

KOBALT(III) ASETATIN
İKİ KUTUPLU DAMLAMALI REAKTÖRDE
ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDE EDİLMESİ
VE PROSESİN OPTİMİZASYONU.

Salim Öztabak /

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ülker Bakır Öğütveren

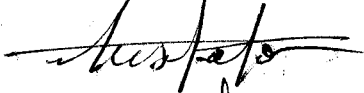

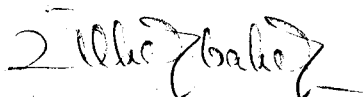
T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

Şubat - 1987

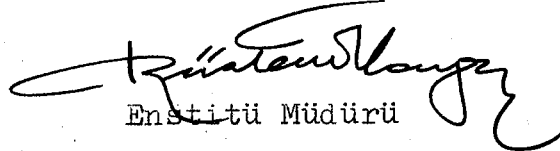
Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

Salim Öztabak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " Kobalt(III) asetatın iki kutuplu damlamalı reaktörde elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve prosesin optimizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..25 / .2. / .1987

Başkan : Doç. Dr. Mustafa Kara 
Uye : Doç. Dr. M. Ercengiz Yıldırım 
Uye : Y. Doç. Dr. Ülkes BAKIR ÖĞÜTÜCÜ 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.2.1987
gün ve ..141/9.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, kobalt(III) asetatın, iki kutuplu damlamalı reaktör kullanılarak elektrokimyasal olarak elde edilmesi araştırılmıştır. Elektrolit olarak, % 90 asetik asit ve % 10 su karışımında çözünmüş kobalt(II) asetat tetrahidrat (0,1 M veya 0,05 M), destek elektrolit olarak da sodyum asetat kullanılmıştır.

Bu yöntemle, kobalt(II) asetatın, kobalt(III) asetata % 45 oranında dönüşümü sağlanmıştır. Elde edilen kobalt (III) asetatın miktarı volümetrik titrasyonla ve spektrofotometrik yöntemle paralel çalışılarak bulunmuştur.

Uygulanan gerilim, akımın, elektrolit akış hızının, elektrolit derişiminin ve zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Akım verimi, ürün verimi, hacim-zaman verimi, enerji tüketimi de bulunmuştur.

Bu çalışmada iki kutuplu damlamalı reaktörün değişik koşullarda verimli olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Deney sonuçlarına göre, kobalt(III) asetatın 3-6 kwh/kg enerji tüketimiyle elde edilmesi, prosesin endüstriye ekonomik olarak uygulanabileceğini göstermektedir.

SUMMARY

In this research the electrochemical generation of cobalt(III) acetate using bipolar trickle bed reactor was investigated. Cobalt(II) acetate tetrahydrate (0,1 M or 0,05 M) dissolved in the mixture of 90 % acetic acid and 10 % Water and sodium acetate as supporting electrolyte were used as electrolyte.

In this method cobalt(II) acetate was transformed to 45 % cobalt(III) acetate. The amount of cobalt(III) acetate produced was determined by volumetric titration and by spectrophotometric method by studying parallel.

Current efficiency, product yield, space time yield, energy consumption were calculated as functions of applied voltage, current, electrolyte flow rate, electrolyte concentration and time.

It was found out that the bipolar trickle bed reactor investigated in this research can be used efficiently in different conditions. According to the experimental results, the production of cobalt(III) acetate with the energy consumption of 3-6 kwh/kg shows that this process can be applicable economically in the industry.

TEŞEKKUR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımlarıyla beni destekleyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ulker Bakır Öğütveren'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, her zaman yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üye ve yardımcılarına da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİNİN İLKELERİ VE UYGULAMALARI	4
2.1. Elektrokimya ve Elektrokimya Mühendisliği ...	4
2.1.1. Isı aktarımı	5
2.1.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı	6
2.1.3. Optimizasyon	6
2.1.4. Ölçek büyütme	7
2.1.5. Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı	7
2.2. Elektrokimyasal Prosesler	7
2.3. Elektrokimya Mühendisliğinin Geleceği	8
3. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER	9
3.1. Elektrokimyasal Reaktör Tasarımı.....	9
3.2. Elektrokimyasal Reaktör Tipleri	11
3.2.1. Karıştırmalı tank reaktör	11
3.2.2. Paralel plakalı reaktör	11
3.2.3. Kapiler aralıklı reaktör	12
3.2.4. Partikül elektrotlu reaktörler	12
3.3. Elektrokimyasal Reaktörlerin Özgün Elektrot Alanları	14
3.4. Elektrokimyasal Reaktörlerin Kütle Aktarım Bağlantıları	16
3.5. Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik Açından İncelenmesi	18
4. İNDİREK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER	19
4.1. Genel	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Toluenin Indirek Elektrokksidasyonu	22
4.2.2. Ce(IV) ile yükseltgeme	22
4.2.1.1. Maliyet hesapları	23
4.2.2. Co(III) ile yükseltgeme	25
5. YÜKSELTGEN OLARAK KULLANILAN KOBALT(III)	26
5.1. Yükseltgen Olarak Kullanılan Kobalt(III) Asetatın Elde Edilmesi	26
5.2. Kobalt(III) Asetatın Yapısı	29
5.3. Kobalt(III) Asetat Kullanılarak Yapılan Yükseltgemeler	31
6. DENEL ÇALIŞMA	36
6.1. Genel	36
6.2. İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Sürekli Proses	37
7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40
7.1. Ön Çalışma	40
7.2. İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Yapılan Çalışmalar	41
7.3. Kobalt(III) Asetatı Saflaştırma Çalışmaları ..	43
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR DİZİNİ	63

EKLER

1. Kobalt(III) Asetat Derişiminin Volümetrik ve Spektrofotometrik Yöntemle Bulunması

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Basit bir indirek elektrokimyasal proses	3
1.2. Kimyasal reaktörü ayrılmış bir indirek prosesi .	3
3.1. Paralel plakalı reaktör	13
3.2. İki kutuplu damlamalı reaktör	13
3.3. Butler/Fawcett hücresi	15
3.4. Backhurst akışkan elektrotlu hücre	15
3.5. Maliyet bileşenleri ve minimum ürün maliyeti için optimizasyon	19
5.1. Teijin prosesi	34
5.2. Siklohegzanın adipik asite yükseltgenme prosesi	35
6.1. İki kutuplu damlamalı reaktör	38
6.2. İki kutuplu damlamalı reaktörde sürekli prosesin şeması	39
7.1. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi	51
7.2. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, volt/tabaka'ya göre dönüşüm ve akım verimi değişimi	52
7.3. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, çözelti akış hızına göre dönüşüm ve akım verimi değişimi	53
7.4. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi	54
7.5. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, volt/tabaka'ya göre dönüşüm ve akım verimi değişimi	55
7.6. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde çözelti akış hızına göre dönüşüm ve akım verimi değişimi	56
8.1. Kobalt(III) asetatın, asetik asit içinde görünür bölge spekturumu	58
Ek.1. Kobalt(III) asetatın çalışma doğrusu	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bazı elektrokimyasal reaktörlerin özgün elektrot alanları	16
3.2. Bazı reaktörlerin kütle aktarım bağıntıları	17
4.1. 2000 ton benzaldehit/yıl üreten bir işletme için yatırım maliyeti (1000. \$)	24
4.2. İndirek elektrosentezle elde edilen 1 ton benzaldehitin üretim maliyeti	25
5.1. p-ksilen yükseltgenme yöntemleri	33
7.1. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, verimin uygulanan gerilime göre değişimi	45
7.2. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, verimin çözelti akış hızına göre değişimi	47
7.3. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, verimin uygulanan gerilime göre değişimi	48
7.4. İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, verimin çözelti akış hızına göre değişimi	50

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Elektrot alanı, m^2
a	Birim zamanda birim elektrot alanının fiyatı, $\text{₺} / m^2\text{-s.}$
AV	Akım verimi, %.
b	Enerjinin birim fiyatı, $\text{₺} / \text{kwh.}$
C	Kobalt(III) asetat derişimi, mol/lt.
C_e	Elektrolitik güç tüketim maliyeti.
C_f	Sabit yatırım maliyeti.
C_s	Karıştırma maliyeti.
C_v	Değişken yatırım maliyeti.
E_s	Enerji tüketimi, kwh/kg.
F	Faraday sabiti, 96500, amper-saniye.
F_i	Faraday sabiti, 26,8, amper-saat.
I	Akım şiddeti, amper.
\dot{I}	Akım yoğunluğu, A/m^2
M_p	Ürünün molekül ağırlığı, gr/mol.
n	Bir iyonun taşıdığı elektron yükü sayısı.
N_i	Molar akı, $\text{mol}/\text{cm}^2\text{-sn.}$
Q	Birim miktarda ürün elde etmek için gerekli elektrik yükü miktarı, $A\text{-s}/\text{kg.}$
R	Elektrot alanının bir fonksiyonu olan direnç, $\Omega\text{-m}^2$.
T	V, hacmindeki kobalt(III) asetat çözeltisinin toplanabilmesi için geçen süre, saniye.
t	Ürünün oluştuğu süre, s/kg.
U	Hücre gerilimi, volt.
U_i	Hareket yeteneği (mobilite), $\text{mol}\text{-cm}^2/\text{J}\text{-sn.}$
U_z	Reaktör gerilimi, volt.
U^0	Hücre geriliminin akım yoğunluğuna bağlı olmayan kısmı, volt.
V	Kobalt(III) asetat çözelti miktarı, litre.
v	i maddesinin hızı.
Z	Bir mol ürün oluşumu için gerekli elektron sayısı.

SİMGELEK DİZİNİ (devam)

SimgelerAçıklama

 ∇U_i

Derişim değişimi.

 $\nabla \phi$

Gerilim değişimi.

1. GİRİŞ

Elektrokimyasal prosesler, elektrokimyanın bir bilim dalı olmadığı zamanlardan beri, endüstride kullanılmaktadır. Elektroliz yoluyla, klorür ve kostik soda elde edilmesi, alüminyum üretimi, altın, gümüş gibi metaller ile elektrokimyasal olarak kaplama işlemleri 18. yüzyılın başından beri endüstride uygulanan proseslerdir. Günümüzde ise elektrokimyasal proseslerin teorisi, deneysel kısmıyla birlikte yürümektedir. Elektrokimyanın bir bilim dalı olmasını sağlayanların başında Sir Humphry Davy, Michael Faraday, Wilhelm Hittorf, Arrhenius, Van't Hoff, Ostwald ve Walter Nernst gelmektedir (Ehdaie, 1978).

Elektrik akımı etkisiyle organik sistemlerdeki kimyasal değişmelerin incelenmesi ise, Faraday'ın (1834) sulu asetat çözeltilerinin elektrolizi sırasında hidrokarbon oluşumu (anodik dekarboksilleme) gözlemesi ile başlar. Faraday'ın yapmış olduğu bu çalışmaları başta Kolbe (1849) olmak üzere diğer bazı araştırmacılar devam ettirmişlerdir (Weedon, 1960).

Organik elektrokimya alanında en hızlı gelişmeler ise son 15-20 yıl içinde olmuştur. Hızla gelişen elektronik endüstrisinin, bu alanda modern cihazların üretilmesine olanak sağlaması, reaktör tasarımıyla karşılaşılacak güçlüklerin gelişen teknoloji ile birlikte yenilmiş olması ve petrol krizi nedeniyle, bazı organik maddelerin sentezinde, petrolden bağımsız kaynakların araştırılması, bu gelişmelerin nedenleri arasında sayılabilir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal sentezi iki yöntemle yapılabilir:

1. **Direk elektrokimyasal yöntem:** Bu yöntemde organik maddenin yükseltgenme veya indirgenmesi, direk elektrot yüzeyinde olmaktadır. Herhangi bir kimyasal indirgen ve yükseltgen kullanılmamaktadır. Bu yöntemin diğer bir avantajı da, yükseltgenme ve indirgenmenin, elektroda uygulanan

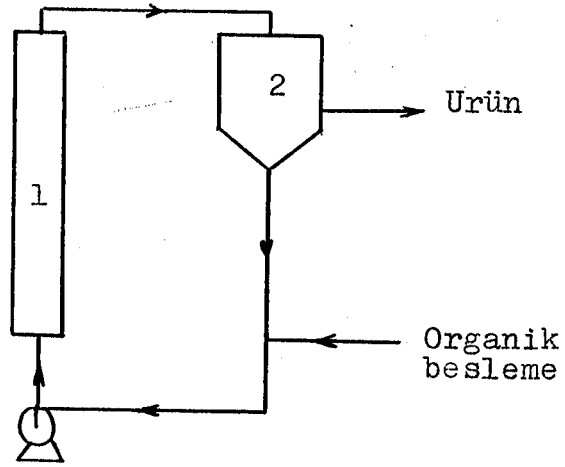
gerilimle kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Bununla birlikte bu yöntemin; bazı organik maddelerin, elektrotlarda, istenen tepkime dışında tepkimeler vererek yan ürünlerin oluşmasına neden olması, anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırmak için uygun diyafram bulunmasında ve akım veriminin arttırılmasında bazı güçlüklerle karşılaşılabilmesi gibi sakıncaları da vardır.

Bu sakıncaları ortadan kaldırmak için indirek elektrokimyasal yöntem uygulanır.

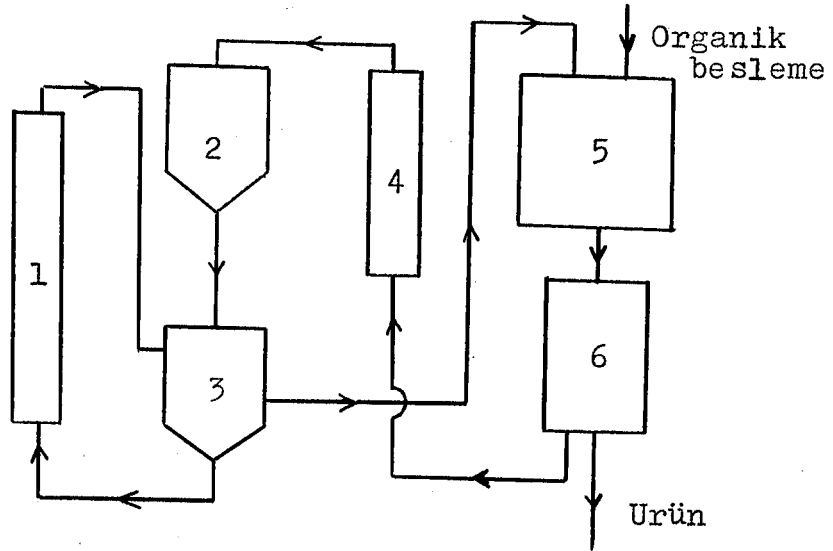
2. Indirek elektrokimyasal yöntem: Bu yöntemde, elektrokimyasal olarak elde edilen bir yükseltgen veya indirgen, organik maddelerin yükseltgenmelerinde veya indirgenmelerinde kullanılır.

Indirek elektrokimyasal sentezde, ara maddesi olarak kullanılan kimyasal maddelere yük taşıyıcı katalizörler denir. Bu katalizörler, kendileri indirgenirken (veya yükseltgenirken) çözültideki organik bileşiği yükseltger (veya indirger). Değişik değerlikli metal ve metal olmayan iyonlar, taşıyıcı katalizör olarak davranabilir. Bunlardan en çok kullanılanlar ; krom, mangan, kobalt, vanadyum, bakır, kalay, seryum, titanyum, demir gibi metalik; iyot, arsenik ve antimon gibi metalik olmayan elementlerdir.

Indirek elektrokimyasal yükseltgenme iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta metal iyonu elektrokimyasal olarak yükseltgenir; ikinci basamakta ise, yükseltgenen metal iyonu organik maddeyle kimyasal tepkimeye girer. Bir yöntemde prosesin tamamı aynı elektrokimyasal reaktörde gerçekleşir (Şekil 1,1). Bu yöntemde elektrokimyasal reaktöre yükseltgenecek metal iyonları ile organik madde birlikte yollanır, ancak reaktörde sadece metal iyonları yükseltgenir. Yükseltgenen metal iyonları ortamda bulunan organik maddeyi yükseltgerken, tekrar indirgenir. Oluşan organik ürün, reaktör çıkışına konan bir ayırıcı ile ortamdaki uzaklaştırılırken, indirgenen metal iyonları tekrar reaktöre yollanır. Bu tür bir sistemin çalışabilmesi için en önemli



Şekil 1.1 Basit bir indirek elektrokimyasal proses
 1. Elektrokimyasal reaktör
 2. Ayırıcı



Şekil 1.2 Kimyasal reaktörü ayrılmış bir indirek prosesi
 1. Elektrokimyasal reaktör
 2. Harcanan yükseltgen
 3. Yükseltgen madde deposu
 4. Yıkayıcı
 5. Kimyasal reaktör
 6. Ayırıcı

koşul, organik maddenin, elektrotlarda herhangi bir tepkimeye girmemesidir.

Eğer proseste kullanılan organik madde, elektrotlarda tepkimeye giriyor ise şekil 1.2' deki yöntem kullanılır. Burada ise, elektrokimyasal reaktör, organik reaktörden ayrılmıştır. Elektrokimyasal reaktörde oluşan yükseltgen, ikinci bir reaktörde, organik maddeyi yükseltger. Böylece organik maddenin, elektrotlarla teması önlenmiş olur.

Literatürde kobalt (III) asetatın yükseltgen olarak kullanıldığı pek çok organik senteze rastlanmaktadır. Bu sentezlerde, genelde kobalt(III) bileşiği, kimyasal bir yükseltgeme yolu ile kobalt(II) bileşiğinden elde edilmiştir.

Bu çalışmada ise endüstriyel açıdan önemli bir yük taşıyıcı katalizör olan kobalt (III) asetatın elektrokimyasal sentezi incelenerek, optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla iki kutuplu, damlamalı elektrokimyasal reaktörde sürekli çalışılarak, değişik koşullarda elde edilen kobalt (III) asetatın, kimyasal ve elektrokimyasal verimleri incelenmiştir.

2. ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİNİN İLKELERİ VE UYGULAMALARI

2.1. Elektrokimya ve Elektrokimya Mühendisliği

Endüstride uygulanmak istenen elektrokimyasal prosesler, ilk önce laboratuvar boyutundaki hücrelerde yapılmaktadır. Bu boyuttan endüstri boyutuna geçilirken ortaya çıkan sorunların çözümünde yalnızca elektrokimyanın ilkeleri yeterli olmamaktadır.

Elektrokimya, elektrik enerjisi ile oluşan kimyasal tepkimeler veya kimyasal tepkimeler sonucu üretilen elektrik enerjisi ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Elektrokimyasal proseslerde kullanılacak genel bağıntılar bulmak için, laboratuvar boyutlarındaki sistemlerin incelenmesinde, elek-

trokimyanın ilkelerinden yararlanırken prosesin endüstriye uygulanmasında ortaya çıkan sorunlar elektrokimya mühendisliği ilkeleri kullanılarak çözülür.

Elektrokimyanın ilkeleri dört grupta toplanabilir:

1. Elektrokimyasal termodinamik
2. Elektrot Kinetiği
3. Elektrolitik kütle aktarımı
4. Hücre gerilim ve akım dağılımları

Elektrokimya mühendisliğinin ilkeleri ise (elektrokimyanın ilkeleri yanında) aşağıda belirtilmiştir.

1. Isı aktarımı
2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı
3. Optimizasyon
4. Ölçek büyütme
5. Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı

2.1.1. Isı aktarımı

Elektrokimyasal reaktör tasarımında göz önünde tutulması gereken önemli etkenlerden biri, reaktörde oluşan ısıdır. Reaktörde oluşan ısı uzaklaştırılmazsa reaktörün sıcaklığının artmasıyla akım veriminde düşüş gözlenir. Kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, elektrokimyasal tepkimelerde de ısı, tepkime prosesini etkiler. Bu nedenle, tasarımda ısı aktarımı önem kazanır.

