

T.C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ KUTUPLU DOLGULU BİR ELEKTROKİMYASAL KOLON REAKTÖRÜNDE
KOBALT(II)ASETAT'ın YÜKSELTGENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Araş.Gör.Altan GÜVENÇ
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

Eskişehir, 1983

Ö N S Ö Z

Bu araştırma ile endüstriyel açıdan çok önemli bir yükseltgen ve katalizör olan Kobalt(III)Asetat'ın elektrokimyasal yöntemle sentezine çalışılmıştır.

Kobalt(III)Asetat'ın sürekli olarak elde edilmesini sağlayacak bir prosesin bulunması için elektrokimyasal reaktör olarak, ilk defa "İki Kutuplu Dolgu- lu Bir Kolon Reaktörü" kullanılmıştır. Elde edilen verilerin bir pilot tesise uygulanabilmesi açısından bu çalışma ile literatüre bir katkıda bulunduğu kanı- sındayım.

Yüksek lisans çalışmam Aralık 1981 - Mart 1983 tarihleri arasında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde ya- pılmış, Doç.Dr.Tarık PEKEL yönetiminde yürütülmüştür.

Tezin konusunu öneren ve çalışmam sırasında yakın ilgi ve yardımlarını ben- den esirgemeyen Sayın Doç.Dr.Tarık PEKEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Başta Dekanımız Sayın Hocam Prof.Dr.Musa ŞENEL'e Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr.Erdoğan ALPER'e, Bölümümüzün Öğretim Üyelerinden Sayın Yrd.Doç.Dr.Serap KARA'ya ve konuyla ilgili diğer öğretim üye ve yardımcılarına başvurdukça yakın alaka ve yardım gördüğümü memnuniyetle belirtmek ve kendileri- ne kalpten teşekkürlerimi sunmak isterim.

Altan GÜVENÇ

Ö Z E T

Bu çalışmada büyük bir endüstriyel potansiyele sahip Kobalt (III)Asetat'ın iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal kolon reaktörü kullanarak sentezi yapılmıştır.

Reaktörde dolgu maddeleri ve elektrot olarak grafit kullanılmıştır. Reaktör boyunun bir parametre olabileceği düşünülerek değişik iki uzunluktaki reaktörlerde çalışılmış, bu reaktörlerde en düşük dirence sahip yalıtkan kullanıldığında optimum koşula ulaşılmıştır.

Kontrollü potansiyelde yapılan çalışmalarda birim hücre geriliminin 4-5 Volt civarında olduğu ve elektrolitin akış hızının 0,133 lt/st olduğu koşullarda, Kobalt(II)Asetat'ın en fazla %25'lik bir dönüşüm gösterdiği bulunmuştur.

Ayrıca deney sonuçlarından kaskat şeklinde çalışmanın da pek uygun olmadığı görülmektedir.

A B S T R A C T

In this study, industrially important Cobalt(III)Acetate was synthesized in a bipolar electrochemical packed-column reactor.

Graphite, both as packing and electrode material, was used in the reactor. Thinking that length of the reactor might be a parameter, two separate reactors with different length were used. Optimum conditions were reached only when minimum-resistance-insulators were used in these reactors.

Under controlled potentials, maximum conversion of Cobalt(II) Acetate was found to be only 25% under the conditions of unit cell potential of 4-5 Volts and of electrolyte flow rate of 0,133 lt/hr.

Furthermore, it was concluded from experimental results that, cascade operation would not be a suitable approach for this purpose.

İ Ç İ N D E K İ L E R

GİRİŞ	1
-------------	---

B İ R İ N C İ B Ö L Ü M

I. GENEL ve TEORİK BİLGİLER	4
I.1. Elektrokimyasal Termodinamik	4
I.2. Elektrot Kinetiği	5
I.3. Potansiyel ve Akım Dağılımı	7
I.3.1. Elektrotlardaki Potansiyel Dağılımının Ölçülmesi	7
I.3.1.1. İki Kutuplu Elektrotlar	8
I.4. Reaktör Tasarımı	9
I.4.1. Isı Transferi	10
I.4.2. Hidrodinamik ve Elektrolitik Kütle Transferi .	10
I.4.2.1. Parçacık Elektrot Reaktörleri	14
I.4.2.2. Dispersiyon	14
I.4.3. Optimizasyon	15
I.4.4. Ölçek-Büyültme	16
I.4.5. Malzeme Bilimi	18

İ K İ N C İ B Ö L Ü M

II.DENEYSEL KISIM	21
II.1. Düzenek	21
II.1.1. Elektrotlar	21
II.1.2. Yalıtkan	22

II.2. Elektrokimyasal Reaktörün Hazırlanması	23
II.3. Elektrolitler	25
II.4. Elektroliz Yöntemi	26
II.5. Kontrollü Potansiyelde Elektroliz İçin Zorunlu Düzeneğin Hazırlanması	26
II.6. Titrasyon Yöntemi	28
II.6.1. İyodometri	28
II.6.1.1. Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması	28
II.6.1.2. Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması	29
II.6.2. Volumetrik Kobalt(III)Asetat Tayini	31

Ü Ç Ü N C Ü B Ö L Ü M

III. DENEY SONUÇLARI	34
III.1. Deneysel Veriler	34
III.2. Kobalt(III)Asetat'ın Yapısı	47

D Ö R D Ü N C Ü B Ö L Ü M

IV. TARTIŞMA ve SONUÇ	49
REFERANSLAR	56

G İ R İ Ő

Organik maddelerin indirgenme ve yükseltgenmelerine 1850 yılındanberi yoğun bir şekilde devam edilmektedir. Organik kimyacılar her geçen gün elektrokimyasal yöntemlere daha çok ilgi duymaktadırlar. 1849 yılında Kolbe sentezi ile başlayan bu akım bugün elektrokimyasal polimerizasyondan, organik elektrokatalize, organik elektrot reaksiyonlarının stereokimyasına ve hatta elektrokimyasal yöntemlerin endüstriye uygulanmasına kadar geniş bir alana yayılmıştır(1,2)*.

Niçin elektrokimyasal yolla yapılan indirgenme ve yükseltgenmeler diğerklerine tercih edilir olmuştur?

Bu tercih için birçok neden vardır. Öncelikle reaksiyon hızının, reaksiyon yürüyüşünün ve reaksiyon ürünlerinin meydana gelişinin kontrol edilebilmesi çok kolaylaşmıştır. İndirgenme ve yükseltgenmeler yüksek bir verimle olur, yapıları kolaydır, deney koşulları kolayca değiştirilebilir.

Bu çalışmada da endüstriyel açıdan çok önemli bir yükseltgen ve katalizör olan Kobalt(III)Asetat'ın elektrokimyasal olarak sentezine çalışılmıştır.

Bilindiğı gibi Kobalt(III) tuzunun endüstriyel açıdan önemi büyüktür. Bugün pek çok proseste Kobalt(III)tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlara bazı örnekler vermek gerekirse p-kslenin oksijen atmosferinde teraftalık asite yükseltgenmesi(3) ve siklohegzandan yine oksijen atmosferinde, adipik asitin oluşması(4) gös-

* Parantez içindeki rakamlar referansları göstermektedir.

terilebilir. Yukarıda bahsedilen her iki proste de Kobalt(III)Asetat katalizör olarak kullanılmıştır.

Kobalt(III)Asetat'ın bu özelliği onun elde ediliş yöntemlerini ön plana çıkarmıştır.

Endüstri genelinde Kobalt(II)Asetat'ın katalizör olarak kullanmakta ancak proste oksijen olduğundan gerçekte Kobalt(II)Asetat oksijen ile yükseltgenerek Kobalt(III)Asetat'a dönüşmekte ve oluşan bu Kobalt(III)Asetat organik maddeleri yükseltgemekte kullanılmaktadır.

Öte yandan Scott ve Chester(5) yaptıkları araştırmalarda hidrokarbonların, Kobalt(III)Asetat katalizli yükseltgenmesinde reaksiyon hızının Kobalt(III)Asetat'ın karesi ile orantılı olarak arttığını buna karşın Kobalt(II)Asetat'ın konsantrasyonu ile de azaldığını göstermişlerdir.

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi Kobalt(III)Asetat'ın safılığı reaksiyon hızına büyük ölçüde etki etmektedir. Bu da göstermektedir ki Kobalt(III)Asetat'ın başlangıçta Kobalt(II)Asetat yerine kullanılması reaksiyon hızının ve reaksiyon ürünlerine büyük ölçüde etki edecektir.

Literatürde bulunan Kobalt(III)Asetat sentezi ile ilgili yöntemler aşağıda gösterilmiştir.

1. Ozanizasyon ile Kobalt(II)Asetat'tan Kobalt(III)Asetat elde edilişi(6).

2. Perasetik asit yardımı ile Kobalt(II)Asetat'ın Kobalt(III)Asetat'a dönüşümü(7).

3. Kurşun(IV)Asetat ile Kobalt(II)Asetat'ın Kobalt(III)Asetat'a yükseltgenmesi(8).

4. Perbenzoik asit ve m-kloro perbenzoik asit ile Kobalt(II) Asetat'ın Kobalt(III)Asetat'a yükseltgenmesi(9) .

5. Elektrokimyasal yöntem(10,11,12) .

Bütün bu yükseltgenme yöntemlerinden en uygunu elektrokimyasal yöntemdir. Çünkü diğer yöntemlerde ya patlayıcı veya tehlikeli zararlı ara ürünler oluşmakta veya oluşan Kobalt(III)Asetat'ın çözelti karışımından uzaklaştırılması zor olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemle ise bütün bu güçlükler yenilmiş olup, Ü.BAKIR ve A.T.PEKEL'in(13) yaptıkları çalışmalar sonunda %98'e varan bir verimle Kobalt(III)Asetat'ın elde edilmesi sağlanmıştır. Ancak bu çalışmalar az miktarlarda madde sentezleri için planlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı, %98'e varan bir verimle ve potansiostatik bir yöntemle elde edilen Kobalt(III)Asetat'ın endüstriye uygulanabilmesini sağlamak için endüstri tipi bir reaktörün geliştirilmesine çalışmaktır.

Bu amaçla elektrokimyasal reaktör olarak, "İki Kutuplu Dolgu- lu Bir Elektrokimyasal Kolan Reaktörü", reaktör olarak seçilmiştir. Dolgu maddeleri ve elektrot olarak da grafit halkalar kullanılmış olup, Kobalt(II)Asetat'ın yükseltgenmesi %25'e varan bir verim ile başarı ile gerçekleşmiştir.

B İ R İ N C İ B Ö L Ü M

I. GENEL ve TEORİK BİLGİLER

Elektrokimya, maddenin yapısının anlaşılmasını sağlayan önemli bir bilim dalı olduğu kadar, endüstrideki uygulamalarından dolayı da mühendislik açısından, bilhassa kimya mühendisliğindeki rolü inkar edilemez.

Tabiattaki tüm maddeler elektrikle yüklü parçacıklardan oluştuğundan elektrokimya bilimi, kimya bilimi kadar geneldir. Aslında elektrokimya, elektrik enerjisinin üretildiği veya bu enerji sayesinde cereyan eden kimyasal reaksiyonların çalışıldığı bir bilimdir. Bu tür kimyasal reaksiyonları içeren prosesler endüstriye uygulanmadan önce laboratuvar ölçülerinde yapılır. Ancak prosesleri laboratuvar ölçüsünden fabrika ölçüsüne geçirmede kimya mühendisliğindeki prensipleri uygulayan elektrokimya mühendisliği rol oynar.

Endüstriye uygulanacak bir elektrokimyasal prosesin bilimsel ve teknik açıdan incelenmesinde ihtiyaç duyulan temel konular şunlardır.

I.1. Elektrokimyasal Termodinamik

Termodinamik doğal olayların çalışılmasında kullanılan en kuvvetli yaklaşımlardan biridir. Gerçekte termodinamik, sistemlerin dinamik halinde değil, dengedeki durumları ile ilgilenir. Termodinamik yardımı ile sıcaklık, reaksiyon serbest enerjisi, (G), denge sabiti ve diğer makroskopik özellikler arasında ilişkiler hesaplanabilir.

Bir elektrokimyasal reaktör tarafından yapılan maksimum elektrik işi, (W), elektrik yükü, (Q), ile gerilim, (E), 'nin çarpımına eşittir.

$$W = -EQ \quad \text{ve} \quad 1.1.1$$

$$Q = nNe \quad 1.1.2$$

n: Reaksiyonda bir mol başına transfer edilen elektron sayısı

N: Avagadro sayısı

e: Bir elektron yükü

$$W = -nNeE = -nFE \quad 1.1.3$$

$Ne = F$, F'ye Faraday ismi verilir.

Eğer elektrokimyasal reaktör tersinir şartlarda çalışırsa, sistem termodinamik kanunlarına göre dengede sayılır. Yapılan iş, sabit basınç ve sıcaklıkta Gibbs fonksiyonundaki değişmedir(14). Yani $\Delta G = W$

$$\Delta G = -nFe \quad \text{dir.} \quad 1.1.4$$

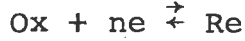
ΔG : Cereyan eden reaksiyonun serbest enerji değişimidir.

Nersut, kimyasal reaksiyonların termodinamiği ile ilgili olarak ilk defa elektron taşınım reaksiyonlarının termodinamikçe tersinir olduğunu kanıtlamıştır(15).

I.2. Elektrot Kinetiği

Elektrot kinetiği, katı ile çözelti fazların ara yüzeyinde yüklü parçacıkların reaksiyon hızlarını inceler.

Aşağıdaki genel elektrokimyasal reaksiyonu düşünelim.



Yükseltgen İndirgen

Bu reaksiyon için dengedeki indirgen ve yükseltgen konsantrasyonları denge sabiti, (K_e), ile belirtilir.

$$K_e = \frac{[\text{Re}]}{[\text{Ox}]} \quad 1.2.1$$

Belirtilen bir T sıcaklığında denge sabiti ile standart serbest enerji değişimi arasında (1.2.2) denklemi ile verilen bir termodinamik bağıntı mevcuttur.

$$K_e = \exp - \Delta G^0/RT \quad 1.2.2$$

Her ne kadar serbest enerji değişimi bir reaksiyonun ne dereceye kadar ilerlediğini belirtirse de, termodinamik kavramlar bu reaksiyonun nasıl ve ne hızla cereyan ettiği hakkında bir fikir vermez. Buna karşı elektrot kinetiğinin amacı ise, verilen şartlarda reaksiyonların hızını hesaplamaktır.

Elektrot kinetiği yardımı ile bir elektrokimyasal reaksiyonun hızı Butler-Volmer denklemiyle verilir.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad 1.2.3$$

i_0 : Akım yoğunluğu değişmesi, yani ileri veya geri reaksiyonun dengedeki hızı

α : Transfer katsayısı, yani ileri reaksiyonu kolaylaştıran potansiyel fonksiyonu

$(1-\alpha)$: Geri reaksiyonu kolaylaştıran potansiyel fraksiyonu

η : Aşırı gerilim

Bu reaksiyon kütlenin elektrotta iletimine kıyasla elektrokimyasal reaksiyonun yavaş bir proses olduğu hallerde, prosesin toplam hızını verir.

