

**PARTİKÜL BAZLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ
KOLONLARINDA TRANSPORT MODELLERİNİN
KAŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ**

**COMPARATIVE INVESTIGATION OF TRANSPORT
MODELS IN PARTICLE BASED LIQUID
CHROMATOGRAPHY COLUMNS**

ERHAN ŞENLİK

PROF. DR. SÜLEYMAN ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

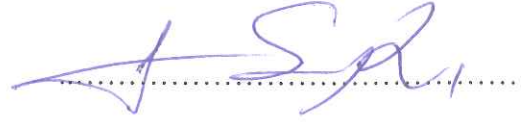
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ERHAN ŞENLİK'in hazırladığı "PARTİKÜL BAZLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ KOLONLARINDA TRANSPORT MODELLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

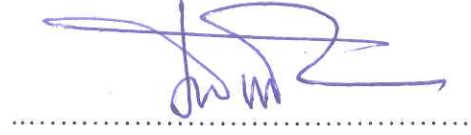
Prof. Dr. Fatih YAŞAR

BaŐkan



Prof. Dr. SÜleyman Ali TUNCEL

Danışman




Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL

Üye



Doç. Dr. Eylem GÜVEN

Üye



Doç. Dr. Hakan KAYI

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak / /..... tarihinde onaylanmıŐtır.

Prof. Dr. MenemŐe GÜMÜŐDERELİOĐLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması, bilim ve hayat felsefemi derinden etkileyen yüce bilim insanına ithaf edilmiştir.

Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç'a

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

___ / ___ / 2019



ERHAN ŞENLİK

YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI


Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

..... / /

 (İmza)

ERHAN ŞENLİK

ÖZET

PARTİKÜL BAZLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ KOLONLARINDA TRANSPORT MODELLERİNİN KAŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

Erhan ŞENLİK

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

Haziran 2019, 99 sayfa

Tez çalışması kapsamında yüksek performanslı sıvı kromatografisi(YPSK) için literatürde kullanılan transport modelleri olan İdeal Model(İM), Denge Dağılım Modeli(DDM) ve Rastgele Yürüme Modeli(RYM) detaylı olarak incelenerek bu modelleri esas alan Modifiye Denge Dağılım Modeli (MDDM) geliştirilmiştir. YPSK kolonlarında ana olarak iki bileşen bulunmaktadır. Bunlardan biri sıvı olan hareketli faz diğeri ise sabit olan katı fazdır. Katı fazı oluşturan dolgu malzemesi küresel ve gözenekli partiküllerden oluşmaktadır. Bu partiküllerin ayırma performansına etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için partikülün temel özellikleri olan özgül yüzey alanı, partikül gözenekliliğini ifade eden birimsiz bir çarpan önerilmiştir. Birimsiz çarpan MDDM 'inde kullanılmıştır. Elde edilen modeller nümerik çözüm yöntemlerinden olan sonlu farklar tekniği kullanılarak çözülmüştür. Sonlu farklar yöntemi, problemin iki boyutlu olması, programlama kolaylığı sağlaması ve yüksek doğrulukta sonuç vermesi nedeniyle tercih edilmiştir. Karşılaştırma kapsamında ayrıca RYM'de incelenerek çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi,Sonlu Farklar Yöntemi, Rastgele Yürüme Modeli

ABSTRACT

COMPARATIVE INVESTIGATION OF TRANSPORT MODELS IN PARTICLE BASED LIQUID CHROMATOGRAPHY COLUMNS

Erhan ŞENLİK

Doctor of Philosophy, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

June 2019, 99 pages

Within the scope of the thesis, the Ideal Model (IM), Equilibrium Dispersive Model (EDM) and Random Walk Model (RWM) which are used in the literature as transport models for high performance liquid chromatography (HPLC) are examined in detail. Modified Equilibrium Dispersive Model (MEDM) is developed based on these models. There are mainly two components in HPLC columns. One of them is the mobile phase which is liquid and the other is the stationary solid phase. The solid phase forming material is composed of spherical and porous particles. In order to better understand the effects of these particles on the separation performance, a unitless multiplier, which expresses the particle's specific properties, the specific surface area and the particle porosity, has been proposed. The unitless multiplier is used in MEDM. The obtained models were solved by using finite difference technique which is one of numerical solution methods. The finite difference method has been preferred because the problem is two dimensional, provides ease of programming and gives high accuracy results. In the scope of the comparison, it was also examined and solved in RWM. The results obtained consistent with the literature.

Keywords: High Performance Liquid Chromatography, Finite Difference Method, Random Walk

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ve öncesinde bana hayat tecrübesiyle örnek olan ve beni hayatımın her alanında büyük oranda etkileyen, mühendisliğe farklı perspektiflerden de bakmamı sağlayan, sadece bilimsel ve temel etik değerlerin yanı sıra hayatta neleri önceliklendirmem gerektiğini gösteren ve son olarak tez çalışmalarımındaki katkıları nedeniyle değerli danışmanım Prof. Dr. S. Ali TUNCEL'e yürekten teşekkürü borç bilirim.

Tez izleme jürimde olmaları ve beni tez çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe veengin deneyimleriyle destekleyen bir sonraki adıma ulaşmamda gerekli motivasyonu sağlayan Prof. Dr. Osman Sermet KABASAKAL'a ve her anımda yanımda olan çok sevgili öğretim üyemiz Doç. Dr. Eylem GÜVEN'e teşekkür ederim.

Tezimi değerlendiren jüri üyelerim Prof. Dr. Fatih YAŞAR'a, Doç. Dr. Hakan KAYI'ya değerli katkıları ve değerlendirmeleri için ayrıca müteşekkirim.

Şahsıma her koşulda desteğini esirgemeyen, iş yaşamım süresince yanımda olan, beni her an motive eden, bilimsel olarak yeni ufuklar açan ve hayatımda olmasını büyük şans olarak gördüğüm Doç. Dr. Selis ÖNEL'e en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Motivasyonu, kararlılığı ve desteğiyle her zaman yanımda olan, sosyal ve bilimsel olarak aynı ortamı paylaşmaktan büyük keyif aldığım bir ömür dostum Dr. Öğr. Üyesi Güneş KİBAR'a teşekkür ederim.

Ayrıca beni her zaman destekleyen ve yardımlarını benden esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Çağır Zeynep SÜNGÜ'ye, Anıl HATİBOĞLU'na, Bahar ÖZDEN 'e ve Dilan KAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Bölümümüzün ve iş hayatımın kıymetli üyeleri Enver Arslan'a, Hatice YALÇINDERE'ye, Serpil DEMİR'e, Salih TÜRKOĞLU'na, Ozan SARIGÜL'e ve Muammer GÜMÜŞ'e her konuda yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Son olarak anlamlı hayatımda benden desteklerini, zamanlarını ve anlayışlarını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili ailem ve sevgili eşim, hayat arkadaşım Emine ŞENLİK'e ve her anımda yanımda olan sevgili kızım Defne Özgür ŞENLİK'e en içten duygularıyla teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ	1
1.2. Problem ve Motivasyon	2
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Model Parametreleri.....	7
2.1.1. Kolon Gözenekliliği	7
2.1.2. Faz Oranı	8
2.1.3. Doğrusal Hız	9
2.1.4. Kolon Verimi.....	9
2.2. Adsorbsiyon İzotermi.....	11
2.3. Sürekli Kromatografik Modeller	12
2.3.1. İdeal Model - (İM).....	13
2.3.2. Denge Dağılım Modeli(Equilibrium Dispersive Model)- (DDM).....	13
2.3.3. Birleştirilmiş Kinetik Model (The Lumped Kinetic Model) (BKM)	14
2.3.4. Genel Hız Modeli (General Rate Model) (GHM).....	15
2.4. İstatistiksel Modeller	16
2.4.1. Rastgele Yürüme Modeli	16
2.5. Sonlu Farklar Yöntemi	18
2.5.1. İleri Fark Tekniği	18
2.5.2. Merkezi Fark Tekniği.....	19

2.5.3. Geri Fark Tekniği	19
2.5.4. İki Nokta için İleri Fark Tekniğine Göre Birinci Türev	21
2.5.5. İki Nokta için Geri Fark Tekniğine Göre Birinci Türev	22
2.5.6. İki Nokta için Merkezi Fark Tekniğine göre Birinci Türev.....	23
2.5.7.  Nokta için Merkezi Fark Tekniğine göre İkin-ci Türev	24
2.6. Kısmi Diferansiyel Denklemler	26
2.6.1. Kısmi Diferansiyel Denklemlerin Sonlu Farklar Yöntemine göre Açık Form İfadesi	26
2.6.2. Kısmi Diferansiyel Denklemlerin Sonlu Farklar Yöntemine göre Kapalı Form İfadesi	29
2.7. Derleyiciler ve Programlama Dilleri.....	31
3. MODELLEME ÇALIŞMALARI	32
3.1. Ktle Transfer Modeli	32
3.1.1. Ktle transfer denklilinin detaylı olarak türetilişi	34
3.2. Modellerin Nümerik Yapıya Dönüştürülmesi	35
3.2.1. İdeal Modelin Nümerik Formu	37
3.2.2. Denge-Dağılım Modelinin Nümerik Formu (DDM)	41
3.2.3. Modifiye Denge-Dağılım Modelinin Nümerik Formu (MDDM).....	45
3.3. Doğrusal Adsorbsiyon Modeli için Modifiye Denge Dağılım Modeli.....	47
3.4. Doğrusal olmayan Adsorbsiyon Modeli için Modifiye Denge Dağılım Modeli.	48
3.5. Rastgele Yürüme Modeli	49
3.6. Modeller için Genel zm Algoritmasının Geliştirilmesi.....	50
4. MODELLEME SONUÇLARI	51
4.1. İdeal Model Simülasyonu	51
4.2. Denge Dağılım Modeli Simülasyonu	54
4.3. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu	58
4.3.1. Partikül Gözenekliliğinin Etkisi	60
4.3.2. Partikül Yüzel Alanının Etkisi	62
4.3.3. Moleküler Difüzyonun Etkisi	63
4.3.4. Doygunluk eğrilerinin çıkarılması	64
4.3.5. Yüzey Alanının Kromatografik Ayırmaya Etkisi İki Bileşenle İncelenmesi	65
4.4. Modifiye Denge Dağılım Modelin Deneysel Kıyaslaması.....	68

4.5. Doğrusal Olmayan Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu	71
4.6. Rastgele Yürüme Modeli Simülasyonu.....	72
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	73
KAYNAKLAR.....	74
EKLER	80
EK 1 – Bilgisayar Kodları	80
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	98
ÖZGEÇMİŞ	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Çalışma Sistemi[r]	5
Şekil 2.2. Doğrusal (a) ve Doğrusal Olmayan(b) Davranış Modelleri	11
Şekil 2.3. İleri Fark Tekniği Grafikselsel Gösterimi[r].....	18
Şekil 2.4. Merkezi Fark Tekniği Grafikselsel Gösterimi[r]	19
Şekil 2.5. Geri Fark Tekniği Grafikselsel Gösterimi[r]	20
Şekil 2.6. Sonlu Farklar Yönteminde Kullanılan Hesaplama Molekölü	27
Şekil 2.7. Sonlu Farklar Yöntemi Kapalı Form Şematik Gösterimi[r].....	29
Şekil 3.1. YPSK Kolonu Kütle Transfer Modeli	33
Şekil 3.2. Kütle Transfer Modeli için Kullanılacak Kapalı ve Açık Form Modeli	36
Şekil 4.1. İdeal Model Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profili.....	51
Şekil 4.2. İdeal Model Farklı Uzunluklarda YPSK Kolonları için Çıkış Konsantrasyonu Profilleri.....	52
Şekil 4.3. İdeal Model için farklı akış hızlarında kolon çıkışı konsantrasyon profilleri.	53
Şekil 4.4. İdeal Model ve Denge Dağılım Modelinin Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profilleri.....	54
Şekil 4.5. Farklı Difüzyon Katsayıları için İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli Kolon Çıkış Konsantrasyon Profilleri	55
Şekil 4.6. Farklı Denge Sabitleri için Denge Dağılım Modeli Çıkış Konsantrasyonu Profilleri.....	56
Şekil 4.7. Modifiye Denge Dağılım Modeli Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profili	59
Şekil 4.8. İdeal Model, Denge Dağılım Modeli ve Modifiye Denge Dağılım Modelinin Kolon Çıkış Konsantrasyonlarını Karşılaştırılması	60
Şekil 4.9. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Partikül Gözenekliliği Oranları için Kolon Çıkış Konsantrasyonu Eğrileri.....	61
Şekil 4.10. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Yüzey Alanına Sahip Dolgulanmış YPSK Kolonunun Çıkış Konsantrasyonu Profili	62
Şekil 4.11. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Difüzyon Katsayıları için Kolon Çıkış Konsantrasyonu Profili	63
Şekil 4.12 Modifiye Denge Dağılım Modeli Doygunluk Eğrileri.....	64
Şekil 4.13. Modifiye Denge Dağılım Modeli iki bileşenli örneğin sırasıyla kolona enjeksiyonunun kolon çıkışı konsantrasyon eğrileri.....	65

Şekil 4.14. Modifiye Denge Dağılım Modeli iki bileşenli örneğin kolona enjeksiyonu sonucu dedektör verisi.....	66
Şekil 4.16. Modifiye Denge Dağılım Modeli yüksek yüzey alanına sahip kolona iki bileşenin aynı anda enjeksiyonun kolon çıkışı konsantrasyon eğrileri	67
Şekil 4.17. Ticari kolonun özellikleri ve çalışma şartları.....	68
Şekil 4.18. Ticari kolonun deneysel kromatogram sonuçları.....	69
Şekil 4.19. Modifiye Denge Dağılım Modeli ve Ticari Kolonun iki bileşenli karışımı ayırma sonuçlarının karşılaştırması.....	70
Şekil 4.20. Doğrusal Olmayan Modifiye Denge Dağılım Modeli için kolon çıkış konsantrasyon eğrileri	71
Şekil 4.21. Rastgele Yürüme Modeli için kolon çıkış konsantrasyonu eğrileri.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. İdeal Model Simülasyonu program parametreleri	51
Çizelge 4.2. İdeal Model simülasyonu için kullanılan farklı uzunluk parametreleri.....	52
Çizelge 4.3. İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli simülasyonu için başlangıç değerleri	54
Çizelge 4.4. Denge Dağılım Simülasyonu için Difüzyon katsayıları	55
Çizelge 4.5. Denge Dağılım Modeli Simülasyonu için Denge Sabitleri	56
Çizelge 4.6. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Kolon Parametreleri.....	58
Çizelge 4.7. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Özellikleri.....	58
Çizelge 4.8. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Kolon Parametreleri.....	60
Çizelge 4.9. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Partikül Parametreleri	61
Çizelge 4.10. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Partikül Gözeneklilikleri.....	61
Çizelge 4.11. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Özgül Yüzey Alanı Parametreleri.....	62
Çizelge 4.12. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Difüzyon Katsayısı Parametreleri.....	63
Çizelge 4.13. İki enjeksiyonlu simülasyon için düşük yüzey alanlı partikül özellikleri	65
Çizelge 4.14. İki enjeksiyonlu simülasyon için yüksek yüzey alanlı partikül özellikleri	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

YPSK	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
MDDM	Modifiye Denge Dağılım Modeli
İM	İdeal Model
DDM	Denge Dağılım Modeli
RYM	Rastgele Yürüme Modeli
K_{eq}	Denge Sabiti
ϵ	Gözeneklilik
Φ	Faz oranı

1. GİRİŞ

Karışık maddelerin ayrıştırılması ve saflaştırılması pek çok endüstri için en önemli çalışma alanlarından. Bu endüstrilerin en yaygınları farmasötik, gıda ve değerli kimyasalların işlendiği alanlardır. Kromatografi ayırma yöntemleri arasında en fazla adaptasyonu sağlayan ve gelişen tekniklerden biridir. Konvansiyonel teknikler olan distilasyon ve ekstraksiyona karşı daha verimli ve gelişmiş bir yöntemdir. Kromatografinin özellikle tercih edilme nedenlerinden biriside yüksek saflıkta ürün elde edilmesidir. Bu nedenle geçen yıllar içerisinde kromatografi popüler ve gelişen bir ayırma tekniği olarak endüstride yerini almıştır.[1]

Kromatografinin diğer yöntemlere karşı avantaj sağladığı bir diğer durum ise; reaktif kromatografi tekniğidir. Kimyasal karışım ya da ayrıştırılacak ürün, kromatografi kolonu içerisindeki tersinir dönüşümü sırasında ürünü en iyi şekilde yakalayıp saflaştırmayı sağlar. Bu yöntem reaktif distilasyon, reaktif ekstraksiyon ve reaktif adsorpsiyona kıyasla daha verimlidir.[2] Kromatografinin seçicilik, saflık ve üretim veriminin yüksek olması nedeniyle bu konuda pek çok matematiksel model geliştirilmiş ve bu modeller yardımıyla ticari kromatografi reaktörleri üretilmiştir.[3,4,5,7,8]

Kromatografik ayırım temel olarak kolon içerisine sabitlenmiş spesifik bir adsorbentin bulunduğu ortama ayrıştırılacak kimyasalların gönderilmesi ve bu karışımın adsorbente karşı gösterdiği davranış sonucu kolondan farklı zamanlarda çıkmasına dayanır.

Kromatografik reaktörler 1960 yıllar itibaren patentlenmeye başlanmıştır.[9,6,10] Sabit yataklı kromatografi reaktörü Langer[11] tarafından “kromatografi kolonu bir veya bir çok analitin kolon içerisinde tam veya kısmi olarak dönüşerek alıkonma sürelerine göre ayrıştırılmasıdır” şeklinde tanımlanmıştır.

Kromatografi tekniği uzun yıllardan beri maddelerin saflaştırılmasında ve boyaların bitkilerde ekstrakte edilmesinde kullanılmaktadır. Boya pigmentlerini ayrıştırmasıyla birlikte kromatografi kelimesini ilk olarak Rus kimyager ve botanikçi Michael Tswett[12,13] kullanmıştır. Yaptığı çalışma temel dikey olarak konumlandırılmış cam kolonun içerisini alüminyum ve silika gibi adsorblama yeteneğine sahip maddelerle

doldurarak üst kısmından bitki pigmentleri göndermiştir. Sonrasında organik çözücü ile kolonu yıkandığında cam kolon içerisinde farklı renklerin bant şeklinde ayrıldığını gözlemiş ve bu renk bantları nedeniyle “chromatography” terimini kullanmıştır. Kromatografi yani renk yazımı eski yunanca ifadesiyle “color (renk) – chroma ve write (yazmak) graphein” kelimelerinden türetmiştir. Tswett’in çalışması uzunca bir süre görmezden gelinmiştir ta ki Kuhn [14] ‘un bitki pigmentlerini ayırma çalışması ve Zechmeister ile Chohnoky[40] ‘nin kromatografi hakkındaki ilk kitapları yayınlanana kadar.

Kromatografinin modern haline 1940 -1950 yılları arasında ulaşmıştır. Kromatografideki teknikler ve yöntemler Martin[15]’in çalışmalarıyla artmıştır. Kağıt bazlı, gaz-katı, gaz-sıvı kromatografileri gibi çalışmalar yapılmıştır. Zamanla bu alandaki çalışmalar çeşitlilik kazanarak kromatografinin yaygınlaşmasını ve gelişmesini sağlamıştır.

1.2. Problem ve Motivasyon

Matematiksel modelleme kimyasal proses mühendisliğinde oldukça önemli ve geniş bir alana sahiptir. Çeşitli matematiksel modeller fiziksel dünyadaki problemlerin ve farklı seviyedeki karmaşık sistemlerin çözümünde kullanılmaktadır. Bilgisayarlardaki hesaplama gücünün ve hafıza gücünün hızla artmasıyla birlikte nümerik modellemeler giderek yüksek oranda bilimsel dünyada ve diğer endüstrilerde maliyetleri düşürmek, deneylerde öngörü sağlamak amacıyla kullanımı giderek artmıştır. Matematiksel modeller geleneksel deneylere kıyasla çok daha düşük maliyette çok daha fazla verinin elde edilmesini sağlamaktadır.[1,16]

Standart kromatografik modeller konveksiyon-difüzyona dayalı kısmi diferansiyel denklemler ve çeşitli cebirsel denklemlerden oluşmaktadır. Bu denklem setleri için analitik çözümler belirli koşullarda sağlansa bile problemin kompleks hale gelmesiyle çözüm zorlaşmaktadır. Laplace çevrimi bu analitik çözümlerden en kullanışlı olanıdır. Analitik çözümün mümkün olmadığı veya zor olduğu durumlarda denklemi nümerik forma çevirerek çözmek büyük kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca kromatografi problemlerinin çözümlerinde moment analizi alıkonma süresi ve kütle transfer kinetiği

hakkında bilgiler vermektedir. Bu konuda pek çok literatür araştırması mevcuttur.[1,41,42,17,18,19,20,21,22,23,24]

Doğrusal olmayan kromatografi problemleri için analitik çözüm üretmek mümkün değildir. Bu nedenle nümerik çözümler üretilerek problem çözülür. Fakat denklemlerin karmaşık yapıları ve doğrusal olmamaları nedeniyle üretilen nümerik çözümün kalitesi ve güvenilirliği deneysel verilerle kıyaslanarak test edilmelidir.

Yaygın olarak literatürde tanımlanmış ve sınıflandırılmış üç tip nümerik ayrıklaştırma yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler sonlu farklar yöntemi, sonlu elemanlar yöntemi ve sonlu hacimler yöntemleridir.[1]

Sonlu farklar yönteminde kısmi diferansiyel denklem bu yöntem uygulanarak ve istenen mertebede doğruluğu elde edilecek şekilde düzenlenir. Sonlu farklar yönteminde problemin doğasına uygun olarak ileriye fark, merkezi fark veya geriye fark yöntemleri veya bunların ortak kullanımıyla nümerik form elde edilerek denklem nümerik hale getirilir. Bu yöntemler açık (explicit) veya kapalı (implicit) olarak çözülür. Sonlu farklar yönteminde etkin olarak kullanılan algoritmalarından biride Godunov-Rouchon [25] 'dur. Bunun dışında çözüm etkinliğini arttırmak için Crank-Nicolson [48] yöntemi de sonlu farklar tekniklerinden birisidir.

Sonlu elemanlar yöntemi ilk olarak Clough [26] tarafından 1960'ta kullanılmıştır. Bu yöntemle ilgili ilk kitap ise Zienkiewicz ve Chun [27] tarafından 1967 de yayımlanmıştır. Sonlu elemanlar yöntemi taşıyım, statik, dinamik ve akışkanlar mekaniği gibi pek çok mühendislik probleminin çözümünde başarıyla uygulanmıştır. Bu yöntem sonlu farklar yöntemine göre daha başarılı bir yöntem olmasına rağmen problemin hesaplama gereksinimi açısından maliyeti daha yüksektir. Ayrıca daha basite indirgenmiş veya temel çözüm prensiplerinde sonuçları sonlu farklar yöntemi ile aynıdır. Bu yöntemde çözümlerde ortaya çıkan çeşitli sorunları gidermek için farklı teknikler üretilmiştir. Bu tekniklerden yaygın olanı Galerkin/Least-square (GLS) ve Streamline-Upwind/Petrov-Galerkin teknikleridir.[28,29]

Sonlu hacimler yöntemi hesaplamalı mühendislikte en çok kullanılan ayrıklaştırma yöntemlerinden diğeridir. [30,31,32,33,68,34] Diferansiyel hacimlerin nümerik olarak

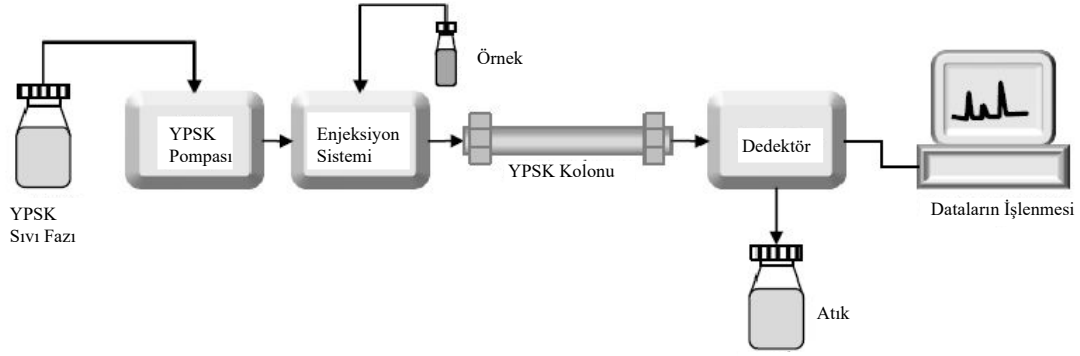
integrallerinin alınarak problemin çözümüne gidildiği yöntemlerden birisidir. Farklı problemler için çeşitli teknikleri geliştirilmiştir. Bunlar Süreksiz-Galerkin tekniğinin başka bir formu olan Runge-Kutta Süreksiz Galerkin tekniğidir. Sonlu hacimler yönteminden Süreksiz - Galerkin yöntemi Reed ve Hill [35] tarafından ilk olarak nötron taşınımının hesaplamasında kullanılmıştır. Yöntemin yaygınlaşmasıyla birlikte hiperbolik doğrusal olmayan sistemler için Cockburn ve Shu tarafından geliştirilmiştir. [36,37,38,39] Sonlu hacimler yönteminin en yaygın kullanıldığı alan akışkanlar mekaniği problemleridir.

Bu tez kapsamında uygulanmasının kolay olması sonuçlarının yüksek doğrulukta elde edilmesi nedeniyle sonlu farklar yöntemi kullanılmıştır. Kimya mühendisliğindeki kütle taşınım problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılması ayrıca tercih nedenidir.[48]

Tez çalışmasında kromatografide yaygın olarak kabul görmüş İdeal Model, Denge Dağılım Modeli ve Rastgele Yürüme Modeli detaylı olarak incelenmiştir. Modeller için belirlenen sınır şartları ve başlangıç koşulları kullanılarak nümerik çözümler geliştirilmiştir. Nümerik çözümler için sonlu farklar yöntemi ve bunun alt teknikleri olan merkezi fark tekniği ile ileri fark tekniği kullanılmıştır. Nümerik çözümlerin bilgisayarda çözülmesi için C programlama dili kullanılarak bilgisayar kodu geliştirilmiştir. Geliştirilen bilgisayar kodları belirlenmiş koşullar altında çalıştırılarak her model için sonuçlar elde edilmiştir. Bu modeller esas alınarak Modifiye Denge Dağılım Modeli önerilmiştir. MDDM ile sabit faz olan ve kolon dolgu malzemesi olarak kullanılan partiküllerin özelliklerinin sonuca etkisi incelenmiştir. Partikülün etkilerinin anlaşılması için birimsiz bir katsayı önerilerek denklem geliştirilmiştir. Partiküle ait olan özgül yüzey alanı, gözenekliliğinin ayırma performansına etkisi bu model için geliştirilen bilgisayar programıyla incelenmiştir. Son olarak Monte Carlo yöntemlerinden olan rastgele yürüme modeli Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi için modellenmiş ve bilgisayar ortamında çözdürülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

Kromatografik sistemin matematiksel olarak modellenmesi için öncelikle fiziksel davranışın ve süreçteki fiziğin net olarak tanımlanması buna göre gerekli varsayımların yapılarak diferansiyel denklemlerin türetilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Çalışma Sistemi

Genel olarak kromatografide standart modeller üçe ayrılmıştır. İlki kesikli tabaka modeli (plate model), diğerleri sürekli model (rate model) ve istatistiksel modeldir.

