sabit kabul edilerek, 1/T'ye karşılık çizilen lnP grafiği, eğimi $\Delta H_{st}/R$ olan bir doğru vermelidir.



Şekil 2.2. LnP-1/T grafiği

Aynı grafiksel çözüme "Clapeyron" eşitliğinden hareketle de ulaşılabilir;

Saf bir maddenin $\alpha \rightleftharpoons \beta$ faz dönüşümü için, termodinamik denge kurulması halinde, aşağıda verilen eşitlikler Clapeyron eşitliği olarak bilinir;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T(V_\beta - V_\alpha)} \tag{2.14}$$

Bu eşitlikteki $\Delta S_{\alpha\beta}$ ve $\Delta H_{\alpha\beta}$ termleri $\alpha \rightleftharpoons \beta$ faz dönüşümü sırasındaki entropi ve entalpi değişimlerini göstermektedir.

Bu eşitliği adsorpsiyon dengesine uygularsak (belirli bir θ değerine karşılık gelen)

$$A_{(g)} + S_{(yüzey)} \rightleftharpoons AS$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{T(V_a - V)} = -\frac{\Delta H_{st}}{T(V - V_a)} \qquad (2.15)$$

yazılabilir.

V_a : Yüzeyde adsorplanmış haldeki gazın molar hacmi,

V : Yüzeyle temasda bulunan gazın molar hacmidir.

Clapeyron eşitliğinden Clausius-Clapeyron eşitliği türetilirken yapılan varsayımlara benzer şekilde, $V >> V_a$ olduğundan, $V - V_a \cong V$ alarak ve gazı ideal kabul ederek ($V = RT/P$);

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\theta \cong -\frac{\Delta H_{st}}{T.V} = -\frac{\Delta H_{st}}{T.(R.T/P)} = -\frac{\Delta H_{st}.P}{R.T^2} \qquad (2.16)$$

veya

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{st}}{R.T^2} \qquad (2.6)$$

veya

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{R} \qquad (2.13)$$

eşitliği ele geçer.

2.4.2. Adsorpsiyon ısısı ve kaplanma kesri (θ) arasındaki ilişki

Adsorban yüzeyinin kaplanma kesri

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} \tag{2.17}$$

ifadesiyle verilir. Burada

V_a : Adsorplanan gaz hacmi

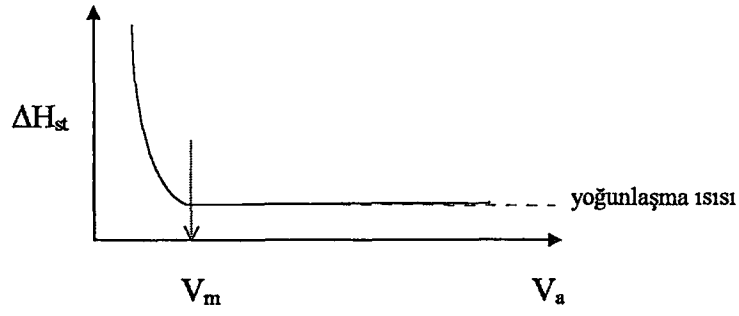
V_m: Adsorplanan gazın adsorban yüzeyini tek molekül kalınlığında kaplaması için (=monolayer) gerekli gaz hacmi(= tek tabaka kapasitesi).

Adsorban yüzeyi tek tabaka (monolayer) halinde tam olarak örtülünceye kadar izosterik adsorpsiyon ısısı giderek azalır ve çok tabakalı (multilayer) adsorpsiyon bölgesinde, adsorplananın yoğunlaşma ısısına yakın bir değerde seyreder (Şekil 2.3). Örnek olarak, H_2 gazının çeşitli metal filmleri üzerindeki izosterik adsorpsiyon ısısının, kaplanma kesriyle değişimi verilebilir (Şekil 2.4) (Beeck, 1950; Smith, 1981).

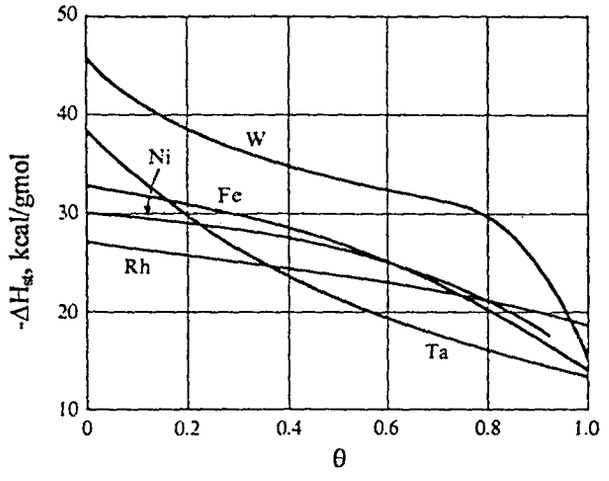
Adsorpsiyon izotermlerinden "Temkin" izotermi, adsorpsiyon ısısının artan θ ile doğrusal olarak azaldığı varsayımıyla, Langmuir izoterminden türetilebilir. k_1, k_2 sabit olmak üzere,

$$\theta = k_1.\ln(k_2.P) \tag{2.18}$$

şeklinde verilen Temkin denklemi, adsorpsiyon ısısının P ile doğrusal değiştiğini gösterir (Atkins, 1994).



Şekil 2.3. İzosterik adsorpsiyon ısısı ile adsorplanan gaz hacmi arasındaki ilişki



Şekil 2.4. Hidrojenin bazı metal filmleri üzerindeki izosterik adsorpsiyon ısısının kaplanma kesriyle değişimi

Langmuir eşitliğinde adsorpsiyon ısısının θ'dan bağımsız olduğu varsayılır, Freundlich eşitliği ise adsorpsiyon ısısının θ ile logaritmik azaldığı varsayımıyla türetilebilir (Smith, 1981).

3. ELÜSYON KROMATOGRAFİSİ

Kromatografide örneğin kolona veriliş tarzına göre başlıca dört yöntem uygulanır: Elüsyon kromatografisi (elution chromatography), ön sınır analizi (frontal analysis), birleştirilmiş elüsyon ve ön sınır metodu (combined frontal and elution method), yerdeğiştirme metodu (displacement method).

Bu çalışmada elüsyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bu kromatografi yönteminde taşıyıcı gaz akımına (carrier gas), belirli bir miktar adsorplanacak madde (solute) enjekte edilir. Bu madde (numune) kolondan geçerken, hareketli (mobile) ve sabit (stationary) fazlar arasında belirli bir oranda dağılır. Bir başka ifadeyle numune, taşıyıcı gaz ile birlikte kolon içerisinde sürüklenirken, kolonun her noktasında sabit ve hareketli fazlar arasında termodinamik ilkeler uyarınca uygun bir şekilde dağılarak dengeye gelir. Bu fazlar arasındaki dağılım oranı veya denge sabitine dağılma katsayısı (distribution veya partition coefficient) (K) denir.

$$K = \frac{C_s}{C_h} \qquad (3.1)$$

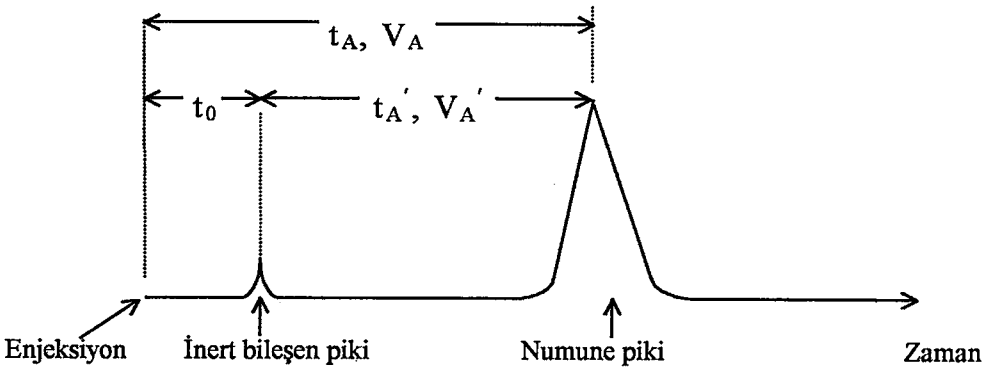
C_s ve C_h sırasıyla, kolona enjekte edilen maddenin sabit ve hareketli fazdaki derişimleridir (Braun, 1983; Mc Nair and Miller, 1998).

Kolona enjekte edilen madde bir karışım ve karışımdaki bileşenlerin dağılma katsayıları farklı ise, her bir bileşen kolondan ayrı bir pik vererek çıkar.

3.1. Alıkonma Zamanı ve Alıkonma Hacmi

Alıkonma zamanı (t_A) numunenin enjeksiyonundan dedeksiyonuna (belirlenmesine) kadar geçen süredir. Alıkonma hacmi (V_A) ise numunenin kolon tarafından alıkonulan hacmidir.

Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, t_A iki niceliğin toplamıdır. t_0 süresi numunenin kolondan geçebilmesi için gerekli süreyi, t_A' süresi ise numunenin durgun faz (adsorban) üzerinde geçirdiği süreyi gösterir (Fowlis,1995).



Şekil 3.1. Elüsyon kromatografisinde elde edilen tipik bir kromatogram

$$t_A' = t_A - t_0 \qquad (3.2)$$

Eşitliğin her iki tarafi taşıyıcı gazın kolon çıkışında oda sıcaklığı şartlarında ölçülen akış hızı (F_0) ile çarpılırsa,

$$t_A'.F_0 = t_A.F_0 - t_0.F_0 \qquad (3.3)$$

$$V_A' = (t_A - t_0).F_0 \qquad (3.4)$$

ifadesi yazılabilir. Burada V_A' numunenin kolondaki sabit faz tarafından alıkonulan hacmidir ve ayarlanmış alıkonma hacmi (adjusted retention volume) olarak tanımlanır.

Akış hızı kolon çıkışında ölçüldüğü için, kolon boyunca basınç düşüşünü hesaba katmak gerekir. Bunun için düzeltme faktörü (j) kullanılır (= pressure gradient correction factor).

$$j = \frac{3}{2}\left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1}\right] \qquad (3.5)$$

P_g ve $P_ç$ kolon giriş ve çıkış basınçlarıdır.

Net alıkonma hacmi (V_N) ise aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$V_N = j.V_A'.\frac{T}{T_0} \qquad (3.6)$$

Bu eşitlikteki T/T_o oranı, akış hızı oda sıcaklığında (T_o) ölçüldüğünden, kolon sıcaklığındaki (T) akış hızı değerine geçmek için kullanılır.

Eşitlik 3. 4 –3. 6'nın birleştirilmesiyle de,

$$V_N = F_O \cdot \frac{T}{T_O} \cdot \frac{3}{2}\left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1}\right](t_A - t_O) \qquad (3.7)$$

eşitliği elde edilir (Tranchant, 1969; Braun, 1983; Mc Nair and Miller,1998).

Net alıkonma hacminin adsorban miktarına (m) oranı ise "özgül alıkonma hacmi" olarak adlandırılır (V_g= specific retention volume).

$$V_g = \frac{V_N}{m} \qquad (3.8)$$

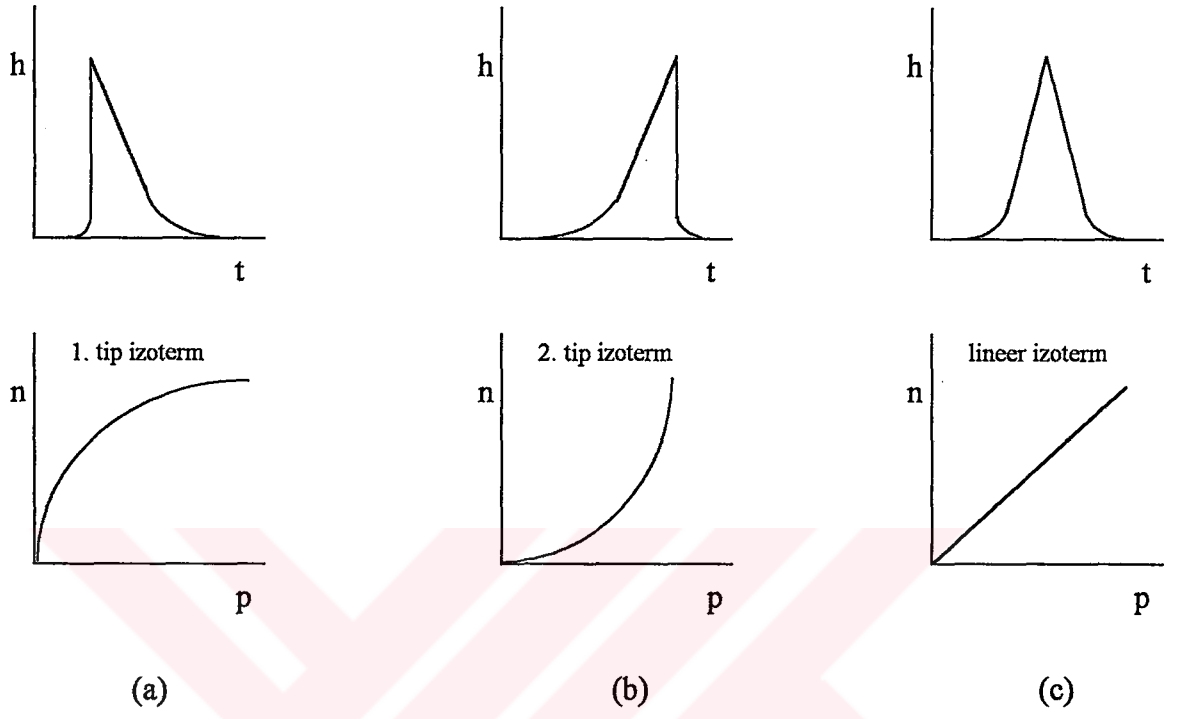
3.2. Elüsyon Pikleri

Bileşenin konsantrasyon profili elüsyon piki olarak adlandırılır.

Şekil 3.2'de izoterm tipleri ile elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Numunenin taşıyıcı gaz içindeki derişiminin çok küçük olduğu sonsuz seyrelme bölgesinde(infinite dilution region) moleküller arasında etkileşim yoktur ve dağılım katsayısı K derişimden bağımsızdır. Bu durumda elde edilen elüsyon piki simetrik, dar bir piktir ve bu hal için adsorpsiyon izotermi doğrusaldır.

Doğrusal olmayan izoterm ise sonlu derişim bölgesini (finite concentration region) temsil eder. Adsorpsiyon sonlu yüzey kaplanmalarında meydana geldiğinde elüsyon pikleri asimetriktir ve alıkonma hacimleri gaz faz içindeki adsorplanan derişimine bağlıdır. Pikin şekli ve alıkonma zamanı enjeksiyon hacmine bağlı olarak değişir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermleri ve elüsyon pik şekilleri arasındaki ilişki: (a), (b) sonlu derişim bölgesi için (c) sonsuz seyrelme bölgesi için (Kiselev and Yashin, 1969)

Bir elüsyon pikinin tepenoktasına kadar olan ön kısmı (front boundary) prosesin adsorpsiyon aşamasını, elüsyon pikinin tepe noktasından sonraki arka kısmı (rear boundary) ise desorpsiyon aşamasını temsil eder. Gaz-katı kromatografisinden elde edilen izotermler genellikle 1. Tip (Langmuir tipi) izotermlerdir ve elüsyon pikinin difüzlenmiş arka kısmının (diffuse rear boundary) analizinden elde edilir(Cremer and Huber,1961; Yıldırım,1988; Betz and Supina, 1989; Dose et al.,1991; Witkiewicz et al.,1991; Akın, 1996).

3.3. Sonsuz Seyrelme Bölgesinde Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

Sonlu konsantrasyon bölgesinde, alıkonma hacmi gaz fazdaki adsorplananın konsantrasyonuna bağlıdır. IGC'deki sonsuz seyrelme koşularında, sıfır yüzey kaplanmasına yaklaşmak için az miktarda numune kolana enjekte edilir. Bu koşullar altında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir. Termodinamik fonksiyonlar sadece adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimlere bağlıdır ve adsorpsiyonun, adsorpsiyon izotermlerinin lineer kısmında yer aldığı düşünülebilir (Henry kanunu bölgesi).

Hareketli fazı taşıyıcı gaz ve adsorplanacak maddenin buharından oluşan ideal bir gaz karışımı olarak düşünürsek, ideal gaz karışımı için temel termodinamik eşitlik olan aşağıdaki eşitliği bu gaz karışımı için kullanabiliriz.

$$\mu_G = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \qquad (3.9)$$

Burada, μ_G adsorplanan maddenin gaz karışımı içindeki kimyasal potansiyeli(T sıcaklığında); μ^0, saf haldeki ideal adsorplanan maddenin T sıcaklığında ve standart basınçtaki (p^0) kimyasal potansiyeli; p, gaz karışımında adsorplananın kısmi basıncı ve p^0=1 atm'dir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanan maddenin, adsorplanmış haldeki kimyasal potansiyeli (μ_S), gaz karışımı içindeki kimyasal potansiyeline (μ_G) eşittir.

$$\mu_S = \mu_G \qquad (3.10)$$

(3.9) ve (3.10) eşitliklerinden yararlanarak adsorpsiyon serbest enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\Delta G = \mu_S - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} = RT \ln p \qquad (3.11)$$

Son eşitlikte p atm biriminde alınmalıdır. Bu eşitliğe göre adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG, belirli bir yüzey kaplanması değerinde yüzey üzerindeki 1 mol adsorplanan ile standart haldeki 1 mol adsorplananın kimyasal potansiyelleri arasındaki farka eşittir(Conder and Young, 1979; Levine, 1995; Katsanos et al.,1998).

Doğrusal izoterme karşılık gelen derişim bölgesinde numune derişimi o denli küçüktür ki, moleküller birbirinden bağımsız hareket eder. Yani aralarında etkileşim yoktur. Doğrusal olmayan izoterm ise sonlu derişim bölgesine karşılıktır ve bu bölgede moleküller arasında etkileşim kuvvetleri ortaya çıkar.

Yüzey kaplanmasının sıfira yaklaştığı ($\theta \rightarrow 0$) sonsuz seyrelme bölgesinde adsorplanan derişimi o kadar küçüktür ki adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler ihmal edilir. Bu bölgede kaydedilen pikler simetriktir. Bu da alıkonma zamanları ve buna bağlı olarak alıkonma hacimlerinin enjekte edilen örnek miktarından bağımsız olduğunu gösterir. Bu bölgede elde edilen adsorpsiyon verileri Henry kanununa uyar.

Adsorpsiyon serbest enerjisi için Eşitlik 3.11'den hareketle aşağıdaki ilişkiler yazılabilir.

$$\Delta G = R.T.\ln p$$

$$= R.T.\ln(c.R.T)$$

$$= R.T.\ln\left(\frac{q.R.T}{K}\right) \qquad (3.12)$$

Burada c gaz fazdaki adsoplananın derişimi, q adsorbanın birim alanı başına adsorplananın miktarı, K adsorplanan bileşenin adsorplanmış ve gaz fazındaki halleri arasındaki yüzey dağılım katsayısıdır. Aynı zamanda Henry sabiti olarak da adlandırılır ve sonsuz seyrelme bölgesindeki adsorpsiyon izoterminin eğimine eşittir.

$$K = \frac{q}{c} \qquad (3.13)$$

Sonsuz seyrelme bölgesinde K, kolondaki adsorbanın birim alanı başına net alıkonma hacmi olarak tanımlanır (Conder and Young, 1979; Sidqi et al.,1989; Bandosz et al., 1992; Milonjic, 1999).

$$K = \frac{V_N}{m.S} \qquad (3.14)$$

Burada S adsorbanın özgül yüzey alanı, m kolondaki adsorban kütlesidir Eşitlik 3.12' deki K yerine eşitlik 3.14 koyularak V_N çekilirse,

$$V_N = R.T.m.S.q.\exp\left(-\frac{\Delta G}{R.T}\right)$$

$$V_N = R.T.n_s.\exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T}\right) \quad (3.15)$$

Burada n_s numunenin adsorplanan miktarıdır. Eşitlik 3.15 aşağıdaki gibi doğrusallaştırılabilir:

$$\ln V_N = \ln(R.T.n_s) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R}.\frac{1}{T} \quad (3.16)$$

1/T' ye karşı $\ln V_N$'nin grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden ΔH, kesme noktasından da ΔS hesaplanabilir. Kesme noktası $\left[\ln(R.T.n_S) + \frac{\Delta S}{R}\right]$'ye eşittir, fakat n_s (numunenin adsorplanan miktarı) çok küçük olduğu için ilk terim ihmal edilebilir(Katsanos et al.,1998; Katsanos et al., 1999). Bu şekilde hesaplanan ΔH, diferansiyel adsorpsiyon entalpisidir.

Diferansiyel adsorpsiyon entalpisi ile izosterik adsorpsiyon entalpisi arasında aşağıdaki ilişki vardır (Kiselev and Yashin, 1969; Milonjic and Kopecni, 1984; Milonjic and Kopecni, 1984; Katsanos et al.,1999).

$$|\Delta H_{st}| = |\Delta H| + R.T_{ort} \quad (3.17)$$

Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) aşağıdaki klasik eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H_{st} - T_{ort}.\Delta S \quad (3.18)$$

Son iki denklemde T_{ort}, çalışılan sıcaklık aralığının ortalamasıdır.

4. ADSORBANLAR

4.1. Alümina

Alüminyum oksit (Al_2O_3) olarak bilinen alümina çeşitli kristal şekillerde bulunur (Suzuki,1990).

Doğada saf halde bulunan alümina, korendon olarak bilinir. α ve γ olmak üzere iki kristal şekle sahiptir. Alüminyum hidroksitin 500°C'ye kadar kalsinasyonu ile γ alümina, 1000 °C'nin üzerinde kalsinasyonu ile α alümina elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş, safsızlık bulunduran alüminanın kristal şekli β olarak gösterilir.

Doğal kristal halinde alümina içeren korendon renksizdir ve elmastan sonra en sert mineraldir. Alüminanın ticari şekli ise %5 oranında safsızlık içeren beyaz toz halinde bir maddedir. Suda çözünmeyen alümina asitlerde alüminyum tuzlarını, bazlarda alüminatları oluşturarak çözünür.

Alümina üretimi günümüzde, asidik, elektrotermik ve bazik yöntemlerle yapılmaktadır. Asidik yöntemde, cevher asitte (H_2SO_4 veya HCl) çözülmekte ve elde edilen alüminyum tuzları çözeltiden alüminyum hidroksit olarak çöktürülmekte, kalsinasyona tabi tutularak alümina alde edilmektedir. Bu arada silis cevheri bünyesinden ayrılmakta fakat demir oksit ve titanyum çözeltiye geçmektedir. Alüminyum üretimi için alüminanın çok saf olması gerektiğinden asidik prosesler endüstriyel güncellik kazanamamıştır.