I.3. Potansiyel ve Akım Dağılımı

Eğer potansiyel elektrot yüzeyine eşit olarak dağılmamışsa elektrokimyasal reaksiyonun hızı elektrotun her noktasında aynı değildir. Bu yüzden elektrokimyanın temellerinden biri elektrokimyasal reaktördeki potansiyel ve akım dağılımının incelenmesidir.

I.3.1. Elektrotlardaki Potansiyel Dağılımının Ölçülmesi

Arzu edilen reaksiyon aktivasyon kontrollu ise bir elektrokimyasal reaktördeki, elektrot potansiyelinin yeknesak olması arzu edilir. Bu taktirde istenen ürünün diğer ürünlerden ayrılması aşırı emek ve masraf gerektirir. Bazı özel şartlar hariç, iki boyutlu elektrotlarda yeknesak elektrot potansiyeli elde etmek zordur, üç boyutlu elektrotlarda eşit olmayan potansiyel dağılımı kaçınılmazdır: Bu yüzden elektrokimyasal reaktörlerinin dizaynında özellikle üç boyutlu elektrotlarda en faydalı bilgilerden biri verilen bir voltajda potansiyel dağılımıdır. Bu toplam aktif alanın bulunmasına dolayısıyla gerçek akım yoğunluğunun bulunmasına yardım eder. Bazı reaksiyonlarda, reaksiyonun alana dağılması önemlidir. Bu yüzden potansiyel dağılımı bilgisi bu durumlarda daha da önem kazanır.

Üç boyutlu reaktörlerde elektrot aktif alanını hesaplamak için elektrokimyasal reaksiyondaki bölgesel akımı bilmek gerekir, (Faraday Akımı), bu da aşırı gerilim dağılımını bilmek demektir.

Genellikle elektroaktif maddelerin konsantrasyonlarında bir

değişme olmadığında potansiyel dağılımı, (ϕ_s) , Laplace denklemine uyar:

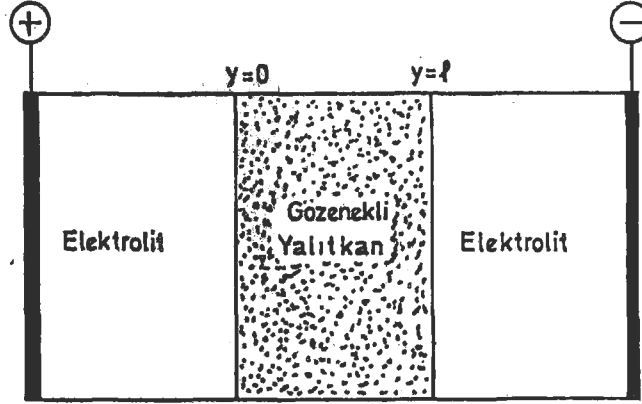
$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} = 0 \quad 1.3.1$$

Bu denklem uygun sınır şartlarıyla çözülebilir. Basit elektrot şekilleri için, örneğin paralel düzlem reaktörleri için basitleştirilebilir. Fakat birçok durumlarda, özellikle karışık reaktör düzenlemelerinde potansiyel ve akım yoğunluğu dağılımları için matematik model elde etmede birtakım yaklaşımlar yapılmalıdır. Birçok durumlarda denklem 1.3.1 ve aşırı genilim /akım yoğunluğu ilişkisini aynı zamanda bir arada çözmek zordur. Eğer elektroaktif maddelerin konsantrasyon dağılımı ve reaktördeki sıcaklık dağılımı da gerekiyorsa çözüm imkansızdır.

1.3.1.1. İki Kutuplu Elektrotlar

Birçok elektrokimyasal reaktör iki kutuplu elektrotlarla ilgili olmasına rağmen, akım yoğunluğu ve potansiyel dağılımları üzerindeki çalışmaların çoğu tek kutuplu elektrotlar üzerinde yoğunlaşmıştır.

İki kutuplu reaktörlerde, anot ve katot alanları bir tek iletken madde üzerindedir. Bu yüzden çalışmalarda elektrot maddesinin iletkenliği önem taşır. İki kutuplu gözenekli elektrotlar üzerinde akım yoğunluğu çalışmaları arasında, iki kutuplu gözenekli elektrotların teorik çalışması R.ALKİRE(15), tarafından yapılmıştır. Bu çalışma elektrot maddesinin elektriksel iletkenliğinin elektrot gözeneklerinin arasındaki elektrolitin iyonik iletkenliğine kıyasla büyük olduğu varsayımı ile başlar. Yani bu yüzden elektrot maddesinin potansiyeli (y) yönünde sabittir(Şekil 1.3.1).



Şekil I. 3.1 İki kutuplu gözenekli elektrot

Elektrolite gerilim uygulandığında, elektrolitte oluşan potansiyel gradyeni gözenekli ortamdaki elektrokimyasal reaksiyonların sürücü kuvvetidir.

I.4. Reaktör Tasarımı

Bir reaktörün tasarım ve geliştirilmesi safhasında aşağıdaki hususların gerçekleşmesi arzu edilir.

1. Yüksek akım yoğunluklarında çalışıldığı halde masrafların uygun bir seviyede tutulabilmesi.
2. Seyreltik ve düşük iletkenliğe sahip çözeltilerle çalışabilme kapasitesi.
3. Çok fazlı akımların proses edilebilmesi.
4. Prosesin sürekliliği.
5. Ölçek büyültmeye uygun olması.
6. Yüksek akım ve düşük voltaj hallerinde önlem alınabilmesi.

7. Temel proseslerin birleřtirilebilmesi.

Bu hususların gerçekleştirilebilmesi için bir elektrokimya mühendisi aşağıdaki konuları iyi bilmelidir.

I.4.1. Isı Transferi

Elektrokimyasal reaktörün dizaynını etkileyen en önemli faktörlerden biri reaktörde açığa çıkan ısıdır. Eğer reaktörde üretilen ısı ortamdan uzaklaştırılmaz ise, reaktörün temperaturü ykseilir. Bu da iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal kolon reaktöründe çözeltinin iletkenliğini arttırır ve akım verimini düşürür.

Kimyasal reaksiyonlar gibi elektrokimyasal reaksiyonlar da ısı etkileri ile birlikte incelenirler. Bu ısı etkileri reaksiyon proseslerinde önemli rol oynar.

I.4.2. Hidrodinamik ve Elektrolitik Ktle Transferi

Elektrot prosesleri en basit şekliyle reaksiyona giren maddelerin elektrot yüzeyine akımını, elektrokimyasal reaksiyonu ve ürünlerin elektrot yüzeyinden uzaklaştırılmasını içeren basamaklardan oluşur. Toplam elektrot prosesinin hızı en yavaş basamağının hızı tarafından belirlenir. En yavaş basamak elektrokimyasal reaksiyon olduğu zaman, yukarıda belirtilen toplam prosesin hızı elektroaktif maddelerin elektrot gerilimine(1.2.3 denklem) bağlıdır. Buna karşın birçok elektrokimyasal durumlarda ktle transfer hızı en yavaş basamak olabilir.

Bir elektrokimyasal iřlemde ktle transferinin  şekli: G, diffüzyon ve konveksiyondur.

1. G : Reaksiyona giren maddelerin, sistemin gerilim farkından dolayı hareketidir.

2. Diffüzyon: Konsantrasyon farkının sebep olduğu harekettir.

3. Konveksiyon: Maddenin mekanik kuvvet tarafından veya yoğunluk farkından doğan harekettir.

Elektrokimyasal proses iyonik maddelerin diffüzyon hızı tarafından kontrol ediliyorsa, hareket aşağıdaki denklemle verilir.

$$i_l = nFKAC \quad 1.4.2$$

i : Sınırlayıcı akım(prosesin hızı)

K : Kütle transfer katsayısı

A : Elektrot alanı

C : Elektroaktif maddelerin ortalama konsantrasyonu

Kütle transferinin ve elektrokimyasal reaksiyonun hızı toplam prosesin hızını kontrol ediyorsa denklem (1.2.3)in genel şekli uygulanır.

$$i = i_o \left\{ \frac{C_{Ox}^s}{C_{Ox}^b} \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta \right] - \frac{C_{Re}^s}{C_{Re}^b} \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad 1.4.3$$

C_{Ox}^s : Yükseltgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu

C_{Re}^s : İndirgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu

C_{Re}^b : İndirgenin elektrolit çözeltideki konsantrasyonu

C_{Ox}^b : Yükseltgenin elektrolit çözeltideki konsantrasyonu

Denklem (1.4.3) elektrokimyanın birçok probleminin çözümü için anahtardır.

Buraya kadar elektrokimyasal reaktörlerde var olan hidrodinamik şartlar basitleştirilmiş olarak tartışıldı ve kütle transferinin yalnızca diffüzyon yoluyla olduğu varsayıldı.

Elektrokimyasal reaktörde çözünen maddelerin kütle transferi genel şekli ile aşağıdaki gibidir.

$$N_i = n U_i F C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i V \quad 1.4.4$$

Akış Göç Diffüzyon Konveksiyon

N_i : Kütle akışı (mol olarak) $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

Birim alandan, birim zamanda geçen mol sayısı.

$\nabla \phi$: Potansiyel farkı (gradyeni).

∇C_i : Konsantrasyon farkı (gradyeni).

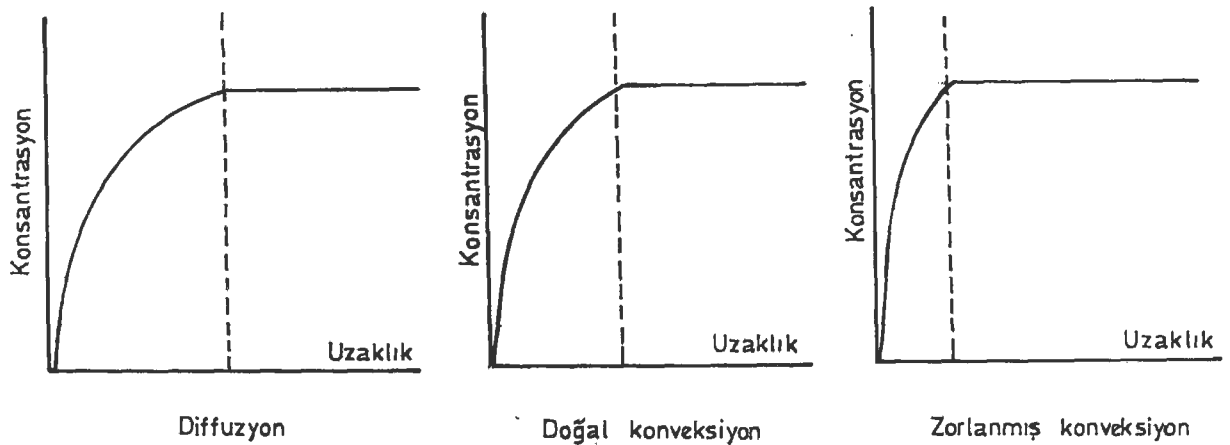
n : Bir iyon tarafından taşınan elektron yükü sayısı.

U_i : Mobilite (hareket kabiliyeti) $\text{cm}^2 \text{J}^{-1} \text{sec}^{-1}$

V : i maddesinin hızı.

Reaktördeki konveksiyon elektroaktif maddelerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarını ve buna bağımlı olarak prosesin toplam hızını etkiler.

Katot üzerinde metal birikmesi prosesini düşünelim. Metal iyonlarının, konveksiyon olduğu veya olmadığı haller için katot yakınındaki konsantrasyon profili şekil I.4.2'de gösterilmiştir.



Şekil I.4.2. Konveksiyonun Katot Yakınında Konsantrasyon Profiline Etkisi

Durgun elektrolitle şunu kastediyoruz: Konsantrasyon dağılımı yalnız diffüzyon ile etkilenir. Yani katot yakınında konsantrasyon azalmasından dolayı metal iyonları elektrotta doğru kayar. Fakat gerçek proses oldukça farklıdır. İyonların katot üzerinde birikmesi elektrolit yoğunluğunun elektrot yakınında azalmasına ve buna bağlı olarak çözeltilerden elektrotta doğru konveksiyon akışına (doğal konveksiyon) neden olur.

Bundan başka, birçok durumlarda, karıştırmayı arttırmak için elektrolit akışı dış etkenler yardımıyla zorlanarak elektrottaki konsantrasyonun artışı sağlanır ve daha yüksek sınır akımına erişilir. Burada konveksiyon zorlanmış konveksiyondur. Konsantrasyon farkı doğal ve zorlanmış konveksiyonun sonucunda yalnızca diffüzyonun olduğu durumlara kıyasla daha dar bir bölgede oluşur.

Zorlanmış akışın olduğu hallerde bile bir elektrokimyasal reaktörde tabii konveksiyon daima mevcuttur.

Elektrot civarındaki yoğunluk farkından dolayı çözeltilerin yukarıya doğru hareketi söz konusu olduğu için reaktör akımına yukarıya doğru bir yön vererek zorlanmış ve tabii konveksiyonların birbirine eklenmesi sağlanır. Çözeltilerin aşağıya doğru akması halinde bu iki tür konveksiyon birbirine zıt yönde tesir edecektir. Bu ise arzu edilmeyen bir akış sistemidir.

Bazı durumlarda kimyasal reaktörlerdeki hidrodinamik düşünceler direkt olarak elektrokimyasal reaktörlere uygulanabilir. Buna karşın birçok durumlarda elektrik alanının kütle transferi üzerindeki etkisi ihmal edilemez. Pickett(15), laminar veya turbulent akım için giriş yakınında veya girişten uzağa yerleştirilmiş değişik tip ve ölçüdeki elektrotların hidrodinamik şartlarını detaylı bir şekilde incelemiştir.

I.4.2.1. Parçacık Elektrot Reaktörleri

Parçacık elektrotları ile geniş olarak son yıllarda çalışılmaya başlanmıştır. Bunlar dolgulu veya akışkanlaştırılmış yatak olarak kullanılmak üzere hazırlanmış üç boyutlu iletken parçacıklardan teşekkül eder.

Schütz(15) silindir ve küre elektrotları kullanmıştır. Doğal konveksiyon altında:

Küre için

$$\frac{K_{av}d}{D} = 2 + 0,59(Gr_d)^{1/4} \quad 1.4.5$$

Bu denklem $2 \times 10^8 < Sc.Gr_d < 2 \times 10^{10}$ bölgesinde geçerlidir.

d : Kürenin (veya silindirin) çapı.

Silindirler için

$$\frac{K_{av}d}{D} = 0,53(Sc.Gr_d)^{1/4} \quad 1.4.6$$

Bunun geçerli olduğu bölge $Sc.Gr_d < 10^9$ 'dur.

Reaktörlerde hidrodinamik düşünceler için birçok çalışma yapılmıştır. En önemli sonuç; dolgulu elektrokimyasal reaktörlerde hidrodinamiği tanımlayacak kapasitede genel model olmayışıdır.

I.4.2.2. Dispersiyon

Akış hızının homogen olarak dağılımı gösterdiği (piston-akış) reaktörde, reaktör eksenindeki diffüzyon, konsantrasyon dağılımını tayin eder. Buna karşın, turbulent akışta geri karışma ve iç karışma (eddy akımı varlığı yüzünden) olaylarının olması nede-

niyle diffüzyonla beraber dispersiyon da düşünülür. Dispersiyonun sonucu, çözelti elemanları reaktörde değişik kalış sürelerine sahiptir. Dispersiyon katsayısı , (De), eddy taşınımını karakterize eder. Diffüzyon katsayısı ile aynı boyutlara sahiptir.