Isı kontrolü, reaktör yapısına uygun olarak değişik sistemlerle sağlanır. Laboratuvarda ısı kontrolü, elektrokimyasal hücre, bir soğutma banyosuna daldırılarak ya da reaktörün dışındaki bir ceketten soğuk su geçirilerek sağlanır. Büyük boyutlu reaktörlerde ısıyı uzaklaştırmak için ise;

1. Elektrolit, reaktör dışında bir ısı değiştiricisinden geçirilir.
2. Plakalar arası soğutmalı reaktörler kullanılır.
3. İçten soğutma sarımları veya reaktör soğutma ce-

ketleri kullanılır.

4. Dıştan veya içten buharlaştırmalı soğutma yapılır.

2.1.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı

Elektrokimyada, kütle aktarımının, yalnızca difüzyon yoluyla olduğu varsayılır. Genel olarak bir elektrokimyasal reaktörde, her bir çözünmüş madde için kütle aktarımı şu şekilde ifade edilir:

$$N_i = nU_i F C_i \nabla \phi - D_i \nabla C_i + C_i v \quad (2.1)$$

akı migrasyon (göç) difüzyon konveksiyon

Kütle aktarım hızı, elektrokimyasal prosesler için oldukça önemlidir. Eğer aktarım hızı çok düşükse, elektrot yüzeyindeki reaktiflerde azalma görülür. Bu da gerilimin artmasına, yan ürünlerin oluşmasına ve akım veriminin düşmesine neden olur. Bir çok elektrot tepkimesinde, reaktiflerin elektroda hareketi kadar, ürünün elektrot yakınından uzaklaştırılması da önemlidir.

2.1.3. Optimizasyon

Endüstriyel uygulamalar için, elektrokimyasal proseslerin ekonomik olması istenir. Bu nedenle, enerji tüketimi ve kapital maliyeti, mümkün olan en düşük düzeyde tutularak akım verimi ve hacim-zaman verimi arttırılmalıdır. Bunlar da; sıcaklık, basınç, pH, elektrolitin akış hızı, derişim, uygulanan gerilim ve reaktörü oluşturan elemanların çeşitli oranları gibi birçok değişkene bağlı olduğundan, teorik olarak en iyi çalışma koşulunu sağlamak oldukça zordur. Bu yüzden optimizasyon, parametrik araştırmalarla birlikte, elektrokimya mühendisliğinin diğer bir etkin alanını oluşturmaktadır.

ibl (1965 a) tarafından bir elektrokimyasal ürünün toplam maliyeti şu şekilde verilmiştir.

$$C_t = C_e + C_v + C_f + C_s \quad (2.2)$$

Bu değerlerin yerlerine, elektrot alanı (A), tepkime için gerekli elektrik miktarı (Q), birim elektrot alanı için ge-

rekli karıştırma gücü (W_s), ve toplam gerilim (V) değerleri yazılırsa, eşitlik

$$C_t = bQV + \frac{aQ}{i} + C_f + \frac{rW_sQ}{i} \quad \text{şeklını} \quad (2.3)$$

alır. Burada, a , birim elektrot alanı için spesifik yatırımı, b , birim elektrik fiyatını, r , spesifik karıştırma fiyatını, i , akım yoğunluğunu göstermektedir.

2.1.4. Ölçek büyütme

Ölçek büyütme işlemindeki amaç, laboratuvar ölçüsündeki reaktörün, daha önce belirlenen optimum çalışma koşullarını koruyarak, endüstriyel ölçüdeki boyutlarının bulunmasıdır. Bunun olanaksız olduğu durumlarda ölçek büyütme işlemi, boyutların büyütülmesi yerine optimize edilmiş pilot birimlerin sayılarının arttırılmasıyla yapılır.

2.1.5. Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı

Elektrokimya mühendisliğini ilgilendiren diğer bir konu da malzeme bilimi ve reaktör tasarımıdır. Reaktörlerde kullanılan elektrotların tasarımı için, elektrot malzemesinin bileşiminin ve elektrotların yapısı ile elektrot tepkimelelerinin hızı arasındaki ilişkinin bilinmesi gereklidir.

Elektrokimyasal reaktörlerin tasarımı ve geliştirilmesinde sağlanması beklenen koşullar, üçüncü bölümde belirtilmektedir.

2.2. Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal prosesler, kimyasal ve termodinamik olarak tersinir işlemlerdir. İlimli koşullarda yüksek maddede ve enerji verimi sağlanırken, tehlikesiz ve az miktarda atık madde oluşması, bu proseslerin çevre sağlığı açısından da önem kazanmasına neden olmaktadır.

Endüstride uygulanan elektrokimyasal prosesler genel olarak beş grupta toplanabilir.

1. Katodik yolla metallerin geri kazanılması: Metal-

lerin elektrolitik olarak indirgenmesinden yararlanılarak, çözültide bulunan değerli metallerin katotta toplanmasıyla geri kazanılması sağlanabilir.

2. Elektrokimyasal arıtma: Endüstriyel atık sular-
daki ağırmetaller katodik indirgeme ya da mineraller ve zehirli organik bileşikler anodik yükseltgeme ile sudan ayrılarak arıtma sağlanmaktadır.

3. Yüzey dekorasyonu ve koruma: Metaller elektrolizle çeşitli zeminlere kaplanarak, dekoratif, çok iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip korozyona dayanıklı yüzeyler oluşturulmaktadır.

4. İnorganik ve organik sentezler: Tuzlu suyun elektrolizinden klorür ve kostik sodanın üretimiyle başlayan sentezlerin yanısıra, küçük miktarlardaki ilaç ve parfüm üretimi de elektrokimyasal proseslerle gerçekleştirilmektedir.

5. Piller, yakıt pilleri, güneş pilleri: Gelişen teknoloji ile birlikte güvenilirliği daha fazla olan güç kaynaklarına duyulan gereksinim nedeniyle, ticari pil üretimine daha çok yer verilmektedir.

2.3. Elektrokimya Mühendisliğinin Geleceği

Elektriğin dışındaki enerji kaynaklarının kullanımından doğan sorunlar (kirlenme gibi) elektrokimyasal işlemlerle çözülebilir görünmektedir. Bu yöntemle, saf ve temiz kimyasal madde üretilebilmesi, aynı zamanda enerji elde edilebilmesi nedeniyle bu tür proseslerin gelecekte daha da yaygınlaşacağı düşünülmektedir. Genel olarak elektrokimyasal işlemler daha az kirleticidir. Bunun yanında diğer yöntemlerle oluşan kirlenmeyi gidermek için de elektrokimyasal yollar kullanılmaktadır.

Son yıllarda, elektrokimyasal atık arıtma işlemlerine ve seyreltik çözültülerden metal kazanma yollarına duyulan ilgi artmaktadır.

Elektrolizle kaplama yıllardan beri uygulanan hatta,

sanat haline gelmiş bir işlemdir.

Elektrokimyasal prosesler üzerine yapılan araştırmalar, nükleer enerjinin elektriği daha ucuza üretmesi nedeniyle daha da artacaktır. Doğal kaynakların tükenmesi ve nükleer enerjinin daha kullanışlı hale gelmesi, elektrokimyasal yöntemlerin daha fazla uygulanmasına neden olacaktır.

Elektrokimyasal sistemlerdeki malzeme sorunlarının önemi devam etmesine karşın, son yıllarda yapılan çalışmalar iyi sonuç vermiş ve bir reaktörün çeşitli kısımları için uygun malzemeler geliştirilmiştir.

Bütün bu belirtiler, elektrokimyasal proseslerin 2000 yılından sonra endüstride geniş kullanım alanı bulacağına göstergesidir.

3. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER

3.1. Elektrokimyasal Reaktör Tasarımı

Reaktör, bir elektrokimyasal prosesin en önemli bölümünü oluşturur. Bugüne kadar elektrokimyasal proseslerin çok yaygın olarak kullanılamamasının başlıca nedeni elektrokimyasal reaktörün tasarımında karşılaşılan güçlüklerdir.

Laboratuvar koşullarında, elektrokimyasal deneyler için bir hücrenin tasarımında aşağıdaki etkenler göz önünde tutulur (Pletcher, 1975):

1. Çalışma elektrodunun gerilimi doğru ölçülebilmelidir.
2. Çalışma elektrodunun bütün yüzeyi boyunca akım yoğunluğu ve dolayısıyla, gerilim düzgün dağılmış olmalıdır.
3. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot, hücre direncini azaltmak için mümkün olduğu kadar birbirine yakın olmalıdır. Bu hem akımı arttırır, hem de hücrenin dirençten dolayı ısınmasını azaltır.

Endüstride ise elektrokimyasal prosesler için daha büyük hücre ve değişik tasarım kavramları gerekliliği ortaya çıkar. İdeal bir endüstriyel hücre için tasarım koşulları Goodridge

(1968) tarafından belirlenmiştir. Goodridge'e göre;

1. Elektrodun yüzey alanının reaktör hacmine oranı büyük olmalıdır. Eğer elektrot yüzey alanının, reaktörün birim hacmine oranı büyükse, küçük reaktörler kullanılabilir. Bunu sağlamanın bir yolu, partikül elektrot kullanmaktır. Küçük hücrelerin yatırım maliyeti düşük olur, aynı zamanda az yer kaplarlar.
2. Elektrot gerilimi her yerde aynı olmalıdır. Elektron aktarımının verimliliği, elektrot gerilimine bağlıdır.
3. Isı ve kütle aktarımı iyi olmalıdır. Akım verimi sıcaklığa bağlı olduğundan, reaktör, elektrokimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan ısıyı iyi dağıtabilecek kapasitede olmalıdır.
4. Sürekli prosese uygun olmalıdır. Proses sürekli ise, ürünler başka bir tepkime vermeden ortamdaki alınabilir. Reaktif derişimi zamanla değişmediğinden kararlı hal elde edilebilir. Aynı zamanda sürekli kalite kontrolü yapılabilir.
5. Yapı basit olmalı, elektrot kolay çıkarılıp takılabilmelidir. Basit yapı her zaman maliyetin düşük olmasını sağlar.
6. Gaz halindeki reaktiflerle veya ürünlerle çalışılabilmelidir.
7. Yüksek basınçta ve sıcaklıkta çalışılabilmelidir. Reaktif gaz olduğu zaman yüksek basınçta çalışmak gerekebilir, çünkü gazların sıvılardaki çözünürlüğü basınçla artar.
8. Maliyeti düşük olmalıdır.
9. Hücre gerilimi düşük, yani hücre direnci küçük olmalıdır.
10. Tüm parçaların ömrü uzun olmalıdır.
11. Değişik fazlar arasında iyi bir **değme** sağlanabilmelidir.
12. Diğer proseslerle birleştirilebilmelidir.

3.2. Elektrokimyasal Reaktör Tipleri

Genel olarak reaktörler şu şekilde gruplandırılabilir:

1. Karıştırmalı tank
2. Paralel plakalı
3. Kapiler aralıklı
4. Partikül elektrotlu
 - a- Sabit yataklı
 - b- Süspansiyon yataklı
 - c- Akışkan yataklı

3.2.1. Karıştırmalı tank reaktör

Alıkonma süresinin uzun olduğu kesikli prosesler için kullanılmaktadır. Karıştırmalı tank reaktörlerde ısı kontrolü dıştaki ceketten yapılabileceği gibi içine yerleştirilen spirallerden soğuk su geçirilerek de yapılabilir. Reaktör olarak genellikle cam gibi katı, tepkimeye girmeyecek malzeme seçilir. Fakat bazen reaktörün iç duvarı, elektrotlardan biri olacak şekilde, iletken bir malzemedен de yapılabilir. Anottaki yükseltgenme ürününün katotdaki indirgenme tepkimesi ile (veya tersi) etkileşmediği durumlar dışında diyafram gereklidir. Elektrotlar tel, yuvarlak veya yassı çubuk, plaka veya tel kafes biçiminde olabilir. Elektrotlar arasındaki uzaklık, hücrenin direncini ve böylece akım geçişi sırasında ısı oluşumunu azaltmak için mümkün olduğu kadar küçük tutulmalıdır.

3.2.2. Paralel plakalı reaktör

Plaka ve çerçeve veya filtre pres hücreler olarak da bilinirler (şekil 3.1). Büyük boyutlu elektroorganik sentezler için en yaygın reaktör tipidir. Elektrolit için bölmeler oluşturulacak şekilde yalıtkan contalarla veya çerçevelerle birbirinden ayrılmış, yanyana konulmuş plaka elektrotlardan oluşmuştur. Hücreler seri bağlanır, elektrolit akışı genellikle paraleldir. Düzlem elektrot kullanıldığından elektrot gerilimi sabit tutulabilir. Bu tip hücrelerde sürekli işlem kolay, fakat hücre içindeki sıcaklık kontrolü zordur. Bu reak-

törlerde yüksek basınçla da çalışabilir. Filtre pres hücrelerin bir dezavantajı, reaktör tamamen sökülmeden elektrotların değiştirilmesinin olanaksız olmasıdır. Bu hücrenin diğer bir dezavantajı da, ısı aktarımının iyi olması için akışkan hızlarının yüksek tutulması ve bu yüzden pompalama maliyetinin fazla olmasıdır.

3.2.3. Kapiler aralıklı reaktör

Beck and Guthke (1969), anot ile katot arasındaki uzaklığı azaltma ilkesine uygun reaktör tasarımları üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Elektrotların arasındaki uzaklık küçültülerek, anot ve katot arasındaki elektrolitte omik gerilim düşüşü ve dolayısıyla enerji tüketimi azaltılmış olur. Elektrik iletkenliği az olan sistemler için de kullanılabilir.

3.2.4. Partikül elektrotlu reaktörler

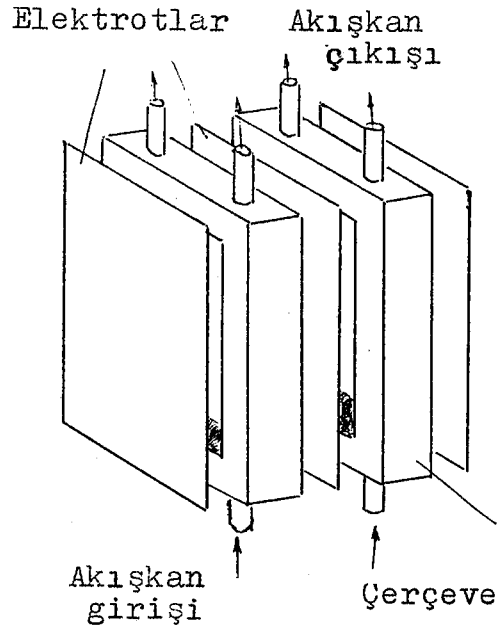
Partikül elektrotlu reaktörlerin avantajı, elektrot alanının hücre hacmine oranının büyük olmasıdır.

1. Sabit yataklı reaktörler:

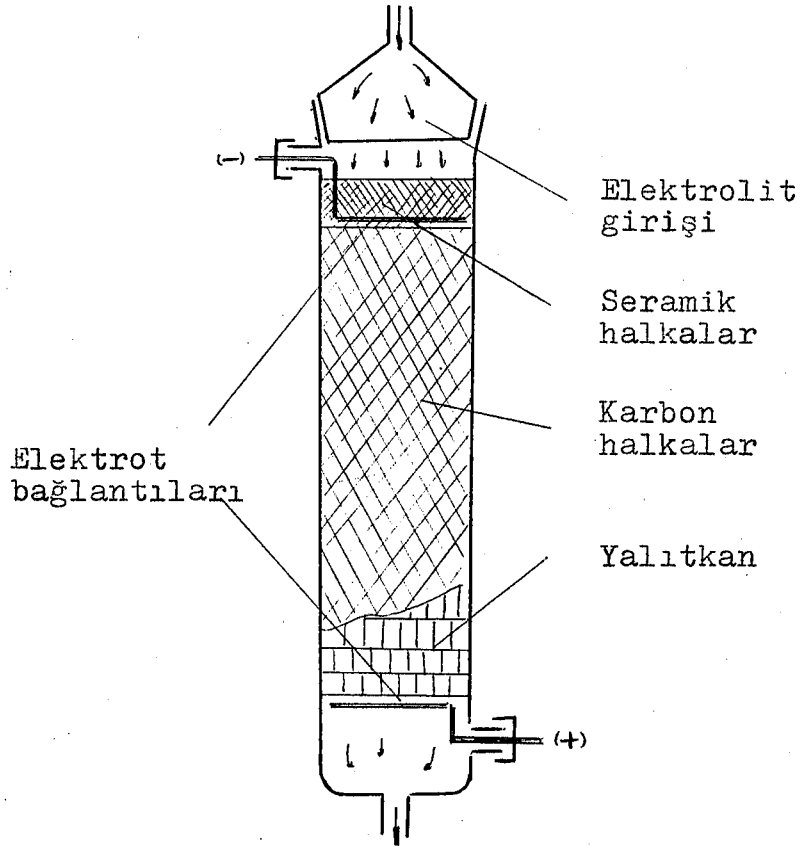
Örnek olarak şekil 3.2'de gösterilen iki kutuplu damlamalı reaktör verilebilir. Reaktör, yalıtkan malzemelerle birbirinden ayrılmış iki kutuplu hücrelerden ve her iki uçta bulunan elektrot bağlantılarından (platin, kurşun, grafit gibi) oluşmuştur. Elektrolit, tüm yüzeye dağılabilmesi için elektrodun üstündeki inert partiküllerin üzerine püskürtülür. Daha sonra elektrolit, elektrotların yüzeyinde ince bir film oluşturarak, karbon Rasching halkaları tabakasına akar. Tabakalar birbirinden gözenekli plastik tüllerle ayrılmıştır. Basit yapısıyla düşük maliyetli bir reaktördür ve çok iyi bir değme yüzeyi sağlanabilir. Fakat elektrot yüzeyindeki gerilim dağılımında ve alıkonma süresi aralığında sorunlar çıkabilir.

2. Süspansiyon yataklı reaktörler:

Elektrot bölmelerinin birinde veya ikisinde süspansiyon halinde iletken partiküller bulunan reaktörlerdir. Böyle bir



Şekil 3.1 Paralel plakalı reaktör



Şekil 3.2 İki kutuplu damlamalı reaktör

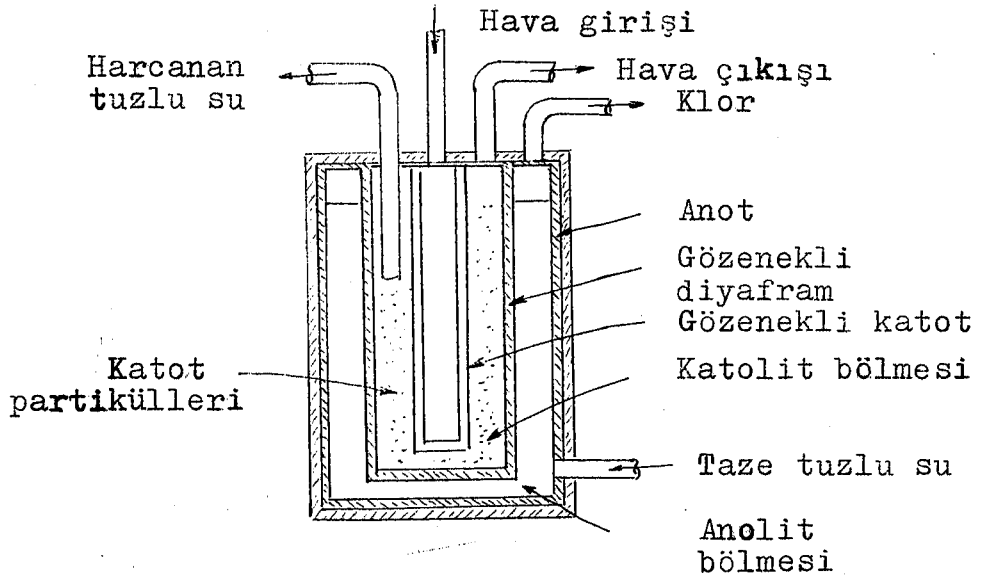
sistem Butler and Fawcett (1964) tarafından klor eldesinde, sodyum klorürün elektrolizi için önerilmiştir. Şekil 3.3'de gösterilen hücre, bir cam veya polipropilen silindirden oluşmuştur. Katot ve anot, bir sinter cam veya asbest diyaframla ayrılmıştır. Katolit bölmesine, eşmerkezli, gözenekli grafit katot yerleştirilir. Hücrenin iç duvarı, anot görevini yapan karbon veya platinle (platinlenmiş grafit) kaplanmıştır. Katodun içine oksijen veya hava verilir. Katot ve diyafram arasına grafit partiküller yerleştirilir. Bu partiküller sodyum klorür çözeltisiyle süspansiyon oluşturur.