Tabaka modeli ilk olarak öne sürülen Martin ve Syngé [15] çalışmalarıyla Nobel aldıkları yöntemdir. Bu yöntemde kromatografi kolonu denge halinde bulunan sonlu plakalardan yada tabakalardan oluşmaktadır. Plakalardan/tabakalardan sıvı faz her geçtiğinde o tabaka denge durumundadır. Yöntemin süresiz hali Craig [43] tarafından tanımlanmıştır. Plaka/tabaka modelinde aksenal dağılım olduğu kabul edilmesine rağmen kütle transfer etkileri yok sayılır. Her iki modelde de kromatografi kolonunun yüksek sayıda teorik plakadan oluştuğu kabul edilmektedir.

İkinci model ise ilk modelden yola çıkarak türetilmiştir. Kolonun çok küçük ince kesitlerden meydana geldiği ve her bir diferansiyel kesitte kütle transfer denkliği kurularak tüm kolon üzerinden diferansiyel denklem oluşturulmaktadır. Bu denklemlerin çözümü için kromatografik kolonun davranışının tam olarak anlaşılması gerekmektedir. Farklı komplekslik derecelerine sahip olmakla birlikte üç ana denklem geliştirilmiştir. Lumped (birleştirilmiş) kinetik model, genel hız (general - rate) modeli ve denge dağılım modelidir (equilibrium dispersive model). Tez çalışması kapsamında denge dağılım modeli ana model olarak kullanılmıştır.

Yaygın olarak kullanılan son model ise makro ölçekteki denklemlerin istatistiksel olarak mikro ölçğe uygulanarak ortaya çıkarılan modellerdir. İstatistiksel olarak kullanılan modeller rastgele yürüme (random walk) modeli ve karakter fonksiyonlu modellerdir. Tez kapsamında rastgele yürüme modeli incelenmiştir. [52]

2.1. Model Parametreleri

Matematiksel modelin kurgulanması ve oluşturulabilmesi için gerekli fiziksel tanımlamaların net olarak yapılması gerekmektedir. İlk olarak kolonun içeriği ve bunların özelliklerini tanımlamak denklemin oluşturulmasında ve problemin tanımlanmasında kolaylık sağlayacaktır. Kromatografi kolonu sabit faz denilen katı parçacıklarla dolulduğundan öncelikle bunların gözeneklilikleri (boşluk/porozite) ardından bu fazın adsorblama eğilimini ve davranışını tanımlamak gerekmektedir.

2.1.1. Kolon Gözenekliliği

Kromatografi kolonu gözenekli katı partüküllerle veya içinde gözenekli olacak şekilde polimerizasyon yöntemiyle üretilmektedir. Kolon hacmini tanımlamak gerekirse içerisinde bir sıvı akışı olacağından sıvının hacmi, katı partikülün hacmi ve gözenek hacmi olarak üçe ayırabiliriz. Kolon içerisindeki katı partiküle ait hacim katı hacmi ve gözenek hacmidir.

$$v_{col} = v_m + v_s + v_{pore}$$

Hacimlerin tanımlanmasıyla birlikte kolon içerisindeki gözeneklilik oranını rahatlıkla hesaplayabiliriz. Kolon için kullanabileceğimiz iki tip gözeneklilik oranı hesaplanır ilki partikül içi gözenekliliği (interstitial porosity), diğeri ise toplam gözenekliliktir (total porosity).

$$\epsilon_{int} = \frac{v_m}{v_{col}}$$

$$\epsilon = \frac{v_m + v_{pore}}{v_{col}}$$

Kolon silindirik bir yapıya sahip olduğundan kolon hacmi silindir hacmi olarak hesaplanır;

$$v_{col} = \frac{\pi d^2}{4} L$$

Bu denklemde d kolon çapını, L ise kolon uzunluğunu temsil etmektedir. Bu denklemlerde ara yüzey gözeneklilik oranı geniş/büyük moleküller için kullanılmakla birlikte toplam gözeneklilik oranı yaygın olarak kullanılmaktadır. Toplam gözeneklilik oranını bir diğer şekliyle ifade etmek gerekirse

$$\epsilon = \frac{t_0 \dot{V}}{v_{col}}$$

Denklemde V sıvı fazın (hareketli faz) hacimsel akış hızını, t_0 ise kolon içerisindeki ölü zamanı göstermektedir. t_0 değeri birinci ve sıfırıncı momentlerin oranından hesaplanabilir [54].

$$t_0 = \frac{\int_0^\infty ctdt}{\int_0^\infty cdt}$$

2.1.2. Faz Oranı

Faz oranı katı ve sıvı ya da sabit ve hareketli faz arasındaki hacimsel oranı ifade etmektedir. Bu oranı gözeneklilik oranlarını kullanarak elde etmek gerekirse denklem aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\Phi = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon}$$

2.1.3. Doğrusal Hız

Doğrusal akış hızı hacimsel akış hızı ve hareketli fazın alanı kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanır,

$$u = \frac{\dot{V}}{\epsilon \frac{\pi d^2}{4}}$$

2.1.4. Kolon Verimi

Tabaka/plaka modelleri günümüz kromatografi kolonlarında önemli bir kabul olduğundan verim tanımı yapılırken teorik tabaka/plaka sayısı temel alınır. Yükseklik eşdeğeri tabaka/plaka (HETP) sayısı denklemini kolon uzunluğunun teorik tabaka/plaka sayısına oranıdır.

$$HETP = \frac{L}{N_t}$$

Teorik tabaka/plaka sayısı ya da eşdeğer kolon yüksekliği elüsyon profilinin istatistiksel momentinden hesaplanır. n'inci moment hesabı kolonun çıkış noktasındaki kromatografik profilinden aşağıdaki şekilde hesaplanır [54]

$$M_n = \int_0^{\infty} C(x = L, t) t^n dt$$

Burda $C(x,t)$ kolon çıkışındaki konsantrasyonu temsil etmektedir.

n'inci moment aşağıdaki şekilde normalize edilebilir [54].

$$\mu_n = \frac{\int_0^{\infty} C(x = L, t) t^n dt}{\int_0^{\infty} C(x = L, t) dt}$$

Bu tanımlamalar çerçevesinde ikinci merkezi momenti veya varyansı hesaplamak gerekirse aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\sigma^2 = \mu_2' = \frac{\int_0^\infty C(x=L, t) (t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^\infty C(x=L, t) dt}$$

Teorik tabaka/plaka sayısı normalize edilmiş birinci merkezi moment ve normalize edilmiş ikinci merkezi moment veya varyans kullanılarak hesaplanır [51].

$$N_t = \frac{\mu_1^2}{\sigma^2}$$

Eş boyutlu partiküllerle dolgulanmış sabit yataklı bir kromatografi kolonundan sıkıştırılmayan bir mobil faz /sıvı faz geçirildiğinde çıkış konsantrasyon profili aşağıdaki gibi kabul edilir [51].

$$N_t = 5.54 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

Denklemden t_R ilk moment tepe noktası ya da alıkonma süresi olarak tanımlanır. Diğer yandan $w_{1/2}$ ise pikin tepe noktasına göre yarı yüksekliğin genişliğidir.

Dispersiyon katsayısı veya difüzyon katsayısı da teorik tabaka/plaka sayısı ile ilişkilendirilmiştir [51].

$$D_{app} = \frac{Lu}{2N_t}$$

Yükseklik eşdeğeri tabaka/plaka sayısı doğrusal hızın bir fonksiyonu olmakla birlikte Van Deemter denklemi ile uyumlu ifade edilir.[98]

$$HETP = A + \frac{B}{u} + Cu$$

Denklemden A girdap difüzyon terimini, B aksel difüzyon terimini ve C ise kütle transfer direncini ifade etmektedir. A terimi etkileyen faktörler kolonun dolgulanması sırasında oluşan düzensizlikler ve dolguların boy dağılımıdır. İkinci terim B ise aksel difüzyonu ifade etmekle birlikte yüksek akış hızlarında ihmal edilmektedir. Son

terim olan C ise kütle transfer direncini ifade etmekle birlikte partüküllerin büyüklüğü ve hızdan etkilenen terimdir.

2.2. Adsorbsiyon İzotermi

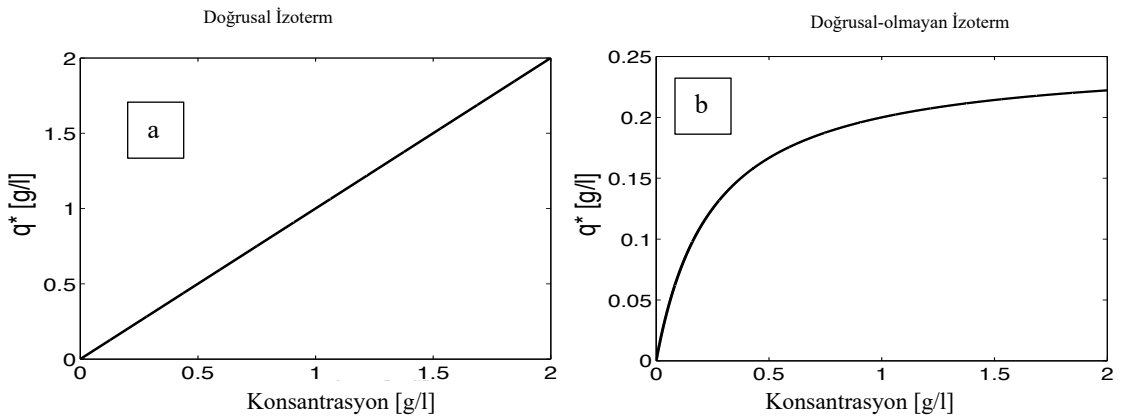
İzoterm termodinamik verilerin etkilerinin incelenmesinde ve kromatografi ayırımında çok önemli bir yere sahiptirler. Tasarımı yapılan kromatografi kolonunun süreç ve çıkış konsantrasyonunu izotermere bağlı olarak oluşturulur. Adsorbsiyon izotermi sabit sıcaklıkta ve denge durumunda sıvı ve katı faz arasındaki moleküler adsorbsiyonu ifade eder. Bu yaklaşım moleküllerin katı ve sıvı faz arasında veya mobil ve sabit faz arasındaki davranışını ifade etmek açısından önemlidir. Buradaki moleküler davranış doğrusal olabileceği gibi doğrusal olmayabilir.

Doğrusal kromatografi için izoterm ifadesi aşağıdaki haliyle gösterilmiştir[51].

$$q_i^* = a_i c_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_c$$

Denklikte a_i Henry sabitini c_i ise konsantrasyonu ifade etmektedir. i indisi ise birden fazla komponent veya molekülü temsil etmektedir.

Doğrusal olmayan kromatografide ise adsorbsiyon sıvı ve katı fazlar arasında doğrusal olarak davranmamaktadır. Kullanılan pek çok kromatografi yönteminde aslında davranış doğrusal değildir. Bu konuda yapılan araştırmalara göz atıldığında yaygın olarak literatürde geçen üç veya dört tip doğrusal olmayan davranış modeli bulunmaktadır. Bu modeller Langmuir, Bilangmuir, Freudlich ve Flower modelleri şeklinde adlandırılmaktadır.[1]



Şekil 2.2. Doğrusal (a) ve Doğrusal Olmayan(b) Davranış Modelleri

Doğrusal olmayan formdaki denklıklar genellikle daha kompleks formdadır. Çoklu bileşik için Langmuir tipi adsorbsiyon izotermi denklığı aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$q_i^* = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{N_c} b_j C_j}, \quad i = 1, 2, \dots, N_c,$$

Eşitlikte a_i Henry sabitini b_i is tek bir madde için doğrusallık katsayısını göstermektedir. Birden fazla maddenin bulunduğu durum için denklem ifade edilmiştir. Grafikte de görüleceği üzere düşük konsantrasyonlarda başlangıçta doğrusal bir profil gösterecek şekilde konsantrasyonun artmasıyla birlikte b katsayısının etkisiyle doğrusal olmayan davranış baskın hale gelmektedir.

2.3. Sürekli Kromatografik Modeller

Literatürde tanımlanmış ve yaygın olarak kullanılan dört tip sürekli kromatografik model bulunmaktadır. Modeller aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- İdeal Model
- Denge Dağılım Modeli (Equilibrium Dispersive Model)
- Birleştirilmiş Kinetik Model (Lumped Kinetic Model)
- Genel Hız Modeli (General Rate Model)

Tez çalışması kapsamında ilk iki model incelenmiş ve Denge dağılım modeli yeniden düzenlenmiştir. Tüm bahsi geçen modeller doğrusal ve doğrusal olmayan kromatografik uygulamalarının modellenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modellerin türetilişinde aşağıdaki temel kabuller esas alınmıştır.

- Kromatografik sürecin izotermal olduğu.
- Akış yatağının homojen bir dağılıma sahip olduğu ve sabit faz olarak kullanılan dolgu partiküllerinin eş boyutlu ve gözenekli olduğu,
- Eksenel yönde dağılım gerçekleştiği ve bunun bant yayılımına sebep olduğu,
- Mobil fazın yani sıvı fazın sıkıştırılmayan bir akışkan olduğu kabul edilmiştir.
- Radyal yöndeki konsantrasyon değişimi ihmal edilmiştir.

Tüm bu varsayımlar yüksek performanslı sıvı kromatografisi kolonu için yapılmıştır.

2.3.1. İdeal Model - (İM)

İdeal model sürekli kromatografi modelleri arasında kullanılan en temel modeldir. Modelde kromatografi kolonunun sonsuz verime sahip olduğu kabul edilir. Eksenel yönde bir dağılımın olmadığı ve anlık olarak termodinamik dengeye geldiği, difüzyon değerinin sıfır kabul edildiği haldir. İdeal model için radyal bir konsantrasyon farkının olmadığı durumda kütle denkliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0, i = 1, 2, 3, \dots, N_c$$

Bu denklikte N_c sıvı içerisindeki karışım sayısını c_i i'ninci sıvının konsantrasyonunu q_i^* ise katı fazda bulunan maddenin konsantrasyonunu temsil etmektedir. u arayüzey akış hızını, F poroziteye bağlı faz oranını, t zamanı, z ise eksenel koordinatı temsil etmektedir. Denklem belirtilen varsayımlar çerçevesinde türetilmiş olmasına rağmen düşük verimli kolonlar için doğru sonuç vermemektedir. Bunun nedeni bu tarz kolonlarda kütle transferinin ve eksenel dağılımın baskın olmasıdır.

2.3.2. Denge Dağılım Modeli(Equilibrium Dispersive Model)- (DDM)

Denge dağılım modelinde ideal model gibi kütle transfer direncinin hemen yenildiği ve partikülün sıvı faz ile dengeye geldiği kabul edilmektedir. Buna rağmen partül ve eksenel difüzyonun olduğu kabul edilir. Eksenel difüzyon katsayısı kütle transferi ve diğer etkilerin toplam (lumped) halini ifade etmektedir. Tez çalışması kapsamında bu model baz alınmış ve temel kromatografik modellerde ve ticari çalışmalarda partikülün yapısındaki değişimin kolon verimine etkisi incelenmiştir. Modelin türetilişi ve gelişim aşaması ilerki bölümlerde detaylı olarak gösterilmiştir. Denge dağılım modelinin kütle transfer denkliği türetildiğinde aşağıdaki gibi bir sonuç elde edilecektir.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{app} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$$

Yukarıdaki denklemde D_{app} i'ninci bileşenin eksenel dağılım katsayısını temsil etmektedir. Denge dağılım modelinde kromatografik sürecin doğru olarak çalıştığı ve kolon veriminin yüksek olduğu kabul edilmiştir. Dolgularan kolonun eş boyutlu partiküllerle katı fazı oluşturduğu kabul edilmiştir. Kütle transfer denkliğine reaksiyon

kinetiği veya kolon içerisinde bulunan mobil faz içerisinde bir kimyasal dönüşümün olduğu kabul edilirse denklem aşağıdaki formu alacaktır.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{app} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + F v_i r,$$

Bu denklemde r reaksiyon hızını v_i ise stokiyometrik katsayıyı temsil etmektedir. v_i reaksiyona girenler için negatif, reaksiyondan çıkanlar yani ürünler için pozitif değere sahiptir. Yani kolon boyunca üretimin olduğu durumlarda aşağıdaki genel formdaki denklem yazılır. Yeni formda kaynak bileşen olarak Q temsil edilmektedir. Ürün kolon boyunca herhangi bir noktada oluşabilir ve çıkış profili hesaplanır.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{app} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + Q_i(t, z, C)$$

2.3.3. Birleştirilmiş Kinetik Model (The Lumped Kinetic Model) (BKM)

Birleştirilmiş kinetik modelde lokal olarak sıvı fazda denge durumunda bulunan konsantrasyon ile katı fazdaki konsantrasyon arasında bir kütle transfer katsayısı ile dolgulanmış partikül için dış ve iç yapı arasında bir denklem oluşturulmuştur. Kütle transfer direnci için k değişkeni tanımlanmıştır. Tanımlamaya göre kütle denkliği oluşturulduğunda denklem aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{k_i}{\epsilon} (q_i^* - q_i), \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} &= \frac{k_i}{1 - \epsilon} (q_i^* - q_i), \\ q_i^* &= f(c_i), \quad i = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned}$$

Kabaca kütle transfer direncini ayrı bir denklemle ifade etmesi nedeniyle ilk iki modele göre daha doğru sonuçlar vermesi beklenmektedir.

2.3.4. Genel Hız Modeli (General Rate Model) (GHM)

Genel akış modeli kütle transfer direncinin daha tanımlı olarak dahil edildiği modeldir. Katı ve sıvı faz arasındaki kütle transferi katı partikül için ayrıca tanımlanmaktadır. Modelde partikül için kütle transfer denklemleri yeniden türetilmiştir. Eksenel dağılım bu modelde de kullanılmaktadır. Kromatografi kolonlarının dolgulanmasında kullanılan partiküllerin gözenekli olması nedeniyle partikül içinde kütle denkliği hesaplanmaktadır. Genel hız modeline göre kütle denkliği kolon ve partikül için aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = \epsilon D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - (1 - \epsilon) k_{\text{exp},i} a_P \times (c_i - c_{P,i}(r = R_P))$$

Verilen denklikte $c_{P,i}$ partikül gözeneklerindeki konsantrasyonu ifade etmektedir, k_{exp} dış kütle transfer katsayısını, a_P partiküller için dış yüzey alını temsil etmektedir. Bu model için ayrıca oluşturulan partikül kütle denkliği aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$\epsilon_P \frac{\partial c_{P,i}}{\partial t} + (1 - \epsilon_P) \frac{\partial q_i^*}{\partial t} = D_{\text{eff},i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{P,i}}{\partial r} \right)$$

Denklemden ϵ_P iç partikül gözenekliliğini ve D_{eff} ise efektif gözenek difüzyon katsayısını temsil etmektedir. Teorik olarak genel hız modeli herhangi bir sıvı kromatografi probleminin modellenmesinde gerçeğe en yakın sonuçları vermesi beklenmektedir. Fakat modelin girdi sayısının çok olması ve kromatografik ürünlerin ticari olması nedeniyle bu konudaki çalışmalar için daha fazla parametre gerekmektedir. Bu nedenle İdeal Model, Denge Dağılım Modeli veya Birleştirilmiş Kinetik model daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bilinen başlangıç koşulları ve sınır şartları ile herhangi bir sıvı kromatografisinin modellenmesi ve karşılaştırılması İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli ile daha kısa zamanda ve gerçeğe yakın sonuçlar vermektedir.

2.4. İstatistiksel Modeller

Kromatografide istatistiksel modeller yada mikroskopik modeller ilk olarak Giddings ve Eyring [52] tarafından geliştirilmiştir. Teorik olarak bir molekülün kromatografi kolonu boyunca olan rastgele hareketi esas alınmıştır.

2.4.1. Rastgele Yürüme Modeli

Rastgele yürüme modeli kromatografi için moleküler modellemenin en temel ve kolay yöntemidir. Tam olarak gerçekçi bir yaklaşım olmamasına rağmen sonuçların doğruluğu ve kolay anlaşılabilirliği nedeniyle en yaygın kullanılan modeldir. Bu modelde bir molekülün tek boyutlu bir eksen boyunca eksene pozitif yani ileri veya eksene negatif yani geri hareket ettiği kabul edilir. Molekül herbir adımda belirli bir süre hareket halinde yani sıvı fazda kalır ardından bir süre için katı fazda duraklar. Duraklamanın ardından molekül yine ileri veya geri olarak hareketine devam eder. Bu durum molekül kolonu terk edene kadar devam eder. Molekülün sağa yada sola gitme olasılığı $\frac{1}{2}$ dir. Molekül n adım atarsa ve her adımda δ kadar ilerlerse molekül için beklenen konumun varyansı aşağıdaki gibi olacaktır.[44]

$$\sigma^2 = n\delta^2$$

Bu işlem için yayılan süre aşağıdaki formülle tanımlanmıştır. [45]

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$

Denklikte D difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Kromatografide sıvı faz sabit bir akış hızına sahiptir. Molekülün yer değiştirmesi sıvı faz içindeki taşınımına ve difüzyon etkisine bağlıdır. Bu nedenle molekülün ortalama hızı sıvı fazın hızından daha düşüktür. Molekül sıvı faz içerisinde taşınırken t_0 zamanı harcarsa kolon içerisinde geçireceği zaman t'_R alıkonma süresi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$t'_R = t_R - t_0$$

Bu denklige göre molekülün gerçek hızı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$u' = u \frac{t_0}{(t_R - t_0) + t_0} = u \frac{t_0}{t_R} = u \frac{1}{k' + 1} = uR$$

Denklemden R aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$R = \frac{v_m C_m}{v_m C_m + v_s C_s} = \frac{1}{k' + 1}$$

Moleküler düzeyde adsorbsiyon ve desorbsiyon sabitlerini tanımlamak gerekirse birim zamanda sabit faza geçen molekülün adsorblanma ihtimalini k_a aynı şekilde birim zamanda sabit fazda bulunan molekülün ayrılarak sıvı faza geçme ihtimalini de k_d olarak tanımlanırsa, sıvı ve katı fazda geçirilen zamanı aşağıdaki denklemlerle ifade ederiz.

$$\text{Katı fazda geçirilen zaman : } \tau_s = 1/k_d$$

$$\text{Sıvı fazda geçirilen zaman : } \tau_m = 1/k_a$$

Molekülün ortalama hızını aşağıdaki gibi yeniden ifade edersek

$$u' = u \frac{\tau_m}{\tau_s + \tau_m} = u \frac{k_d}{k_a + k_d}$$

Molekül için ortalama adsorbsiyon ve desorbsiyon sayısı aşağıdaki gibi olacaktır.

$$n = \frac{t_0}{\tau_m} = k_a t_0,$$

$$\frac{t'_R}{\tau_s} = k_d t'_R$$

Alıkonma süresinin denklemi aşağıdaki gibi ifade edilirse

$$t_R = t_0 + t'_R = t_0 + \frac{k_a}{k_d} t_0 = t_0 \left(1 + \frac{k_a}{k_d}\right)$$

Elde edilen denklemler kullanılarak alıkonma faktörü aşağıdaki gibi hesaplanır.

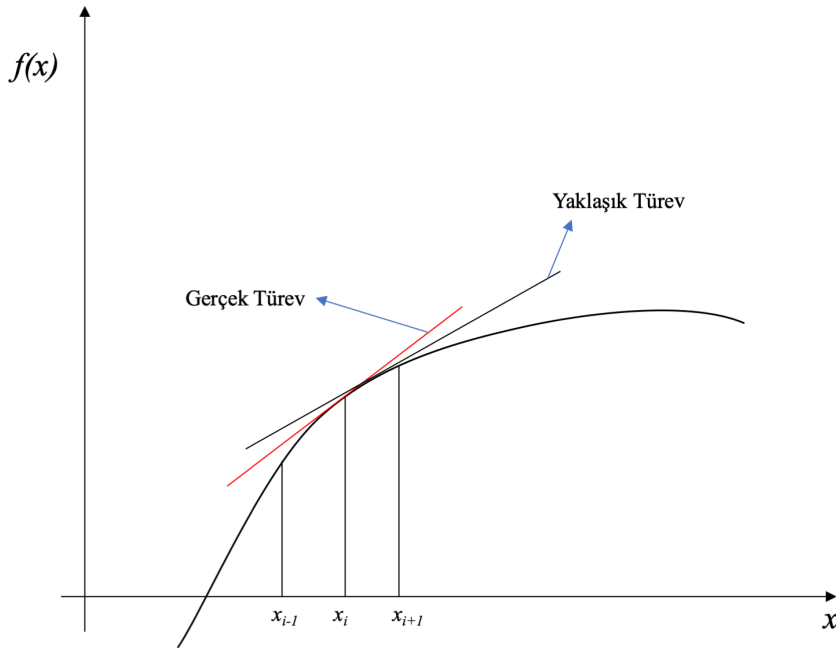
$$k' = \frac{\tau_s}{\tau_m} = \frac{k_a}{k_d}$$

2.5. Sonlu Farklar Yöntemi

Sonlu farklar yönteminin türev için olan tanımı türevin kendi tanımıyla gelmekle birlikte doğruluk derecesi problemin yapısına ve beklenen sonuca göre değişmektedir. Türevin en genel tanımının herhangi bir kesitin bir boyuta veya duruma göre sıfıra yakınsarken bu iki yakınsama değeri ile yakınsama arasındaki farkın oranının limit değeridir. Sonlu farklar yöntemi analitik olarak çözümün zor olduğu veya mümkün olmadığı durumlarda diferansiyel denklemlerin çözümünde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sonlu farklar yöntemi üç temel şekilde ifade edilmektedir. Bunlar ileri farklar, merkezi farklar ve geri farklardır. İleri farklar tekniğini aşağıdaki şekli kullanarak kısaca göstermek gerekirse.[46,47,48]

2.5.1. İleri Fark Tekniği

İleri fark tekniğinde merkezden bir sonraki nod ile merkez nod arasındaki eğim formülü aşağıdaki gibi ifade edilir. Belirtilen formda x-eksenindeki iki nokta arasındaki uzaklık sabittir.



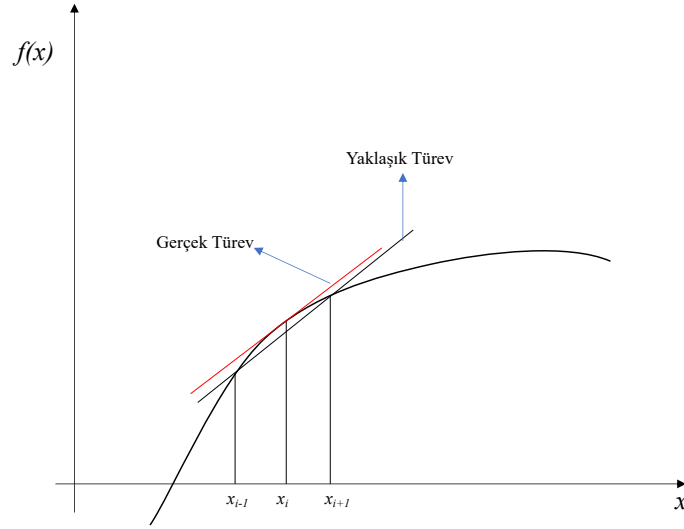
Şekil 2.3. İleri Fark Tekniği Grafikselleştirilmesi[47]

Matematiksel olarak aşağıdaki formda ifade edilir.

