

T.C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

PARALEL LEVHA REAKTÖRÜ İLE KONTROLLÜ POTANSİYELDE
KOBALT (III) ASETAT
SENTEZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

ZAKİR POYRAZ
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eskişehir 1983

ÖNSÖZ

Bu araştırma endüstriyel açıdan çok önemli bir yükseltgen olan Kobalt (III) asetat'ın elektrokimyasal metodla sentezi için yapılmıştır.

Çalışmanın amacı paralel levha reaktörü ile Kobalt (III) Asetat sentezinin endüstriye uygulanabilirliği ve bir pilot tesis için ilk verilerin alınmasıdır. Çalışma ile bu amaca ulaşıldığı kanısındayım.

Doç.Dr. Tarık Pekel tarafından yürütülen bu çalışmam, 19.Aralık.1981 - 30.Mart.1983 tarihleri arasında Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır.

Tez konusunda ve çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemyen Sayın Hocam Doç.Dr. Tarık Pekel'e teşekkürü borç bilirim.

Başta Dekanımız Sayın Prof.Dr. Musa Şenel olmak üzere, Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Erdoğan Alper, öğretim üye ve yardımcılarından çalışmalarım süresince gördüğüm yakın ilgi ve yardımı memnuniyetle belirtilir, kendilerine teşekkürlerimi sunarım.

Zakir POYRAZ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----|
| ÖZET | 1 |
| GİRİŞ | 2 |
| BİRİNCİ BÖLÜM | |
| I.1 ELEKTROKİMYA ve ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER | 4 |
| I.2 ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER | 6 |
| I.3 ELEKTROKİMYANIN PRENSİPLERİ | 11 |
| I.3.1 Elektrokimyasal Termodinamik | 11 |
| I.3.2 Elektrot Kinetiği | 12 |
| I.3.3 Elektrolitik Kütle Transferi | 13 |
| I.3.4 Akım Potansiyel Dağılımı ve Ölçülmesi | 17 |
| I.4 ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ TEMELLERİ | 22 |
| I.4.1 Isı Transferi | 23 |
| I.4.2 Hidrodinamik ve Kütle Transferi | 23 |
| I.4.3 Optimizasyon | 30 |
| I.4.4 Ölçeği Büyültmek | 31 |
| I.5 ORGANİK ELEKTROSENTEZ ALANI | 33 |
| İKİNCİ BÖLÜM | |
| II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | |
| II.1 ÇALIŞMA ELEKTROT POTANSİYELİNİN ÖLÇÜLMESİ | 38 |
| II.2 ELEKTROTLAR | 38 |
| II.3 ELEKTROLİTLER | 39 |
| II.4 DIAFRAM | 41 |
| II.5 ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRÜN HAZIRLANMASI | 41 |
| II.6 DÜZENEGİN KURULMASI | 43 |
| II.7 KOBALT-III- TAYİNİ | |
| II.7.1 Titrasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler | 44 |

| | |
|--|----|
| II.7.2 İyodometri | 44 |
| II.7.3 0.1 N Na ₂ S ₂ O ₃ Çözeltisinin Hazırlanması | 45 |
| II.7.4 Volumetrik Kobalt-III- Tayini | 46 |
| II.8 AKIM VERİMİ | 47 |

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

| | |
|--|----|
| III. DENEY SONUÇLARI | |
| III.1 SABİT DEBİ, DEĞİŞİK GERİLİMDE YAPILAN ÇALIŞMALAR | 49 |
| III.2 SABİT GERİLİM, DEĞİŞİK DEBİDE YAPILAN ÇALIŞMALAR | 58 |
| III.3 SABİT GERİLİM ve SABİT DEBİDE ÜRÜN ELEKTROLİZİ | 66 |
| III.4 KOBALT-III- ASETAT'IN YAPISI | 67 |

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

| | |
|-----------------------|----|
| IV. TARTIŞMA ve SONUÇ | 69 |
| LİTERATÜR | 72 |

ÖZET

Bu çalışmada, Kobalt-III-Asetatın paralel levha (filtre-press) tipi reaktör ile sentezi yapılmıştır.

Elektrokimyasal yükseltgenme prosesinde, prosese etki eden akış hızı, elektrot gerilimi, akım yoğunluğu, akım verimi ve kimyasal dönüşüm ayrı ayrı incelenmiş, şartlar optimize edilmeğe çalışılmıştır.

Akım veriminde % 90 gibi büyük bir değere ulaşılmış, endüstriyel açıdan çok önemli bir yükseltgen ve katalizör olan Kobalt-III-Asetat % 25-26'lık bir kimyasal verimle elde edilmiştir.

SUMMARY

Cobalt-III-acetate has been synthesized with a parallel plate "Filtre-Press" type reactor.

Flow rate, electrode potential, flow yield and chemical yield affecting the electrochemical oxidation process have been separately investigated and attempts have been made to optimize the conditions.

Flow yield of 90 % could be achieved and cobalt-III-acetate, an important industrial oxidizing agent and catalyst, has been obtained with a chemical yield of 25-26 %.

GİRİŞ

Eletrosentezlerin çoğu, inorganik bileşiklerin ayrılması ile ilgili elektrolizin endüstriyel uygulamalarıdır. Organik bileşiklerin üretim alanında elektrotikten yararlanma düşüncesi inorganik maddelerle mukayese edilebilir bir ilerleyiş göstermemiştir.

Organik elektrosentez reaksiyonları 1801 ve 1850 yıllarından beri karboksilli asit tuzları ve alkolün elektrokimyasal oksitlenmesi (KOLBE SENTEZİ) ile başlamıştır. Uzun süreden beri tam reaktör taslağı ve yeni uygulanmış elektrosentez reaksiyonlarının temel araştırmalarına bakıldığında konunun canlılığını muhafaza ettiği görülmektedir. Bu canlılık, petrol krizi, elektrokimyasal teknolojinin temizliği, maddelerin elektrokimyasal geri kazanılma ihtimali, kimyasal metodlarla elde edilemeyen yeni molekülleri potansiyel açıdan sentez imkanı, elektroorganik senteze önem kazandırmaktadır.

Gelişmiş kimyasal metodların kullanılmaya devam edilmesine karşılık; bazı elektrokimyasal proseslerin durmasına rağmen, ileride bahsedilecek çeşitli elektrokimyasal üretimlerin başarılı olması, laboratuvar yada pilot ölçüsündeki yeni proseslerin ortaya çıkmasına kaynak olmuştur.

Organik bileşikler bir yüzyıldan beri artarak örnek yada laboratuvar ölçüsünde elektrokimyasal olarak yapılmışlardır. Endüstriyel büyük prosese dönüşen bu sentezler; geliştirilen elektrokimyasal reaktörlerde değişik diyafram ve elektrotların kullanılmasından doğmuştur.

Bu çalışmada endüstride yükseltgen bir katalizör olarak çok önemli yeri olan Kobalt (III) asetatın elektro kimyasal sentezine çalışılmıştır.

Pek çok proste katalizör olarak kullanılan Co^{+3} tuzların önemi endüstriyel açıdan çok büyüktür. Siklo heksandan oksijen atmosferinde adipik asitin oluşması [1], p-ksilenin yine oksijen atmosferinde tereftalik aside yükseltgenmesi [2] prosesleri örnek olarak verilebilir. Her iki proste de Kobalt (III) asetat katalizör olarak kullanılmıştır.

Endüstride genellikle Kobalt (II) asetat katalizör olarak kullanılmaktadır. Ancak, proseste oksijen olduğundan Kobalt (II) asetat, oksijen ile birleşerek Kobalt (III) asetata dönüşmektedir. Oluşan Kobalt (III) asetat, organik maddeleri yükseltgemede kullanılmaktadır. Diğer taraftan, Scott ve Chester [3] yaptıkları araştırmalarda hidrokarbonların Kobalt (III) asetat katalizörü eşliğinde yükseltgenmesinde, reaksiyon hızının Co^{+3} 'ün karesi ile orantılı olarak arttığını ve buna karşılık Co^{+2} 'nin konsantrasyonu ile de azaldığını göstermişlerdir.

Kobalt (III) asetatın saflığı reaksiyon hızına büyük ölçüde etki etmektedir. Bu nedenle, Kobalt (II) asetat yerine başlangıçta Kobalt (III) asetat kullanmak reaksiyon hızına ve reaksiyon ürünlerine doğru yönde etki edecektir. Kobalt (III) asetatın bu özellikleri, elde edilme yöntemlerini ön plana çıkarmıştır.

Kobalt (III) asetatın literatürdeki sentez yöntemleri aşağıda gösterilmiştir:

1. Ozonizasyon ile Kobalt (II) asetatın, Kobalt (III) asetata dönüştürülmesi [4]
2. Parasetik asit eşliğinde Kobalt (II) asetatın, Kobalt (III) asetat elde edilmesi [5].
3. Kurşun-IV Asetat ile Kobalt (II) asetatın, Kobalt (III) asetata yükseltgenmesi [6].
4. Perbenzoik asit ve m-klorobenzoik asit ile Kobalt (II) asetatın yükseltgenmesi [7].
5. Elektrokimyasal yöntem ile Kobalt (II) asetatın, Kobalt (III) asetata yükseltgenmesi [8-10].

İlk dört yöntemde patlayıcı veya tehlikeli zehirli, ara ürünler oluşmaktadır. Oluşan Kobalt (III) asetatın ortamdaki uzaklaştırılması oldukça zor olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde ise bu güçlükler ortadan kalkar. Bakır ve Pekel [11], yaptıkları çalışmalar sonucunda % 98'e varan bir verimle Kobalt (III) asetat elde etmişlerdir. Ancak yaptıkları çalışmalar, kesikli bir reaktörde ve az miktarlarda madde sentezi için yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı ise, elektrokimyasal yöntemi kullanarak ileride endüstride kullanılacak şekilde bir elektrokimyasal reaktör geliştirmek ve bunun için gerekli olan deneysel verileri toplamaktır.

BİRİNCİ BÖLÜM

I.1 ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Bu güne kadar geçen süre, elektrokimyaya ilginin fazlalığını ve elektrokimya mühendisliğinin yeni bir bilim dalı olarak tanımlandığını göstermiştir.

Elektrokimyasal proseslerin endüstride kullanılması klorun ve sodyum hidrok-sitin elektrolizle üretildiği zamanlara kadar ve daha insanların elektrokimya bilimini bilmediği zamanlarda, metallerin altın ve gümüş ile kaplanmasına kadar gider. Genel olarak bütün kimya, elektrokimyadır. Çünkü madde elektrikle yüklü parçacıklardan oluşmuştur. Elektrokimya, elektrik enerjisi tarafından oluşan ve ya elektrik enerjisi sonucu ortaya çıkan kimyasal reaksiyonların incelendiği bir bilim dalıdır. Fen bilimlerinin önemli bir dalı olup ve maddenin doğasını anlamada bilim adamına yardım eder.

Bütün elektrokimyasal prosesler, endüstriye uygulanmadan önce laboratuvar ölçülerinde yapılır. Prosesleri laboratuvar ölçüsünden fabrika ölçüsüne geçirirken doğan problemler sadece elektrokimyanın temellerini kullanarak çözülemez. Elektrokimyanın büyük ölçülere uygulanmasında kimya mühendisliğindeki metodların benzerleri kullanılmalıdır. Elektrokimya mühendisliği, elektrokimyanın prensiplerine dayanarak proseslerin endüstriye uygulanmasından doğan problemleri çözmeye çalışır. Bir başka deyişle elektrikselsel ve kimyasal şekil değiştirmelerini bir arada, teknik ve ekonomik açıdan en uygun şekilde kullanmayı amaçlar. Kimya mühendisliği kimya ile nasıl ilişkili ise, elektrokimya mühendisliği de elektrokimya ile aynı ilişki içindedir. Yakınlık ve analiz metodları hissedilir derecede benzerdir.

Elektriğin, belli başlı enerji kaynaklarından biri olması hiç kuşkusuz elektrokimya konusunda da (bilhassa elektrik stoku konusunda) bugün kabul edilmiş enerji şekillerinden biridir. Elektriğin gelecekteki bu varlığı ve elektrokimyanın özel bir teknolojiyi düşündürme olgusu, bugün laboratuvarlarda yeni

yöntem ve araştırmaları başlatmıştır.

Belil bir çalışmanın takip edildiği ve belirtildiği alanlarda şunlara işaret etmeden geçilemez.

- Metallerin eritilmesi ve katodik birikimle geri alınması; çözücüler içinde çözünmüş, değerli bir metalin geri kazanılması söz konusu edilebilir. Fotoğraf banyolarındaki gümüşün geri kazanılması örnek olarak verilebilir. Kimyasal ayırma metodları yanında (öktürme, çözücü ile ekstraksiyon, ters osmoz) maddelerin elektrolitik indirgenme ilgisi, elektrik kullanımını kirletmeyen karakteri ve metali katoda doğrudan doğruya biriktirme suretiyle ayrılması büyük bir değer kazanır.

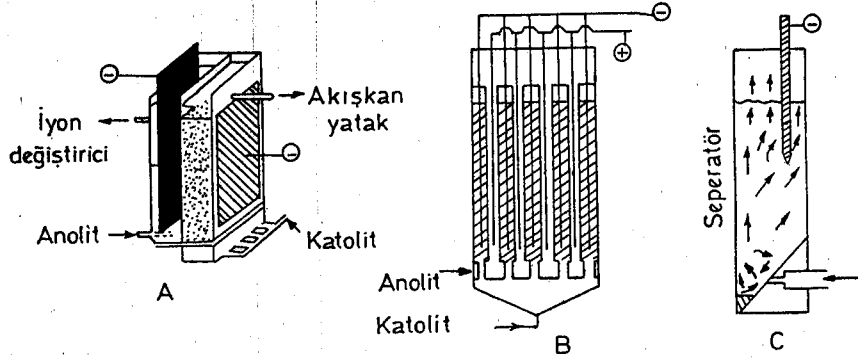
- Elektrokimyasal temizleme ile çevrenin korunması: Burada endüstriyel artık sularının içindeki ağır metallerin iyonlarını atarak temizlenmesi, suda yaşayan canlıların korunması ve çevre kirliliğinin giderilmesi söz konusu edilebilir. Gelişmiş ülkeler bu tip arıtmaya önceden başlamışlardır. Bilhassa gereç sağlanması çok güç olmayan üretici ülkeler için geri kazanılan metallerin ekonomik önemi çok büyüktür.

- Mineral veya organik zehirli bileşiklerin anodik oksitlenmesi: Bu yöntem önceleri kullanılmış, elektriğin pahalı olması nedeniyle daha sonraları vazgeçilmiştir. Ancak elektrokimyasal arıtma tekrar gündeme gelebilir.