3. Akışkan yataklı hücreler:

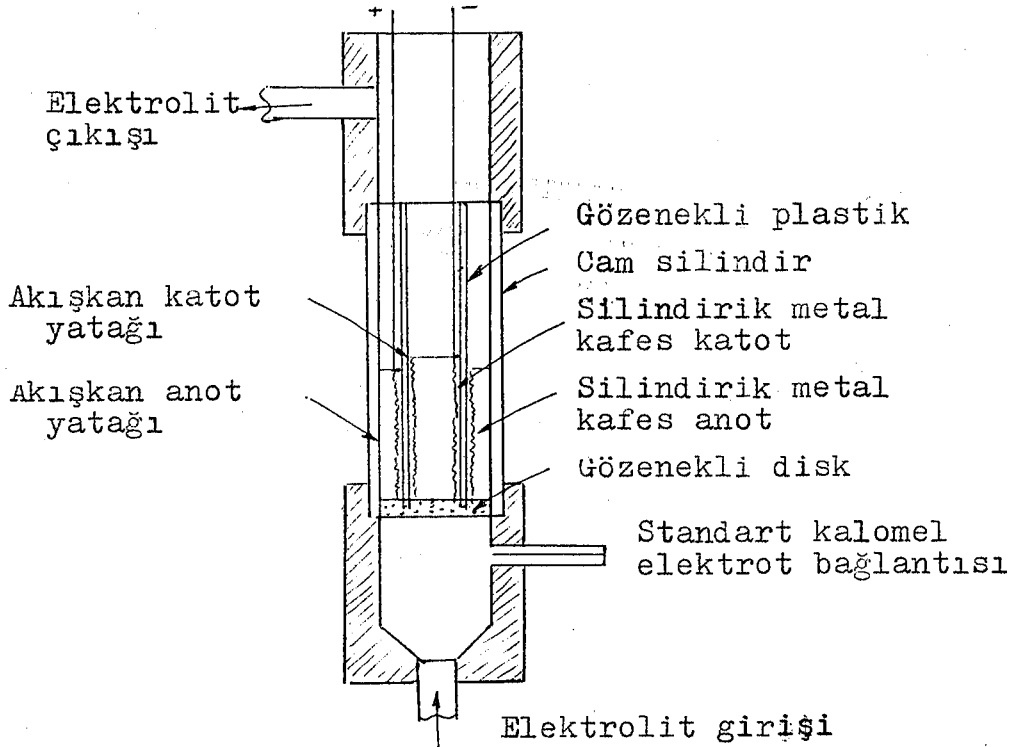
Bu hücreler, bir veya iki elektrot ve elektrolitin yukarı doğru akışıyla akışkan hale getirilmiş (%10-20 genişleme) metal veya metal kaplanmış partiküllerin yatağından oluşmuştur (şekil 3.4). Yatağa akım, iletken kafes şeklindeki tellerle sağlanır. Hücre ve gözenekli plastik diyafram silindirikdir. Elektrolit, hücrenin tabanındaki bir sinter cam dağıtıcıdan verilir. Akışkan yatak, elektrot alanının hücre hacmine oranının çok yüksek olmasını sağlar. Bu hücrelerin bir dezavantajı, derişik çözeltiler kullanıldığında, partiküllerin prosesi durduracak kadar birikmelere neden olabilmesidir.

3.3. Elektrokimyasal Reaktörlerin Özgün Elektrot Alanları

Çizelge 3.1'de bazı reaktörlerin özgün elektrot alanları, yani elektrodun yüzey alanının reaktör hacmine oranı verilmektedir (Fleischmann and Pletcher, 1975). Paralel plakalı reaktörlerde özgün alanın oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3 Butler/Fawcett hücresi



Şekil 3.4 Backhurst akışkan elektrotlu hücre

Çizelge 3,1 Bazı elektrokimyasal reaktörlerin özgül elektrot alanları

Hücre	Alan/Hacım (cm ⁻¹)
Filtre pres	0,97
Filtre pres (diyaframlı)	0,33
Hooker klorür hücresi (tankta plaka elektrotlar)	0,037
Kapiler aralıklı hücre	4
Dolgulu yataklı elektrot	75
Akışkan yataklı elektrot	75
İki kutuplu dolgulu yataklı hücreler	20

Elektrokimyasal hücreler, katolitik reaktörlere göre daha düşük hacim-zaman verimlerine sahiptirler. Son yıllarda, elektrotların özgül alanlarını arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Böylece hacim-zaman verimleri de katolitik reaktörlerinkine yaklaşmaktadır.

3.4. Elektrokimyasal Reaktörlerin Kütle Aktarım Bağlılıkları

Fiziksel yapıyı anlayabilmek için bütün hidrodinamik koşulları sağlayan kütle aktarım bağıntısını bulmak gerekmektedir. Genel olarak eşitlik,

$$Sh = cRe^n Sc^m \quad (3.1)$$

olarak gösterilebilir. Burada Sh, Sherwood, Re, Reynolds, Sc, Schmidt sayılarıdır. c, m, n sabitleri deneysel olarak bulunur ve arayüzeyin durgunluk derecesini gösterir.

Durgun arayüzey için: $c \approx 0,6, m \approx 0,5, n \approx 0,33$

Serbest hareket eden arayüzey için: $c \approx 1,1, m \approx 0,5, n \approx 0,5$

Çizelge 3,2'de bazı reaktörlere ve akış hızlarına göre kütle aktarım bağıntıları verilmiştir (Coeuret and Storck, 1981).

Çizelge 3.2 Bazı reaktörlerin kütle aktarım bağıntıları

Reaktörler	Parametreler	Bağıntılar	Kullanılma aralığı
Paralel plaka (laminer akım)	d_e : ekivalent hücre çapı		$75 < Re < 2000$
	$Re = \frac{U \cdot d_e}{\nu}$, $Sc = \frac{\nu}{D}$	$Sh = 1,85 (Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L})^{1/3}$	$600 < Sc < 12000$
	$Sh = \frac{k \cdot d_e}{D}$		$0,05 < d_e/L < 20$
Paralel plaka (türbülent akım)	$Re = \frac{U \cdot d_e}{\nu}$, $Sc = \frac{\nu}{D}$	$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{1/3}$	$2100 < Re < 30000$
Küresel partiküllü sabit yatak	ϵ : porozite	$\epsilon \cdot j_D = 1,1 \cdot Re_p^{-0,72}$	$Re_p < 10$
	d_p : partikülün çapı	$\epsilon \cdot j_D = 0,45 Re_p^{-0,41}$	$Re_p > 10$
	$Re_p = \frac{U \cdot d_p}{\nu}$, $j_D = \frac{k}{U} \cdot Sc^{2/3}$		
Kapiler aralıklı hücre	h : elektrotlar arası açıklık	$Sh = 2 \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{1/3} Sc^{1/3} Re^{1/3}$	$Re < 2 \times 10^4$
	r : diskin dış yarıçapı		
	r_i : iç yarıçap	$Sh \sim \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{0,8} Re^{0,8}$	$Re > 4 \times 10^5$
	Q_v : hacimsel debi		
	$Re = \frac{Q_v}{h \cdot \nu}$, $Sh = \frac{k \cdot h}{D}$		
Pompa tipi hücre	ω : açısal hız		
	$Sh = \frac{k \cdot h}{D}$	$Sh \sim \left(\frac{h}{r} \right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{1/2} (Re - Re')^{1/2}$	
	$Re = \frac{Q_v}{h \cdot \nu}$, $Re' = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu}$		$(Re/Re') < 0.75$

3.5. Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik Açıdan İncelenmesi

Ibl (1965 a, 1977), bir ürün maliyetini hesaplamak için oldukça basit bir model önermiştir. Bu modele göre toplam ürün maliyeti üç kısımdan oluşmaktadır:

$$K = K_E + K_I + K_O \quad (3.2)$$

Enerji maliyeti K_E , akım yoğunluğuyla doğrusal olarak değişir. Yatırım maliyeti K_I , akım yoğunluğuyla ters orantılıdır. K_O ise akım yoğunluğuna bağlı değildir.

Enerji maliyeti K_E , şu eşitlikle verilir:

$$K_E = bQU = bQ(U^0 + RI) \quad (3.3)$$

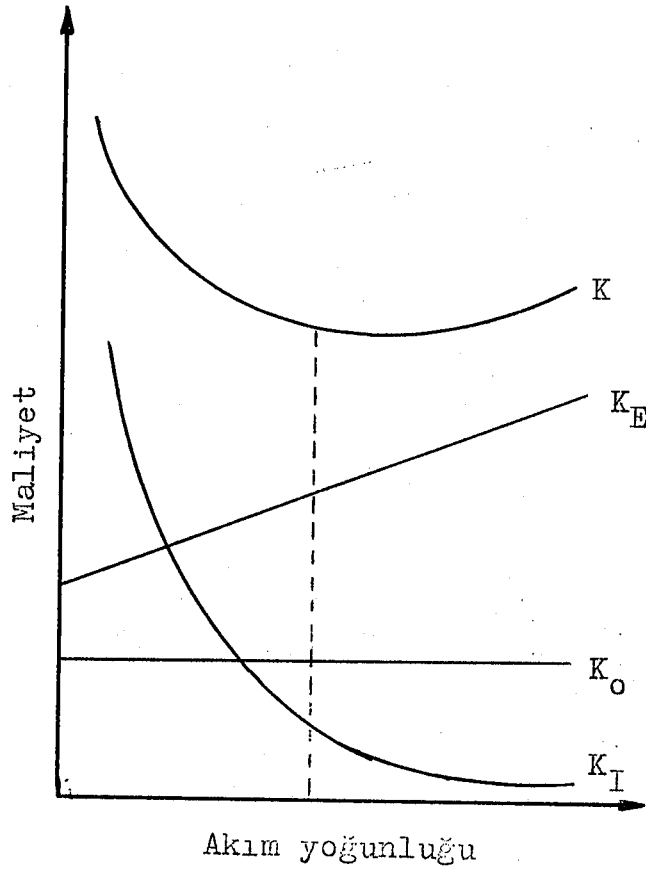
Elektrokimyasal reaktör için yatırımla doğrudan bağlantılı olan özgül maliyet K_I , akım yoğunluğuyla ters orantılıdır. Daha yüksek akım yoğunluğunda daha çok ürün elde edilir. K_I şu şekilde ifade edilir.

$$K_I = a (At) = Qa/I \quad (3.4)$$

Aşınmayı ve kapital üzerindeki faizi içeren a terimi sabit oranda kabul edilir. Diğer işletme maliyetleri ve reaktörün içinde bulunduğu binanın yatırımıyla ilgili harcamaları da K_I içine alır.

Akım yoğunluğuna bağlı olmayan K_O , hammaddelerin fiyatını (stokiyometrik olarak tüketilen elektrotlar da dahil olmak üzere), ürünün ve hammaddelerin işleme alınmasıyla ilgili iş gücü ve yatırım maliyetlerini içermektedir.

Maliyet bileşenleri ve toplam maliyet, bir örnek olarak şekil 3.5'de gösterilmiştir.



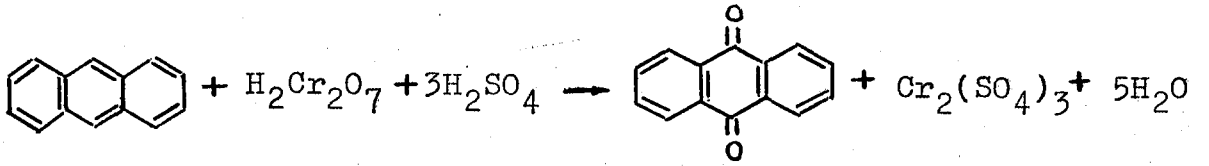
Şekil 3.5 Maliyet bileşenleri ve minimum ürün maliyeti için optimizasyon

4. İNDİREK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

4.1. Genel

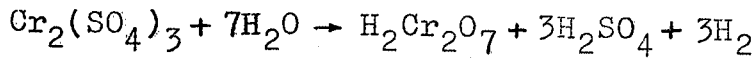
İndirek elektrokimyasal prosesin temeli, oluşturulan bir redoks reaktifi kimyasal tepkimede kullanmak ve daha sonra reaktifi elektrokimyasal olarak yeniden oluşturmaktır. Elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeler ayrı reaktörlerde yapıldığında, tepkimede kullanılacak organik madde, elektrokimyasal reaktöre girmemiş olur. Bu ise, indirek prosese bir avantaj sağlar.

İndirek elektrokimyasal prosese örnek olarak antrase-nin kromik asitle yükseltgenmesiyle antrakınon elde edilmesi gösterilebilir (Mantell, 1968; Clarke, et al., 1976).



Çözünmeyen antrakinon süzülerek alınır, krom sülfat da bir elektrokimyasal hücrenin anodunda kromik asite dönüştürülür. Bu durumda proses, her deneyde taze kromik asit kullanmaktan daha ucuza gelmektedir. Ayrıca, kromik asit çözeltisinin, kanserojen bir madde olan kromik asit tozundan hazırlanmasından doğacak olumsuzluklar da ortadan kaldırılmış olmaktadır.

Yeniden kromik asit elde etme işlemi aşağıdaki tepkimeye göre olmaktadır.



Yükseltgenme, bölünmüş bir hücrede, kurşun /PbO₂ anodunda gerçekleşmektedir. Kurşun veya paslanmaz çelik olan katotta hidrojen açığa çıkmaktadır.

Bu örnekte, indirek elektrokimyasal proseslerin iki önemli avantajı görülmektedir. Birinci avantaj, rejenerasyon sırasında, elektrottaki reaktif derişimini yeterli düzeyde tutmak için fazla miktarda reaktifin çözeltiye katılabilmesidir. Bu aşırı miktar, kütle aktarım sorunlarını azaltarak, rejenerasyonun sonlarına doğru elektrokimyasal verimin düşmesini önlemektedir.

İkinci avantaj, kromik asitin her zaman kullanıma hazır olmasıdır. Böylece, organik reaktifin tam olarak yükseltgenmesini sağlamak için, her an tepkime ortamına ilave edilebilir. Redoks çözeltisi de atılmadığından, bu işlemler ek bir harcama gerektirmemektedir.

Elektrokimyasal proseslerde üzerinde durulması gereken dört ana konu bulunmaktadır:

1. Hidrodinamik: İnorganik redoks maddelerinin rejenerasyonu difüzyon kontrollü bir proses olduğuna göre rejene-

T. G.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

MÜHÜR KÜTÜPHANESİ

rasyon işlemleri sırasında akım verimi düşebilir. Akım verimi, uygun hidrodinamik koşulların sağlandığı bir elektrokimyasal reaktör seçimiyle arttırılabilir.

2. Safsızlıklar ve yan ürünler: Ticari organik maddeler genellikle % 1-2 oranında safsızlık içermektedir. Bazı durumlarda, bu safsızlıklar asıl bileşikten daha kolay yükseltgenir ve genellikle CO₂ ve su oluşur. Bu ise verimin düşmesine ve ürün kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Böyle durumlarda, yükseltgenme işleminden önce başlangıç maddelerinin saflaştırılması gerekmektedir.

Bazen de, başlangıç maddesinde organik safsızlıklar olmamasına karşın yükseltgenme sırasında yan ürünler oluşabilir. Özellikle yan ürünler tepkime ortamında çözünüyorsa, yükseltgenin rejenerasyonu sırasında büyük akım verimi kayıplarına neden olur. Bunun önlenmesi için, rejenerasyondan önce yan ürünler aktif karbonla veya çözücülerle ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

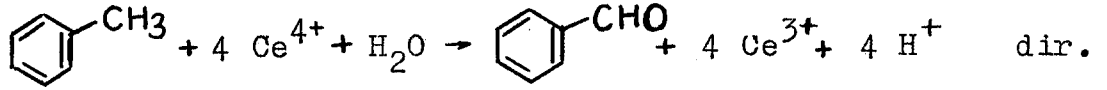
3. Karıştırma ve dağılma: Elektrolit ortamıyla (genellikle su) karışmayan organik maddelerin yükseltgenmesinde iyi bir karıştırma ve dağılma gereklidir. İyi bir dağılma, başlangıç maddelerinin üründe absorpsiyonunu önleyerek, yükseltgenmenin verimini arttırır.

4. Elektrolit kullanımı: Elektrokimyasal sistemlerde, elektrolit kalitesini, içinde minimum safsızlık olacak şekilde tutmak da önemlidir. Örneğin, kimyasal ve elektrokimyasal tepkimelerde kullanılan su, buharlaşma sırasında azalabilir. Bu nedenle, reaktöre eklenen suyun çok saf olması gerekmektedir. Redoks elektrolitleri birkaç kez kullanılabilir. Fakat işletme suyundan gelen kalsiyum, magnezyum gibi iyonik maddeler fazla miktarda ise elektroliz prosesini bozabilir.

İndirek elektrokimyasal proseste, işletme sorunlarını daha da azaltmak için, yukarıda belirtilen noktalara ek olarak;

1. Elektrolitin organik kalıntılar veya işe yaramayan metal iyonlarıyla kirlenmesi önlenmelidir.

2. Basit, kolaylıkla bakımı yapılabilen cihazlar kul-



Toluen suda çok az çözüldüğünden, kütle aktarımını sağlamak için iyi bir karıştırma gereklidir. Bu yöntemde 5M perklorik asitle sürekli (237 saat) yükseltgenme sonucunda % 98,8 benzaldehit elde edilmiştir.

Ce(IV)'ün elektrolitik rejenerasyonunda en önemli zorluk, anot malzemesinin seçiminde olmuş, birçok anot malzemesi denendikten sonra, platinlenmiş titanyum veya titanyum oksit üzerine platin oksit kaplanmış anotların uygun olduğu bulunmuştur. 5 M HClO₄ içinde 0,4 M Ce(III) perkloratın yükseltgenmesinde % 80-90 akım verimine ulaşılmıştır.

4.2.1.1 Maliyet hesapları

Maliyet hesapları, yıllık kapasitesi 2000 ton benzaldehit olan bir işletmeye göre yapılmıştır. Amortisman süresi 6 yıl olarak alınmış ve tüm işletme birimleri bu süreye göre tasarlanmıştır. Proseste, elektrolitten organik maddelerin ekstraksiyonla ayrılması için kullanılan, çözücünün iki basamaklı bir geri kazanım işlemi ile, oluşan ürünü, geri döndürülen besleme çözeltisinden ayırmak için kullanılan bir destilasyon işlemi de bulunmaktadır. Yapım maliyetlerini içeren minimum toplam maliyet kriter olarak alınarak optimumun, 1130 A /m² akım yoğunluğunda, % 88 akım veriminde çalışan 91,4 cm yarıçaplı, 86,4 cm uzunluğunda 31 hücre olduğu bulunmuştur. Bakır katotlara ve platinlenmiş titanyum anotlara göre hesaplanan toplam hücre maliyetinin 525 000 ₺ olduğu, bunun 394 000 ₺ inin sadece platine ve platinleme işlemine ait olduğu belirtilmiştir. Bu değere işletmenin elektroliz kısmını tamamlayan pompaların, doğrultucuların ve ısı değiştiricisinin maliyetleri eklenmelidir. Maliyetler özet olarak çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 2000 ton benzaldehit / yıl üreten bir işletme için yatırım maliyeti (1000.-\$)

1. Proses donatımı	787
2. Boru sistemi	315
3. Çelik yapı	64
4. Cihazlar	106
5. Doğrultucular ve diğer elektrik donatımı	146
6. Montaj	445
7. Binalar	172
8. Indirek maliyet	247
9. Elektrotlar (platin)	394
10. Kimyasal maddeler (elektrolit, çözücü)	212
11. Emniyet faktörü (% 22,66)	2888
	654
12. İşleme kapitali (besleme çözeltisi ve ürünün depolanması)	708
TOPLAM	4250

Bu maliyetler tam olarak kurulmuş işletme için yatırımı göstermektedir. Gerçek üretim maliyeti, yatırım üzerindeki faiz ve amortisman, hammaddelerin fiyatları, ücretler, bakım ve genel giderler düşünülerek 1 ton benzaldehit için yeniden hesaplanmış ve çizelge 4,2'de gösterilmiştir. Benzaldehitin pazar fiyatı 1875 \$/ton olduğundan indirek elektrosentez için 1263 \$ üretim maliyeti emniyetli bir kâr marjını vermektedir.