Elektrotermik yöntemde, alümina cevheri indirgeyici bir element ile fırınlarda ısıtılır. Alüminanın sıvı olarak elde edildiği bu yöntemde, elektrik tüketimi çok fazladır.

Bazik yöntemler, günümüzde yaygın olarak kullanılan proseslerdir. Bu yöntemde toz haline getirilmiş boksit NaOH veya Na_2CO_3 ile, bir miktar katkı maddesi (kireç veya kireçtaşı) ilave edilerek işleme sokulur. Bu esnada CO_2 gazı çıkar, sodyum alüminat çözeltisi içinde, demir, titanyum ve kalsiyum oksitler kalıntı olarak kalırlar. SiO_2 ise amorf çözünmeyen sodyum silikoalüminat haline geçer.

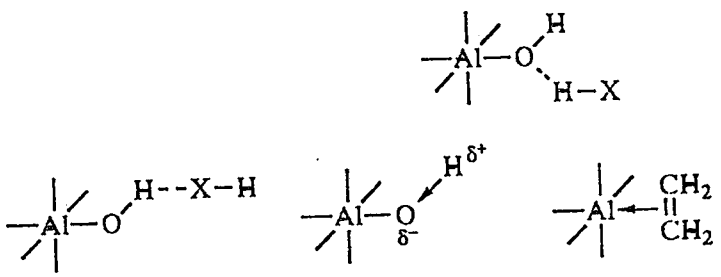
İlk ticari alümina üretimi 1988 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yönteme göre alümina şu şekilde üretilmektedir: Boksit yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile çözündürülür. Oluşan sodyum alüminat süzülerek ayrılır. Alüminyum hidroksitin çökmesi için alüminyum hidrat ilave edilir. Çöken karışım,

kalsine edilerek alümina üretilir. Bu metotla elde edilen ürün %99,5 Al_2O_3 ve büyük bir kısmını Na_2O'in oluşturduğu safsızlıkları içerir.

Günümüzde alüminanın büyük bir kısmı, boksit cevherinden Bayer metodu ile üretilmektedir. Bayer prosesi ile elde edilen ürünler alümina hidrat, aktif alümina, levha alümina ve erimiş alüminadır. Boksitten üretilen alüminanın büyük bir kısmı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan kısmı; aşındıcı, seramik, refrakter, pigment üretiminde ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Mc Kay, 1996). Kromatografide alümina, çeşitli tipteki ayırmalarda olduğu kadar, anyon ve katyon karışımlarını ayırmak içinde kullanılır (Ponec et el., 1974)

Aktif alümina, alüminyum oksitin oldukça yüksek gözenekli yapıya sahip şeklidir. Direk boksitten ($Al_2O_3.3H_2O$) veya mono ($\alpha Al_2O_3.H_2O$) ve trihidrat ($\alpha Al_2O_3.3H_2O$) alüminanın 400°C'nin üzerine ısıtılmasıyla üretilebilir. Alüminanın yüzeyi şaşırtıcı bir şekilde karışıktır. Yüzey, asidik olduğu kadar bazik karakterdeki merkezleri de içerir. Ayrıca bu merkezler oksidasyon ve indirgenme özelliklerine de sahiptir. Alümina yüzeylerinin polaritesi, gazların ve sıvıların kurutulmasında kullanılmaktadır (Ruthven,1984).

Alümina (Al_2O_3) güçlü bir adsorbandır. Hidrasyon ile yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla hidrojen bağı yapar. Elektron eksikliği olan alüminyum atomları elektron bağışını kabul eder. Bu atomlar hidroksil grupları ve yüzeydeki oksijen atomları tarafından dipole-dipole çekim kuvvetleriyle çekilir. Ayrıca zeolitler gibi kristal yapı özelliğine sahip değillerdir. Düşük hidrokarbonlu alkanları ve alkenleri ayırmak ve freon karışımlarını analiz etmek için kullanılan adsorbanlardır. Alüminanın yapısı Şekil 4.1.'de verilmiştir (Fowlis, 1995).



Şekil 4.1. Alümina Yapısı

4.2. Zeolitler

"Zeolit" genel adıyla tanınan yapay ya da doğal, kristal yapılı, sulu alüminyum silikat bileşikleri son elli yılda endüstriyel uygulama alanına girmişlerdir. Yapay zeolitler katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. A, X ve Y tipi zeolitler ticari bakımdan en çok önem taşıyan yapay zeolitlerdir. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları henüz yapay zeolitler kadar gelişmiş olmamakla birlikte çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayiinde, katkı maddesi olarak kağıt sanayiinde, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak tarımda kullanım alanı bulurlar. Ayrıca doğal zeolitler atık suların arıtılmasında, havanın oksijen ve azotunun ayrılmasında, asit gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanılmaktadır.

4.2.1. Zeolitlerin kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları

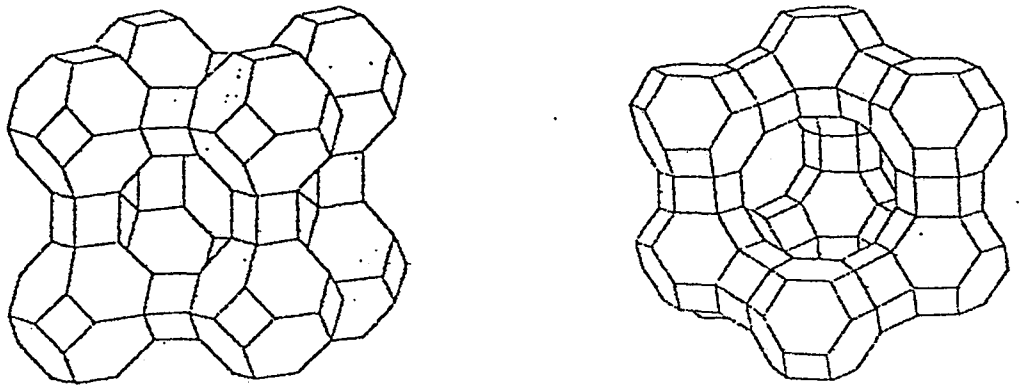
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri;

$$x[(M_1^+, M^{2+}_{1/2})(AlO_2)].ySiO_2.zH_2O$$

olarak verilebilir. Burada M^+, Na^+ ya da K^+ gibi tek değerli bir katyon, M^{2+} ise Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1-5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde silisyum ya da alüminyum iyonu, köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük, değiştirilebilir katyonlarca sağlanır.

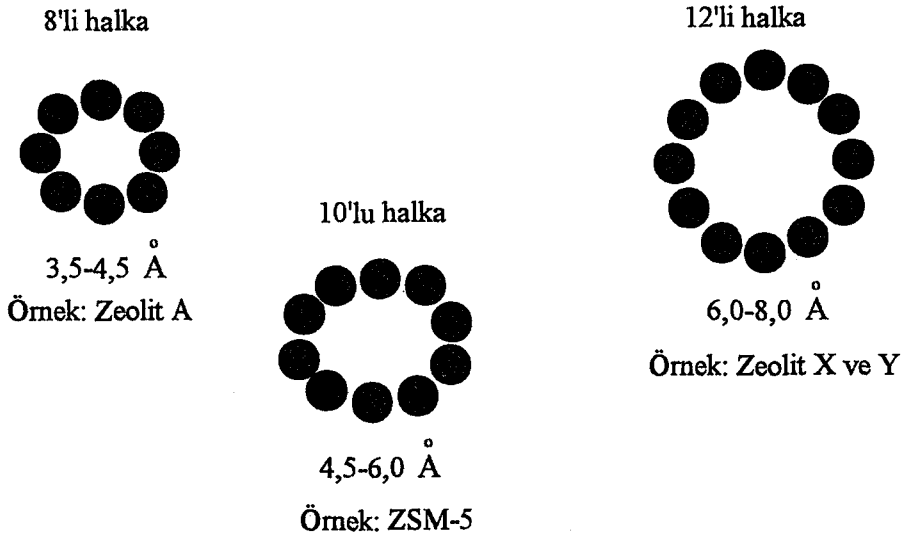
Bazı zeolitlerin yapıları dörtyüzlülerin oluşturduğu çokyüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çokyüzlerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik sekizyüzlülerden oluşan sentetik A ve X zeolitlerin kristal yapıları Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



(a) A tipi zeolit (b)X tipi zeolit

Şekil 4.2. Zeolit A ve zeolit X' in kristal yapıları

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçide pencere denir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemandan meydana gelir (Şekil 4.3) (Flanigen, 1991)



Şekil 4.3 Tipik zeolit gözenek boyutları

Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliğinden dolayı "moleküler elek" adı verilmiştir. Zeolitler ayrıca polar yada polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler.

4.2.2. Önemli zeolit türleri ve özellikleri

Doğal olarak bulunan ya da yapay olarak sentezlenen yüzlerce zeolit türünden ancak 12-14 tanesinin endüstriyel önemi vardır. Bu zeolit türleri Çizelge 4.1'de verilmiştir (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Çizelge 4.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri

Zeolit Türleri		Gözenek Boyutları, A°	SiO_2/Al_2O_3 Mol Oranı
Doğal zeolitler			
Mordenit		(6,7x7,0)	8,2 - 10
Çabazit		(3,6x3,7)	3,2 - 6
Erionit		(3,6x5,2)	5,8 - 7,4
Klinoptilolit		(4,4x7,2), (4,1x4,7)	8,5 - 10,5
Yapay zeolitler			
KA	kristal yapıları aynıdır	3	2
NaA		4	2
CaA		5	2
X	kristal yapıları aynıdır	7,4	2 - 3
Y		7,4	3 - 6
Mordenit (Zeolon)		(6,7x7,0)	10
ZSM-5		(5,4x5,6)	30
Omega		?	6 - 8

4.2.3. A Tipi Zeolit

Zeolit A, sodyum formunda sentezlenir. Diğer katyonik yapıları, sulu çözeltiden iyon değişimiyle hazırlanır. Çizelge 4.2'de bazı katyonik formları ve bunların sulu hallerinin yoğunlukları verilmiştir (Breck, 1984).

Çizelge 4.2. A tipi zeolitin katyonik formları

Katyon	Yoğunluk(g/cm3)	Birim hücredeki H_2O molekülü sayısı
Na_{12}	1,99	27
K_{12}	2,08	24
Ca_6	2,05	30
$Na_{4,2}Li_{7,8}$	1,91	24
$Na_{8,2}Cs_{3,8}$	2,26	-
$Na_{2,4}Tl_{9,6}$	3,36	20
Na_4Mg_4	2,04	-
$NaSr_{5,5}$	-	-
Ag_{12}	2,76	24

Zeolit A'nın katyonik formları sahip oldukları gözenek çaplarına göre isimlendirilir: 3A (KA), 4A (NaA), 5A (CaA).

Zeolit A sekiz oksijen iyonu içeren pencerelerle birbirine bağlanmış kübik sekizyüzlülerden oluşan bir gözenek sistemine sahiptir (Şekil 4.2.a). Zeolit A'daki pencere çapı yaklaşık 5 $\mathring{A}$'dur. Ancak zeolit A sodyum katyonları içerdiğinde, bu katyonların bazıları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak etkin pencere boyutunu 4 $\mathring{A}$'a indirirler. Eğer sodyum iyonları potasyum iyonları ile değiştirilirse, bu iyonlar sodyumdan daha büyük boyutlu olduklarından etkin pencere çapı daha da küçülerek 3 $\mathring{A}$'a iner. Eğer bu katyonların yerini kalsiyum iyonları alırsa, bir kalsiyum iyonu değerlikçe iki sodyum ya da potasyum iyonuna eşdeğer olduğundan,

pencere önündeki katyonlar çekilir ve pencere etkin çapı 5 Å olur (Ruthven, 1983; Yücel ve Çulfaz, 1984).

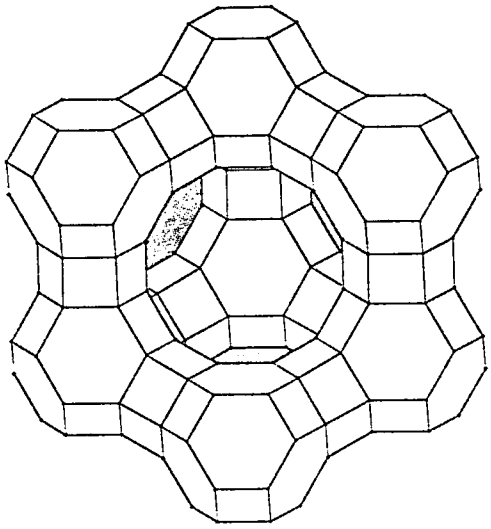
4.2.4. Y Tipi Zeolit

Alüminyum bakımından zengin zeolitlerin genellikle aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Bunun nedeni, dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerlerinin su buharına, suya ve aside karşı zayıf olmasından ileri gelir. SiO_2/AlO_2 oranı arttıkça zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Zeolit X ile aynı kristal yapıda olan zeolit Y'de SiO_2/AlO_2 oranı 3-6 arasındadır ve SiO_2/AlO_2 2-3 arasında olan zeolit X'e oranla sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır. Bu ve diğer bazı özelliklerinden dolayı zeolit Y, parçalanma ve izomerleşme katalizörü olarak kullanılmaktadır.

X ve Y zeolitlerinde değişebilir tek değerlikli katyonların sayılarında farklılıklar vardır. Bu sayı X için kafes başına 10-12 arasında değişirken Y için 6'ya kadar düşer. Ayrıca Y tipi zeolitler düşük sayıda alüminat grupları sebebiyle, düşük sayıda metal katyonu içerirler (Ruthven,1984).

NaY zeoliti, oldukça dayanıklı alümina silikat kafes yapısına sahiptir. Kanal ve boşluklar oluşturmak için kuvvetli oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmış dörtyüzlülerden TO_4 (T= Si ve Al) oluşur. Kafes yapının içindeki boş yüzeyde, katyonlar ve su molekülleri vardır. Hareketli ve değişebilir katyonlar, negatif yüklerle dengededir (Breck, 1984).

NaY zeoliti geniş bir zeolit boşluğunu çevreleyen on kübik sekizyüzlü tabakadan oluşur (Şekil 4.4.). Her bir kübik sekizyüzlü negatif yüklü 48 tane oksijen atomu ve pozitif yüklü 14 sodyum atomu içerir. Toplam 620 tane oksijen ve sodyum atomu vardır. Oksijen ve sodyum üzerindeki etkili yük içine alüminyum ve silisyum etkisi de dahil edilmiştir. NaY zeolitinin gözenek boyutu ise 7,4 A°'dur. NaY zeolitinin kristal yapısı Şekil 4.4.'de verilmiştir (Miertus and Miertusova,1984).

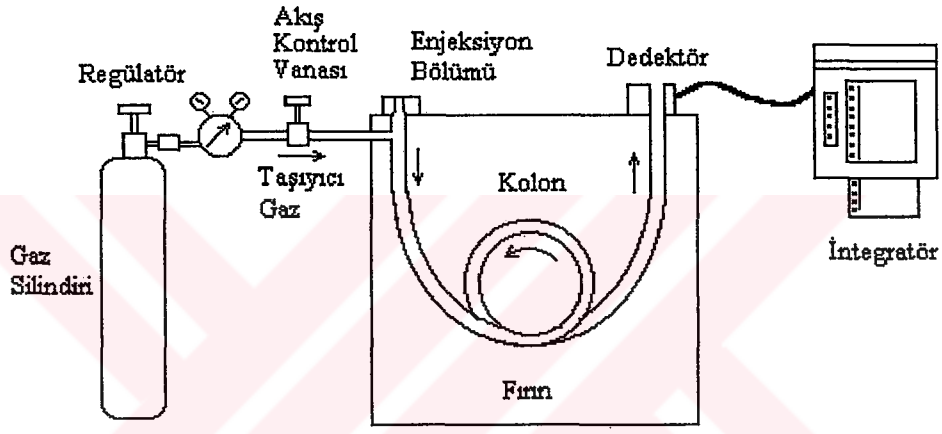


Şekil 4.4. Na-Y zeolitinin kristal yapısı

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Deney Sistemi

Deney sistemi bir gaz kromatografisi cihazı ile buna bağlı bir integratörden oluşmaktadır. Deney şartlarını belirlemek için termometre ve barometre kullanılmıştır. Gaz kromatografisi sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Gaz kromatografisinin şematik gösterimi

5.1.1. Gaz kromatografisi

Elüsyon pikleri Unicam 610 gaz kromatografisi cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Cihazın bazı özellikleri Ek I' de verilmiştir. Kromatografik veriler Unicam 4815 integratörden alınmıştır.

5.1.2. Adsorpsiyon kolonu

Dış çapı 1/4 inç, iç çapı 0,21 inç olan 1,5 m ve 2,00 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolon kullanılmıştır.

5.2. Materyal

5.2.1. Deneylerde kullanılan hidrokarbonlar

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan hidrokarbonların bazı özellikleri aşağıda verilmiştir:

	Molekül ağırlığı(g/mol)	Özgül ağırlığı(g/cm^3)	Saflık(%)
n-Pentan	72,15	0,63	95
n-Hekzan	86,18	0,659	95
n-Heptan	100,21	0,68	99
n-Oktan	114,23	0,70	99
Siklohekzan	84,16	0,778-0,779	99
Benzen	78,11	0,878-0,879	99,5

5.2.2. Adsorbanlar

Bu çalışmada, alümina ve üç sentetik zeolit ile çalışılmıştır: Aktive edilmiş alümina (AL)(Alltech, 80/100 mesh tanecik boyutunda), 3A zeolit (Greyhound, 80/100 mesh tanecik boyutunda), 5A zeolit (Greyhound, 80/100 mesh tanecik boyutunda), NaY zeolit (Aldrich, 100/120 mesh tanecik boyutunda).

Alümina, 3A , 5A ve NaY zeolitinin özgül yüzey alanları sırasıyla 252 m^2/g, 21,7 m^2/g, 39 m^2/g, 835 m^2/g 'dır. Yüzey alan ölçümü TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde Micromeritics-Flowsorb-II 2300 cihazı ile yapılmıştır.

5.3. Adsorpsiyon Kolonunun Hazırlanması

Kolon önce su, sonra da etanol ve asetonla temizlendikten sonra, azot gazı geçirilerek kurutulmuştur. Dolgu maddesi kolona vakum ve titreştirici yardımıyla doldurulmuştur. Dedektör bağlantısı yapılmadan, kolondan 250°C' de 24 saat taşıyıcı gaz geçirilmiştir.

5.4. Çalışma Şartları

Kolon, dedektör ve enjektör sıcaklıkları istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra, taşıyıcı gazın akış hızı sabun köpüklü akış ölçerle, giriş basıncı manometreyle, çıkış basıncı da atmosfer basıncı varsayılarak barometreyle ölçülmüştür.

Tüm adsorbanlar için sonsuz seyrelme bölgesinde çalışmıştır. Sistem için taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır ve pikler alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen pikler simetriktir ve alıkonma zamanı enjeksiyon hacmiyle değişmemektedir

Alev iyonlaşma dedektörü ile çalışılırken, sistemin ölü zamanını belirlemek için yaygın olarak kullanılan inert gaz (genellikle metan) piki tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte inert gaz olarak metan gazı kullanıldı ve çalışılan kolon şartlarında metan enjekte edilerek metanın alıkonma zamanı ölü zaman olarak belirlendi.

Her deney öncesinde adsorban 300°C'de 6 saat taşıyıcı gaz geçirilerek şartlandırılmıştır.

5.5. C_6 Hidrokarbonları-AL İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

C_6 Hidrokarbonları-AL için elüsyon pikleri aşağıdaki kromatgrafik çalışma şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen elüsyon pikleri (Ek II-A)' da verilmiştir.

Çalışma şartları:

Kolon sıcaklığı	: 240-270°C
Enjektör sıcaklığı	: Kolon sıcaklığı ile aynı
Dedektör sıcaklığı	: 300°C
Taşıyıcı gaz akış hızı	: (n-hekzan, siklohekzan ve benzen için) 40 ml/dak
Dolgu maddesi miktarı	: 26,47 g (kuru ağırlık)
Zayıflatma (AT)	: n-Hekzan : 1024
	Siklohekzan : 1024
	Benzen : 1024

Elde edilen simetrik pikler için yapılan hesaplamalar Bölüm 6.1.' de verilmiştir.

5.6. C_6 Hidrokarbonları-3A İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

C_6 Hidrokarbonları-3A için elüsyon pikleri aşağıdaki kromatgrafik çalışma şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen elüsyon pikleri (Ek II-B)' de verilmiştir.

Çalışma şartları:

Kolon sıcaklığı	: 370-400°C
Enjektör sıcaklığı	: Kolon sıcaklığı ile aynı
Dedektör sıcaklığı	: 450°C
Taşıyıcı gaz akış hızı	: n-hekzan için 50ml/dk, siklohekzan için 15 ml/dk, benzen için 60 ml/dk
Dolgu maddesi miktarı	: 28,60 g (kuru ağırlık)
Zayıflatma (AT)	: n-Hekzan : 64
	Siklohekzan : 256
	Benzen : 256

Elde edilen sonuçlar ve hesaplamalar Bölüm 6.2.' de verilmiştir.

5.7. C_6 Hidrokarbonları-5A İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

C_6 Hidrokarbonları-5A için elüsyon pikleri aşağıdaki kromatgrafik çalışma şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen elüsyon pikleri (Ek II-C)' de verilmiştir.

Çalışma şartları:

Kolon sıcaklığı	: 340-370°C
Enjektör sıcaklığı	: Kolon sıcaklığı ile aynı
Dedektör sıcaklığı	: 400°C
Taşıyıcı gaz akış hızı	: n-hekzan ve siklohekzan için 15 ml/dk, benzen için 60 ml/dk
Dolgu maddesi miktarı	: 19,16 g (kuru ağırlık)
Zayıflatma (AT)	: n-Hekzan : 16
	Siklohekzan : 64
	Benzen : 512

Elde edilen sonuçlar ve hesaplamalar Bölüm 6.3.' de verilmiştir.

5.8. C_6 Hidrokarbonları-NaY İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

C_6 Hidrokarbonları-NaY için elüsyon pikleri aşağıdaki kromatgrafik çalışma şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen elüsyon pikleri (Ek II-D)'de verilmiştir

Çalışma şartları:

Kolon sıcaklığı	: 240-270°C
Enjektör sıcaklığı	: Kolon sıcaklığı ile aynı
Dedektör sıcaklığı	: 300°C
Taşıyıcı gaz akış hızı	: n-hekzan ve siklohekzan için10ml/dk, benzen için 30 ml/dk
Dolgu maddesi miktarı	: 2,36 g (kuru ağırlık)
Zayıflatma (AT)	: n-Hekzan : 512
	Siklohekzan : 512
	Benzen : 512

Elde edilen sonuçlar ve hesaplamalar Bölüm 6.4.' de verilmiştir.