- Organik elektro-sentezler: Elektrokimyasal metodlar kullanılarak çeşitli organik sentezler yapılabilmektedir.

Bu araştırma ve düşünceler bizi, bu gün elektrokimya reaktörü adı verilen özellikle elektroliz hücrelerini ilgilendiren orijinal gürüşlere sevketmiştir. Literatürün araştırılması; elektrokimya mühendisliği düzeyinde yeni fikirlerin belirdiğini ve yeni anlayışla çoğu uzmanlık belgeli elektrokimyasal reaktör ailelerini oluşturduklarını göstermiştir. Bu yeni reaktörlerin avantajları ve mahzurları olabilir. Bunun için, verilmiş yeni düzenin genel bir hesabı yapılarak, karşılaştırmalı bir kritik analizle onun ihtiyaçlarını geleceğe yansıtmak önemlidir.

Metallerin geri kazanılması ile ilgili bir sınıflandırma (tozlar, konsantre çözeltiler, yapışık depo) önceden de kullanılmıştır[12]. Burada reaktör, tiplelerinin farklı yeni sistemlerine örnekler verebiliriz. şekil I.1-5'de bu sistemlerden hareketli akışkan-yatak elektrodları, sabit yatak elektrodları, gelişmiş-yüzeyli elektrodları, döner elektrodları göstermektedir.



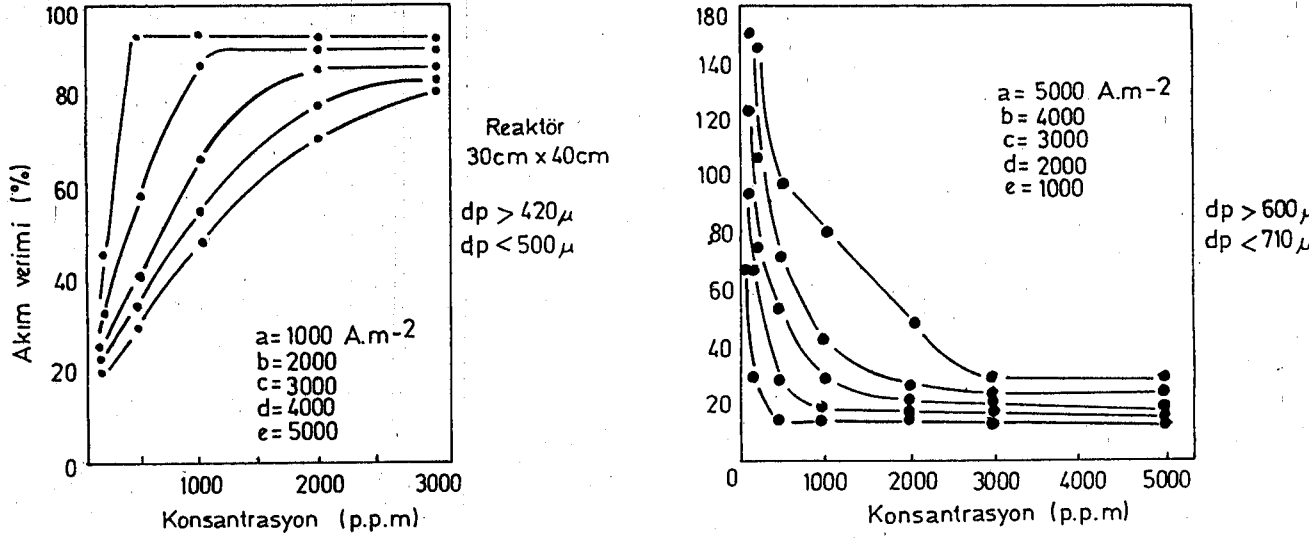
ŞEKİL I.1 Akışkan yataklı elektroliz reaktörleri

I.2 ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER

Metallerin geri kazanılması için akışkanlaştırılmış elektrodun prensibi 1967'de ortaya atılmıştır [13]. Şüphesiz bu tip elektrodun bileşimi (karışımı) ve tutumunun açıklanamaması ve kullanılışı sırasında meydana gelen güçlükler nedeniyle elektrolit akmakta güçlük geçer. Şekil I.1A paralelkenar bir elektroliz reaktörünün gerçekleşme prensibi göstermektedir. Burada bir metalin geri kazanılması için ince taneler yatağın üstüne, iri taneler tabana yerleştirilir. İncelemelerin çoğunluğu bakırın, geri kazanılmasına aittir. Bu sistemle ilgili bazı veriler şöyle sıralanabilir:

- Böyle bir sistemde, yatağın delikleri büyük olduğu zaman elektrot kavramından endişelenecek kadar ileri gidebilen dolgululu yatağın kötü elektrik iletkenliği vardır.
- % 80-90 arasında düşünülmüş maksimum akım randımanı, yataktaki hidrojen çıkışından dolayı, (akım yoğunluğu dağılımı belli bu randıman) 100 mg/litre düzeyinde konsantrasyonu küçük değerlerine düşer.
- Fazla konsantre (g/lt'den) çözeltiler üzerindeki uzun süreli proseslerde parçacıkların birikmeleri, hareketi kesen yatak bölmelerinde şekillenebilirler. Diyaframda birikmeler olabilir. Bu mahzurlar prosesin kesilmesine başlangıç sayılır.
- Bakır prosesinde olduğu gibi katodik olarak korunmayan bölgeler, yatağın içinde mevcut olabilir ve genişleme oranı giderek verimin azalmasına neden olabilir.

Şekil I.2'de belli bir reaktördeki (30x80 cm hücre, katodik bölüm kalınlığı 2cm, yatak parçacıklarının çapı 420-500 μ yatak genişleşmesi % 25 olan) çeşitli akım yoğunlukları için bakır konsantrasyonu ile akım veriminin değişmesi gösterilmektedir [14].



ŞEKİL I.2 Değişik akım yoğunlukları için bakır konsantrasyonu ile akım veriminin değişmesi

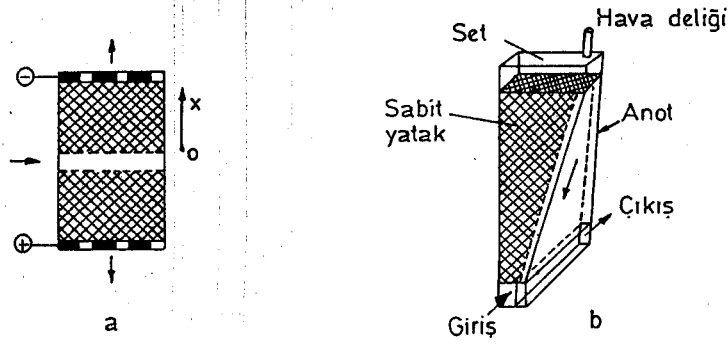
Bu reaktör sürekli olarak 100 amperde, 100 saat çalıştırabilmiş; partiküllerin çapı 1200 μ kadar büyütülmüştür. Kritik değerli aşırı konsantrasyonlar için verim % 80-90 arasında değerler gösterirler. Fakat 1000 A/m² li ve 100 ppm konsantrasyon için verim % 30 değerine düşer.

Şekil I.1.B'de şemalandırılmış akışkan yatak elektrotlu bu proseste teknolojiye özel bir itina getirilmiştir. Sistem çok borulu bir demete benzetilmiştir. Yatak, kolon kesitindeki bölünmüş anodik bölmelerin etrafında akışkandır.

Özel incelemeler arasında (bakır-cıva, nikel-bakır karışımlarının ayrılması vb) bakır parçaları üzerindeki çözelti halindeki bakırın geri alınması örnek olarak verilebilir. 0.35m yarıçaplı ve 1.2m yüksekliği olan akışkan yataklı bir elektroliz hücresi, 1000 ve 2000 Amper arasında akım şiddetinde ve 20m³/saat debi ile çalışmaktadır.

Şekil I.1.C'de gösterilen yarı hücre (katodik bölmeli), akışkan yatağın mahzurlarından sakınmak gayesi ile "spouted bed" tipi hareketli bir yatağı göstermektedir. Ayırıcının boyunca yatak, seyreltilmiş hızlı ve artan bir faz içinde dolaşır. Yatak her yerde yoğunur ve yavaş yavaş inen bir hareket halindedir. Literatürde bununla ilgili sadece iki yayın mevcuttur. Bunlardan biri [15] bakırın,

diğeride [16] çinkonun geri kazanılması ile ilgili yayınlardır.



ŞEKİL I.3 Sabit yataklı elektrotlar

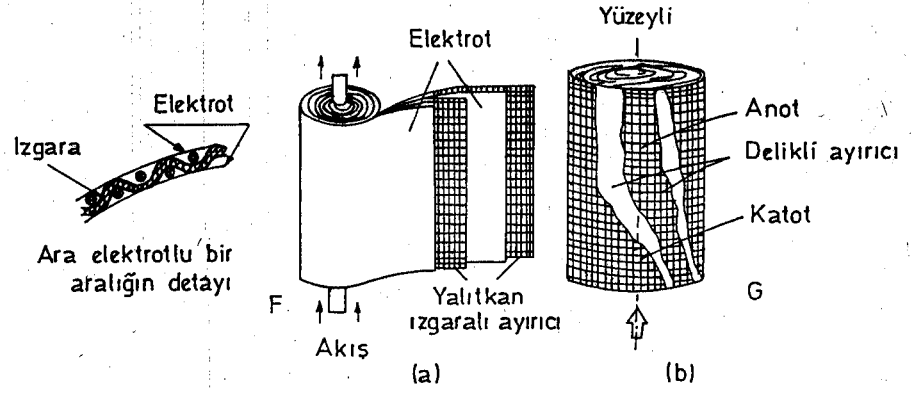
Şekil I.3 a'da gösterilen Newman ve Bennion hücresi [17], ağır metallerin iyon bakımından seyreltilmiş çözeltilerinin elektrokimyasal bir konsantrasyon hücresidir. Prensibine göre çok orijinaldir. Böyle bir hücrenin bakır kullanılarak çalışması ile ilgili bilgiler Tablo I.1'de verilmiştir [17].

| BESLEME CU KONSANTRAS- YONU mg/lt | ELEKTROT HACMİ lt | İŞLEM SÜRESİ st | KATODİK ÇÖZELTİ KONSANTRASYONU mg cu/lt | ANODİK ÇÖZELTİ KONSANTRASYONU mg cu/lt |
|---|----------------------|--------------------|---|--|
| 600 - 670 | 97.5 | 131 | 0.5 | 47 000 |

TABLO I.1 Newman ve Bennion reaktörünün çalışma koşulları

Pratik kullanıma çok uyum sağlamış bir başka reaktörde, Şekil I.3.b'deki Enviro reaktörüdür. Burada elektrolit dolaşımı ve elektrik akımı düşeydir. Bu durum akış yönünde yatağın uygun bir yüksekliğini ve geçişle iyi bir değişimini sağlar [18,19]. Dolgulu elektrotların teorik yaklaşımlarında kanıtlanabilen bu orijinallik, çözeltinin giderek tükenmesiyle yatağın artan kalınlığındadır. Bu reaktörde, indirgenmiş özgül bir tüketimle (akışın $0,5 \text{ kW st/m}^3$ düzeyinde) bakırın 20 ppm'lik başlangıç konsantrasyonu bir tek geçiş halinde % 75'e yakın bir faraday verimine, 0,1 ppm'lik düşük bir konsantrasyona ve $1\text{m}^3/\text{j}$ olan kapasiteye ulaşılabilir.

Şekil I.4a'daki [20,21] Swiss Roll hücresi Şekil I.4b'deki [22] I.E.S.E. hücresi kondansatör tipi hücre grubuna girer. Burada elektrotlar, ince yalıtkan bir aralıkla ayrılırlar.



ŞEKİL I.4 Gelişmiş yüzeyli elektrotlar

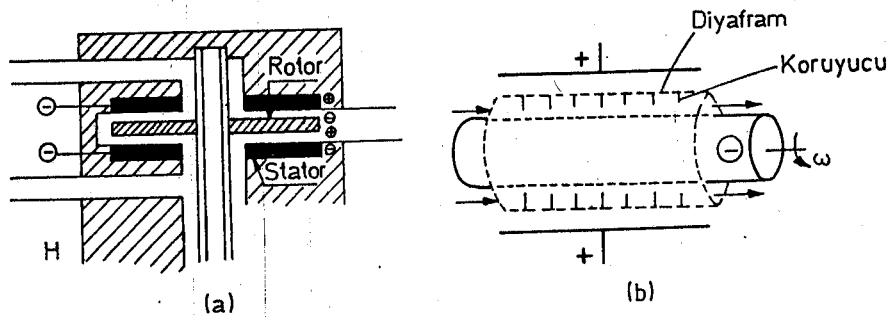
Bir kolonda toplanabilen silindirik modüller oluşturmak için takım kendi üzerine sarılır. Bu tür orijinal bir reaktör anlayışı, bir çok çözümleri de beraberinde getirir. Böylece sistemde:

- Elektrotlar arası mesafe küçülür.
- Elektrotlarda özel büyük yüzeyler elde edilir.
- Hücrede "Q" kapasitesi ile maddenin 'k' transfer katsayısı büyür.

Bu tip reaktörler bilhassa artık suların arıtılmasında kullanılmıştır.

Cıva, gümüş ve bakırın geri kazanılması ve bakır/çinko, bakır/nikel çözeltilerindeki bakırın tercihli olarak ayrılması [20,21] Swiss-Roll tipi bir reaktörü ile gerçekleştirilmiştir.

Bakırın geri kazanılması [23] I'ESE (Şekil I.4b) reaktörü ile de gerçekleştirilebilir.



ŞEKİL I.5 Döner Elektrotlar

Şekil I.5 a pompa tipi elektroliz reaktörünü göstermektedir [24]. Bu tip bir hücrede bir disk (Roter) ve karşısında da bir statör bulunur. Diskin devri diskler arasındaki (0.05 ve 0.04 mm) boşlukta, büyük hızla (merkezden çevreye doğru) radyal olarak dışarıda bırakılan elektrolitin pompalanması etkisini yaratır. Katotta oluşmuş metalik toz birikimi devamlı olarak hidrolik bir yolla elenir. Oluşan tozlar 100µm çapındadır. Araştırmacılar değişik metaller için (bakır, çinko, demir kalay) seyreltilmiş elektrolitlerde ticari saflıkta bir metal tozunun sürekli olarak 10000 A/m² düzeyinde akım yoğunluğunda üretilebileceğini ileri sürmektedirler.