Çizelge 4.2 İndirek elektrosentezle elde edilen 1 ton benzaldehitin üretim maliyeti

	Elektrolitik Kısım	Toplam
Hammadde	-	154
Genel giderler	54	197
Bakım	20	119
Ucretler	38	152
Yatırım	139	392
Enerji	86	249
Toplam	337 ₺	1263 ₺

Elektrot malzemelerinin (titanyum, platin) ve elektrolitin (HClO_4) pahalı olmasına karşın, proses ekonomik olabilmektedir. Ancak proses ekonomik olmasına karşın, perkloratların pahalı olması nedeniyle değişik bir redoks elektrolit sisteminin seçilmesinin daha iyi olabileceği düşünülmüştür.

4.2.2. Co(III) ile yükseltgeme

$\text{Co(III)}/\text{H}_2\text{SO}_4$ sisteminin $\text{Ce(IV)}/\text{HClO}_4$ sistemine göre iki avantajı vardır: organik maddeler bir tehlike yaratmamakta, ayrıca daha ucuz olmaktadır. Bu proseste elektrot olarak pahalı olan titanyum/platin yerine titanyum/kurşun dioksit elektrotları kullanılmıştır.

Optimum koşulların, 12°C de, $6,75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içinde, $0,35 \text{ M Co(II)}$ ile sağlandığı bulunmuş, 10 mA / cm^2 akım yoğunluğunda, % 70 akım verimiyle Co(III) elde edilmiştir. Co(III) çok iyi bir yükseltgen olduğundan, çözücü olan suyu oksitlemektedir. Bu yüzden, tehlikeli hidrojen oksijen karışımını engellemek için anolit ve katolit birbirinden ayrılmalıdır. Bu proseste filtre pres tipi hücre kullanılmıştır.

Bu çalışmada kolaylıkla % 85 madde veriminde benzalde-

hit elde edilebilmiştir. Bununla beraber, 1 kg benzaldehit elde etmek için fazla miktarda 0,1 M Co(III) kullanmak gerekmiş, bu ise elektrolit işleme kapasitesini arttırmıştır. Yükseltgen derişiminin arttırılmasıyla elektrolit miktarı azaltılarak toplam maliyette düşme sağlanabilir.

Genel olarak, bütün bu çalışmalarda benzaldehitin indirek elektrosentezinin, ekonomik olarak işletmeye uygun olduğu gösterilmiştir. Yapılan hesaplarda, kimyasal reaktörde yükseltgen tüketiminin sadece 0,1 M ve yükseltgenme hızının 0,5 M/saat olduğu varsayımı yapılmıştır. Halbuki $Co(IV) / HClO_4$ sisteminde yükseltgen derişimi 1 M, reaksiyon hızı 2 M/saat olduğunda üretim maliyeti 900 \$/ton'a düşmektedir. Bu ise prosesi daha cazip hale getirmektedir.

5. YUKSELTGEN OLARAK KULLANILAN KOBALT(III)

5.1. Yükseltgen Olarak Kullanılan Kobalt(III) Asetatın Elde Edilmesi

Kararlı kobalt(III) bileşikleri genelde kompleks yapıdadır. Analitik amaçlar için en etkin ve elverişli kompleks kobalt(III) asetattır (Bricker and Loeffler, 1955). Kobalt(III) kompleksinin, gerek endüstride, gerekse laboratuvarında çok kullanılması sentezini de ön plâna çıkarmaktadır. Kobalt(III) asetatın sentez yöntemleri şöyle sıralanabilir:

1. Kobalt(II) asetatın ozonizasyonu (Hay, et al., 1960)
2. Perasetikasit ile yükseltgeme (Koubek and Edwards, 1963)
3. Kurşun(IV) asetat ile yükseltgeme (Benson, et al., 1960)
4. Perbenzoik asit ve m-kloroperbenzoikasit ile yükseltgeme (Sheldon and Kochi, 1976)
5. Elektrokimyasal olarak yükseltgeme (Sharp and White, 1952)

Bütün bu yükseltgenme yöntemlerinin herbirinin kendilerine göre sakıncaları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları

şöyle sıralanabilir:

a- Saf olarak kobalt(III) elde edilememesi ve kobalt (III) yanında kobalt(II)'nin de varolması.

b- Ozonizasyon gibi bazı sentez yöntemlerinin çok özel düzenekler istemesi, pratik yönünün olmaması ve tehlikeli olması.

c- Kurşun(IV) asetatın ayrılmasında görüldüğü gibi, kobalt(III)'ün izole edilmesinde güçlüklerle karşılaşılması.

Yukardaki kobalt(III) asetat sentez yöntemlerinden teorik olarak en uygun olanı elektrokimyasal yöntemdir. Bunun nedeni saf olarak kobalt(III) asetat sentezinin mümkün olması ve yöntemin oldukça basit olmasıdır.

Elektrokimyasal kobalt(III) asetat sentezi çalışmaları, (Sharp and White, 1952, 1957) 1952-1957 yılları arasında yürütülmüş ve o tarihten son yıllara kadar bir daha bu tür çalışmaya literatürde pek rastlanmamıştır. Yine literatürde, kobalt(III) asetatla yapılan bütün yükseltgenmelerde, kobalt (III) asetatın elde edilmesinde kimyasal yöntemin tercih edildiği ve elektrokimyasal yöntemin kullanılmadığı görülmektedir. Bunun nedeni de Sharp ve White'in yaptığı çalışmalarda başarılı bir sentez yöntemi geliştirilememiş olmasıdır. Adı geçen çalışmalarda, elektroliz, %5 sulu asetik asit çözeltisi içinde ve platin anotta gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar, kobalt(III) asetat sentezi başarılıymışsa da bu çalışmada kobalt(II)'den kobalt(III)'e dönüşüm düşüktür. Akım yoğunluğunun düşük olması da, bu tür sentez yönteminin cazip olmaktan çıkmasına bir başka neden olmuştur. Sharp ve White'in çalışmalarında, elde edilen çözeltide, daima kobalt (II) iyonu ve su bulunması, yükseltgen çözeltinin kararlı olmasını önlemektedir.

Öte yandan, Sharp ve White'in çalıştığı yıllarda, henüz potansiyostatın geliştirilmemiş olması nedeni ile, çalışmaların kontrollü gerilimde yapılamadığı gözlenmiştir. Son yıllarda, başka araştırmacıların da kobalt(III) asetat sentezinde, elektrokimyasal yöntemi kullandıkları görülmekte-

dir. 1970 yıllarında, Budisinsky ve arkadaşları (Budisinsky, et al. 1971), kobalt(III) asetatın kararlı çözeltisini, elektrokimyasal olarak elde etmeyi başarmışlardır. Adı geçen çalışmada, elektrot olarak yine platin kullanılmış, ancak, elektroliz hücresinde, farklı membranlar denenerek iyi bir şekilde kobalt(III) asetat sentezine çalışılmıştır. Her ne kadar, kararlı bir kobalt(III) asetat çözeltisi elde edilmiş ise de, elektroliz sırasında akım yoğunluğunun $0,5 \text{ mA/cm}^2$ gibi çok düşük bir değerde olması, adı geçen çalışmanın da önemini yitirmesine neden olmuştur. Sözü edilen çalışmada, kontrollü gerilimde çalışılmadığı, bu nedenle de yüksek akım veriminde, kobalt(II) asetat içermeyen, kobalt(III) asetat sentezinin yapılamadığı görülmüştür.

Ülkemizde yapılan çalışmalarda Ü.Bakır (Bakır,1983), karıştırmalı tank reaktörde, kontrollü gerilimde yaptığı çalışmalarla, kobalt(II) asetatın % 98'e ulaşan verimlerle kobalt(III) asetat elde etmeyi başarmıştır. Bu çalışmalarda akım verimi % 77, akım yoğunluğu da $2,9 \text{ mA/cm}^2$ olmuştur. Fakat prosesin kesikli olması, endüstriye uygulanabilirliğinde dezavantaj olmaktadır.

Z.Poyraz, elektrokimyasal kobalt(III) asetat sentez çalışmalarını filtre pres reaktörde yapmıştır (Poyraz, 1983). Bu çalışmada en yüksek kobalt(III) asetat dönüşümü için, çalışma geriliminin 2 volt ve elektrolit akış hızının $0,5 \text{ ml/dk}$ olduğu belirlenmiştir. Bu reaktörde, % 90 akım veriminde, $4,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, % 26 dönüşüm sağlanabilmiştir.

A.Güvenç ise, iki kutuplu, dolgulu, damlamalı reak-

törde yaptığı çalışmalarda en yüksek % 25 dönüşüme ulaşabilirken, elektrolit akış hızı 2,2 ml/dk, çalışma gerilimi 3,6 volt/tabaka akım yoğunluğu da 1,5 mA/cm² olmuştur (Güvenç, 1983).

Bu çalışmada ise, iki kutuplu, damlamalı bir reaktör tipinde, sürekli çalışılarak, % 400'e ulaşan akım ve-
riminde, 3 mA/cm² akım yoğunluğunda, % 45'e varan dönüşümlerle kobalt(III) asetat sentezi başarılabilmiştir.

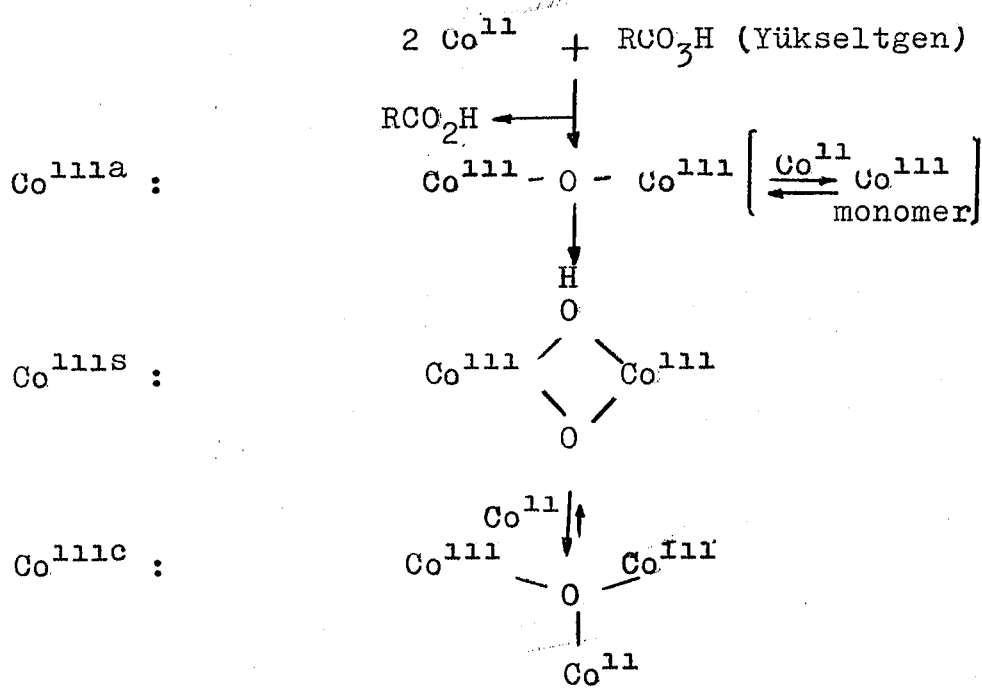
5.2. Kobalt(III) Asetatın Yapısı

Son yıllarda kobalt(III) asetatın yapısı hakkında çalışmalar Jones (1981) tarafından yapılmıştır. Jones'e göre kobalt(III) asetatın, asetik asit içinde yükseltgenmesi ile önce Co^{111a}, sonra da Co^{111s} ve Co^{111c} yapıları oluşmaktadır.

Co^{111a}, indirgenlere karşı çok aktif olup kolaylıkla tepkimeye girer.

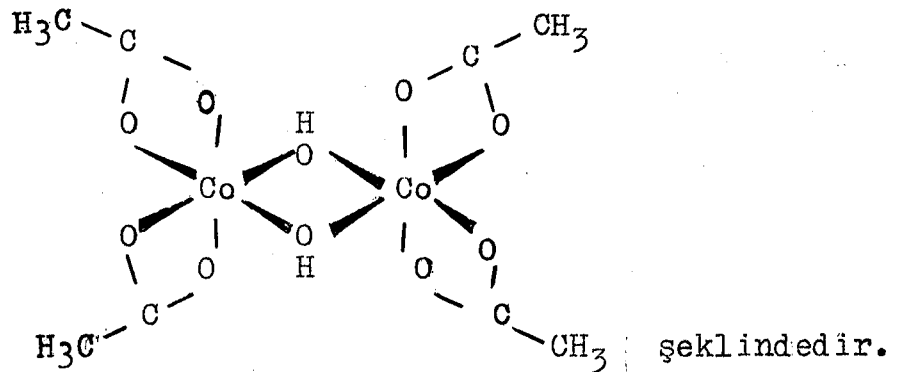
Co^{111s}; Co^{111a} yapısının kararsızlığı nedeni ile kısa bir süre içinde Co^{111s} yapısına dönüşmektedir. Bu yapı çift köprülü olup çok kararlıdır.

Co^{111c}: Ortamda kobalt(III) asetatın bulunması halinde, kararlı bir yapıya sahip olan Co^{111s}, kobalt(III) ile uzun bir süre içinde yeni bir yapı oluşturur ki bu yapı da Co^{111c} dir. Co^{111c} yapısı, oksijen merkezli bir karışık trimerdir.



Şema 1

$\text{Co}^{111\text{S}}$ yapısı; $\text{Co}^{111\text{C}}$ yapısından daha reaktif olup, genelde yükseltgenme tepkimelerinde rol oynayan tanecik $\text{Co}^{111\text{S}}$ yapısında olmaktadır. Her ne kadar $\text{Co}^{111\text{S}}$ in yapısı Şema 1 de gösterildiği şekilde verilmişse de asetik asit içindeki gerçek yapı, Kochi'nin belirttiği gibi (Sharp and White, 1952)



Bu üç tür kobalt(III) asetatın Co^{111a} ile gösterilene açık elma yeşili rengindedir. Co^{111b} bileşiği koyu zeytin yeşili rengindedir. Co^{111a} nın UV absorpsiyonu 470 nm de gözlemlendiği halde, Co^{111b} nin UV absorpsiyonu 600 nm civarındadır. Öte yandan, Co^{111c} nin rengi de Co^{111b} in rengi ile aynı olduğundan bu ikisini renkleri yardımıyla ayırmak olanaksızdır. Absorpsiyon spektrumlarındaki fark çok az olduğundan ancak çok duyarlı bir gözlemlerle saptanabilir.

5.3. Kobalt(III) Asetat Kullanılarak Yapılan Yükseltgenmeler

1. Bazı alifatik bileşiklerin yükseltgenmesi

Bawn and Sharp (1957), sulu asitte kobalt(III) tuzları ile olefinler arasındaki tepkimeler üzerinde çalışmışlardır. Bu tepkimelerde, hız belirleyen basamağın, 1 elektron aktarımı ile katyon radikali oluşumu basamağı olduğunu belirtmişlerdir.

Oluşan katyon radikali, daha fazla suyla etkileşerek, aldehit, karboksilik asit, keton ve dienlerin bir karışımını oluşturmaktadır.

Onopchenko and Schulz (1975), sikloheksan, sikloheksen ve türevlerini, kobalt(III) asetat ile oksijen atmosferinde yükseltmişler ve tepkime ürünü olarak bunlara karşı gelen, keton, alkol ve esterleri elde etmişlerdir. Yine bu çalışmada, asetat iyonlarının, tepkime üzerine etkisi araştırılmış ve eklenen asetatın yalnızca tepkimenin süresini kısalttığı, ürünler üzerinde etkin olmadığı gözlemlenmiştir.

Yine aynı araştırmacılar, siklik bileşiklerin, kobalt(III) asetat ile oksijen atmosferinde yükseltgenme mekanizmalarını inceleyerek, yükseltgenmenin elektron aktarımı şeklinde olduğunu bulmuşlardır (Onopchenko and Schulz, 1973 a).

Onopchenko and Schulz (1973 b), bir başka çalışmaları da, kobalt(III) asetat ile n-bütanın oksijen atmosferinde yükseltgenmesini araştırmışlardır. Burada da yükseltgenmenin, elektron aktarımı mekanizması ile gerçekleştiğini göstermişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada ortamda var olan

a) p-ksilenden terefitalik asit üretimi (Ichikawa, et al., 1970):

Terefitalik asit ve dimetilterefitalat, polyester üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır. Dünyada, polyester üretimi arttıkça, bu maddelerin de önemi artmaktadır. 1962 den önce terefitalik asit üretimi için uygulanan prosesler çizelge 5.1 de verilmiştir.

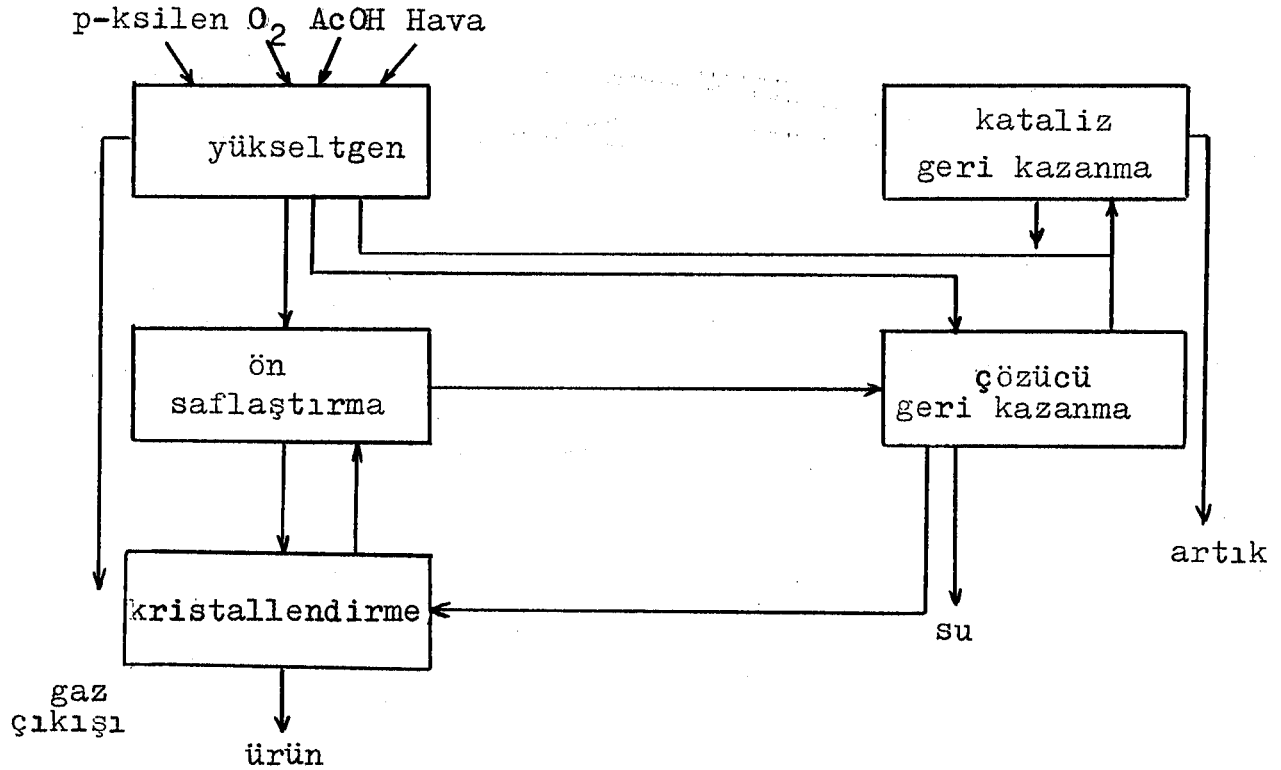
Çizelge 5.1 p-ksilen yükseltgenme yöntemleri:

<u>Yükseltgenme Yöntemi</u>	<u>Kullanan Şirket</u>
Hızlandırıcı olarak bromürün kullanıldığı yükseltgenme	— Amoco Chem., Mitsui petrochem Maruzen Oil I.C.I.
Fonksiyonel türevlerle yükseltgenme	— Hercules, Chemische Werke Witten
Karışık yükseltgeme maddeleri ile yükseltgenme	— Mobil Oil, Tennessee Eastman

Çizelge 5.1 de gösterilen yöntemlerden, üçüncü yöntem, diğer ikisi yanında, tepkimenin ılımlı koşullarda gerçekleşmesi açısından tercih edilmiştir. Bu yöntemde sıcaklık, 150°C nin altında tutulmuş katalizör olarak kobalt ve çözücü olarak da zayıf asitler kullanılmıştır.