5.9. n-Alkan-NaY İçin Elüsyon Piklerinin Elde Edilmesi

n-Alkan-NaY için elüsyon pikleri aşağıdaki kromatgrafik çalışma şartlarında elde edilmiştir. Elde edilen elüsyon pikleri (Ek II-E)'de verilmiştir.

Çalışma şartları:

Kolon sıcaklığı	: 240-270°C
Enjektör sıcaklığı	: Kolon sıcaklığı ile aynı
Dedektör sıcaklığı	: 300°C
Taşıyıcı gaz akış hızı	: n-pentan ve n-hekzan için 10 ml/dk, heptan için 15 ml/dk, oktan için 30 ml/dk
Dolgu maddesi miktarı	: 2,36 g (kuru ağırlık)
Zayıflatma (AT)	: n-Pentan : 512
	n-Hekzan : 512
	n-Heptan : 512
	n-Oktan : 512

Elde edilen sonuçlar ve hesaplamalar Bölüm 6.5.' de verilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR

6.1. C_6 Hidrokarbonları-AL İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

6.1.1. n-Hekzan-AL için elde edilen veriler

Çizelge 6.1 n-hekzanın alümina üzerine adsorpsiyonu için, çalışılan sıcaklık aralığında elde edilen elüsyon pikleriyle ilgili verileri içermektedir. Bu çizelgede, T kolon sıcaklığı, T_o oda sıcaklığı, F_o oda sıcaklığında taşıyıcı gazın akış hızı, P_g ve $P_ç$ sırasıyla kolon giriş ve çıkış basınçları, t_0 inert gazın alıkonma zamanı, t_A enjekte edilen numunenin alıkonma zamanıdır.

Çizelge 6.1. n-Hekzan-AL için elde edilen kromatogram verileri

T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	15	666,67	1979,75	676,54	40,00	185,00
250	19	666,67	2013,19	689,29	40,00	164,00
260	17	666,67	2027,20	687,79	38,00	140,00
270	19	666,67	2036,80	687,04	38,00	126,00

Sonsuz seyrelme bölgesinde adsorpsiyon parametrelerini hesaplamak için "Katsanos" yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımın detaylı açıklaması Bölüm 3.3.'de verilmiştir.

6.1.1.1. n-Hekzan-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Her bir sıcaklık için eşitlik 3.7 kullanılarak net alıkonma hacimleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.2.).

$$V_N = .F_O \cdot \frac{T}{T_O} \cdot \frac{3}{2}\left[\frac{(P_g/P_ç)^2 - 1}{(P_g/P_ç)^3 - 1}\right].(t_A - t_O) \qquad (3.7)$$

Daha sonra eşitlik 3.16' ya göre 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 6.1) eğimden diferansiyel adsorpsiyon entalpisi, kesme noktasından da

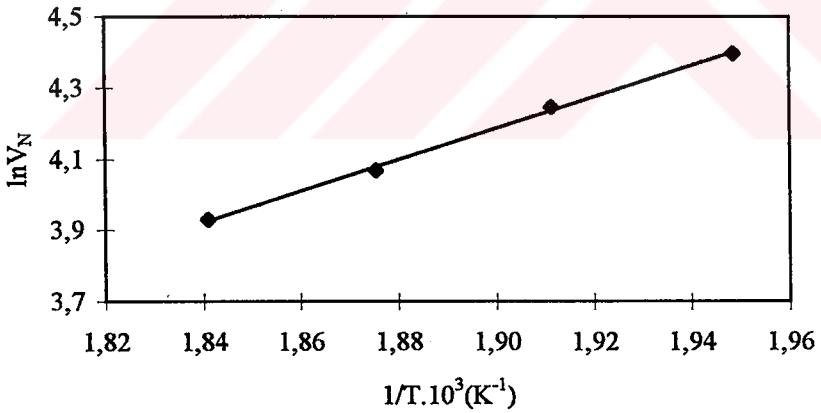
adsorpsiyon entropisi hesaplanmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisi değeri de eşitlik 3.18'den, bulunmuştur.

$$\ln V_N = \ln(R.T.n_s) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R}.\frac{1}{T} \qquad (3.16)$$

$$\Delta G = \Delta H_{st} - T_{ort}.\Delta S \qquad (3.18)$$

Çizelge 6.2. n-Hekzan-AL için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	1/T. 10^3 (K^{-1})	V_N (cm^3)	lnV_N
240	1,94856	81,1711	4,3965
250	1,91131	69,9147	4,2472
260	1,87547	58,5523	4,0699
270	1,84094	50,8554	3,9289



Şekil 6.1. n-Hekzan-AL için 1/T' ye karşı lnV_N grafiği

n-Hekzan-AL için ve diğer C_6 hidrokarbonlar için hesaplanan termodinamik parametreler Bölüm 6.1.4'de Çizelge 6.7.'de verilmiştir.

6.1.2. Siklohekzan-AL için elde edilen veriler

Çizelge 6.3.'de Siklohekzan-AL için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.3. Siklohekzan-AL için elde edilen kromatogram verileri

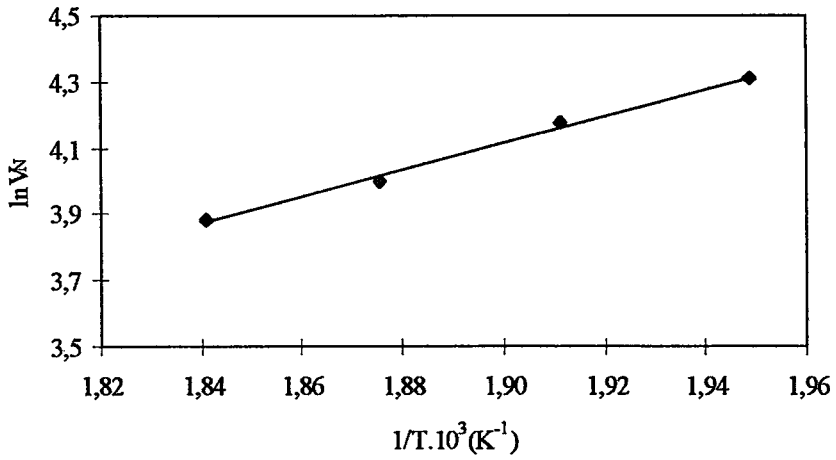
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	18	666,67	1980,50	677,29	40,00	174,00
250	18	666,67	2012,44	688,54	40,00	155,00
260	17	666,67	2027,20	687,79	38,00	133,00
270	18	666,67	2038,30	688,54	38,00	122,00

6.1.2.1. Siklohekzan-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.4.'de Siklohekzan-AL için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4. Siklohekzan-AL için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	74,2871	4,3079
250	1,91131	65,0228	4,1747
260	1,87547	54,5340	3,9988
270	1,84094	48,7712	3,8871



Şekil 6.2. Siklohekzan-AL için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.1.3. Benzen-AL için elde edilen veriler

Çizelge 6.5.'de Benzen-AL için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.5. Benzen-AL için elde edilen kromatogram verileri

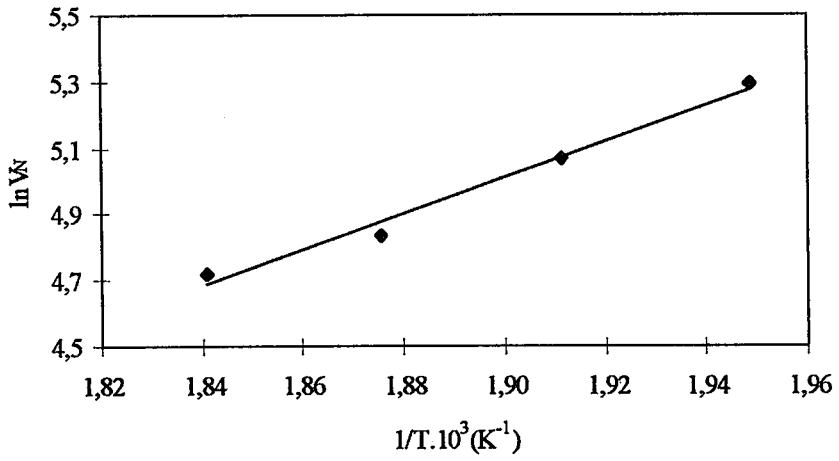
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	18	666,67	1987,25	684,04	40,00	396,00
250	18	666,67	2011,69	687,79	40,00	320,00
260	17	666,67	2027,95	688,54	38,00	259,00
270	18	666,67	2031,55	681,79	38,00	229,00

6.1.3.1. Benzen-AL için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.6.'da Benzen-AL için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.6. Benzen-AL için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	198,468	5,2906
250	1,91131	158,764	5,0674
260	1,87547	126,073	4,8368
270	1,84094	111,808	4,7167



Şekil 6.3. Benzen-AL için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.1.4. C_6 Hidrokarbonları-AL için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 6.7.'de C_6 Hidrokarbonları-AL için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.7. C_6 Hidrokarbonları-AL için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	$-\Delta H_{st}$ (kj/mol)	$-\Delta S.10^3$ (kj/mol.K)	$-\Delta G$ (kj/mol)
n-hekzan	41,02	34,77	22,64
Siklohekzan	37,73	29,13	22,34
benzen	49,71	44,46	26,23

6.2. C_6 Hidrokarbonları-3A İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

C_6 hidrokarbonları-3A adsorpsiyonuna ilişkin kromatogram verileri Çizelge 6.8,10,12 verilmiştir. Katsonos yaklaşımına göre yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 6.9,11,13'de, bu verilere ilişkin çizilen grafikler Şekil 6.4-6'da verilmiştir. C_6 hidrokarbonları-3A için hesaplanan termodinamik parametreler Bölüm 6.2.4.'te Çizelge 6.14'te verilmiştir.

6.2.1. n-Hekzan-3A için elde edilen veriler

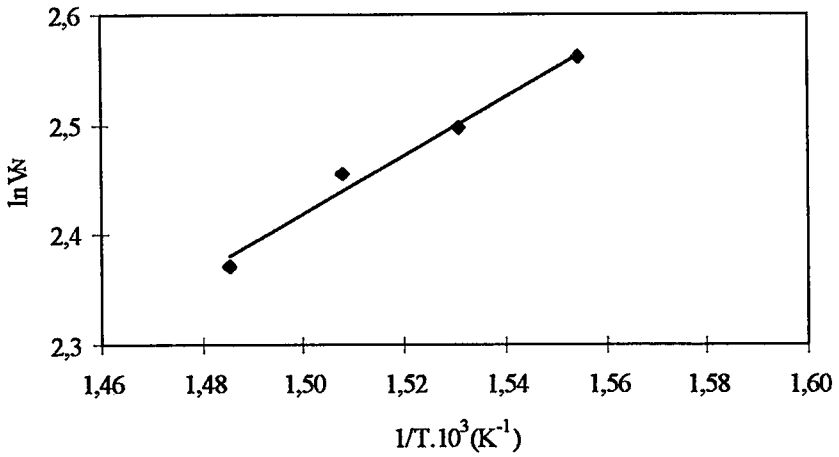
Çizelge 6.8. n-Hekzan-3A için elde edilen kromatogram verileri

T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
370	24	833,33	1513,06	690,04	30,00	70,00
380	24	833,33	1518,23	690,79	30,00	67,00
390	23	833,33	1528,57	690,79	29,00	64,00
400	24	833,33	1538,20	690,79	29,00	61,00

6.2.1.1. n-Hekzan-3A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.9. n-Hekzan-3A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
370	1,55473	12,9545	2,5614
380	1,53092	12,1469	2,4970
390	1,50784	11,6429	2,4547
400	1,48544	10,7156	2,3717



Şekil 6.4. n-Hekzan-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.2.2. Siklohekzan-3A için elde edilen veriler

Çizelge 6.10.'da Siklohekzan-3A için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.10. Siklohekzan-3A için elde edilen kromatogram verileri

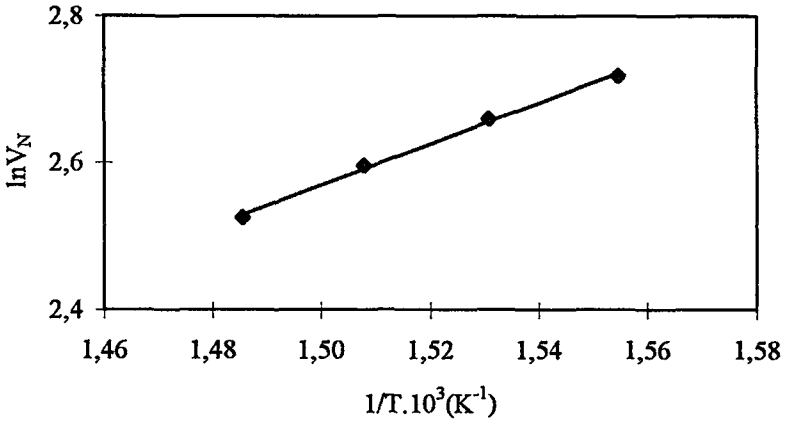
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
370	24	250,00	1664.53	692.29	41.00	56.00
380	24	250,00	1675.62	693.04	41.00	55.00
390	23	250,00	1700.73	692.29	40.00	53.00
400	24	250,00	1716.24	693.04	40.00	52.00

6.2.2.1. Siklohekzan-3A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.11.'de Siklohekzan-3A için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.11. Siklohekzan-3A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
370	1,55473	15,1520	2,7181
380	1,53092	14,2898	2,6595
390	1,50784	13,4051	2,5956
400	1,48544	12,4980	2,5255



Şekil 6.5. Siklohekzan-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.2.3. Benzen-3A için elde edilen veriler

Çizelge 6.12.'de Benzen-3A için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.12. Benzen-3A için elde edilen kromatogram verileri

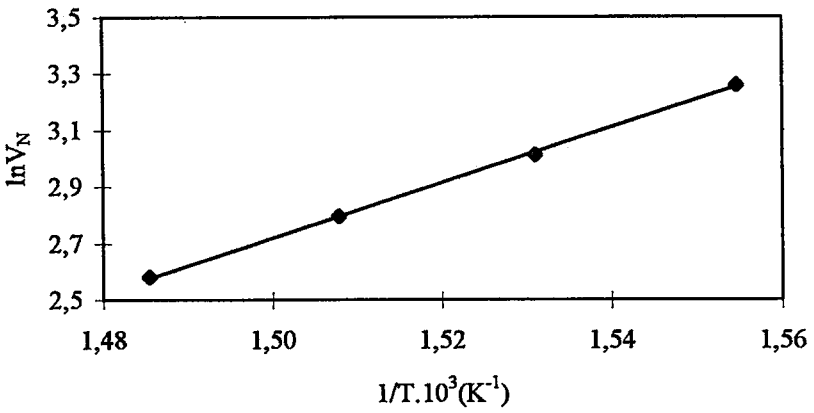
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
370	24	1000,00	2664,79	693,79	31,00	63,00
380	24	1000,00	2700,32	693,04	31,00	56,00
390	23	1000,00	2720,26	693,24	30,00	50,00
400	24	1000,00	2751,29	693,24	30,00	46,00

6.2.3.1. Benzen-3A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.13.'de Benzen-3A için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.13. Benzen-3A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
370	1,55473	26,0158	3,2587
380	1,53092	20,3044	3,0108
390	1,50784	16,3863	2,7964
400	1,48544	13,2146	2,5813



Şekil 6.6. Benzen-3A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.2.4. C_6 Hidrokarbonları-3A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 6.14.'de C_6 Hidrokarbonları-3A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.14. C_6 Hidrokarbonları-3A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	$-\Delta H_{st}$ (kj/mol)	$-\Delta S.10^3$ (kj/mol.K)	$-\Delta G$ (kj/mol)
n-hekzan	27,46	12,88	18,98
Siklohekzan	28,55	13,25	19,82
benzen	86,37	98,73	21,38

6.3. C_6 Hidrokarbonları-5A İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

C_6 hidrokarbonları-5A adsorpsiyonuna ilişkin kromatogram verileri Çizelge 6.15,17,19'da verilmiştir. Katsanos yaklaşımına göre yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 6.16,18,20'de, bu verilere ilişkin çizilen grafikler Şekil 6.7-9'da verilmiştir. C_6 hidrokarbonları-5A için hesaplanan termodinamik parametreler Bölüm 6.3.4' teki Çizelge 6.21'de verilmiştir.

6.3.1. n- Hekzan-5A için elde edilen veriler

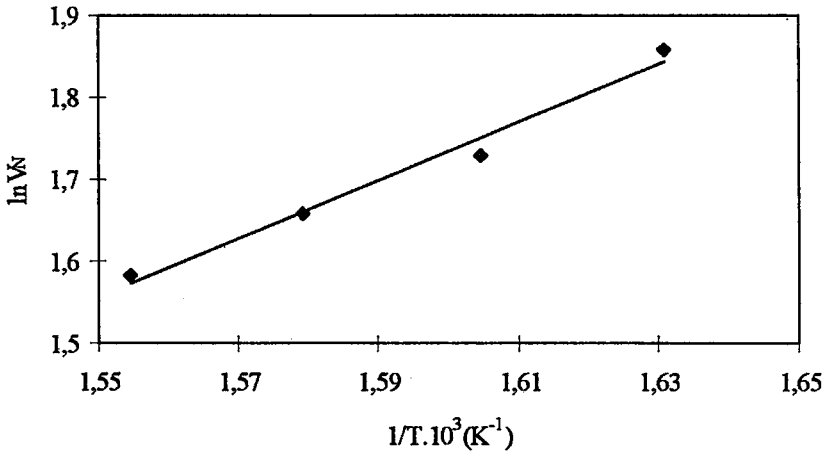
Çizelge 6.15.n- Hekzan-5A için elde edilen kromatogram verileri

T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
340	18	250,00	989,24	689,29	96,00	111,00
350	18	250,00	995,16	690,04	93,00	106,00
360	19	250,00	1000,33	690,04	87,00	99,00
370	19	250,00	1005,50	690,04	86,00	97,00

6.3.1.1. n-Hekzan-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.16. n-Hekzan-5A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
340	1,63079	6,41721	1,8589
350	1,60462	5,63446	1,7289
360	1,57928	5,24872	1,6579
370	1,55473	4,87093	1,5832



Şekil 6.7. Hekzan-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.3.2. Siklohekzan-5A için elde edilen veriler

Çizelge 6.17. de Siklohekzan-5A için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.17. Siklohekzan-5A için elde edilen kromatogram verileri

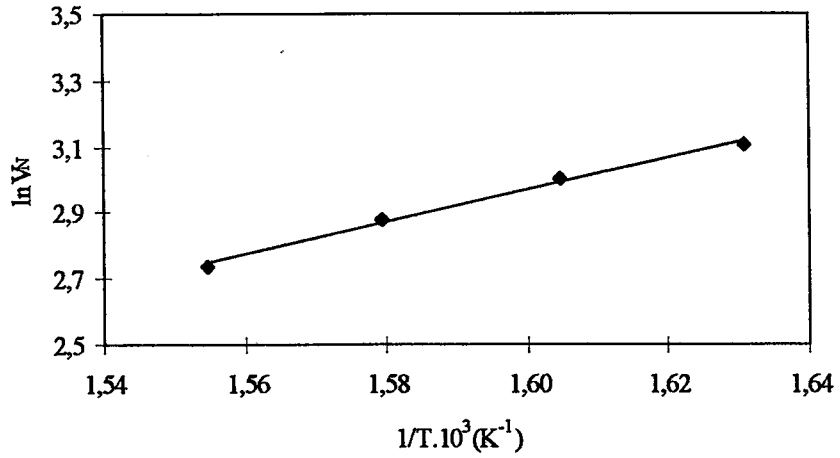
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
340	18	250,00	1363,83	691,54	105,00	170,00
350	18	250,00	1373,43	690,79	103,00	161,00
360	19	250,00	1388,19	690,04	101,00	152,00
370	19	250,00	1402,95	689,29	100,00	144,00

6.3.2.1. Siklohekzan-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.18.'de Siklohekzan-5A için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.18. Siklohekzan-5A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
340	1,63079	22,3099	3,1050
350	1,60462	20,1080	3,0011
360	1,57928	17,8044	2,8794
370	1,55473	15,4645	2,7385



Şekil 6.8. Siklohekzan-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.3.3. Benzen-5A için elde edilen veriler

Çizelge 6.19.'da Benzen-5A için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.19. Benzen-5A için elde edilen kromatogram verileri

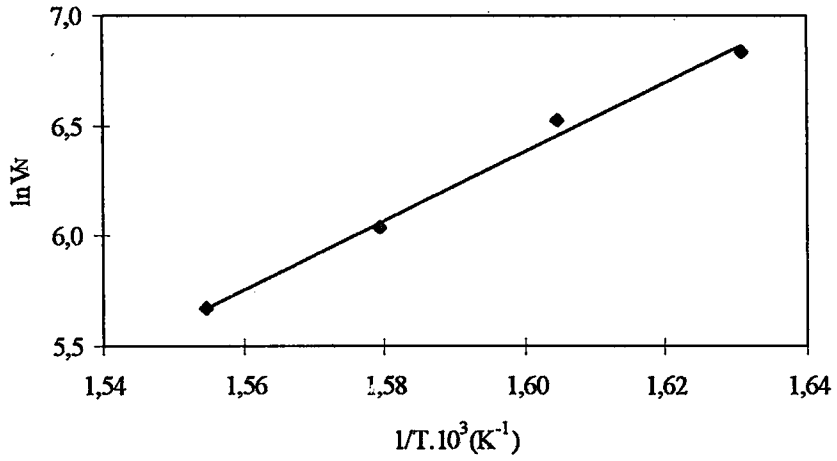
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
340	18	1000,00	2391,54	695,29	55,00	856,00
350	18	1000,00	2460,19	691,54	54,00	590,00
360	19	1000,00	2759,38	690,79	47,00	430,00
370	19	1000,00	2878,32	691,54	45,00	329,00

6.3.3.1. Benzen-5A için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.20. Benzen-5A için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.20. Benzen-5A için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
340	1,63079	927,113	6,8320
350	1,60462	679,312	6,5210
360	1,57928	420,771	6,0420
370	1,55473	290,086	5,6701



Şekil 6.9. Benzen-5A için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.3.4. C_6 Hidrokarbonları-5A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 6.21.'de C_6 Hidrokarbonları-5A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.21. C_6 Hidrokarbonları-5A için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	$-\Delta H_{st}$ (kj/mol)	$-\Delta S.10^3$ (kj/mol.K)	$-\Delta G$ (kj/mol)
n-hekzan	34,72	32,78	14,13
Sikłohekzan	45,22	39,32	20,52
benzen	135,14	154,78	37,91

6.4. C_6 Hidrokarbonları-NaY İçin Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

C_6 hidrokarbonları-NaY adsorpsiyonuna ilişkin kromatogram verileri Çizelge 6.22,24,26' da verilmiştir. Katsanos yaklaşımına göre yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 6.23,25,27'de, bu verilere ilişkin çizilen grafikler Şekil 6.10-12'da verilmiştir. C_6 hidrokarbonları-NaY için hesaplanan termodinamik parametreler Bölüm 6.4.4'te Çizelge 6.28'e verilmiştir.