Şekil I.5b'deki I'ESE reaktörü [23] iç silindirin devri ve iki silindir arasındaki elektrolitin kuvvetlendirilmiş aksenal akışını birleştirir. Bağımsız modüller ya belli bir iyon üzerinde yeterli bir arıtmaya ulaşmak için, yada farklı iyonları ayırmak için seri olarak birleştirilebilirler.

Özetlenecek olursa Şekil I.1-5'de bugün önerilen elektroliz reaktörlerinin tamamı gösterilmiştir. Bu hücreler ya uygulama alanı yada araştırmacıların ustalığını ve merakını dile getiren anlayışları içinde düşünölmeye değerler. Ancak, artıkların geri kazanılması ile ilgili bir çalışmayı adını saydığımız elektroliz hücrelerinden hangisi ile daha iyi yapabiliriz; şimdi bunu inceleyelim:

- Az iletken bir elektrolit (örneğin yıkama suyu) kısa mesafeli elektrot hücreleri (Şekil I.4 a-b) tercih edecektir. Bunun yanında delikli elektrotları kabul etmeyecektir.
- Cıva gibi toksik bir iyon, iletken hale getirilmiş bir çözelti içinde tek bileşen ise, akışkan bir elektrot üzerinde elverişli bir şekilde ayrılacaktır. Bu katı maddenin dolaşımını ve karışım halinde geri kazanılmasını sağlar.
- Cıvadan başka metaller katı olarak (elektrot üzerinde birikmiş toz, pudra), bazende yıkamadan sonra derişik bir çözelti halinde, klasik bir yöntemle elektriksel olarak işlenmek için geri kazanılırlar.

Depolama ile bir metalin geri alınması söz konusu olduğu zaman kısa devreler görölebilir, diyaframlar yırtılabilir. Bir metalin geri kazanılması için Şekil I.1-5'deki belirtilmiş yöntemlerin hiçbiri son derece dayanıklı değildir. Akışkan elektrot çok doğal olmayabilir. Sabit yatakların genel olarak elektrokimyasal reaksiyonla intibak zorunluğu vardır. Dayanıklılık açısından büyük hızla güçlendirilmiş bir dolaşım yapan filtre-press tipi bir sistem yeterli olabilecektir.

Elektrolitin tükenmesi, bütün sistemin akım verimi ve özgül değer dönüşüm oranıyla belirlenmiş sonuçlardır. Bu parametrelerden birincisi için yapılan

gözlemler, türbülans promotörlerden yararlanan çeşitli prosesler, elektrodun devri sayesinde "k" transfer hızlarının artışını açıklayarak, elektrolitten Q kapasitesini ayırıştırma ilgisini göstermiştir [26-27].

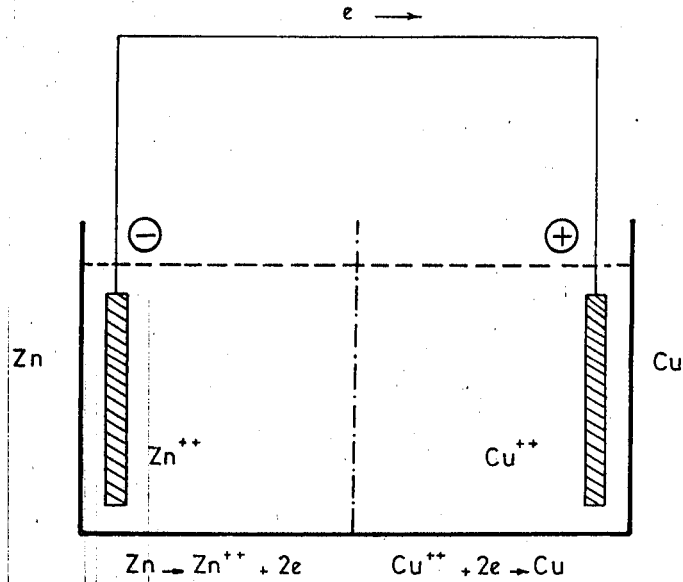
I. 3 ELEKTROKİMYANIN PRENSİPLERİ

Elektrokimya ve elektrokimyasal reaktörlerden sonra elektrokimyanın aşağıdaki konularını incelemek yerinde olacaktır.

- 1) Elektrokimyasal termodinamik
- 2) Elektrot kinetiği
- 3) Elektrolitik kütle transferi
- 4) Hücre potansiyel (E) ve akım (I) dağılımı

I.3.1 ELEKTROKİMYASAL TERMODİNAMİK

Termodinamik doğal olayların çalışılmasında en kuvvetli yaklaşımlardan birisidir. Sistemlerin dinamik haliyle değil, dengedeki durumları ile ilgilenir. Termodinamik yardım ile temperatur, reaksiyon serbest enerjisi G , denge sabiti ve diğer bazı makroskobik özellikler arasında ilişkiler hesaplanabilir.



ŞEKİL I.6 Basit bir hücre

Şekil I.6'deki basit elektrokimyasal hücreyi düşünelim. Burada toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Hücre tarafından yapılan maksimum elektrik işi W , elektrik yükü Q ile potansiyel farkı E 'nin çarpımına eşittir.

$$W = -E \times Q \quad (1)$$

$$Q = n N_e \quad (2)$$

$$W = -n N_e E \quad (3)$$

$$W = -n \cdot F \cdot E \quad (4)$$

Burada n , reaksiyonda mol başına aktarılan elektron sayısı N , Avagadro sayısı e , elektron yükü $N_e = F$, Faradaydır.

Eğer hücre tersinir çalışırsa, sistem termodinamik kanunlara göre dengede sayılır. Yapılan iş sabit basınç ve sıcaklıkta Gibbs fonksiyonundaki değişimdir.

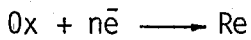
$$G = H - TS \quad (5)$$

Burada G , termodinamik hal fonksiyonu H , entalpi S , entropi T , sıcaklıktır. 4 ve 5 nolu denklemlerden reaksiyonun serbest enerji değişimi ΔG Eşit (6) dan bulunabilir.

$$\Delta G = -nFE \quad (6)$$

I.3.2 ELEKTROT KİNETİĞİ

Elektrot kinetiği, katı ile çözelti fazlarının kesim yüzeyinde oluşan yüklü taneciklerin reaksiyon hızlarını inceler.



Tipinde elektrokimyasal bir reaksiyonu inceleyecek olursak, reaksiyonda indirgen ve yükseltgen arasındaki denge sabiti K_e ile belirtilir:

$$K_e = \frac{a_{\text{Re}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (7)$$

Böylece gerçekleştirilmiş dengenin termodinamik analizi bizi NERNST denklemine ulaştırır:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (8)$$

Burada a_{Ox} ve a_{red} tasarlanan elektrodun yüzeyinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş maddelerin faaliyetlerini belirtirler (aktivasyon, konsantrasyon, kısmi basınç vs). Eğer elektrotta uygulanmış E potansiyeli E_{eq} 'den farklı ise elektrokimyasal reaksiyon gerçekten sadece tek yönde meydana gelir.

$(E-E_{eq})$ farkı katodik potansiyellere doğru keyfi olarak negatif, anodik potansiyellere doğru pozitif olarak elektrokimyasal aşırı gerilimi " η " tanımlar.

E potansiyeli ve elektrottaki akımın net yoğunluğu arasındaki bağıntı, 1905 te Tafel tarafından deneysel olarak şu şekilde belirtilmiştir:

$$E = a - b \ln i$$

K_e denge sabitinin ΔG^0 , serbest enerji değişimine ve reaksiyon temperaturüne bağımlılığı aşağıdaki gibidir.

$$K_e = \exp \left(-\frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad (9)$$

Burada R, ideal gaz kanununa sabitidir.

Serbest enerjideki değişme reaksiyonun olup olmayacağını gösterse de, termodinamik reaksiyonun hangi hızla ilerleyeceği konusunda bir bilgi veremez. Buna karşı elektrot kinetiğinin amacı, verilen şartlarda reaksiyonların hızlarını tahmin etmektedir. Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı, elektrot kinetiği yardımı ile Butler-Volmer denklemi ile verilir [29] :

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (10)$$

Burada:

i_0 , Akım yoğunluğu değişmesi, ileri veya geri reaksiyonun dengedeki hızı
 α , Yük transfer katsayısı, ileri reaksiyonu kolaylaştıran potansiyel fraksiyonu
 $(1-\alpha)$, Geri reaksiyonu kolaylaştıran potansiyel fraksiyonu
 η Aşırı gerilimdir.

Butler-Volmer denklemi, elektrokimyasal reaksiyonun hızının elektrot kütle transfer hızına oranla yavaş olduğu zaman, prosesin toplam hızını verir.

I.3.3 ELEKTROLİTİK KÜTLE TRANSFERİ

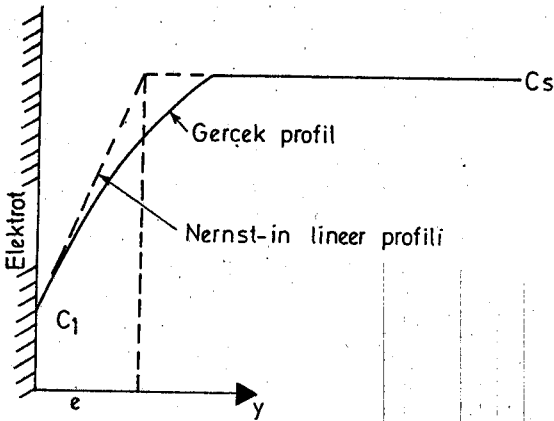
Elektrot prosesi birkaç basamaktan oluşur. En basit durumda, reaksiyona giren maddelerin elektrot yüzeyine transferini ve ürünlerin elektrot yüzeyinden transferini içerir. Toplam elektrot prosesinin hızı, en yavaş basamağın hızı tarafından belirlenir.

En yavaş basamak, elektrokimyasal reaksiyon olduğu zaman, yukarıda belirtilen toplam prosesin hızı, elektro-aktif maddelerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarına ve elektrot potansiyeline bağlıdır. Butler-Volmer ifadesi, bir elektrodun iç potansiyeli, yada elektrokimyasal aşırı gerilimi (η), reaksiyon hızı (i) artırıldığı zaman, aşırı sınırlama olmadan i 'nin η ile üstel bir şekilde artacağını öngörür. Buna karşın birçok elektrokimyasal olaylarda kütle transferi en yavaş basamak olabilir.

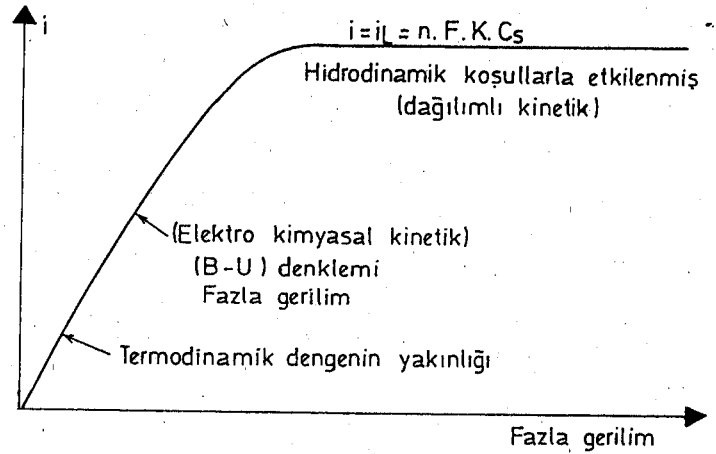
Bir elektrokimyasal proseste kütle aktarımı üç şekilde olabilir. Bunlar göç, difüzyon ve konveksiyonla kütle aktarımıdır.

Göç (Migration), reaksiyona giren maddelerin, sistemin potansiyel farkından dolayı hareketidir. Difüzyon (diffusion), konsantrasyon farkından dolayı harekettir. Konveksiyon (convection) ise maddelerin mekanik kuvvet tarafından veya yoğunluk farkından dolayı hareketidir.

Elektrokimyasal bir proses, iyonik maddelerin difüzyon hızı tarafından kontrol ediliyorsa, η ve i 'nin artışı elektrodun yakınındaki tepkiyen türden bir konsantrasyonun ahaliksız azalması ile ve konsantrasyonun eğim derecesinin bilinmesi ile anlatılır. Şekil I.7 gerçek konsantrasyon profilini ve Nernst modeline göre lineerleştirilmiş profili göstermektedir.



a) Dağılım tabakasındaki konsantrasyon artışı



b) Gerilim, akım şiddeti eğrisi

ŞEKİL I.7 Nernst'in Lineer Profili

i akımın yoğunluğu arttığı zaman, çift tabakanın ara yüzündeki C konsantrasyonu azalır ve değersiz olabilir. Elektrottaki i_e sınırlı akımının yoğunluğu artar

$$\emptyset = D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = D \cdot \frac{C_s}{e} = \frac{i_e}{nF} \quad (11)$$

mol/m.s

bağıntısı ile elektrolit ve elektrot arasındaki bütün kütle transferi katsayısını (k) tanımlar. Hareket şu denklemlerle verilir:

$$i_e = nFkAC \quad (12)$$

Burada i_e , sınır akımı (prosesin hızı) A , elektrot alanı k , kütle aktarım katsayısı ($k=D/e$) c , elektro aktif maddelerin konsantrasyonudur.

Kütle transferinin ve elektrokimyasal reaksiyonun hızı, toplam prosesin hızını kontrol ediyorsa Nemst denkleminin genel şekli uygulanır.

$$i = i_0 \left[\frac{C_{ox}^s}{C_{ox}^b} \exp \left[\frac{-nF}{RT} \eta \right] - \frac{C_{re}^s}{C_{re}^b} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] \right] \quad (13)$$

Burada:

C_{ox}^s , yükseltgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu

C_{re}^s , indirgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu

C_{ox}^b , yükseltgenin çözeltideki (elektrolit) konsantrasyonu

C_{re}^b , indirgenin çözeltideki (elektrolit) konsantrasyonudur

Elektrokimya mühendisliğinde kütle transferi olayları, bilhassa seyreltilmiş çözelti proseslerinde ve organik elektro sentezlerde büyük önem taşır. Bu konuda literatürde sayısız bağıntılar mevcuttur [28]. Tablo I.2 de bunların en önemlileri verilmiştir.