Piston-akış reaktörlerinde tek boyutlu dispersiyon katsayısı uygun sınır şartları kullanılarak aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanır.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = De \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{U} \frac{\partial C}{\partial x} - KC \quad 1.4.7$$

Birçok elektrokimyasal reaktörlerde konveksiyon önemli olduğu için sadece diffüzyonu konu alan Nersnt(15) teorisi gerçek akışkan dinamiği şartlarına bağlı olarak değiştirilebilir. Fakat çeşitli reaktörlerin geometrik şekilleri farklı olduğundan akış durumları aynı değildir ve bütün reaktörlerdeki konvektif transferi açıklayacak evrensel bir model kurmak zordur.

I.4.3. Optimizasyon

Endüstriyel elektrokimyasal proseslerde ekonomik düşüncelere büyük önem verilmelidir. Bunun için, kalış zamanını ve akım verimini en az enerji tüketimi ve kapital yatırımını verecek şekilde arttırmak gereklidir. Bu faktörler temperatur, basınç, pH, elektrolit hızı, elektrolit konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve reaktörün içindeki şekillerin oranı (elektrot boyutu, elektrotlar arasındaki boşluk) gibi parametrelere bağlı olduğundan teorik olarak en iyi operasyon şartlarını tahmin etmek zordur. Bu yüzden, optimizasyon elektrokimya mühendisliği çalışmalarının temellerinden birini oluşturur. Optimizasyon parametrik çalışma yardımıyla yapılır. Parametrik çalışmada, reaktörün içinde ne olduğuna bakılmaksızın

reaktör kara kutu gibi düşünülür ve bir parametre değiştirilir. Sonunda optimum operasyon şartlarını bulmak için sonuçlar karşılaştırılır. Bu her zaman mümkün değildir. Çünkü parametrelerin bazıları birbirine bağlıdır, birini değiştirince öbürü dedeğiştirilir. Bu yüzden istatistik yaklaşım yapılmalıdır. Eğer basitse, akım yoğunluğunun teorik yöntemi de iyi sonuç verir. Ibl(15) tarafından açıklanan herhangi bir elektrokimyasal ürün için toplam fark C_t

$$C_t = C_e + C_v + C_F + C_s \quad 1.4.8$$

C_e : Elektrolitik güç tüketimi fiatı

C_v : Değişken yatırım fiatı

C_F : Sabit yatırım fiatı

C_s : Karıştırma fiatı

Bu değerlerin içine elektrot alanı , (A) , elektrik miktarı , (Q) , birim elektrot alanı başına güç , (W_s) , ve toplam voltaj , (V) , ko-nursa yukarıdaki denklem

$$C_t = bQV + \frac{aQ}{i} + C_F + \frac{rW_s Q}{i} \quad 1.4.9$$

a : Birim elektrot alanı başına özel yatırım

b : Birim elektriğin fiatı

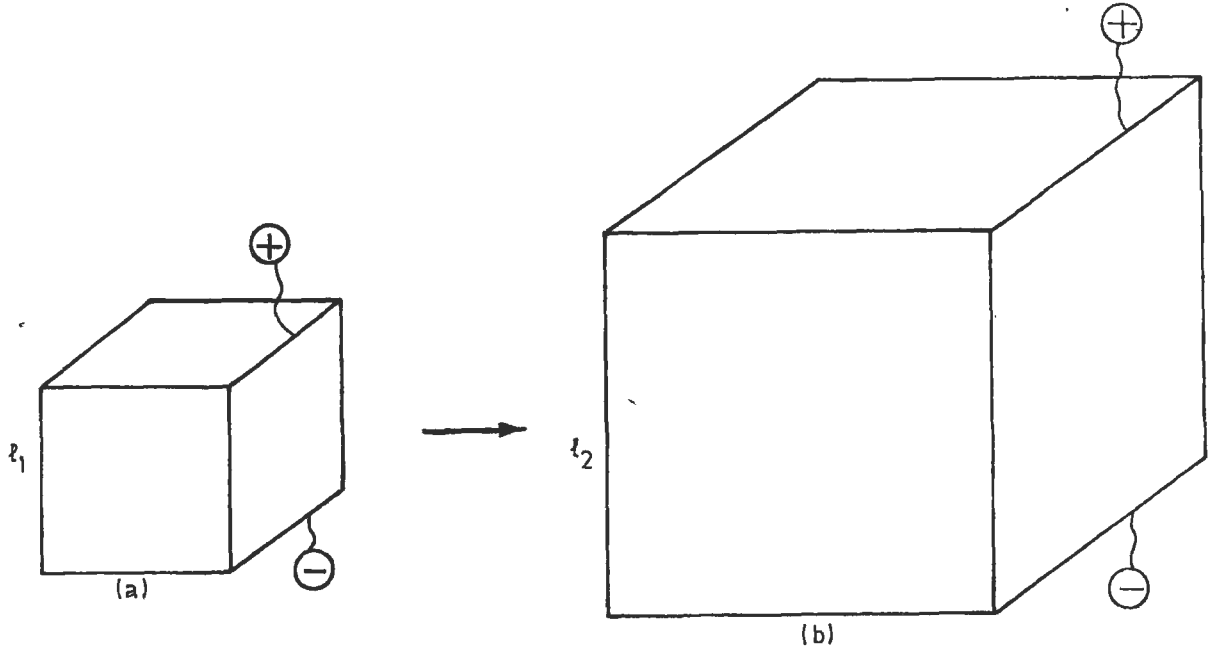
r : Özel karıştırma fiatı

i : Akım yoğunluğu

I.4.4. Ölçek-Büyültmek

Laboratuvar ölçüsündeki bir elektrokimyasal reaktör fabrika ölçüsüne büyüldüğü zaman şartlar değişir. Örneğin ölçek büyüldüğü zaman reaktörde açığa çıkan ısıнын nasıl değiştiğini düşünelim. Şekil I.4.4'deki reaktörün (a) ölçeğinden (b) ölçeğine bü-

yütüldüğünü düşünelim.



Şekil I.4.4. Kübik Reaktörün Ölçeğini Büyültmek

$$l_2/l_1 = K_s > 1 \quad 1.4.10$$

Isı transferi için alandaki artış

$$\frac{l_2^2}{l_1^2} = K_s^2 \quad 1.4.11$$

Diğer taraftan, kapalı dolgulu sistemde açığa çıkan ısı hacimle orantılı olduğundan açığa çıkan ısıdaki artış

$$\frac{l_2^3}{l_1^3} = K_s^3 \quad 1.4.12$$

Bu denklemlerden görüldüğü gibi büyük reaktörde açığa çıkan ısı küçük reaktördekinden daha fazladır.

Bu fazlalık $\frac{K_s^3}{K_s^2} = K_s$, kattır.

Diğer bir örnek aynı kütle transferi koşulları altında, sınır akımı elektrot alanının artması ile azalır.

Ölçek-büyültme işlemlerindeki amaç laboratuvar ölçüsündeki reaktörün optimum şartlarının aynı kalacağı fabrika ölçüsünü bulmaktır. Örneğin bir reaktör büyültüldüğü zaman kinematik benzerliğin aynı kalmasını sağlamak için, zorlanmış konveksiyonun olduğu durumlarda aşağıdaki denklemin sağlanması gereklidir.

$$\frac{\Delta P}{\rho U^2} = \rho \left(\frac{r U d_\ell}{\nu} \right) \quad 1.4.13$$

ΔP : Basınç düşmesi

U : Sıvı hızı

ρ : Sıvı yoğunluğu

ν : Kinematik viskozite

d_ℓ : Lineer boyut

Bazı zaman bu imkansızdır ve optimize edilmiş pilot biriminin ölçeğini büyültmek yerine sayısı arttırılır.

I.4.5. Malzeme Bilimi

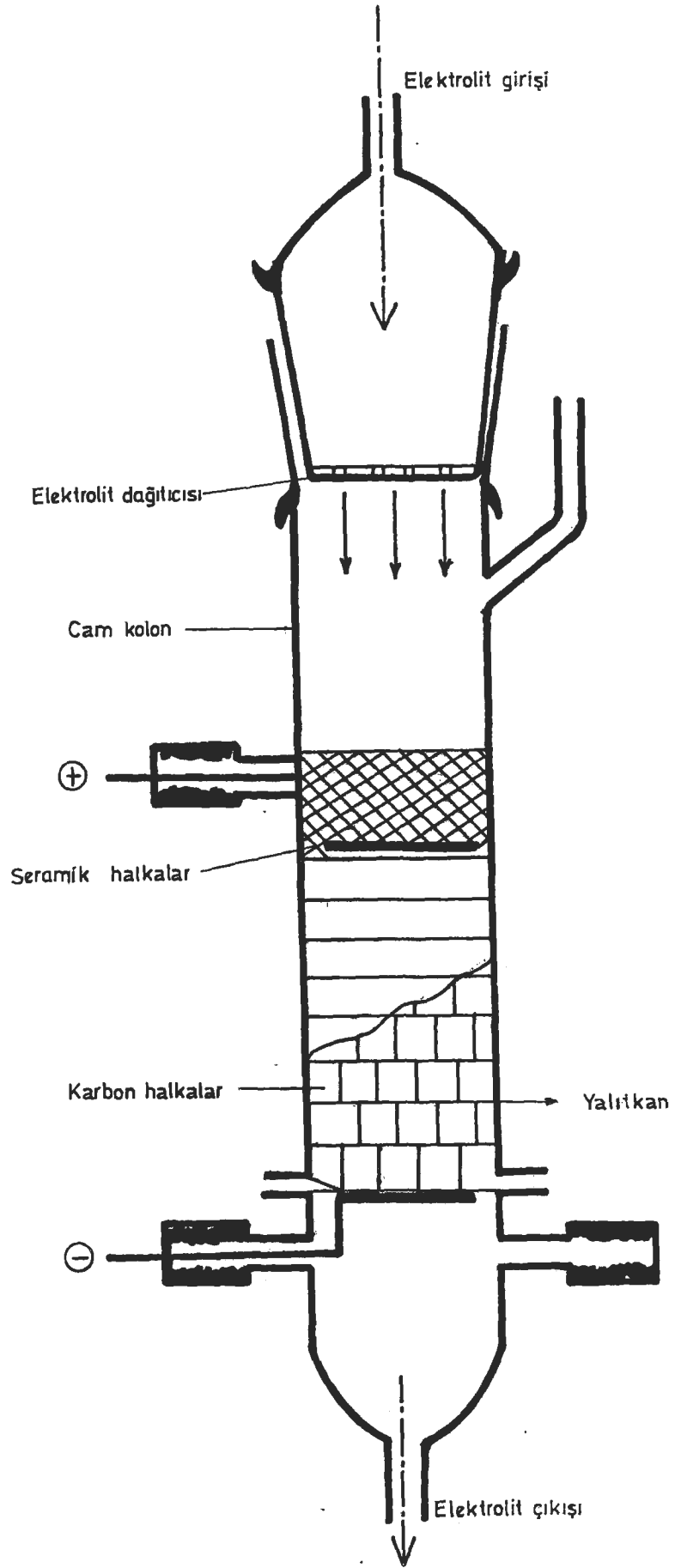
Elektrokimya mühendisliği çalışmaları malzeme bilimini de ilgilendirir. Fleischmann(15) ucuz, dayanıklı elektrot maddesi (özellikle anotlar) ve selektif (seçici) diyaframların araştırılması için öneriler vermiştir.

Parçacık reaksiyonları için elektrot dizayn etmede, elektro-

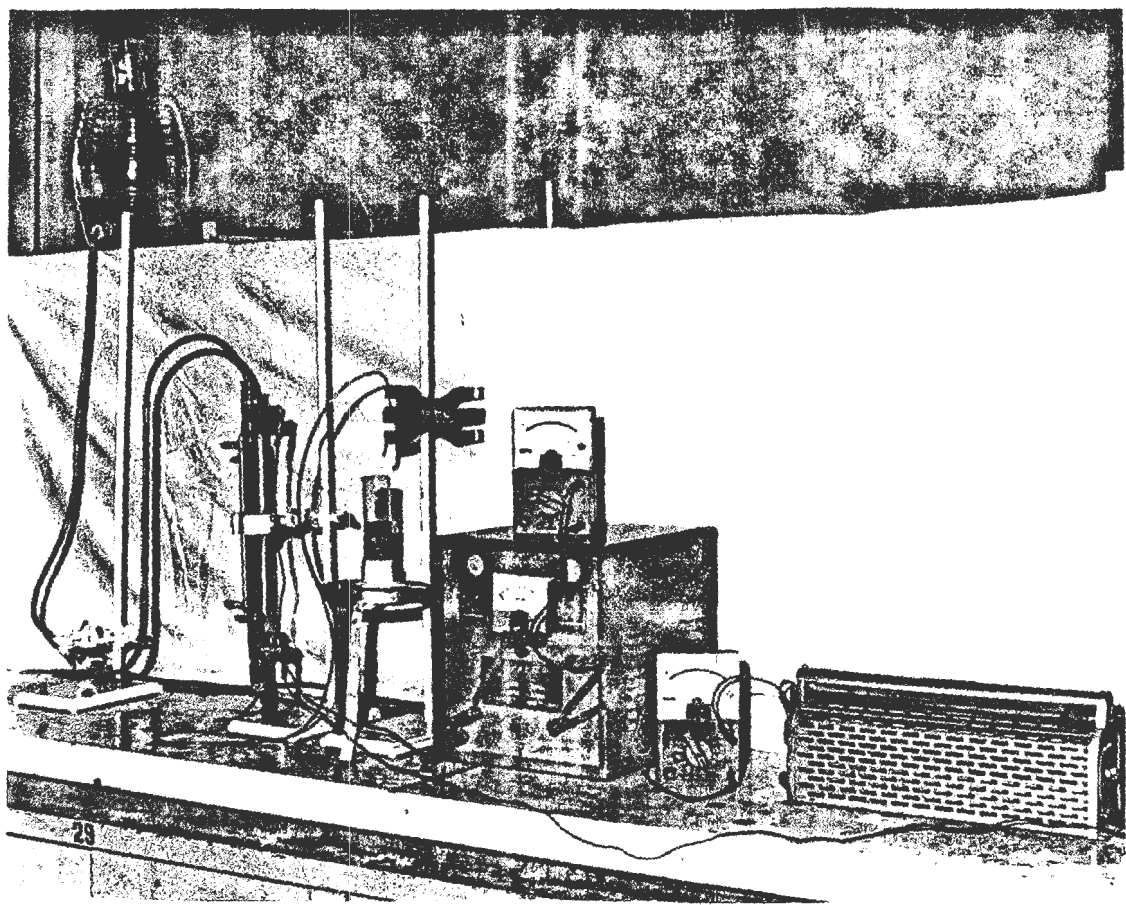
tun tabiatı ile elektrot reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi ve elektrot maddesinin kompozisyon bilgilerini genişletmek gereklidir.