6.4.1. n-Hekzan- NaY için elde edilen veriler

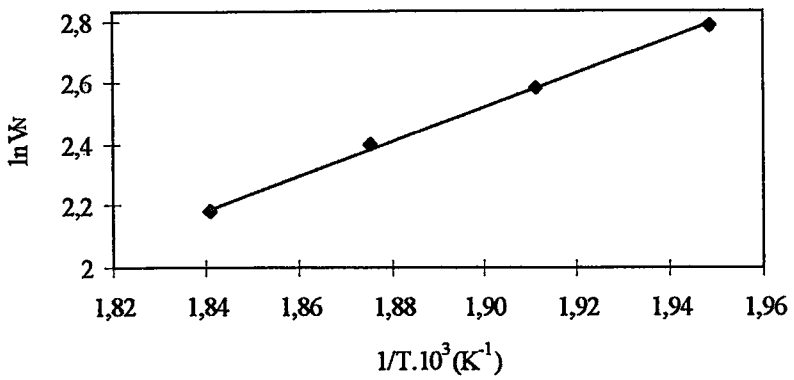
Çizelge 6.22. n-Hekzan-NaY için elde edilen kromatogram verileri

T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	17	166,67	790,46	687,04	58,00	117,00
250	19	166,67	795,64	687,04	58,00	106,00
260	19	166,67	795,64	687,04	58,00	97,00
270	19	166,67	800,81	687,04	58,00	89,00

6.4.1.1. n-Hekzan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.23. n-Hekzan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	16,1464	2,7816
250	1,91131	13,2518	2,5841
260	1,87547	10,9729	2,3954
270	1,84094	8,85332	2,1807



Şekil 6.10. n-Hekzan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.4.2. Siklohekzan-NaY için elde edilen veriler

Çizelge 6. 24.'de Siklohekzan-NaY için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6. 24. Siklohekzan-NaY için elde edilen kromatogram verileri

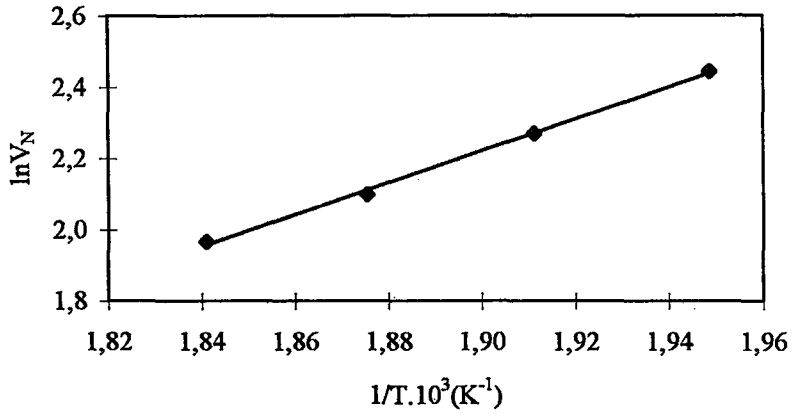
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	17	166,67	790,46	687,04	58,00	100,00
250	19	166,67	795,64	687,04	58,00	93,00
260	19	166,67	795,64	687,04	58,00	87,00
270	19	166,67	800,81	687,04	58,00	83,00

6.4.2.1. Siklohekzan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.25.'de Siklohekzan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.25. Siklohekzan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	11,494	2,4418
250	1,91131	9,66277	2,2682
260	1,87547	8,15932	2,0991
270	1,84094	7,13977	1,9656



Şekil 6.11. Siklohekzan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.4.3. Benzen-NaY için elde edilen veriler

Çizelge 6.26.'da Benzen-NaY için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.26. Benzen-NaY için elde edilen kromatogram verileri

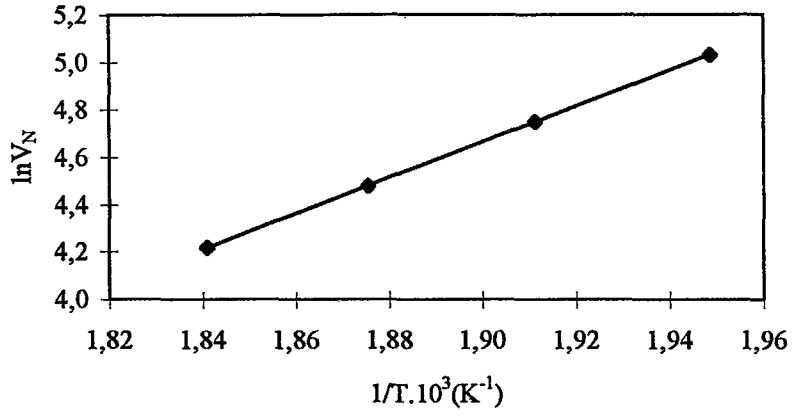
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	17	500,00	893,89	687,04	45,00	245,00
250	19	500,00	899,07	687,04	45,00	195,00
260	19	500,00	899,07	687,04	45,00	157,00
270	19	500,00	904,24	687,04	45,00	130,00

6.4.3.1 Benzen-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.27.'de Benzen-NaY için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.27. Benzen-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	152,833	5,0293
250	1,91131	115,651	4,7505
260	1,87547	88,0030	4,4773
270	1,84094	67,8024	4,2166



Şekil 6.12. Benzen-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.4.4. C_6 Hidrokarbonları-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 6.28.'de C_6 Hidrokarbonları-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.28. C_6 Hidrokarbonları-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

	$-\Delta H_{st}$ (kj/mol)	$-\Delta S.10^3$ (kj/mol.K)	$-\Delta G$ (kj/mol)
n-hekzan	50,52	66,70	15,30
Siklohekzan	41,44	51,94	14,01
benzen	67,23	80,63	24,64

6.5. n-Alkan-NaY için Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

n-Alkan-NaY adsorpsiyonuna ilişkin kromatogram verileri Çizelge 6.29,31,33'de verilmiştir. Katsanos yaklaşımına göre yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 6.30,32,34'de, bu verilere ilişkin çizilen grafikler Şekil 6.13-15'de verilmiştir. n-Alkan-NaY için hesaplanan termodinamik parametreler Bölüm 6.5.4'te Çizelge 6.35'te verilmiştir.

6.5.1. n-Pentan-NaY için elde edilen veriler

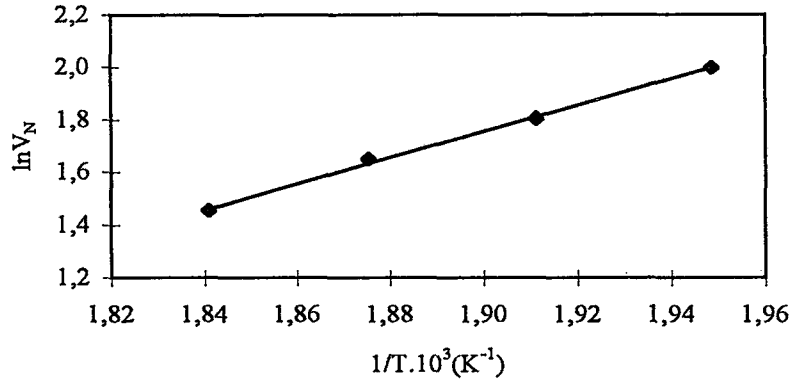
Çizelge 6.29. n-Pentan-NaY için elde edilen veriler

T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	15	166,67	790,46	676,54	58,00	85,00
250	17	166,67	795,64	689,29	58,00	80,00
260	19	166,67	765,40	687,79	58,00	76,00
270	19	166,67	800,81	687,04	58,00	73,00

6.5.1.1. n-Pentan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.30. n-Pentan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	7,37624	1,9982
250	1,91131	6,08488	1,8058
260	1,87547	5,21283	1,6511
270	1,84094	4,28386	1,4548



Şekil 6.13. n-Pentan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.5.2. n-Heptan-NaY için elde edilen veriler

Çizelge 6.31.'de n-Heptan-NaY için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.31. n-Heptan-NaY için elde edilen kromatogram verileri

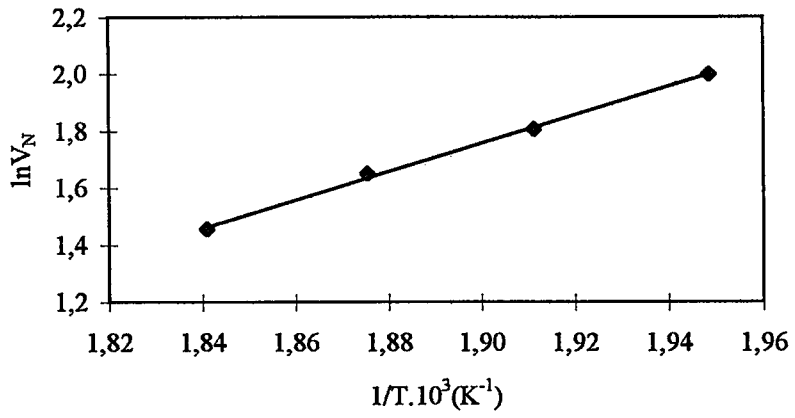
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	17	250,00	893,89	687,04	50,00	121,00
250	19	250,00	899,07	687,04	50,00	108,00
260	19	250,00	899,07	687,04	50,00	94,00
270	19	250,00	904,24	687,04	50,00	85,00

6.5.2.1 n-Heptan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.32.'de n-Heptan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.32. n-Heptan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	27,1279	3,3005
250	1,91131	22,3591	3,1072
260	1,87547	17,2863	2,8499
270	1,84094	13,9593	2,6361



Şekil 6.14. n-Heptan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.5.3. n-Oktan-NaY için elde edilen veriler

Çizelge 6.33.'de n-Oktan-NaY için elde edilen kromatogram verileri verilmiştir.

Çizelge 6.33. n-Oktan-NaY için elde edilen kromatogram verileri

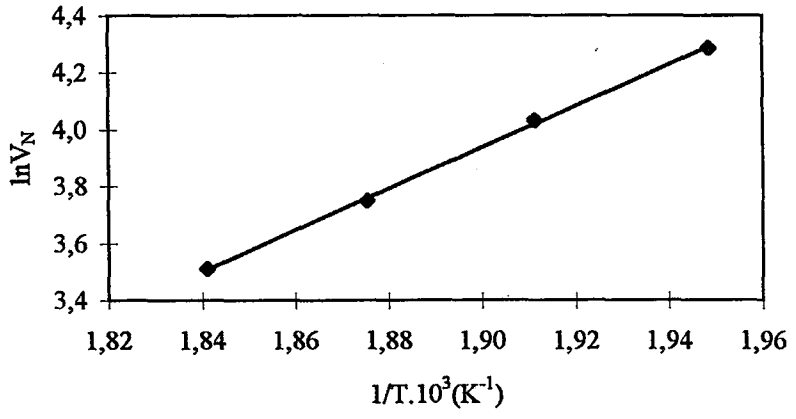
T (°C)	T_O (°C)	F_O (mm^3/s)	P_g (mmHg)	$P_ç$ (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)
240	17	500,00	893,89	687,04	45,00	140,00
250	19	500,00	899,07	687,04	45,00	118,00
260	19	500,00	899,07	687,04	45,00	99,00
270	19	500,00	904,24	687,04	45,00	87,00

6.5.3.1. n-Oktan-NaY için adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması

Çizelge 6.34.'de n-Oktan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.34. n-Oktan-NaY için T' ye karşı V_N değerleri

T (°C)	$1/T.10^3$ (K^{-1})	V_N (cm^3)	$\ln V_N$
240	1,94856	72,5957	4,2849
225	1,91131	56,2833	4,0304
260	1,87547	42,4300	3,7478
270	1,84094	33,5024	3,5116



Şekil 6.15. n-Oktan-NaY için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ grafiği

6.5.4. n-Alkan-NaY için hesaplanan adsorpsiyon parametreleri

Çizelge 6.35.'de n-Alkan-NaY için termodinamik parametreler verilmiştir.

Çizelge 6.35. n-Alkan-NaY için termodinamik parametreler

	$-\Delta Hst$ (kj/mol)	$-\Delta S.10^3$ (kj/mol.K)	$-\Delta G$ (kj/mol)
n-pentan	45,78	63,97	11,96
n-hekzan	50,52	66,70	15,28
n-heptan	56,52	74,02	17,43
n-oktan	64,71	81,87	21,46

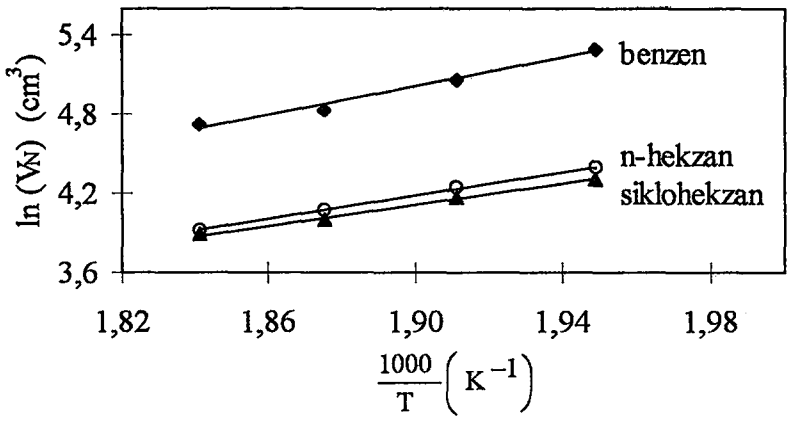
7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gaz-katı kromatografisi, çeşitli tipteki adsorbanların üzerine değişik gaz ve buharların adsorpsiyonunun incelenmesini sağlayan ve fizikokimyasal çalışmalarda kullanımı hızla artan bir metotdur.

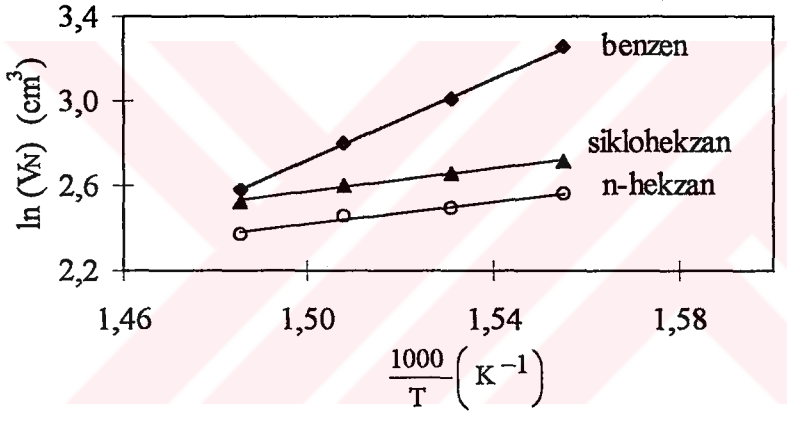
Bu çalışmada AL, 3A, 5A ve Na-Y zeolitleri üzerine aynı karbon sayılı bir n-alkan, bir aromatik hidrokarbon ve bir halkalı alkanın (hekzan, benzen ve siklohekzan) adsorpsiyonu ve Na-Y zeoliti üzerine bir seri n-alkanın (pentan, hekzan, heptan, oktan) adsorpsiyonu gaz kromatografik yöntemle incelenmiştir. Elde edilen verilerden adsorpsiyonun termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri tüm adsorbanlar için sonsuz seyrelme bölgesinde elde edilmiştir

Beklendiği üzere, sabit sıcaklık ve sabit basınçta "kendiliğinden" gerçekleştiği için adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif olması gerekir. Bunun yanında, gaz ortamda daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunduklarında daha düzenli bir hale geldiklerinden dolayı entropilerinde bir azalma olur, yani adsorpsiyon entropisi negatif işaretlidir. Ayrıca adsorpsiyon olayı ekzotermik olduğu için adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması gerekir. Bulunan tüm termodinamik parametreler (ΔH, ΔS, ΔG) beklendiği gibi negatif değerler çıkmıştır.

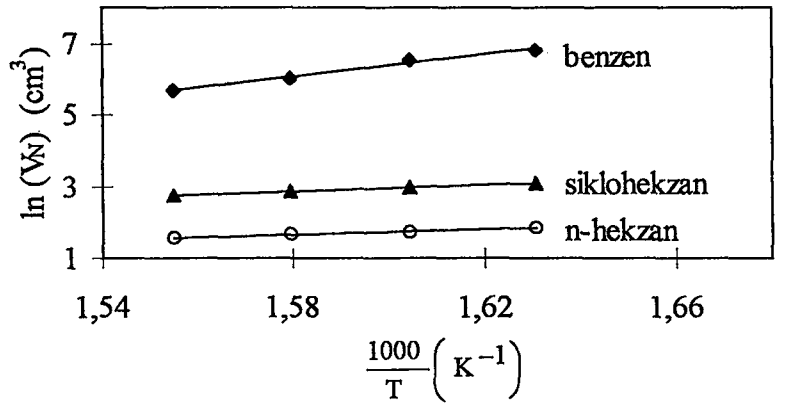
AL, 3A ,5A ve NaY üzerine hidrokarbonların adsorpsiyonunda, sonsuz seyrelme bölgesini temsil eden (alıkonma zamanı enjeksiyon hacmiyle değişmeyen) simetrik pikler elde edilmiştir. Bu adsorbanlar üzerinde C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyonu için 1/T' ye karşı $\ln V_N$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.1-4.).



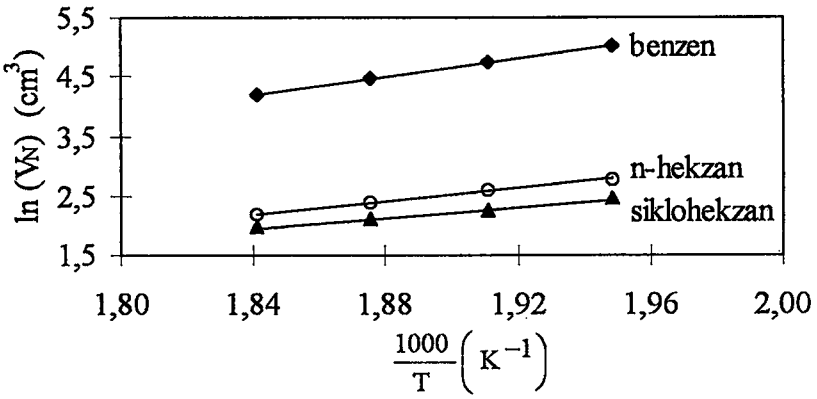
Şekil 7.1. AL üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri



Şekil 7.2. 3A üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri



Şekil 7.3. 5A üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri



Şekil 7.4. Na-Y üzerine n-hekzan, siklohekzan ve benzenin 1/T'ye karşı $\ln V_N$ değerleri

Çalışılan tüm adsorbanlar için benzenin adsorpsiyon entalpisi (ΔH) n-hekzan ve siklohekzana göre daha büyük bulunmuştur. Ayrıca benzenin 3A ve 5A üzerindeki etkileşimi AL ve NaY' den daha kuvvetlidir. Bunun tersine, n-hekzanın AL ve NaY ile olan etkileşimi 3A ve 5A'dan daha kuvvetlidir.

Aktif karbonlar, aktif alümina ve silikajel düzenli bir kristal yapıya sahip olmadıkları için gözenekler tek düze değildir. Adsorban partikülleri içerisindeki gözenek çaplarının dağılımı 20 A° ile binlerce A° arasında olabilir. Bu nedenle moleküler örnekler, (yüksek molekül ağırlıklı polimerler hariç) gözeneklere girebilir (Breck, 1984).

Benzen, n-hekzan ve siklohekzan molekülleri sırasıyla 5,23A°, 5,909A° ve 6,093A°'luk kinetik çapa sahiptirler (Ma ve Lin, 1985). Benzenin, AL ve 7,4 A°' luk gözenek çapına sahip NaY üzerindeki yüksek adsorpsiyon kapasitesinin ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyon entalpisinin sebebi, küçük boyutlu benzen moleküllerinin AL ve NaY kanallarına kolayca girebilmesidir.

A tipi zeolitler oldukça küçük gözeneklere sahiptir ve bu kristallerin dış yüzeyleri aromatik hidrokarbonlar için AL ve NaY' nin iç yüzeylerinden daha hızlı ve keskin ayırma sağlarlar. 3A ve 5A zeolitleri, 2,9A° ve 4,4A° boyutunda gözenek çapına sahiptirler (Ruthven, 1984). Bu yüzden, 3A ve 5A gözenekleri çalışılan örnekleri bünyesine alamaz. Bu moleküller, dış yüzeyde adsorplanır. 3A ve 5A'nın dış yüzeyi mezo gözeneğe karşılık gelir.

C_6 hidrokarbonlarının AL üzerindeki adsorpsiyonunda tüm termodinamik parametrelerin (ΔH, ΔS, ΔG) siklohekzan < n-hekzan < benzen sırasına göre arttığı gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Baumgarten ve arkadaşları (1977) tarafından sonlu derişim bölgesinde C_6 hidrokarbonlarının γ-alümina üzerine adsorpsiyonunda da elde edilmiştir. Ayrıca Todorovic ve arkadaşları da (1988) sonsuz seyrelme bölgeside C_6 hidrokarbonlarının alümina üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon ısısının siklohekzan $\cong$ n-hekzan < benzen sırasında olduğunu gözlemişlerdir.

Coundhary ve Menon (1976), Pt-alümina üzerine C_5-C_8 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısısını belirlemişler ve benzenin değerini, n-hekzanınkinden daha büyük bulmuşlardır. Benzer çalışma Gönenç ve arkadaşları (1993) tarafından da yapılmış ve Pt-alümina üzerine C_5-C_8 hidrokarbonlarının adsorpsiyon entalpisi ve entropisi gaz kromatografik yöntemle ölçülmüş ve n-hekzanın değeri siklohekzanınkinden daha büyük bulunmuştur. Ayrıca Katsanos ve arkadaşları da (1978) aynı sonuçları farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş alüminyum-oksit için elde etmişlerdir. Çalışılan C_6 hidrokarbonları için farklı tipteki AL adsorbanları üzerindeki adsorpsiyon ısılarına ait literatürdeki ve bu çalışmadaki değerler Çizelge 7.1.' de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Farklı tipte AL adsorbanları üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler.