Bu yöntemde esas, p-ksilenin hava oksijeni ile yükseltgenmesidir. Şekil 5.1'de yükseltgenme, saflaştırma ve geri kazanma bölümlerinden oluşan proses gösterilmiştir.

1963'de Teijin Ltd ve Toyo Rayon Co. Ltd bu prosesle endüstriyel ölçüde üretime geçmişlerdir. Proseste yükseltgenme işlemi, 150°C nin altındaki sıcaklıklarda ve çok yüksek basınçta, bir basamakta, sürekli olarak gerçekleşmektedir. Çözücü olarak asetik asitin kullanıldığı proseste, kobalt katalizör yanında, hava gibi bir yükseltgeyici gaz da kullanılır. Oluşan terefitalik asit, yükseltgeme çözeltisinden ayrıldıktan sonra, saflaştırma kısmına gönderilir. Kataliz, yükseltgeme ara ürünleri, çözücü ve su içeren yükseltgeme çözeltisi de, saflaştırma kısmına gönderilir. Sürekli dönü-



Şekil 5.1 Teijin prosesi

şüm sağlanarak, % 95 in üzerinde tereftalik asit verimine ulaşılabilir. Yükseltgenme bölümünden alınan tereftalik asit, az miktarda, prosesteki diğer maddeler veya ara ürünler içerebileceğinden ön saflaştırma bölümünde asetik asit kullanılarak saflaştırılır. Daha sonra kristallendirme bölümüne gönderilir. Geri kazanma bölümünde çözücü yeniden kazanılarak yükseltgenme bölümüne gönderilir. Aynı şekilde katalizör de tamamen geri kazanılarak, yükseltgenme bölümüne gönderilir.

Bu prosesin özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Tereftalik asit verimi % 95 in üzerindedir.
2. Tereftalik asit, bu proseste, florenon ve bifenil keton bileşikleri gibi renk kirliliği veren maddeler içermez.
3. Yükseltgenme bölümünde, tepkimeyi engelleyici saf-sızlıklar üretilmez ve yükseltgenme çözeltisi, yeniden kul-

glutarik asit ve süksinik asit içeren süzüntü; katalizör geri kazanma bölümüne gönderilerek, yan ürünlerden ayrılır. Katalizör ve az miktardaki adipik asit, yeniden reaktöre gönderilir. Öte yandan ayrılarak çöktürülen adipik asit, son saflaştırma kısmında saflaştırılır.

Siklohegzanın adipik asite yükseltgenme tepkimesi büyük miktarda ısı açığa çıkaran ekzotermik bir tepkimedir. Seçilen reaktörün, oluşan bu ısıyı uzaklaştıracak ve sıcaklığı sabit tutacak yapıda olması gerekir. Ayrıca, yükseltgenme tepkimesinin, hava ve siklohegzan arasında gaz-sıvı faz heterojen tepkimesi olması da, reaktör tasarımında göz önüne alınmalıdır.

Yukarıda sözü edilen her iki proseste de kullanılan katalizör, kobalt(II) asetat olup, proseste, önce hava oksijeni ile, kobalt(III) asetata yükseltgenmekte ve gerçekte organik maddeyi yükseltgeyen, ortamdaki kobalt(III) asetat olmaktadır.

6. DENEL ÇALIŞMA

6.1. Genel

Deneyler, iki kutuplu damlamalı bir reaktörde yapılmıştır. Bu çalışmada uygulanan gerilimin, akımın, elektrolit derişiminin ve elektrolit akış hızının, dönüşüme, akım verimine etkileri incelenmiştir.

Elektrolit çözeltisi olarak, içinde % 10 saf su bulunan asetik asit (Merck) çözeltisinde çözülmüş 0,1 M (ve 0,05 M) kobalt(II) asetat tetrahidrat ve destek elektrolit olarak 0,3 M sodyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) karışımı kullanılmıştır. Elektroliz devresinden geçen akım bir doğru akım güç kaynağından sağlanmıştır.

T. G.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

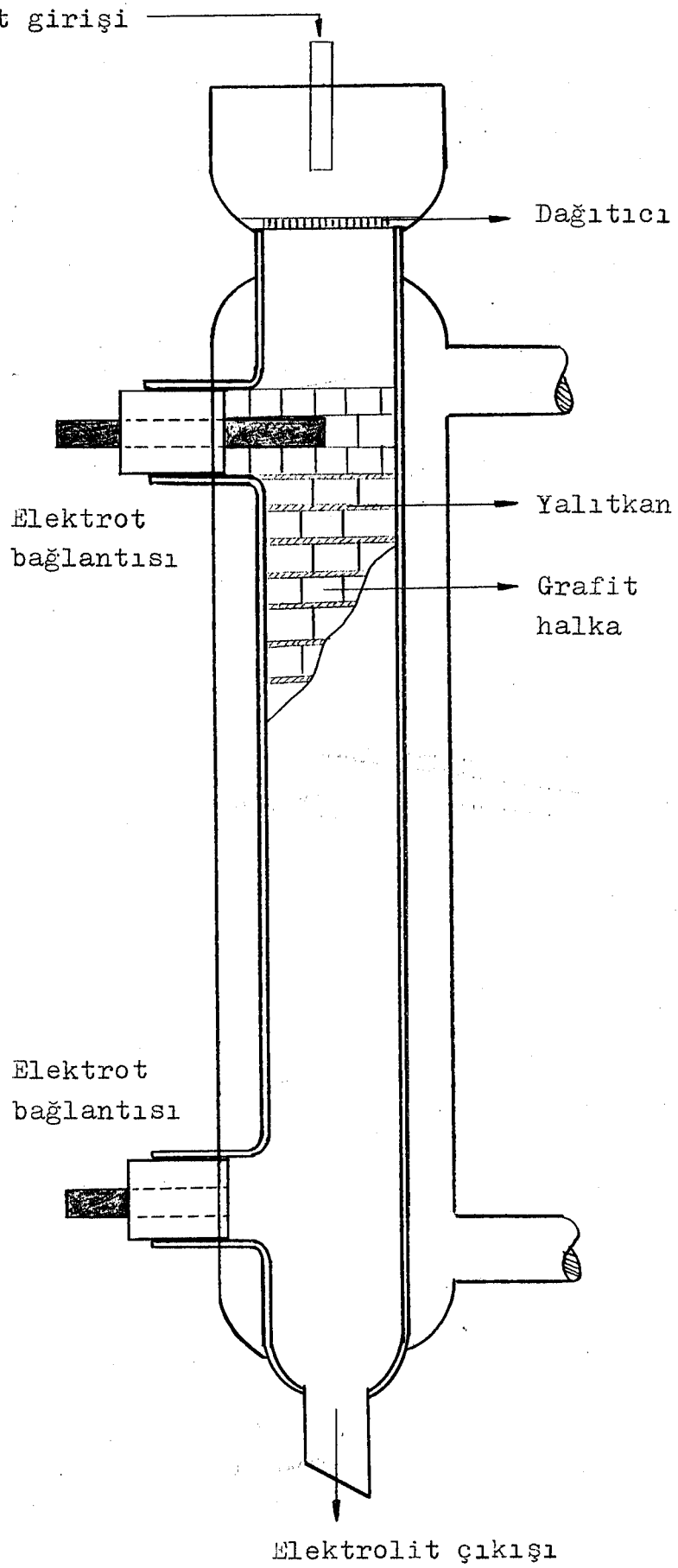
Deney koşullarına göre belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi; ayarlı sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilerek ve ayrıca kobalt(III) derişimi belli, bir seri çözeltinin absorbanları ölçölüp, çalışma eğrisi çizilerek Ek-1'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

6.2. İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Sürekli Proses

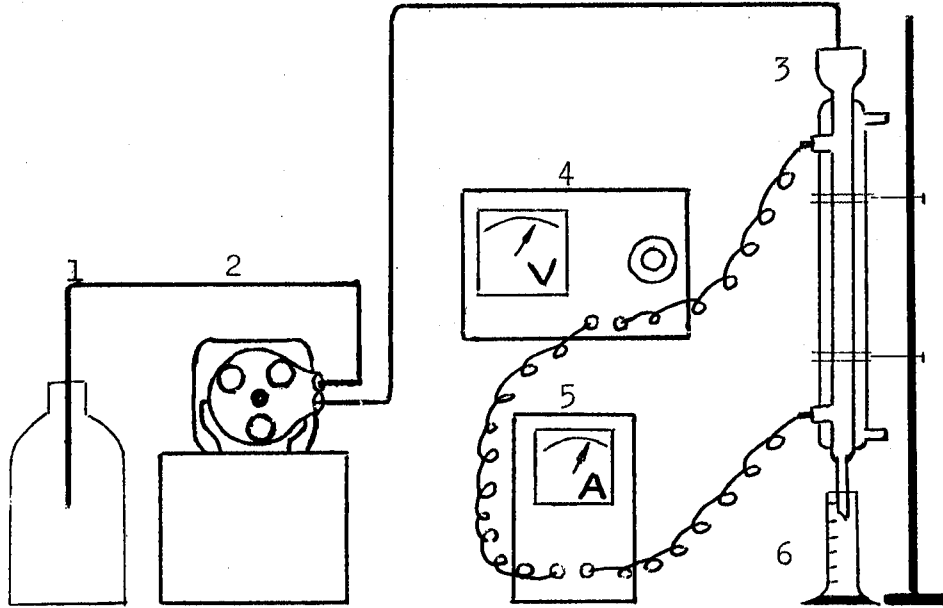
Reaktör 2,2 cm çapında, 28 cm uzunluğunda bir cam borunun içine grafit halkalar doldurularak hazırlanmıştır. Reaktörün dışında gerektiğinde ısı aktarımı sağlayacak akışkan geçirmek için ceket bulunmaktadır. 5-8 mm boyundaki grafit halkalar, reaktörün içine her tabaka 4 grafit halkadan oluşmak üzere, 30 tabaka oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Her iki tabakanın arasına sıcak ve derişik asetik asite dayanıklı, kalınlığı 1 mm olan gözenekli tül (9 mesh) yerleştirilmiştir (Şekil 6.1).

Reaktörün her iki ucunda, birbirinden 23,5 cm uzaklıkta grafit çubuktan oluşan anot ve katot bağlantıları bulunmaktadır. Bu iki uca bir gerilim uygulandığında, elektrolit reaktörün içinden geçerken, her bir grafit halka bir ucu + , diğer ucu -, olan küçük bir hücre halini almaktadır.

Bu çalışmada, bir peristaltik pompa ile reaktöre yukarıdan damla damla verilen elektrolitin dağıtıcı yardımıyla elektrotların etrafında ince bir film halinde aşağıya akması sağlanmıştır. Devreden geçen akım bir ampermetre yardımı ile miliamper cinsinden okunmuştur. Deney sırasında reaktör ısındığında ceketten soğuk su geçirilmiştir. Böylece yapılan deneylerde tepkime sıcaklıkları arasında çok büyük bir fark olmaması sağlanmıştır (Şekil 6.2).



Ŗekil 6.1 İki kutuplu damlamalı reaktör



Şekil 6.2 iki kutuplu damlamalı reaktörde sürekli prosesin şeması.

- 1, elektrolit deposu; 2, peristaltik pompa
3, reaktör; 4, güç kaynağı; 5, ampermetre;
6, ürün toplama kabı

Bu araştırmada, üzerinde çalışılan reaktörle yapılan tüm deneylerde, oluşan $Co(III)$ için harcanan enerji miktarı, akım verimi ve hacim-zaman verimi, yani birim zamanda, birim hacimde elde edilen $Co(III)$ miktarı hesaplanmıştır.

a- Akım veriminin hesaplanması

Reaktörden elektrokimyasal olarak birim zamanda elde edilen $Co(III)$ miktarı belli olduğundan aşağıdaki formül ile akım verimi hesaplanmıştır.

$$A.V. (\%) = \frac{TQ}{DQ} \times 100 \quad (6.1)$$

$$TQ = F \times C \times V \quad (6.2)$$

$$DQ = I \times T \quad (6.3)$$

Burada, TQ , teorik olarak gerekli elektrik miktarı, DQ , ise deneysel elektrik miktarını ifade etmektedir.

b- Enerji tüketiminin hesaplanması

Enerji tüketimi, aşağıda verilen formüle göre bulunmuştur (Beck, 1974).

$$E_s = \frac{Z}{M_p} \cdot F_i \cdot U_z \cdot \frac{100}{(AV)} \quad (6.4)$$

Formülde $Co(III)$ asetat için $Z=1$, $M_p = 236,06$ değerleri yerine konulduğunda

$$E_s = 0,1135 \cdot U_z \cdot \frac{100}{(AV)} \text{ elde edilir.} \quad (6.5)$$

c- Hacim-zaman veriminin hesaplanması

Hacim-zaman verimi, reaktör hacminde tepkime süresi boyunca oluşan $Co(III)$ miktarı bulunarak, mol/m^3 -saat cinsinden hesaplanmıştır.

7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

7.1. Ön çalışma

Deneylerde kullanılan kobalt(II) asetat, sodyum asetat, asetik asitten oluşan elektrolit çözeltisinin iletkenliğini arttırmak için değişik oranlarda hazırlanan çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Çözeltideki su oranı çok düşük olduğunda karışımın direncinin arttığı, % 15 oranında su ilave edildiğinde ise elektrokimyasal tepkime gidişini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Destek elektrolit olarak kullanılan sodyum asetatın 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, derişimlerdeki çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Elektrolit çözeltisinin iletkenliği, sodyum asetat miktarına bağlı olarak artmaktadır. Fakat 0,3 M dan sonra fazla bir artış olmamaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada kullanılan elektrolit çözeltileri 0,3 M sodyum asetat ve % 10 oranında su katılarak hazırlanmıştır.

Bu proseste kullanılan damlamalı reaktörün içinde çözelti biriktirilmemektedir. Ancak deneye ilk başladığında, reaktörün içi tamamen kuru olacağından, ıslak yüzeyin oluşumu için belirli, bir süre gerekecektir. Ayrıca devreden akım geçebilmesi için çözeltinin, reaktörün altındaki elektroda kadar inmesi gerekmektedir. Bu iki nedenle, çözelti reaktöre verildikten 5 dakika sonra örnekler toplanmaya başlanmıştır (Bu süre, en az, ıslak yüzey oluşum süresinin iki katı olmalıdır).

Reaktör içindeki çözelti sıcaklığını $15-20^{\circ}\text{C}$ de tutmak için, yeterli sıcaklıkta ($10-15^{\circ}\text{C}$) soğutma suyu kullanılmıştır.

İki kutuplu damlamalı reaktörde çalışmalar, iki değişik seride yapılmıştır.

1. Sabit akış hızlarında verimin, uygulanan gerilime göre değişimi.

2. Sabit gerilimlerde verimin, çözelti akış hızına göre değişimi.

Ayrıca kobalt(II) asetat derişiminin dönüşüme etkisi olup olmayacağı yönünde de çalışmalar yapılmıştır. 0,1 M kobalt(II) asetat derişiminde yapılan çalışmalar, 0,05 M kobalt(II) asetat derişimi ile tekrarlanmıştır.

7.2. İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Yapılan Çalışmalar

Şekil 7.1'de 0,1 M, şekil 7.4'de 0,05 M kobalt(II) asetat çözeltileri ile çeşitli akış hızlarında yapılan deneylerdeki akım-gerilim eğrileri verilmektedir. Burada akış hızının artması, dolayısıyla direncin azalmasıyla aynı gerilimde daha yüksek akıma ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil 7.2 ve 7.5'de 0,1 M ve 0,05 M kobalt(II) asetat çözeltileri ile yapılmış deney sonuçlarını gösteren grafiklerde, dönüşüm ve akım veriminin volt/tabaka'ya göre değişimleri görülmektedir. Yaklaşık 2 volt/tabaka'ya kadar kobalt(II) asetata dönüşüm gözlenmemektedir. Bu değerden sonra

hızla artan dönüşüm, en yüksek değerden sonra, gerilim artırılmasına karşın düşmektedir. Sabit akış hızında yüksek gerilimlerde çalışıldığında grafit halkaların yüzeyinde kobalt(II) asetat biriktiği gözlenmiştir. Bu olay çözeltideki kobalt(II) asetat derişimini azaltmakta ve kobalt(III) asetat dönüşümünü düşürmektedir. Kobalt(II) asetatın birikmesi, dönüşüm en yüksek noktaya ulaştıktan sonra gerilimin artırılmasıyla gözlenmektedir. Akım verimi de 3,5 volt/tabaka'dan sonra düşüş göstermektedir. Bütün bu deneyler, iki kutuplu 30 tabakalı reaktör için 100-125 volt aralığının, dönüşüm ve akım verimi bakımından uygun bir çalışma gerilimi aralığı olduğunu göstermektedir.

Şekil 7.3 ve 7.6'da dönüşümün ve akım veriminin akış hızıyla değişimleri gösterilmiştir. Aynı gerilimde akış hızı arttırıldıkça, belli bir değerden sonra dönüşüm ve akım verimi azalmaktadır. Akış hızının 0,02-0,03 ml/sn olduğu zamanlarda dönüşüm ve akım verimi en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Her iki derişimde akış hızı yaklaşık 0,02 ml/sn olduğunda en yüksek dönüşüm, çalışma geriliminin 100-125 volt olduğu deneylerde gözlenmektedir.

Bu proseste akım veriminin çok yüksek olduğu görülmektedir. Reaktörde, çözelti damlayarak aşağıya akarken hava ile karışmaktadır. Bu durumda havanın oksijeni de proseste katılıp, kobalt(II) asetatı yükseltmektedir. Böylece çok yüksek akım verimine ulaşılmaktadır. Bu, aynı zamanda hacim-zaman verimini de arttırmaktadır.

İki kutuplu damlamalı reaktörde, elektrotların yerleri değiştirilerek de deneyler yapılmıştır. Anot ve katot yerlerinin değişmesiyle dönüşümde ve verimde hiç bir fark olmadığı gözlenmiştir.

Yerli ve yabancı değişik firmaların ürettiği asetik asitlerle yapılan çalışmalara göre deney sonuçlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Bu durumda, Türkiye'de üretilen asetik asitlerin kullanılması ile proses daha ekonomik ve daha az dışa bağımlı olmaktadır.