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i}$$

2.5.2. Merkezi Fark Tekniği

Merkezi fark tekniğinde merkez nodun bir sonraki ve bir önceki nodun fonksiyon değerlerinin aradaki farka oranıyla hesaplanır.



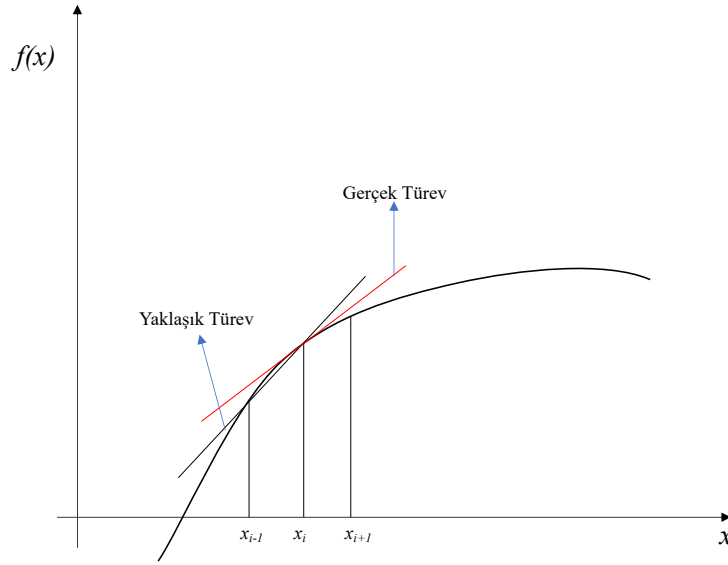
şekil 2.4. Merkezi Fark Tekniği Grafikselsel Gösterimi[47]

Merkezi farklar yöntemini matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

2.5.3. Geri Fark Tekniği

Geri fark tekniğinde ise merkez nod ile bir önceki nod arasındaki fonksiyon değerinin farkının aradaki mesafeye oranıdır.



Şekil 2.5. Geri Fark Tekniği Grafikselsel Gösterimi[47]

Geri fark tekniğinde aradaki farkın oranlarını aşağıdaki türev formunun yaklaşımı olarak ifade edebiliriz.

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}}$$

İleri,geri ve merkezi fark teknikleri türev ifadesinin birer yaklaşımı olduklarından bu matematiksel formları ünlü Taylor serisi ile üretmekte mümkündür. Yaklaşık formlarını Taylor serisi ile merkezi bir nokta veya bu noktanın ya da nodun önceki veya bir sonraki nodunu kullanarak açabiliriz. Seri formda yazmanın en büyük avantajlarından bir tanesi kesme hatası oranını görmektir.

İleri, geri ve merkezi fark teknikleri birinci derece türevlerin yaklaşık değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu teknikler üst derece türev formları içinde kullanılır. Fakat kesme hataları ve daha doğru yaklaşım formunu görmek için Taylor serisi ile istediğimiz mertebedeki türevin nümerik veya seri formunu elde edebiliriz.

Taylor serisinin genel formu aşağıdaki gibi ifade edilir [46,47,48].

$$f(x) \approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(a)}{k!} (x - a)^k$$

2.5.4. İki Nokta için İleri Fark Tekniğine Göre Birinci Türev

İki nokta için ileri fark tekniği için Taylor serisine açıldığında aşağıdaki formu elde ederiz. Fonksiyonun x_{i+1} değeri için için seriye açtığımızda türevi için x_i noktasında olacağından ve aradaki farkı sabit bir h değeri kabul ettiğimizde şöyle olacaktır.[46,47,48]

$$h = x_{i+1} - x_i$$

$$f(x_{x+i}) \approx f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f'''(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f''''(x_i)}{4!}h^4 + \dots$$

Serinin ilk üç elemanın aldığımızda ve kesme hatasını hesaplayacağımız üçüncü terimi kullandığımızda aşağıdaki formu elde ederiz.

$$f(x_{x+i}) \approx f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2$$

bir x değeri olmak üzere ve x_i ve x_{i+1} arasında bir değer olmak üzere, birinci türevi yalnız bırakacak şekilde denklemi aşağıdaki gibi yeniden düzenlersek

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{x+i}) - f(x_i)}{h} - \frac{f''(\xi)}{2!}h$$

Birinci türevin hesaplanmasında son elaman ihmal edilirse değer x_i için hesaplanmış olacaktır. Bu denklemdeki son eleman kesme hatası veya kesikli forma çevirmeden gelen hata seviyesini göstermektedir. Hatanın derecesi oluşturulan fark ile yani h değerine göre orantılı olarak artmaktadır. Hata mertebesini göstermek için aşağıdaki matematiksel form kullanılmaktadır.

$$Kesme_hatası = -\frac{f''(\xi)}{2!}h = O(h)$$

Kesme hatası denkleminde hata oranı h değerinin küçülmesiyle doğal olarak küçülecektir. Hata oranıyla birlikte klasik bir formda denklem aşağıdaki hali alacaktır.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{x+i}) - f(x_i)}{h} + O(h)$$

2.5.5. İki Nokta için Geri Fark Tekniğine Göre Birinci Türev

Geri fark tekniği için Taylor serisini bir önceki yaklaşım gibi aynı şekilde ifade edebiliriz. İfade gereği aradaki eşit farkı tanımlamak için kullandığımız h değeri aynı olmakla birlikte aşağıdaki gibi olacaktır.[46]

$$h = x_i - x_{i-1}$$

Bu ifadeye göre geri fark tekniği için seriye açtığımızda aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$f(x_{x-i}) \approx f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f'''(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f''''(x_i)}{4!}h^4 + \dots$$

bir x değeri olmak üzere ve x_i ve x_{i-1} arasında bir değer olmak şartıyla.

İfadeyi ileri fark tekniğinde yaptığımız gibi ilk üç terim için düzenlediğimizde aşağıdaki formu lacaktır.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{x_i}) - f(x_{i-1})}{h} + \frac{f''(\xi)}{2!}h$$

Eşitlikteki ikinci terimin kesme hatası olarak kabul edilmesiyle denklem aşağıdaki şekli alacaktır.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{x_i}) - f(x_{i-1})}{h} + O(h)$$

Kesme hatası oranı $O(h)$ ile ifade edilmiştir.

2.5.6. İki Nokta için Merkezi Fark Tekniğine göre Birinci Türev

Merkezi fark tekniğini iki nokta için Taylor serisine açılımı diğer iki yöntemden biraz farklı olmasına rağmen temelde aynı ilkelere sahiptir. Sadece merkezi fark tekniğinde ilk iki tekniği kullanarak merkezi fark yöntemini elde edebiliriz. Bu tekniğe göre birinci türev için seri formu yazıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilecektir.[46]

İleri fark tekniğine göre yazıldığında;

$$f(x_{x+i}) \approx f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f'''(\xi_1)}{3!}h^3$$

Geri fark tekniğine göre yazıldığında;

$$f(x_{x-i}) \approx f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f'''(\xi_2)}{3!}h^3$$

İki denklemi birbirinden çıkardığımızda aşağıdaki formu elde ederiz.

$$f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}) = 2f'(x_i)h + \frac{f'''(\xi_1)}{3!}h^3 + \frac{f'''(\xi_2)}{3!}h^3$$

Son iki terimi kesme hatası olarak kabul ettiğimizde ve denklemin yeniden düzenlediğimizde aşağıdaki gibi olacaktır.

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{x+i}) - f(x_{x-i})}{2h} + O(h^2)$$

Denklemin önceki eşitliklerden en büyük farkı kesme hatası oranının ikinci derece büyümüş olmasıdır. Bunun nedeni alınan h uzaklığının merkezi fark yönteminde iki katına çıkmasıdır.

2.5.7. Üç Nokta için Merkezi Fark Tekniğine göre İkinci Türev

Birinci türev için geliştirilen eşitliklerin tamamı daha yüksek mertebeden türevler içinde aynı yöntemle geliştirilir. Yine ileri ve geri fark tekniklerinin birleşimi kullanılarak merkezi fark için ikinci türevin türetimi aşağıdaki şekilde yapılacaktır. Taylor serisi yaklaşımı kullanılarak oluşturulacak denklemlerden x_i noktası için ikinci türev denklemleri elde edilecektir.[47]

$$f(x_{x+i}) \approx f(x_i) + f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f'''(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f''''(\xi_1)}{4!}h^4 + \dots$$

$$f(x_{x-i}) \approx f(x_i) - f'(x_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \frac{f'''(x_i)}{3!}h^3 + \frac{f''''(\xi_2)}{4!}h^4 + \dots$$

$$\xi_1 \in [x_i, x_{x+i+1}] \vee \xi_2 \in [x_i, x_{x-i-1}]$$

İkinci türev için denklemleri yeniden düzenlediğimizde aşağıdaki denklem ortaya çıkacaktır.

$$f(x_{i+1}) + f(x_{i-1}) = 2f(x_i) + 2\frac{f''(x_i)}{2!}h^2 + \frac{f''''(\xi_1)}{4!}h^4 + \frac{f''''(\xi_2)}{4!}h^4$$

Son iki terim kesme hatası olarak kabul edilir ve ikinci türev için denklem yeniden düzenlendiğinde ;

$$f''(x_i) = \frac{f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1}))}{h^2} + O(h^2)$$

Formu elde edilir. İkinci türev için üç noktanın kullanıldığı seri açılımı daha fazla nokta içinde kullanılabilir. Bu durumda doğruluk sayısı artmaktadır. Temel amaç kesme hatasını problemin el verdiği veya anlamlı sonuçlar eldesi için en alt seviyeye çekmektir.

Denklem için kabul edilen hata oranı diğer türevler için aynı olan $O(h^2)$ kullanılmıştır. Aynı yöntemi kullanarak ileri ve geri fark tekniği için ikinci türevin formları aşağıdaki şekilde elde edilir.

Üç nokta için ikinci türevin ileri fark tekniği denklemi;

$$f''(x_i) = \frac{f(x_i) - 2f(x_{i+1}) + f(x_{i+2}))}{h^2} + O(h)$$

Üç nokta için ikinci türevin geri fark tekniği denklemi;

$$f''(x_i) = \frac{f(x_{i-2}) - 2f(x_{i-1}) + f(x_i))}{h^2} + O(h)$$

Yüksek mertebeli türevler içinde Taylor serisi yaklaşımı kullanılarak yaklaşık nümerik eşitlik kolaylıkla elde edilir. Seri açılımı ile normal grafiksel yaklaşım arasında kesme hatasının tayini dışında bir fark yoktur. Tez kapsamında yukarıdaki eşitlikler yeri geldikçe kullanılmıştır. Bu teknikler sınır koşulları denklemin yapısı gibi nedenlerle farklı durumlar için farklı teknikler tercih edilmiştir.

2.6. Kısmi Diferansiyel Denklemler

Birden fazla bağımsız değişkenin ifade edildiği diferansiyel denklemler herbiri için veya farklı çözüm teknikleri üretilmesi nedeniyle kısmi diferansiyel denklemler olarak adlandırılmaktadır. Kısmi diferansiyel denklemlerde adi diferansiyel denklemler gibi nümerik olarak çözülür. Hatta doğrusal olmayan denklemler için en uygun çözüm yöntemlerinden birisi sonlu farklar yöntemidir. Sonlu farklar yöntemi diğer denklemlere uygulandığı gibi aynı şekilde kısmi türev formlarında uygulanır. Buradaki uygulama denklemin nümerik çözüm esnasında iteratif veya matris formu şeklindeki çözümle ikiye ayrılır. doğrusal olmayan veya matris formuna gelmeyen denklemler için açık form tercih edilirken çeşitli kısıtlamalardan kurtulmak ve direk çözümler için kapalı form tercih edilir.

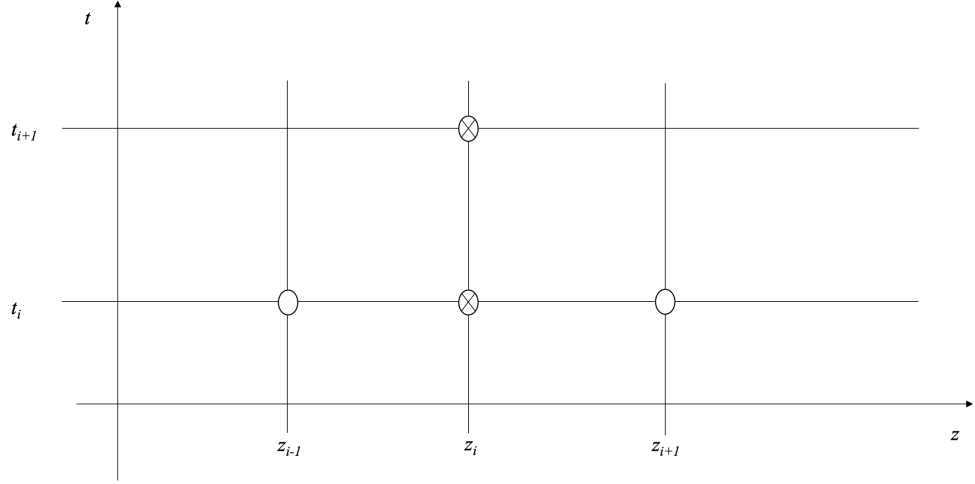
2.6.1. Kısmi Diferansiyel Denklemlerin Sonlu Farklar Yöntemine göre Açık Form İfadesi

Diferansiyel denklemlerin sonlu farklar ile ifadesinde birden fazla değişkenin bulunduğu durumda aşağıdaki gibi bir parabolik eşitlik elde edilirse;

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

Bağımsız değişkenler ve eşitliğin sol ve sağ tarafı için nümerik bir çözü olan sonlu farklar yöntemi uygulanır.

Eşitliğin sol ve sağ tarafına sonlu farklar yöntemi ayrı ayrı bağımsız değişkenler dahil edilerek uygulandığında aşağıdaki form elde edilir. Bu yöntemin daha iyi anlaşılması açısından grafiksek olarak betimlemek gerekirse ki literatürde hesaplama molekülü olarak bahsi geçmektedir.



Şekil 2.6. Sonlu Farklar Yönteminde Kullanılan Hesaplama Molekülü[48]

Hesaplama molekülüne göre ifade etmek gerekirse sonlu farklar için zaman eksenini aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U^{j+1} - U^j}{\delta t}$$

Aynı denklemin sağ tarafı için z eksenine göre kısmi olarak uyguladığımızda denklem aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}}{\delta z^2}$$

Denklemler birarada tekrar ifade edildiğinde aşağıdaki şekli alacaktır.

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\delta t} = \frac{U_{i+1}^j - 2U_i^j + U_{i-1}^j}{\delta z^2}$$

Eşitlik bir sonraki zaman nodu veya noktası için düzenlendiğinde aşağıdaki gibi olacaktır.

$$U_i^{j+1} = (\delta t) \frac{U_{i+1}^j - 2U_i^j + U_{i-1}^j}{\delta z^2} + U_i^j$$

$$U_i^{j+1} = \frac{(\delta t)U_{i+1}^j + (\delta t)U_{i-1}^j}{\delta z^2} + U_i^j \left(1 - \frac{(2\delta t)}{\delta z^2}\right)$$

Yukarıda belirtilen denklemdeki merkezi nodun katsayısının çözüm olabilmesi için sıfırdan büyük olması gerekmektedir. Aksi durumda merkez nod yok sayılacağından çözüm stabiliteden uzaklaşarak yanlış sonuç verecektir.

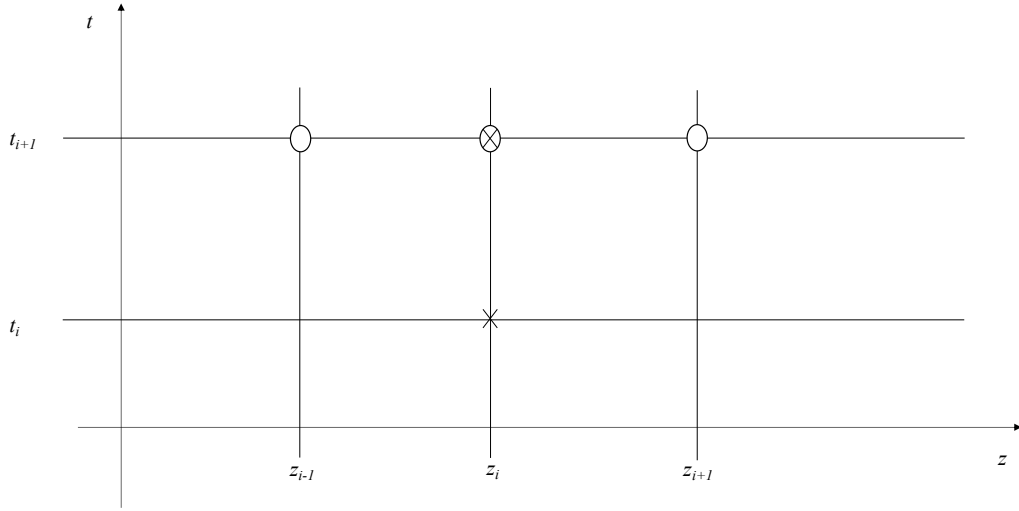
$$\left(1 - \frac{(2\delta t)}{\delta z^2}\right) > 0$$

Açık form haline getirilen nümerik çözümdeki en büyük sorun stabilite probleminin üstesinden düşük hata oranıyla gelmektir. Kriterlerin sağlandığı minimum durumda kısmi diferansiyel denklem için anlamlı ve düşük hata oranına sahip çözüm üretilecektir.[Carnahan et al 1969]

Denklemin genel formundan anlaşılacağı üzere açık form iterasyona dayalı bir çözüm yöntemidir. Her nokta/node/düğüm için bir sonraki zaman değeri hesaplanarak işlem ardışık olarak tekrarlanır.

2.6.2. Kısmi Diferansiyel Denklemlerin Sonlu Farklar Yöntemine göre Kapalı Form İfadesi

Diferansiyel denklemlerin çözümünde kullanılan bir diğer yöntemde kısmi diferansiyel denklemin sonlu farklar yöntemine göre ifade edildikten sonra kapalı formda çözmektir. Kapalı form temel yaklaşım olarak açık forma çok benzemekle birlikte çözüm iterasyondan ziyade matris çözümünü temel almaktadır. Kapalı formu şematik olarak göstermek gerekirse.



Şekil 2.7. Sonlu Farklar Yöntemi Kapalı Form Şematik Gösterimi[48]

Açık formda bilinen konum ve zaman için bir sonraki zaman noktası hesapladığından ileriye dönük cebirsel bir hesabı içerir. Fakat kapalı form bir sonraki zaman noktası için yazıldığından denklem sayısı kadar bilinmeyen elde edilecek ve tüm denklem setinin eş zamanlı olarak çözülmesi gerekecektir.

Kapalı formu matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

$$\frac{U^{j+1} - U^j}{\delta t} = \frac{U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}}{\delta z^2}$$

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\delta t} = \frac{U_{i+1}^{j+1} - 2U_i^{j+1} + U_{i-1}^{j+1}}{\delta z^2}$$

Denklemi yeniden aşağıdaki gibi düzenlersek

$$\lambda = \frac{\delta t}{\delta z}$$

$$-\lambda U_{i-1}^{j+1} + (1 + 2\lambda)U_i^{j+1} - \lambda U_{i+1}^{j+1} = U_i^j$$

Denklem her bir nokta için yazıldığında diyagonal boyunca katsayılardan oluşan bir matris formatı oluşacaktır. Çarpan olarak herbir noktanın bulunduğu bir vektör formu ve eşitliğin sağ tarafı ise bir önceki zamanı ifade eden vektör değerlerini içerir. Kapalı form doğrusal denklemler için kolaylıkla ifade edilmesine rağmen denklemin kompleks olması halinde yapısı her zaman matris formuna getirmek kolay olmamaktadır. Doğrusal formlar için tez kapsamında kapalı form çözüm tekniğinin gösterilmesi ve lapacak(doğrusal cebir kütüphanesi)[54] gibi kütüphaneleri değerlendirmek açısından kullanılmıştır.

2.7. Derleyiciler ve Programlama Dilleri

Tez çalışması kapsamında kısmi diferansiyel denklem setlerinin çözümü için bilgisayar kodları geliştirilmiştir. Geliştirilen kodun esnek,hızlı, bağımsız ve ücretsiz olması gibi nedenlerden C/C++ programlama dili temel alınarak ve kullanılarak GNU GCC derleyicileri kullanılmıştır.

GNU derleyici koleksiyonu C,C++,Objective C, Fortran, Ada, Go ve D gibi diller için temel kütüphaneleri geliştirmektedir. Derleyici orijinal olarak GNU işletim sistemi için yazılmış olmasına rağmen OSX, Windows, Linux gibi işletim sistemlerinde de ücretsiz olarak kullanılmaktadır.

Tez kapsamında C/C++ programlama dilinin yanısıra küçük betikler yazmak ve test sonuçlarını hızlı görmek adına Python Programlama dili, kapalı form çözümleri ve bunların paralel hesaplanması için FORTRAN ve OpenMP kütüphanesi, grafiklerin çizimi için yine GNU tabanlı geliştirilmiş olan grafik programı GNUPlot kullanılmıştır.

C programlama dili her ne kadar bilimsel hesaplamalar için geliştirilmiş olmasa bile makine diline olan yakınlığı, düşük seviye donanımsal iletişime izin vermesi ve tanımların net yapılması nedeniyle mühendislik problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nümerik çözümlerdeki en büyük avantajı dilin en yüksek hızda cevap verebilme kabiliyeti ve esnekliğidir. C dili gibi olan fakat mühendislik problemleri için kullanılan dil FORTRAN kapalı form denklemlerin çözümlerinde kullanılmıştır. FORTRAN düşük seviye bir dil olması ve çok hızlı çözüm oluşturması nedeniyle tercih edilmiştir.

OpenMP kütüphanesi ortak hafıza bazlı olarak kodun çekirdekler arasında bölünmesi birden fazla işlem betiğinin aynı anda paralel olarak çözmesi nedeniyle kullanılmıştır.

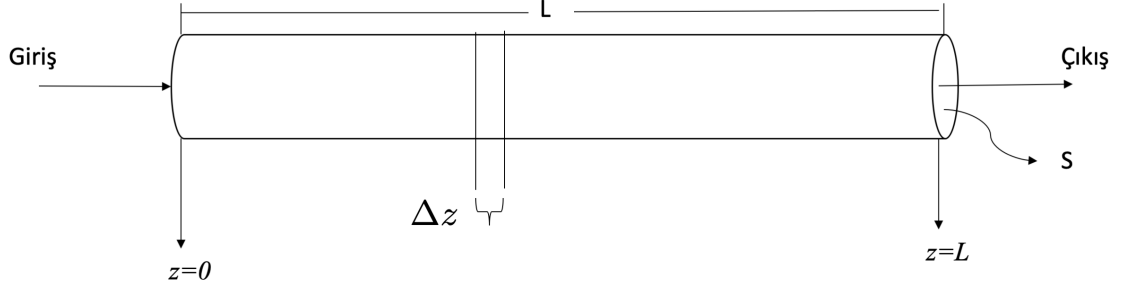
GNUPlot betik/komut bazlı olması ve LATEX dahil pek çok çıktı türünü desteklemesi nedeniyle grafik çizim programı olarak kullanılmıştır. [49]

3. MODELLEME ÇALIŞMALARI

Tez kapsamında kullanılan İdeal model ve Denge Dağılım modeli nümerik olarak modellenerek farklı durumlar için sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan modellerde kütle transfer denkliklerinin çıkarımı ve bunların nümerik formları esas alınmıştır. Çözüm tekniklerinden detaylı olarak bahsedilen sonlu farklar yöntemi kullanılmıştır. Kısaca problemi yeniden özetlemek gerekirse sıvı bazlı ve katı bir adsorpsiyon işlemi yapabilen partiküllerden oluşan dolgulanmış sabit yataklı kolon için kütle transfer modellemesi yapılmıştır. Yapılan modellemelerde aslında en büyük katkının dolgu malzemesi veya katı faz olan partiküllerden geldiği anlaşılmıştır. Çalışmalar bu kapsamda katı fazın birleştirilmiş değerlerinin irdelenerek birden fazla karaktere ve etkiye sahip olduğu hesaplanmıştır. Tez çalışmasında sabit faz olan partiküllerin veya monolitik yapıya sahip katı fazın yüzey alanı, gözenek yapısı gibi morfolojik özelliklerinin yüksek performanslı sıvı kromatografisi için etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışmaları kıyaslamak açısından her bir model farklı olarak ve sırasıyla benzer koşullar için test edilmiştir.

3.1. Kütle Transfer Modeli

Problemi daha detaylı olarak tanımlamak gerekirse; reaktif olmayan dolgulu yani sabit yataklı bir kolondan geçen bir veya birden fazla kimyasalın veya maddenin çıkış konsantrasyonunun tayinine dayanmaktadır. Çıkış konsantrasyonunun tayini için bahsi geçen her bir model ayrı ayrı incelendiğinde temel form olan kütle transferi ve akış dinamiği denkliklerinin çözümü gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında akış dinamiğine ihtiyaç duyulmadığından sadece kütle transfer denklikleri farklı modeller için modellenerek çözülmüştür. Sistemi kütle transferi açısından şematik olarak aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.



Şekil 3.1. YPSK Kolonu Kütle Transfer Modeli

Şekil 3.1. 'daki ifadeleri tanımlarsak silindirin YPSK kolonunu temsil ettiğini varsaydıığımızda $z=0$ noktası kolona olan girişi, $z=L$ noktası kolonun çıkışını L ise kolon uzunluğunu Δz ise diferansiyel uzunluğu temsil etmektedir. Kolon için S yüzey alanını ifade etmektedir.

L uzunluğuna sahip gözenekli katı partiküllerle dolgulanmış bir kolon için Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografis'nin çalışma mantığı veya kromatografideki uygulama esası herhangi bir zaman aralığı için sabit bir konsantrasyonda bir karışımın veya bir maddenin verilerek çıkış konsantrasyonunun dedektörle ölçülerek hesaplanmasına dayanmaktadır. Buna göre kütle transfer denkliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

Konvektif kütle transferi + Difüzyon kütle transferi = Mobil Fazdaki Kütle Değişimi + Katı Fazdaki Kütle Değişimi

Denklemini sembolik olarak ifade ettiğimizde aşağıdaki formu alacaktır.

$$\begin{aligned}
 u\epsilon S[c(z - \Delta z, t) - c(z, t)] + \epsilon S[J(z - \Delta z, t) - J(z, t)] \\
 = \epsilon S\Delta z \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \epsilon)S\Delta z \frac{\partial q}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Denkleminde yukarıdaki sözel tanımlama sembolik olarak ifade edilmiştir. Matematiksel olarak her bir durum detaylı olarak ilerleyen kısımlarda türetilmiştir.