	Çalışma şartları	-ΔH
Choudhary et al., 1976	Pt/Al_2O_3 Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=16,8 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 185-380°C	Hekzan= 37,1 kj/mol Benzen= 51,78 kj/mol
Gönenç et al., 1993	Pt/Al_2O_3 Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=1,99-2,71 g Taşıyıcı gaz :H_2 Sıcaklık: 185-230°C	Hekzan= 40 kj/mol Siklohekzan=34,4 kj/mol
Todorovic et al., 1998	Kromatografik alümina Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=8 g Taşıyıcı gaz :H_2 Sıcaklık: 60-100°C	Hekzan= 30 kj/mol Siklohekzan = 30 kj/mol Benzen= 39 kj/mol
Baumgarten et al., 1977	γ-alümina (S=82,6 m^2/g) Kromatografik metot Taşıyıcı gaz :H_2 Sıcaklık: 200-300°C Kaplanma miktarı=35.10^{-7} mol/g	Hekzan=42,30 kj/mol Siklohekzan = 39,4 kj/mol Benzen= 45,6 kj/mol
Aşkın and İnel., 2001	Aktif alümina (S=252 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=19,76 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 185-215°C Kaplanma miktarı =$12,5.10^{-7}$ mol/g	Hekzan= 46,02 kj/mol
Bu çalışmada	Aktif alümina (S=252 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=26,47 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 240-270°C	Hekzan= 41,02 kj/mol Siklohekzan = 37,73 kj/mol Benzen= 49,71 kj/mol

AL ve NaY için tüm termodinamik parametrelerde elde edilen sıralama (siklohekzan < n-hekzan < benzen) silika ve 13X için verilen sıralamayla aynıdır (Milonjic and Kopecni, 1984; İnel et al., 2002). Fakat aynı sıralama 3A ve 5A için elde

edilememiştir. 3A ve 5A için elde edilen sıralama (n-hekzan < siklohekzan < benzen) literatürde 4A için verilenle aynıdır (İnel et.al., 2002). Çalışılan C_6 hidrokarbonları için 3A ve 5A zeolitleri üzerindeki adsorpsiyon ısısının literatürdeki ve bu çalışmadaki değerleri Çizelge 7.2.' de verilmiştir.

Çizelge 7.2. 5A ve 3A adsorbanları üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler .

	Çalışma şartları	-ΔH
Miano, 1996	5A pellet (S= 7,8 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=0,025-0,5 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 320-380°C	Hekzan= 58,5 kj/mol
Silva and Rodrigues, 1997a;1997b	5A pellet gravimetrik metot	Hekzan=59,4 kj/mol
Tümsek and İnel, 2003	5A pellet (S= 39 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=5 g Taşıyıcı gaz :He Sıcaklık: 320-350°C	Hekzan= 32,51 kj/mol
Tümsek and İnel, 2003	3A pellet (S= 21,7 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=10,622 g Taşıyıcı gaz :He Sıcaklık: 210-240°C	Hekzan=33,98 kj/mol
Bu Çalışmada	5A pellet (S= 39m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=19,16 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 340-370°C	Hekzan=34,72 kj/mol Siklohekzan = 45,22 kj/mol Benzen=135,14 kj/mol
Bu çalışmada	3A pellet (S= 21,7 m^2/g) Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=28,60 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 370-400°C	Hekzan=27,46 kj/mol Siklohekzan = 28,55 kj/mol Benzen=86,37 kj/mol

Schimer ve arkadaşları (1980) NaY zeoliti üzerine benzen ve siklohekzanın adsorpsiyonunu çalışmışlar ve zeolitin siklohekzana doyma kapasitesini benzene göre yaklaşık %30 daha az olduğunu bulmuşlardır.

Gündüz (1992), benzenin NaX (13X) ve NaY zeoliti üzerindeki adsorpsiyonunu benzen/n-hekzan çözeltilerinden hareketle incelemiş ve benzenin daha seçici adsorplandığını göstermiştir.

Ruthven ve Kaul (1996) tarafından gravimetrik metotla, denge izoterm ve izobarlarından LaY ve NaX zeoliti üzerine n- hekzanın ve aromatik hidrokarbonların adsorpsiyon ısısı hesaplanmış ve benzenin adsorpsiyon ısısı hekzanınkinden daha büyük çıkmıştır. Yine gravimetrik yöntemle Cavalcante ve arkadaşları (1995) tarafından belirlenen silikat adsorbanı üzerinde halkalı ve silisilik parafinlerin (siklohekzan) adsorpsiyonunda da, hekzanın adsorpsiyon entalpisi siklohekzandan daha büyük çıkmıştır.

Dzhigit ve arkadaşları (1984) NaY ve NaX tipi zeolitler üzerine bazı hidrokarbonların, adsorpsiyon ısısını kalorimetrik ve gravimetrik yöntemlerle belirlemişler ve hem NaY hemde NaX için benzenin değerini, siklohekzanınkinden daha büyük bulmuşlardır. Aynı çalışmayı Papanioannou ve arkadaşları (1997) kromatografik yöntemle düşük yüzey kaplanması için yapmışlar ve adsorpsiyon ısısının NaY ve NaX için aynı sırada değiştiğini bulmuşlardır (metilsiklopentan ≅ siklohekzan < siklohekzen< benzen). Çalışılan C_6 hidrokarbonları için NaY zeoliti üzerine adsorpsiyon ısısının literatürdeki ve bu çalışmadaki değerleri Çizelge 7.3.' de verilmiştir.

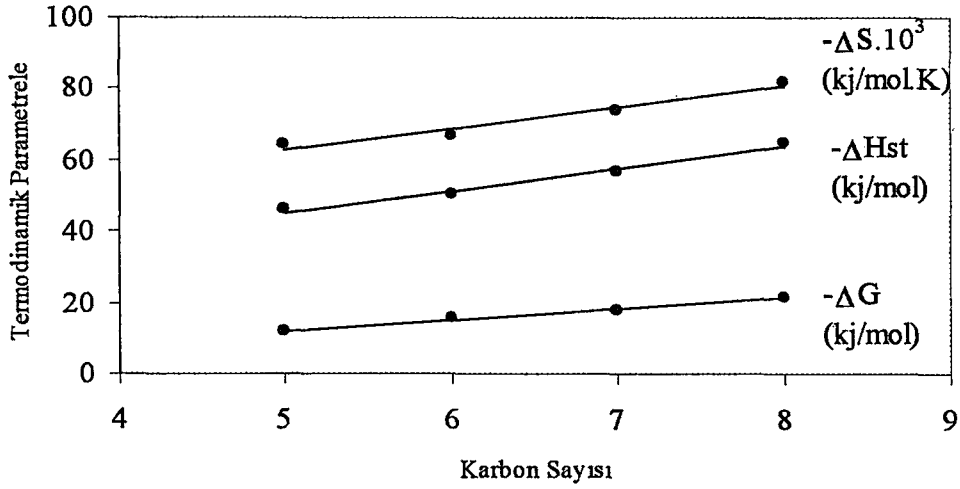
Çizelge 7.3. Na-Y üzerine C_6 hidrokarbonlarının adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler.

	Çalışma şartları	-ΔH
Dzhigit et al, 1984	Na-Y Kalorimetrik metot Sıcaklık: 50°C	Siklohekzan= 51 kj/mol Benzen= 79,5 kj/mol
Dzhigit et al, 1984	Na-Y Gravimetrik metot Sıcaklık: 120-160°C(siklohekzan) Sıcaklık: 200-240°C(benzen)	Siklohekzan= 48 kj/mol Benzen= 74 kj/mol
Bu çalışmada	NaY Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=2,36 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 240-270°C	Hekzan=50,52 kj/mol Siklohekzan = 41,44 kj/mol Benzen=67,23 kj/mol

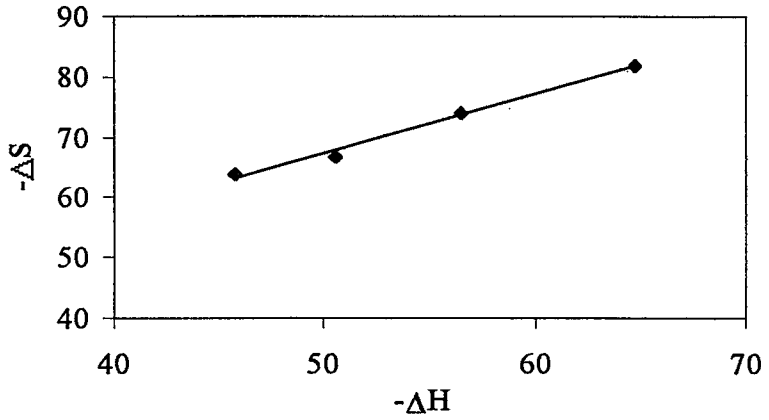
Kiselev (1967), polorize olabilirliğin karbon sayısıyla lineer olarak arttığı ve gaz-katı dağılma etkileşimi polarlaşma ile orantılı olduğundan dolayı, homolog seride karbon sayısı ile adsorpsiyon ısısının veya etkileşme enerjisinin artacağına işaret etmiştir. Ruthven ve Kaul (1998), zeolitler üzerine adsorplanan lineer hidrokarbon serisi için karbon sayısı ve adsorpsiyon enerjisi arasında orantılı bir ilişki olduğunu göstermişlerdir.

Normal alkanların adsorpsiyonunda karbon sayısıyla adsorpsiyon parametreleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu birçok çalışmada gözlenmiştir (Kopecni et al., 1980; Vavlitis et al., 1981; Domingo-Garcia,1984; Carrott and Sing, 1987; Ligner et al., 1990; Qin and Donnet, 1994; Miano, 1996; Sun et al., 1996; Rodriguez 1997; Silva and Rodrigues, 1999; Montes-Moran, 2002;).

Bu çalışmada da NaY n-alkan adsorpsiyonu için termodinamik parametreler artan karbon sayısıyla doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 7.5). Ayrıca adsorpsiyon entalpisi ve entropisi arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur (Şekil 7.6.). Bu ilişki literatürde denkleme etkisi (compensation effect) olarak verilmektedir (Domingo Garcia et el., 1990; Denayer et al., 1998).



Şekil 7.5. NaY için adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin karbon sayısı ile değişimi



Şekil 7.6. NaY için adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon entropisi arasındaki ilişki

NaY n-alkan adsorpsiyonu için literatürde yapılan çalışmalar daha çok kromatografik yöntemledir. Literatürden ve bu çalışma için elde edilen veriler Çizelge 7.4'de sunulmuştur. Bu verilerle karşılaştırıldığında NaY n-alkan adsorpsiyonu için bulunan sonuçların literatürdeki değerlerle yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.4. NaY ve Y tipi zeolit üzerine n-alkanların adsorpsiyon ısıları için çeşitli değerler

	Çalışma şartları	-ΔH
Denayer et al, 1998	NaY (923 m^2/g) Kromatografik metot Taşıyıcı gaz :H_2 Sıcaklık: 275-400°C	Pentan= 39,4 kj/mol Hekzan= 45,5 kj/mol Heptan= 51,9 kj/mol Oktan= 57,5 kj/mol
Denayer et al, 1998	Y Kromatografik metot Sıcaklık: 200-375°C	Pentan= 36,1 kj/mol Hekzan= 44,2 kj/mol Heptan= 50,1 kj/mol Oktan= 55,9 kj/mol
Bu çalışmada	NaY Kromatografik metot Dolgu maddesi miktarı=2,36 g Taşıyıcı gaz :N_2 Sıcaklık: 240-270°C	Pentan= 45,48 kj/mol Hekzan=50,52 kj/mol Heptan= 56,52 kj/mol Oktan= 64,71 kj/mol

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adamson, W.A., 1967, Physical Chemistry of Surface, 2nd ed., Interscience Publishers, 747 p.

Akın, A.N., 1996, Development of caprecipitated cobalt-alumina catalysts for the production of C_1-C_4 hydrocarbons by carbonmonoxide hydrogenation, PhD Thesis, Boğaziçi University, Institute for Graduate Studies in Science and Engineering, 190 p.

Aşkın, A., İnel, O., 2001, Evaluation of the heat of adsorption of some n-alkanes on alumina and zeolite by inverse gas chromatography, Seperation Science and Technology, 36(3), 381-397.

Atkins, P.W., 1994, Physical Chemistry, 5th ed., Oxford University Press, 1031p.

Bandosz, T.J., Jagiello, J., Andersen, B., and Schwarz, J.A., 1992, Inverse gas chromatography study of modified smectite surfaces, Clays and Clay Minerals, 40, 3, 306-310.

Baumgarten, E., Weinstrauch, F., and Höffkes, H., 1977, Adsorption isotherms of hydrocarbons on γ–alumina, J. of Chromatography, 138, 347-54.

Beeck, O., 1950, Hydrogenation Catalysts, Discussions Faraday Soc., 8, 118-28.

Betz, W.R. and Supina, R., 1989, Determination of the gas chromatographic performance characteristics of several graphitized carbon blacks, J. of Chromatography, 471, 105-112.

Boudreau, S.P. and Cooper, W.T., 1987, Determination of surface polarity by heterogeneous gas-solid chromatography, Anal. Chem., 59, 2, 353-58.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Boutboul, A., Lenfant, F., Giampaoli, P., Feigenbaum. A., Ducruet, V., 2002, Use of inverse gas chromatography to determine thermodynamic parameters of aroma-starch interactions, J. Of Chromatography, 969, 1-2, 9-16.

Braun, R.D., 1983, Introduction to Chemical Analysis, McGraw- Hill Book Company, 462 p.

Breck, D.W, 1984, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, , R.E Krieger Publishing Company, Malabar, 771p.

Brooks, C.S. and Kehrer, V.J., 1969, Chemisorption of carbon monoxide on metal surfaces by pulse chromatography, Anal. Chem., 41, 1, 103-106.

Cavalcante, C.L., Ruthven, D.M., 1995, Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicate. 1. Equilibrium, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 177-184.

Carrott, P.J.M. and Sing, K.S.W., 1987, Gas chromatographic study of microporous carbons, J. of Chromatography, 406, 139-44.

Charmas, B. and Leboda, R., 2000, Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents, J. Chromatogr. A, 886, 133-152.

Chen, C. and Wu. S., 1995, The Adsorption of Benzene, Toluene and Ethylbenzene on Soils Near Infinite Dilution, Chemosphere, 31, 4225-4235.

Choundhary, V.R. and Menon P.G., 1976, Gas chromatographic determination of effective diffusivites and heats of adsorption of C_5-C_8 Hydrocarbons on a commercial Platinoum-alumina reforming catalyst, J.of Chromatography, 116 431-437.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Choundhary, V.R. and Akolekar, D.B., 1987, Site energy distribution and catalytic properties of microporous crystalline $AlPO_4$-5, J. o f Catalysis, 103, 115-125.

Choundary, V.R., Jasra, R.V., and Bhat, T.S.G.,1993, Adsorption of a nitrogen-oxygen mixture in NaCaA zeolites by elution chromatography, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 548-52.

Comstock, M.J., 1989, Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, Washington, DC., 391p.

Conder, J.R. and Young, C.L., 1979, Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, John Wiley & Sons, 632 p.

Cremer, E. and Huber, H., 1961, Messung von adsorptions-izothermen an katalysatoren bei hohen temperaturen mit hilfe der gas festkörper-euierungschromatographie, Adgewandte Chemie, 73, 13, 461-65.

Denayer, J.F., Baron, C.V., Martens, J.A. and Jacobs, P.A., 1998, Chromatographic study of adsorption of n-alkanes on zeolites at high temperatures, J. Phys. Chem.B, 102, 3077-3081.

Denayer, J.F., Souverijns W., Jacobs P.A., Martens, J.A., Baron, C.V , 1998, High-temperature low-pressure adsorption of branced C_5-C_8 alkanes on zeolite beta, ZSM-5, ZSM-22, Zeolite Y, and Mordenite, J. Phys. Chem. B, 102, 4588-4597.

Deng, S.G. and Lin, Y.S., 1995, Sol-gel preparation and properties of alumina adsorbents for gas seperation, AIChE J., 41, 3, 559-570.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Doetsch, I.H., Ruthven, D.M. and Loughlin, K.F., 1974, Sorption and diffusion of n-heptane in 5A zeolite, Can. J. Chem., 52, 2717-2724.

Domingo-Garcia, M., Lopez-Garzon, F.J., Lopez-Garzon, R., and Moreno-Castilla, C., 1985, Gas chromatographic determination of adsorption isotherms, spreading pressures, London force interactions and equations of state for n-alkanes on graphite and carbon blacks, J. of Chromatography, 324, 19-28.

Domingo-Garcia, M., Fernandez-Morales, I., Lopez-Garzon, F.J., Moreno-Castilla, C., 1984, Adsorption of hyrocarbons on graphites and graphitized carbon black at zero surface coverage, J. of Chromatography, 294, 41-50.

Domingo-Garcia, M., Fernandez-Morales, I., Lopez-Garzon, F.J., Moreno-Castilla, C. and Prados-Ramirez, M.J., 1990, The dynamic adsorption of several hydrocarbons on active carbons, J. Colloid and Interface Science, 136, 160-167.

Dorris, G.M. and Gray, D.G., 1979, Adsorption, spreading pressure, and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces, J. Colloid and Interface Science, 71, 93-106.

Dose, E.V., Jacobson, S., and Guiochon, G., 1991, Determination of isotherms from chromatographic peak shapes, Anal. Chem., 63, 833-839.

Dzhigit, O.M., Kiselev A.V., Rachmanova T.A., 1984, Henry's constants, isoterms and heats of adsorption of some hydrocarbons in zeolites of faujasite type with different content of sodium cations, Zeolites, 4, 389-397.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fiedler, K., Lohse, U., Sauer, J., Stach, H., Thamm, H., and Schirmer, W., 1980, Thermodynamic study on the influence of the electrostatic field upon the adsorption of n-paraffins in zeolites of faujasite-type, Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites, Ed. by Rees L.V., 490-500.

Flanigen, E.M., 1991, Zeolites and molecular sieves an historical perspective, Introduction to Zeolite Science and Practice, Eds: VanBekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., 13-34.

Fowlis, I. A., 1995, Gas Chromatography, 2nd ed., John Wiley & Sons, 258 p.

Greene, S.A. and Pust, A., 1958, The determination of heats of adsorption by gas-solid chromatography, J.Phys. Chem., 62, 55-58.

Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Press, London, 303p.

Gönenç, G. Yıldırım, R., Beler-Baykal, A.B., Önsan Z.I., 1993, Adsorption parameters of some C_5-C_8 paraffinic hydrocarbons on platinum-alumina by gas chromagraphic pulse tecniques, Applied CatalysisA: General, 103, 35-42.

Gündüz, G., 1992, Bir NaY ve NaX zeoliti üzerinde benzen adsorpsiyonu, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 16, 325-329.

İnel , O., Topaloğlu. D., Aşkın, A., Tümsek F., 2002, Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbons on 4A and 13X zeolites by inverse gas chromatography, Chemical Eng. J., 4008, 1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jagiello, J., Bandosz, T.J., and Schwarz, J.A., 1992, Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons, Carbon, 30, 1, 63-69.

Jagiello, J.,Bandosz, T.J., and Schwarz, J.A., 1994, Study of carbon microstructure by using inverse gas chromatography, Carbon, 32, (4), 687-91.

Katsanos, N.A., Lycourghiotis , A.; Tsiatsios, A., 1978,Thermodynamics of adsorption based on gas-solid chromatography, J. of Chemical Society, 74, 575-582.

Katsanos, N.A., Karaiskakis, G., and Vassilakos, C.H., 1989, Adsorption, reaction and desorption rate constants measured simultaneously by gas chromatography, Pure and Appl. Chem., 61, 11, 2057-58.

Katsanos, N.A., 1993, Studies of diffusion and other rate processes by gas chromatography, Pure and Appl. Chem., 65, 10, 2245-52.

Katsanos, N. A., Thede, R., and Kalantzopoulou, F. R., 1998, Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography, J. Chromatogr. A, 795, 133-184.

Katsanos, N.A., Rakintzis, N., Kalantzopoulou, F.R., Arvanitopoulou, E., and Kalantzopoulous, A., 1999, Measurement of adsorption energies on heterogeneous surfaces by inverse gas chromatography, J. Chromatogr. A, 845, 103-111.

Kiselev, A.V., 1967, Proc. 1st Int. Conference on Zeolites, London, p.252.

Kiselev, A.V. Giddings, J.C., Keller, R.A., 1967, Advances in Chromatography,Eds.; Marcel Dekker Co. New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kiselev, A.V. and Yashin, Y.I., 1969, Gas Adsorption Chromatography, Plenum Press, 254 p.

Kontominas, M.G., Gavara, R., and Giacin, J.R., 1994, The adsorption of hydrocarbons on polystyrene by inverse gas chromatography: Infinite dilution concentration region, Eur. Polym. J., 30, 2, 265-269.

Kopecni, M.M, Milonjic, S.K., and Laub, R.J., 1980, Gas-solid chromatographic properties of alkali- metal modified silica, Anal. Chem., 52, 1032-35.

Lee, H.L. and Luner, P., 1991, Adsorption characteristics of alkylketene dimer sized papers determined by inverse gas chromatography at finite concentration, J. of Colloid and Interface Sci., 1991, 146, 1, 195-205.

Lee, H.L. and Luner, P., 1993, Analysis of The adsorption of alkanes on high surface area cellulose by inverse gas chromatography, J. Wood Chem. Technol., 13, 127-144.

Leffler, A.J., 1966, Determination of effective diffusivities of catalysts by gas chromatography, J of Catalysis, 5, 22-26.

Levine, I. N., 1995, Physical Chemistry, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 901p.

Li, K., Kennedy, E.M., and Chen, S.Z., 1998, Adsorption of n-butane and n-heptane on 5A zeolite, Separ. Sci. Technol., 33, 11, 1571-1584.

Ligner, G., Sidqi, M., Jagiello, J., Balard, H.. and Papirer, E., 1990, Characterization of specific interaction capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes. Part II: Adsorption on crystalline silica layer surfaces, Chromatographia, 29, 1/2, 35-38.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ma, Y.H.; Y.S. Lin, 1985, Adsorption of Liquid Hyrocarbons İn Silicate, American Institute of Chemical Engineers. No.2, AIChE Symposium Series, 81, 39.

Markovic, M.M., Kopecni, M.M., Milonjic, S.K., and Ceranic, T.S., 1989, Thermodynamics of adsorption of organics on a cobalt-modified solid obtained from colloidal silica, J. of Chromatography, 463, 281-95.

Mc Kay, G., 1996, Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Waste Waters, CRC Press Inc.,186p.

Mc Nair, H.M. and Miller, J.M., 1998, Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons, 200 p.

Miano, F., 1996, Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A, Colloids and Surfaces A, 110, 95-104.

Miertus, S. and Miertusova, J., 1984, Journal of Chromatography, 286, 31-36.

Milonjic, S.K. and Kopecni, M.M., 1984, A gas chromatographic study of the adsorption of organics on thermally treated silicas, Chromatographia, 19, 342-46.

Milonjic, S. K., 1999, Surface properties of metal ions modified silicas, Colloid Surface A, 149, 461-466.