Sonuçlar elektrolit derişimi açısından incelendiğinde, her iki derişimdeki dönüşümlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak akım verimleri, enerji tüketim miktarları ve hacim-zaman verimleri incelendiğinde, 0,1 M kobalt(II) asetat çözeltisinde çalışıldığında bu değerlerin 0,05 M kobalt (II) asetat çözeltisi ile yapılan çalışmalardan farklı olduğu gözlenmiştir. Çizelge 7.1 ve 7.3'teki sonuçlara göre, 0,1 M kobalt(II) asetat derişiminde, enerji tüketimi 3-6 kwh/kg, hacim-zaman verimi $45-60 \text{ mol/m}^3$ -s olurken, bu değerler 0,05 M kobalt(II) asetat derişiminde 7-10 kwh/kg, $15-30 \text{ mol/m}^3$ -s olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, kobalt(II) asetat derişimi 0,1 M olduğunda, daha az enerji tüketilirken, birim hacim birim zamanda daha fazla kobalt (III) asetat elde edileceği ortaya çıkmıştır.

Çizelgelerde verilen enerji tüketimi ve hacim-zaman verimi değerleri incelendiğinde oldukça iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu reaktörde, akım verimine paralel olarak hacim-zaman veriminde de büyük değerlere ulaşılmıştır. Enerji tüketiminin yaklaşık 3-6 kwh/kg değerlerinde olması, bir çok endüstriyel elektrokimyasal proses için, 1-10 kwh elektrik enerjisi gerektiği düşünüldüğünde, bu prosesin ekonomik olarak endüstriye uygulanabileceğini göstermektedir.

7.3 Kobalt(III) Asetatı Saflaştırma Çalışmaları

İki kutuplu damlamalı reaktörde, elektrokimyasal olarak, % 40-45 kimyasal verimle elde edilen kobalt (III) asetat çözeltisinin içinde, kobalt(II) asetat da bulunmaktadır. Kobalt(II) asetat, organik maddelerin sentezlerinde, tepkime gidişini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kobalt (III) asetatça zengin çözelti elde edilmelidir.

Kobalt(III) asetat çözeltisinin saflaştırılması için, ortamdan kobalt(II) asetat, asetik asit ve sodyum asetatın uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için, 0,3 atm basınçta, 80°C sıcaklıkta yapılan çalışmada asetik asit ve su buharlaştırılmıştır. Böylece toz, kobalt(III) asetat, ko-

balt(11) asetat ve sodyum asetat karışımı elde edilirken, distilasyonla da asetik asit geri kazanılmıştır. Kobalt(11) asetat ve sodyum asetatı uzaklaştırmak için eter ile ekstraksiyon yapılmıştır. Sodyum asetat ve kobalt(11) asetatın hemen tamamı eter fazına geçmektedir. Ekstraksiyon işlemi, eter fazı berraklaşana dek tekrarlanmıştır. Bunun için 6,5 gram toz karışım için 1 litre eter kullanılmıştır.

Çizelge 7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, verimin uygulanan gerilime göre değişimi. 10 ml 0,1 M Co(Ac)₂.

1. Akış hızı = 0,0083 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
50	1,67	7	1,5	17	33,38	0,50
75	2,5	10	23,0	184	4,63	7,59
100	3,33	22	36,3	132	8,60	17,29
125	4,17	25	30,4	97	14,63	10,17
150	5,0	55	25,4	37	46,01	8,49

2. Akış hızı = 0,017 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
75	2,5	13	20,4	258	3,30	13,98
100	3,33	24	45,3	310	3,66	31,04
125	4,17	40	42,0	172	8,25	28,78
150	5,0	62	32,8	87	19,57	22,48
175	5,83	80	28,2	58	34,25	19,33

3. Akış hızı = 0,0258 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
75	2,5	15	18,5	307	2,77	19,25
100	3,33	25	33,7	335	3,39	35,04
125	4,17	43	43,8	253	5,61	45,56
150	5,0	67	36,6	136	12,52	44,67
175	5,83	82	31,0	94	21,13	32,24

4. Akış hızı = 0,0533 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
100	3,33	28	19,5	357	3,18	41,87
125	4,17	50	30,8	316	4,49	66,16
150	5,0	75	38,2	260	6,55	82,05
175	5,83	95	37,2	201	9,88	79,90
200	6,67	110	30,3	141	16,10	65,08

Çizelge 7.2 iki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, verimin çözelti akış hızına göre değişimi.
10 ml 0,1 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$.

1. Gerilim= 3,33 V/Tabaka

Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ² s)
0,007	17	32,8	130	8,73	9,29
0,0133	21	41,5	253	4,49	22,39
0,0283	25	38,3	420	2,7	44,78
0,0417	28	26,7	385	2,95	44,78
0,0617	31	19,3	372	3,05	48,14

2. Gerilim= 4,17 V/Tabaka

Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ² s)
0,0103	32	31,6	98	14,48	13,43
0,0192	40	43,8	203	6,99	35,58
0,0383	46	40,4	325	4,37	62,69
0,0467	48	35,9	336	4,22	67,17
0,059	52	27,5	301	4,71	64,93

3. Gerilim= 5,0 V/Tabaka

Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ² s)
0,0097	57	26,0	43	39,59	10,19
0,02	64	32,8	99	17,20	26,87
0,038	73	38,6	194	8,78	59,33
0,0483	76	39,8	244	6,98	72,24
0,0567	80	36,2	248	6,86	82,84

Öizelge 7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, verimin uygulanan gerilime göre değişimi. 10 ml 0,05 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$.

1. Akış hızı= 0,0085 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
50	1,67	4	0,09	1	567,50	0,02
75	2,5	6	21,0	144	5,91	3,60
100	3,33	15	38,4	105	10,81	6,58
125	4,17	21	32,6	64	22,17	5,60
150	5,0	38	26,2	28	60,80	4,49

2. Akış hızı= 0,0163 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
75	2,5	8	18,2	179	4,76	5,60
100	3,33	20	42,8	169	6,72	14,10
125	4,17	28	40,8	115	12,34	13,43
150	5,0	56	31,4	44	38,69	10,34
175	5,83	68	27,6	32	62,07	9,09

3. Akış hızı = 0,0252 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
75	2,5	10	16,2	197	4,32	8,23
100	3,33	22	37,8	209	5,43	19,19
125	4,17	36	44,6	151	9,40	22,63
150	5,0	60	40,6	82	20,76	20,61
175	5,83	73	30,2	51	38,95	15,34

4. Akış hızı = 0,0513 ml/sn

Gerilim (V)	V/Tabaka	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ s)
100	3,33	24	22,4	231	4,91	23,17
125	4,17	46	32,6	175	8,11	33,69
150	5,0	68	38,0	138	12,34	39,29
175	5,83	80	35,0	108	18,39	36,16
200	6,67	91	31,6	86	26,40	32,69

Çizelge 7.4 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, verimin çözelti akış hızına göre değişimi. 10 ml 0,05 M Co(Ac)₂.

1. Gerilim = 3,33 V/Tabaka

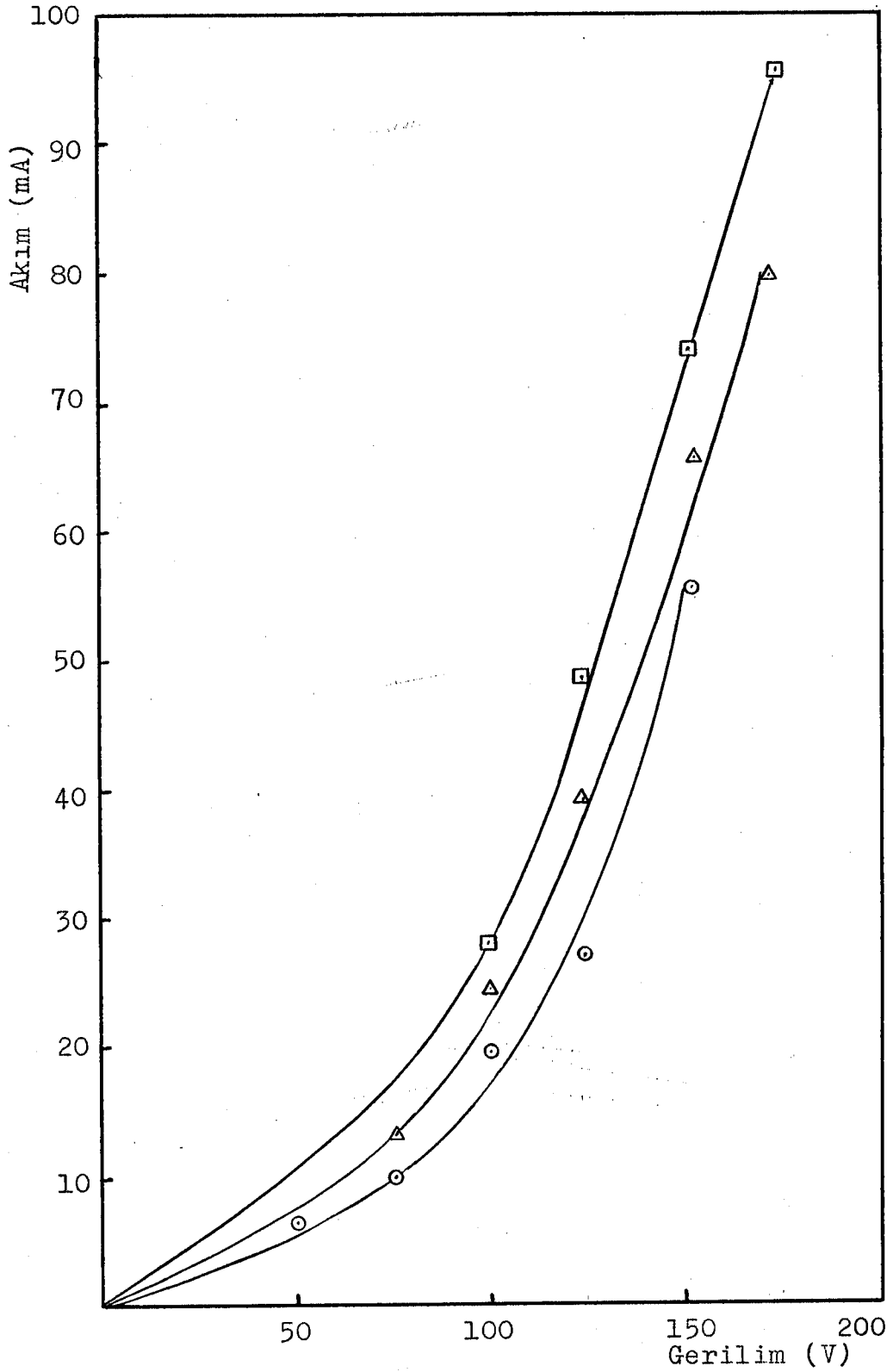
Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ -s)
0,011	16	38,0	126	9,0	8,42
0,0183	19	45,4	211	5,38	16,79
0,035	21	33,0	267	4,25	23,51
0,0433	24	25,4	224	5,07	22,16
0,0517	27	21,2	195	5,82	22,05

2. Gerilim = 4,17 V/Tabaka

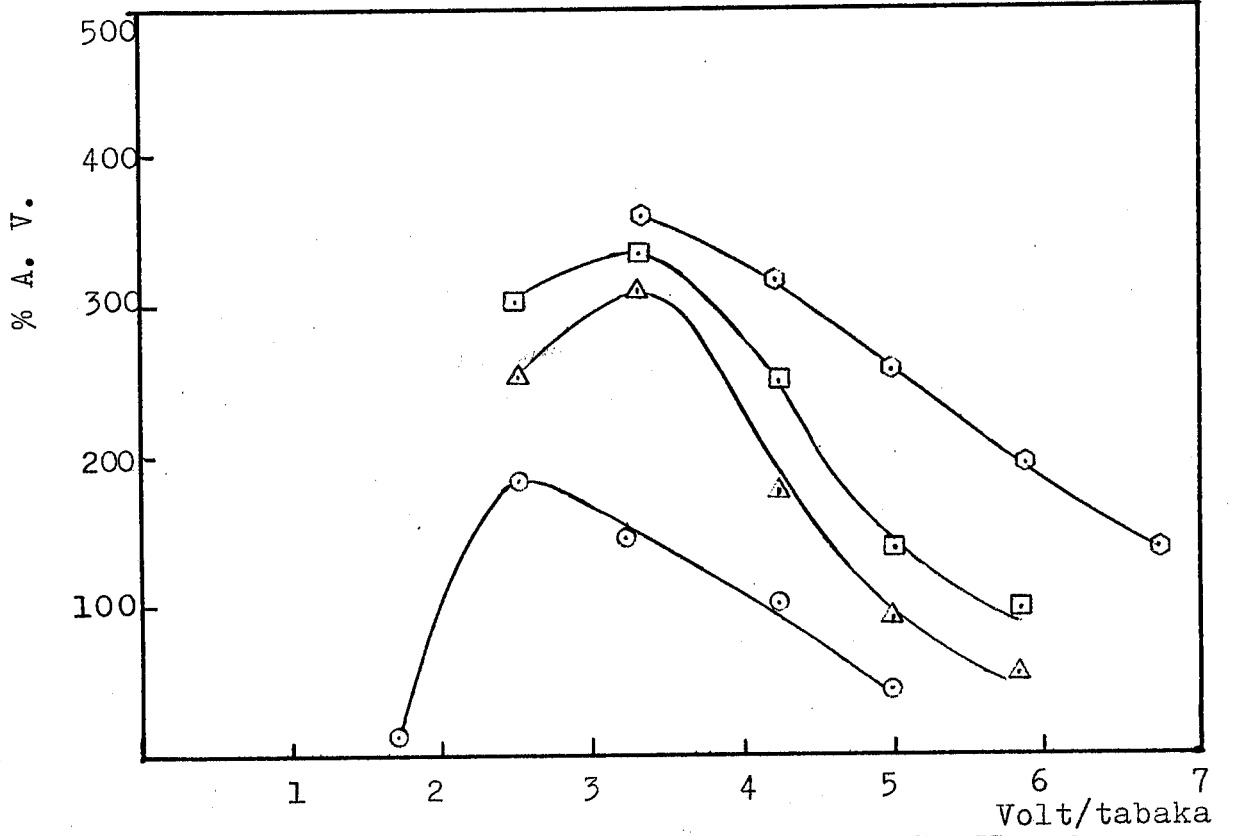
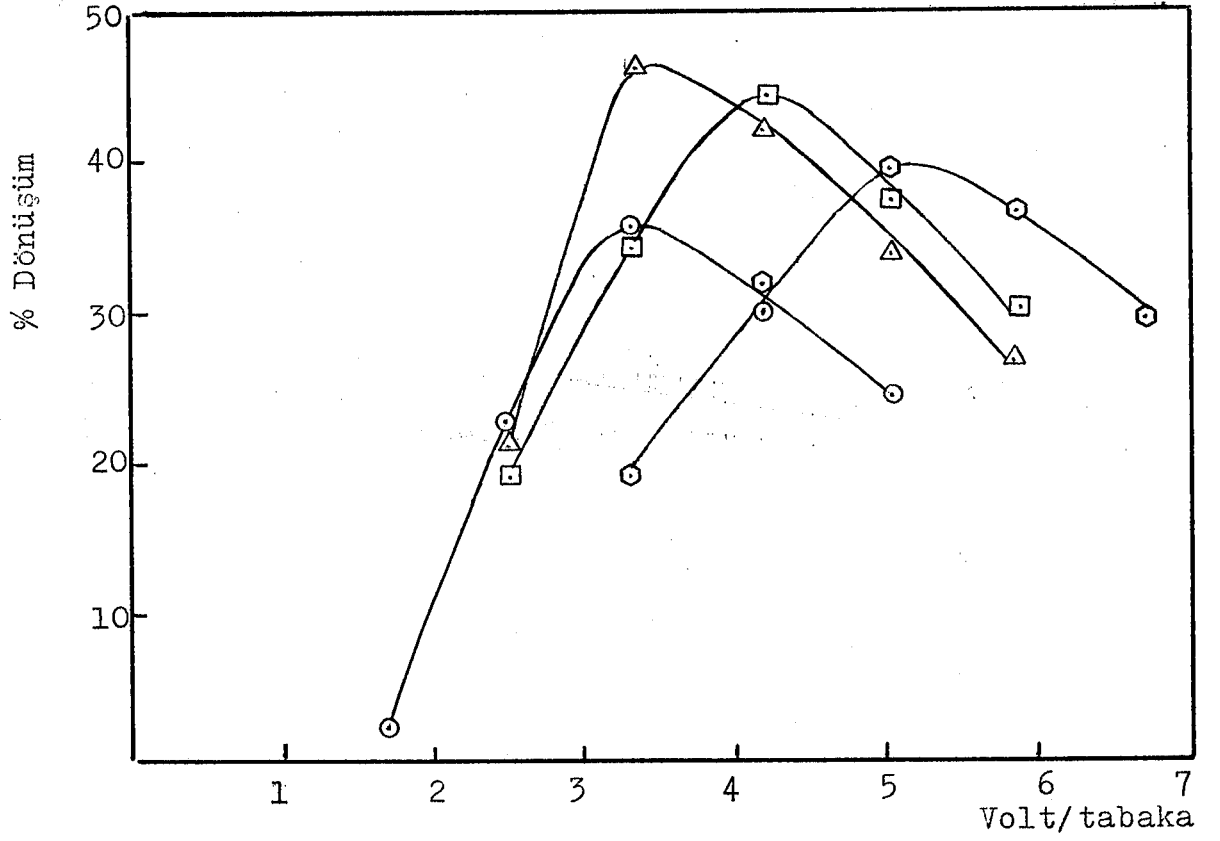
Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ -s)
0,0082	20	29,0	57	24,89	4,81
0,0183	27	44,8	149	9,52	16,57
0,0367	34	38,6	200	7,09	29,11
0,0417	36	36,8	205	6,92	31,31
0,0567	45	30,0	183	7,75	34,70