3.1.1. Kütle transfer denkleğinin detaylı olarak türetilişi

En genel hali düşünöldüğünde kütle transfer denkleğii diferansiyel formda aşağidaki gibi ifade edilir.

$$\text{Sisteme zaman içinde kütlece girenler} - \text{Sistemden zaman içintde kütlece çıkanlar} = \\ \text{Sistemdeki kütleinin değişimi}$$

Bu tanımlamaya göre sembolik veya matematiksel olarak ifade etmek gerekirse eşitlik aşağidaki gibi olacaktır.

$$n_o - n_i = \frac{\partial n}{\partial t}$$

Denklikteki n kütle miktarını temsil etmektedir. Buna göre denklem çözümlenirse aşağidaki gibi olacaktır.

$$n_o - n_i = \frac{\partial n_{mp}}{\partial t} + \frac{\partial n_{sp}}{\partial t}$$

Kütleinin mol veya kilogram olarak ifadesini aşağidaki gibi hacime bağlı formda ifade edebiliriz.

$$n_i = C_i V_i$$

Bu formda ifade ettiğimizde denklik aşağidaki hali alacaktır. Bu denklikte katı içerisindeki ve sıvı faz içerisindeki kütle tanımı korunmuştur.

$$V\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = \frac{\partial n_{mp}}{\partial t} + \frac{\partial n_{sp}}{\partial t}$$

Hacimsel ifadeyi alan ve hız cinsinden ifade ettiğimizde denklem aşağidaki formu alacaktır.

$$Su\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = \frac{\partial n_{mp}}{\partial t} + \frac{\partial n_{sp}}{\partial t}$$

Katı ve sıvı faz içerisindeki kütle değişimini konsantrasyon ve hacim cinsinden ifade ettiğimizde aşağıdaki denklem oluşacaktır.

$$Su\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = V\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + V(1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t}$$

Hacim denkleğini alan ve eksen olarak ifade etmek gerekirse denklem aşağıdaki formu alacaktır.

$$Su\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = S\Delta z\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + S\Delta z(1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t}$$

Bu şartlar altında ifade edilen kütle transfer denkliği diferansiyel forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki gibi yazılabilir. Bu form nihai düzenleme ve nümerik veya analitik çözüm için en uygun ifadedir.

$$u\epsilon \left(\frac{C_o - C_i}{\Delta z} \right) + \epsilon \left(\frac{J_o - J_i}{\Delta z} \right) = \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$u \left(\frac{C_o - C_i}{\Delta z} \right) + \left(\frac{J_o - J_i}{\Delta z} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z}$$

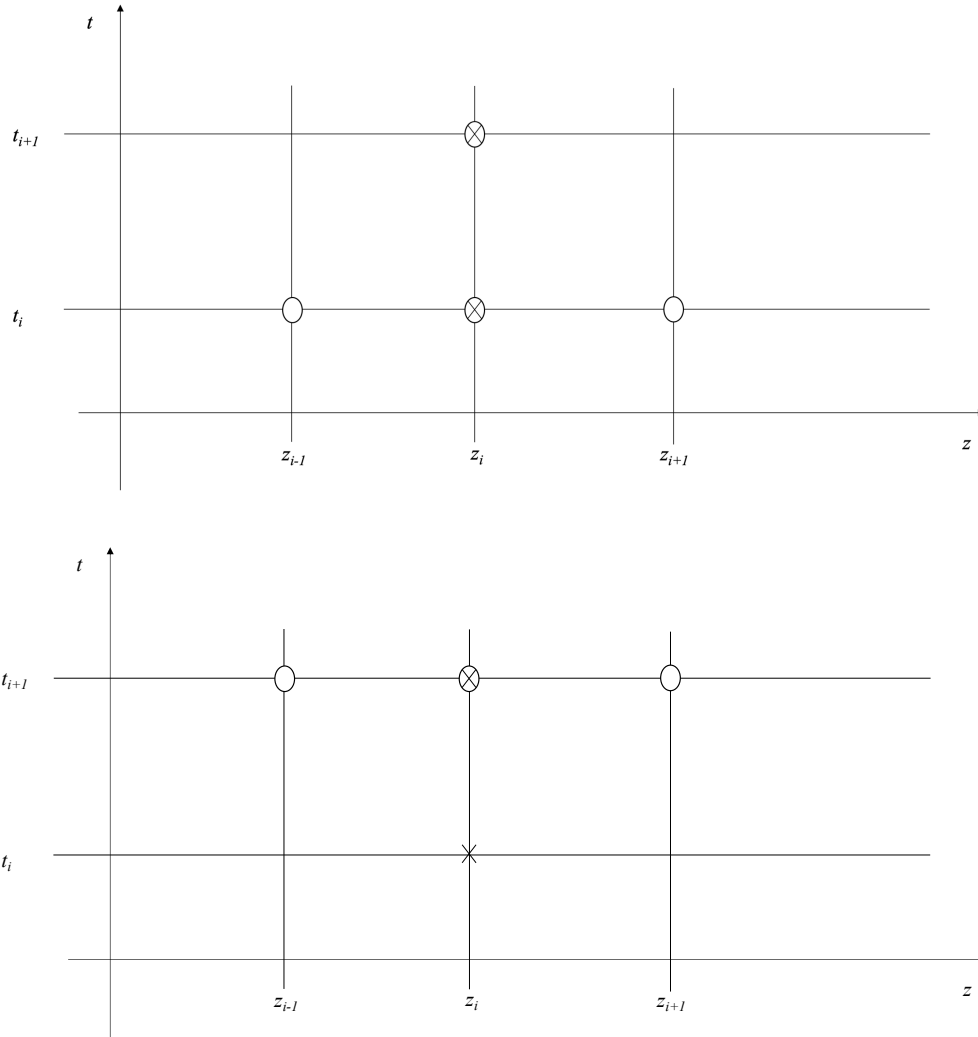
Fick'in birinci kanunu olan kütle akısını denklem içerisinde ifade ettiğimizde son nümerik forma dönüştürebileceğimiz veya analitik olarak çözüme gidilecek aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t}$$

3.2. Modellerin Nümerik Yapıya Dönüştürülmesi

Elde edilen kütle transfer denkliği veya sürekli kromatografik modellerin nümerik forma yani bahsi geçen sonlu farklar yöntemine dönüşümü için aşağıdaki hesaplama molekülü kullanılmıştır. Bu yapı daha önceki bölümlerde sonlu farklar yönteminin anlatımında

kullanılan şematik gösterimdir. Aynı şematik yaklaşım kütle transfer modeli için daha önce bahsedilen kapalı ve açık formlar kullanılacaktır.



Şekil 3.2. Kütle Transfer Modeli için Kullanılacak Kapalı ve Açık Form Modeli[48]

Yukarıda aynısı verilen şekiller kütle transfer modellerinde probleme ve modele uygulanarak kullanılacaktır.

3.2.1. İdeal Modelin Nümerik Formu

İdeal model için kısmi diferansiyel denklemi yazıldığında ve aksel difüzyonun olmadığı kabul edilirse aşağıdaki denklem elde edilecektir.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0, i = 1, 2, 3, \dots, N_c$$

Denklemden i indisi birden fazla kimyasal veya bileşenin bulunduğu durumu temsil etmektedir. Kolona verilen çözeltinin doğrusal olduğu kabul edildiğinde denklem aşağıdaki gibi olacaktır.

$$q = K_{eq}C(z, t)$$

Zincir türev kuralına uygun olarak yukarıdaki denklemi konsantrasyon cinsinden ifade ettiğimizde aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{eq} \frac{\partial C}{\partial t}$$

İdeal model için kütle denklemini yeniden düzenlediğimizde elde edeceğimiz kısmi diferansiyel denklem aşağıdaki gibi olacaktır.

$$(1 + \Phi K_{eq}) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

Kısmi diferansiyel denklemlerin nümerik formda yani sonlu farklar yöntemine göre yazmak istediğimizde zaman ve konuma bağlı kısımlarını ayırarak herbiri için gerekli yöntemleri uyguladığımızda aşağıdaki formda olacaktır.

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau}$$

Zamana bağılı nümerik formun elde edilmesinin ardından konuma bağılı sonlu farklar yöntemi kullanılarak aşağıdaki nümerik yapı elde edilir.

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h}$$

Bu denklemlerin elde edilmesiyle birlikte tüm denklemin genel formu aşağıdaki gibi olacaktır.

$$(1 + \Phi K_{eq}) \left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} \right) + u \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right) = 0$$

Oluşan denklemin katsayılarını ve açık veya kapalı formunu düzenlemek istediğimizde aşağıdaki değişikliklere uğrayacaktır

$$(1 + \Phi K_{eq}) \left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} \right) = -u \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right)$$

$$(C_i^{j+1} - C_i^j) = \frac{-u\tau}{h(1 + \Phi K_{eq})} (C_i^j - C_{i-1}^j)$$

Katsayıların elde edilecek yapıya ulaşmasıyla birlikte yeni ve işlemi kolaylaştıracak tanımlamalar yapmak gerekirse aşağıdaki katsayıları kullanmak düzenleme açısından kolaylık sağlayacaktır.

$$\beta = \frac{-u}{1 + \Phi K_{eq}}$$

$$\alpha = \beta \frac{\tau}{h}$$

Bu denklemlerde α ve β katsayıları denklemin stabilite yani denge koşullarını sağlamada temel rol oynamaktadır. Bu katsayılar göre yeniden düzenleme yaptığımızda denge koşulu aşağıdaki şekilde elde edilecektir.

$$(C_i^{j+1} - C_i^j) = \alpha (C_i^j - C_{i-1}^j)$$

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \alpha C_i^j - \alpha C_{i-1}^j$$

$$C_i^{j+1} = (1 + \alpha)C_i^j - \alpha C_{i-1}^j$$

Elde edilen denklige göre denge/stabilite koşulu aşadağıdaki durmda sağlanacaktır [46,47].

$$1 + \alpha \geq 0$$

İdeal modelin nümerik formunda denge koşulunun elde edilmesi ve gerekli nümerik yapının oluşturulmasıyla birlikte açık veya kapalı form çözüm önerileri için aşağıdaki matris formu oluşturulmuştur.

Açık form esas alındığında yani iterasyon temelli çözüm kullanılmak istenirse aşağıdaki matris formu katsayı matrisi olan A çarpan vektörü ve işlem yapılan noktayı gösteren vektör x sonuç vektörü olarak b vektöründen oluşmaktadır.

$$A = \begin{bmatrix} -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & -\alpha & (1+\alpha) & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & -\alpha & (1+\alpha) \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^j \quad b = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^{j+1}$$

İterasyona bağlı çözümlerde açık formlar için A matrisinin x vektörü ile işlem görmesiyle birlikte hesap yapılan düğüm veya nokta veya nod için bir sonraki zaman değeri hesaplanmış olur ve güncellenen değer için işlem zaman süreci boyunca tekrarlanır.

$$A = \begin{bmatrix} -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & -\alpha & (1+\alpha) & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & -\alpha & (1+\alpha) & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & -\alpha & (1+\alpha) \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^{j+1} \quad b = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^j$$

Kapalı form çözümlde açık formun aksine kare matris yapısına sahip olan matris yapısının tersi ve b vektörü ile işlem görerek bir sonraki zamandaki değerler hesaplanır

ve bu işlem zaman aralıklarının herbiri için tekrarlanır. Kapalı form için en temel çözüm yöntemi aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$Ax = b$$

$$x = bA^{-1}$$

3.2.2. Denge-Dağılım Modelinin Nümerik Formu (DDM)

Denge dağılım modeli aksenal difüzyonun olduğu ve ideal modelden bu yönüyle daha gerçekçi bir yapıya sahip olduğunu kabul edilir. Denge dağılım modelinin kütle transfer denkliğine göre kısmi diferansiyel denklem ifadesi aşağıdaki gibi olacaktır [51].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \Phi \frac{\partial q_i^*}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{app} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$$

Bu denklemde q katı faz konsantrasyonunu ifade etmektedir. Katı fazın konsantrasyonun bir denge sabitiyle doğrusal olarak aşağıdaki formda ifade edebiliriz. K_{eq} sabiti aslında pek çok değişkenin içerisinde dahil edildiği bir sabittir.

$$q = K_{eq}C(z, t)$$

q değişkenini konsantrasyon cinsinden ifade etmek için zincir kuralını uyguladığımızda denklemde tüm ifadeleri aynı türden aşağıdaki gibi göstermiş oluruz.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{eq} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Zincir kuralıyla konsantrasyon cinsinden ifade ettiğimiz denklemi Denge Dağılım Modeli denkleminde yerine konduğunda aşağıdaki formu alacaktır.

$$(1 + \Phi K_{eq}) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Denge dağılım modeli ifadesinde İdeal modelden farklı olarak ikinci derece kısmi diferansiyel denklem ifadesi bulunmaktadır. Birinci derece türevlerin ve ikinci derece türevlerin sonlu farklar yöntemine göre nümerik formu aşağıdaki gibi ifade edilir.

Zamana bağlı birinci derece nümerik formu

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau}$$

Konuma bağılı birinci derece nümerik formu aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h}$$

Konuma bağılı kısmi diferansiyel denklemin nümerik formu aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \approx \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2}$$

Kısmi türevlerin nümerik formlarının elde edilmesiyle birlikte denklem çözüm için aşağıdaki basamaklarda gösterildiği gibi sırasıyla katsayılarına göre yeniden düzenlenir.

$$(1 + \Phi K_{eq}) \left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} \right) + u \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right) = D_{app} \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2}$$

$$(1 + \Phi K_{eq}) \left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} \right) = D_{app} \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2} - u \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right)$$

$$C_i^{j+1} - C_i^j = D_{app} \left(\frac{\tau}{1 + \Phi K_{eq}} \right) \left(\frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2} \right) - u \left(\frac{\tau}{1 + \Phi K_{eq}} \right) \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right)$$

İfadelerin kısaltılması ve sonlu farklar yöntemine göre katsayıların daha belirgin olması için aşağıda iki değişken tanımlanır.

$$\alpha = D_{app} \left(\frac{\tau}{1 + \Phi K_{eq}} \right) \frac{1}{h^2}$$

$$\beta = -u \left(\frac{\tau}{1 + \Phi K_{eq}} \right) \frac{1}{h}$$

Değişkenleri yerine yazdığımızda denklem sonlu farklar ifadesinin genel görünümüne aşağıdaki gibi kavuşacaktır.

$$C_i^{j+1} - C_i^j = \alpha (C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j) + \beta (C_i^j - C_{i-1}^j)$$

$$C_i^{j+1} = \alpha C_{i+1}^j - 2\alpha C_i^j + \alpha C_{i-1}^j + \beta C_i^j - \beta C_{i-1}^j + C_i^j$$

$$C_i^{j+1} = \alpha C_{i+1}^j + (1 + \beta - 2\alpha)C_i^j + (\alpha - \beta)C_{i-1}^j$$

Açık form denklemi için denge yani stabilite koşulunu i düğümünün veya nodunun katsayısı olduğundan aşağıdaki gibi olacaktır.

$$(1 + \beta - 2\alpha) \geq 0$$

Açık form ifadesini matris formunda aşağıdaki şekildedir. Kapalı form çözümü içinde aynı ifade rahatlıkla kullanılır.

$$\begin{aligned}
44 \quad A = & \begin{bmatrix} 1.0 & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. \\ (\alpha - \beta) & ((1 + \beta - 2\alpha)) & \alpha & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. \\ \dots & (\alpha - \beta) & ((1 + \beta - 2\alpha)) & \alpha & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. \\ \dots & \dots & (\alpha - \beta) & (1 + \beta - 2\alpha) & \alpha & 0. & 0. & 0. & 0. & 0. \\ \vdots & \vdots & \vdots & (\alpha - \beta) & ((1 + \beta - 2\alpha)) & \alpha & 0. & 0. & 0. & 0. \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & (\alpha - \beta) & (1 + \beta - 2\alpha) & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\
& x = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^j \\
& b = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{N-1} \\ C_N \end{bmatrix}^{j+1}
\end{aligned}$$

3.2.3. Modifiye Denge-Dağılım Modelinin Nümerik Formu (MDDM)

Tez çalışması kapsamında yapılan ana çalışma Denge Dağılım Modeli'nin temel alınarak geliştirilmesi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisinde asıl belirleyici olan katı fazın etkisi incelenmiştir.

Kütle denkleğini yüksek performanslı sıvı kromatografi kolonu için aşağıdaki şekilde tekar ifade edilir.

$$n_o - n_i = \frac{\partial n_{mp}}{\partial t} + \frac{\partial n_{sp}}{\partial t}$$

$$n_i = C_i V_i$$

$$V\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = \frac{\partial n_{mp}}{\partial t} + \frac{\partial n_{sp}}{\partial t}$$

Bu aşamadan itibaren denklemin sağ tarafındaki iki ifade olan sıvı faz ve katı faz olan ifadeleri hacim ve alan cinsinden eşdeğer ifadeleri yerine konulduğunda aşağıdaki denklıklar ortaya çıkacaktır.

$$S\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = V\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + V(1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t}$$

Sıvı kromatografisinde ayırımın temel ögesi olan katı faz hacim ifadesi birimsiz bir katsayı çarpanı ile birlikte aşağıdaki gibi ifade önerdiğimizde;

$$\Psi = (SSA)(\rho_{sp})(1 - \epsilon_p)(k_f)$$

Bu çarpanın ögeleri dolgulanan kolonun yapısını temel olarak etkileyen faktörlerdir. Birimsiz olarak ifade edilmesi çarpanın kullanımını kolaylaştırmaktadır. İfadede geçen büyüklükler aşağıdaki şekilde tanımlanır.

SSA: Özgül yüzey alanı [m²/g]

ρ_{sp} : Katı partikülün yoğunluğu [g/m³]

ϵ_p : Partikülün gözenekliliğ

k_f : Partikülün film bağlanma kalınlığı [m]

Birimler cinsinden sabit tekrar yazılırsa aşağıdaki birimsiz ifade elde edilir.

$$\frac{m^2}{g} \frac{g}{m^3} (1)m$$

Bu çarpanın açık haliyle denklemini aşağıdaki gibi düzenlenirse aşağıdaki denklemin bulunur.

$$Su\epsilon(C_o - C_i) + S\epsilon(J_o - J_i) = S\Delta z\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + S\Delta z(SSA)\rho_{sp}(1 - \epsilon_p)k_f(1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$u\left(\frac{C_o - C_i}{\Delta z}\right) + \left(\frac{J_o - J_i}{\Delta z}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} + (SSA)\rho_{sp}(1 - \epsilon_p)k_f\left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + (SSA)\rho_{sp}(1 - \epsilon_p)k_f\left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial q}{\partial t}$$

Tanımlanmış olan birimsiz hacim çarpanı ve faz oranı denkleminde yerine konulduğunda denklemin son formuna ulaşacaktır.

$$\Psi = (SSA)(\rho_{sp})(1 - \epsilon_p)(k_f)$$

$$\Phi = \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}\right)$$

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + \Psi\Phi \frac{\partial q}{\partial t}$$

Modifiye edilmiş Denge Dağılım Modeli nümerik çözüm için kullanılır. Model adsorbsiyonun doğrusal ve doğrusal olmadığı iki durum için aşağıdaki gibi nümerik forma getirilebilir.

3.3. Doğrusal Adsorbsiyon Modeli için Modifiye Denge Dağılım Modeli

Doğrusal modelde katı fazdaki adsorbsiyon sıvı faz konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan daha önce elde ettiğimiz şekilde yine zincir türev yöntemiyle denklemi tekrar ifade edebiliriz.

$$q = K_{eq}C$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{eq} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Katı faz konsantrasyon ifadesinin elde edilmesiyle sonlu farklar yöntemi için denklem aşağıdaki şekilde türetilir.

$$-u\left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h}\right) + D_{app}\left(\frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2}\right) = (1 + \Psi\Phi K_{eq})\left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau}\right)$$

$$(1 + \Psi\Phi K_{eq})\left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau}\right) + u\left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h}\right) = D_{app}\frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2}$$

$$(1 + \Psi\Phi K_{eq})\left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau}\right) = D_{app}\frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2} - u\left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h}\right)$$

3.4. Doğrusal olmayan Adsorbsiyon Modeli için Modifiye Denge Dağılım Modeli

Langmuir modeli olarakta geçen doğrusal olmayan modellerden biri katı faz için konsantrasyonu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [51].

$$q = \frac{q_o K_{eq} C}{1 + K_{eq} C}$$

Katı faz için ifade edilen bu denkliği Modifiye Denge Dağılım modelinde yerine koyabilmek için zincir türev yöntemi kullanıldığında aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{q_o K_{eq}}{(1 + K_{eq} C)^2} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Bu ifadeyi ana denklemde yerine koyduğumuzda denklik aşağıdaki şekli alacaktır.

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + \Psi \Phi \frac{q_o K_{eq}}{(1 + K_{eq} C)^2} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \left[1 + \Psi \Phi \frac{q_o K_{eq}}{(1 + K_{eq} C)^2}\right] \frac{\partial C}{\partial t}$$

Elde edilen denkliği sonlu farklar yöntemi kullanarak nümerik formda aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$-u \left(\frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{h} \right) + D_{app} \left(\frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2} \right) = \left[1 + \Psi \Phi \frac{q_o K_{eq}}{(1 + K_{eq} C_i^j)^2}\right] \left(\frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} \right)$$

$$\alpha = \frac{D_{app}}{h^2} \tau$$

$$\beta = \frac{-u}{h} \tau$$

$$\gamma = \Psi \Phi K_{eq} q_o$$

Denklemin sade bir görünümüne kavuşması için tanımlanan değişkenlerle ifade ettiğimizde sonlu farklar açık form çözüm aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\alpha (C_i^j - C_{i-1}^j) + \beta (C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j) = \left[1 + \frac{\gamma}{(1 + K_{eq} C_i^j)^2}\right] (C_i^{j+1} - C_i^j)$$

$$\frac{\alpha}{1 + \frac{\gamma}{(1+K_{eq}C_i^j)^2}}(C_i^j - C_{i-1}^j) + \frac{\beta}{1 + \frac{\gamma}{(1+K_{eq}C_i^j)^2}}(C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j) = (C_i^{j+1} - C_i^j)$$

$$\frac{\alpha}{1 + \frac{\gamma}{(1+K_{eq}C_i^j)^2}}(C_i^j - C_{i-1}^j) + \frac{\beta}{1 + \frac{\gamma}{(1+K_{eq}C_i^j)^2}}(C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j) + C_i^j = C_i^{j+1}$$

Denklemin doğrusal olmaması ve parametrelerin ayrışmaması nedeniyle kapalı form için düzenlemeye ihtiyaç duyulmamıştır.

3.5. Rastgele Yürüme Modeli

Monte Carlo yöntemlerinden biri olan rastgele yürüme modeli kromatografide en kolay uygulanan yöntemlerden birisidir. Fizikokimyasal işlemlerin teorik olarak matematiksel modellenmesi bu işlemlerin gelişmesini doğal olarak hızlandırmaktadır[53].

Rastgele yürüme modelinden aşağıdaki temel prensipler kullanılmıştır.

1. Objenin veya molekülün yalnızca iki yönde hareket edebildiği
2. Eksponansiyel bir fonksiyonla adım sayısı ve bağlanma süresi rastgele seçilmiştir.
3. Molekülün kolon boyunca harcadığı zaman toplanmıştır.
4. Aynı işlem bir molekül için çok kere (bir milyar) seviyesine kadar tekrar edilmiştir.

Modelde kullanılan alıkonma ve mobil fazda zaman geçirme süreleri aşağıdaki tanımlı fonksiyonlara göre yapılmıştır.

$$f(\tau_m) = \lambda_m \exp(-\tau_m \lambda_m)$$

$$f(\tau_s) = \lambda_s \exp(-\tau_s \lambda_s)$$

Denklemden λ_m ve λ_s mobil faza geçiş ve katı faza geçiş frekanslarını ifade etmektedir.

Bu denklemler kullanılarak bilgisayar programı hazırlanmıştır.

3.6. Modeller için Genel Çözüm Algoritmasının Geliştirilmesi

Geliştirilen her bir model için ayrı bir bilgisayar kodu yazılmıştır. Bunun nedeni kodun açık kaynak kodlu olarak yayınlanması ve sonradan geliştirilmeye açık olmasını sağlamaktır.

Modeller için temelde aynı çözüm algoritması kullanılmıştır. Geliştirilen algoritma aşağıdaki basamaklar ile ifade edilebilir.

1. Başlangıç koşulları değerlerinin ve sabitlerin girilmesi
2. Ana çözüm kodunda kullanılacak modelin seçilmesi
3. Tüm koşulların ve girdilerin kontrolü
4. Enjeksiyon miktarına göre başlangıç için kullanılacak değerlerin zaman adımının tayin edilmesi
5. Başlangıç koşullarıyla ilk döngünün tamamlanması
6. Döngünün zaman koşulunu sağlayana kadar çevrilmesi
7. Başarıyla tamamlanmış döngünün sonuçlarının bir dosyaya yazdırılması
8. Tüm işlemlerin başarıyla tamamlanması halinde programdan çıkılması

Yaklaşık sekiz adımda ifade edilen algoritma tüm modeller için uygulanmıştır. Bunun dışında C/C++ programlama dilinin doğası gereği farklı başlık kütüphaneleri tanımlanmıştır. Bu yöndeki tüm bilgiler ekte sunulmaktadır.

4. MODELLEME SONUÇLARI

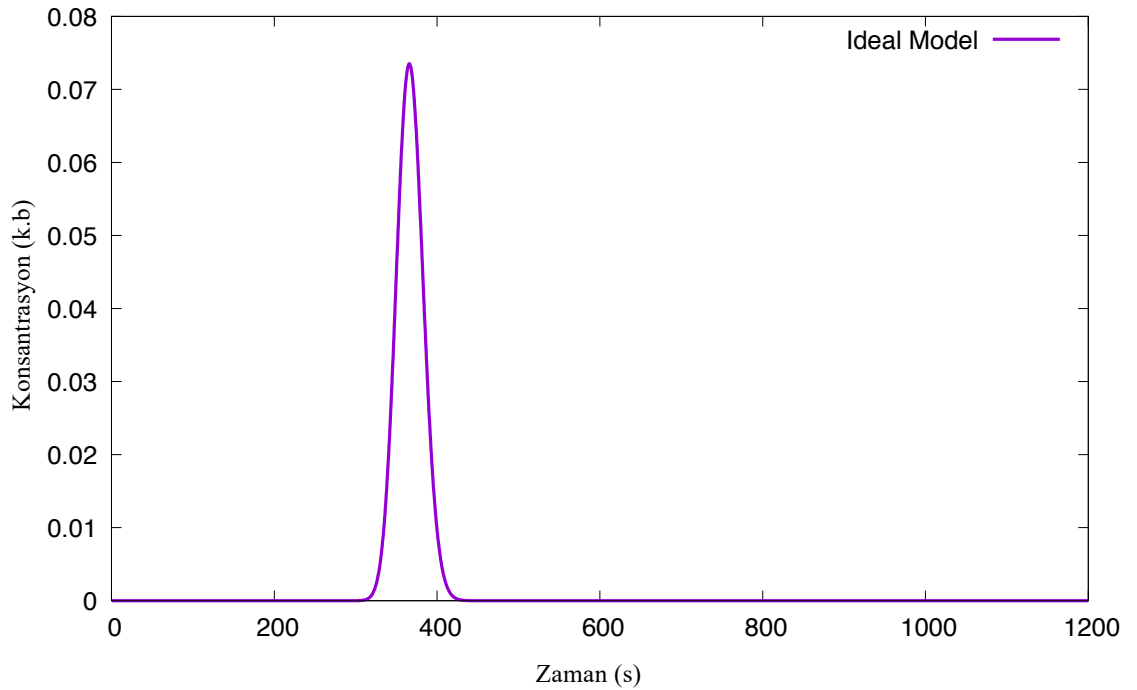
4.1. İdeal Model Simülasyonu

En yaygın olarak kullanılan İdeal Model için oluşturulan sonlu farklar yönteminin nümerik çözümü verilen başlangıç koşulları ile program test edildiğinde aşağıdaki sonuç elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. İdeal Model Simülasyonu program parametreleri

Kolon Özellikleri	Birimler
Kolon Uzunluğu(L)	300 mm
Kolon Gözenekliliği	0.5
Kolon İç Çapı	0.1 mm
Enjeksiyon Hacmi	1 uL
Hacimsel Akış Hızı	1uL/min

Yukarıdaki tanımlamaları model için kullanıldığında aşağıdaki grafik elde edilmektedir.