Elektrokimyasal reaktörler arasındaki iki kutuplu dolgulu kullon reaktörü (16) en çekici görünür ve bir reaktörün tasarım ve geliştirilmesindeki amaçların çoğunu sağlar. Bu reaktör Şekil I.4.5' de gösterilmiştir.

Reaktör çeşitlerinin kriterinde en önemli şey birim hacim başına elektrot yüzeyinin büyüklüğüdür. Reaktörün birim hacmi başına elektrot yüzeyi, kalış süresi verimi ile direkt olarak ilgilidir. Bu da birim sürede reaktörün birim hacmi başına ürünün miktarı demektir ki, elektrokimyasal proseslerin en önemli maliyetlerinden olan kimyasal maddelerin daha az kapital yatırımıdır.



Şekil I. 45 İki kutuplu dolgulu kolon reaktörü



İ K İ N C İ B Ö L Ü M

II. DENEYSEL KISIM

II.1. Düzenek

Bu çalışmada elektrolit deposu olarak, beş litre hacminde çözeltilinin akmasına elverişli alttan delikli cam bidon kullanılmıştır. Elektrolitin akışını sağlamak amacı ile depo, düzenekten daha yüksek bir seviyeye konulmuştur. Elektrolit ve ürün akımı yumuşak P.V.C. hortumlar ile sağlanmıştır. Depo ile rotametre arasındaki cam musluk rotametre yüzücüsünü belirli bir seviyede tutmaktadır.

Kullanılan rotametre (Flowmeter Type LD 100, Nr 366, 611 Nra 91595) su için 15°C'de 0,2 ile 2,2 litre/saat arasındaki debiler için kalibre edilmiştir.

Bu çalışmada parametre olarak seçilen iki debi değeri 0,133 ve 0,24 litre/saat olup, bu debilerdeki deney sonuçları tablo III' de gösterilmiştir (17). Bu tablodan da anlaşılabacağı gibi akış hızının arttırılması Kobalt(II)Asetat'ın dönüşüm miktarında azalmaya sebep olduğundan sonraki deneylerde yalnız 0,133 litre/saat (2,2 ml/dak) debi değerinde yürütülmüştür.

II.1.1. Elektrotlar

Elektrotun cinsi elektrot reaksiyonun yürüyüşüne etkiyen önemli bir faktördür. Ancak elektrot maddesinin elektrot reaksiyonları üzerine etkisi tam olarak aydınlatılmış değildir. Elektrotun hidrojen aşırı gerilimi, katalitik etkisi, absorblama özelliği, içindeki safsızlıklar, fiziksel hali, elektrot reaksiyonu üzerine etkime-

sine yol açan sebeplerin başlıcalarıdır. Elektrotlar katı, sıvı, poröz, levha veya tel halinde olabilir. Preparatif çalışmalarda en iyi sonuç veren elektrotlar Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ni ve Pt'dir. Bunlara ilaveten grafit'de en çok kullanılan ve iyi sonuçların alındığı bir elektrottur. Elektrot olarak kullanılacak olan maddelerin çok saf olması zorunludur. Karbon ve grafit hem asitli ve hem de bazik ortamlarda anot olarak kullanılabilir. Ancak her ikisinde oksit veya diğer ürünler vererek reaksiyona girerler.

Bu çalışmada, 29 ve 55 tabakalı elektrokimyasal reaktörler kullanılırken anot ve katot olarak grafit halkalar kullanılmıştır. Bu maksatla sinema makinalarında ark kömürü olarak kullanılan bir cm. çapında ve 30 cm. uzunluğunda standart dışı bakır ile kaplı grafit çubuklardan faydalanılmıştır. Başlangıçta bu çubukların dışındaki bakırlı kısımlar derişik nitrat asitinde çözülerek saf grafitten oluşan çubuklar elde edilmiştir. Bunlar 0,6 cm. uzunluğunda olmak üzere demir testere ile kesilip, kesilen yüzeyler zımparalanarak düzgün silindir parçalar haline getirilmiştir. Fakat bu parçaların iç kısmında grafitin gerçek yapısından farklı bir dolgu maddesi olduğu görülmüş, suyun içinde bekletilerek yumuşatılan bu dolgu maddesi kazınmak suretiyle 0,6 cm. boyunda ve 0,35 cm. et kalınlığında grafit halkalar elde edilmiştir.

II.1.2. Yalıtkan

Elektrokimyasal reaktörlerdeki dolgu maddelerinden oluşan her bir tabakanın, anot ve katot kutuplarını oluşturmak amacı ile araya konulan maddeye yalıtkan denir. Yalıtkan elektrolitin geçmesine hemen hemen hiç direnç göstermemelidir. Bu nedenle yalıtkanın çapı boyunca gözenekli olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca asite, bazlara ve ısıya karşı dayanıklı olması, organik ve inorganik maddeler

ri yüzeyinde minimum ölçüde absorbe etmelidir.

Bu çalışmada iki tip yalıtkan geliştirilmiş, denenmiş ve kullanılmıştır. Birinci tip yalıtkan olarak kurşun akümülatörlerinde kullanılan seperatörlerden faydalanılmıştır. Reaktör çapı kadar kesilen seperatörün üzerinde elektrolitin geçişini sağlayacak şekilde delikler açılmıştır. (Mesh sayısı = 5'dir.) Yalıtkan olarak seperatör kullanıldığında devreden geçen akıma bağlı olarak direncin büyüklüğü saptanmıştır. Deney sonuçları bölümünde gösterilen tablo I-II'deki çalışmalar.

Bu direnci düşürmek amacı ile ikinci tip yalıtkan olarak sıcak, derişik, asetik asite dayanıklı gözenekli tül kullanılmıştır. Reaktör çapı kadar kesilen bu yalıtkan da (Mesh sayısı = 8'dir) deney sonuçları bölümünde gösterilen tablo III-XI'deki çalışmaların tamamında kullanılmıştır.

II.2. Elektrokimyasal Reaktörün Hazırlanması

Bu çalışmada, elektrokimyasal reaktör olarak "İki Kutuplu Dolgulu Kolan Reaktörü" kullanılmıştır. Ancak reaktör boyunun bir parametre olabileceği düşünülerek değişik iki uzunluktaki reaktörlerde çalışılmıştır.

1 nolu elektrokimyasal reaktör: Elektrolitin giriş ve çıkışına elverişli, üst ve taban kısmı açık olup, çapı 1,7 cm., uzunluğu 24,5 cm. pyrex camdan yapılmıştır. Bu reaktörde sulu ortamda çalışılması için dıştan çapı 3,7 cm., uzunluğu 15,5 cm. pyrex camdan bir ceket bulunmaktadır. Reaktörün bir tarafında aralarında 18 cm. mesafede anot ve katot bağlantıları vardır (Şekil II-2.1). Daha önceden hazırlanmış grafit halkalar ve yalıtkanların reaktöre yerleştirilme işlemi şu esasa göre yapılmıştır. Reaktöre ta-

ban kısmından itibaren üç adet grafit halka dikey olarak yerleştirilerek bir "tabaka" oluşturulur. Bu grafit halkaların katot bağlantı kısmındaki elektrot ile tümüyle temas ettirilmesi sağlanmıştır. Bu tabakanın üzerine bir adet yalıtkan, yalıtkanın üzerine yine üç adet grafit halka ve üzerine yalıtkan olmak üzere reaktörün üst taraftaki anot bölümünün üst sınırına kadar reaktör bu düzenleme ile doldurulmuştur. Anot bölümündeki elektrotun da üç sıra grafit halkadan oluşan tabaka ile tümüyle temas ettirilmesine dikkat edilmiştir. Elektrotlar anot ve katot bölümlerine uygun bir mantar içinde yerleştirilmiştir.

1 nolu elektrokimyasal reaktörde yalıtkan olarak seperatör kullanıldığında 29 adet tabaka oluşturulmuştur (29 tabakalı elektrokimyasal reaktör).

1 nolu elektrokimyasal reaktörde yalıtkan olarak gözenekli tül kullanıldığında 28 adet tabaka oluşturulmuştur (28 tabakalı elektrokimyasal reaktör).

2 nolu elektrokimyasal reaktör : 38,5 cm. uzunluğundadır. Dıştan soğutma suyunun geçtiği ceketin boyu 25 cm., anot ve katot bağlantıları arasındaki mesafe de 29,5 cm. dir.

2 nolu elektrokimyasal reaktördeki dolgu maddelerinin düzenleme işlemi 1 nolu elektrokimyasal reaktörde olduğu gibidir. Bu reaktörde yalıtkan olarak yalnız gözenekli tül kullanılmış ve 55 adet tabaka oluşturulmuştur (55 tabakalı elektrokimyasal reaktör).

Çalışmaların tamamı Şekil II-2.2'de gösterilen düzeneğe yapılmıştır.

Belirlenmiş akım hızında rotametreden gelen akışkan reaktörü belirli seviyeye kadar doldurmaktadır. Bu seviye tesbitinde dikkat edilen husus elektrolit seviyesinin üst elektrotun üstünde kalması

ve ürün çıkışı ile aynı hızda olmasıdır. Böylece reaksiyonun sıvı fazda ilerlemesi (gaz fazda değil) sağlanmış olur. Sistemde konsantrasyonun yeknesaklığını sağlayan temel işlemlerden birinin karışma olduğu (Genel ve Teorik Bilgiler Bölümünde bahsedilmişti) bu çalışmada da karışmayı bir katot ürünü olan hidrojen gaz kabarcıklarının temin etmiş olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada laminer akımda çalışılmıştır.

II.3. Elektrolitler

Elektrolit olarak sulu veya susuz çözücüler kullanılabilir. En çok kullanılan çözücüler olarak sülfirik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, organik ve inorganik asitlerin tuzlarının çözeltileri sayılabilir. Susuz çözelti olarak da donar asetik asit ve metil alkol kullanılabilir. Kontrollü pH'lerde yapılan çalışmalarda faydalı bir elektrolit sodyum ve potasyum asetattır. Elektrolite ilave edilecek olan bazı tuzlar da indirgenme veya yükseltgenmeyi hızlandırabilirler veyahut yavaşlatabilirler. İndirgenmeyi hızlandıran tuzlara örnek olarak Cu, Pb, W, Ti'nin tuzları, yükseltgenmeyi hızlandıran tuzlara da örnek olarak Na tuzları verilebilir.

Bu çalışmada kullanılan çözücü ve elektrolitler şunlardır.

1. $(CH_3COO)_2CO \cdot 4H_2O$ Merck.Art 25,30 $(CH_3COO)_2CO \cdot 4H_2O$ %99, Cl %0,005, SO_4 %0,001, Pb %0,001, Ni %0,1, Fe %0,01
2. CH_3COOH Merck.Art 90056 $(CH_3COOH$ %99,5, Cl %0,0005, SO_4 %0,005, Pb %0,0005)

3. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Riedel-Dehaenag Art. 25022 (CH_3COONa %99,8, Alkali %0,01, Al %0,005, Ca %0,001, Fe %0,0005, K %0,01, Mg %0,001, Pb %0,005, Cl %0,005, SO_4 %0,005, As %0,0001)

Elektrolitin hazırlanması:

0,2 M $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %5'lik su içinde, CH_3COOH ile litreye tamamlanır ve 16 gr. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile doyurulur.

II.4 Elektroliz Yöntemi

Elektroliz iki farklı yöntemle yapılabilir, Bunlardan birincisi elektrokimyasal reaktörden geçen akımı sabit tutmak ve bu şekilde potansiyelin değişmesiyle dönüşümü incelemek, ikinci yöntem ise elektrot potansiyelini sabit tutarak reaktörden geçen akımın değişmesi ile dönüşümü incelemektir. Bu iki yöntemden ilkinde kontrollü akımda elektroliz, ikincisine ise kontrollü potansiyelde elektroliz adı verilir.

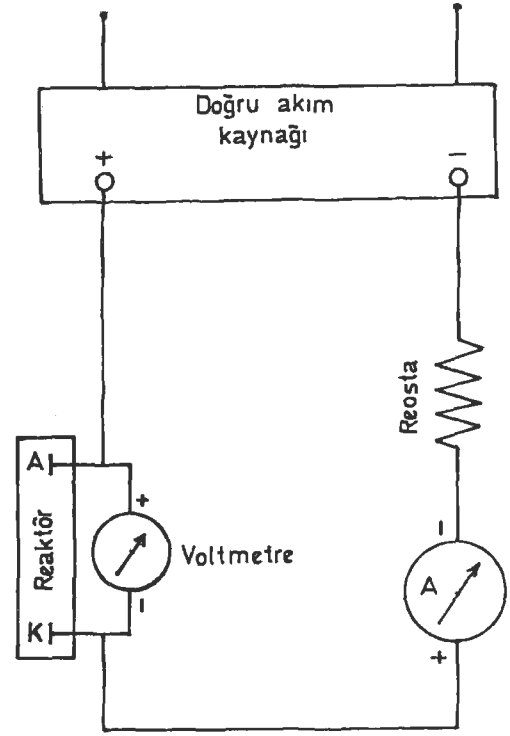
Bu çalışmada her ne kadar kontrollü potansiyelde bir elektroliz yapılmış gibi gözüküyorsa da gerçekte kontrollü akımda elektroliz yapılmıştır.

II.5. Kontrollü Potansiyelde Elektroliz İçin Zorunlu

Düzenneğin Hazırlanması

Kontrollü potansiyelde yapılacak normal bir elektroliz için çok az miktarda elektrik malzemesine ihtiyaç vardır. Böyle basit bir düzenneğin şeması Şekil II-5'de verilmiştir. Bu düzenekte kontrol edilecek potansiyel elle ayarlanmaktadır. Elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar arasındaki potansiyel doğru akım kaynağındaki voltaj ayarlayıcısı yardımı ile sabit tutulur ve değeri devre-

ye paralel olarak bağlanan bir voltmetre yardımı ile okunur. (Voltmetre: KYORITSU ELEK.İNS,WORK LTD JAPON, KEW-EDM, Volt(3V-15V-300V). Voltmetreden okunan değer sabit kalacak şekilde elektroliz ilerledikçe voltaj ayarlayıcısı ile düzeltme yapılır. Bu çalışmada başlangıçta 300 V.'luk kapasitesi 100 mA'e kadar olan bir doğru akım kaynağı kullanılmıştır. Bu kaynağa seri olarak bağlanan ampermetrede okunan akım şiddeti zamanla yükselecektir. Tab-



Şekil II.5 Düzenek

lo I-II'deki deney sonuçlarında gösterilmiştir. Akımı kontrollü duruma getirebilmek amacı ile mA ayarlayıcısı olarak akım bölücü bir reosta kullanılmıştır. Bu iş için kullanılan normal silindirik reosta yeterli olup, direnci 1600 Ω ve akım kapasitesi 0,5 amper'dir.

Akım ölçmeleri için laboratory ST 6 marka avometre, ampermetre olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu ampermetrenin okuma değerleri 0,5-25-500 mA dc.'dir.