3. Gerilim = 5,0 V/Tabaka

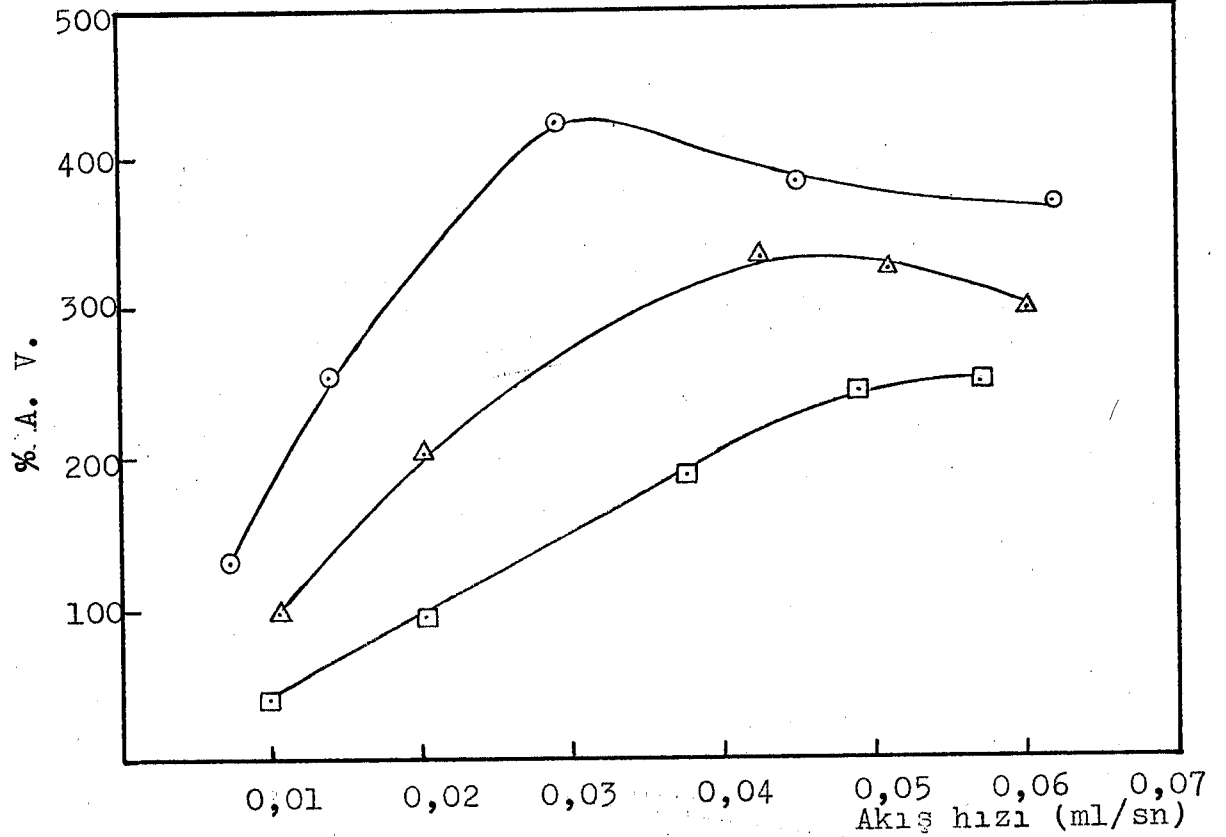
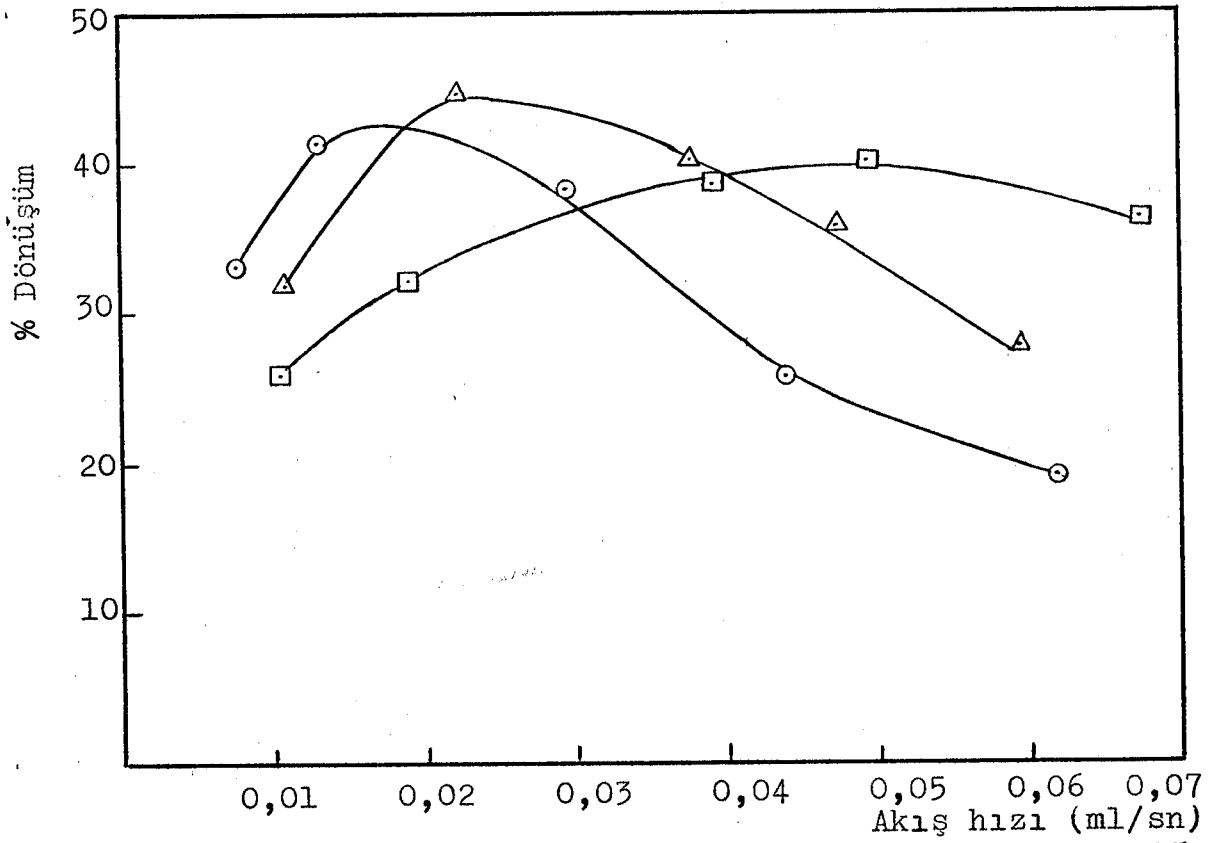
Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	A.V. (%)	Enerji Tü. (kwh/kg)	H.Z.V. (mol/m ³ -s)
0,0087	37	20,6	23	74,02	3,58
0,016	42	32,8	61	27,91	10,52
0,035	58	39,2	114	14,93	27,99
0,0435	61	41,6	143	11,91	36,94
0,0587	70	38,4	154	11,10	45,90



Şekil 7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi. 10 ml 0,1 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$.
○: 0,0083 ml/sn, △: 0,017 ml/sn, □: 0,0533 ml/sn.



Şekil 7.2 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, volt/tabaka'ya göre dönüşüm ve akım verimi değişimi. 10 ml 0,1 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$. ○: 0,0083 ml/sn, △: 0,017 ml/sn, □: 0,0258 ml/sn, ◇: 0,0533 ml/sn.

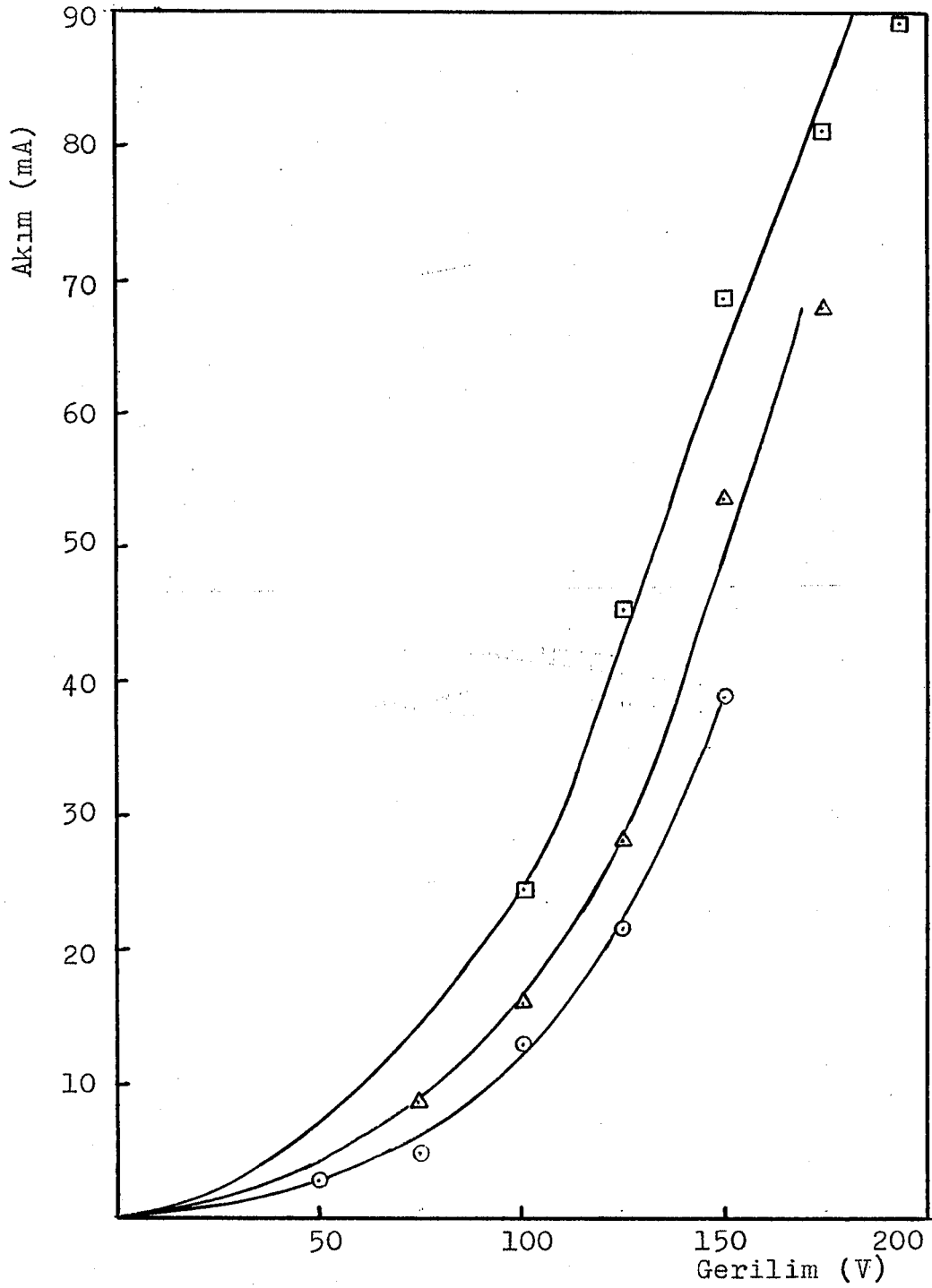


Şekil 7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde, çözelti akış hızına göre dönüşüm ve akım verimi değişimi. 10 ml 0,1 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$. C: 3,33 V/tabaka, Δ : 4,17 V/tabaka, \square : 5,0 V/tabaka.

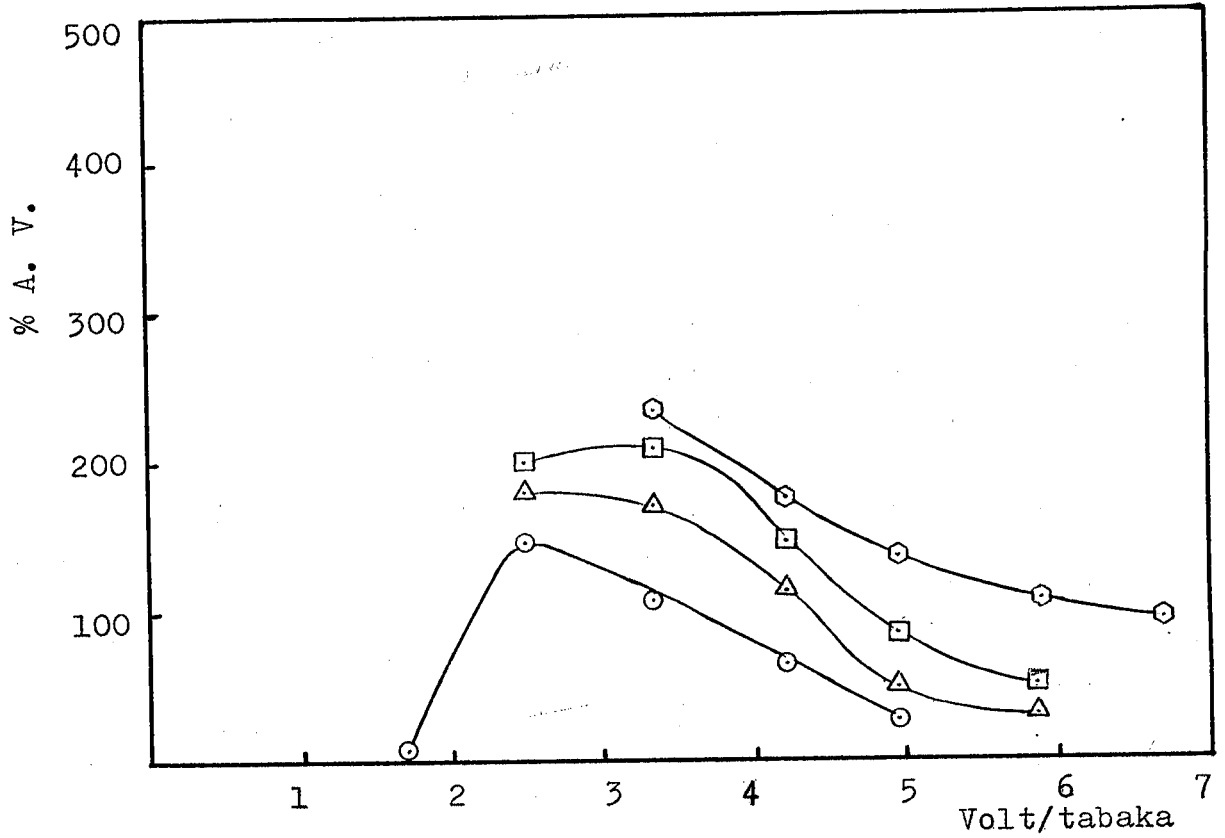
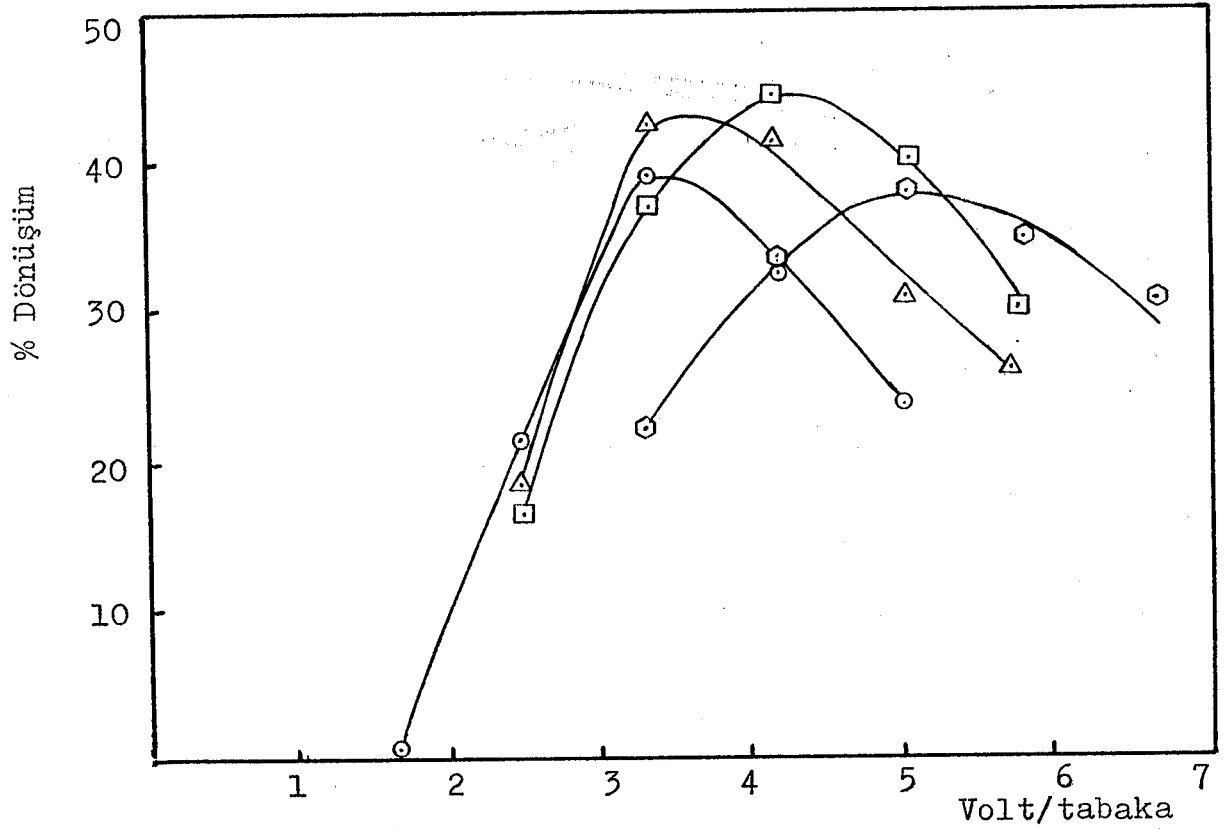
T: C:

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

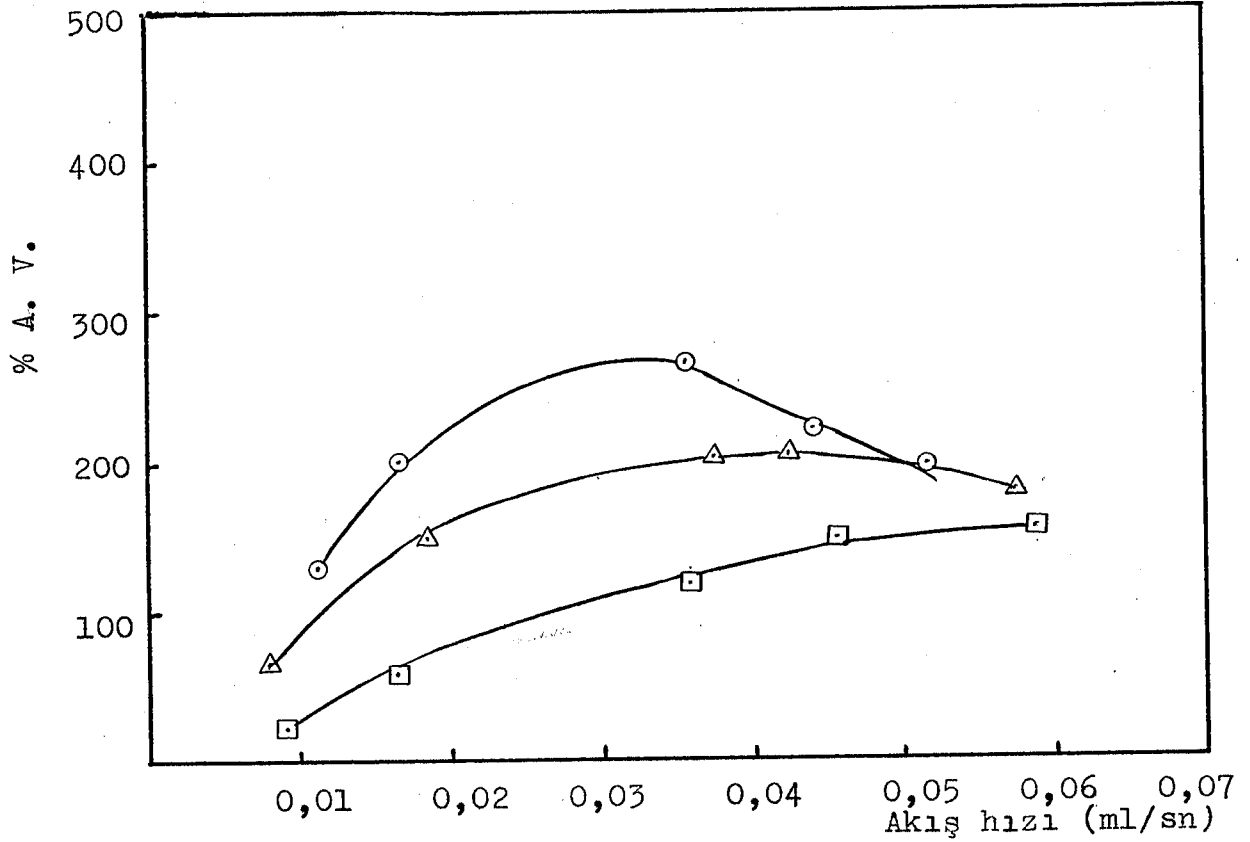
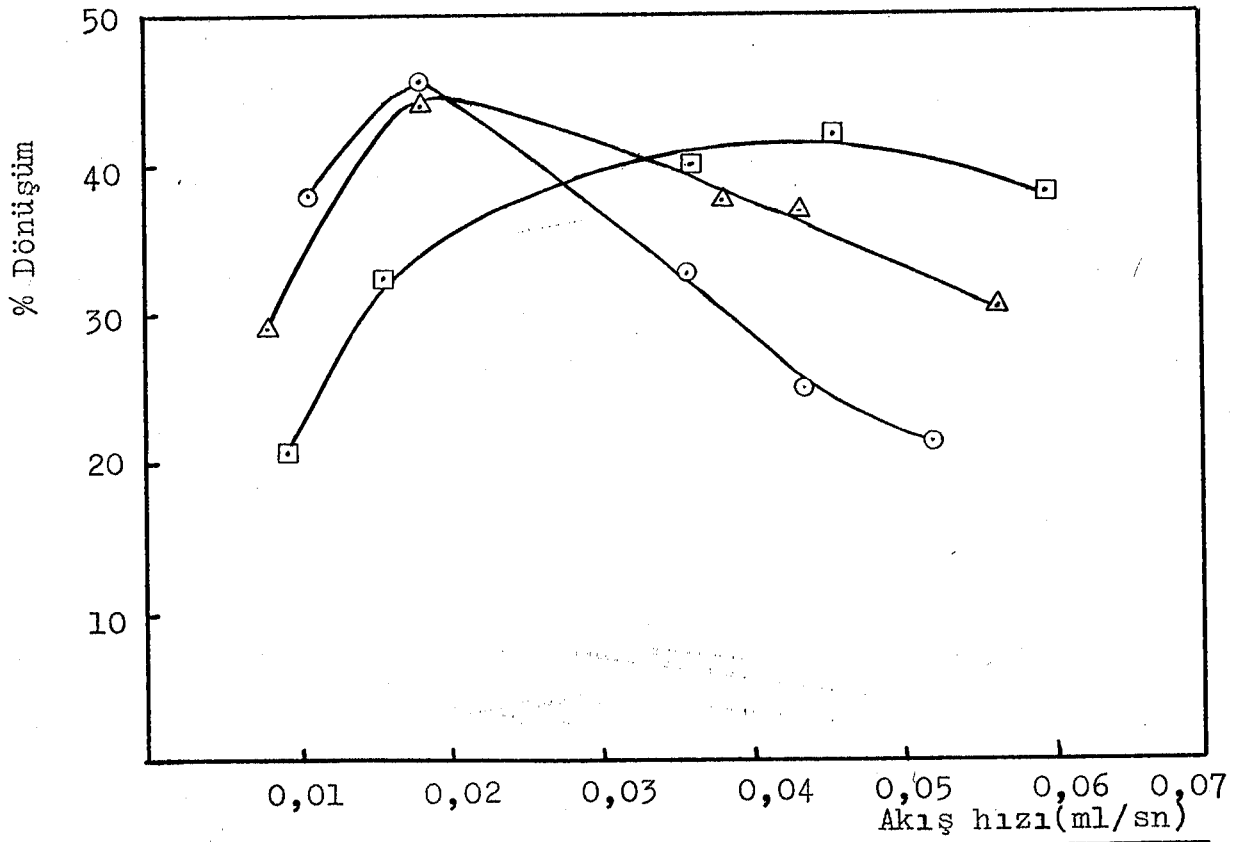
MERKEZ KÜTÜPHANESİ



Şekil 7,4 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi. 10 ml 0,05 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$.
○: 0,0085 ml/sn, Δ: 0,0163 ml/sn, □: 0,0513 ml/sn.