Şekil 4.1. İdeal Model Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profili

Grafiksel sonuç modelin ve yazılan kodun değerlendirilmesinde en temel test mekanizmasıdır. Modelin güvenilirliği ve doğru algoritma ile çalıştığı bu test mekanizması ile değerlendirilir. Bunları sıralamak gerekirse;

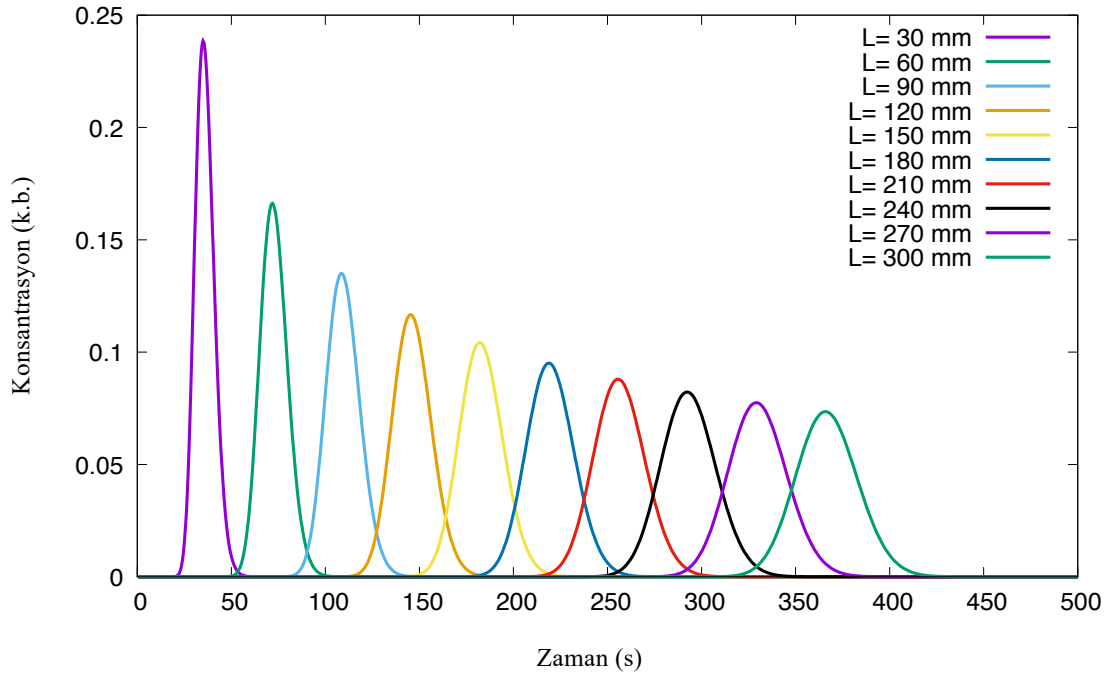
- Elde edilen grafikte salınım olmaması,
- Oluşan grafiğin Gaussian bir eğri olması
- Gerçek bir kromatograma benzer yapıda olması

ön testler açısından kodun doğruluğunu göstermektedir.

Aynı kodun farklı uzunluklara sahip kromatografi kolonları için testi yapıldığında aşağıdaki sonuç elde edilecektir. Yukarıda tanımlanan başlangıç koşullarına ek olarak aşağıdaki uzunluklar kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. İdeal Model simülasyonu için kullanılan farklı uzunluk parametreleri

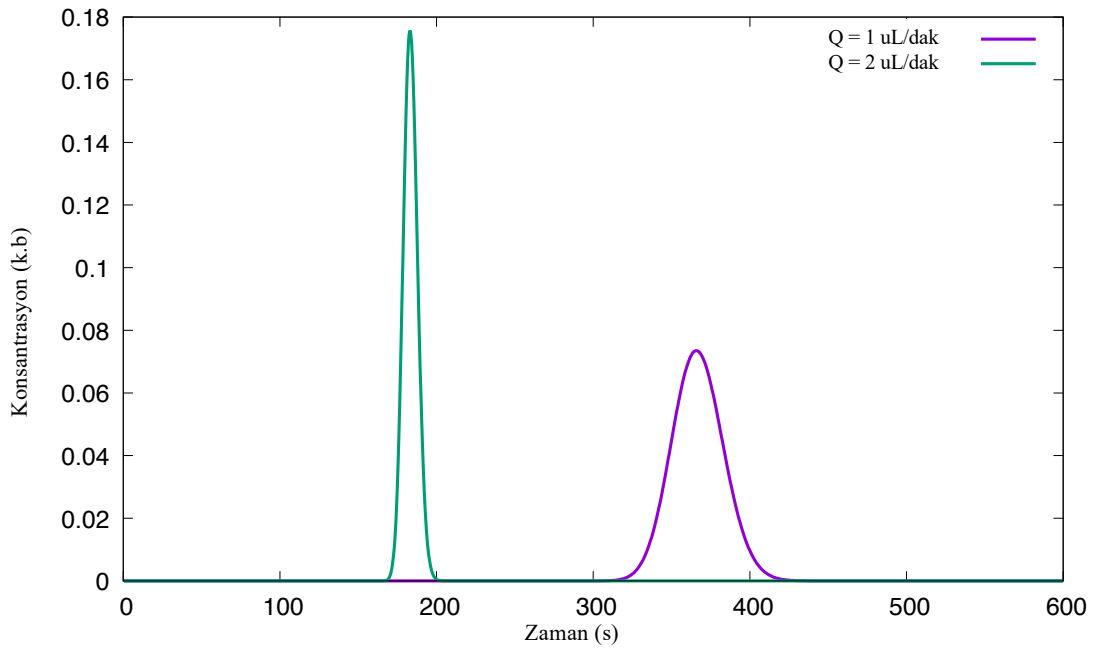
Kolon Uzunluğu (mm)	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300



Şekil 4.2. İdeal Model Farklı Uzunluklarda YPSK Kolonları için Çıkış Konsantrasyonu Profilleri

Şekil 4.2. 'de görüldüğü üzere kolon uzunluğu arttıkça moleküllerin veya ayrılacak analitin kolon içerisinde geçirdiği zaman artmış bununla birlikte pik genişliği artmıştır. Kolon uzunluğu ile alıkonma süresi doğru orantılı olduğundan kolonun uzunluğu arttıkça enjeksiyonu yapılan analitin dışarı çıkma süresi artmıştır.

İdeal model için kodun ve algoritmanın değerlendirmesi yapıldığında ve difüzyonun olmadığı durumda analitin çıkışının akış hızına veya kolon uzunluğuna bağlı olduğu görülmüştür. İkinci bir test olarak akış hızının iki katına çıkarıldığı durum için aynı model yeniden çalıştırıldığında aşağıdaki sonuç elde edilmiştir.



Şekil 4.3. İdeal Model için farklı akış hızlarında kolon çıkışı konsantrasyon profilleri

Sonuç akış hızının artmasıyla çıkış profili arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ve içerideki alıkonma süresinin artmasıyla birlikte grafiğin yayıldığı görülmüştür. Elde edilen sonuç denklemin difüzyon olmadığı durumda temel kriterleri sağladığını ve beklenen sonuçları verdiğini göstermiştir. Bu durumda modelin doğru olarak çalıştığı ve bundan sonra oluşturulacak modeller içinde temel alınması gerektiği konusunda yeterli veri elde edilmiştir.

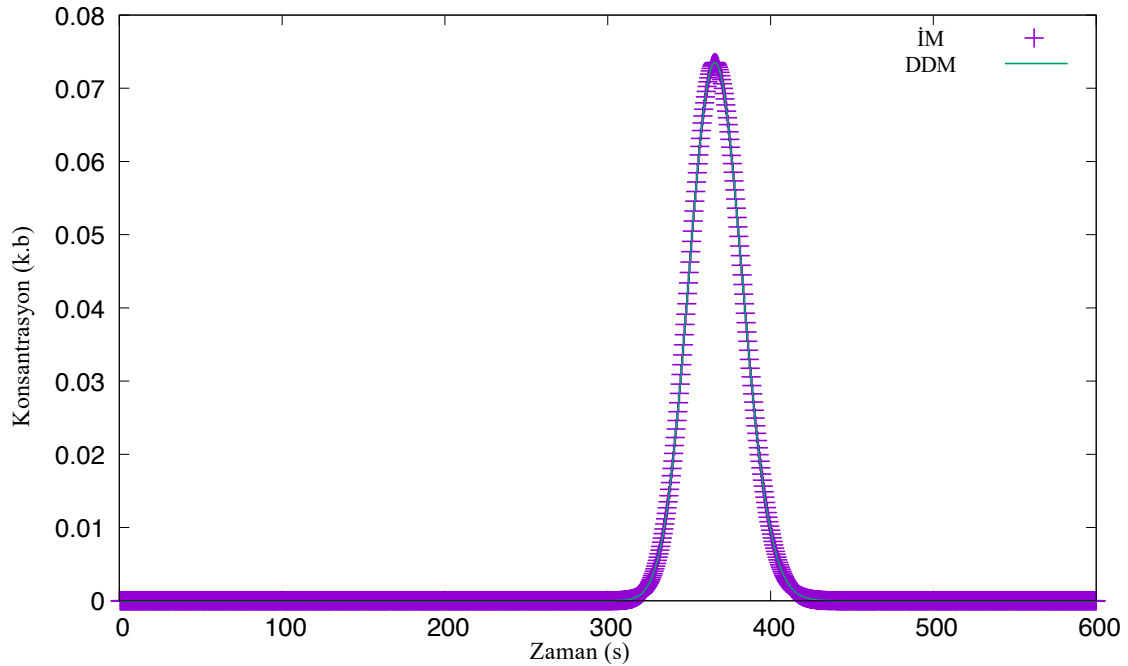
4.2. Denge Dağılım Modeli Simülasyonu

Model kapsamında yapılan simülasyon oluşturulan sonlu farklar yöntemine göre aksel difüzyonun olduğu durum için İdeal Model programın düzenlenmesidir. Bu nedenle aynı koşullarda difüzyonun olmadığı durum için Denge Dağılım Model ile İdeal Modelin sonuçlarının çakışması gerekmektedir. Yazılan ilk kod iki modelin aynı şartlar altında nasıl çalıştığını ve sonuçlarını kıyaslamak için oluşturulmuştur.

Çizelge 4.3. İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli simülasyonu için başlangıç değerleri

Kolon Özellikleri	Birimler
Kolon Uzunluğu(L)	300 mm
Kolon Gözenekliliği	0.5
Kolon İç Çapı	0.1 mm
Enjeksiyon Hacmi	1 uL
Hacimsel Akış Hızı	1 uL/min
Difüzyon Katsayısı	0 mm ² /s

Belirtilen koşullarla denklem çözüldüğünde ve İdeal Model sonucu ile kıyaslandığında aşağıdaki sonuç elde edilmiştir.

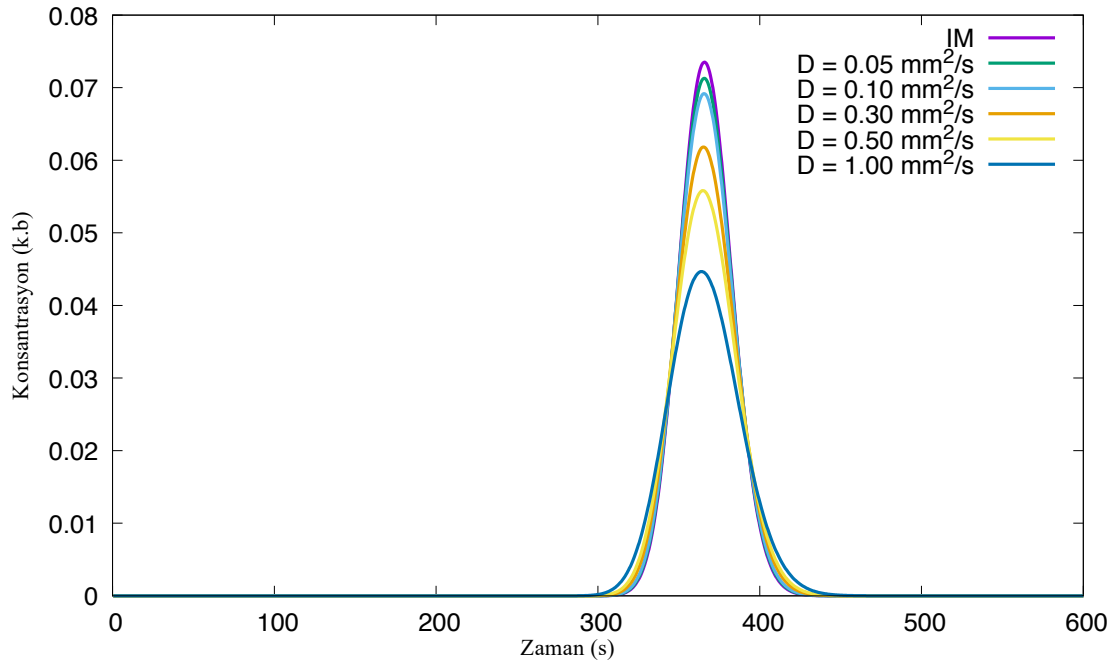


Şekil 4.4. İdeal Model ve Denge Dağılım Modelinin Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profilleri

Denge dağılım modeli difüzyonun olmadığı durum için İdeal modele yakınsadığı ve aynı sonucu verdiği görülmüştür. Kodun ve algoritmanın İdeal modele yakınsayan kısmının test edilmesiyle birlikte denklemin sağ tarafını ifade eden difüzyonun etkisi aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Denge Dağılım Simülasyonu için difüzyon katsayıları

Difüzyon Katsayısı (mm ² /s)	IM	1.	2.	3.	4.	5.
	0.00	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00



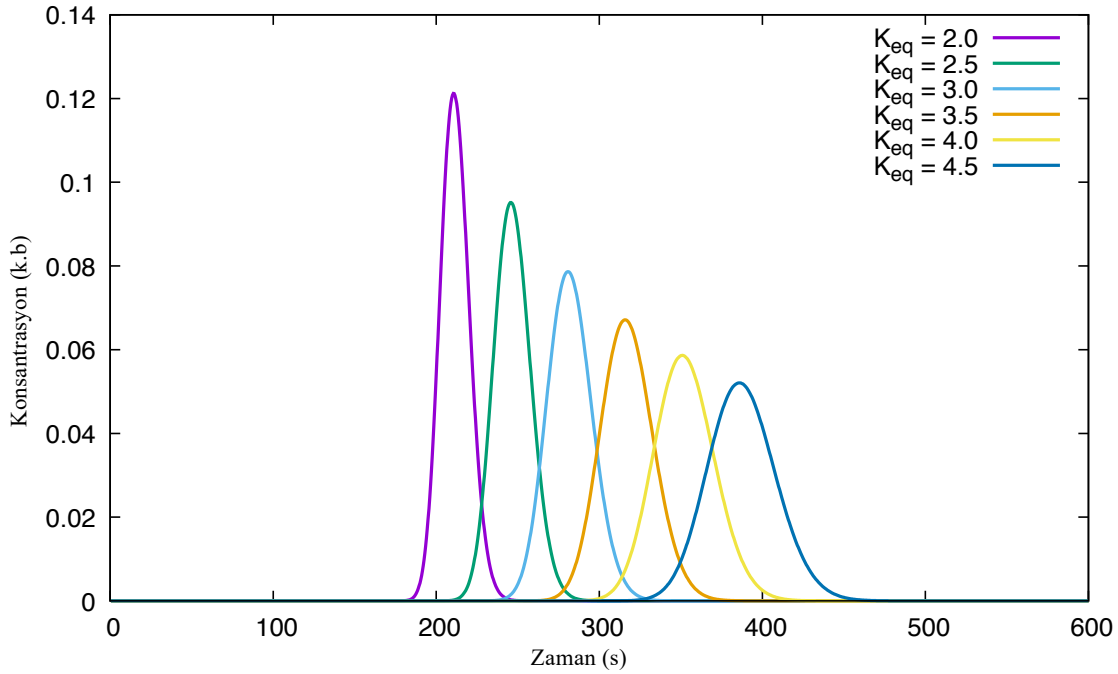
Şekil 4.5. Farklı Difüzyon Katsayıları için İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli Kolon Çıkış Konsantrasyon Profilleri

Eksenel difüzyonla birlikte çıkış noktasındaki konsantrasyonun daha keskin bir yapıdan giderek daha yayık bir yapıya geçmesi beklenmektedir. Kodun çalıştırılmasıyla elde edilen sonuç grafiğin beklendiği gibi eksenel difüzyonla birlikte yayıldığını göstermektedir. Denge dağılım modelinin İdeal modele göre temel farkı eksenel difüzyonun işleme dahil edilmesidir. Bu kapsamda yazılan kodun beklenen değerleri verdiği görülmüştür.

Denge dağılım modeli için farklı adsorbsiyon sabitlerinin test edildiği durumda aşağıdaki sonuçlar elde edilecektir.

Çizelge 4.5. Denge Dağılım Modeli Simülasyonu için Denge Sabitleri

Denge Sabiti(K_{eq})	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5



Şekil 4.6. Farklı Denge Sabitleri için Denge Dağılım Modeli Çıkış Konsantrasyonu Profilleri

Farklı denge sabitleri için program test edildiğinde daha yüksek değerlerde analitin daha uzun süre alıkonulduğu daha düşük değerlerde ise analitin neredeyse hıza bağlı olarak hemen çıktığı görülmüştür. Denge sabiti katı fazın etkisini göstermekle birlikte sıvı kromatografisinde bu değerler çalkalamalı bir reaktör kullanılarak elde edilir. Tez kapsamındaki kullanılan değerler tamamen teorik olup deneysel verilerle ilerki aşamada kıyaslanmıştır.

Denge dağılım modeli tezin geliştirilmesinde baz model olması nedeniyle sistemi etkileyen değişkenler ayrı ayrı olarak değerlendirilmiştir. Tüm bu modellemelerde

adsorbsiyonun doğrusal olduğu kabul edilmiştir. Elde edilen grafikler bir sonraki aşama için temel oluşturmakla birlikte şimdiye kadar yapılan modelleme ve simülasyon çalışmalarının doğruluğu göstermiştir. Teorik olarak oluşturulan sonlu farklar yönteminin yüksek performanslı sıvı kromatografisi için beklenen sonuçları verdiği görülmüştür. Elde edilen tüm nümerik yapı ve programlar ticari veya deneysel olarak kullanıma uygun olduğu test edilmiştir.

4.3. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu

Tez kapsamında yapılan ana çalışmada Denge Dağılım Modeline birimsiz hacim çarpanı eklenerek katı fazın sisteme etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda Modifiye Denge Dağılım Modeli diğer modellerden katsayının etkisi ile ayrılmaktadır. Oluşturulan katsayı katı fazın temel niteliklerini ifade etmektedir. Bunlar katı fazın özgül yüzey alanı, yoğunluğu, gözenekliliği ve bağlanma kalınlığıdır. Aynı başlangıç koşulları ve sonuçları aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

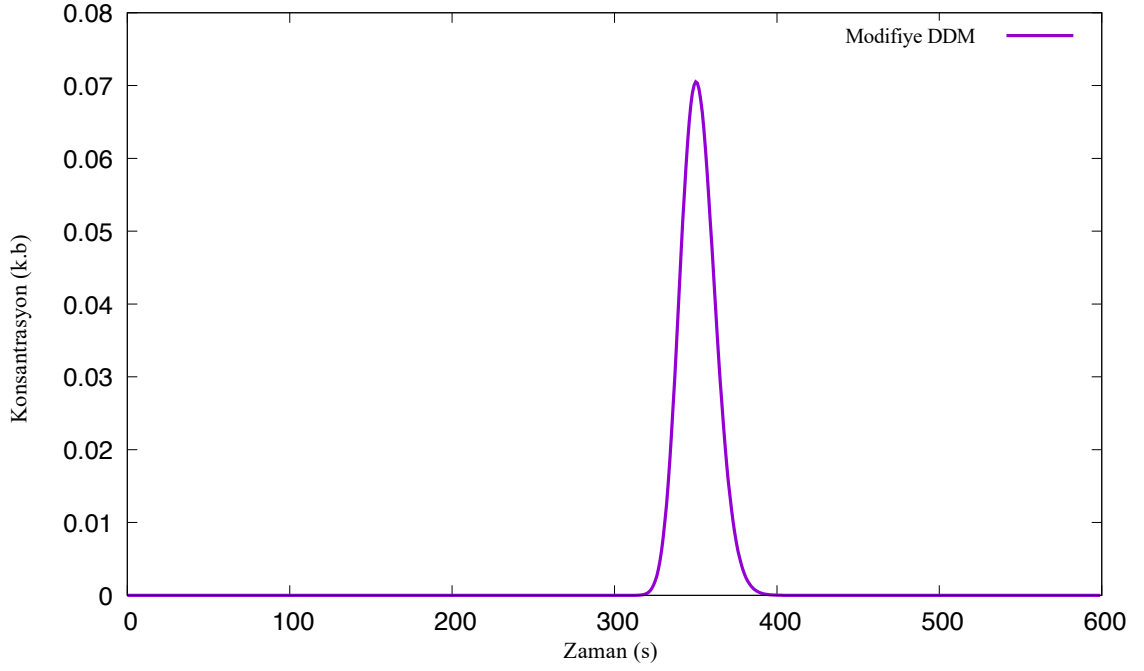
Çizelge 4.6. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Kolon Parametreleri

Kolon Özellikleri	Birimler
Kolon Uzunluğu(L)	300 mm
Kolon Gözenekliliği	0.5
Kolon İç Çapı	0.1 mm
Enjeksiyon Hacmi	1 uL
Hacimsel Akış Hızı	1uL/min

Denge Dağılım Modelinin başlangıç koşullarının yanısıra Modifiye Denge Dağılım Modelinin getirdiği yeni değişkenler aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

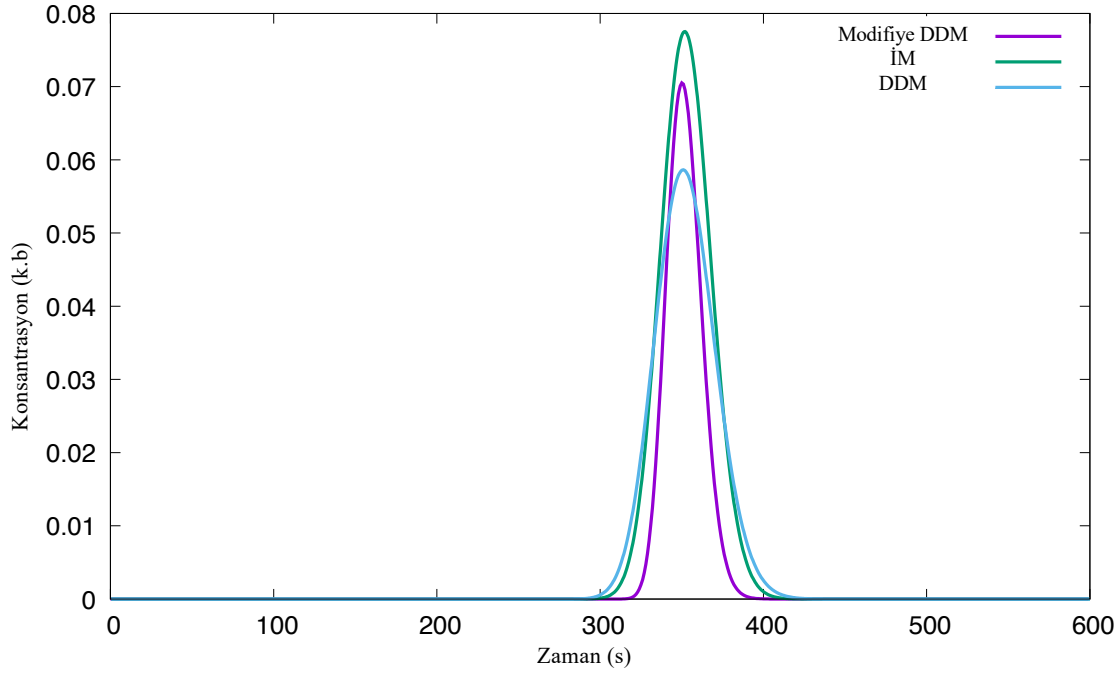
Çizelge 4.7. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Özellikleri

Partikül Özellikleri	Değerler
Partikül Çapı (um)	5
Partikül Yoğunluğu (g/cm ³)	2.65
Partikül Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	120
Partikül Gözenekliliği	0



Şekil 4.7. Modifiye Denge Dağılım Modeli Kolon Çıkışı Konsantrasyon Profili

Katı fazın esas alındığı ve belirtilen özelliklerle dolgulanan kolon için Modifiye Denge Dağılım modeli yukarıdaki çıkış konsantrasyon profilini vermiştir. Elde edilen profil salınım olmaması ve diğer etkilerin gözlenmesi açısından kodun doğru bir şekilde ifade edildiğini ve uygulandığını göstermiştir. Modifiye denge dağılım modelini diğer modellerle kıyasladığımızda aşağıdaki sonucu elde edebiliriz.



Şekil 4.8. İdeal Model, Denge Dağılım Modeli ve Modifiye Denge Dağılım Modelinin Kolon Çıkış Konsantrasyonlarını Karşılaştırılması

Oluşturulan modelin temel model olan İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli ile aynı zamanda tepe noktasına gelmesi ve arada bir değere sahip olması oluşturulan modelin doğruluğunu göstermektedir. Bu çalışma kapsamında türetilen katsayının her bir parametresi sırasıyla aşağıdaki gibi test edilecektir.

4.3.1. Partikül Gözenekliliğinin Etkisi

Modifiye Denge Dağılım modelinde diğer modellerden farklı olarak dolgu malzemesi olan katı fazın ana özelliklerinden biri olan gözenekliliğin etkisi aşağıdaki parametrelerle incelenmiştir.