Bu tezle ilgili çalışmanın ilk bölümü olan 29 tabakalı elektrokimyasal reaktör için voltaj jeneratörü olarak yukarıda bahsi geçen 300 voltluk, kapasitesi 100 mA olan bir doğru akım kaynağı kullanılmış, ikinci bölümde ise 55 tabakalı elektrokimyasal reaktör için di-

rencin büyüklüğü nedeni ile daha büyük akım ve potansiyele gereksinme duyulmuştur. Bu nedenle bir elektronik firması ile müştereken çalışılarak, çalışma koşullarımıza uygun 687 seri nolu, 1,5KW gücünde, giriş gerilimi 220 volt, çıkış gerilimi 500 volt ve maksimum çıkış amperi,5 amper olan bir doğru akım kaynağı geliştirilmiş, bundan sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

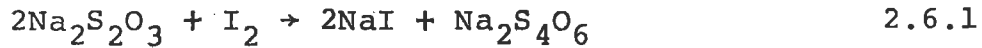
Kontrollü akımdaki elektroliz için de, kontrollü potansiyeldeki elektroliz için hazırlanan düzeneğe çalışılmıştır. Bu düzeneğe de kontrol edilecek akım elle ayarlanmaktadır. Elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar arasındaki akım, reosta ayarlayıcısı yardımı ile sabit tutulur.ve değeri devreye seri olarak bağlanan ampermetre yardımı ile okunur. Bu akım şiddetindeki potansiyel de devreye paralel olarak bağlanmış voltmetreden okunmuştur.

II.6. Titrasyon Yöntemi

II.6.1. İyodometri

İyodometride kullanılan en önemli reaksiyon, tiyosülfatın elementel iyot vasıtası ile tetra tiyonata yükseltgenmesidir.

Bu reaksiyon,



denklemine göre meydana gelir. Denklemden açık olarak görüldüğü gibi iki tiyosülfat iyonu, I_2 molekülüne iki elektron vererek tetra-tiyonata yükseltgenir ve elementel iyot iyodüre indirgenir.

II.6.1.1. Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması

Tiyosülfatın ekivalent gramı, $2M/2 = M$ yani $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne tekabül eden 248,2 gr.'dır. N/10 tiyosülfat çözeltisi hazır-

lanması için 0,1 mol gram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yani $248,2/10 = 24,82$ gr. tiyosülfat alınması gerekir.

Tiyosülfat çözeltisi, diğer bir çok indirgenlerin çözeltilerine nazaran, daha dayanıklıdır. Bununla beraber saklanması özel tedbirler almak ve zaman zaman tekrar ayarlanması gerekir. Tiyosülfat çözeltisinin saklanması sırasında, bozunma bakterisel tesir dolayısıyladır. Böyle bir bozunmayı mümkün merteye azaltmak için tiyosülfat çözeltisinin hazırlanmasında kaynatılmış (sterilize edilmiş) su ve titrasyon işlemini bozmayan bazı koruyucu maddeler kullanılır. Çözeltinin hazırlanması sırasında bu maksat için sodyum karbonat veya boraks kullanılır.

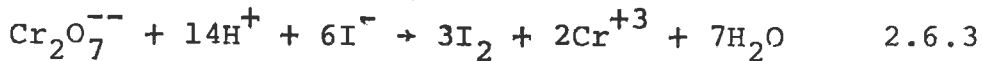
N/10 tiyosülfat çözeltisi; 25 gr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 gr. sodyum karbonat taze kaynatılmış bir litre suda çözülerek hazırlanır.

II.6.1.2. Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması

Tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması için çok sayıda asli kıyas maddesi vardır. Bu çalışmada asli kıyas maddesi olarak potasyum bikromat kullanılmıştır.

Sulp bikromat gibi, potasyum bikromat çözeltisi de çok dayanıklı bir maddedir. Bir asli kıyas maddesi olarak kusuru ekivalent gramının nisbeten küçük olması ve reaksiyon sonucu oluşan krom-3 - katyonlarının yeşil renginin ekivalens noktasının tesbitini güçleştirmesidir. Renklenmeyi zayıflatmak için çözeltinin titrasyondan evvel fazlası ile seyreltilmesi gerekir.

Asit ortamda bikromat, iyodür iyonları ile:



denklemine göre reaksiyona girer. Fakat bu reaksiyon ani olarak

oluşmaz. Reaksiyonun hızı çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması ile artar. Bu sebepten reaksiyonun kuvvetli asitlendirilmiş çözeltilerde yapılması gerekir.

0,2 gr. saf potasyum bikromat 50 cc. suda çözülür. Hazırlanan çözeltiye 2 gr. potasyum iyodür ve 8 cc. derişik klorür asidi ilave edilir ve karıştırılır. Böylece hazırlanan çözelti 5 ila 10 dak. üzeri saat camı ile kapalı bir erlenmayerde karanlık bir yerde kendi haline bırakılır. Titrasyondan evvel çözelti 200 cc.'ye su ile seyreltilir ve çözelti yeşil sarı bir renk alıncaya kadar titrasyona devam edilir. Bundan sonra birkaç cc. nişasta indikatöründen ilave edilir ve çözeltinin rengi maviden açık yeşile geçinceye kadar titrasyona devam edilir(18).

Hazırlanan N/10 tiyosülfat çözeltisine karşı 3 ayrı asli kıyas maddesi tartımı alınarak çözeltinin faktörü tayin edilir. Hesaplama genel faktör formülünden yararlanılır;

$$F = \frac{1000 \times T}{E \times S \times N}$$

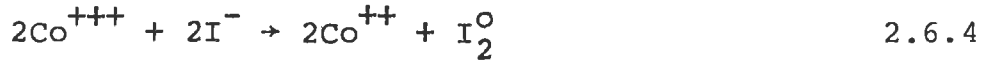
Bu çalışmada titrasyon işlemi için kullanılan maddeler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck.Art 65,13, Mol ağırlığı: 248,18,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (iodometrik) %99,5-100,1,
PH(20°C %5'lik çözeltisi) 6-8,5, Cl %0,01,
 SO_4 %0,05, S %0,001, Ağır metal(Pb olarak)
%0,0005, Fe %0,005, Ca %0,005.
2. KI Batı Alman malı %99,5.
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Art. 6386 Mol ağırlığı: 124,00
4. K_2CrO_4 Merck.Art 4951, K_2CrO_4 (iyodometrik) %99,5,

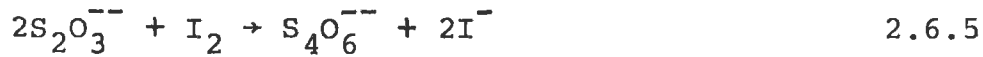
- Cl %0,004, SO₄ %0,05, Ca %0,005.
5. HCL Merck.Art.314, Mol ağırlığı: 36,46, d:1,19,
Hcl(asidimetrik) %37, SO₄ %0,0005,
SO₃ %0,001.
6. (C₆H₁₀O₅)_n Amidon Soluble Merck.Art. 1253.

II.6.2.. Volumetrik Kobalt(III)Asetat Tayini

Dönüşümü tayin edilecek numuneden 10 ml. alınır, ağzı cam kapaklı bir erlenmayere konur. Potasyum iyodürün aşırı ile muamele edilip on dakika karanlıkta bekletildiğinde ortamdaki mevcut Co⁺⁺⁺ ün tamamı Co⁺⁺ 'ye indirgenir ve her bir atom kobalt için bir atom iyot açığa çıkar:



Bu iyot önceden ayarlanmış N/10 Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titre edilir;

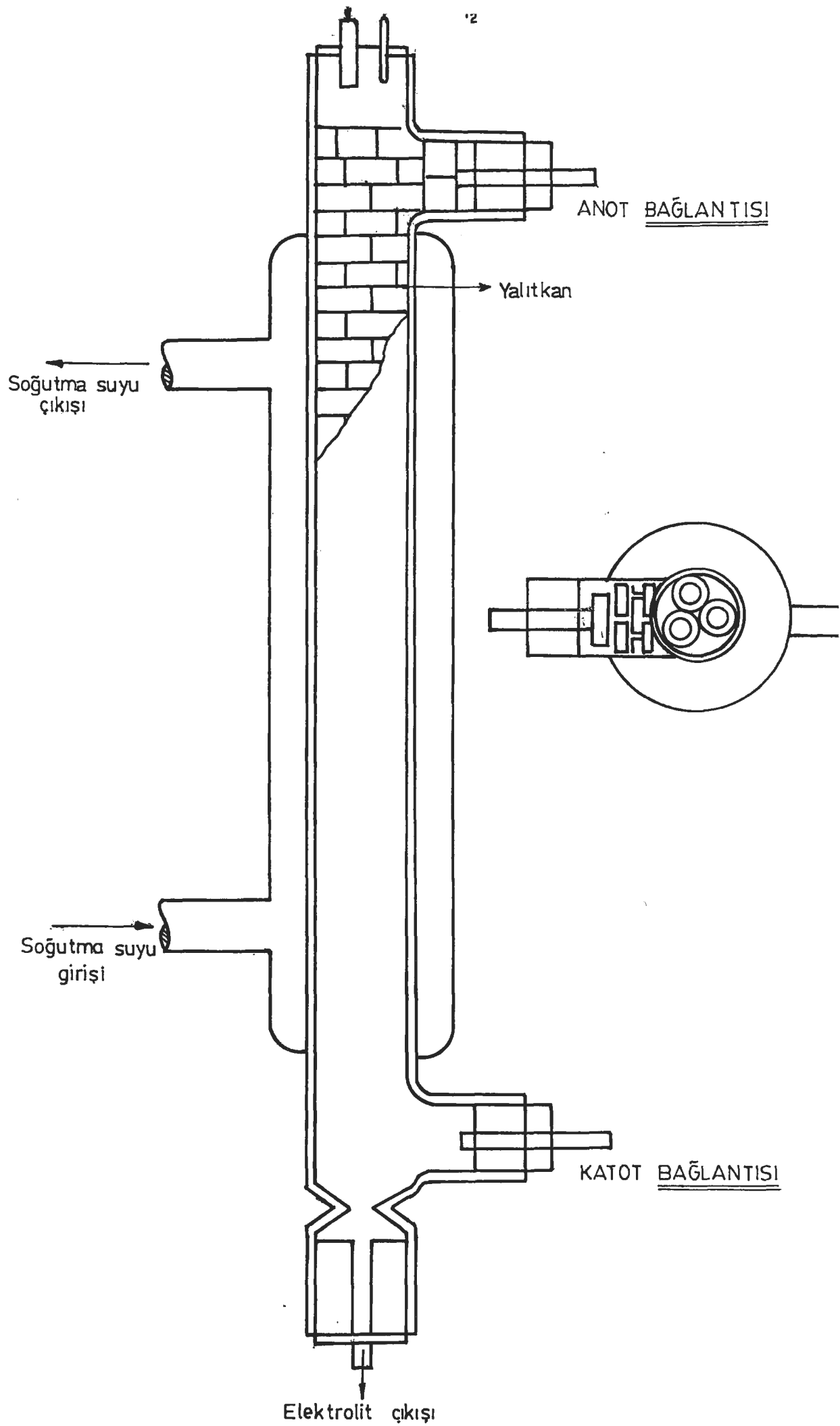


Titrasyon neticesinde çözeltinin rengi tamamen pembeye dönüş-
tüğünde elementel iyodun tamamı iyodüre indirgenmiş demektir.

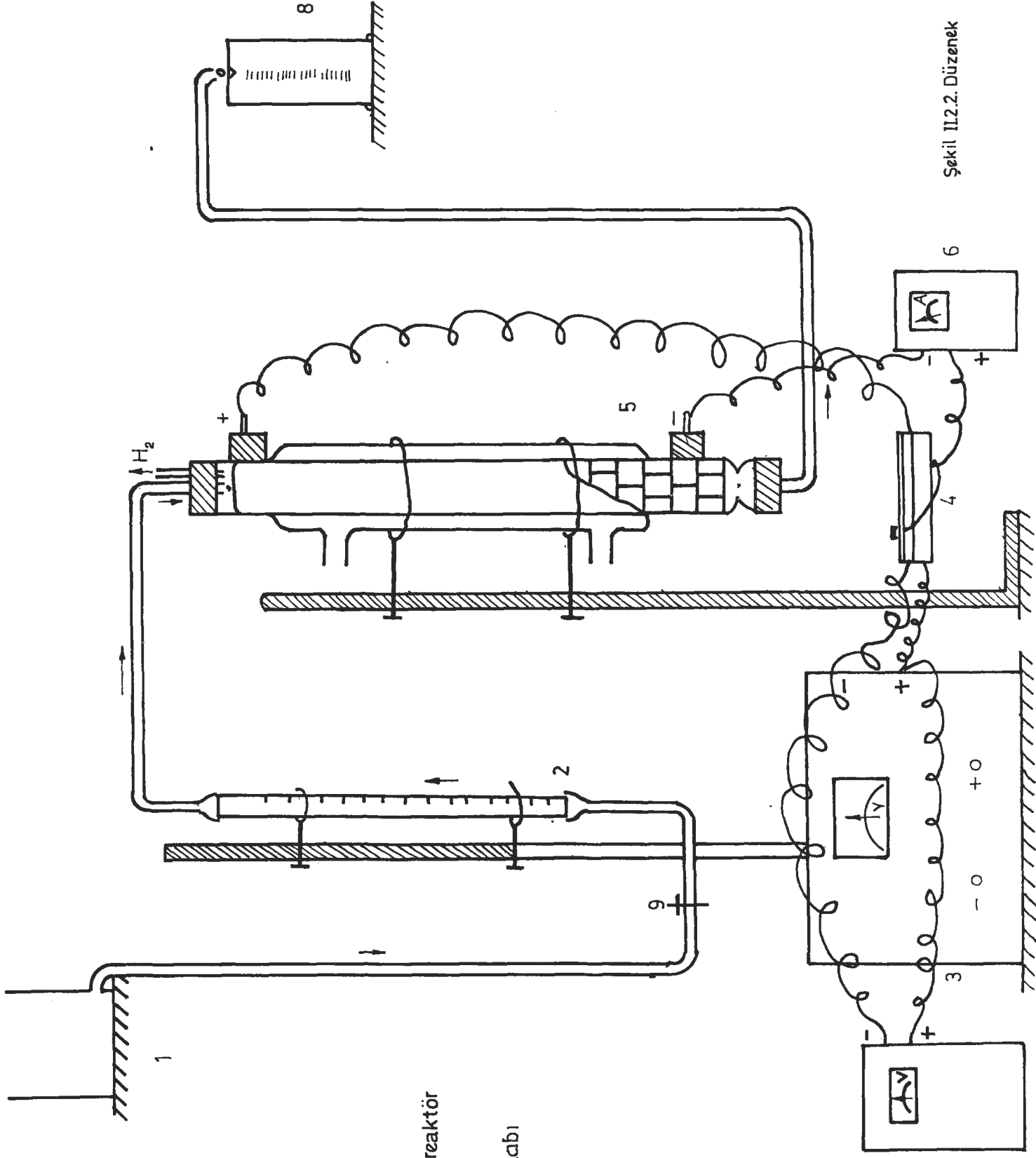
Yükseltgenen Kobalt(III)Asetat'ın dönüşüm miktarını hesapla-
mak için genel faktör formülünden yararlanılmıştır.

$$\%T = \frac{F \times S \times N \times E}{1000 \times W} \times 100$$

1 lt. hazırlanan Kobalt(II)Asetat çözeltisinden 100 ml. ürün
alınır, bunun da 10 ml.'sinde dönüşüme bakıldığından hesaplamalarda
son formül ikinci bir 100 ile çarpılmıştır.