Montes-Moran, M.A., Paredes, J.I., Marties-Alonso, A., Tascon J.M.D., 2002, Adsorption of n-alkanes on plasma-oxidized high-strength carbon fibers, J. of Colloid and Interface Science, 247, 290-302.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mukhopadhyay, P., H.P. Schreiber, 1995, Aspects of Acid-Base Interactions and Use of Inverse Gas Chromatography, Colloids Surfaces A, 100, 47.

Nawrocki, J., 1987, How to count strong adsorption sites by gas chromatography, Chromatographia, 23, 10, 722-26.

Papaioannou, Chr., Petroutsos, G., Gunber W., 1997, Examination of the adsorption of hyrocarbons at low coverage on faujasite zeolites, Solid State Ionics, 101-103, 799-805.

Papirer, E., Balard, S.L.H., and Jagiello, J., 1991, Surface energy and adsorption energy distribution measurements on some carbon blacks, Carbon, 29, 8, 1135-43.

Parcher, J.F. and Hyver, K.J., 1984, Gas chromatographic determination of binary adsorption ısotherms, J. of Chromatography., 302, 195-204.

Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., 1974, Adsorption on Solids, 1nd ed., Butterworth Publishers, 680p.

Pyda, M. and Guiochon, G., 1997, Surface properties of silica-based adsorbents measured by inverse gas-solid chromatography at finite concentration, Langmuir, 13, 1020-25.

Qin, R.Y. and Donnet, J.B., 1994, Influence of thermal and surface treatments on surface properties of pitch-based carbon fibers studied by inverse gas chromatography, Carbon, 32, 1, 165-74.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rudolph, J. and Bachmann, K., 1980, Use of isothermal gas chromatography for the determination of the adsorption enthalpies and entropies of inorganic halides at high temperatures, J. of Chromatography, 187, 319-29.

Rodriguez, M.A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M.J., Oteo, J.L., 1997, Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of slates, Clays and clay Minerals, 45(5), 670-680.

Ruthven, D.M., and Kumar, R., 1980, An experimental study of single-component and binary adsorption equilibria by a chromatographic method, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 27-32.

Ruthven, D.M., 1983, Diffusion in A, X, and Y zeolites, ACS Symposium Series 218, 345-366.

Ruthven, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 2nd ed., Wiley- interscience Publishers , 443p.

Ruthven, D.M., Kaul, B.K., 1996, Adsorption of n-hexane and intermediate molecular weight aromatic hydrocarbons on LaY zeolite, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2060-2064.

Ruthven, D.M., Kaul, B.K., 1998, Compensation Theory of Adsorption: Correlation and Prediction of Henry Constants For Lineer Parafins on Zeolite Adsorbents, Adsorption, 4, 269.

Schirmer, W., Thamm, H., Lohse, U., 1980, The influance of dealuminaton of synthetic Y zeolites on the equilibrium of adsorption of C_6 hydrocarbons, The Proceeding the Conference on the Properties and Applications of Zeolite, The Chemical Society, 204-213.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Schultz, J.F., Lavielle, L., and Martin, C., 1987, Surface properties of carbon fibers determined by inverse gas chromatography, J. Chem. Phys., 84, 231-237.

Shaw, D.J., 1992, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4th ed., Butterworth, 306.

Sidqi, M., Ligner, G., Jagiello, J., Balard, H., and Papirer, E., 1989, Characterization of specific interaction capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes, Part I: Adsorption on open surfaces, Chromatographia, 28, 11/12, 588-592.

Silva, J.A.C. and Rodrigues, A.E., 1999, Multisite Langmuir model applied to the interpretation of sorption of n-paraffins in 5A zeolite, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2434-2438.

Silva, J.A.C. and Rodrigues, A.E., 1997a, Sorption and diffusion of n-pentane in pellets of 5A zeolite, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 493-500.

Silva, J.A.C. and Rodrigues, A.E., 1997b, Equilibrium and kinetics of n-hexane sorption in pellets of 5A zeolite, AIChe Journal, 43 (10), 2524-2534.

Smidsrod, O., Guillet, J.E., 1976, Study of polymer-solute interactions by gas chromatography, Macromolecules, 2, 272-277

Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw-Hill , 676 p.

Sun, M.S., Talu, O., Shah, D.B., 1996, Adsorption equilibria of C_5-C_{10} normal alkanes in silicate crytals, J. Phys. Chem.,17276-17280.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Suzuki, M., 1990, Adsorption Engineering, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 290p.

Vavlitis, A.P., Ruthven, D.M., and Loughlin, K.F., 1981, Sorption of n-pentane, n-octane, and n-decane in 5A zeolite crystals, J. Colloid Interface Sci., 84, 2, 526-531.

Voelkel, A., 1991, Inverse gas chromatography: characterization of polymers, fibers, modified silicas and surfactants, Crit. Rev. Anal. Chem., 22,5, 411-439.

Wedler, G., 1970, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterwoths, 250 p.

Werner, U., Bulow M., and Schirmer, W., 1975, Physical Adsorption, II. Czechoslv. Conf., Physical Adsorption, Librice, 101-105.

Williams, D.R., 1991, European Chromatography and Analysis, p.9.

Witkiewicz, Z., Grajek, H., and Choma, J., 1991, Chromatographic determination of the physico-chemical parameters of adsorption on active carbons, J. of Chromatography, 556, 441-456.

Tranchant, J., 1969, Practical Manual of Gas Chromatography, Elsevier Publishing Company, 387 p.

Todorovic, M., Kopecni, M.M., Comor, J.J., 1988, Reversibilty of solvent-induced surface modification of alumina adsorbents, J. of Chromatography, 442, 105-110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tümsek, F., İnel, O., 2003, Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some n-alkanes on A type zeolites by inverse gas chromatography, Chem. Eng. J.,in press.

Voyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry, Mir Publishers, 560p.

Yıldırım, R., 1988, Gas chromatographic study of hydrocarbon adsorption on platinum-alumina catalyst, M.S Thesis, Institute for Graduate Studies in Science and Engineering, Boğaziçi University, 147 p.

Yücel, H. ve Çulfaz, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, 3, 10, 1-20.

EK I

GAZ KROMATOGRAFİSİNİN ÖZELLİKLERİ

Unicam 610 GC

Boyutlar : 580x500x500 mm

Dedektörler : Isıl iletkenlik dedektörü için;

- Sıcaklık aralığı : 100-300
- Doğruluk : 2.10^{-9} g/ml(nonan için)
- Zayıflatma(attenuation) : 0,25-1024
- Taşıyıcı gaz : N_2 veya He

Alev iyonlaşma dedektörü için;

- Sıcaklık aralığı : 100-450
- Doğruluk : 1.10^{-12} gs^{-1} (toluen için)
- Zayıflatma(attenuation) : 0,25-1024
- Taşıyıcı gaz : Ar, N_2 veya He

Enjektör Fırını : Sıcaklık aralığı: 50-450°C

- Doğruluk : 100-300°C aralığında ±%1
- Kontrol : 0,6 °C

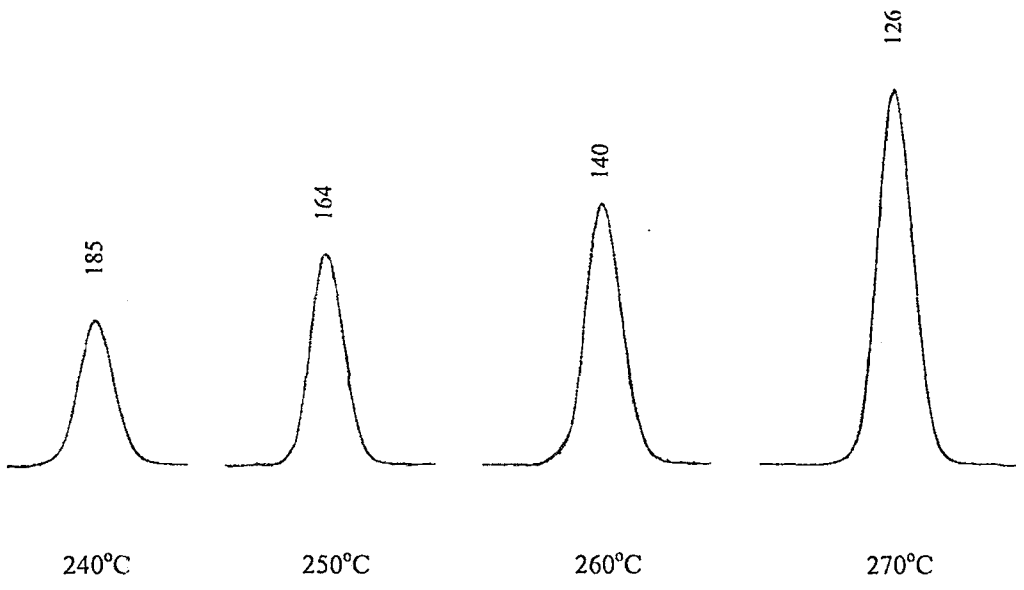
Kolon Fırını : Sıcaklık aralığı: 50-450°C

- Doğruluk : 100-300°C aralığında ±%1
- Kontrol : ±0,05 °C

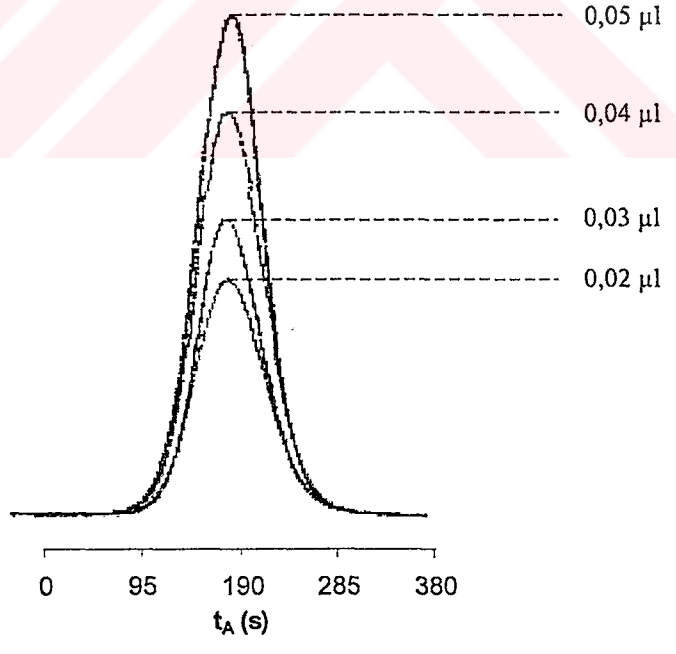
Dedektör Fırını : Sıcaklık aralığı: 50-450°C

- Doğruluk : ±%1
- Kontrol : ±0,02 °C

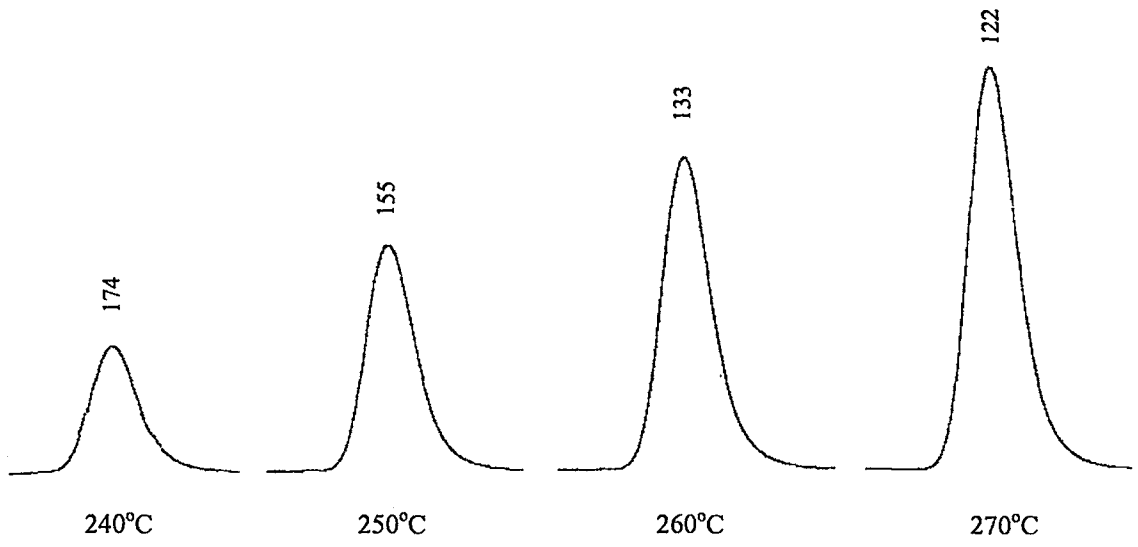
Kolon sistemi : Boyutu 270x270x270 mm



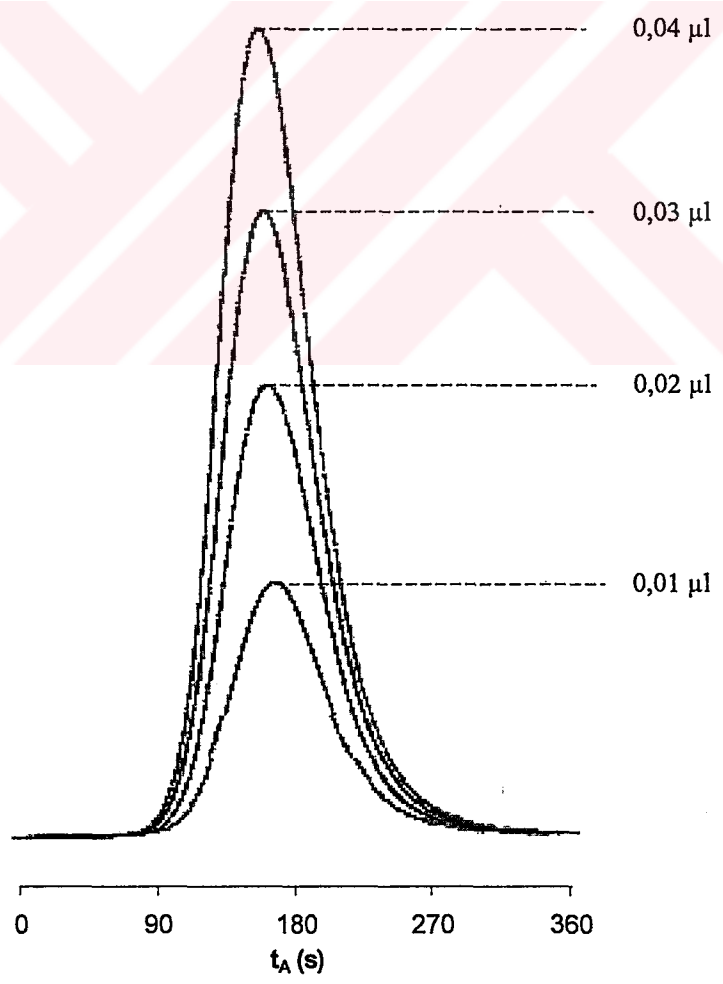
Şekil II.A.1. n-Hekzan-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=4cm/dk, AT=1024, ölçek=1/2)



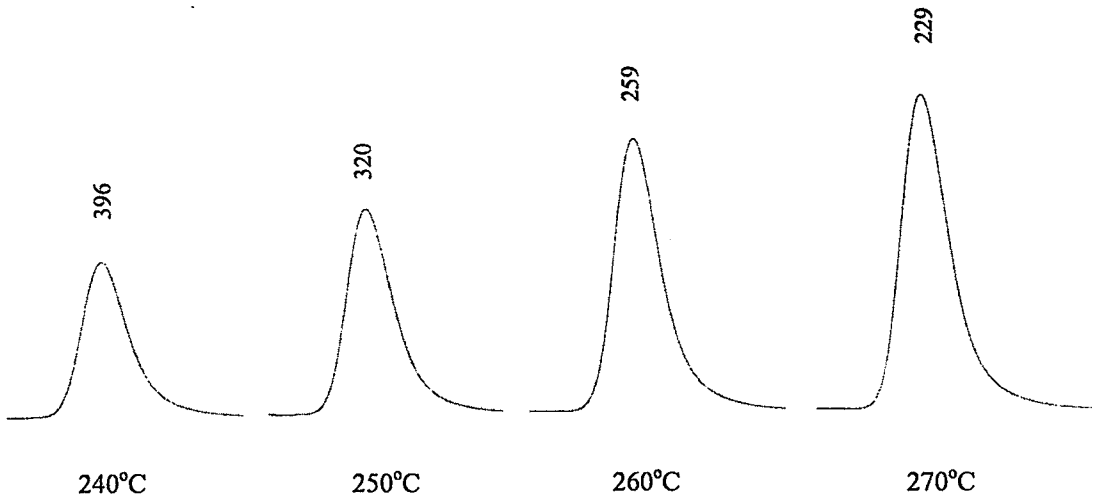
Şekil II.A.2. n-Hekzan-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C, v=4 cm/dk, AT=1024)



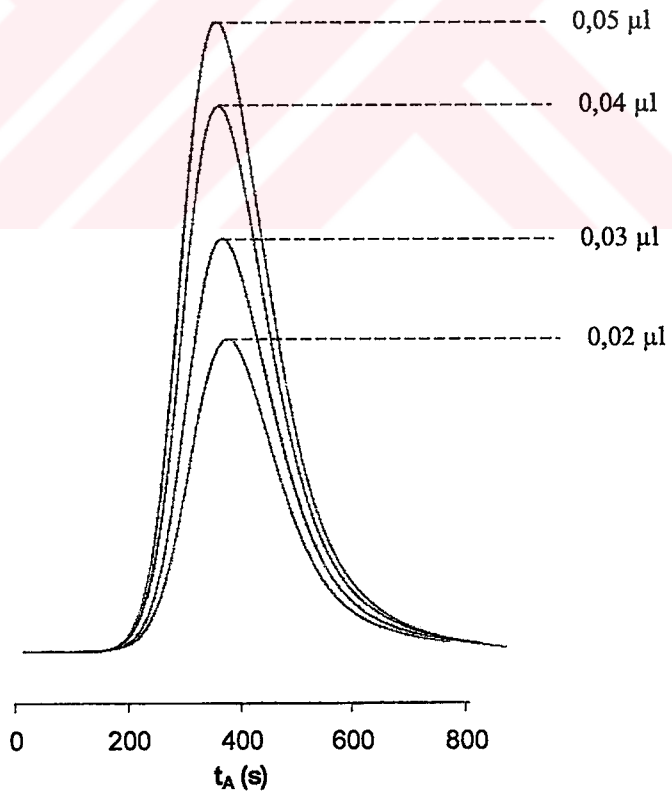
Şekil II.A.3. Siklohekzan-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, ν=4cm/dk, AT=1024,ölçek=1/2)



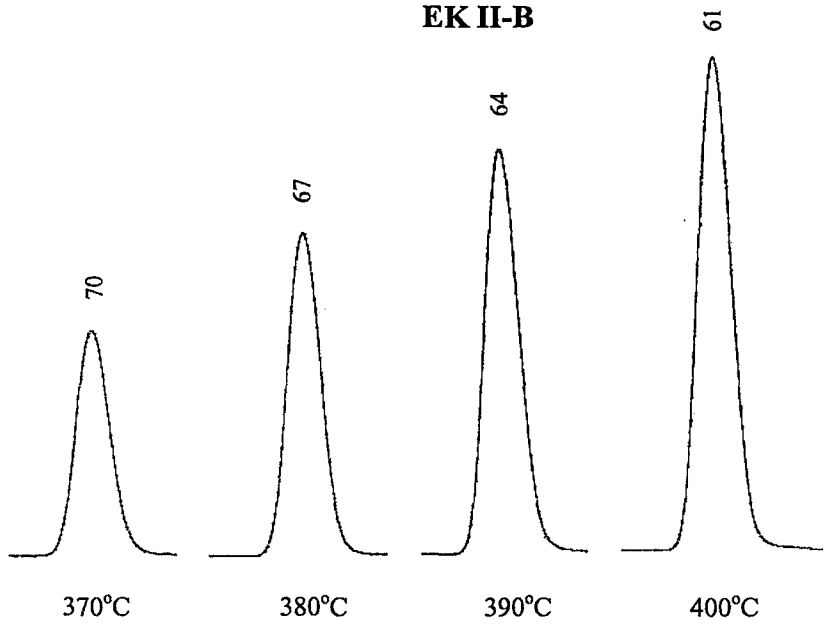
Şekil II.A.4. Siklohekzan-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C, ν=4cm/dk, AT=1024)



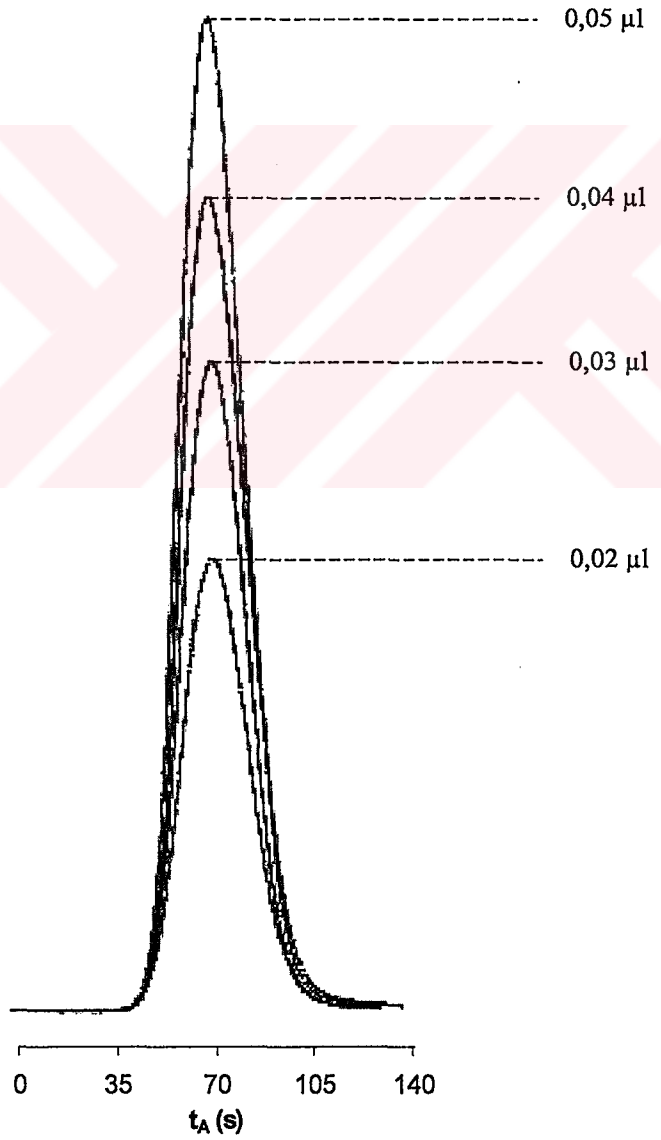
Şekil II.A.5. Benzen-AL için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=2cm/dk, AT=1024, ölçek=1/4)