Bu bağıntılar, elektrotların karakteristik boyutunun ve hidrodinamik koşulların proseslerde oynadığı esas rolü belirtir. Yine bu bağıntılar reaksiyon hızlarının geçici kaybolmasına, yada elektrot üzerindeki gaz yayılmasının görünmesine neden olabilen endüstrideki model ölçüsünün belirlenmesinde önemli rol oynar.

| SİSTEM | PARAMETRE | İLİŞKİ | KULLANILMA SAHASI |
|---|--|---|--|
| Dikdörtgen bir kanaldaki laminar akış | de=eşdeğer çap $Re = \frac{u \cdot de}{\nu}$; $Sc = \nu/D$ $Sh = k \cdot de/D$ | $Sh = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot \frac{de}{L})^{1/3}$ | $75 < Re < 7000$ $600 < Sc < 12000$ $0.05 < de/L < 20$ |
| Dikdörtgen bir kanaldaki türbülent akış | de=eşdeğer çap $Re = \frac{u \cdot de}{\nu}$; $Sc = \nu/D$ $Sh = k \cdot de/D$ | $Sh = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc^{1/3}$ | $2100 < Re < 3000$ |
| Küresel partikülün sabit katman arasından akışı | =Gözeneklilik dp=partikülün çapı $Re_p = \frac{u \cdot dp}{\nu}$; $Jo = \frac{k}{u} Sc^{2/3}$ | $\epsilon_{J_D} = 1,1 \cdot Re_p^{-0.72}$ $\epsilon_{J_D} = 0,45 \cdot Re_p^{-0.41}$ | $Re_p < 10$ $Re_p > 10$ |
| Düşey elektrotlu kütle nakli | Q_v =Gazın hacimsel debisi S=Elektrodun yüzeyi h=yükseklik d=Kabarcıkların çapı | $k = (\frac{Q_v}{S})^p$; $p=0.5$ k=bağımsız | |
| Döner plaka da katlı akış | w=dönme hızı r=plaka yarıçapı $Re = \frac{w \cdot r^2}{\nu}$; $sh = \frac{k \cdot r}{D}$ | $sh = 0.62 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$ | $Re < 2,7 \cdot 10^5$ |
| Pompa tipi hücre | h=elektrotlar arası mesafe r=plaka yarıçapı Q_v =hacimsel debi $sh = \frac{k \cdot h}{D}$ r_i =iç yarıçap $Re = \frac{Q_v}{h \cdot \nu}$; $Re = \frac{w \cdot r^2}{\nu}$ | $sh \sim (\frac{h}{r})^{1/2} (\frac{h^2}{r^2 - r_i^2})^{1/2}$ $(Re \cdot Re)^{1/2}$ | $Re/Re < 0.75$ |
| Kılcal yüzeyli hücre | h=elektrotlar arası mesafe r=plaka yarıçapı r_i =iç yarıçap Q_v =hacimsel debi $Re = \frac{Q_v}{h \cdot a}$; $sh = \frac{k \cdot h}{D}$ | $sh = 2 (\frac{h^2}{r^2 - r_i^2})^{1/3} Sc^{1/3}$ $\cdot Re^{1/3}$ $sh \sim (\frac{h^2}{r^2 - r_i^2})^{0.8} \cdot Re^{0.8}$ | $Re < 2 \cdot 10^4$ $Re < 4 \cdot 10^5$ |

TABLO I.2

1.3.4 AKIM POTANSİYEL DAĞILIMI VE ÖLÇÜLMESİ

Bir elektrokimyasal reaktörde, özellikle istenen reaksiyon , aktivasyon (hareket) kontrolü altındaysa, sabit elektrot potansiyel dağılımı istenir. Aksi takdirde istenen ürünün diğer ürünlenden ayrılması fazladan maliyet ve çalışma gerektirir. Kısıtlanmış durumlar olmaksızın iki boyutlu elektrotlarda sabit elektrot potansiyeli elde etmek zordur. Üç boyutlu elektrotlarda eşit olmayan potansiyel dağılımı kaçınılmazdır. Bu yüzden elektrokimyasal reaktörlerin dizaynında en faydalı bilgilerden biri verilen bir voltajda potansiyel dağılımıdır. Bu toplam aktif alanın bulunmasına dolayısı ile gerçek akım yoğunluğunun bulunmasına yardım eder. Potansiyel dağılımı, bazı reaksiyonlarda reaksiyonun alana dağılması durumlarında da önemlidir.

Elektrokimyasal reaksiyondaki bölgesel akımı bilmek, üç boyutlu reaktörde elektrot-aktif alanını hesaplamak için gereklidir. Elektro-aktif maddelerin konsantrasyonlarında bir değişme olmadığından, potansiyel dağılımı, ϕ_s , iki fazın her biri için Laplace'ın

$\Delta^2\phi=0$ denkleminin çözümüyle verilmiştir.

$$\frac{\partial^2\phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi_s}{\partial z^2} = 0 \quad (14)$$

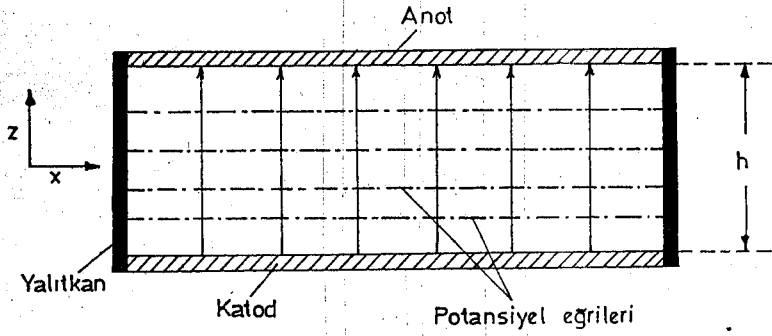
Laplace denklemi uygun sınır şartları ile çözülebilir. Bu denklem basit elektrot şekilleri, örneğin; çalışmalarımızda kullandığımız paralel düzlem reaktörleri için, basitleştirilebilir. Ancak bir çok durumlarda, özellikle karışık reaktör düzenlemelerinde, potansiyel ve akım yoğunluğu dağılımları için matematiksel model elde etmek için bir takım yaklaşımlar yapılmalıdır. Potansiyel/akım yoğunluğu ilişkisini aynı zamanda bir arada çözmek zordur. Eğer elektro-aktif maddelerin konsantrasyon dağılımı ve reaktördeki temperatür dağılımı da gerekiyorsa çözüm imkansızdır.

Elektrotları uçlarda izole edilmiş paralel düzlem reaktörünü küçük aktivasyon halinde düşünecek olursak (Şekil 1.8) çözelti potansiyeli x ve z yönlerinde sabit dağılmıştır. Böylece;

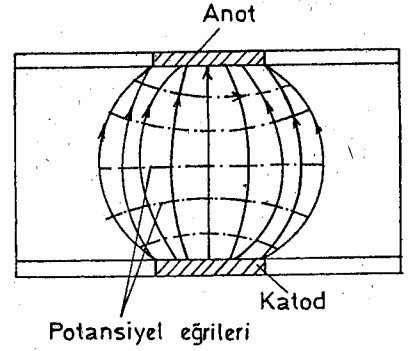
$$\frac{\partial^2\phi_s}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\phi_s}{\partial z^2} = 0 \quad (15)$$

ve Laplace denklemi

$$\frac{\partial^2\phi_s}{\partial y^2} = 0 \quad (16)$$



ŞEKİL I.8 Paralel levha reaktöründe akım gerilim dağılımı



ŞEKİL I.9 Değişik bir paralel levha reaktöründe akım gerilim dağılımı

haline gelir.

Çözelti Ohm direnci gibi davranır, elektrotlar arasındaki çözelti içinden geçen akım

$$I = -K_s \frac{dQ_s}{dy} = -K \frac{V}{d} \quad (17)$$

eşitliği ile verilir. Burada V, reaktörüne uygulanan gerilim K, çözeltinin özgül iletkenliği, I, akım yoğunluğudur.

Potansiyel dağılımı sabit olduğu zaman, akım yoğunluğu elektrodun her yerinde sabittir. Akım çizgileri, alan çizgileri, ile aynı şekilde elektrotlara diktir.

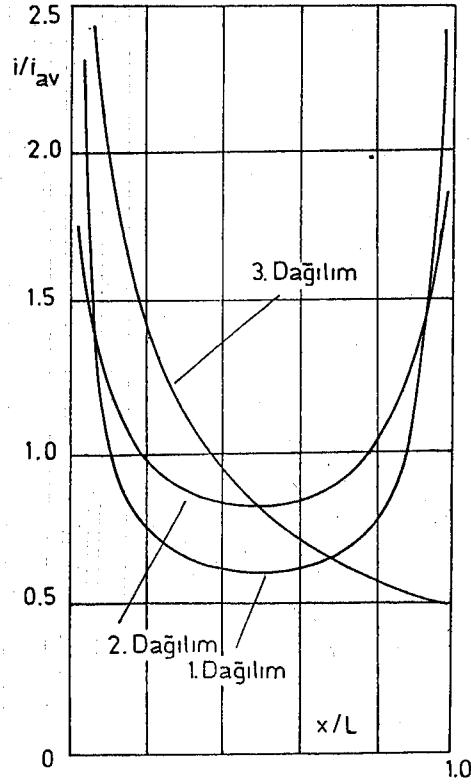
Elektrokimyasal reaktörlerin çoğu yukarıdaki örnekten farklıdır; bu yüzden de sabit almayan akım yoğunluğuna sahiptir. Şekil I.9'da verilen başka bir paralel düzlem reaktörün akım-gerilim dağılımı gösterilmiştir.

Bu reaktörde elektrotlar, reaktör duvarlarının bazı kısımlarını kaplamaktadır. Bu yüzden bir önceki örnekten farklı bir şekil söz konusudur. Küçük aktivasyon durumunda, çözelti gerilimi yalnızca Z yönünde sabittir. Laplace denklemi şu şekle dönüşür.

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} = 0 \quad (18)$$

Vagner [29] bu denklemi uygun sınır koşulları ile iki durum için çözmüştür. Birinci durumda iki küçük plaka birbirinden uzaktır; ikinci durumda ise reaktör

boyutuna oranla birbirine yakındır. Akım çizgileri elektrotların dışından geçtiğinden, elektrotların kenarlarındaki akım yoğunluğu sabit değildir. Aynı sonuç paralel kanala bağlı küçük elektrotlar içinde geçerlidir. Şekil I.10da görülebilir.



ŞEKİL I.10 Paralel kanalda potansiyel dağılımı

Bütün elektrokimyasal reaktörler arasından bir düzlem ve bir küre elektrot göz önüne alınırsa, Laplace denkleminin iki boyutlu çözümünden, en yüksek akım yoğunluğunun, elektrotların birbirine en yakın kısımda (çözelti potansiyel farkının en yüksek olduğu yerler) olacağı sonucu elde edilmiştir.

Böylece şeklin etkisinin akım yoğunluğu dağılımı üzerindeki etkisi tartışılabilir. Bütün bu durumlarda elektrot geriliminin, elektrokimyasal reaksiyonun ters potansiyeline yakın olduğu düşünülürse, akım dağılımı gerçek akım dağılımı olarak bilinir. Gerçek akım dağılımı üzerinde reaktör geometrisinin ve şeklinin etkisini gösteren Laplace denkleminin basit bir çözümü yoktur.

Potansiyel dağılımını; |b| [30] üç tip dağılıma ayırmıştır. Birinci dağılım, elektrotların yüzeyinde aşırı gerilimin her şeklini hesaba katmadan elde edilir. İkinci dağılım da; elektrokimyasal etkinin sadece aşırı gerilimi hesaplanır. Üçüncü dağılım ise, elektrot ve çözelti arasındaki konsantrasyon farklılıklarına bağlı, konsantrasyon aşırı gerilim olaylarını aynı zamanda bir araya toplar.

Problemin teorik incelenmesi, gerilim dağılımını doğrudan doğruya etkileyen kesin etkinin,

$$P_0 = \frac{\gamma}{L \frac{di}{d}} \quad (19)$$

ile belirtilmiş P_0 (yada Wagner) polarizasyonunun çevresi olduğunu göstermiştir.

Şekil I.11A ve Şekil I.11B de geometrik olarak basit iki durumda akımın ikinci ve üçüncü dağılımlarının örnekleri verilmiştir. Bunlar dağılımların tanımının önemini açıkça ortaya koyarlar.

Örnek olarak, yalıtkan bölmelerdeki kaplamalı paralel ve düzlem iki elektrot için Newman [31] aşağıdaki ilk bölünmeyi önermiştir.

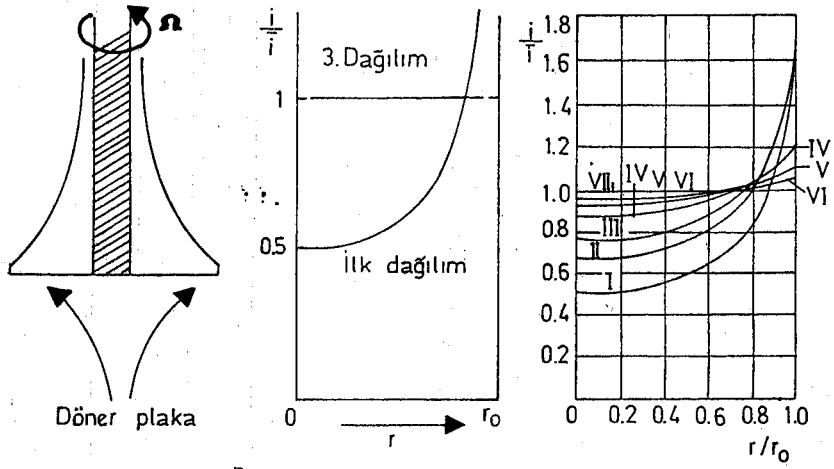
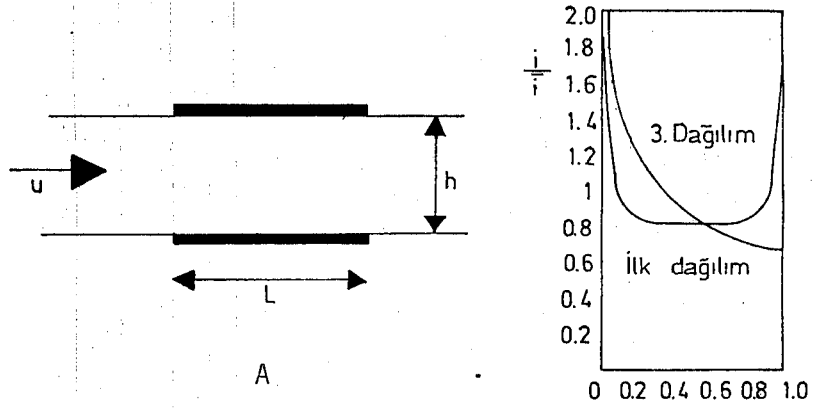
$$\frac{i}{\bar{i}} = \frac{\epsilon C h \epsilon / K t h^2 \epsilon}{\sqrt{\text{sh}^2 \epsilon - \text{sh}^2 (2x-L) \epsilon / L}} \quad (20)$$

Burada $\epsilon = \frac{\pi \cdot L}{2h}$ ve $K(m)$ birinci sıranın tam elips integralini belirtir.

|b| [30] ve Newman [31] 'ın çalışmalarında da bu problemin detaylı ve tam bir analizi mevcuttur.