Çizelge 4.8. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Kolon Parametreleri

Kolon Özellikleri	Birimler
Kolon Uzunluğu(L)	300 mm
Kolon Gözenekliliği	0.5
Kolon İç Çapı	0.1 mm
Enjeksiyon Hacmi	1 uL

Hacimsel Akış Hızı

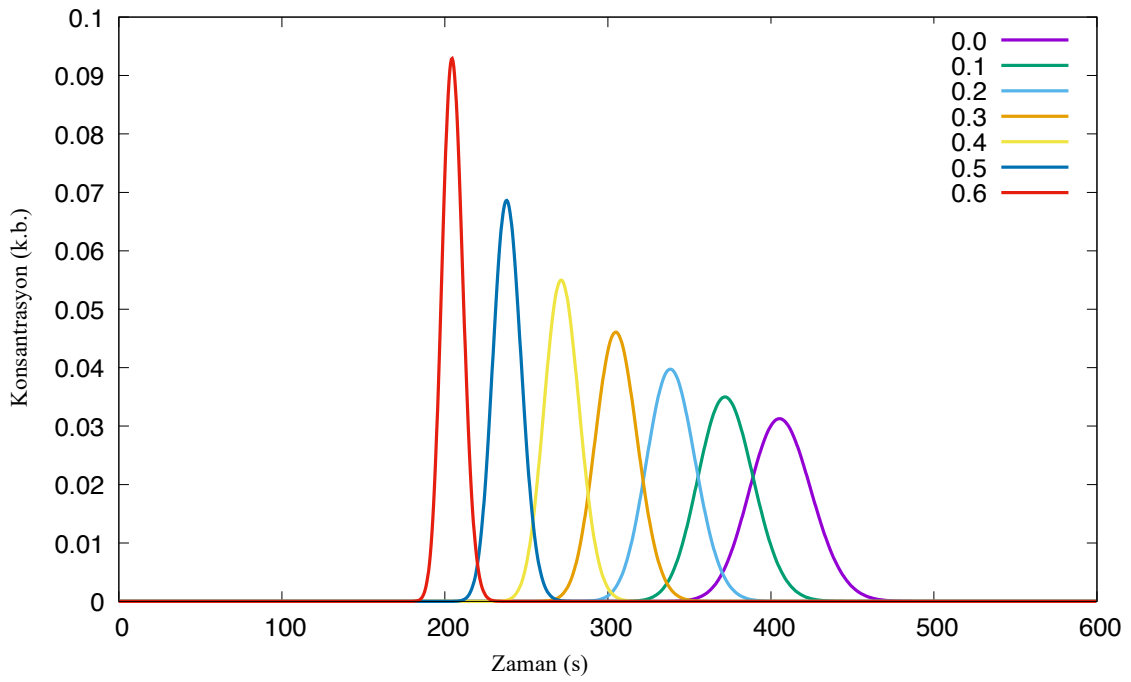
1uL/min

Çizelge 4.9. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Partikül Parametreleri

Partikül Özellikleri	Değerler
Partikül Çapı (um)	5
Partikül Yoğunluğu (g/cm ³)	2.65
Partikül Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	120

Çizelge 4.10. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Gözenekliliği Testi Partikül Gözeneklilikleri

Partikül Gözenekliliği	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6



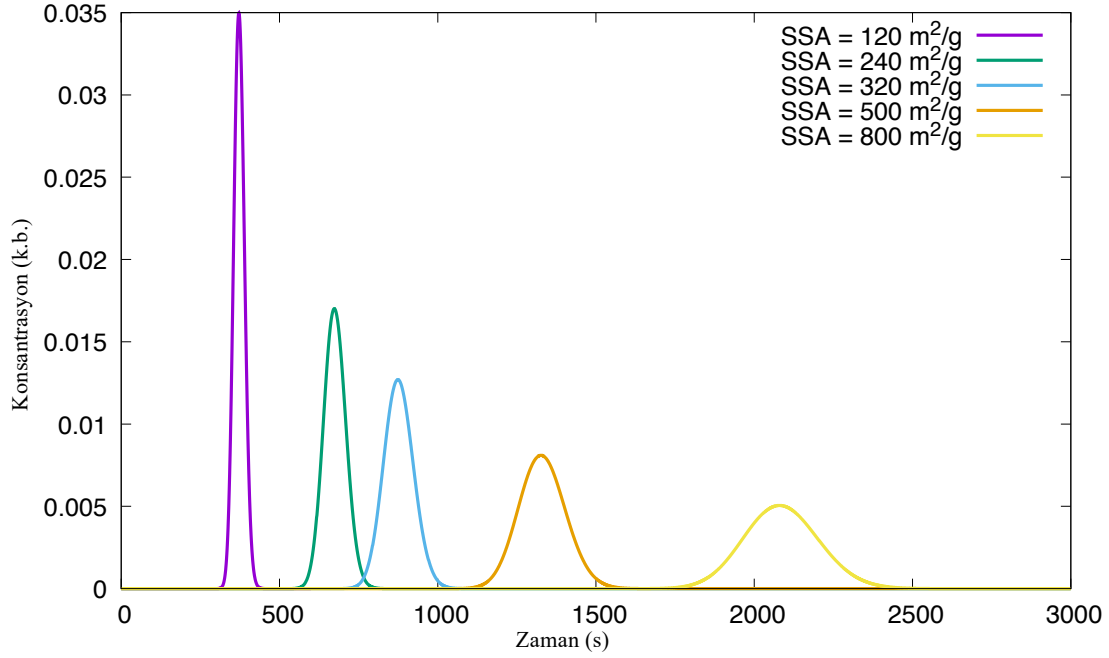
Şekil 4.9. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Partikül Gözenekliliği Oranları için Kolon Çıkış Konsantrasyonu Eğrileri

4.3.2. Partikül Yüzel Alanının Etkisi

Modifiye denge dağılım modeli diğer modellerden farklı olarak katı fazın bir diğer önemli özelliği olan partükülün yüzey alanının kolonun ayırma perfomansına etkisi aşağıdaki değerlerle hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Partikül Özgül Yüzey Alanı Parametreleri

Özgül Yüzey Alan	1.	2.	3.	4.	5.
	120(m ² /g)	240(m ² /g)	320(m ² /g)	500(m ² /g)	800(m ² /g)



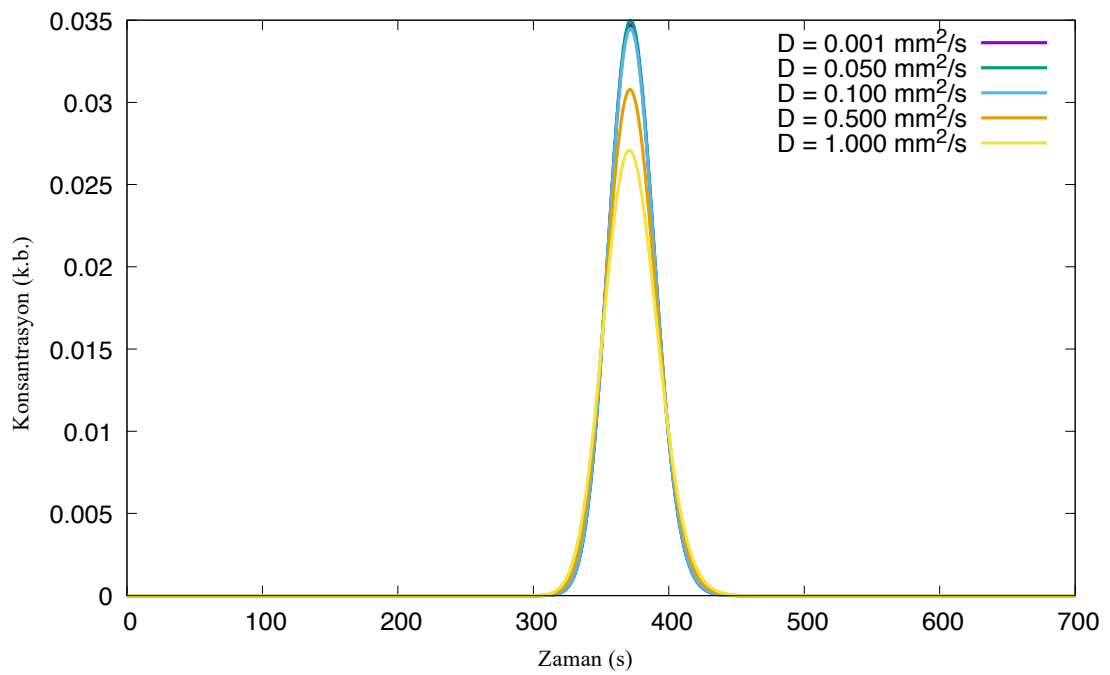
Şekil 4.10. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Yüzey Alanına Sahip Dolgulanmış YPSK Kolonunun Çıkış Konsantrasyonu Profili

4.3.3. Moleküler Difüzyonun Etkisi

Moleküler difüzyon katı faz içerisindeki konsantrasyonun tayininde önemli bir değişken olmakla birlikte Modifiye edilmiş Denge Dağılım Modeline dahil edilmiştir. Bu çalışmada farklı difüzyon değerleri için çıkış konsantrasyon profili değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.12. Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu Difüzyon Katsayısı Parametreleri

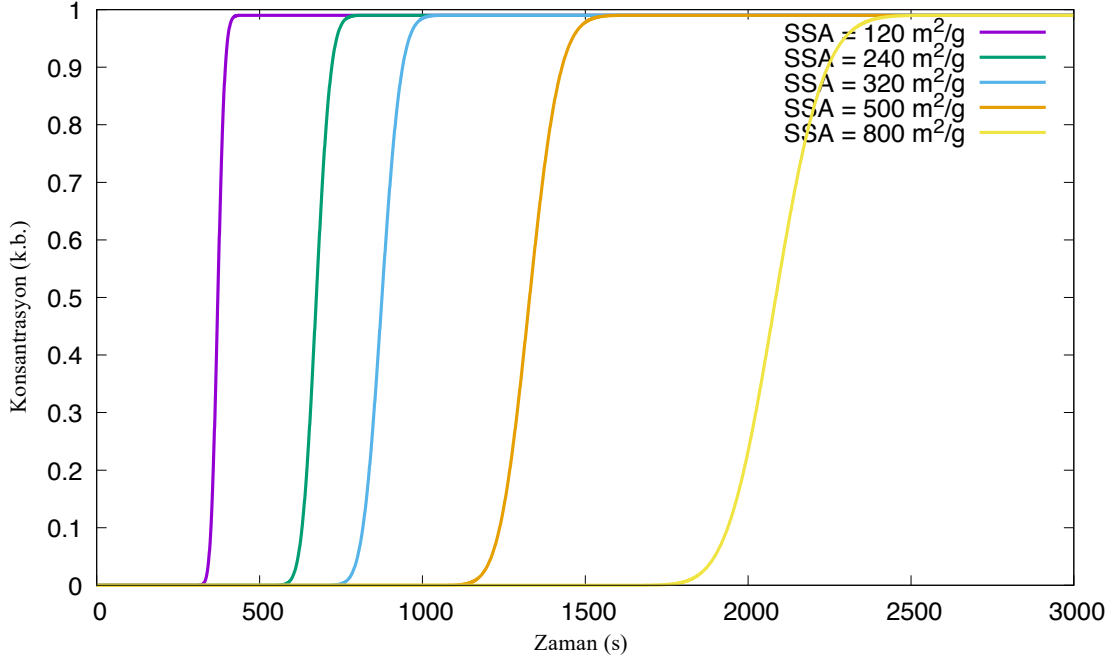
Difüzyon Katsayıları	1.	2.	3.	4.	5.
	0.001(mm ² /s)	0.050(mm ² /s)	0.100(mm ² /s)	0.500(mm ² /s)	1.00(mm ² /s)



Şekil 4.11. Modifiye Denge Dağılım Modeli Farklı Difüzyon Katsayıları için Kolon Çıkış Konsantrasyonu Profili

4.3.4. Doygunluk eğrilerinin çıkarılması

Analitin sürekli olarak enjekte edildiği durumda sabit faz bir süre sonra doygunluğa ulaşacağından çıkışta aşağıdaki grafik elde edilecektir.



Şekil 4.12 Modifiye Denge Dağılım Modeli Doygunluk Eğrileri

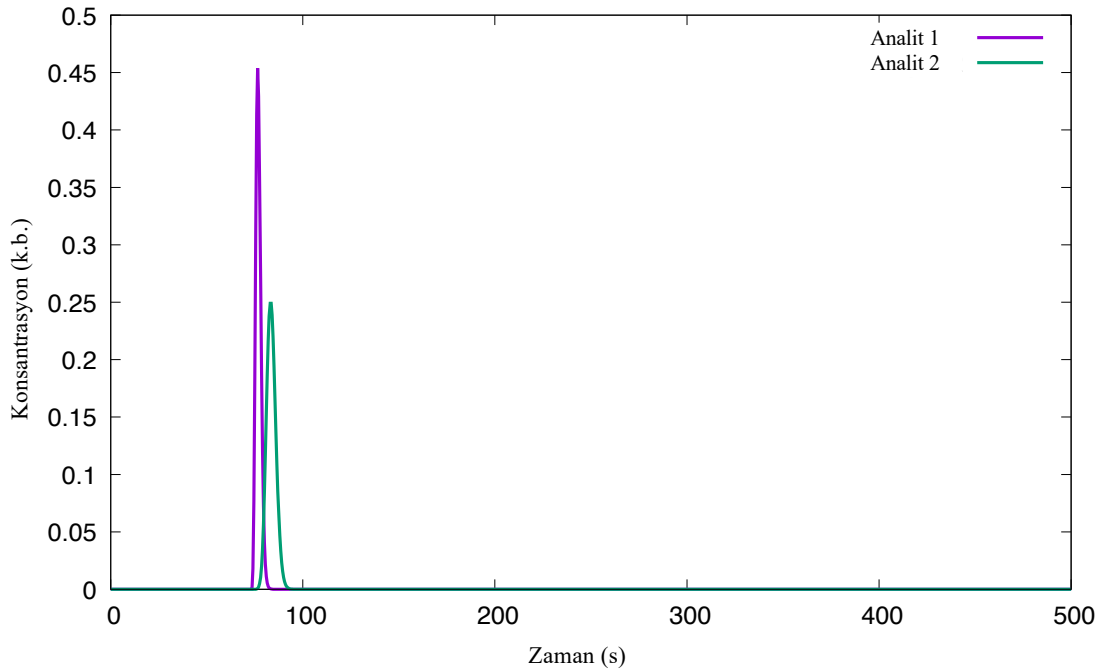
Elde edilen grafik yukarıda belirtilen akış ve sabit faz parametrelerine sahip olmakla birlikte kolona sürekli olarak enjeksiyon yapıldığı kabul edilmiştir. Buna göre yüksek yüzey alanına sahip sabit fazın en son doyuma ulaşması beklenmektedir. Teorik veriler ile simülasyon verileri birebir örtüşmekle birlikte yüzey alanının yüksek performanslı sıvı kromatografisi için ne derece önemli olduğunu da göstermektedir.

4.3.5. Yüzey Alanının Kromatografik Ayırmaya Etkisi İki Bileşenle İncelenmesi

İki analitin enjekte edildiği ve partikül yüzey alanının etkisini dedektörün gördüğü şekilde incelemek gerekirse aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

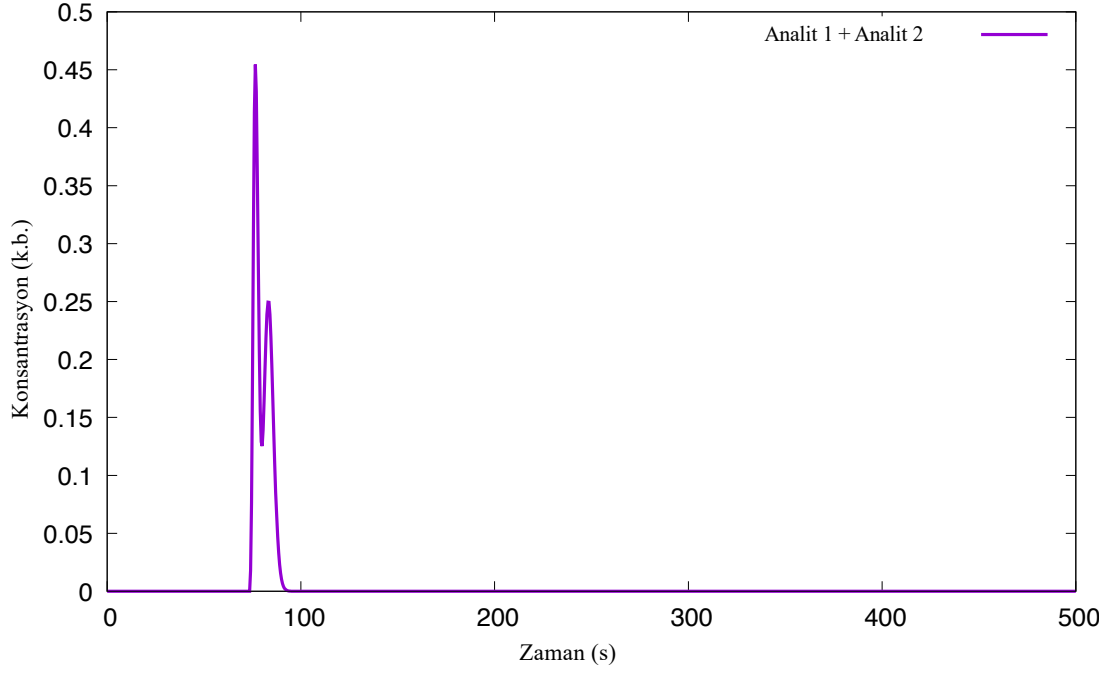
Çizelge 4.13. İki enjeksiyonlu simülasyon için düşük yüzey alanlı partikül özellikleri

Partikül Özellikleri	
Çapı [μm]	5
Özgül Yüzey Alanı [m^2/g]	120
Yoğunluğu [g/cm^3]	2.65
Gözenekliliği	0.5



Şekil 4.13. Modifiye Denge Dağılım Modeli iki bileşenli örneğin sırasıyla kolona enjeksiyonunun kolon çıkışı konsantrasyon eğrileri

Belirtilen başlangıç koşulları için iki analitin enjekte edildiği durumda modelleme sonucu kolon çıkışı konsantrasyonu yukarıdaki gibi olacaktır.



Şekil 4.14. Modifiye Denge Dağılım Modeli iki bileşenli örneğin kolona enjeksiyonu sonucu dedektör verisi

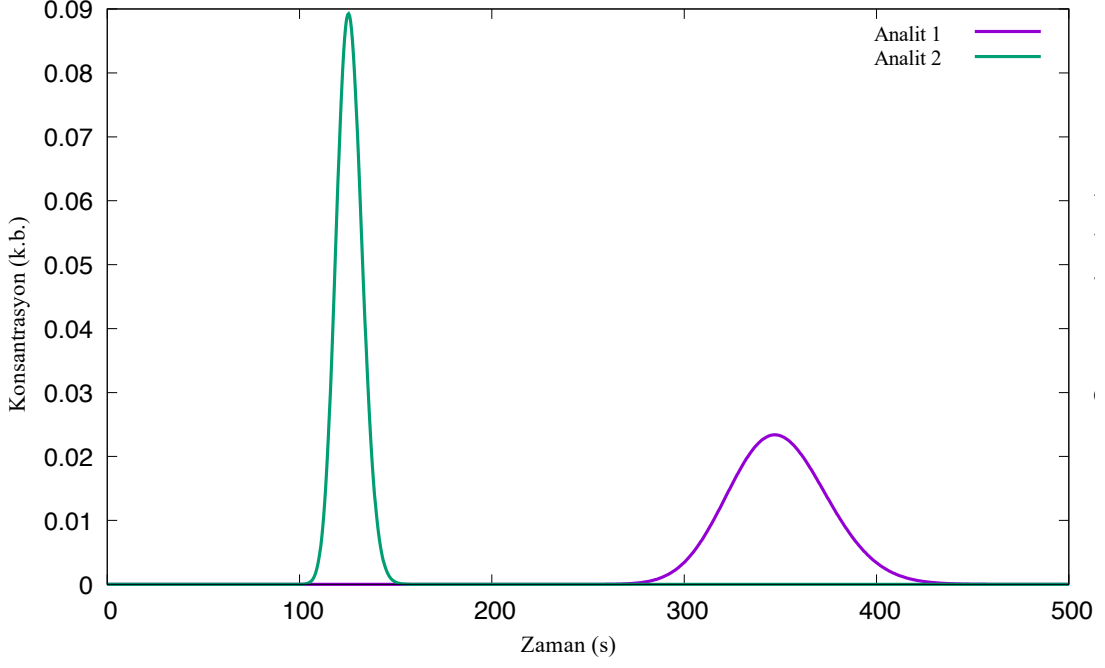
Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde kullanılan UV dedektörler analit ayrımı yapmadığından kolon çıkış konsantrasyonunu tekbir değer olarak yukarıdaki gibi okuyacaktır.

Çizelge 4.14. İki enjeksiyonlu simülasyon için yüksek yüzey alanlı partikül özellikleri

Partikül Özellikleri

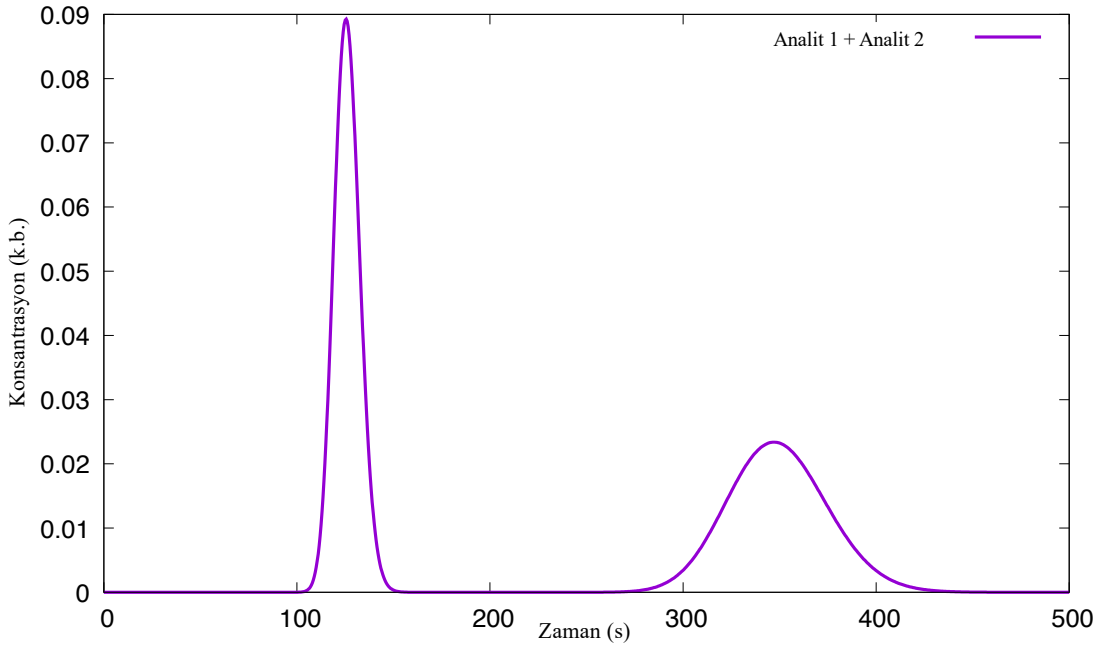
Çapı [μm]	5
Özgül Yüzey Alanı [m^2/g]	1000
Yoğunluğu [g/cm^3]	2.65
Gözenekliliği	0.5

Dolgu malzemesi olarak kullanılan partiküllerin veya katı fazın yüzey alanının ayırmaya etkisini modelleme sonucu elde edilen grafikler aşağıdadır.



Şekil 4.15. Modifiye Denge Dağılım Modeli yüksek yüzey alanına sahip kolona iki bileşenin sırasıyla enjeksiyonunun kolon çıkışı konsantrasyon eğrileri

Yüzey alanının artmasıyla birlikte analitler kolondan farklı zamanda çıktığından dedektör her bir analitin grafiğini ayrı ayrı verir.



Şekil 4.16. Modifiye Denge Dağılım Modeli yüksek yüzey alanına sahip kolona iki bileşenin aynı anda enjeksiyonunun kolon çıkışı konsantrasyon eğrileri

4.4. Modifiye Denge Dağılım Modelin Deneysel Kıyaslaması

Tez çalışmasının ana kısmını oluşturan Modifiye Denge Dağılım Modelinin teorik doğruluğunun elde edilmesiyle birlikte deneysel gerçek veri ile kıyaslanması gerekmektedir. Doğru bir karşılaştırılmanın yapılması için deneysel verinin elde edileceği yüksek performanslı sıvı kromatografisi kolonun belirli bir standartta olması gerekmektedir. Karşılaştırma için ticari olarak kendini kanıtlamış ThermoScientific© markalı özellikleri tanımlanmış kromatografi kolonunun sonuçları kullanılmıştır.

Sample Preparation

Analytical standards	Primary analytical standards of both creatine and creatinine were prepared separately in water at a concentration of 1000 µg/mL. Thereafter, a mixed working standard was prepared in mobile phase (96.95:3:0.05 (v/v) H ₂ O/MeCN/TFA) by combining 5 parts of creatine primary standard, 1 part creatinine primary standard and 94 parts of mobile phase. The concentrations of creatine and creatinine were 50 µg/mL and 10 µg/mL respectively.
----------------------	--

Separation Conditions

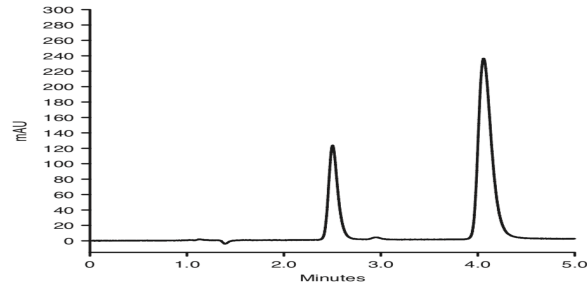
Part Number

Instrumentation:	Thermo Scientific HPLC system equipped with a photodiode array (PDA) detector	
Column:	Thermo Scientific Hypercarb 5 µm, 100 mm x 2.1 mm	35005-102130
Mobile phase:	H ₂ O/MeCN/TFA (96.95:3:0.05 v/v)	
Flow rate:	0.2 mL/min	
Column temperature:	30 °C	
Autosampler temperature:	20 °C	
Detection:	UV at 216 nm	
Injection volume:	5 µL	
Syringe flush:	mobile phase	
Run time:	5 minutes	

Şekil 4.17. Ticari kolonun özellikleri ve çalışma şartları[50]

Deneysel parametreleri ve kolon özellikleri firmanın kendi kataloğundan alınmıştır. Yapılacak deneysel karşılaştırmada kreatin ve kreatinin bulunduğu bir karışımın kolon çıkış konsantrasyonları tayin edilmiştir.

Ticari kolon için kromatogram ve ayırma özellikleri aşağıdaki gibi verilmiştir.