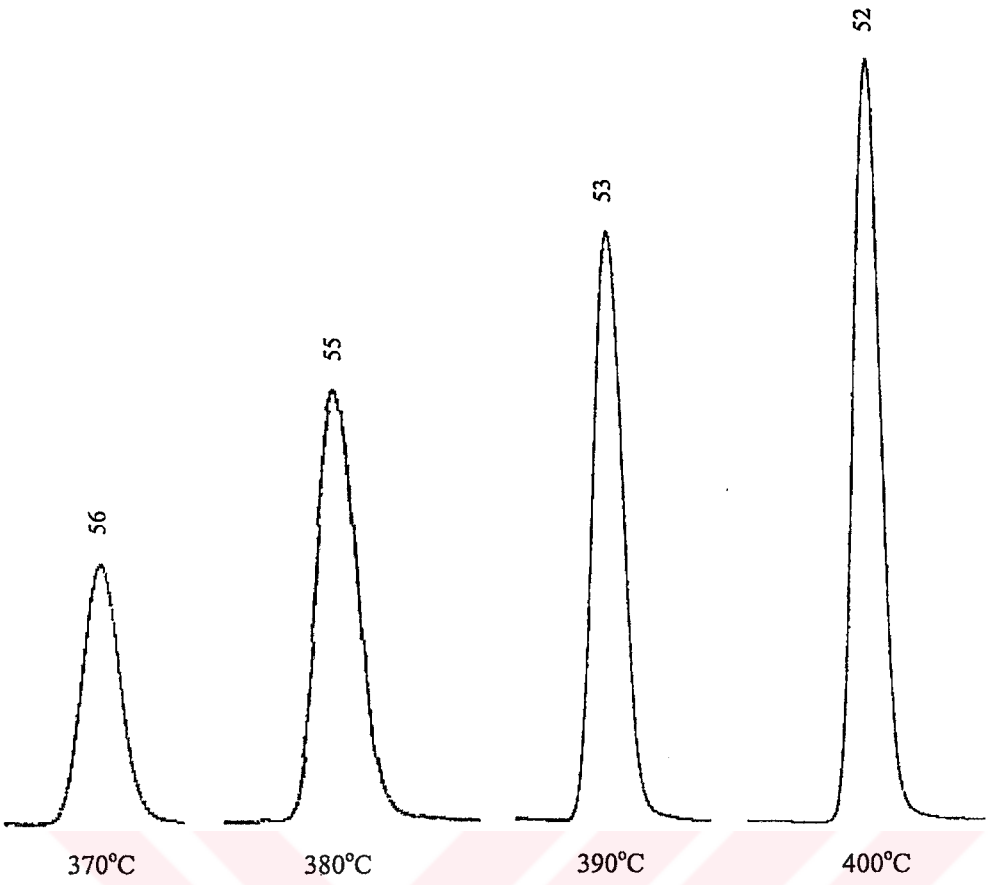
Şekil II.A.6. Benzen-AL için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C, v=2cm/dk, AT=1024, ölçek=1/2)



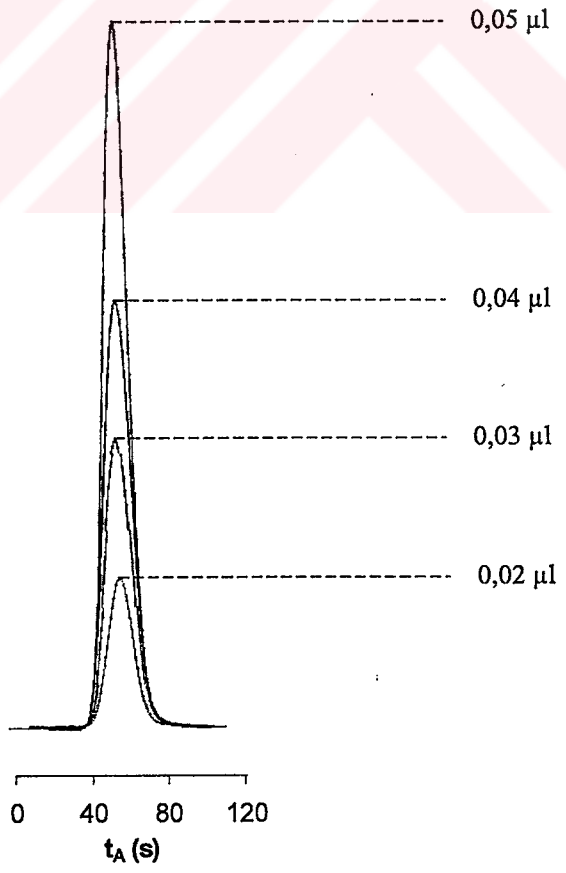
Şekil II.B.1. n-Hekzan-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, ν=4cm/dk, AT=64, ölçek=1/2)



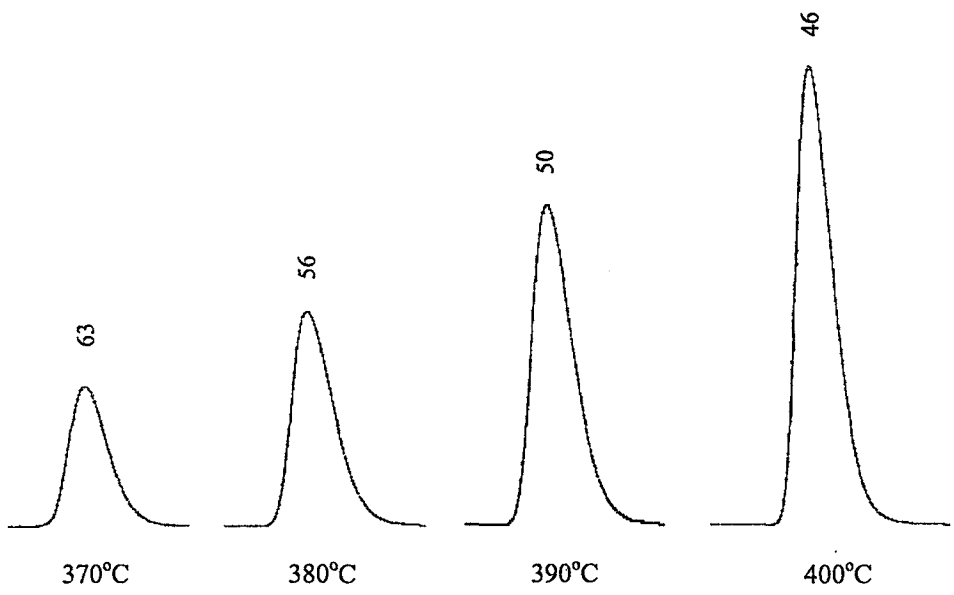
Şekil II.B.2. n-Hekzan-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=370°C, ν=4cm/dk, AT=64, ölçek=1/2)



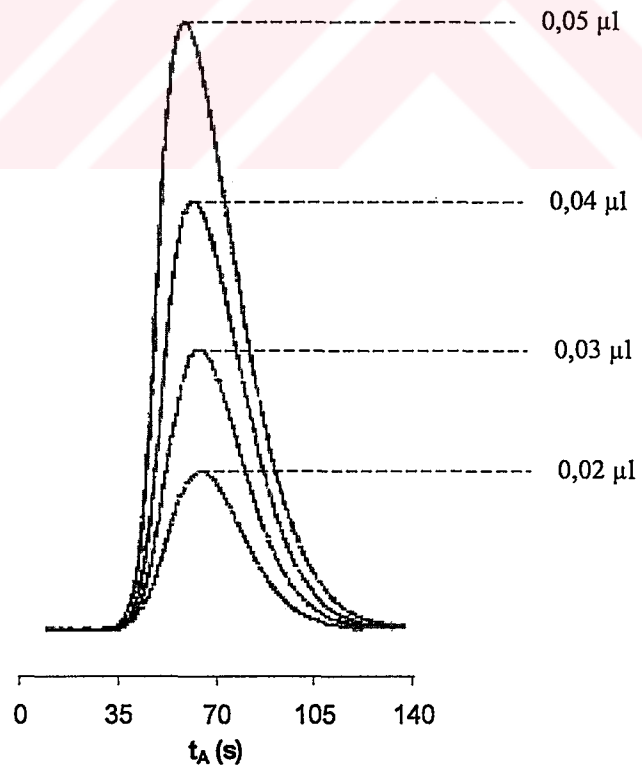
Şekil II.B.3. Siklohekzan-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=8cm/dk, AT=256, ölçek=3/4)



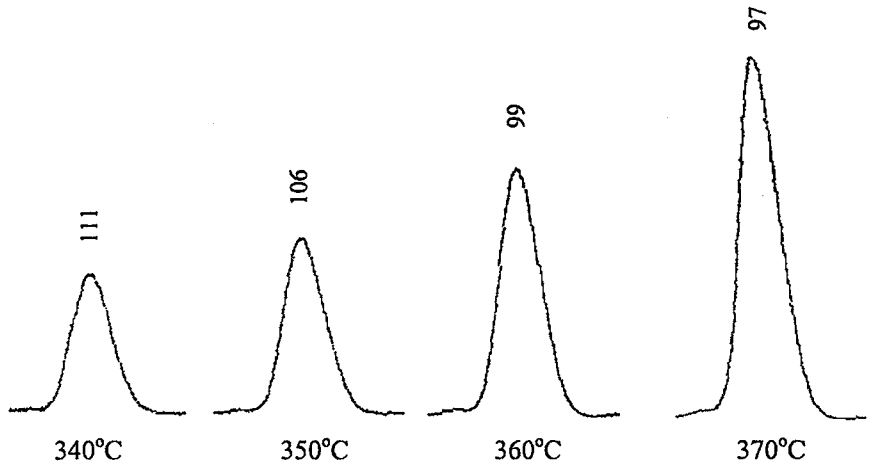
Şekil II.B.4. Siklohekzan-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=370°C, v=8cm/dk, AT=256, ölçek=3/4)



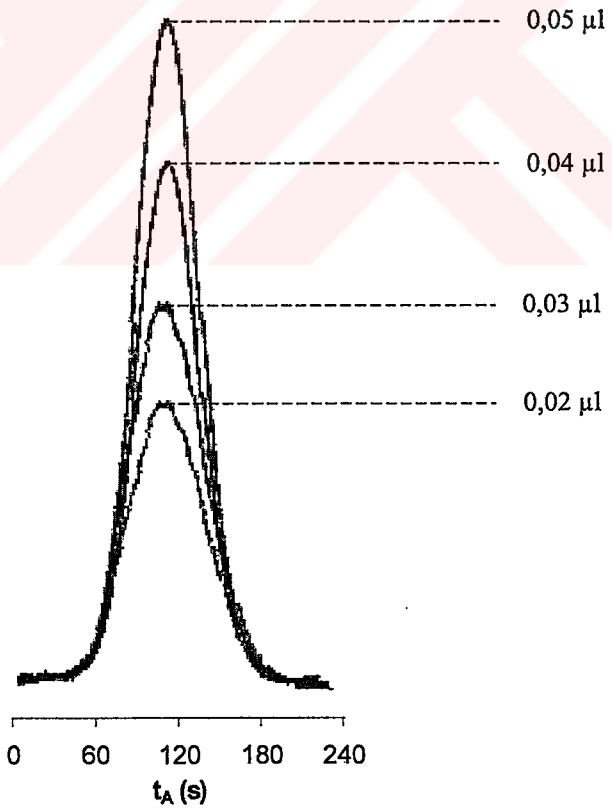
Şekil II.B.5. Benzen-3A için 370-400°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=8cm/dk, AT=256, ölçek=1/2)



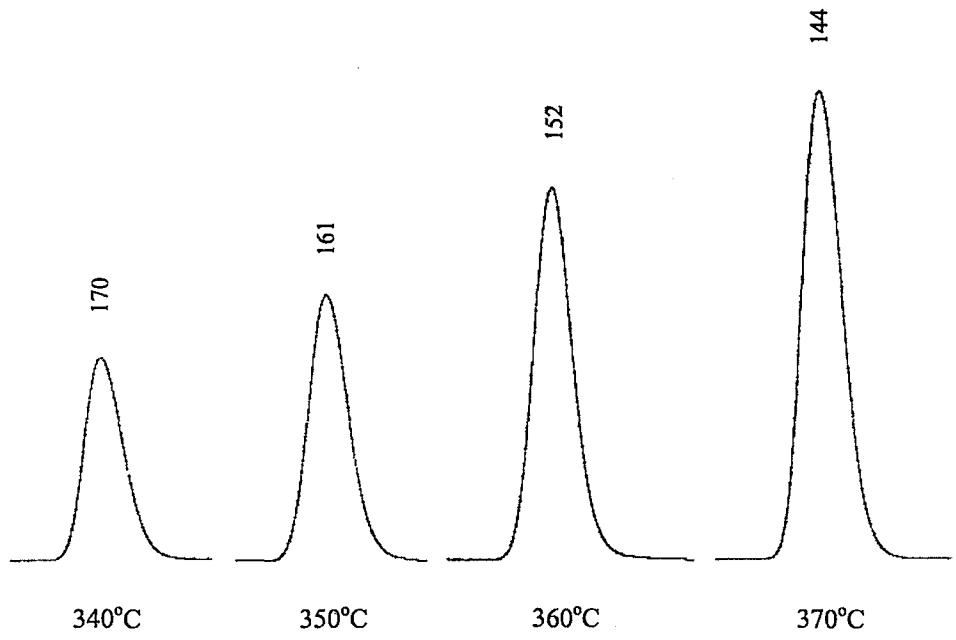
Şekil II.B.6. Benzen-3A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=370°C, v=8cm/dk, AT=256)



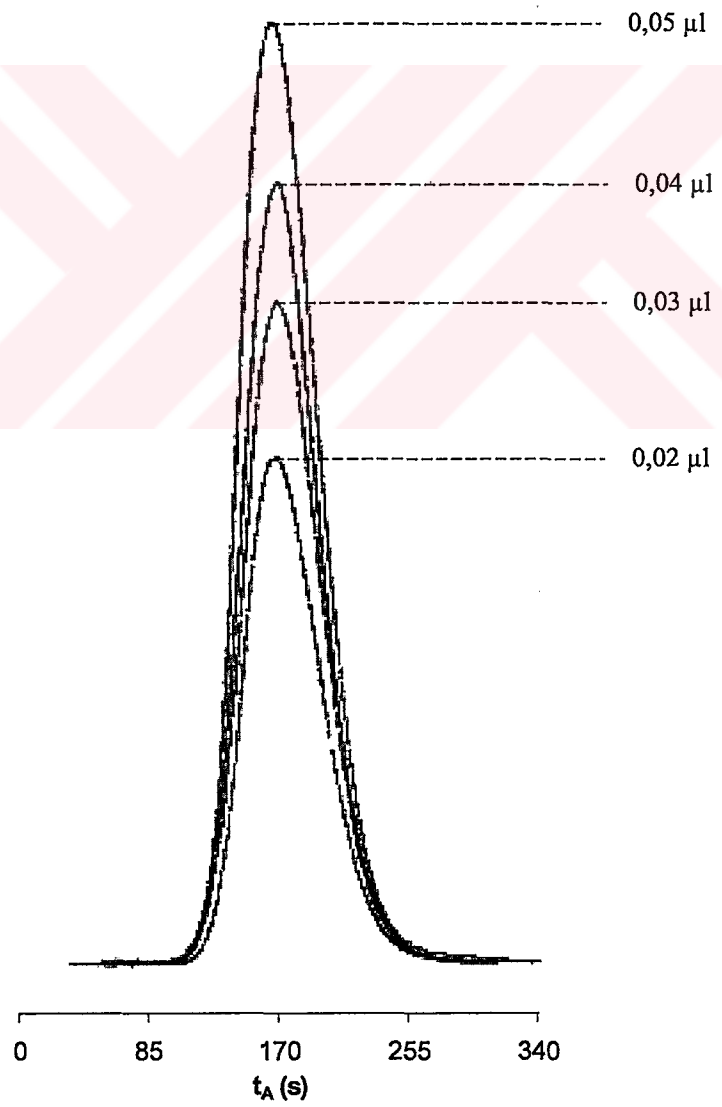
Şekil II.C.1. n-Hekzan-5A için 340-370^{0}C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=4cm/dk, AT=16, ölçek=1/2)



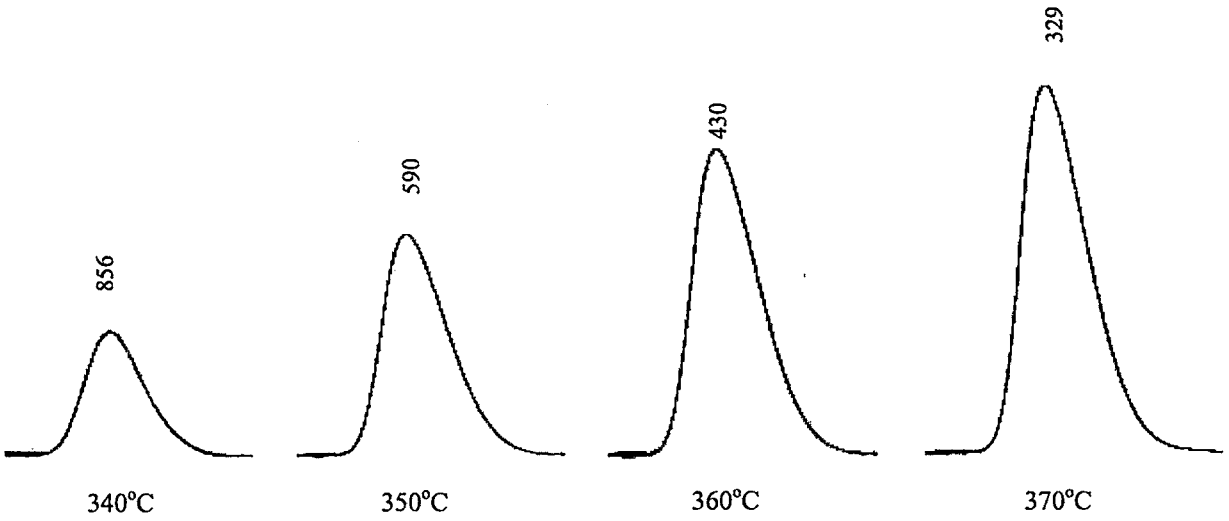
Şekil II.C.2. n-Hekzan-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=340°C, v=4cm/dk, AT=16)



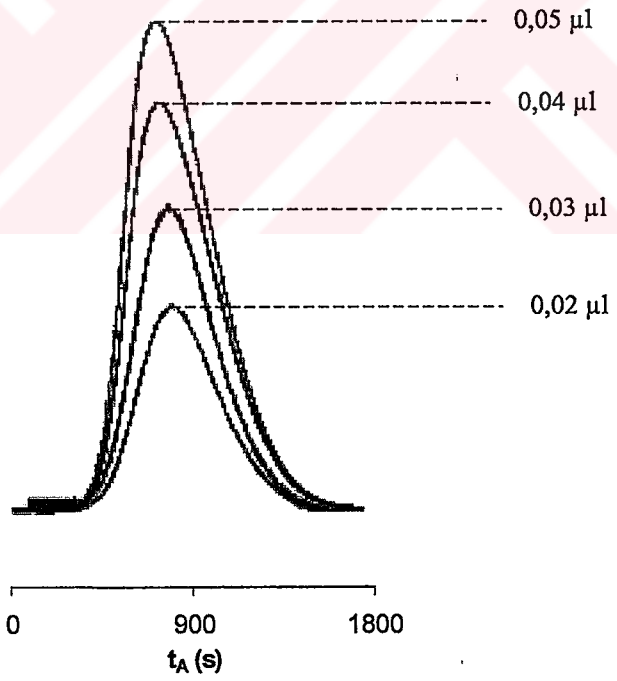
Şekil II.C.3. Siklohekzan-5A için 340-370^{0}C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=4cm/dk, AT=64, ölçek=1/2)



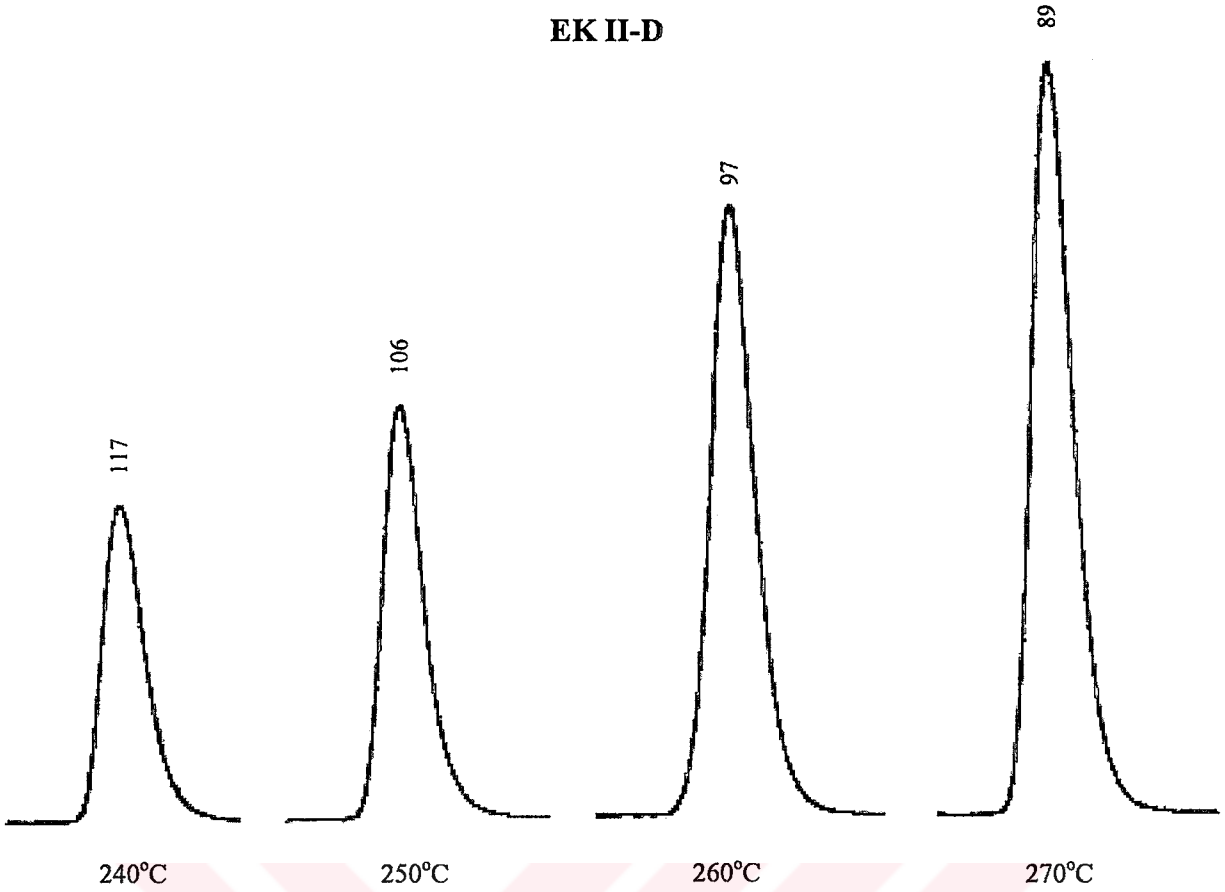
Şekil II.C.4. Siklohekzan-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=340°C v=4cm/dk, AT=64)