Daha önce de belirtildiği gibi, Elektrokimya mühendisliği ve Kimya mühendisliği arasında bazı ayırt edici farklılıklar vardır. Kimya Mühendisliğinde, kimyasal reaksiyonların kullanılması termodinamik açıdan kendiliğinden olabilenlerle sınırlı olmasına karşılık, elektrokimya mühendisliğinde elektrik enerjisi uygulayarak reaksiyonun olması zorlanabilir.

Elektrokimyanın endüstriye uygulanmasından oluşan elektrokimya mühendisliği uzun yıllardan beri üzerinde çalışılmış bir konu olup özellikle son yıllarda yaygın bir biçimde uygulama alanı bulmuştur. Endüstrinin hemen hemen her dalında geniş uygulaması vardır; bunlardan bazıları Tablo I.3'de [32] gösterilmiştir.



| | |
|----------------|----------------|
| I - P = 0 | V - P = 186 |
| II - P = 0.13 | VI - P = 3.85 |
| III - P = 0.30 | VII - P = 9.90 |
| IV - P = 0.87 | |

ŞEKİL I.11 Paralel düzlem ve döner plakalı elektrotlar için akım dağılımı

Monsanto prosesi [33], Adiponitril üretimi, Nalco prosesi [34] tetra alkil kurşun üretimi elektro organik sentez proseslerinin endüstriye uygulamalarına örnek olarak verilebilir.

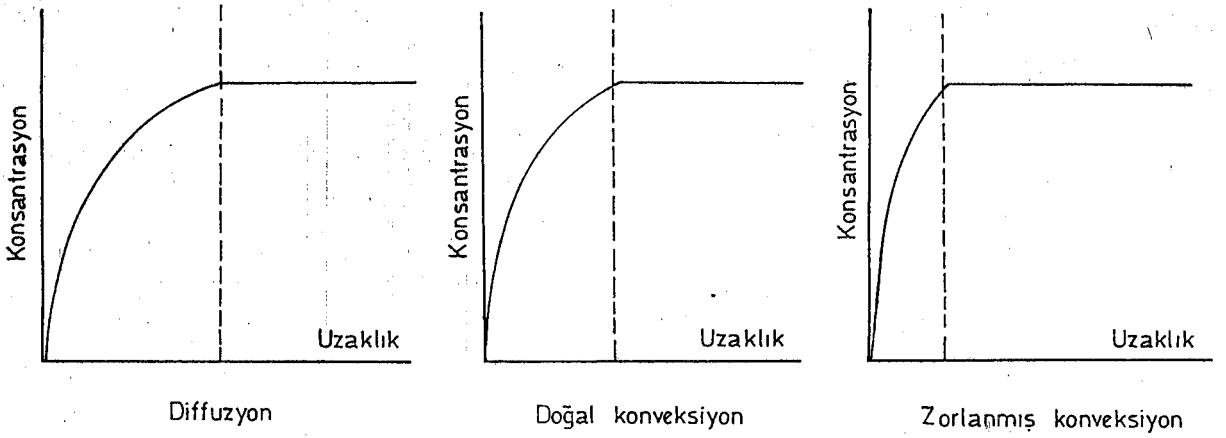
| ÜRÜN | BAŞLANGIÇ MADDESİ | ŞİRKET | ÖLÇÜ | REAKTÖR TİPİ |
|--------------------------------|------------------------|--|--|--------------------------------------|
| Adiponitril | Acrilonitril | Monsanto (USA) Monsantı (GB) Asahi (Japon) | 10^8 Kg/an 10^8 Kg/an $2 \cdot 10^7$ Kg/an | Hidrodimeri- zasyon |
| P.Aminofenol | Nitrobenzen | Japon Holliday (GB) | Ticari | |
| Antrakininon | Antrasin | Holliday GB | - | İndirekt oksidasyon |
| 2.5 dimetiloksi hidro furan | Furan | Japon BASF (RFA) | - | Toplama |
| Glukonikasit | Glukoz | İnde | $3 \cdot 10^5$ Kg/an | fonksiyonel grup oksidas- yonu |
| Piperidin | piridin | Robinson Bras GB | $1.2 \cdot 10^5$ Kg/an | Redüksiyon |
| Süksinik Asit | Malei. asit | İnde | $6 \cdot 10^4$ Kg/an | Redüksiyon |
| Kurşun tetra etil | Magnezyum halojenür | Nalco USA | Ticari | Anodik Proses |
| Propilen oksit | Propilen | BASF (RFA) | Pilot | Anodik Proses |
| 4 dihidronafta- lin | Naftalin | Noechst(RFA) | Pilot | Redüksiyon |
| Glioksilik asit | oksalik asit | Japon Rhone-Poulenc (Fr) | Ticari | Fonksiyonel grup redüksi- yonu |

TABLO I.3 Organik elektrosentez proseslerinin endüstriyel listesi [32]

I.4 ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ TEMELLERİ

Elektrokimya mühendisliğinin temelleri, elektrokimya ile birleştirilerek aşağıdaki başlıklarda incelenebilir:

1. Isı transferi
2. Hidrodinamik ve kütle transferi
3. Optimizasyon
4. Ölçeği büyütme



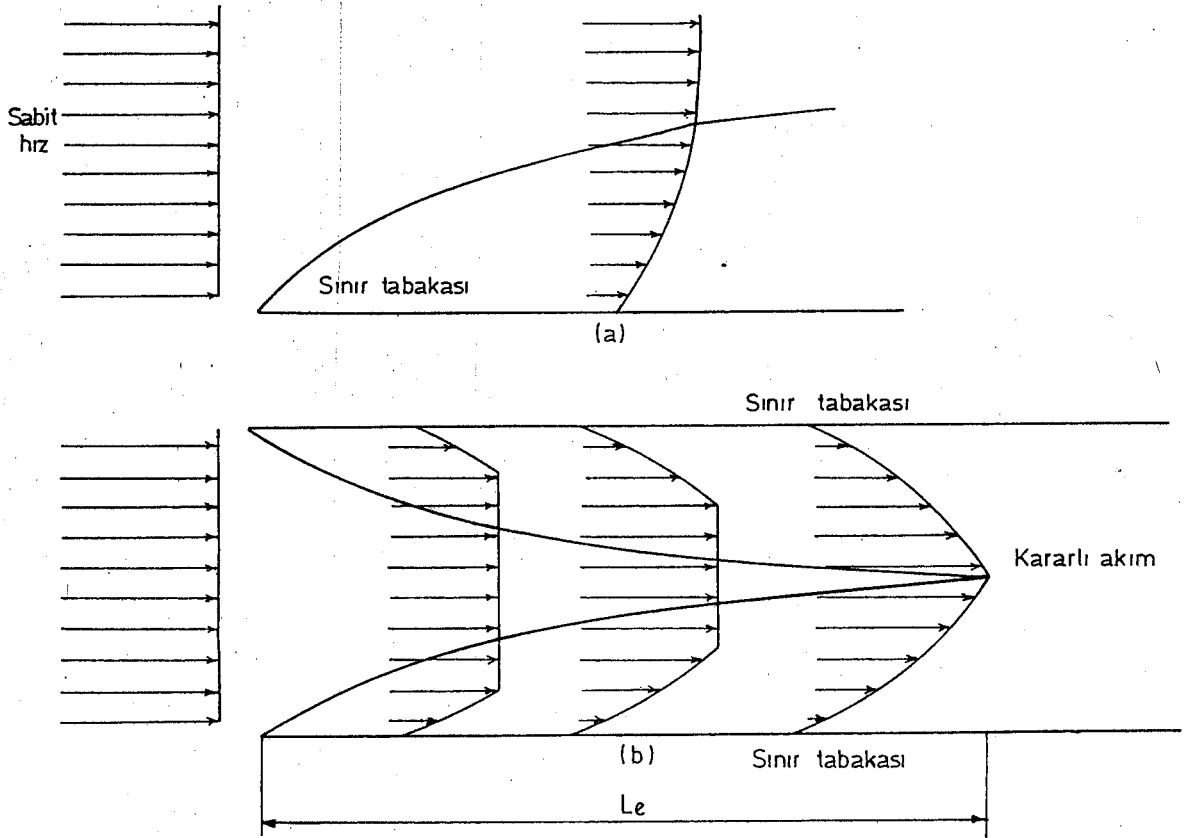
ŞEKİL I.12 Konveksiyonun katod yakınında konsantrasyon profiline etkisi

konveksiyon akışına (doğal konveksiyon) neden olur. Bir çok durumda karışmayı artırmak için elektrolit akışına dışarıdan zorlama yapılması tercih edilir. Dolayısı ile elektrottaki konsantrasyon artar ve daha yüksek sınır akımına erişilir. Burada konveksiyon zorlanmış konveksiyondur. Doğal ve zorlanmış konveksiyon sonucunda yalnızca difüzyonun olduğu durumlardan başka küçük bölgede konsantrasyon farkı oluşur.

Elektrokimyasal reaktörde daima doğal konveksiyon vardır. Elektrot yakınında yoğunluk dağılımı yüzünden oluşan çözelti hareketinin genellikle yukarıya doğru oluşu nedeniyle reaktörlerde akımı yukarıya doğru uygulamak yararlıdır. Böylece zorlanmış ve doğal konveksiyon birbirini güçlendirir; aşağı doğru akımda ise bunlar birbirine ters yönlüdür.

Bazı durumlarda kimyasal reaktörlerdeki hidrodinamik düşünceler direkt olarak elektrokimyasal reaktörlere uygulanabilir. Buna karşılık birçok durumlarda, elektrik alanının kütle transferi üzerindeki etkisi ihmal edilmemelidir. Pickett [29] değişik çeşit ve ölçüdeki elektrotlarda (girişten uzağa yerleştirilmiş laminer ve türbülent akımda) hidrodinamik koşullar üzerinde dolaylı bir araştırma yapmıştır.

Düz bir levha üzerinde düzgün akışı (paralel levha reaktörleri) düşünelim. Şekil I.13 de yüzey kenarında gelişen sınır tabakası gösterilmiştir. Paralel levha kanalında her iki plaka da birer sınır tabakası vardır.



ŞEKİL I.13 Paralel levha reaktöründe sınır akımı

Bu iki sınır tabakası L_e uzunluğundan sonra birbiri ile kesişecektir ve L_e 'ye hidrodinamik giriş uzunluğu denir. Giriş uzunluğu boyunca akış duvarlarla olan sürtünmeye tabidir, bu yüzden hız dağılımı değişir. L_e uzunluğundan sonraki akışa "tam gelişmiş akım" (Fully developed) denir. Burada hız dağılımı değişmez. Eğer elektrot, reaktörün girişine (yani L_e uzunluğu içine) yerleştirilirse konsantrasyon profili (dağılımı) sınır tabakası tarafından etkilenir. Hidrodinamik giriş uzunluğunu hesaplamada (Reynolds sayısına bağlı olarak tahmin etmede) değişik teoriler vardır.

$$sh = 1.85 \times (Re \cdot Sc \cdot d/L)^{1/3} \quad (22)$$

Burada;

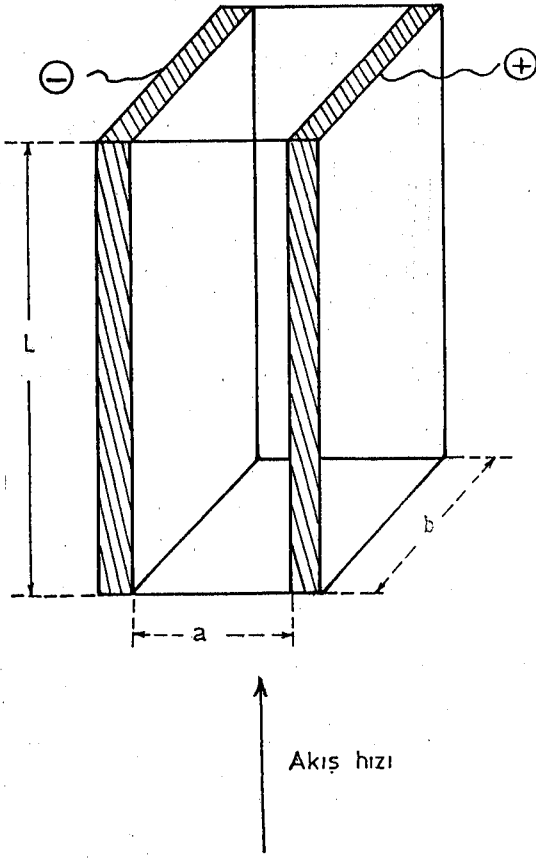
sh, Sherwood sayısı Kd/D u, çözüntinin hızı

Re , Reynolds sayısı UL/v d, reaktörün hidrolik çapı

K , Kütle transfer katsayısı x , düzeltme faktörü

D , Difüzyon katsayısıdır.

$x = a/b$ oranı (bkz. Şekil I.14) bağlıdır ve aşağıdaki gibidir.



ŞEKİL I.14 Paralel levha reaktörü

| a/b | x |
|------|--------|
| 0.05 | 0.9829 |
| 0.10 | 0.9671 |
| 0.20 | 0.9388 |
| 0.33 | 0.9071 |
| 0.50 | 0.8760 |
| 1.0 | 0.8214 |

Bu değerlerden de görüldüğü gibi, oran azaldıkça akış iki boyutlu varsayılabilir ve denklem (22) aşağıdaki duruma gelir.

$$sh = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot d/L)^{1/3} \quad (23)$$

Paralel levha reaktöründe (dikey elektrotlar) doğal konveksiyon için Eşt (24) geçerlidir:

$$\frac{K_{av} L}{D} = 0.66 (Gr \cdot Sc)^{1/4} \quad (24)$$

Bu denklem $10^4 < Gr \cdot Sc < 10^{12}$ bölgesi için geçerlidir.