Şekil II.2.I 29 Tabakalı Elektrokimyasal Reaktör



- 1-Çözelti deposu
- 2-Rotametre
- 3-Güç kaynağı
- 4-Reosta
- 5-Dolgulu kolonlu elektrokimyasal reaktör
- 6-Ampermetre
- 7-Voltmetre
- 8-Ürün toplama kabı
- 9-Cam musluk

Şekil II.2.2. Düzenek

Ü Ç Ü N C Ü B Ö L Ü M

III. DENEY SONUÇLARI

III.1. Deneysel Veriler

Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler tablo I-XI'de gösterilmiştir.

Tablo I :28 tabakalı elektrokimyasal reaktöre soğutma suyu verilerek kaskat sistemi ile çalışmanın verimli olup, olmayacağını tesbit amacı ile yapılan bir seri çalışmalar. Bu çalışmada soğutma suyu sıcaklığı 11°C , reaktördeki elektrolit sıcaklığı 45°C ve reaktör çıkışındaki ürün sıcaklığı da 15°C ölçülmüştür.

Tablo II :Tablo I'deki çalışma koşullarında yalnız reaktöre soğutma suyu verilmeksizin, aynı amaçla yapılan çalışmalar. Bu çalışmada da reaktördeki elektrolit sıcaklığı 55°C ölçülmüştür.

Tablo III:29 tabakalı elktrokimyasal reaktörde a) Düşük elektrot geriliminde b) Farklı akış hızlarında Kobalt (II)Asetat'ın % olarak dönüşüm miktarını tesbit amacı ile yapılan çalışmalar.

Tablo IV :29 tabakalı elektrokimyasal reaktörde, sabit elektrot geriliminde fakat değişik akım şiddetlerinde yapılan çalışmalar.

Tablo V :29 tabakalı elektrokimyasal reaktörde, sabit elektrot gerilimlerinde, reaktörün soğutulması ile dönüşüm değerlerinin değişmesini gösteren çalışmalar.

Tablo VI : 29 tabakalı elektrokimyasal reaktöre, sabit gerilim, akım şiddeti ve debide, a) Soğutma suyu verildiğinde b) Soğutma suyu verilmediğinde c) Katot bölümü dıştan soğutulduğunda dönüşüm artışını gösteren çalışmalar.

Tablo VII : 29 tabakalı elektrokimyasal reaktörde, sabit gerilim ve akım şiddetindeki ikinci 100 ml.'lik üründe dönüşümün sabit kaldığını gösteren çalışmalar.

Tablo VIII-XI'de farklı uzunluktaki reaktörlerde ve farklı elektrot gerilimlerinde yapılan çalışmalar görülmektedir. Bu çalışmalarda katot bölümü dıştan soğutularak çalışılmış ve dönüşümün en yüksek olduğu koşullarda anot bölümünde ölçülen sıcaklığın katot bölümünde yarıya kadar soğutulduğu tesbit edilmiştir.

T A B L O (I)

28 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLDİĞİNDEKİ SERİ DÖNÜŞÜMLER

Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deney Süresi (dak)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyat (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,2	300	18	54	2	16,92	10,7
2	2,2	300	18	53	3,1	26,23	10,7
3	2,2	300	22	55	3,4	28,77	10,7
4	2,2	300	40	57	3,1	26,23	10,7
5	2,2	300	40	55	2,6	19,93	10,7

T A B L O (II)

28 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLMEDİĞİNDEKİ SERİ DÖNÜŞÜMLER

Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deney Süresi (dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,8	300	40	47	3,1	25,35	10,7
2	2,8	300	72	45	3,2	26,13	8,9
3	2,8	300	78	46	3,0	24,54	8,2
4	2,8	300	80	47	3,0	24,54	7,8
5	2,8	300	90	45	3,0	20,45	7,6

T A B L O (III)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR İLE YAPILAN ÖN ÇALIŞMALARDA ALINAN VERİLER

Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deney Süresi (dak)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyat (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,2	20	6	30	---	---	0,68
2	2,2	350	160	62	3	23,75	12
3	4	350	160	25	2,4	18,85	12

T A B L O (IV)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE:

		Debi = Sabit	Gerilim = Sabit	Akım Şiddeti = ?	Dönüşüm = ?		
Deneysel Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deneysel Süresi (dak)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyat (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,2	100	30	60	2,3	17,54	3,4
2	2,2	100	40	60	2,4	18,37	3,4
3	2,2	100	50	60	2,5	19,13	3,4
4	2,2	100	60	60	2,5	19,13	3,4
5	2,2	100	80	60	2,5	19,13	3,4
6	2,2	100	100	60	2,6	19,13	3,4

T A B L O (V)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLMEDİĞİNDE, SABİT GERİLİM ve SABİT

AKIM ŞİDDETİNDE CO(II) ASETAT'ın % OLARAK YÜKSELTMENME ORANI

Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti(mA)	Deney Süresi(dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat(ml)	Dönüşüm Oranı(%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı(Volt)
1	2,2	150	50	60	2,7	21,47	5,17
2	2,2	150	60	60	2,7	21,47	5,17
3	2,2	150	80	64	2,65	20,45	5,17
4	2,2	150	100	62	2,67	21,21	5,17
5	2,2	150	120	63	2,65	20,45	5,17

AYNI ŞARTLARDA ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLDİĞİNDE CO(II) ASETAT'ın %

OLARAK YÜKSELTMENME ORANI

1	2,2	150	40	63	2,3	17,63	5,17
2	2,2	150	50	68	2,3	17,63	5,17
3	2,2	150	60	71	2,4	18,40	5,17
4	2,2	150	70	70	2,4	18,40	5,17
5	2,2	150	80	54	2,65	20,30	5,17
6	2,2	150	100	53	2,55	19,55	5,17

T A R L O (VI)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLDİĞİNDE:

Debi = Sabit	Gerilim = Sabit	Akım Şiddeti = Sabit	Dönüşüm = ?	
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
1	2,2	300	130	59
				2,3
				18,21
				10,3

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRE SOĞUTMA SUYU VERİLMEDİĞİNDE:

Debi = Sabit	Gerilim = Sabit	Akım Şiddeti = Sabit	Dönüşüm = ?	
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
2	2,2	300	130	61
				2,55
				20,19
				10,3

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRÜN SADECE KATOT BÖLGESİ SOĞUTULDUĞUNDA:

Debi = Sabit	Gerilim = Sabit	Akım Şiddeti = Sabit	Dönüşüm = ?	
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım (mA)	Süre (dak)
3	2,2	300	130	60
				2,75
				21,77
				10,3

T A B L O (VII)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR İLE YAPILAN ÇALIŞMALARDA:*

Debi = Sabit Gerilim = Sabit Akım Şiddeti = Sabit Dönüşüm = ?

Deneysel No	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deneysel Süresi (dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Saflığı (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,2	240	100	6	0,6	4,54	3,44
2	2,2	240	100	6	0,9	6,82	3,44
3	2,2	240	100	6	2,0	15,15	3,44
4	2,2	240	100	6	2,2	16,67	3,44
5	2,2	240	100	6	2,8	21,21	3,44
6	2,2	240	100	6	3,0	22,73	3,44
7	2,2	240	100	6	2,9	21,97	3,44
8	2,2	240	100	6	2,9	21,97	3,44
9	2,2	240	100	6	2,8	21,21	3,44
10	2,2	240	100	6	2,8	21,21	3,44
11	2,2	240	100	6	2,7	20,46	3,44
12	2,2	240	100	6	2,6	19,70	3,44
13	2,2	240	100	6	2,6	19,70	3,44
14	2,2	240	100	6	2,7	20,46	3,44
15	2,2	240	100	6	2,7	20,46	3,44
16	2,2	240	100	6	2,7	20,46	3,44
17	2,2	240	100	6	2,7	20,46	3,44
18	2,2	240	100	6	2,6	19,70	3,44
19	2,2	240	100	6	2,6	19,70	3,44
20	2,2	240	100	6	2,6	19,70	3,44

* Her 10 ml'lik üründe dönüşüm bakılmıştır.

T A B L O (VIII)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE:

Akım Şiddeti = 20,40,60,.....,220 mA'e kadar (Sabit), Gerilim = ? Dönüşüm = ?

Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti(mA)	Deney Süresi(dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat(ml)	Dönüşüm Oranı(%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı(Volt)
1	2,2	110	20	54	1,1	8,33	3,7
2	2,2	140	40	55	2,2	16,67	4,8
3	2,2	170	60	55	2,6	19,70	5,8
4	2,2	200	80	60	2,75	20,83	6,8
5	2,2	230	100	60	2,75	20,83	7,9
6	2,2	270	120	62	2,9	21,97	9,3
7	2,2	300	140	59	2,75	20,83	10,3
8	2,2	330	160	62	2,7	20,46	11,3
9	2,2	380	180	65	2,7	20,46	13,1
10	2,2	420	200	63	2,5	18,94	14,4
11	2,2	460	220	65	2,2	16,67	15,8

T A B L O (IX)

55 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE:

Akım Şiddeti = 20,40,60,....,220 mA'e kadar (Sabit), Gerilim = ? Dönüşüm = ?							
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Deney Süresi (dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat (ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)
1	2,2	130	20	60	1,1	8,33	2,3
2	2,2	170	40	58	2,2	16,67	3,0
3	2,2	210	60	59	2,7	20,46	3,8
4	2,2	240	80	61	2,8	21,21	4,3
5	2,2	270	100	62	3,1	23,49	4,9
6	2,2	310	120	53	3,1	23,49	5,6
7	2,2	340	140	53	3,0	22,73	6,1
8	2,2	390	160	53	2,9	21,97	7,0
9	2,2	420	180	53	2,8	21,21	7,6
10	2,2	460	200	53	2,75	20,83	8,3
11	2,2	500	220	54	2,15	16,29	9,0

T A B L O (X)

29 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE:

Gerilim = 25,50,75,.....,500 Volt'a kadar (Sabit)										Akım Şiddeti = ?		Dönüşüm = ?	
Deney Nosu	Debi (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti(mA)	Deney Süresi(dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat(ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı (Volt)						
1	2,2	25	5,0	61	0,6	4,59	0,86						
2	2,2	50	7,5	63	0,9	6,89	1,72						
3	2,2	75	10,0	62	1,7	13,01	2,5						
4	2,2	100	23,0	63	2,2	16,89	3,4						
5	2,2	125	40,0	59	2,45	19,90	4,3						
6	2,2	150	50,0	58	2,6	20,80	5,1						
7	2,2	175	70,0	59	2,75	21,05	6,0						
8	2,2	200	80,0	58	2,75	21,05	6,8						
9	2,2	225	100,0	59	2,75	21,05	7,7						
10	2,2	250	110,0	60	2,8	21,43	8,6						
11	2,2	275	120,0	61	2,9	21,81	9,4						
12	2,2	300	140,0	59	2,7	20,67	10,3						
13	2,2	325	150,0	62	2,7	21,05	11,2						
14	2,2	350	160,0	62	2,5	19,13	12,0						
15	2,2	375	170,0	61	2,5	19,13	12,9						
16	2,2	400	180,0	63	2,4	18,75	13,7						
17	2,2	425	190,0	60	2,4	18,75	14,6						
18	2,2	450	210,0	63	2,2	16,84	15,5						

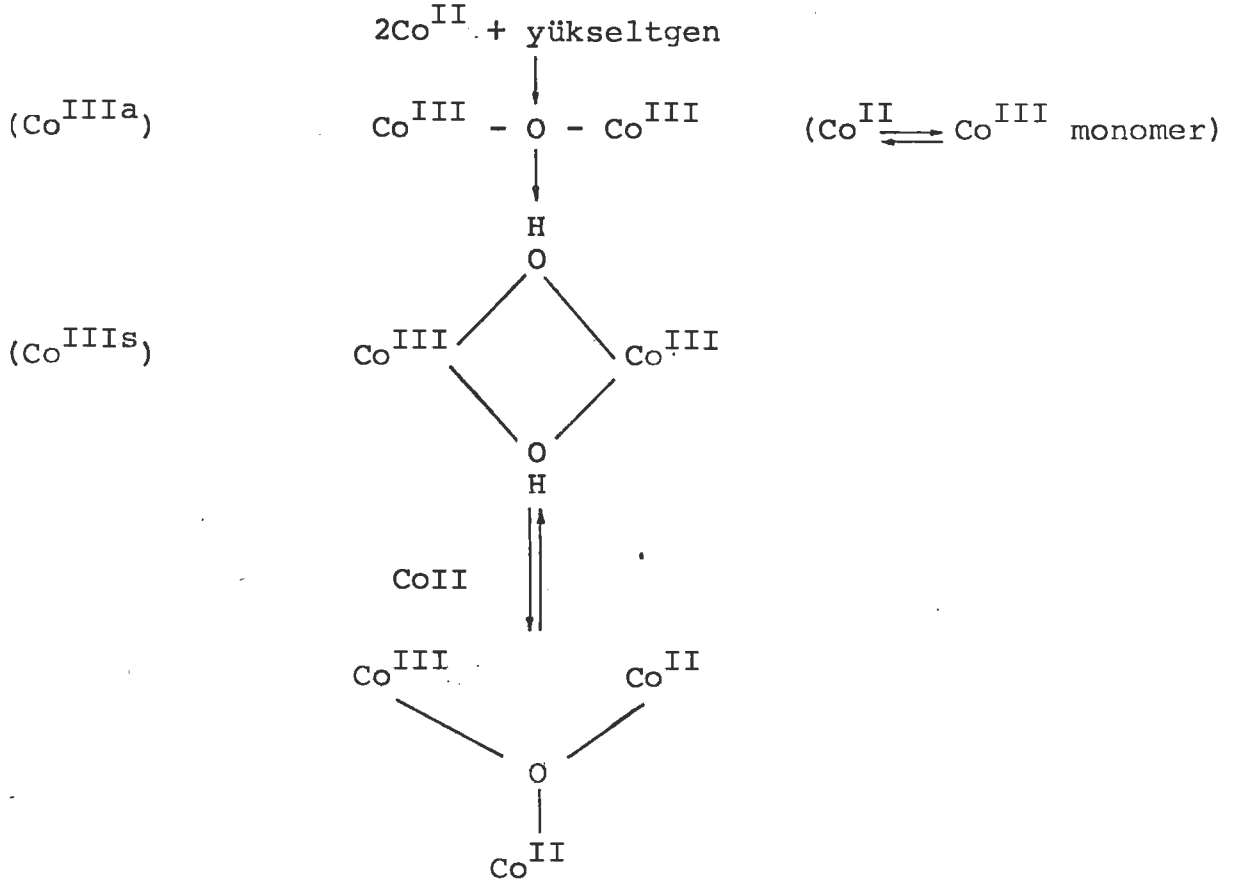
T A B L O (XI)