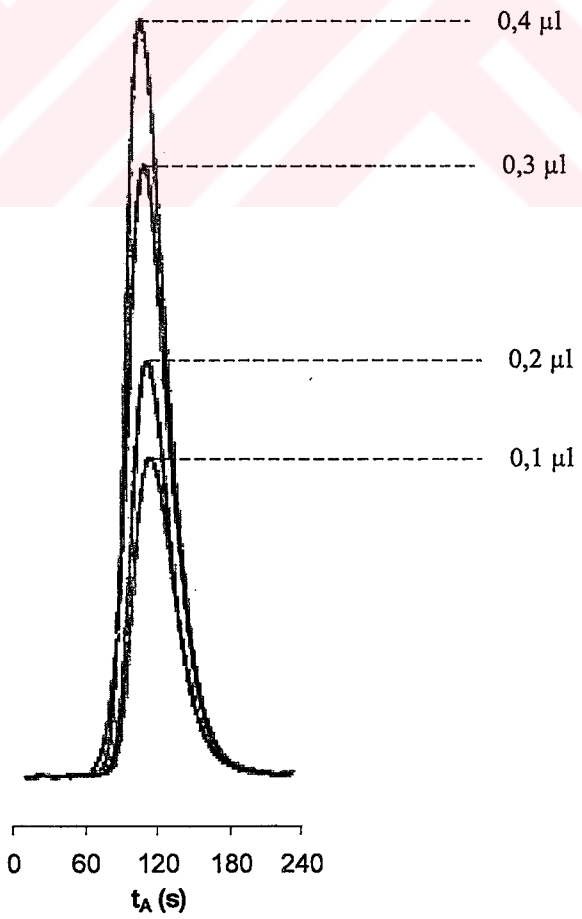
Şekil II.C.5. Benzen-5A için 340-370°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,03µl, v=1cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



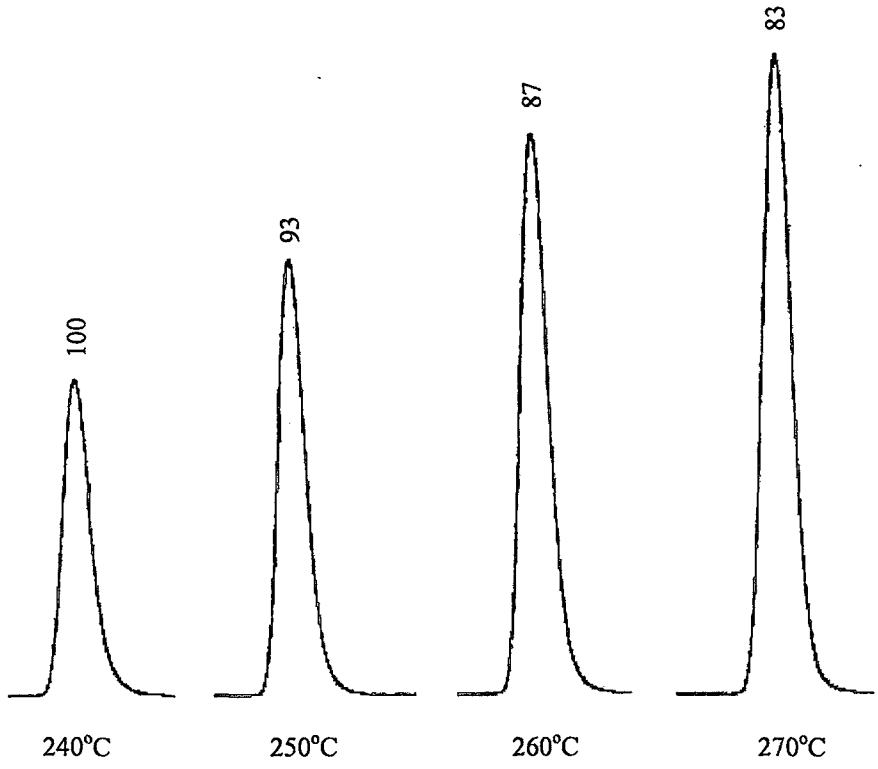
Şekil II.C.6. Benzen-5A için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=340°C, v=1cm/dk, AT=512)



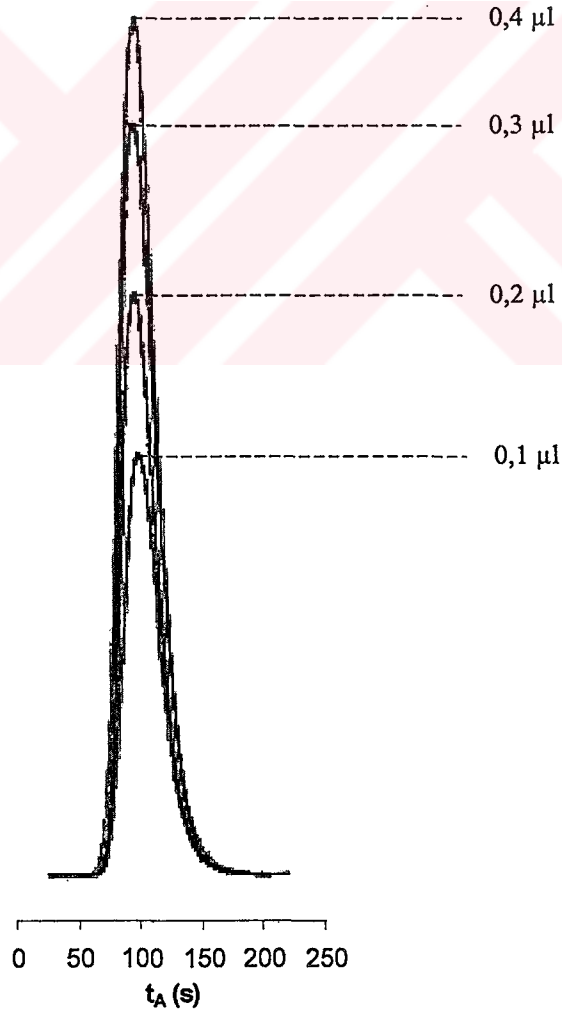
Şekil II.D.1. n-Hekzan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl, ν=1cm/dk, AT=512)



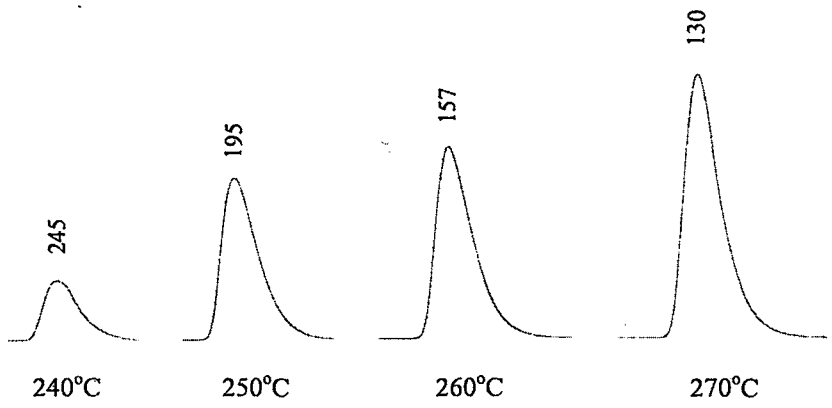
Şekil II.D.2. n-Hekzan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C ν=1cm/dk, AT=512)



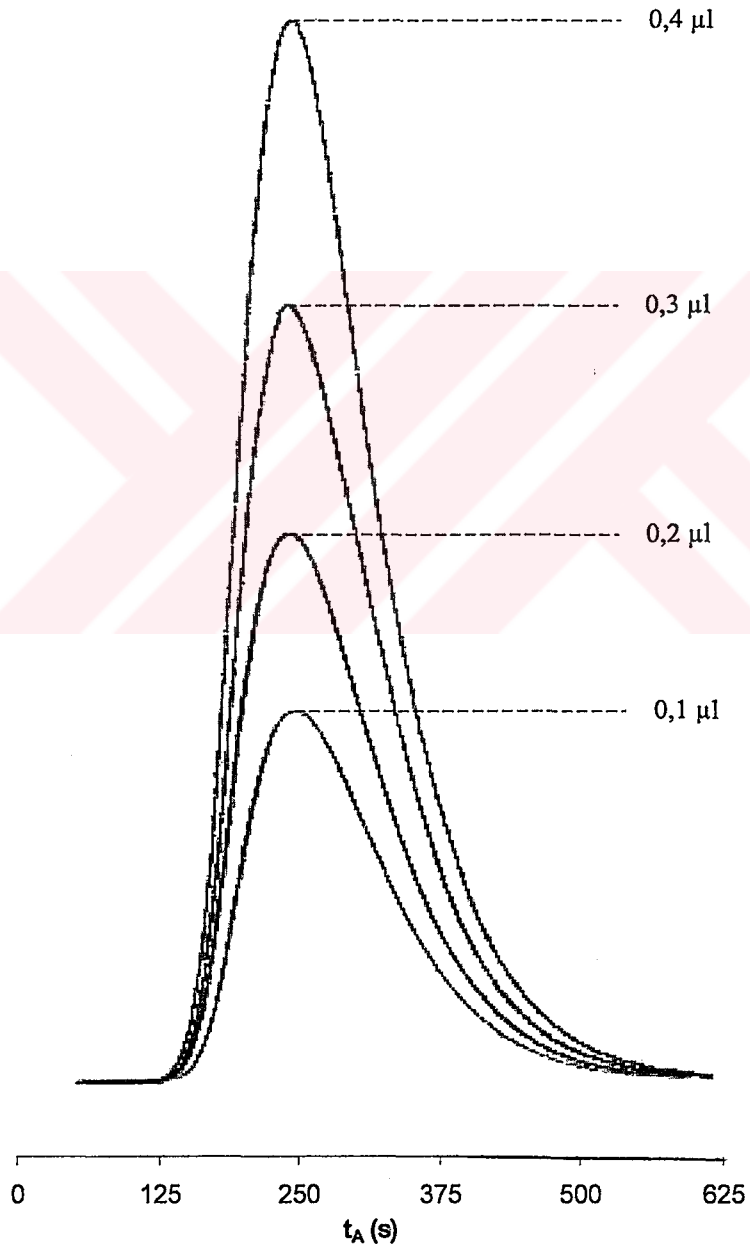
Şekil II.D.3. Siklohekzan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl,v=1cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



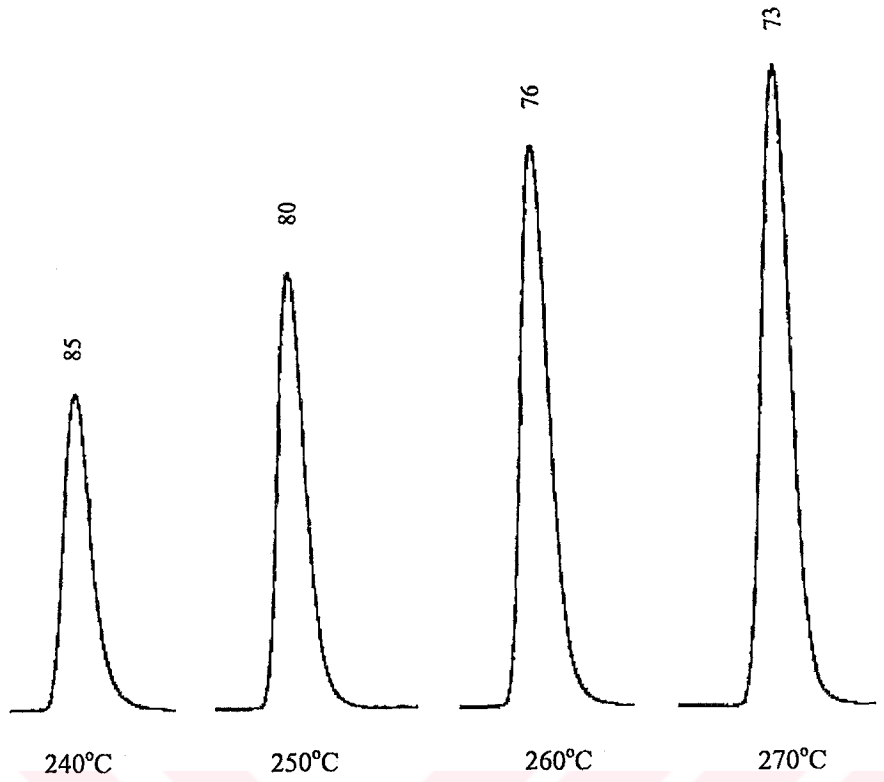
Şekil II.D.4. Siklohekzan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C, v=1cm/dk, AT=512)



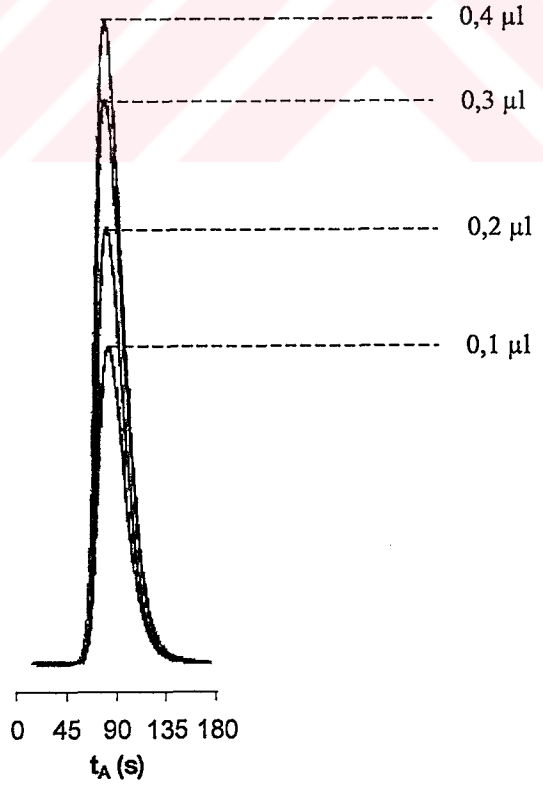
Şekil II.D.5. Benzen-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl,ν=0,5cm/dk, AT=512, ölçek=1/2)



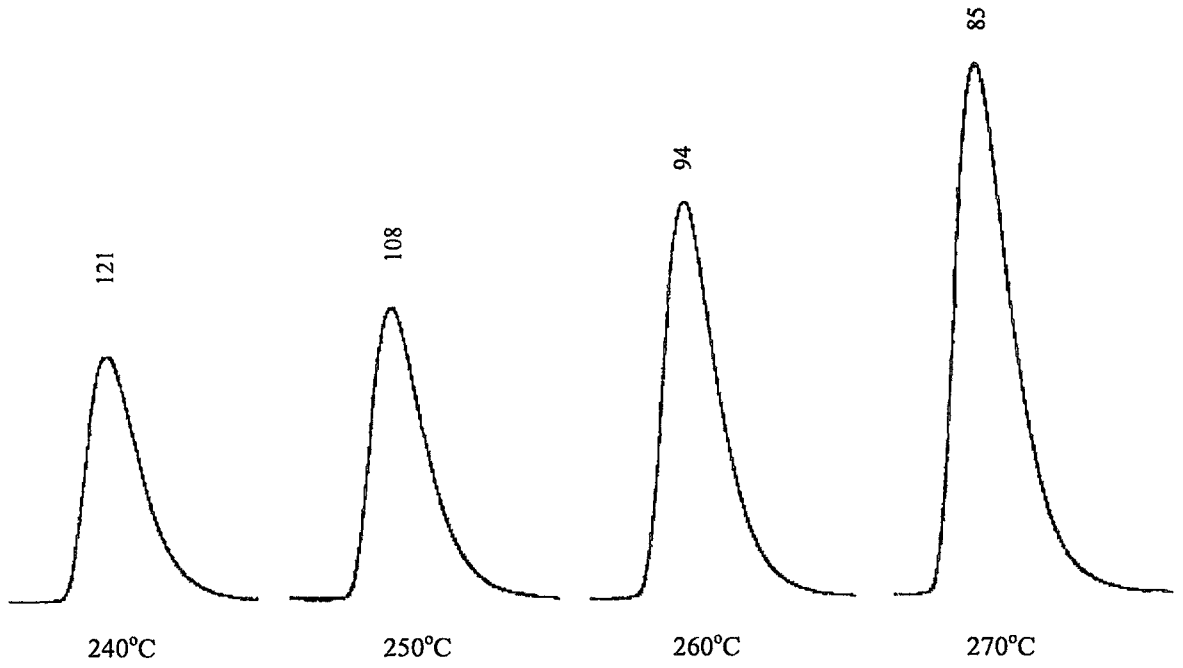
Şekil II.D.6. Siklohekzan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C,ν= ν=0,5cm/dk, AT=512)



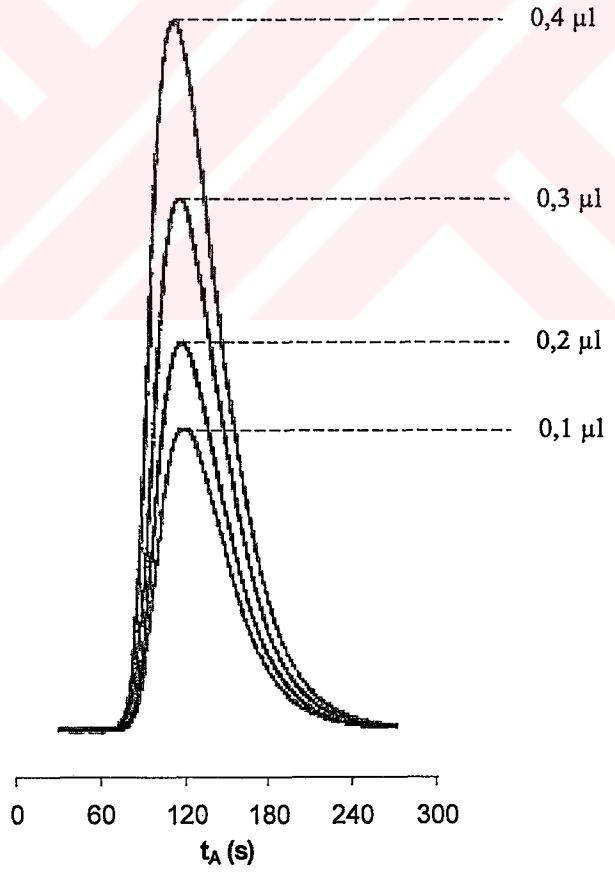
Şekil II.E.1. n-Pentan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl,v=2cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



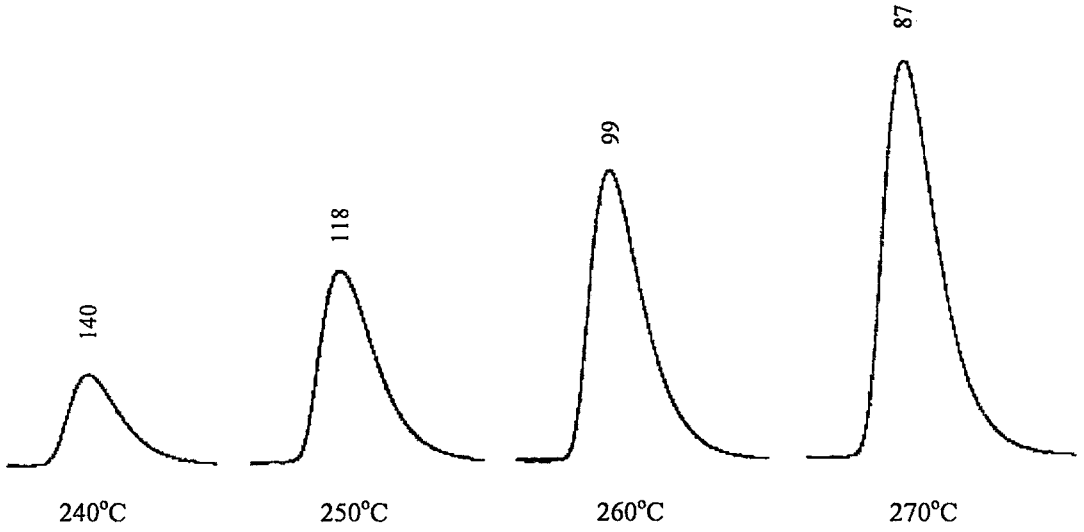
Şekil II.E.2. n-Pentan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240 °C',v=2cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



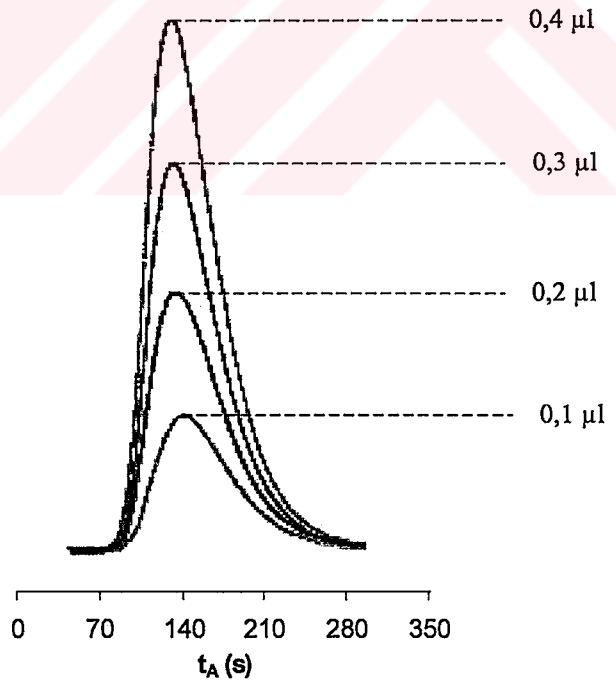
Şekil III.E.3. n-Heptan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl,v=1cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



Şekil III.E.4. n-Heptan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240 °C',v=1cm/dk, AT=512)



Şekil.E.5. n-Oktan-NaY için 240-270°C'deki elüsyon pikleri(V_E=0,3µl,v=1cm/dk, AT=512, ölçek=3/4)



Şekil.III.E.6. n-Oktan-NaY için enjeksiyon hacminin elüsyon pik şekli üzerine etkisi (T=240°C, v=1cm/dk, AT=512)