$Gr \cdot Sc > 10^{12}$ bölgesinde ise Eşt (25) geçerli olur.

$$\frac{K_{av} L}{D} = 0.31 (Gr \cdot Sc)^{1/4} \quad (25)$$

Burada Gr, Grashof sayısı olup Eşt (26) gibi tanımlanır.

$$Gr = \frac{gL^3}{\nu^2} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho b} \quad (26)$$

$$p = \rho_b - \rho_c$$

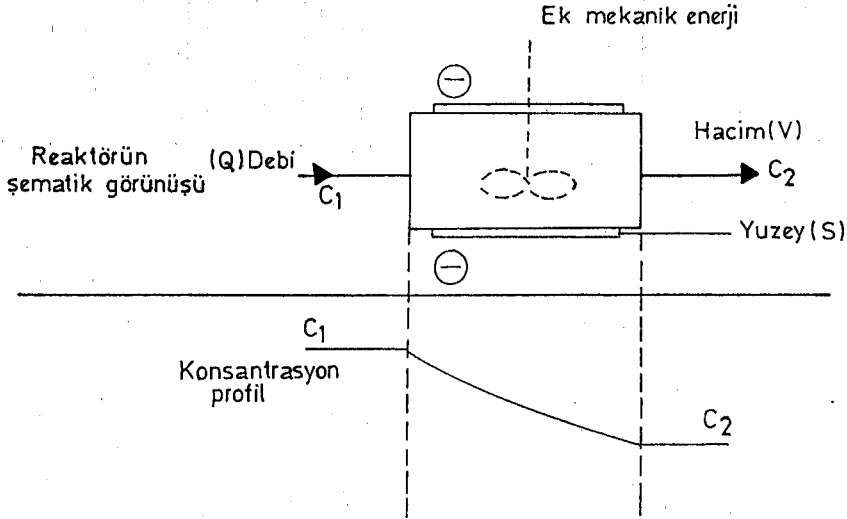
Eşitliklerdeki g, yerçekimi ivmesi ρ_b , çözeltinin yoğunluğu ρ_c , çözeltinin elektrod yüzeyindeki yoğunluğudur.

Bu deneysel denklemler yardımı ile değişik hidrodinamik koşullarda (kütle transfer katsayısı sınırlayıcı akımla ilgili olduğundan) akım yoğunluğu hesaplanabilir.

Endüstrideki kimyasal reaktörlerin çoğunda, konveksiyon önemli olduğundan gerçek dinamik koşullara dayanılarak geliştirmeler gereklidir. Ancak, çeşitli reaktörlerin geometrik şekilleri farklı olduğundan akış durumları aynı değildir. Bütün reaktörlerdeki konvektif transferi açıklayacak genel bir model kurmak ise zordur.

Elektrokimya mühendisinin başlıca görevlerinden birisi çevrede değerini kaybetmiş sayılan maddelerin mümkün olduğu kadar ekonomik sorununa son vermektir.

Seyreltilmiş elektrolit proseslerinde kütle transferinin sınırlanması nedeniyle zayıf akım yoğunlukları kullanmak gerekir.



ŞEKİL I.15 Bir reaktörün verim için şematik görünüşü

Şekil I.15'deki bir reaktörde, reaksiyon türünün değişmesi şeklinde gerçekleşmiş bir proses için R_2 dönüşme oranı, elektrolitin hacimsel debisiyle çalıştırılmış bir reaktör için Eşt (27) hesaplanabilir [30].

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} = - \frac{1}{1 + \frac{k \cdot S}{Q}} \quad (27)$$

Burada C_1 , giriş konsantrasyonu C_2 , çıkış konsantrasyonu Q , elektrolitin hacimsel debisi S , çalışma elektrodunun yüzeyidir. Zaman biriminde ve hücrenin V , hacim birimiyle reaktörün P , kapasitesi Eşit (28) den hesaplanabilir.

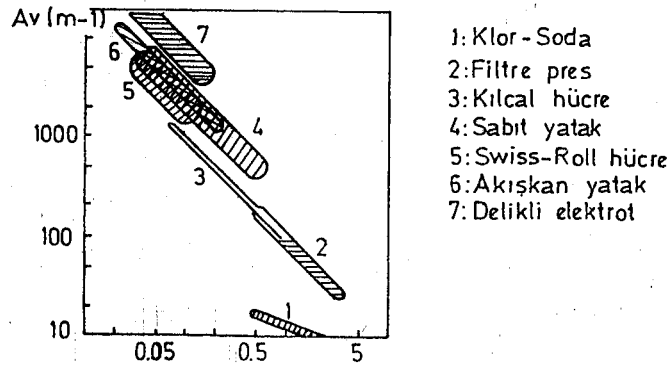
$$P = Q.M. \frac{C_1 - C_2}{V} \quad (28)$$

Burada M , şekil değiştirmek zorunda kalan ürünün mol.gr olarak kütesidir. Çalıştırılmış bir reaktör için P , kapasitesi Eşit (29) ile bulunur.

$$P = \frac{Q M C_1}{V} \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{k a_v V}{Q}} \right] \quad (29)$$

Burada a_v , elektrodun (hücre cinsinden m^2/m^3) özgül yüzölçümüdür. Bu eşitlikle Q debisini işlemek için, $\frac{k a_v V}{Q}$ miktarını (yani R dönüşme oranını) artırmak ve reaktörün v , hacmini azaltmak gerekir.

Plakalı bir reaktörde P , kapasitesi için hacmin büyümesini sınırlayarak elektrot yüzeyini büyültmek gerekir. Bu da a_v , değerinin büyütülmesi, elektrotların mümkün olduğu kadar sıkı istiflenmesi ile sağlanır.



ŞEKİL I.16 Değişik reaktörler için elektrotların özgül yüzeylerinin karşılaştırılması.

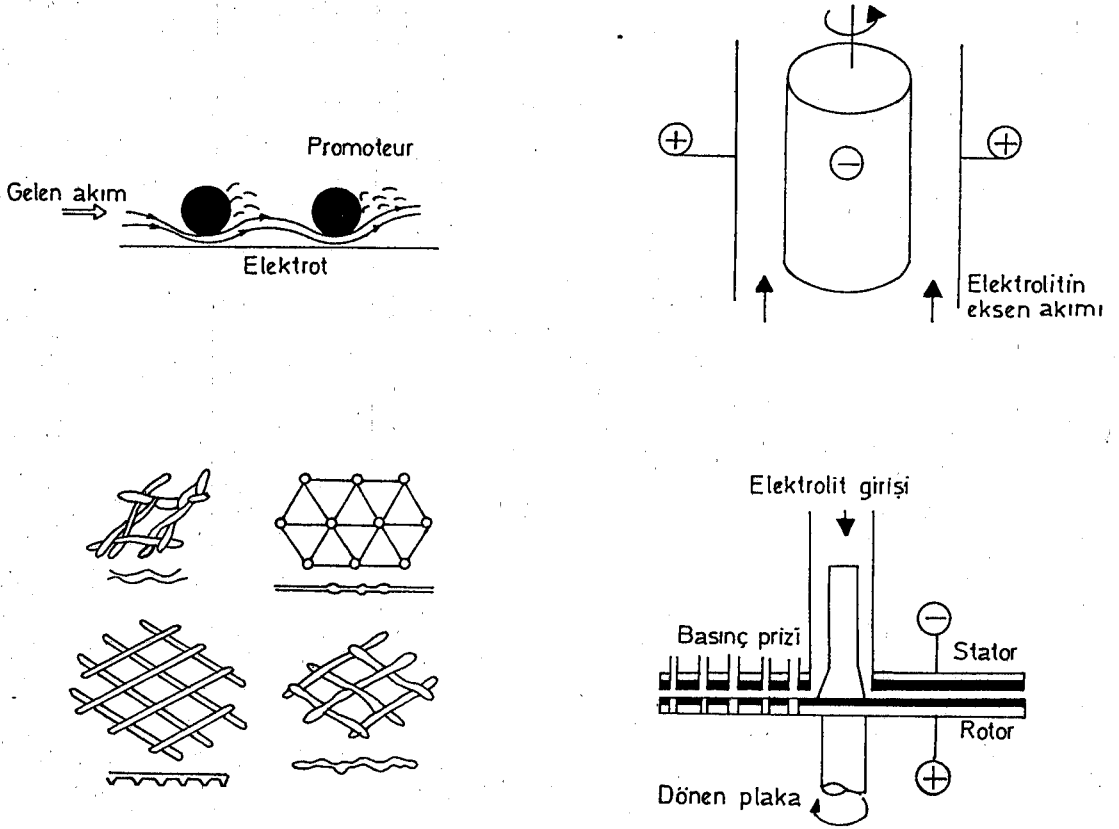
Şekil I.16'da karakteristik bir boyutta çalışan değişik reaktörler için a_v büyüklük alanlarını ortaya koymuştur [19].

K , kütle transfer katsayısı genellikle Q , debisine bağlıdır.

$$k = \beta \cdot Q^\alpha \quad (30)$$

Burada β , geometrik ve fiziksel özellikleri bir araya toplayan katsayı α , akış düzenine bağlı sabittir. α değeri laminar akış için $0.3 < \alpha < 0.5$ ve pürüzlü durumda $\alpha \approx 0.8-1$ arasındadır. (Tablo I'den)

Kapasiteyi artırmak için reaktöre gelen Q , debisi ile k , transfer katsayısının mümkün olduğu kadar yüksek olması gerekir. Q , debisi genellikle bir pompa ile sağlanır. k 'nın artırılması Şekil I.17 [24,26,27] de işaretlenmiş olan çeşitli yollarla elde edilebilir. Bunlarda, türbülans promotörlerinin kullanılmasından, silindirik bir elektrodun dönmesinden ve dairesel disk tipindeki bir elektrodun dönmesinden yararlanılır.

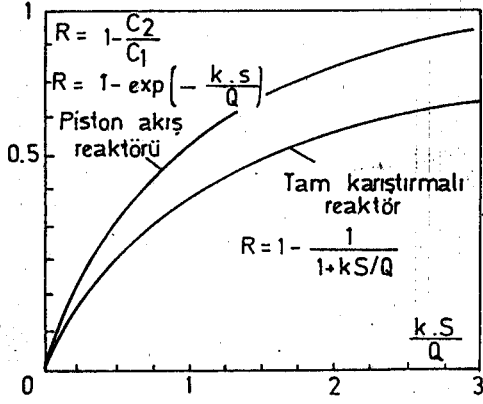


ŞEKİL I.17 Değişik promotör tipleri

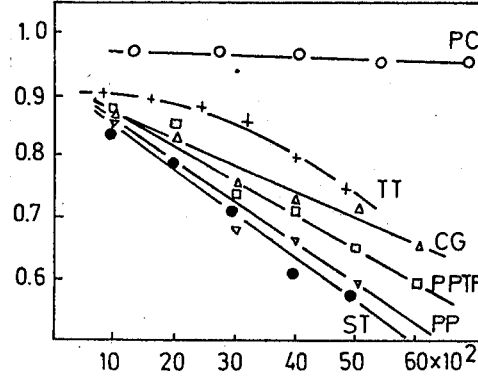
Kimya mühendisliği ve elektrokimya mühendisliği literatürü değişik sistemlerdeki (sabit yataklar, dolgulu akışkan yataklar, paralel levha reaktörleri vs) bu bağıntıları oldukça çok içerir [28].

Özellikle organik elektro sentezler için hücre içindeki karışım durumunun geçiş zamanlarının dağılımının yaygınlığı, hidrodinamik koşulların tanımının, ürünlerin dönüşüm derecesi ve tercih edilebilmeleri üzerinde etkinliği vardır.

Uygun reaksiyonlar ve farklı reaksiyon ürünleri elde etmede, elektrolitin hücreden geçme zaman dağılımının önemi büyüktür. Şekil II.18.a. ideal iki reaktördeki geçiş zamanına göre dönüşmenin karşılaştırmalı değişimleri gösterilmiştir [35]. Bunlar piston-akış reaktör ve tam karıştırmalı reaktördür. Belirli bir geçiş zamanı için piston-akış reaktör çok başarılıdır (iyi bir tam karıştırmalı reaktöre oranla % 10-20 iyi dönüşme).



a) Piston akış ve tam karıştırmalı reaktörlerin karşılaştırılması



b) Furanın metil oksitlenmesi için değişik reaktörlerin seçimi

ŞEKİL I.18

Şekil I.18.b [35] Furanın metil oksitlenmesi için değişik reaktörlerdeki elektrik miktarı ile (c) konsantrasyonu tercih edilebilme değişiklikleri göstermektedir (c; bütün ürünlerin konsantrasyonu toplamıyla ayrılan ürünün konsantrasyonudur). C değerlerine ulaşan reaktörler iyice belirlenmiş hidrodinamiğe sahip olanlardır.

Organik elektrosentezler, elektrokimyasal reaksiyonun özelliğini garantilemek için elektrot potansiyelinin iyi kontrolünü gerektirir.

I.4.3 OPTİMİZASYON

Endüstriyel elektrokimya proseslerinde ekonomik düşüncelere büyük önem verilmelidir. Bu yüzden reaktörde kalış zamanını, akım verimini en az enerji tüketimi ve kapital yatırımı verecek şekilde artırmak gereklidir. Bu faktörler temperatur, basınç, pH, elektrolit hızı ve konsantrasyonu, uygulanan potansiyel ve hücre içindeki şekillerin oranı (elektrot boyutu, elektrotlar

arası boşluk vs) gibi parametre bağlı olduğundan teorik olarak en iyi operasyon şartlarını tahmin etmek zordur. Bunun için optimizasyon, elektrokimya mühendisliği çalışmalarında çok önemlidir. Optimizasyon, parametrik çalışma yardımı ile yapılır. Bu çalışmada hücre içinde ne olduğuna bakılmaksızın (hücre bir kara-kutu gibi düşünülür) bir parametre değiştirilir; sonunda optimum operasyon koşullarını bulmak için sonuçlar karşılaştırılır. Ancak bu her zaman mümkün değildir; çünkü parametrelerin bazıları birbirine bağlıdır böylece biri değişince diğeri de değişir. Bu yüzden istatistiksel bir yaklaşım yapılmalıdır. [29] tarafından açıklanan, herhangi bir elektrokimyasal ürün için toplam fark C_t : Eşit [31] ile verilir.

$$C_t = C_e + C_v + C_f + C_s \quad (31)$$

Burada; C_e , elektrolitik güç tüketim fiatı C_v , değişken yatırım fiatı c_f , sabit yatırım fiatı ve C_s , karıştırma fiatıdır.

Bu değerlerin içine elektrot alanı A , elektrik miktarı Q , birim elektrot alanı başına güç W_s , ve toplam voltaj V konursa Eşit (32) elde edilir.

$$C_t = bQV + \frac{aQ}{i} + C_f + \frac{rW_s Q}{i} \quad (32)$$

Burada; a , birim elektrot alanı başına özel yatırım b , birim elektrik fiatı r , özel karıştırma fiatı i , akım yoğunluğudur.