55 TABAKALI ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE:

Gerilim = 25,50,75,.....,500 Volt'a kadar (Sabit)										Akım Şiddeti = ?		Dönüşüm = ?	
Nosu	Deney Debi. (ml/dak)	Gerilim (Volt)	Akım Şiddeti(mA)	Deney Süresi(dak)	Na ₂ S ₂ O ₃ Sarfiyat(ml)	Dönüşüm Oranı (%)	Birim Hücre Gerilimi Gerilim/Tabaka Sayısı(Volt)						
1	2,2	25	2,0	61	0,6	4,71						0,4	
2	2,2	50	4,0	60	0,6	4,71						0,9	
3	2,2	75	5,0	60	0,6	4,71						1,3	
4	2,2	100	6,5	63	1,6	12,17						1,8	
5	2,2	125	11,0	65	2,2	17,28						2,2	
6	2,2	150	15,0	63	2,4	18,85						2,7	
7	2,2	175	25,0	60	2,8	21,99						3,1	
8	2,2	200	40,0	65	3,15	24,74						3,6	
9	2,2	225	50,0	55	3,15	24,74						4,0	
10	2,2	250	60,0	56	3,15	24,74						4,5	
11	2,2	275	80,0	60	2,8	21,99						5,0	
12	2,2	300	90,0	59	2,8	21,99						5,4	
13	2,2	325	110,0	61	2,8	21,99						5,9	
14	2,2	350	125,0	62	2,8	21,99						6,3	
15	2,2	375	140,0	63	2,7	21,21						6,8	
16	2,2	400	150,0	64	2,7	21,21						7,2	
17	2,2	425	160,0	63	2,6	20,42						7,7	
18	2,2	450	170,0	63	2,6	20,42						8,1	

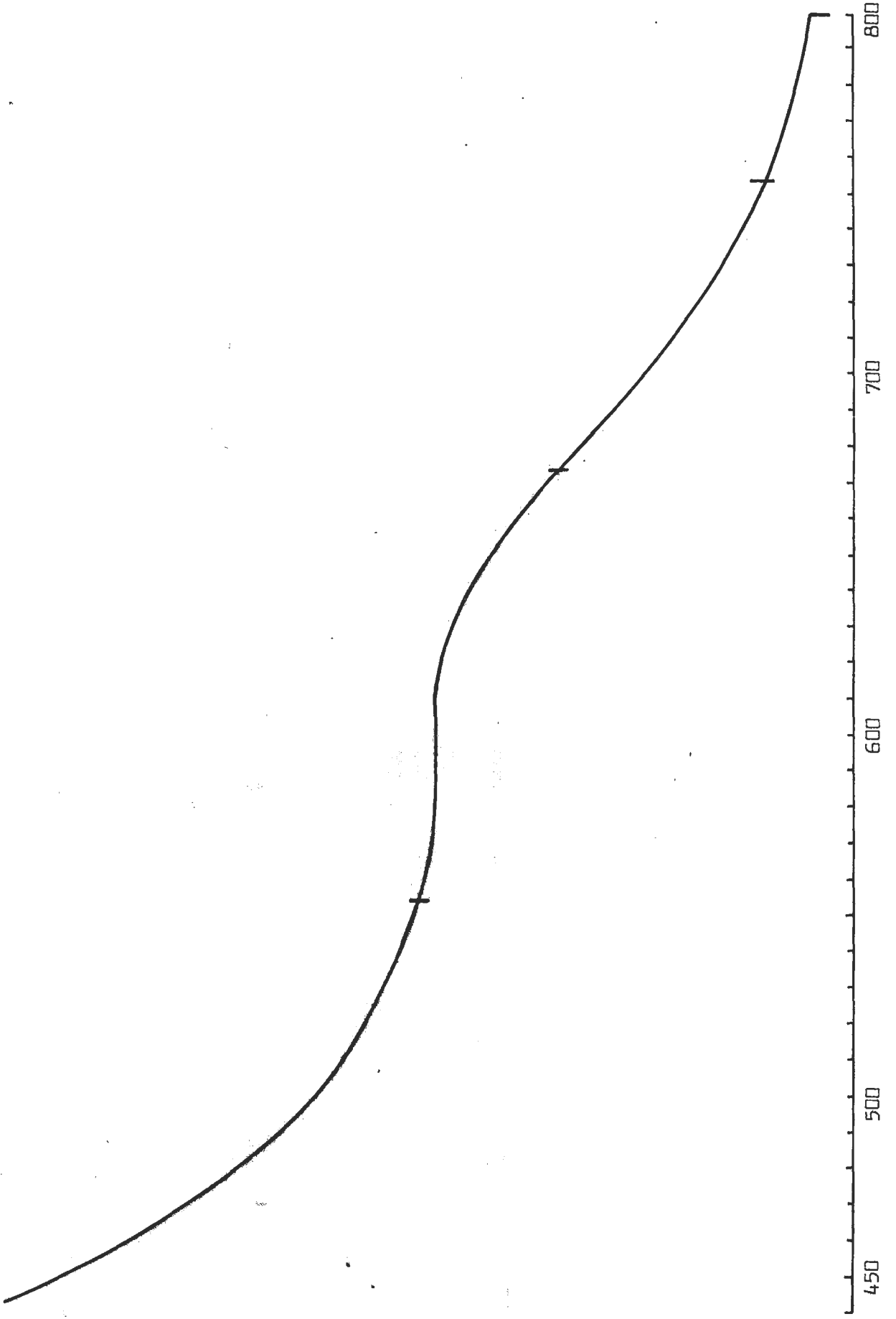
III.2. Kobalt(III)Asetat'ın Yapısı

Kobalt(III)Asetat'ın yapısı ile ilgili literatürde pek çok çalışma olmasına karşın, bunların pekçoğu ya yeterli değil veya birbirleriyle çelişkilidir. Ancak son senelerde G.JONES(19) Kobalt(III)Asetat'ın yapısını detaylı olarak incelemiş ve Kobalt(III)Asetat'ın üç değişik yapıda (Co^{IIIa} , Co^{IIIb} ve Co^{IIIc}) olduğunu bulmuştur. Bunlardan Co^{IIIa} kararsız, ancak 0°C veya altında kararlı olabilen açık elma yeşili renkli bir bileşiktir. Co^{IIIb} ise kararlı koyu zeytin yeşili bir renge sahip, ortamda Co(II) 'nin varlığı durumunda kolaylıkla Co(II) ile birleşerek Co^{IIIc} 'yi oluşturmaktadır. Bu üç bileşiğin yapıları Şekil III.2'de gösterilmiştir.



Şekil III.2

Elde edilen Kobalt(III)Asetat Co^{IIIb} yapısında olup görünüm bölge spektrumu Şekil III.3'de gösterilmiştir.



Şekil III.3 Bölge spektrum

D Ö R D Ü N C Ü B Ö L Ü M

IV. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tezin başlangıcında da belirtildiği gibi bu çalışmanın amacı gerek sentetik organik kimyacılar ve gerekse organik kimya endüstrisi için çok önemli bir yükseltgen ve de katalizör olan Kobalt(III) Asetat'ın sürekli olarak elde edilmesini sağlayacak bir prosesin bulunmasına çalışmaktır. Bu amaçla elektrokimyasal reaktör olarak, iki kutuplu dolgulu bir kolon reaktörü kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan farklı iki uzunluktaki reaktörlerde dolgulu tabaka sayıları 20 ve 55 seçilmiştir.

28 tabakalı kolonla yapılan ilk çalışmalarda elektrotlar arasına uygulanan gerilim sabit iken yapılan ilk elektrolizde %16,92'lik bir dönüşümle Kobalt(III)Asetat'ın elde edildiği görülmüştür. Kaskat şekilde çalışabilmek için aynı çözelti, reaktörden tekrar sirküle ettirildiğinde dönüşümdeki artışın çok az olduğu ve ancak Kobalt(III)Asetat'ın konsantrasyonunun % 26,23'e çıkabildiği görülmüştür. Tablo (I)'den de anlaşılabileceği gibi sirkülasyona devam edildiğinde 3. sirkülasyonda %28,77'lik bir maksimuma ulaşıldığı daha sonra ise beklenenin tersine dönüşümün azaldığı görülmektedir, bunun da nedeni, iki kutuplu elektrotlarda anotla yükseltgenen Kobalt(III) tuzunun katotda tekrar indirgenerek Kobalt(II) tuzunu dönüşmesidir. Bu nedenle tablo (I)'deki koşullarda en yüksek verime 3 reaktörün kaskat şeklinde bağlanması ile elde edilebileceği, ancak ilk reaktörden sonrakilerin ekonomik olmadığı (dönüşümdeki artışların çok küçük olmasından dolayı) kolayca görülmektedir.

Tablo (II)'deki verilerde yukarıdaki amaçla yapılan başka bir seri deney sonuçlarını içermektedir. Yine burada da 2.sirkülasyon-
da %26'lık bir maksimuma ulaşılmış ve bu Kobalt(III) konsantrasyo-
nu daha sonraki elektrolizlerde yine yukarıda bahsedilen neden yü-
zünden tekrar düşmüştür.

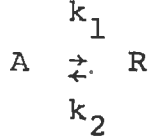
Tablo (III)'de farklı iki elektrot geriliminde elde edilen so-
nuçlar gösterilmiştir. Buradan da görüleceği gibi düşük elektrot
geriliminde örneğin 20 Volt'ta, birim hücre gerilimi 1 Volt'un al-
tındadır. Kobalt(II)'nin voltametrik yükseltgenme potansiyeli 1,45
Volt olduğu bilindiği bilindiğine göre hiçbir dönüşümün sağlanama-
mış olması beklenen bir sonuçtur.

Tablo (III)'de 2. ve 3. satırlardaki sonuçlar ise iki farklı
çözelti akış hızında elde edilen verileri göstermektedir. Dönüşü-
mün düşük debide daha fazla olması da tamamen elektrolitin elektro-
rot yüzeyinde kalma süresinin fazla olmasına dayanmaktadır.

Tablo (IV)'de ise gösterilen veriler sabit elektrot gerilimin-
de fakat değişik akım şiddetlerinde elde edilen verileri içermekte-
dir. Bu çalışmada yalıtkan olarak daha az dirence sahip tül yalıt-
kanın kullanılmış olması ve bu değişiklikle çözeltinin direncinin
düşmüş olması ile akım şiddetinde bir önceki deneylere oranla daha
fazla artma olduğu gözlenmektedir. Yine tablodan anlaşılabacağı gibi
50 mA'lık bir akım şiddeti bu koşullar için oldukça uygun bir akım
şiddeti olup, bundan büyük akım şiddetlerinde dönüşümdeki artışın
pek fazla olmadığı gözlenmektedir.

Tablo (V)'de reaktörün soğutulması ile dönüşüm değerlerinin
değişmesini, tablo (VI)'daki sonuçlarda ise sabit debide, sabit e-
lektrot geriliminde ve sabit akım şiddetinde çalışıldığında, reak-
tere soğutma suyu verilmesi halinde dönüşümdeki artışın az, soğut-

ma suyu verilmediğinde dönüşümdeki artışın biraz fazla, katot bölümü dıştan soğutulduğunda ise dönüşümdeki artışın daha fazla olduğu gözlenmektedir. Akış hızının homogen olarak dağılım gösterdiği bir reaktörde, cereyan eden reaksiyon tersinir ise;



1. Sıcaklıkla k_1 artacaktır (Arrhenius denklemi)

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

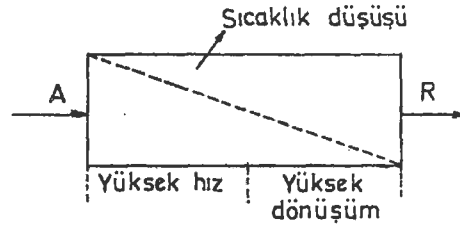
E = Aktivasyon enerjisi

R = Gaz sabiti

T = Sıcaklık

T , sıcaklık ne kadar büyük olarsa $(-\frac{E}{RT})$ değeri o kadar küçük olacak dolayısıyla $e^{-\frac{E}{RT}}$ 'de büyüyecek ve k_1 değeri de büyüyecektir. (Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla bağımlılığı).

$E_1 - E_2 = \Delta H_t$ E_1 aktivasyon enerjisi, E_2 aktivasyon enerjisinden büyük ise tepkime ekzotermidir.



Yukarıda, şekilde gösterilen bir borusal akım reaktöründe girişte saf A yüksek sıcaklıkta R'ye dönüşüyor, R'de hızla A'ya dönüşüyor ve dolayısıyla dönüşüm oranı düşük oluyor. Reaktör çıkışında sıcaklık düşürülürse (R'den A'ya dönüşüm düşürülerek) k_2 'de dü-

şer ve dönüşümde artış gözlenir(20).

Bütün bu teori ve deneysel verilerden çıkılarak, daha sonraki çalışmaların tümünde reaktörün katot bölümü dıştan soğutularak çalışılmıştır.

Tablo (VIII - XI)'de farklı elektrot gerilimlerinde yapılan elektroliz deneyleri verilmiş olup, deney verileri ayrıca grafik I,II,III ve IV (Şekil IV.1 - IV.2)'de gösterilmiştir.

Grafik I ve II'de görüleceği gibi akım potansiyel eğrileri 3 bölgeye ayrılabilir. a) Düşük potansiyel bölgesi: Bu bölgede akım-potansiyel ile doğru orantılı artmakta ve bu artış hızıda doğrunun eğiminden de anlaşılabileceği gibi çok düşük olmaktadır. Bu bölgeye 1. Ohmik bölge adını verebiliriz. Bu bölgede elektrot geriliminin artmasına karşın elektrotlarda herhangi bir elektrokimyasal değişim olmamakta sadece ohm. kanununa göre $V = I \times R$, V'nin artması I'yı da yani akımı da arttırmaktadır.

b) Yüksek potansiyel bölgesi: Bu bölgede grafiklerin sağ taraflarıdır. Burada da akım şiddeti potansiyel ile doğru orantılı olarak ancak ilk bölgeye oranla daha hızlı bir şekilde artmaktadır ki bu bölgeye de 2. Ohmik bölge olarak sayabiliriz. c) Elektrokimyasal bölge: Bu bölge yukarıda saydığımız iki bölge arasında kalan ve elektrokimyasal değişikliklerin olduğu bölge olup grafiklerde de bölge hafif bir plato ile görülebilmektedir.