Şekil 7.5 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, volt/tabaka'ya göre dönüşüm ve akım verimi değişimi. 10 ml 0,05 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$. ○: 0,0085 ml/sn, △: 0,0163 ml/sn, □: 0,0252 ml/sn, ◇: 0,0513 ml/sn.



Şekil 7.6 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit gerilimlerde çözelti akış hızına göre dönüşüm ve akım verimi değişimi. 10 ml 0,05 M $\text{Co}(\text{Ac})_2$. O: 3,33 V/tabaka, Δ : 4,17 V/tabaka, \square : 5,0 V/tabaka.

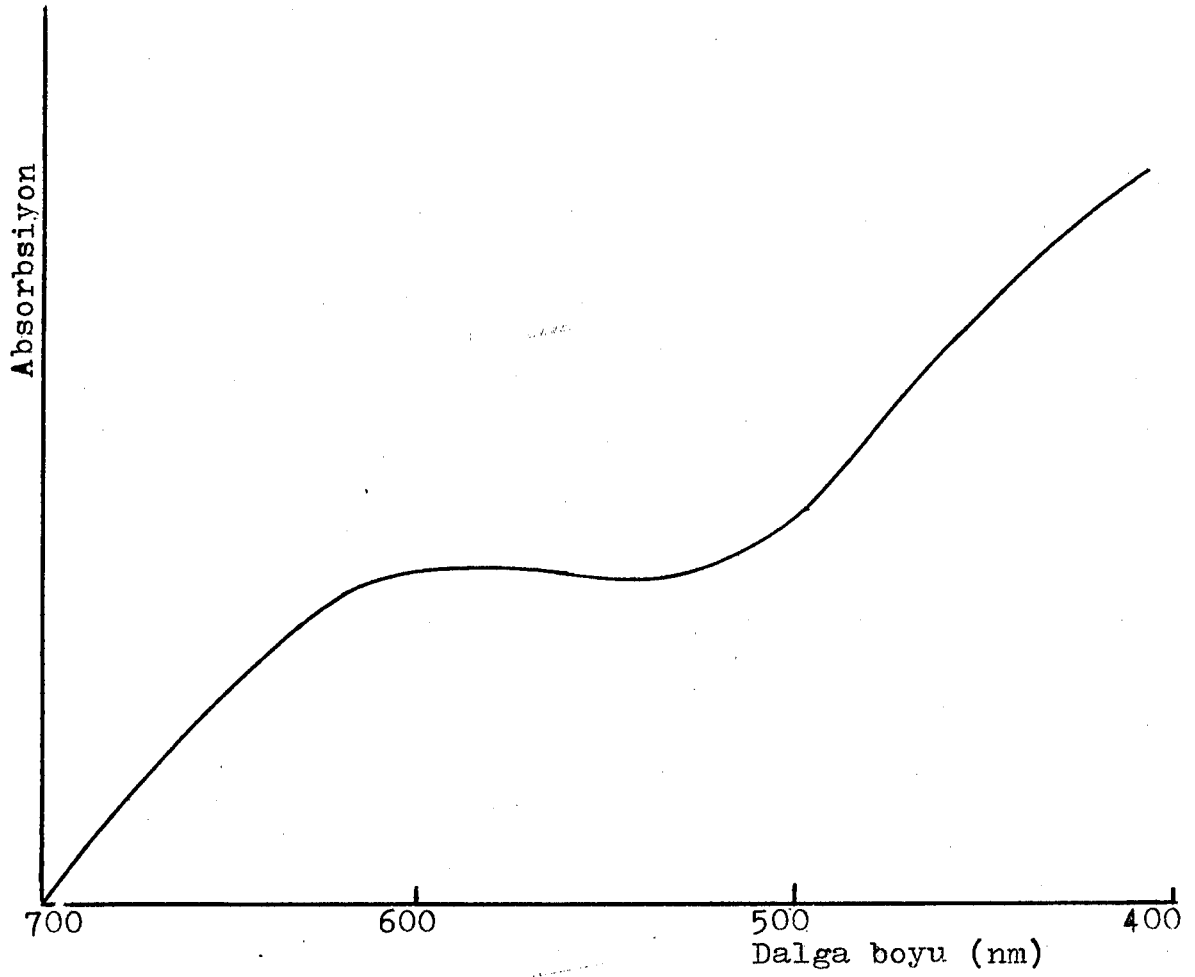
8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deney bulguları özetlenecek olursa:

1. Kobalt(II) asetatın elektrokimyasal olarak yükseltgenmesinde destek elektrolit olarak kullanılan sodyum asetat derişiminin, uygun dönüşüm ve akım verimi sağlamak için, 0,3 M alınmasının yeterli olabileceği, ayrıca elektrolit çözeltisinin % 10 oranında su içermesi durumunda daha iyi sonuçlar alınabileceği görülmektedir.

2. Daha önce yapılan çalışmalarda (Poyraz, 1983 Güvenç, 1983), sürekli proseslerde en yüksek % 25-26 dönüşüme ulaşılabilmesi, bu yöntemde ise % 45 dönüşümle kobalt(III) asetat elde edilebilmesi, iki kutuplu, damlamalı reaktörde, prosesin daha verimli olduğunu göstermektedir. Bu proses için; 0,1 M kobalt(II) asetat derişimi, 100-125 volt çalışma gerilimi, 0,02 ml/sn dolayında elektrolit akış hızı optimum koşullardır. Yapılan hesaplamalarla prosesin, enerji tüketimi açısından da ekonomik olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

3. Bu çalışmada elde edilen kobalt(III) asetatın görünür bölge spektrumunu şekil 8.1'de gösterilmiştir. Gerek karakteristik zeytin yeşili rengi, gerek asetik asit içindeki kararlılığı ve ayrıca görünür bölge spektrumunu, sentezi yapılan bileşiğin bölüm 5'de adı geçen $\text{Co}^{111\text{S}}$ olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.1 Kobalt(III) asetatın, asetik asit içinde görünür bölge spektrumu.

ÖNERİLER

1. Elektrotların boyutları değiştirilerek, elektrot alanı/reaktör hacmi oranını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılabilir.

2. Hücre direncini azaltmak için, gözenekliliği, kalınlığı ya da türü farklı olan değişik yalıtkan malzemeler kullanılabilir.

3. İki kutuplu damlamalı reaktörde, verimi arttırmak için elektrolit, oksijenle birlikte verilebilir.

4. Sürekli proseste, reaktör çıkışında çözeltinin bir kısmı, belli bir oranda yeni çözeltiyle karıştırılıp reaktöre tekrar verilebilir ve bu durumda kimyasal verim incelenebilir.

5. Bu çalışmanın endüstri boyutlarına getirilmesi için reaktör boyutu büyütülüp, koşulların değişimi incelenebilir.

6. Benzer çalışmalar yük taşıyıcı katalizör olan diğer metal asetatları için de yapılabilir.

7. Proses hidrodinamik ve kütle aktarımı yönünden incelenerek bir matematik model çıkarılabilir.

Ek-1 Kobalt(III) Asetat Derişiminin Volümetrik ve Spektrofotometrik Yöntemle Bulunması

1. Volümetrik yöntemle kobalt(III) asetat tayini: Elektroliz sonucu elde edilen kobalt(III) asetat çözeltisinden belli bir hacimde alınarak, içine yaklaşık 1-2 gram kadar KI konmuştur. İndirgenmeyi hızlandırmak için çözelti su ile seyreltilip karanlıkta bekletilmiştir. Kobalt(III) asetatın tamamı indirgendiği zaman, kobalt(III) asetat miktarına bağlı olarak açığa çıkan I_2 , nişasta indikatörü yanında normalitesi belli $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Aşağıdaki formülden de kobalt(III) asetat derişimi bulunmuştur.

$$C = \frac{N \cdot S}{V \cdot n}$$

C: Kobalt(III) asetat derişimi, mol/litre

N: Sodyum tiosülfat çözeltisinin normalitesi, mol/litre

S: Titrasyon sonucu harcanan sodyum tiosülfat miktarı, litre

V: Kobalt(III) asetat çözelti hacmi, litre

n: Kobalt(III) asetatın etkime değeri, n=1

2. Spektrofotometrik yöntemle kobalt(III) asetat tayini: Bu yöntemle tayin yapılabilmesi için bir çalışma doğrusunun olması gerekir. Titrasyonla kobalt(III) asetat miktarı bulunan çözeltiden belirli derişimlerde bir seri çözelti hazırlanmıştır. 600 nm dalga boyunda, hazırlanan kobalt(III) asetat çözeltilerinin absorbanans değeri okunmuştur. Alınan sonuçlarla bir doğru çizmek oldukça zor olduğundan verilere eğri uydurma yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin fonksiyonu $y = ax + b$ dir. Normal denklemleri ise

$$na + b \sum X_i = \sum Y_i$$

$$a \sum X_i + b \sum X_i^2 = \sum X_i Y_i \quad \text{şeklindedir.}$$

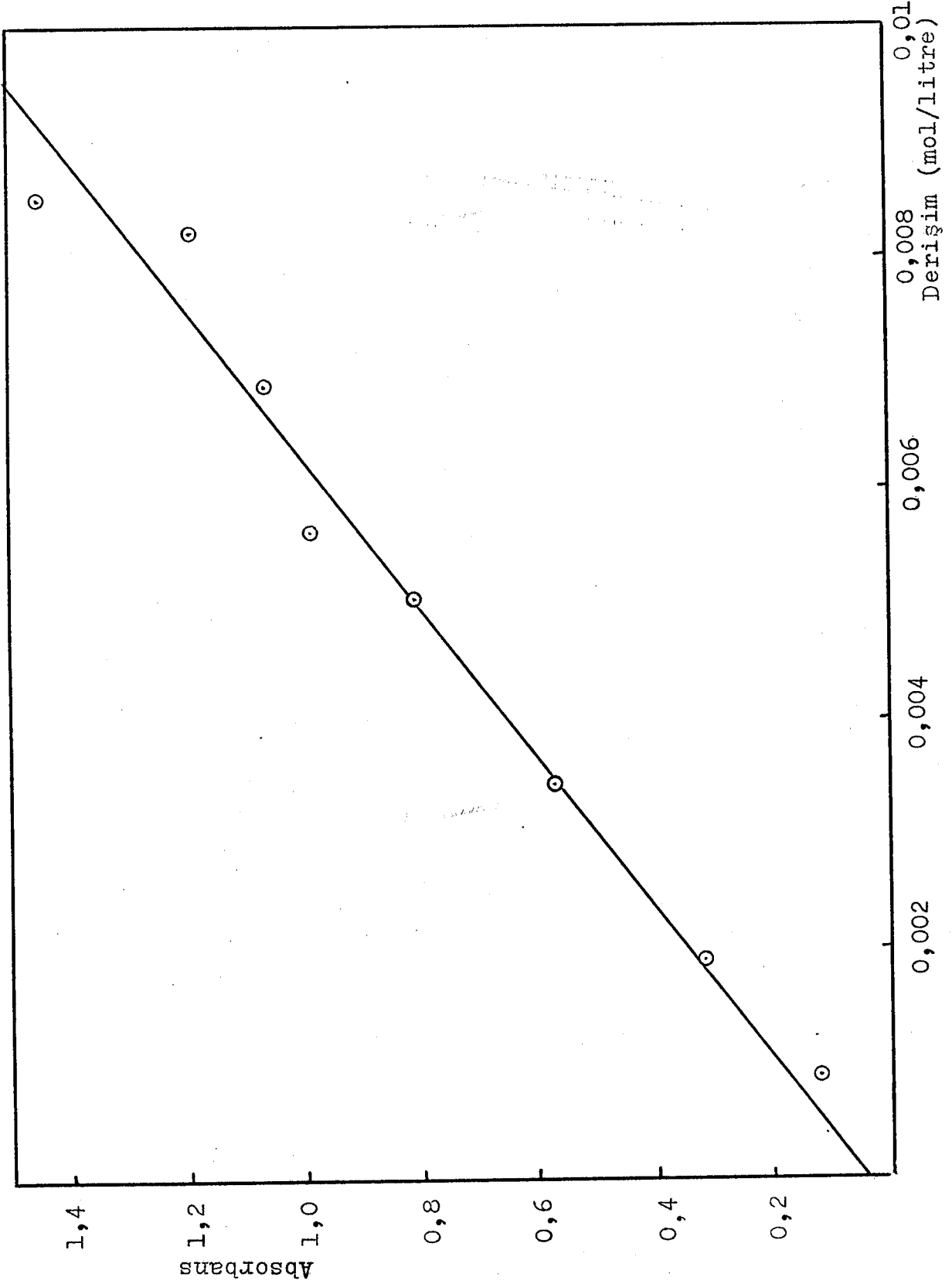
X : Kobalt(III) asetat derişimi

Y : Absorbans değerleri

n : Deney sayısı

Elde edilen verilerle yukardaki iki denklem çözülerek $y = 150,9x + 0,04$ fonksiyonu elde edilmiştir.

Bu fonksiyonun grafiğinden yararlanarak (Şekil 1) elde edilen kobalt(III) asetat çözeltilerinin absorbans değerlerinden derişimleri bulunmuştur.



Şekil 1 Kobalt(III) asetatın çalışma doğrusu.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bakır, Ü., 1983, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Bawn, C.E.H. and Sharp, J.A., 1957, J. Chem. Soc. London PP-1854,1866.
- Beck, F. and Guthke, H., 1969, Chem. Eng. Tech., 41,943.
- Beck, F., 1974, Electroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, s. 50.
- Benson, D., Prall, P., Sutcliffe, L. and Walkley, J., 1960, Discuss. Faraday Soc., 60,201.
- Benson, D., 1976, Mechanism and Oxidation by Metal Ions, Elsevier, New York.
- Bricker, C.E. and Loeffler, I.J., 1955, Cobalt(III) Oxidimetry Anal. Chem., 27, 1419.
- Budisinsky, J., Sramkova, B. and Zyka, J., 1971, Microchemical Journal, 16, 121-135.
- Butler, R.M. and Fawcett, W.R., 1964, Canadian Pat. 700, 933, Dec. 29.
- Clarke, R.L., Kuhn, A.T., 1976, J. Appl. Chem. Biotechnol., 26, 407.
- Coeuret, F. and Storck, A., 1981, Industrie Chimique et Electricite, s. 11, Jan. Feb.
- Ehdaie, S., 1978, Ph. D. Thesis, Southampton University.
- Faraday, M., 1834, Pogg. Ann., 33,438
- Fleischmann, M. and Pletcher, D., 1975, Chemistry in Britain, 11,50.
- Goodridge, F., 1968, Chem. Process Eng., No. 2,93.
- Güvenç, A., 1983, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Hanotier, J., Hanotier-Bridoux, M. and Pierre de Radzitzky, 1973, J. Chem. Soc. Perkin 11, 381.
- Hay, A., Eustance, J. and Blanchard, H., 1960, J. Org. Chem. 25,616.
- Hirano, M., Marimoto, T. and Emi Kitamura, 1980, J. Chem. Soc. Perkin 11, 569-573.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ibl, N., 1965 a, E. Adam, Chem. Eng. Tech., 37,573.
- Ibl, N., 1965 b, E. Adam, Chem. Eng. Tech., 37,573.
- Ibl, N., 1977, Electrochim. Acta, 22,465.
- Ibl, N., Kramer, K., Ponto, L. and Robertson, P., 1979, AICHE Symposium series, 75,45.
- Ichikawa, Y., Yamashita, G., Tokashiki, M. and Yamaji, T., 1970, Ind. Eng. Chem., 62, (4), 38.
- Jones, M., 1981, J. Chem. Research, 2801-2809.
- Kamiya, Y. and Kashima, M., 1972, Journal of Catalysts, 25,326-333.
- Kirk-Othmer, 1964, Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 3, 362.
- Kochi, J.K., Tang, R.T. and Bernath, T., 1973, Journal of the American Chemical Society, (95:21), October.
- Kolbe, H., 1849, Ann., 69, 257.
- Koubek, E. and Edwards, J.O., 1963, J. Inorg. Nucl. Chem., 25
- Kramer, K., Robertson, P.M. and Ibl, N., 1980, J. Appl. Electrochem., 10,29.
- Mantell, C.L., 1968, Chemical Process Reviews, No. 14, Noyes Development Corporation, Park Ridge, N.I.
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1973 a, J. Org. Chem. Vol. 38, No. 21, 3729.
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1973 b, J. Org. Chem. Vol. 38, No. 5, 909.
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1975, J. Org. Chem., 40, 3338.
- Pletcher, D., 1975, Lecture Notes for the Course, Advanced Instrumental Methods in Electrode Kinetics, University of Southampton.
- Poyraz, Z., 1983, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Sharp, J.A. and White, A.G., 1952, J. Chem. Soc., 110.

Sharp, J.A. and White, A.G., 1957, Ibid, 2030.

Sheldon, R.A. and Kochi, J.K., 1976, Advances in Catalysis,
25,295.

Tanaka, K., 1974, Hydrocarbon Processing, November, 114.

Weedon, B.C.L., 1960, Advan. Org. Chem., 1, 1.