Voltajı akım yoğunluğunun lineer fonksiyonu olarak açıklarsak, karıştırmanın olmadığı sistemler için optimum akım yoğunluğu Eşit (33) ile verilir

$$i_{op} = (Kc/bs)^{1/2} \quad (33)$$

Burada K_c , çözeltilinin görünen iletkenliği s , elektrotlar arasındaki uzaklıktır. Bütün proseslerde voltaj ve akım ilişkisi lineer olmadığından ve karıştırma (sirkülasyon) olduğundan bunun uygulanması kısıtlıdır.

I.4.4 ÖLÇEĞİ BÜYÜLTMEK

Bütün endüstriciler, daha önceden iyice denenmemiş bir tekniği kullanmaya başlamadan önce, yeni bir proses önünde kuşkulu ve tedbirli olmayı bilmelidirler. Bunun için elektrokimyasal reaktörlerin dizaynında şunlar araştırılmalıdır;

- Çalışmada iş güveni
- Teknolojinin dayanıklılığı
- Sürekli operasyon
- Elektrotların durumu
- Birden fazla akışkanın olduğu prosesler
- Seyreltik çözeltilerle ve düşük iletkenliği olan çözeltilerle prosesler
- Düşük voltaj ve yüksek doğru akımların önlenmesi
- Proseslerin birleştirilmesi

Reaktör çeşitlerinin kriterlerinde en önemli olan, birim hacim başına elektrot yüzeyi; kalış süresi verimiyle direkt olarak ilgilidir. Bu da birim sürede, hücre birim hacmi başına ürünün miktarı demektir (Elektrokimyasal proseslerin en önemli maliyetlerinden olan kimyasal maddelerin daha az kapital yatırımını sağlar).

Daha önce belirtildiği gibi elektrokimyasal reaktör laboratuvar ölçüsünden fabrika ölçüsüne büyütüldüğü zaman koşullar değişir. Örnek olarak ölçek büyütüldüğü zaman reaktörde açığa çıkan ısının nasıl değiştiğini inceleyelim. Şekil I.19 deki gibi reaktörün (a) ölçeğinin (b) ölçeğine büyütüldüğünü varsayalım:

$$I_2/I_1 = K_2 > 1$$

Böylece ısı transferi için, alandaki artış, Eşk (34) deki gibidir.

$$\frac{I_2^2}{I_1^2} = K_s^2 \quad (34)$$

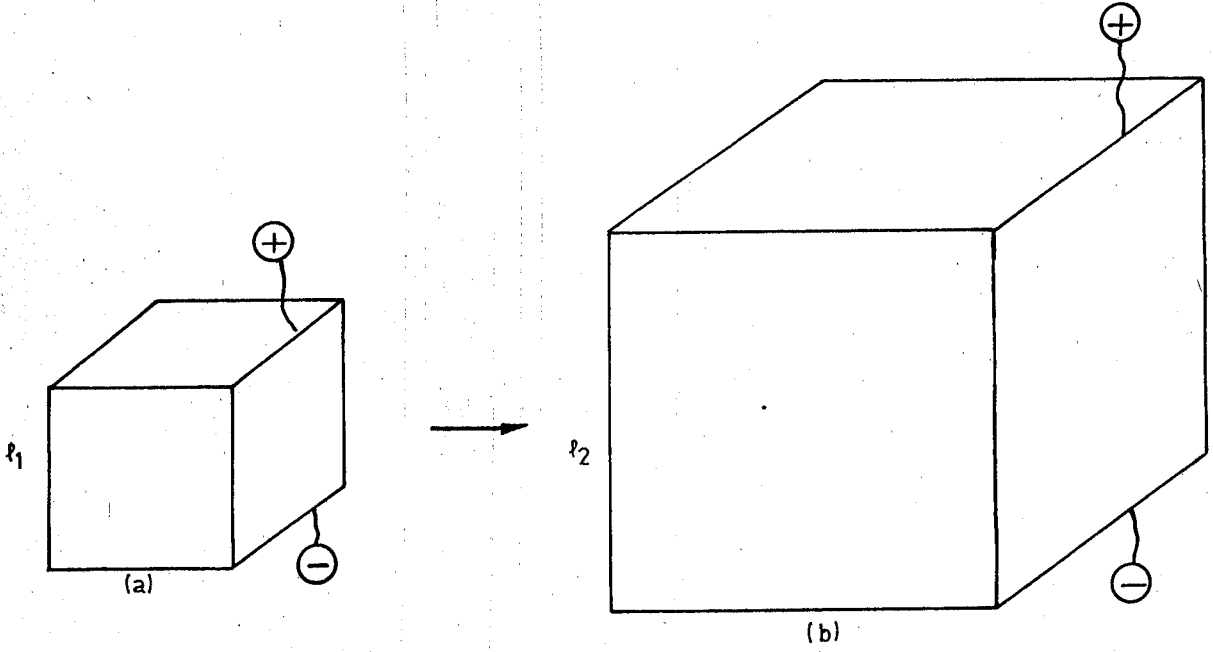
Diğer taraftan, kapalı dolgulu sistemde açığa çıkan ısı hacimle orantılı olduğundan, açığa çıkan ısıdaki artışı Eşt (35) verir.

$$\frac{I_2^3}{I_1^3} = K_2^3 \quad (35)$$

Eşt (35)'den görüldüğü gibi, büyük hücrede açığa çıkan ısı küçük hücreden daha fazladır. Bu fazlalık,

$$\frac{K_2^3}{K_2^2} = K_s \quad (36)$$

kattır.



ŞEKİL I.19 Ölçeğin büyütülmesi

Ölçek büyültme işlemlerindeki amaç, laboratuvar ölçüsündeki reaktörün optimum koşullarının fabrika ölçüsünü bulmaktır. Bazı zamanlarda boyut büyültmek imkansız olabilir. Bu durumlarda optimize edilmiş pilot birimin ölçeğini büyütme yerine sayısı artırılır.

I.5 ORGANİK ELEKTROSENTEZ ALANI

Elektrosentezlerin çoğu inorganik kimyasal bileşiklerin hazırlanması ile ilgili elektrolizin endüstriyel uygulamalarıdır. Organik bileşiklerin üretim alanında elektrikten yararlanma mukayese edilebilir bir ilerleyiş göstermemiştir. Elektrik kullanımı, elektroorganik reaksiyonlar ve reaksiyon mekanizmaları hakkında üretimlerde karşılaşılan özel sorunlara uygun yeni tip reaktörler yapmak ihtiyacı ile ilgili tam bir bilgi edinilmemiştir. Şöyle ki:

- Organik solventlerin düşük elektrik iletkenliği
- Elektroaktif maddelerin genellikle düşük çözünürlüğü
- Prosesin yeterli derecede tercihini sağlamak amacıyla eletrot potansiyeli dağılımının sıkı bir şekilde kontrolü
- Reaksiyon mekanizmalarının dikkati çeken karışıklığı

- İstenmeyen birçok reaksiyon ihtimali
- Yeterli reaksiyon elektrodunun ve dayanıklı diyafram maddelerinin araştırılması ile ilgili sorunlar oldukça çoktur.

Organik elektrosentez reaksiyonlarının ilk ikisi 1801 ve 1850'den beri karboksilli asit tuzları ve alkolün elektrokimyasal oksitlenmesiyle (KOLBE SEN-TEZİ) ilgilidir. Buna karşılık birkaç büyük prosesin endüstriyel gelişmeyi uygulaması yeterli değildir. Uzun bir süreden beri tam reaktör taslağı ve yeni uygulanmış elektrosentez reaksiyonlarının temel araştırmalarına bakılınca konunun canlılığını muhafaza ettiği görülmektedir. Birbirini takip eden farklı noktalar bu net dönüşü açıklar:

a) Petrol krizi: Enerjinin eski şekillerinin yokluğu elektrik kullanımına doğru bir tedbir almayı zorlar.

b) Son derece indirgenmiş bir kirletme ile elektrokimyasal teknolojinin temizliği

c) Konveksiyonel kimyasal proseslerle karşılaştırılmış ve genellikle çok hafif basınç ve sıcaklık koşulları

d) Fiyatları istikrarlı bir şekilde ilerlemekte olan indirgeyicilerin yada okside edenlerin elektrokimyasal olarak yeniden geri kazanılma ihtimali (dolaylı elektro sentez alanı)

e) Elektrokimyasal reaktörlerin üstün otomizasyon ihtimali

f) Potansiyel açıdan ilginç yeni moleküllerin sentez ihtimali ve bunların kimyasal yolla elde edilmesinin mümkün olmayışı

Bunlardan dolayı organik elektrosentez önem kazanmaktadır.

Tablo I.3'de [32] organik elektrosentez ile ilgili birkaç büyük prosesin reaktör tipleri gösterilmiştir. Bu organik proseslerin elde edilmesi endüstriyel gelişim ile sağlanmıştır. Reaksiyon tiplerinin farklılığını gösterir.

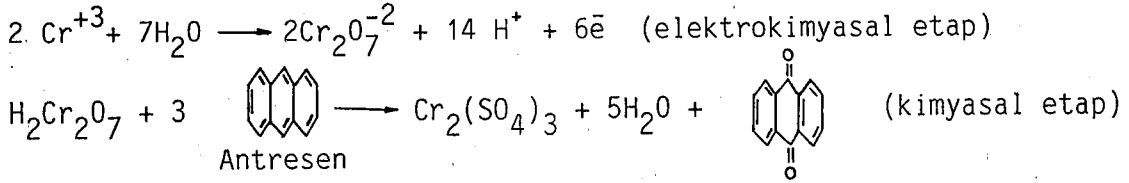
Çok başarılı kimyasal metodların yararına olan bazı proseslerin durmasına rağmen yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli üretimlerin başarılı olması ve petrol krizine bağlı yeni teknik-ekonomik güçlükler, örnek yada laboratuvar ölçüsündeki yeni proseslerin ortaya çıkmasına kaynak olmuştur.

Tablo I.4 bize gelişmekte olan proseslerin ve işlem koşullarının bir listesini vermektedir.

Nitrobenzenin katodik redüksiyonu ile p-amino fenol üretimi, salisilik aldehitten sodyum salisilat redüksiyonu, toluenden benzaldehit üretimi ve glioksilik asitten oksalik asit indirgenmesi güncel araştırmalara yol açan diğer örneklerdir.

Elektrosentez reaksiyonlarının çoğunda organik bileşik, indirgeyiciler yada yükseltgeyiciler ile karışmaksızın doğrudan doğruya elektrotlarla tepkimeye girer. Bazı durumlarda ilginç bir yola, dolaylı elektro sentez tekniğinin uygulanmasında rastlanır. Bu yol, baz desteğiyle doğrudan doğruya tepkiyen, kimyasal olarak yeniden oluşan inorganik redox türünün kullanılmasına dayanır. Örnek olarak L.B. Holliday Co. tarafından geliştirilmiş [36] antrakinondan antrasen yükseltgenmesi gösterilebilir.

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



Diğer örnekler, NaBr den başlayarak propilen oksidin üretimiyle ve elektrolizle yeniden oluşturulmuş Ce^{+4} le toluenin oksitlenmesinden benzaldehitin oluşması verilebilir [37]. İndirgeyici ve yükseltgeyici ürünlerin artan fiyatları nedeniyle bu yeni prosesler düşünölmeye değerler.

Fenollü bileşiklerin tahribiyle ilgili elektrokimyasal prosesler yeni araştırmalara [38] yol açmıştır. Bu proseslerin yüksek fiatı gelişmeyi sınırlar. Petrol endüstrisinde kükürt ayrıştırma ile ilgili alkali çözeltilerin elektro kimyasal teşekkülü, bu çözeltilerdeki sulu etil sulfatların anodik tahribiyle [39] ortaya konulabilir.

Organik bileşikler, bir yüzyıldan beri ve artan örnek yada Laboratuvar ölçüsünde uygulamalı araştırmalarla elektrokimyasal olarak yapılmışlardır. Böyle açığa çıkan bir kaç endüstriyel büyük prosesin gerçek başarısı elektrokimyasal sektörün gelişmesi çeşitli etkenlere bağlıdır.

A) Seçilmiş prosese uyum sağlamış zarların, diyaframların ve elektrotların yeni malzemelerinin araştırılması:

- Mekanik ayırıcıların (polipropilenden delikli plastik, yada polivinilklorür) veya iyon değıştirici diyaframların (nafion katyonik zarları) geniş bir kısmı piyasada güncel olarak kullanılabilir. Nitrobenzenin [40] elektrokimyasal redüksiyon

ürünlerinin değişmesi prosesindeki gibi elektrot malzemesi ve elektrolitler önemli rol oynarlar.

B) İlave edilmiş yüksek değerli yeni bileşiklerin sentezi; bunların yapılması için kimyasal yol kolayca bulunmamaktadır.

C) Elektrokimyasal reaktörlerin yeni şekillerinin gelişmesi; Güncel proseslerin çoğu gerçekte filtre-press tipi bir elektrokimyasal reaktör yada ayrı bölmeli klasik bir hücreden yararlanır.

Görüldüğü gibi elektrokimya mühendisliği faaliyetlerinin potansiyel olarak ilginç bir biçimde uygulama bulduğu, ilk malzemenin geri kazanılması, çevrenin korunması ve organik bileşiklerin üretimi gibi çeşitli alanları ayırmayı sağlamıştır.

Ortaya konuşa bağlı özel problemler, gelişmedeki elektrokimyasal prosesler hücrelerin geometrik yeni biçimlerinin görünüm kaynağıdır. Burada malzeme nakil olayları, yerleşim zamanı, akım dağılım olayları kolayca önlenebilir.

Bununla birlikte elektrokimyasal yöntemler konveksiyonel, kimyasal bütün fabrikanın değişme tekniği gibi her çareye çözüm olarak düşünülmemelidir. Bir üretimin verimliliği değişiklikle ve ekonomik baskılarla sağlanmayınca, alternatif gibi düşünülmemelidir.