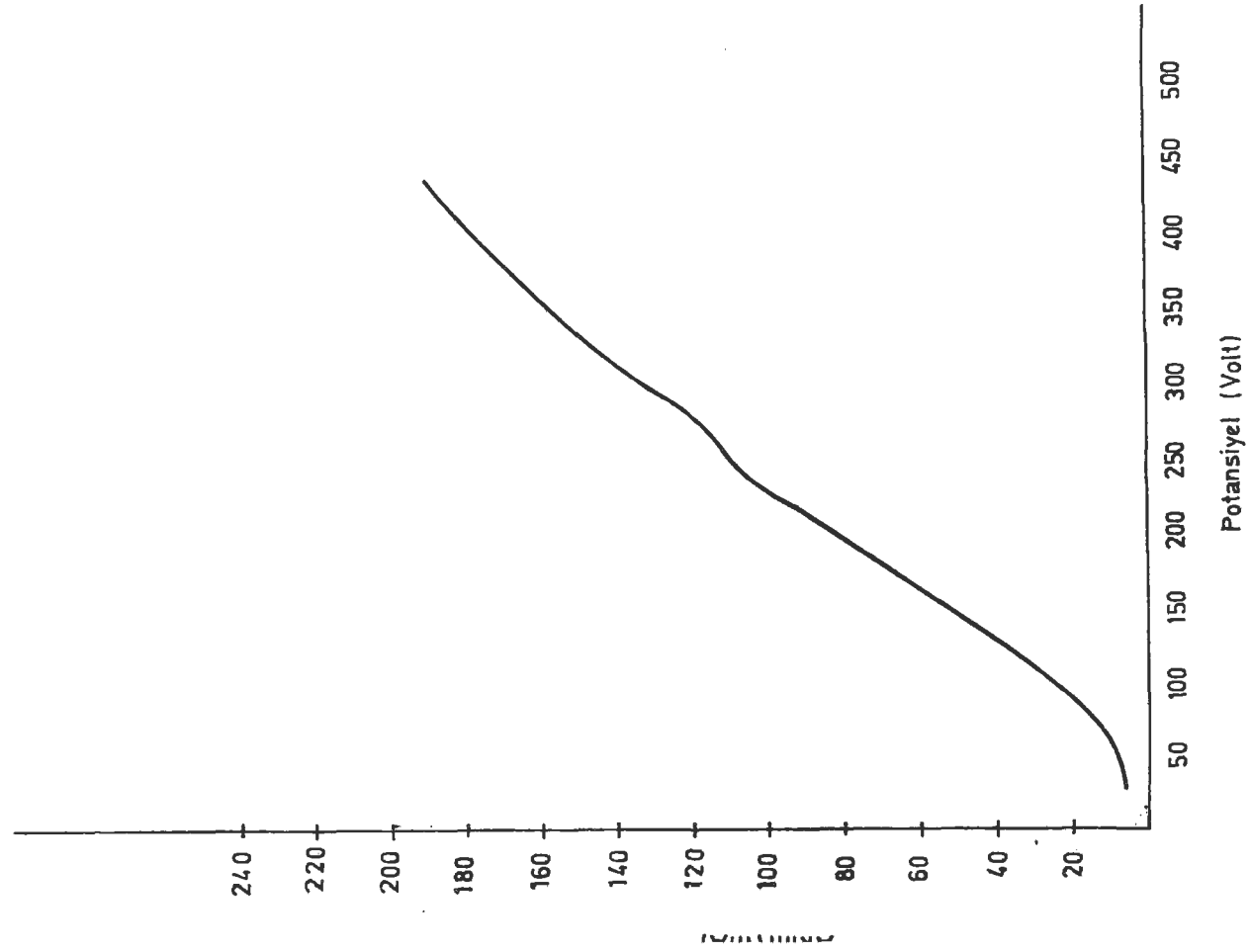
Grafik III ve IV'de ise reaktöre uygulanan gerilimlere karşı Kobalt(III) dönüşümleri gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüleceği gibi en yüksek dönüşümlere 200-250 Volt civarında ulaşılmaktadır. Bir başka deyişle en yüksek dönüşüm "Birim Hücre Gerilimi"nin 4-5 Volt arasında olduğu hallerdir. Bu gerilimden daha büyük gerilimlerin dönüşümü arttırmadığı aksine azalttığı grafiklerden kolayca görülmektedir.

Bu çalışma ile büyük bir endüstriyel potansiyele sahip Kobalt(III)Asetat'ın "İki Kutuplu Dolgulu Bir Elektrokimyasal Kolon Reaktörü" kullanarak ilk defa sentezi yapılmıştır.

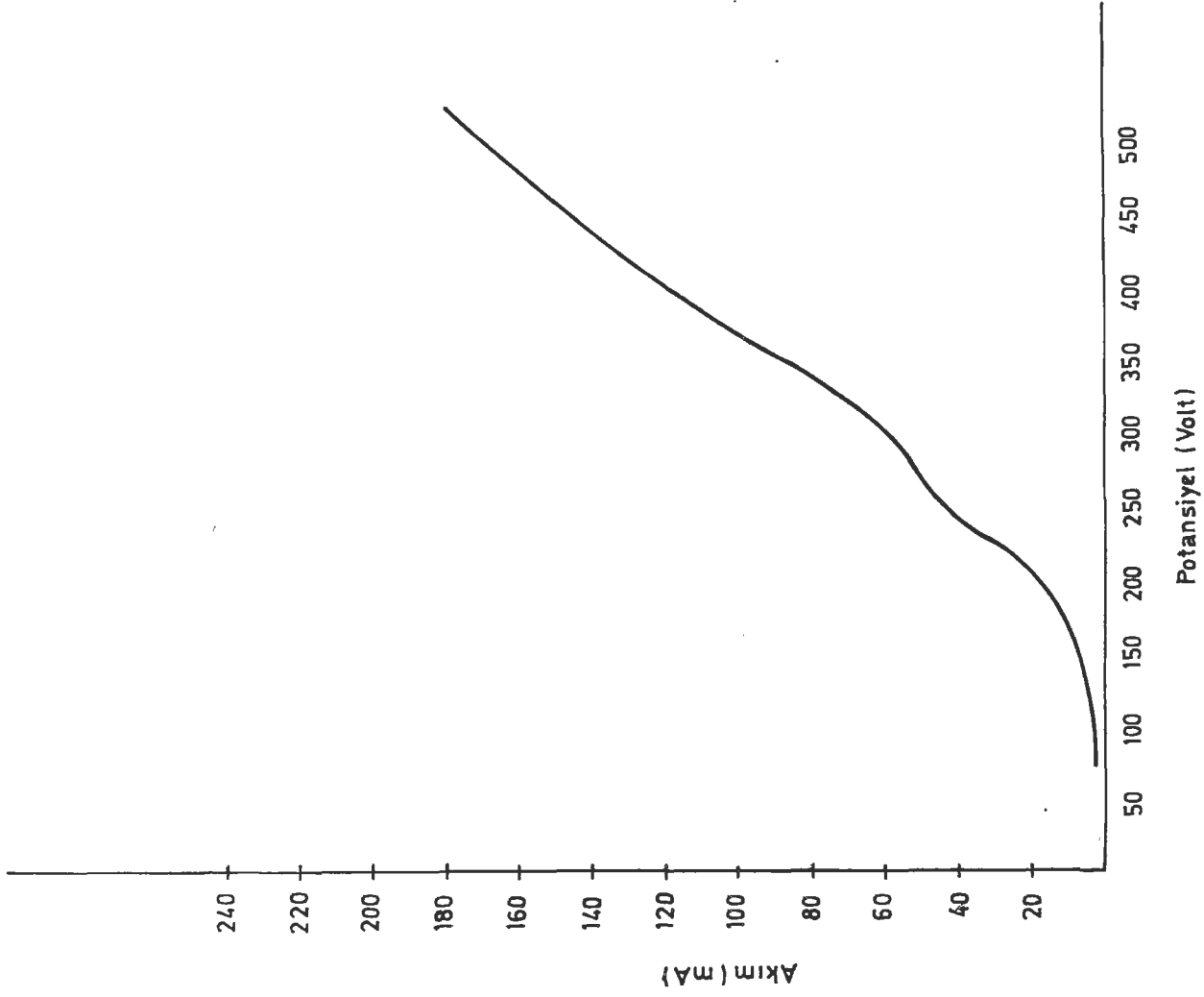
Yine deney sonuçlarından anlaşılabacağı gibi optimum koşullara a) Elektrolitin akış hızının düşük olduğu koşullarda b) Birim hücre geriliminin 4-5 Volt civarında olduğu hallerde c) Düşük dirençli bir yalıtkanın kullanıldığı durumlarda ulaşılmıştır.

Ancak bu dönüşüm %25 civarında kalmıştır. Yine deney sonuçlarından kaskat şekilde çalışmanın pek uygun olmadığı kolayca görülmektedir.

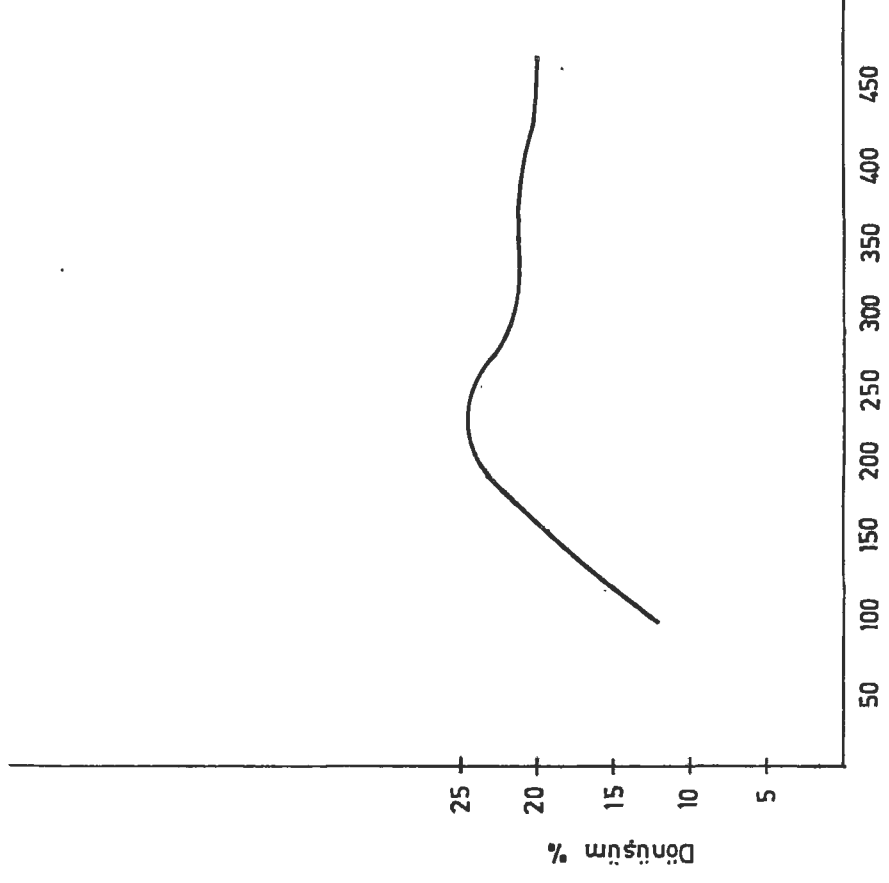
Pekçok endüstriyel prosesin %10'luk bir verim altında bile ekonomik olabileceği bilindiğine göre %25'lik bir dönüşümünde (eğer diğer tamamlayıcı koşullarda uygun seçilirse) pek küçümsenmeyecek bir rakam olduğu kabul edilebilir.



GRAFİK 1: 29 Tabakalı elektrokimyasal reaktör için
akım-potansiyel eğrisi

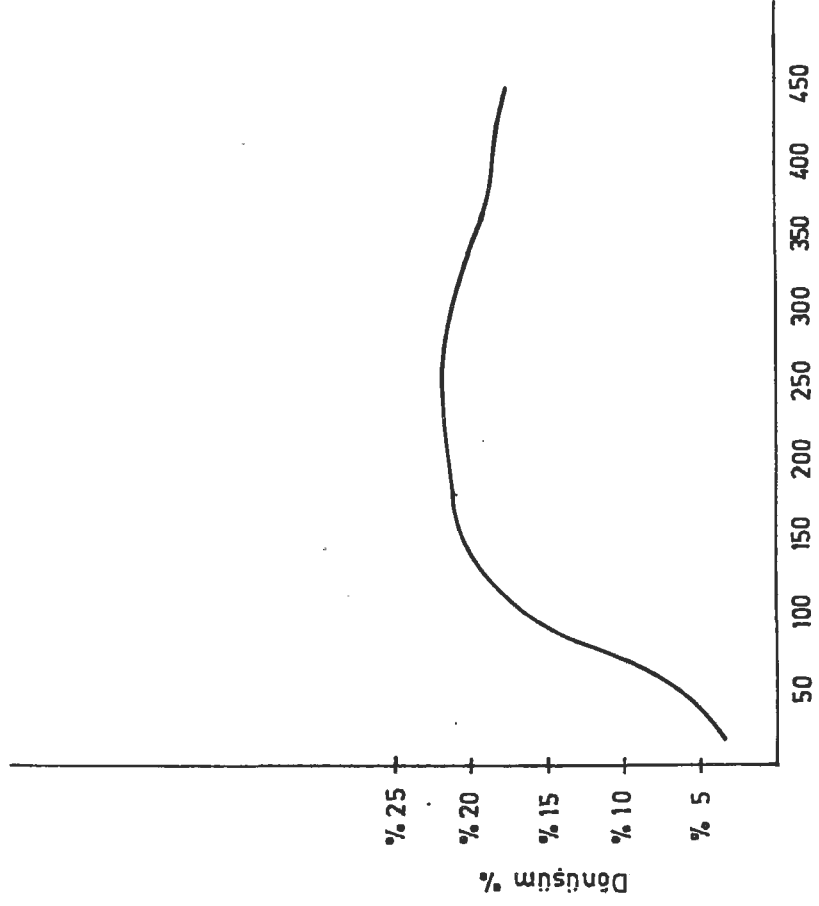


GRAFİK 2: 55 Tabakalı elektrokimyasal reaktör için
akım-potansiyel eğrisi



Potansiyel (Volt)

GRAFİK IV: 55 Tabakalı elektrokimyasal reaktör için
potansiyel-dönüşüm eğrisi



Potansiyel (Volt)

GRAFİK III: 29 Tabakalı elektrokimyasal reaktör için
potansiyel-dönüşüm eğrisi

REFERENCES

1. M.Baizer, "Organik Elektrochemistry" M.Dekker, (1973).
2. S.Üneri, "Elektrokimya I ve II" A.Ü.Fen Fakültesi Yayınları.
3. W.F.Brill, Ind and Eng.Chem. 52,837, (1960).
4. K.Taraka, Hydrokarbon Processing 114 (1974).
5. E.J.Y.Scott and A.W.Chester. J.Phys.Chem. 76,1520, (1972).
6. J.Eustance, H.Blanchard, J.Org.Chem. 25,616, (1960).
7. E.Koubek, J.Edwards, J.Inorg.Nucl.Chem. 25,1401, (1961).
8. D.Benson, P.Prall, I.Sutcliffe, J.Walkley, Discuss, Faraday, 60,201,506, (1960).
9. R.A.Sheldon, J.K.Kochi, Advances in Catalysis, 25,295, (1976).
10. J.Sharp, A.White, J.Chem.Soc. 110, (1952).
- 10^a. J.Sharp, Ibid, 2030, (1957).
11. Budisinsky, B.Srawkove, J.Zyka, Mikrochemical Journal, 16, 121,135, (1971).
12. A.Bewick, D.Coe, J.M.Mellor, A.T.Pekel, Synthetic Comm. 11(2) 133,137, (1981).
13. A.Bewick, J.M.Meller, Ü.Pakır, A.T.Pekel, ISE Extended Abstract 759, (1982).
14. L.I.Antropov, "Theoretical Elektrochemistry" 25,32, (1977).
15. S.Ehdaie, Doktora Tezi, Southampton University, İngiltere, (1976).
16. A.V.Boussoulengas, S.Ehdaie, R.E.W.Jansson, Chem.Ind(London), (19),670,2, (1979).
17. Warren L.McCabe, Julian C.Smith, "Unit Operations of Chem. Engineering, (1976).

18. E.Ayça, "Analitik Kimya" (1970).
19. G.Jones, J.Chem. Research, (M) 2801,2809, (1981).
20. O.Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 133, (1972).