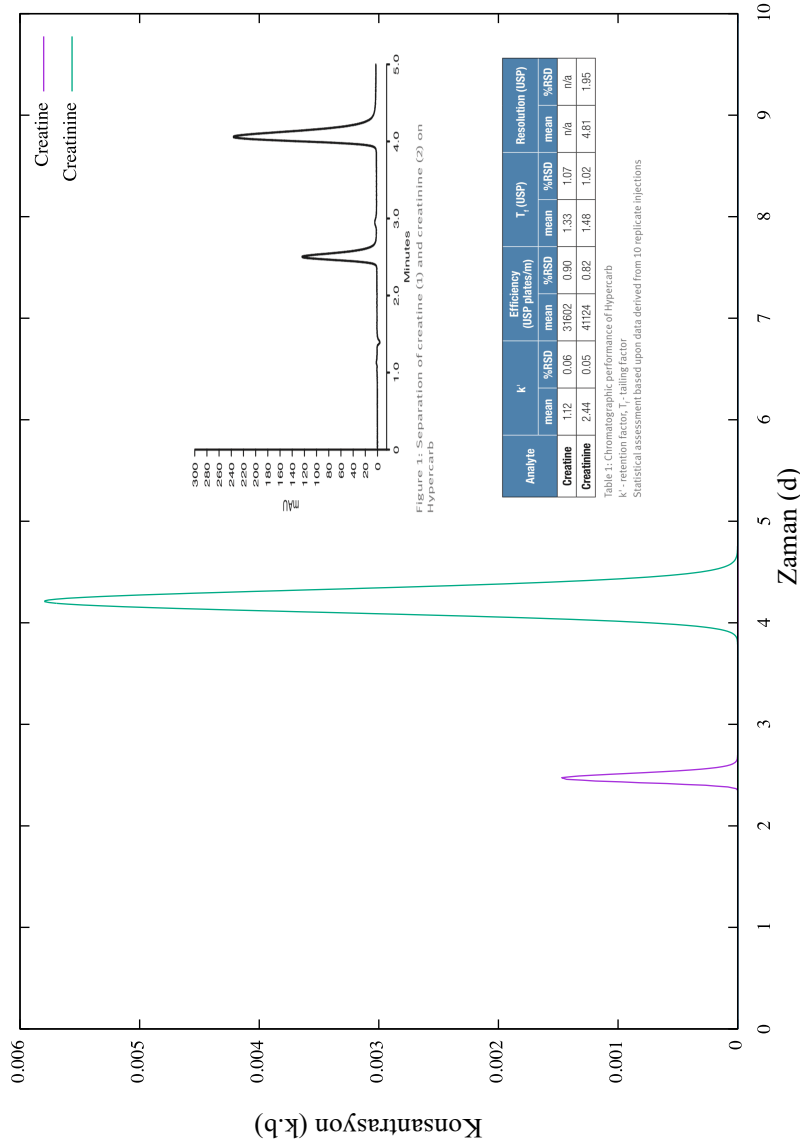


Analyte	k'		Efficiency (USP plates/m)		T _r (USP)		Resolution (USP)	
	mean	%RSD	mean	%RSD	mean	%RSD	mean	%RSD
Creatine	1.12	0.06	31602	0.90	1.33	1.07	n/a	n/a
Creatinine	2.44	0.05	41124	0.82	1.48	1.02	4.81	1.95

Table 1: Chromatographic performance of Hypercarb
k' - retention factor, T_r - tailing factor
Statistical assessment based upon data derived from 10 replicate injections

Şekil 4.18. Ticari kolonun deneysel kromatogram sonuçları[50]

Sunulan kromatogram firmanın kendi belirlediği şartlar altında iki analitin ayrılma performansını göstermektedir. Verilen alıkonma katsayıları ve kolon parametreleri Modifiye Denge Dağılım Modeli için kullanıldığında aşağıdaki kromatogram elde edilmiştir.

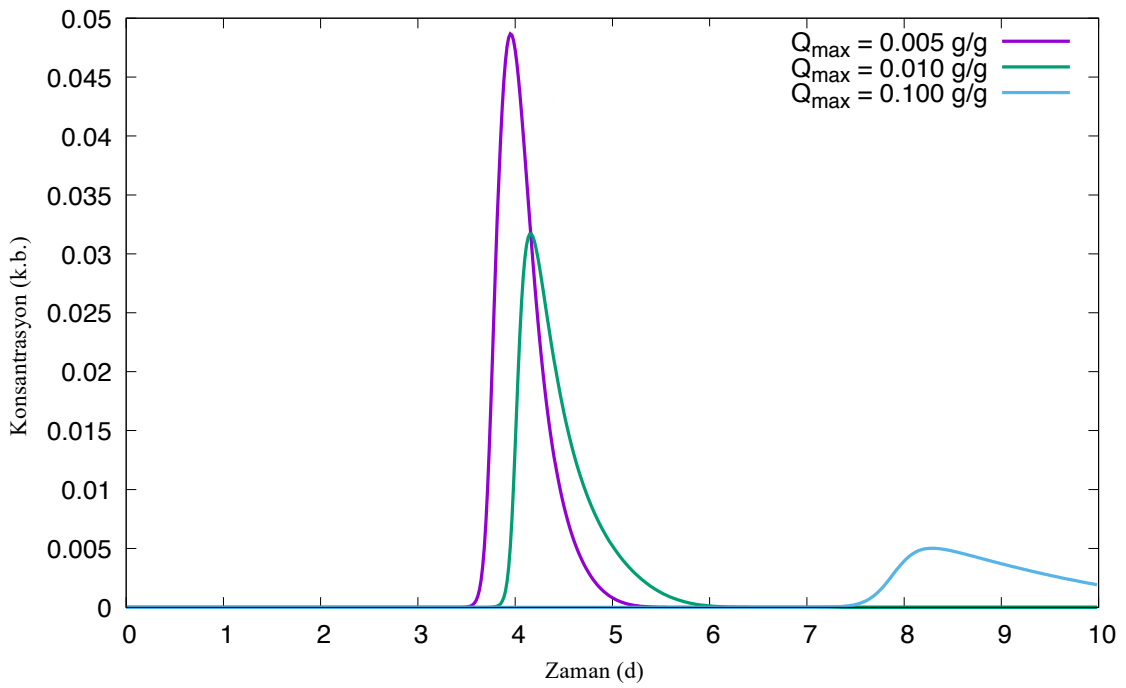


Şekil 4.19. Modifiye Denge Dağılım Modeli ve Ticari Kolonun iki bileşenli karışımı ayırma sonuçlarının karşılaştırması

Kromatogramda simülasyon ve deneysel veri aynı grafikte verilerek programın sonucu gerçek veri ile kıyaslanmıştır.

4.5. Doğrusal Olmayan Modifiye Denge Dağılım Modeli Simülasyonu

Adsorbsiyonun doğrusal olmadığı durumlarda buna bağlı olarak kolon davranışında değişmektedir. Bu değişimi geliştirilen modelle uyguladığımızda geliştirilen programın buna uygun olarak sonuç verdiği hesaplanmıştır. Farklı doyum kapasitelerine sahip partiküllerle program test edildiğinde doyum kapasitesi yüksek olan partikülde analitin en geç geldiği ve grafiğin yayıldığı düşük doyum kapasitesinde ise partikülün analite hızlıca doyması ve bırakması nedeniyle kromatogramın daha erken oluştuğu hesaplanmıştır.

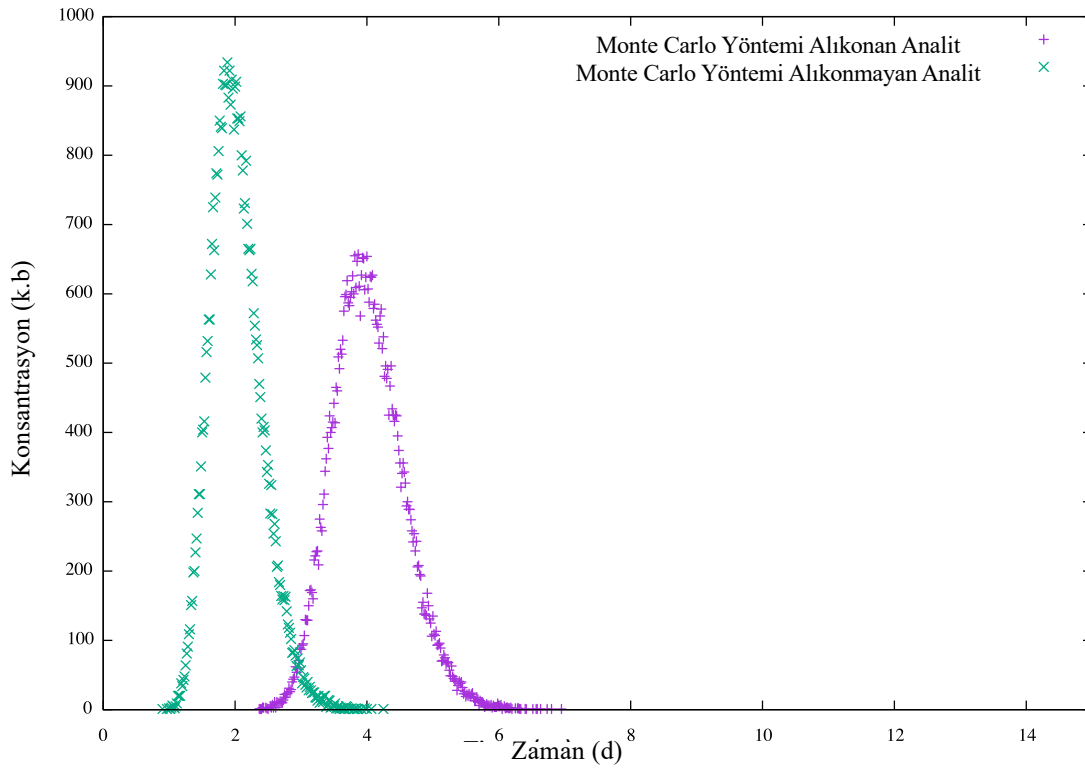


Şekil 4.20. Doğrusal Olmayan Modifiye Denge Dağılım Modeli için kolon çıkış konsantrasyon eğrileri

4.6. Rastgele Yürüme Modeli Simülasyonu

Monte Carlo yönteminde işlemin çok kere tekrarlanması çıkan sonucun gerçek değere yakınsamasını sağlamaktadır. Tez çalışması kapsamında belirlenen algoritma çerçevesinde yazılan bilgisayar programında iki durum için kromatogram elde edilmiştir.

Partikülün sabit faz tarafından hiç yakalanmadığı ki bu molekül veya partikülün kolon içerisindeki davranışının Gaussian olup olmadığı yönünde ve kodun adsorbsiyon olmadığı durumda çalıştığını göstermiştir.



Şekil 4.21. Rastgele Yürüme Modeli için kolon çıkış konsantrasyonu eğrileri

İkinci durumda ise molekülün sabit faz tarafından belirli bir olasılıkla adsorblandığını ve farklı bir olasılıkla tekrar sıvı faza geçtiği program sonucundan elde edilmiştir. Program sonucu modelin gerçeğe yakın davranış sergilediğini ve algoritma açısından doğru çalıştığını göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında yüksek performanslı sıvı kromatografisinin matematiksel modellenmesi farklı yöntemlerle yapılmıştır. Sıvı kromatografisinde temel olan İdeal Model, Denge Dağılım Modeli ve Genel Hız Modeli incelenerek İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli üzerinde çalışma yapmak için tercih edilmiştir.

İdeal Model difüzyonun olmadığı durumda ve eksenel kimyasal dengenin anında olduğu esasına dayanmaktadır. Modelin incelenmesi kodun geliştirilmesi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisine temel oluşturmuştur. İdel model için yazılan kod başarıyla uygulanarak sonuçlarının literatürle kıyaslanarak doğrulanmıştır.

Eksenel difüzyonun olduğu durum için Denge Dağılım modeli incelenmiş ve bu model için sonlu farklar yöntemi kullanılarak kısmi diferansiyel denklem çözümü için bilgisayar programı yazılmıştır. Denge Dağılım Modeli ve İdeal Modelin difüzyon terimi dışında birbirleri ile aynı olmaları geliştirilen kodun doğruluğunu test etmeyi kolaylaştırmaktadır.

Tezin literatüre temel katkısı yaygın olarak kullanılan ve ticari versiyonları bulunan Denge Dağılım Modelini yeniden düzenleyerek hesaplama sonucuna etki eden faktörleri ayırtmak olmuştur.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde kolon verimini etkileyen en önemli faktör dolgu malzemesi olan partikülün özellikleridir.

Mevcut çalışmalarda partiküle ait nitelikler tek bir sabitin içersine dahil edilerek genel denklemin çözüm teknikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Tez kapsamında esas olan deneysel veriye daha yakın çözüm üretilmeye çalışılmıştır. Yeni bir kolonun geliştirilmesinde esas olan dolgu malzemesinin özelliklerinin kromatogramı nasıl etkileyeceği geliştirilen program ile önceden tespit edilebilir.

Tez çalışmasının son kısmında ilerki çalışmalara temel oluşturması açısından Monte Carlo yöntemi kullanılarak program yazılmış ve diğer modellere uyumu incelenmiştir.

Ayrıca tez kapsamında yazılan ve geliştirilen tüm programlar açık kaynak kodlu olarak tezle birlikte yayımlanacaktır. Tezin kütle transferi, nümerik hesaplama ve programlama yöntemi açısından katkıları olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Guiochon, G., Felinger, A., Shirazi, D.G., Katti, A.M., Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography, 2nd ed., Academic Press imprint of Elsevier, Boston, **2006**.
- [2] Sundmacher, K., Kienle, A., Seidel-Morgenstern, A., Integrated Chemical Processes, Weinheim, Germany, Wiley, **2005**.
- [3] Borren, T., Fricke, J.: Schmidt-Traub, H., (Ed.), Chromatographic reactors in preparative chromatography of fine chemicals and pharmaceutical agents, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 371-395, **2005**.
- [4] Fricke, J., Schmidt-Traub, H., Kawase, M., Chromatographic reactor, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**
- [5] Ganetsos, G., Barker, P.E., Preparative and production scale chromatography, vol. 61. Marcel Dekker, Inc., New York, 375-523, **1993**.
- [6] Gaziev, G.A., Roginskii, S.Z., Yanovskii, M.J., U.S.S.R. Patent 149, 398, **1962**.
- [7] Sardin, M., Schweich, D., Villermaux J., Preparative fixed-bed chromatographic reactor. In Ganetsos, G., Barker, P.E., (Eds.), Preparative and Production Scale Chromatography, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 477-522, **1993**.
- [8] Villermaux J., Rodrigues, A.E., Tondeur, D., (Eds.), The chromatographic reactor in precolation processes: Theory and applications, Sijthoffen Noordhoff, Alpena an den Rijn, The Netherlands, 539-588, **1981**.
- [9] Dinwinddie, J.A., Morgan, W.A., U.S. Patent 2, 976, 132, to Esso Research and Engineering Company, **1961**.

- [10] Magee, E.M., Canadian Patent 631, 882,**1961**.
- [11] Langer, S.H., Patton, J.E., Chemical reactor applications of the gas chromatographic column. In Purnell, H., (Ed.), New developments in gas chromatography, Wiley, New York, 293-373,**1974**.
- [12] Tswett, M., Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 24, 316-323,**1906**.
- [13] Tswett, M., Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 24, 384-393, **1906**.
- [14] Kuhn, R., Winterstein, A., Lederer, E., The xanthophylls, Zeitschrift für Physiologische Chemie 197, 141-160,**1931**.
- [15] Martin, A.J.P., Synge, R.L.M., A new form of chromatogram employing two liquid phases: A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. Biochemical Journal 35, 1358-1368,**1941**.
- [16] Schmidt-Traub, H., Schulte, M., Seidel-Morgenstern, A., Preparative Chromatography, Weinheim, Germany: Wiley,**2012**.
- [17] Kucera, E., 1965. Contribution to the theory of chromatography: Linear non-equilibrium elution chromatography. Journal of Chromatography A 19, 237-248,**1965**.
- [18] Miyabe, K., Guiochon, G., Influence of the modification conditions of alkyl bonded ligands on the characteristics of reversed-phase liquid chromatography. Journal of Chromatography A 903, 1-12,**2000**.

[19] Miyabe, K., Guiochon, G., Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 26, 155-173, **2003**.

[20] Miyabe, K., Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography using silica gel stationary phases of different C1 and C18 ligand densities. *Journal of Chromatography A* 1167, 161-170, **2007**.

[21] Miyabe, K., Moment analysis of chromatographic behavior in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 32, 757-770, **2009**.

[22] Ruthven, D. M., Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley-Interscience, **1984**.

[23] Schneider, P. and Smith, J. M., Adsorption rate constants from chromatography. *A.I.Ch.E. Journal* 14, 762-771, **1968**.

[24] Suzuki, M., 1973. Notes on Determining the Moments of the Impulse Response of the Basic Transformed Equations. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 6, 540-543, **1973**.

[25] Rouchon, P., Schoenauer, M., Valentin, P., Vidal-Madjar, C., Guiochon, G., Theory of propagation of finite concentration bands in gas chromatography. A numerical solution of the ideal problem. *Journal of Physical Chemistry* 89, 2076-2082, **1985**.

[26] Clough, R.W., The finite element method in plane stress analysis. Proceedings of 2nd ASCE conference on Electronic computation, Pittsburgh, PA, September 8-9, **1960**.

[27] Zienkiewicz, O.C., Chung, O.C., The finite element method in continuum and structural mechanics, McGraw Hill, **1967**.

- [28] Hughes, T.J.R., Brooks, A.N., A multidimensional upwind scheme with no cross-wind diffusion. In Hughes, T.J.R., (Ed.), Finite Element Methods for Convection Dominated Flows, ASME, New York, 19-35,**1979**.
- [29] Hughes, T.J.R., Multiscale phenomena: Green's functions, the Dirichlet-to-Neumann formulation, subgrid scale models, bubbles and the origins of stabilized methods. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 127, 387-401, **1995**.
- [30] Dreyer, W., Qamar, S., Second order accurate explicit finite volume schemes for the solution of Boltzmann-Peierls equation. Journal of Applied Mathematics and Mechnaics 85, 4-22,**2005**.
- [31] Kurganov, A., Tadmor, E., New High-Resolution Central Schemes for Nonlinear Conservation Laws and Convection-Diffusion Equations. Journal of Computational Physics 160, 241-282, **2000**.
- [32] LeVeque, R.J., Finite Volume Methods for Hyperbolic Systems. Cambridge Uni- versity Press, Cambridge,**2003**.
- [33] Qamar, S., Warnecke, G., A high order kinetic flux-splitting method for the special relativistic magnetohydrodynamics. Journal of Computational Physics 205, 182-204,**2005**.
- [34] Toro, E.F., 1999. Riemann solvers and numerical method for fluid dynamics, Second Edition, Springer-Verlag,**1999**.
- [35] Reed, W.H., Hill, T.R., 1973. Triangular mesh methods for the neutron transport equation. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-UR, 73-79,**1973**.
- [36] Cockburn, B., Shu, C.-W., TVB Runge-Kutta local projection discontinuous Galerkin finite element method for conservation laws II: General framework. Mathematics of computation 52, 411-435,**1989**.

- [37] Cockburn, B., Hou, S., Shu, C.-W., TVB Runge-Kutta local projection discontinuous Galerkin finite element method for conservation laws IV: The multidimensional case. *Mathematics of computation* 54, 545-581, **1990**.
- [38] Cockburn, B., Shu, C.-W., The Runge-Kutta discontinuous Galerkin finite element method for conservation laws V: Multidimensional systems. *Journal of Computational Physics* 141, 199-224, **1989**.
- [39] Cockburn, B., Shu, C.-W., Runge Kutta discontinuous Galerkin methods for convection-dominated problems. *Journal of Scientific Computing* 16, 173-261, **2001**.
- [40] Zechmeister, L., Chohnoky, L.V., Die chromatographische Adsorptionsmethode. Grundlagen, Methodik, Anwendungen, Julius Springer, Wein, **1937**.
- [41] Kubin, M., Beitrag zur Theorie der Chromatographie. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 30, 1104-1118, **1965**.
- [42] Kubin, M., Beitrag zur Theorie der Chromatographie. 11. Einfluss der Diffusion Ausserhalb und der Adsorption Innerhalb des Sorbens- Kornes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 30, 2900-2907, **1965**.
- [43] Craig, L.C., Identification of Small Amounts of Organic Compounds by Distribution Studies. II. Separation By Counter-current Distribution. *Journal of Biology Chemistry* 155, 519-534, **1944**.
- [44] Berg, H. C., *Random Walks in Biology*, Princeton University Press, Princeton, **1993**.
- [45] Einstein, A., On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular Kinetic Theory of Heat, *Ann. d. Phys.* 17, **1905**.

[46] Constantinides, A., Mostoufi, N., Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, **2000**.

[47] Gilat, A., Subramaniam, V., Numerical Methods for Engineers and Scientists (3rd Ed.) An Introduction with Applications Using MATLAB, WILEY, **2014**.

[48] Chapra, S., C., Canale, R., P., Numerical Methods for Engineers (6th Ed.) Mc Graw Hill Higher Education, **2010**.

[49] GNU Web Page and GNU Derleyicileri <https://gcc.gnu.org> (10.04.2019)

[50] ThermoScientific Column Özellikleri <https://pdfs.semanticscholar.org/aa5e/4910c71b67417d99e52679c8ad82a0c856a2.pdf> (02.08.2018)

[51] Felinger, A., Data Handling in Science and Technology, Volume 21, 1-414, **1998**.

[52] Giddings, J., C., Ering, H., A Molecular Dynamic Theory of Chromatography, J. Phys. Chem., 59, 416-421, **1955**.

[53] Dondi, F., Munari, P., Remelli, M., Cavazzini, A., Monte Carlo Model of Nonlinear Chromatography, Anal. Chem., 72, 4253-4362, **2000**.

[54] LAPACK Ağ Sayfası, <http://www.netlib.org/lapack/> (02.04.2018)

[55] Kucera, E., Contribution to the theory of chromatography: Linear nonequilibrium elution chromatography, J. Chromatog., 19, 237, **1965**.

EKLER

EK 1 – Bilgisayar Kodları

İdeal Model ve Denge Dağılım Modeli C Kodu

Main.C

```
#include <stdio.h>
#include "colspec.h"
int main(void){
    col_prop coll;
    run_cond run1;

    coll.Dapp=0.01; // [mm^2/s]column diff. const.
    coll.L=300.0 ; // [mm]column length
    coll.epsilon=0.55; // porosity of col.
    coll.K=4.2; // langmuir adsorbtiion const.
    coll.ID=0.1; // diameter
    run1.delta_t=0.5; // seconds
    run1.delta_z=1.0; // mm
    run1.runtime=1200; // run time
    run1.Vinj=1.0/60; //injection volume
    run1.Q=0.5/60.0; //flow rate
    run1.ic=1.0; // initial consantration
// char fn[]="test_idm3.dat";
// char fn2[]="test_edm4.dat";
// idmsolver_exp(fn,coll,run1);
// edmsolver_exp(fn2,coll,run1);
    return 0;
}
idm.C
void coeffMatrix_idm(double *A,int N,int M,double alpha){
    for (int i=1;i<N;i++){
        for (int j=0;j<M;j++){
            if (i-1==j){
                A[i*M+j]=-1.0*alpha;
            }
            else if (i==j){
                A[i*M+j]=(1.0+alpha);
            }
            else {
                A[i*M+j]=0.0;
            }
        }
    }
    A[0]=1.0;
}
void coeffVec_idm(double *x,int N,double C0){
    x[0]=C0;
}
idmsolver.c
#include "linalg.h"
#include "idm.h"
#include "colspec.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
int idmsolver_exp(char *fname,col_prop cp,run_cond rc){
    FILE *fp;
    double phi;
    double *A;
```



```

double *x;
double *b;
double alpha,beta;
double Area;
const double pi=3.141592653589793;
double u;
double injtime=0.0;
int N,M;

N=(int) cp.L/rc.delta_z;
M=(int) rc.runtime/rc.delta_t;

A=zerosMatrix(N,N);
b=zerosVec(N);
x=zerosVec(N);
Area=cp.ID*cp.ID*pi*0.25;
u=rc.Q/(cp.epsilon*Area);
printf("Linear velocity = %f mm/s \n",u);
phi=(1-cp.epsilon)/cp.epsilon;
beta=-1.0*u/(1.0+phi*cp.K);
alpha=beta*(rc.delta_t/rc.delta_z);

printf("beta = %f \t alpha = %f \n",beta,alpha);
coeffMatrix_idm(A,N,N,alpha);
coeffVec_idm(x,N,rc.ic/rc.delta_t);

//      printMatrix(A,N,N);
//      printMatrix(x,N,1);
//      printMatrix(b,N,1);
fp=fopen(fname,"w");
fprintf(fp,"delta_z = %f ,delta_t = %f , column length = %f , runtime = %f , porosity = %f ,
Keq= %f \n",rc.delta_z,rc.delta_t,cp.L,rc.runtime,cp.epsilon,cp.K);
injtime=rc.Vinj/(rc.Q);
double temptime=0.0;
for (int i=0;i<M;i++){
    if (temptime<=injtime){
        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    else{
        coeffVec_idm(x,N,0.0);
        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    temptime+=rc.delta_t;
    fprintf(fp,"%f\t%f\n",temptime,b[N-1]);
}
fclose(fp);
free(A);
free(b);
free(x);

return 0;
}
Linalg.c
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
//#include <omp.h>
void printMatrix(double *A,int N,int M){

```

```

    int i;
    int j;
    for ( i=0;i<N;i++){
        for (j=0;j<M;j++){
            printf("%f\t",A[i*M+j]);
        }
        printf("\n");
    }
    printf("*****\n
");
}

```

```

double *zerosMatrix(int N,int M){
    double *A;
    A=(double *) malloc(N*M*sizeof(double));
    if (A==NULL) exit(1) ;
    int i;
    int j;
    for ( i=0;i<N;i++){
        for ( j=0;j<M;j++){
            A[i*M+j]=0.0;
        }
    }
    return A;
}
double *onesMatrix(int N,int M){
    double *A;
    A=(double *) malloc(N*M*sizeof(double));
    if (A==NULL) exit(1) ;
    int i;
    int j;
    for ( i=0;i<N;i++){
        for ( j=0;j<M;j++){
            A[i*M+j]=1.0;
        }
    }
    return A;
}
double *identMatrix(int N,int M){
    double *A;
    A=(double *) malloc(N*M*sizeof(double));
    int i,j;
    if (A==NULL) exit(1) ;
    if (N==M) {
        for ( i=0;i<N;i++){
            for ( j=0;j<M;j++){
                if (i==j){
                    A[i*M+j]=1.0;
                }
                else{
                    A[i*M+j]=0.0;
                }
            }
        }
    }
    else{
        printf("Identity matrix not generated\n");
        exit(1);
    }
}

```

```

    }
    return A;
}

void dotMatVec(double *A,int N,int M, double *x,double *b){
    int i;
    int j;
    ##pragma omp parallel
    {
    ##pragma omp parallel for
        for ( i=0;i<N;i++){
            *(b+i)=0.0;
            for (j=0;j<M;j++){
                b[i]+=A[i*M+j]*x[j];
            }
        }
    }
}

void cpyVec(double *x,double *y,int N){
    int i;
    ##pragma omp parallel for
        for ( i=0;i<N;i++){
            *(y+i)=*(x+i);
        }
}

double *zerosVec(int N){
    double *x;
    int i;
    x=(double *)malloc(N*sizeof(double));
    if (x==NULL){ printf("zeros vector could not created mem error\n"); exit(1); }
    for ( i=0;i<N;i++){
        x[i]=0.0;
    }
    return x;
}

double *onesVec(int N){
    double *x;
    x=(double *)malloc(N*sizeof(N));
    int i;
    if (x==NULL){ printf("zeros vector could not created mem error\n"); exit(1); }
    for ( i=0;i<N;i++){
        x[i]=1.0;
    }
    return x;
}

double *sum2vec(double *x,double *y,double *z,int N){
    int i;
    for ( i=0;i<N;i++){
        z[i]=x[i]+y[i];
    }
    return z;
}

```

Edm.c

```

void coffMatrix_edm(double *A,int N,int M,double alpha,double beta){
    for (int i=1;i<N;i++){
        for (int j=0;j<M;j++){
            if (i-1==j){
                A[i*M+j]=(alpha-beta);
            }
        }
    }
}

```

```

    }
    else if (i==j){
        A[i*M+j]=(1.0+beta-2.0*alpha);
    }
    else if (i+1==j){
        A[i*M+j]=alpha;
    }
    else {
        A[i*M+j]=0.0;
    }
}
}
A[0]=1.0;
}
void coffVec_edm(double *x,int N,double C0){
    x[0]=C0;
}
Edmsolver.c
#include "linalg.h"
#include "edm.h"
#include "colspec.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
int edmsolver_exp(char *fname,col_prop cp,run_cond rc){
    FILE *fp;
    double phi;
    double *A;
    double *x;
    double *b;
    double alpha,beta;
    double Area;
    const double pi=3.141592653589793;
    double u;
    double injtime=0.0;
    int N,M;
    N=(int) cp.L/rc.delta_z;
    M=(int) rc.runtime/rc.delta_t;

    A=zerosMatrix(N,N);
    b=zerosVec(N);
    x=zerosVec(N);
    Area=cp.ID*cp.ID*pi*0.25;
    u=rc.Q/(cp.epsilon*Area);

    phi=(1-cp.epsilon)/cp.epsilon;
    printf("Retention factor phi*K = %f\n",phi*cp.K);
    alpha=((cp.Dapp*rc.delta_t)/(1.0+phi*cp.K))*(1.0/(rc.delta_z*rc.delta_z));
    beta=(-1.0*u*rc.delta_t)/(1.0+phi*cp.K)*(1.0/rc.delta_z);

    printf("beta = %f\t alpha = %f\n",beta,alpha);
    coffMatrix_edm(A,N,N,alpha,beta);
    coffVec_edm(x,N,rc.ic/rc.delta_t);

    fp=fopen(fname,"w");
    fprintf(fp,"delta_z = %f ,delta_t = %f , column length = %f , runtime = %f , porosity = %f ,
    Keq= %f ,Dapp = %f \n",rc.delta_z,rc.delta_t,cp.L,rc.runtime,cp.epsilon,cp.K,cp.Dapp);
    double temptime=0.0;
    injtime=rc.Vinj/(rc.Q);
    for (int i=0;i<M;i++){
        if (temptime<=injtime){

```

```

        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    else{
        coffVec_edm(x,N,0.0);
        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    temptime+=rc.delta_t;
    fprintf(fp,"%f\t%f\n",temptime,b[N-1]);
}
fclose(fp);
free(A);
free(b);
free(x);

return 0;
}
idm.h
#ifndef _IDM_H
#define _IDM_H
void coffMatrix_idm(double *A,int N,int M,double alpha);
void coffVec_idm(double *x,int N,double C0);
#endif
Colspec.h
#ifndef _COLSPEC_H
#define _COLSPEC_H
typedef struct col_prop {
    double Dapp;
    double L;
    double epsilon;
    double K;
    double ID; // milimeter
} col_prop;

typedef struct run_cond{
    double delta_t;
    double delta_z;
    double runtime;
    double Vinj; // microLiter
    double Q; // flow rate
    double ic;
} run_cond;
int idmsolver_exp(char *fname,col_prop cp,run_cond rc);
int edmsolver_exp(char *fname,col_prop cp,run_cond rc);
#endif
Linalg.h
#ifndef _LINALG_H
#define _LINALG_H
void printMatrix(double *A,int N,int M);
double *zerosMatrix(int N,int M);
double *onesMatrix(int N,int M);
double *identMatrix(int N,int M);
void dotMatVec(double *A,int N,int M,double *x,double *b);
void cpyVec(double *x,double *y,int N);
double *zerosVec(int N);
double *onesVec(int N);
double *sum2vec(double *x,double *y,double *z,int N);
#endif

```

Modifiye Denge Dağılım Modeli C Kodu

Main.C

```
#include <stdio.h>
#include <time.h>
#include "specs.h"
```

```
void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc);
```

```
int main(void){
```

```
    particles Pl;
    column Cl;
    analyte Al;
    runConditions rc;
```

```
    Pl.Dia=5.0e-3;
    Pl.eps=0.75;
    Pl.ssA=120.0e6;
    Pl.rho=0.00265;
    Pl.kf=1.5e-7*0.5*10;
```

```
    Cl.L=100;
    Cl.ID=2.1;
    Cl.porosity=0.75;
```

```
    Al.Dapp=0.01;
    Al.Keq=122.76729559748428;
    Al.IC=10.0e-2;
```

```
    rc.delta_t=0.5;
    rc.delta_z=0.35;
    rc.runtime=600;
    rc.Vinj=5/60;
    rc.Q_dot=220.0/60;
```

```
    char fn[]="test2.dat";
    FILE *fp;
    fp=fopen(fn,"w+");
    infoP(fp,Pl,Cl,Al,rc);
    solver(fp,Pl,Cl,Al,rc);
```

```
    return 0;
```

```
}
```

```
void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
```

```
    time_t t;
    time(&t);
    fprintf(f,"%% ***** ChrmtxSim
```

```
***** %% \n");
```

```
    fprintf(f,"%% @@@@ Developed by Erhan Senlik
```

```
@@@@ %% \n");
```

```
    fprintf(f,"%% %s \n",ctime(&t));
```

```
    fprintf(f,"%%
```

```
***** %% \n");
```

```
    fprintf(f,"%% ===== Particle Properties
```

```
===== %% \n");
```

```
    fprintf(f,"%% Particle Diameter: %f mm \n",Pl.Dia);
```

```
    fprintf(f,"%% Particle Porosity: %f \n",Pl.eps);
```

```
    fprintf(f,"%% Particle Specific Surface Area: %f mm2/g \n",Pl.ssA);
```

```
    fprintf(f,"%% Particle Density: %f g/mm3 \n",Pl.rho);
```

```
    fprintf(f,"%% Particle Film Transfer Coeff. : %f mm \n",Pl.kf);
```

```
    fprintf(f,"%%
```

```
***** %% \n");
```

```

fprintf(f,"%%==== Column Properties
==== %% \n");
fprintf(f,"%% Column Length: %f mm \n",Cl.L);
fprintf(f,"%% Column Internal Diameter: %f mm \n",Cl.ID);
fprintf(f,"%% Column Porosity: %f \n",Cl.porosity);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
fprintf(f,"%%==== Analyte Properties
==== %% \n");
fprintf(f,"%% Analyte Diffusion Coef. : %f mm^2/s \n",Al.Dapp);
fprintf(f,"%% Analyte Langmuir Conct. : %f \n",Al.Keq);
fprintf(f,"%% Analyte Initial Conct. : %f (mg/ug/mol)/mm^3 \n",Al.IC);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
fprintf(f,"%%==== Run Conditions
==== %% \n");
fprintf(f,"%% Time step : %f \n",rc.delta_t);
fprintf(f,"%% Space step: %f \n",rc.delta_z);
fprintf(f,"%% Run Time: %f s \n",rc.runtime);
fprintf(f,"%% Injection Volume: %f uL \n",rc.Vinj);
fprintf(f,"%% Flow rate: %f uL/s \n",rc.Q_dot);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
}

```

Solver.C

```

#include "specs.h"
#include "linalg.h"
#include "edm.h"
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>

```

```

int solver(FILE *fp,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
    double *A;
    double *x;
    double *b;
    double alpha,beta;
    const double pi=3.141592653589793;
    double phi;
    double u;
    double injtime=0.0;
    double Area=0.0;
    double Deff;
    int N,M;

    N=(int) Cl.L/rc.delta_z;
    M=(int) rc.runtime/rc.delta_t;

    A=zerosMatrix(N,N);
    x=zerosVec(N);
    b=zerosVec(N);

    Area=Cl.ID*Cl.ID*pi*0.25;
    u=rc.Q_dot/(Cl.porosity*Area);
    Deff=(u/2.0)*(1.5*Pl.Dia+Al.Dapp/u+(1.0/(6.0*Al.Dapp))*(Pl.Dia*Pl.Dia*u));
    printf("Linear velocity = %f \n",u);
    phi=((1.0-Cl.porosity)/Cl.porosity)*Pl.ssA*Pl.rho*(1.0-Pl.eps)*Pl.kf;
    printf("phi = %f \n",phi);
    printf("phi*Keq = %f \n",phi*Al.Keq);
    alpha=(Deff*rc.delta_t)/(1.0+phi*Al.Keq)*(1.0/(rc.delta_z*rc.delta_z));
}

```

```

beta=(-1.0*u*rc.delta_t)/(1.0+phi*Al.Keq))*(1.0/rc.delta_z);
printf("beta = %f \t alpha = %f\n",beta,alpha);
coffMatrix_edm(A,N,N,alpha,beta);
coffVec_edm(x,N,Al.IC/rc.delta_t);

double temptime=0.0;
injtime=rc.Vinj/(rc.Q_dot);
fprintf(fp,"Time:\tConcentration \n");
for (int i=0;i<M;i++){
    if (temptime<=injtime){
        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    else{
        coffVec_edm(x,N,0.0);
        dotMatVec(A,N,N,x,b);
        cpyVec(b,x,N);
    }
    //printMatrix(b,N,1);
    for(int nn=0;nn<N;nn++){
        fprintf(fp,"%f\t%f\n",temptime,b[N-1]);
    }
    temptime+=rc.delta_t;
}
fclose(fp);
free(A);
free(b);
free(x);

return 0;
}

```

```

Specs.h
#include <stdio.h>
#ifndef _SPECS_H
#define _SPECS_H

typedef struct particles{
    double Dia;
    double eps;
    double ssA;
    double rho;
    double kf;
}particles;
typedef struct column{
    double L;
    double ID;
    double porosity;
}column;
typedef struct analyte{
    double Dapp;
    double Keq;
    double IC;
}analyte;
typedef struct runConditions{
    double delta_t;
    double delta_z;
    double runtime;
    double Vinj;
    double Q_dot;

```



```

}runConditions;
int solver(FILE *fp,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc);
#endif
Doğrusal Olmayan Modifiye Denge Dağılım Modeli C Kodu
Main.c
#include <stdio.h>
#include <time.h>
#include "specs.h"

void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc);
int main(void){
    particles Pl;
    column Cl;
    analyte Al;
    runConditions rc;

    Pl.Dia=5.0e-3;
    Pl.eps=0.1;
    Pl.ssA=200.0e6;
    Pl.rho=0.00265;
    Pl.kf=1.5e-7*0.5*10;
    Pl.qmax=0.1;

    Cl.L=300;
    Cl.ID=2.1;
    Cl.porosity=0.5;
// a 50 b 75
    Al.Dapp=0.01;
    Al.Keq=50.0;
    Al.IC=1.0;

    rc.delta_t=1.0;
    rc.delta_z=2.0;
    rc.runtime=600.0;
    rc.Vinj=1.0/60.0;
    rc.Q_dot=200.0/60.0;

    char fn[]="test_nonlinear.dat";
    FILE *fp;
    fp=fopen(fn,"wb+");
    infoP(fp,Pl,Cl,Al,rc);
    solverNL(fp,Pl,Cl,Al,rc);

    return 0;
}
void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
    time_t t;
    time(&t);
    fprintf(f,"%% ***** ChrmtxSim
***** %% \n");
    fprintf(f,"%% @@@@ Developep by Erhan Senlik
@@@@ %% \n");
    fprintf(f,"%% %s \n",ctime(&t));
    fprintf(f,"%%
***** %% \n");
    fprintf(f,"%% ===== Particle Properties
===== %% \n");
    fprintf(f,"%% Particle Diameter: %f mm \n",Pl.Dia);
    fprintf(f,"%% Particle Porosity: %f \n",Pl.eps);

```

```

fprintf(f,"%% Particle Specific Surface Area: %f mm^2/g \n",Pl.ssA);
fprintf(f,"%% Particle Density: %f g/mm^3 \n",Pl.rho);
fprintf(f,"%% Particle Film Transfer Coeff. : %f mm \n",Pl.kf);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
fprintf(f,"%% ===== Column Properties
===== %% \n");
fprintf(f,"%% Column Length: %f mm \n",Cl.L);
fprintf(f,"%% Column Internal Diameter: %f mm \n",Cl.ID);
fprintf(f,"%% Column Porosity: %f \n",Cl.porosity);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
fprintf(f,"%% ===== Analyte Properties
===== %% \n");
fprintf(f,"%% Analyte Diffusion Coef. : %f mm^2/s \n",Al.Dapp);
fprintf(f,"%% Analyte Langmuir Conct. : %f \n",Al.Keq);
fprintf(f,"%% Analyte Initial Conct. : %f (mg/ug/mol)/mm^3 \n",Al.IC);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
fprintf(f,"%% ===== Run Conditions
===== %% \n");
fprintf(f,"%% Time step : %f \n",rc.delta_t);
fprintf(f,"%% Space step: %f \n",rc.delta_z);
fprintf(f,"%% Run Time: %f s \n",rc.runtime);
fprintf(f,"%% Injection Volume: %f uL \n",rc.Vinj);
fprintf(f,"%% Flow rate: %f uL/s \n",rc.Q_dot);
fprintf(f,"%%
***** %% \n");
}

```

SolverNL.c

```

#include "specs.h"
#include "linalg.h"
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include "edm.h"

```

```

int solverNL(FILE *fp,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
    double *x;
    double *b;
    double beta;
    const double pi=3.141592653589793;
    double phi;
    double u;
    double injtime=0.0;
    double Area=0.0;
    double Deff;
    double w;
    double psi,fi;
    int N,M;

    N=(int) Cl.L/rc.delta_z;
    M=(int) rc.runtime/rc.delta_t;

    x=zerosVec(N);
    b=zerosVec(N);
    Area=Cl.ID*Cl.ID*pi*0.25;
    u=rc.Q_dot/(Cl.porosity*Area);
    Deff=(u/2.0)*(1.5*Pl.Dia+Al.Dapp/u+(1.0/(6.0*Al.Dapp))*(Pl.Dia*Pl.Dia*u));
    printf("Linear velocity = %f \n",u);
}

```

```

phi=((1.0-Cl.porosity)/Cl.porosity)*Pl.ssA *Pl.rho*(1.0-Pl.eps)*Pl.kf;
w=phi*Al.Keq*Pl.qmax;
printf("phi = %f\n",phi);
printf("phi*Keq*qmax = %f\n",phi*Al.Keq*Pl.qmax);
psi=Def/((rc.delta_z*rc.delta_z);
fi=-1.0*(u/rc.delta_z);
double temptime=0.0;
injtime=rc.Vinj/(rc.Q_dot);
fprintf(fp,"Time:\tConcentration \n");
coeffVec_edm(x,N,Al.IC);
printf("start loops");
printf("injection time = %f\n",injtime);
for (int i=0;i<M;i++){
    for (int j=1;j<N;j++){
        if (temptime<=injtime){
            coeffVec_edm(x,N,Al.IC);

            beta=((1.0+Al.Keq*(x[j]))*(1.0+Al.Keq*(x[j]))+w)/((1.0+Al.Keq*(x[j]))*(1.0+Al.Keq*(x[j])));
            *(b+j)=(rc.delta_t*psi/beta)*(x[j+1]) + ((1.0+((fi*rc.delta_t)/beta))-
            ((2.0*rc.delta_t*psi)/beta))*(x[j])+((rc.delta_t*psi/beta)-(fi*rc.delta_t/beta))*(x[j-1]);
        }
        else {
            coeffVec_edm(x,N,0.0);
            //printf("mem check ok %d %d \n",i,j);

            beta=((1.0+Al.Keq*(x[j]))*(1.0+Al.Keq*(x[j]))+w)/((1.0+Al.Keq*(x[j]))*(1.0+Al.Keq*(x[j])));
            *(b+j)=(rc.delta_t*psi/beta)*(x[j+1]) + ((1.0+((fi*rc.delta_t)/beta))-
            ((2.0*rc.delta_t*psi)/beta))*(x[j])+((rc.delta_t*psi/beta)-(fi*rc.delta_t/beta))*(x[j-1]);
        }
    }
    int kk=0;
    for (kk=0;kk<N;kk++){
        // printf("b[%d]= %f\n",kk,b[kk]);
        //printf("copy mem check %d \n",kk);
        *(x+kk)=(b+kk);
        //x[kk]=b[kk];
    }
    // printf("*****\n");
    fprintf(fp,"%f\t%f\n",temptime,b[N-1]);
    temptime+=rc.delta_t;
}
fclose(fp);
free(x);

return 0;
}

```

Rastgele Yürüme Modeli C Kodu

Main.C

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include "reduce.h"
#include "vector.h"
#include <time.h>
#include "specs.h"

```

```

void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc);
int main(void){
    particles Pl;
    column Cl;
    analyte Al;
    runConditions rc;

    Pl.Dia=2.6e-3;
    Pl.eps=0.1;
    Pl.ssA=200.0e6;
    Pl.rho=0.00265;
    Pl.kf=1.5e-7*0.5*10;
    Pl.qmax=1.5;

    Cl.L=200;
    Cl.ID=2.1;
    Cl.porosity=0.5;

    Al.Dapp=0.01;
    Al.Keq=50.0;
    Al.IC=1.0;

    rc.delta_t=0.5;
    rc.delta_z=2.0;
    rc.runtime=600.0;
    rc.Vinj=2.0;
    rc.Q_dot=600.0/60.0;

    char fn[]="accucore.dat";
    FILE *fp;
    fp=fopen(fn,"wb+");
    infoP(fp,Pl,Cl,Al,rc);
    solverMC(fp,Pl,Cl,Al,rc);

    return 0;
}
void infoP(FILE *f,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
    time_t t;
    time(&t);
    fprintf(f,"%% ***** ChrnxSim
***** %% \n");
    fprintf(f,"%% @@@@ Developed by Erhan Senlik
@@@@ %% \n");
    fprintf(f,"%% %s \n",ctime(&t));
    fprintf(f,"%%
***** %% \n");
    fprintf(f,"%% ===== Particle Properties
===== %% \n");
    fprintf(f,"%% Particle Diameter: %f mm \n",Pl.Dia);
    fprintf(f,"%% Particle Porosity: %f \n",Pl.eps);
    fprintf(f,"%% Particle Specific Surface Area: %f mm^2/g \n",Pl.ssA);
    fprintf(f,"%% Particle Density: %f g/mm^3 \n",Pl.rho);
    fprintf(f,"%% Particle Film Transfer Coeff. : %f mm \n",Pl.kf);
    fprintf(f,"%%
***** %% \n");
    fprintf(f,"%% ===== Column Properties
===== %% \n");
    fprintf(f,"%% Column Length: %f mm \n",Cl.L);
    fprintf(f,"%% Column Internal Diameter: %f mm \n",Cl.ID);
    fprintf(f,"%% Column Porosity: %f \n",Cl.porosity);

```

```

    fprintf(f,"%%"
***** %%"");
    fprintf(f,"%%"===== Analyte Properties
===== %%"");
    fprintf(f,"%%" Analyte Diffusion Coef. : %f mm^2/s \n",Al.Dapp);
    fprintf(f,"%%" Analyte Langmuir Conct. : %f \n",Al.Keq);
    fprintf(f,"%%" Analyte Initial Conct. : %f (mg/ug/mol)/mm^3 \n",Al.IC);
    fprintf(f,"%%"
***** %%"");
    fprintf(f,"%%"===== Run Conditions
===== %%"");
    fprintf(f,"%%" Time step : %f \n",rc.delta_t);
    fprintf(f,"%%" Space step: %f \n",rc.delta_z);
    fprintf(f,"%%" Run Time: %f s \n",rc.runtime);
    fprintf(f,"%%" Injection Volume: %f uL \n",rc.Vinj);
    fprintf(f,"%%" Flow rate: %f uL/s \n",rc.Q_dot);
    fprintf(f,"%%"
***** %%"");
}

```

Reduce.c

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include "vector.h"
#include "reduce.h"
int reduce(double *x,int N){
    FILE *fp;
    double *tx;
    double *y;
    int *fq;
    int *c;
    int occ;
    fp=fopen("mc2.dat","w+");
    tx=vecD(N);
    copyV(tx,x,N);
//    printArrD(tx,N);
    c=counter(tx,N);
    occ=occuArr(c,N);
//    printArrI(c,N);

    fq=listOcc(c,N,occ);
    y=listEvt(x,c,N,occ);
//    printArrD(y,occ);
    for (int i=0;i<occ;i++){
        fprintf(fp,"%f\t %d \n",y[i],fq[i]);
    }
    fclose(fp);
    return 0;
}
int occuArr(int *D,int N){
    int nZ;
    nZ=0;
//#pragma omp parallel for
    for (int i=0;i<N;i++){
        if (D[i] != 0){
            nZ++;
        }
    }
//    printf("%d elements\n",nZ);
    return nZ;
}

```

```

}
double *listEvt(double *x,int *c,int N,int occ){
    double *y;
    y=(double *)malloc(sizeof(double)*occ);
    int j=0;
    if (y==NULL) exit(1);
    //#pragma omp parallel for
    for (int i=0;i<N;i++){
        if (c[i] != 0){
            y[j]=x[i];
            j++;
        }
    }
    return y;
}
int *listOcc(int *c,int N,int occ){
    int *fq;
    fq=(int *)malloc(sizeof(int)*occ);
    int j=0;
    if (fq==NULL) exit(1);
    //#pragma omp parallel for
    for (int i=0;i<N;i++){
        if (c[i] != 0){
            fq[j]=c[i];
            j++;
        }
    }
    return fq;
}
}
SolverMC.c
#include "specs.h"
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include "reduce.h"
#include "vector.h"
#include <time.h>
#include <math.h>

int solverMC(FILE *fp,particles Pl,column Cl,analyte Al,runConditions rc){
    double *x;
    int N;
    double ttime;
    double pos;
    double r;
    double deltatm=0.0;
    double deltats=0.0;

    int Cm=0;
    int Cs=0;
    int Ct=100;

    double L=Cl.L;
    N=50000;
    x=vecD(N);

    double alpha,beta;
    const double pi=3.141592653589793;
    double phi;
    double u;

```

```

double injtime=0.0;
double Area=0.0;
double Deff;

Area=C1.ID*C1.ID*pi*0.25;
u=rc.Q_dot/(C1.porosity*Area);
Deff=(u/2.0)*(1.5*Pl.Dia+Al.Dapp/u+(1.0/(6.0*Al.Dapp))*(Pl.Dia*Pl.Dia*u));
printf("Linear velocity = %f \n",u);
phi=((1.0-C1.porosity)/C1.porosity)*Pl.ssA*Pl.rho*(1.0-Pl.eps)*Pl.kf;
printf("phi = %f \n",phi);
printf("phi*Keq = %f \n",phi*Al.Keq);
alpha=(Deff*rc.delta_t)/(1.0+phi*Al.Keq)*(1.0/(rc.delta_z*rc.delta_z));
beta=(-1.0*u*rc.delta_t)/(1.0+phi*Al.Keq)*(1.0/rc.delta_z);
printf("beta = %f \t alpha = %f \n",beta,alpha);

srand(time(0));
for (int i=0;i<N;i++){
    ttime=0.0;
    pos=0.0;
    while(1){
        r=(double)rand()/(double)RAND_MAX;
        //Cs=(int)(Ct*r);
        //Cm=Ct-Cs;
        //r=(double)rand()/()RAND_MAX;
        if (r>=0.5){
            r=(double)rand()/(double)RAND_MAX;
            deltats=(-1.0/(phi*Al.Keq))*log(r);
        }
        else {
            r=(double)rand()/(double)RAND_MAX;
            deltاتم=(-1.0/(phi*Al.Keq))*log(r);
            pos+=u*deltاتم;
        }
        ttime+=deltats+deltاتم;
        if (pos>=L){
            break;
        }
        if (pos<=0.0){
            pos=0.0;
        }
    }
    printf("total time for molecule :%f \n",ttime );
    x[i] = roundf(ttime*10)/10;
    //x[i] = (int)ttime;
}
reduce(x,N);
free(x);
}
Vector.c
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>

int *vecl(int N){
    int *I;
    I = (int *)malloc(sizeof(int)*N);
    if (I==NULL){
        printf("Error allocating\n");
        exit(1);
    }
    for (int i=0;i<N;i++){

```

```

        *(I+i)=0;
    }
    return I;
}
void copyV(double *x,double *y,int N){
    for (int i=0;i<N;i++){
        x[i]=y[i];
    }
}

double *vecD(int N){
    double *I;
    I = (double *) malloc(sizeof(double)*N);
    if ( I == NULL){
        printf("Error allocating \n");
        exit(1);
    }
    for (int i=0;i<N;i++){
        *(I+i)=0.0;
    }
    return I;
}

int *counter(double *A,int N){
    int cnt;
    double tmp;
    int *D;
    D=vecI(N);
    for (int i=0;i<N;i++){
        tmp=A[i];
        cnt=0;
        for (int j=0;j<N;j++){
            if ((tmp==A[j]) & (tmp !=-1.0)) {
                cnt++;
                A[j]=-1.0;
            }
        }
        D[i]=cnt;
    }
    return D;
}

void printArrD(double *A,int N){
    for (int i=0;i<N;i++){
        printf("%f\n",A[i]);
    }
}

void printArrI(int *A,int N){
    for (int i=0;i<N;i++){
        printf("%d \n",A[i]);
    }
}

```

Reduce.h

```

#ifndef _H_REDUCE_H
#define _H_REDUCE_H
int occuArr(int *D,int N);
int *listOcc(int *c,int N,int occ);
double *listEvt(double *x,int *c,int N,int occ);
int reduce(double *x,int N);

```



```
#endif
Vector.h
#ifndef _H_VECTOR_H
#define _H_VECTOR_H
int *vecI(int N);
double *vecD(int N);
void printArrD(double *A,int N);
void printArrI(int *A,int N);
int *counter(double *A,int N);
void copyV(double *x,double *y,int N);
#endif
```



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 12/07/2019

Tez Başlığı / Konusu: PARTİKÜL BAZLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ KOLONLARINDA TRANSPORT MODELLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 95 sayfalık kısmına ilişkin, 12/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

12/07/2019
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Erhan Şenlik

Öğrenci No: N13243860

Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotip

Programı:

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ERHAN ŞENLİK
Doğum yeri : DOĞANŞEHİR
Doğum tarihi : 18/04/1983
Medeni hali : EVLİ
Yazışma adresi : HACETTEPE ÜNİ. KİMYA MÜH. BÖLÜMÜ
Telefon : 05356960613
Elektronik posta adresi : erhansnk@gmail.com
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Nükleer Enerji Mühendisliği
Yüksek Lisans : Nükleer Enerji Mühendisliği
Doktora :

İş Tecrübesi

2007- ----- Hacettepe Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü-Öğretim Gör.