İKİNCİ BÖLÜM

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

II.1 ÇALIŞMA ELEKTROT POTANSİYELİNİN ÖLÇÜLMESİ

Potansiyel ölçücünün vazifesi çalışma elektrodu (bu çalışmada anot) ile referans elektrodu arasındaki potansiyeli gözlemek ve sabit tutmaktır. Ancak bu gözlem veya ölçme yapılırken, ölçü devresinden akım çekmemeli, böylece referans elektrodun potansiyelinin değişmesi önlenmelidir. Bu nedenle ölçmeler için adi voltmetreler kullanılamaz. Normal bir potansiyometre kullanılabilir. Potansiyel ölçücü olarak pH metrelerin voltaj skalası çok elverişlidir. Lassieur [41] ve Sand [42] yüksek dirençli bir voltmetrenin, potansiyometreden daha elverişli olduğunu ileri sürmüşler ve bir aynalı galvanometreye seri halinde büyük bir direnç bağlayarak hassas bir potansiyel ölçücü yapmışlardır. Günümüzde ise, gelişen elektronik sanayinin sonunda çok modern potansiyel uygulayıcı ve ölçücüler gelişmiştir ki, bunlara potansiyostat adı verilmektedir.

Bu çalışmada otomatik potansiyel ayarlayıcısı (Potansiyostat) kullanılmıştır. (Potansiyostat/ST251. Max. çıkış voltajı: $\pm 25V$, Max. çıkış akımı $\pm 1A$, Doğruluk: = 1m. Volt.)

KULONMETRE: Devreden belli bir t zamanında geçen toplam akım şiddetini (ixt) ölçmeye yarayan düzeneklerdir. Deney koşullarına göre her bir amaç için çeşitli kulonmetreler kullanılabilir. Bu çalışmada sistem tekniğinin yapıldığı olduğu elektronik kulonmetre kullanılmıştır.

II.2 ELEKTROTLAR

Elektrodun cinsi, elektrot reaksiyonunun yürüyüşünü etkileyen önemli bir faktördür. Ancak elektrot reaksiyonları üzerine etkisi henüz tam olarak aydınlatılmış değildir. Elektrodun hidrojen aşırı gerilim, katalitik etkisi, içindeki safsızlıklar, fiziksel hali ve hatta kullanılmış olup, olmadığı elektrot

reaksiyonu üzerine etkimesine yol açan sebeplerin başlıcalarıdır. Pratik çözücüler ile çalışırken elektrot maddesine, hidrojen aşırı geriliminin etkisi önemlidir. Genel olarak, yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip olan maddeler, çok indirgenmiş ürünler oluşmasına sebep olur. Elektrot maddesinin katalitik etkisine genellikle düşük aşırı gerilime sahip elektrot maddelerinin kullanıldığı hallerde rastlanır. Elektrodlar katı, sıvı, poröz, levha veya tel halinde olabilirler. Preperatif çalışmalarda en iyi sonuç veren elektrodlar Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ni ve Pt dir. Bunlara ilaveten grafit en çok kullanılan ve iyi sonuçlar alınabilen bir elektroddur. Bunlardan başka bir çok elektrod cinsi mevcuttur. Elektrod olarak kullanılacak olan maddelerin çok saf olması zorunludur. Metallerin çoğu kolay korozyona uğradığı için anod olarak kullanılamazlar. Fe ve Ni sadece alkali ortamda anod olarak kullanılabilir. Karbon ve grafit hem asitli hem de bazik ortamlarda anod olarak kullanılırlar. Preperatif amaçlar için en iyi sonuçlar platin ve kahverengi kurşun oksit kullanıldığı hallerde edilmiştir [43]

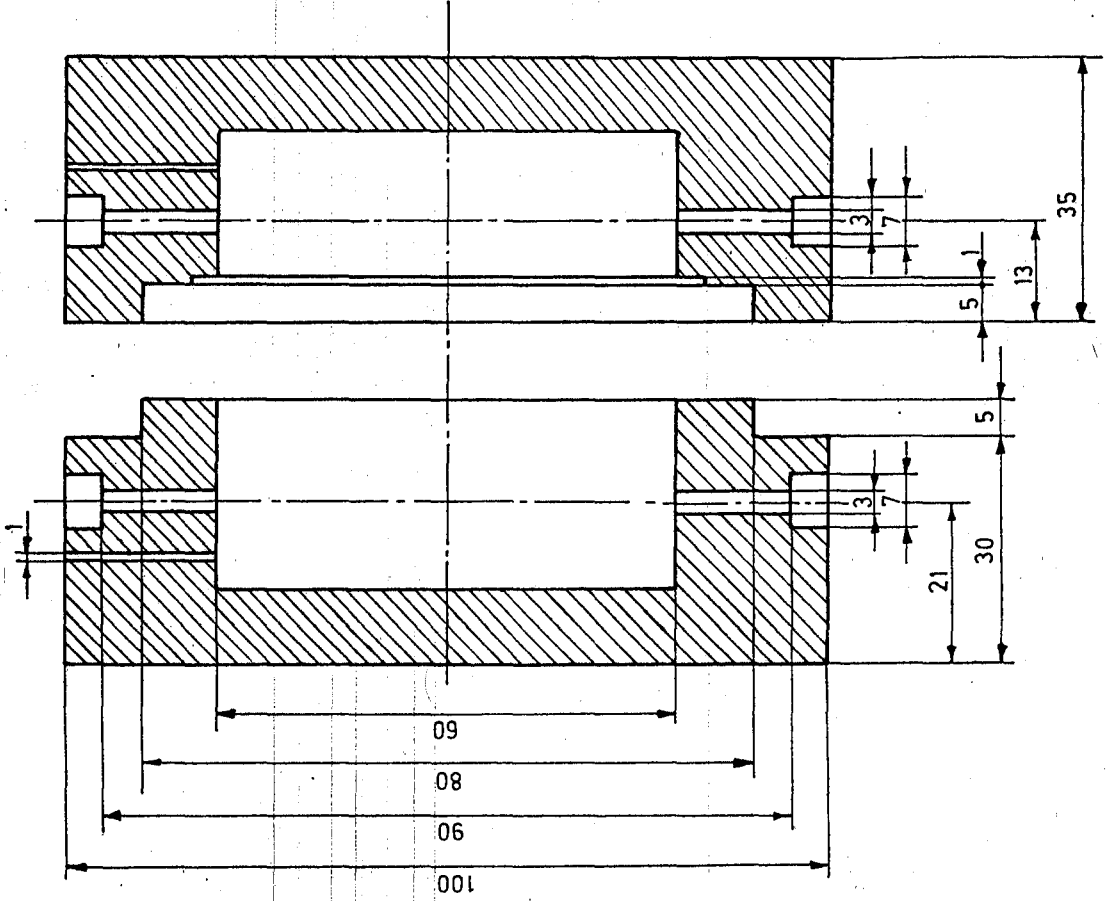
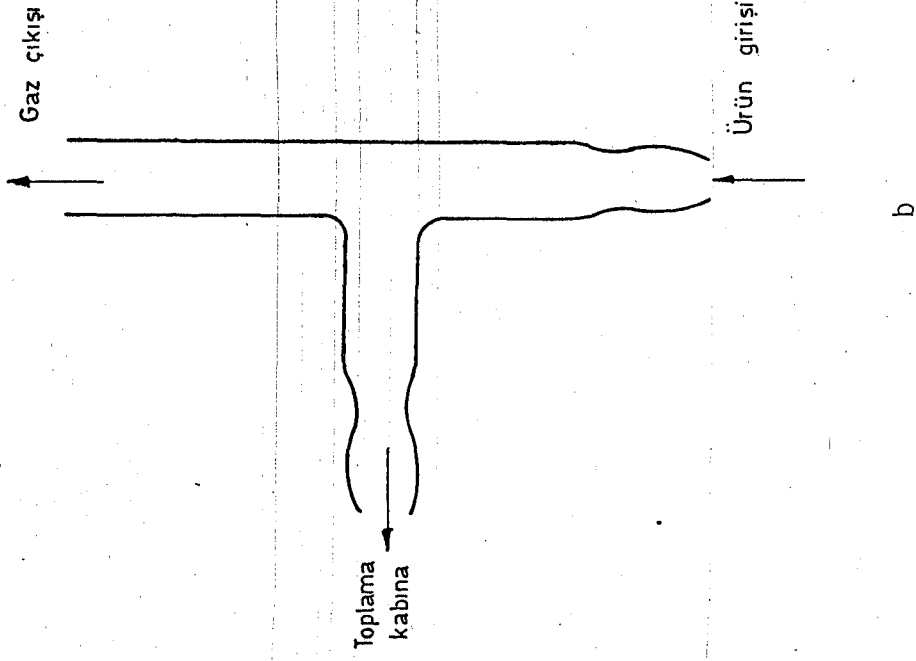
Bu çalışmada anod ve katod olarak İngiltere'den getirtilen, 30cm^2 alanında karbon kumaş elektrod olarak kullanıldı. Bu elektrodun özeliği, aynı büyüklükteki normal grafit elektrodun on katı daha fazla bir yüzeye sahip olmasıdır.

II.3 ELEKTROLİTLER

Elektrolit olarak sulu ve susuz çözücüler kullanılabilir. En çok kullanılan çözücüler sülfürik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, organik ve inorganik asit ve tuzlarının çözeltileri sayılabilir. Susuz çözeltili olarakta donar asetik asit ve metil alkol kullanılabilir. Kontrollu pH'larda yapılan çalışmalarda faydalı bir elektrolit te sodyum ve potasyum asetattır. Alkali ortamlarda hidrojen aşırı gerilimini artırmak için özellikle susuz ortamlarda kuarterner amonyum tuzları kullanılır. Elektrolite ilave edilecek bazı tuzlar indirgenme veya yükseltgenmeyi hızlandırabilir veyahut yavaşlatabilir.

Bu çalışmada kullanılan çözücü ve elektrolitler şunlardır:

- $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merck Art.2530 $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \% 99$, Cl % 0.005, SO_4 % 0.01, Pb % 0.001, Fe % 0.01)
- CH_3COOH Merck Art.90056 $(\text{CH}_3\text{COOH} \% 99.5$, Cl % 0.0005 SO_4 % 0.0005, Pb % 0.0005)
- $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Riedel-Dehaenag ART. 25022 $(\text{CH}_3\text{COONa} \% 99.8$ Alkali % 0.01, Al % 0.005, Ca % 0.001, Fe % 0.0005 Mg % 0.001, Pb % 0.005. vs)



Ölçüler : mm.

a

çalışmada anod ve katod çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Anod Çözeltisi:

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.2 M, % 5 lik H_2O çözeltisi CH_3COOH ile litreye tamamlanarak 16 gr $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CO}$ ile çözelti doyurulmuştur.

Katod Çözeltisi:

$\text{CH}_3\text{COO Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.2 M % 5 lik H_2O çözeltisi CH_3COOH ile litreye tamamlanmıştır.

II.4 DIAFRAM

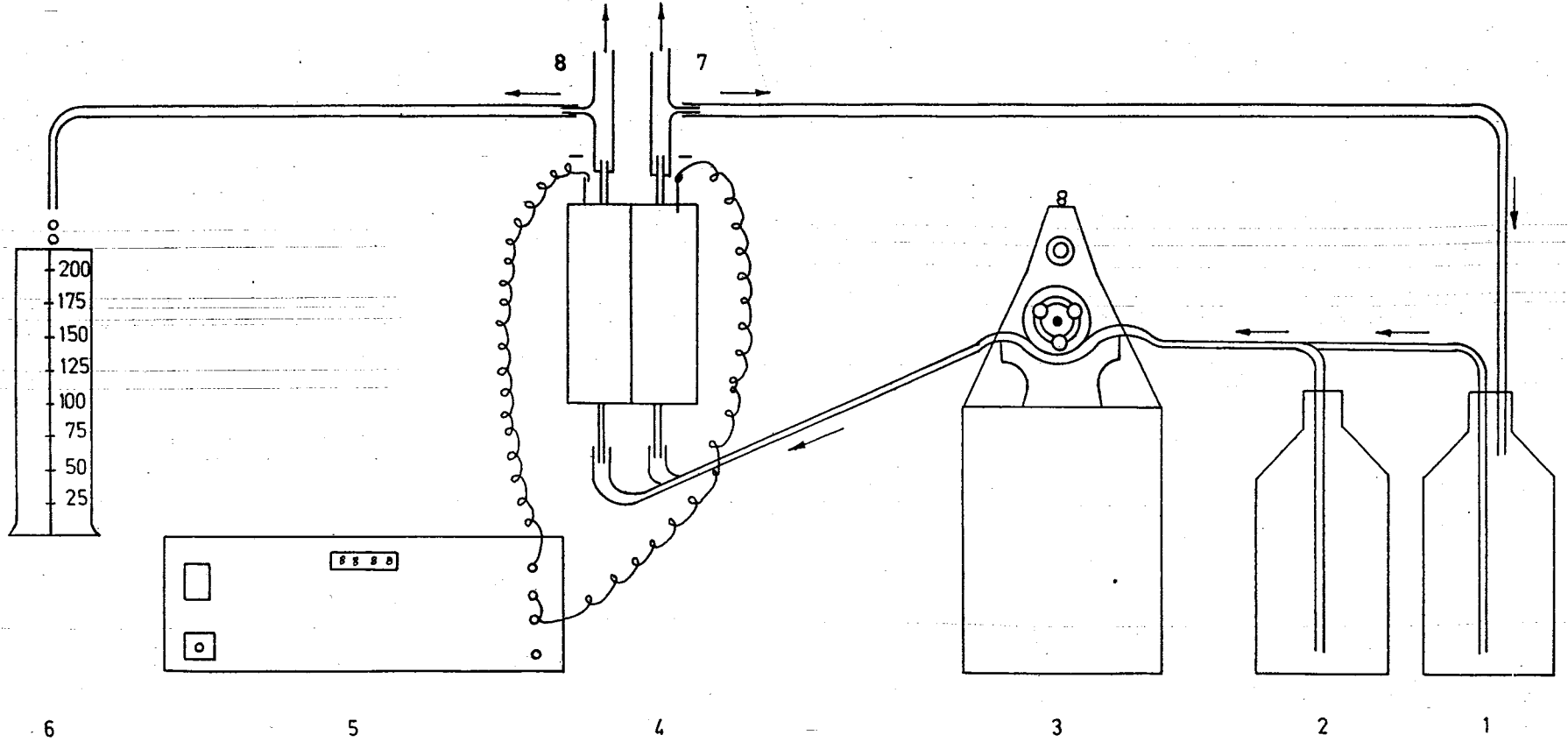
Elektrokimyasal hücrede anod bölgesini katod bölgesinden ayıran kısma diafram denir. Bunun için çoğunlukla poröz kaplar kullanılır. Poröz kapların iyi bir diafram olarak kullanılması için asit ve bazlara karşı dayanıklı olması ve organik maddeleri yüzeyinde minimum ölçüde absorbe etmesi lazımdır. Alundim kaplar bu iş için başarı ile kullanılabilir. Poröz diaframlar inorganik tuzların geçmesine hemen hemen hiç direnç göstermemelidir, ancak organik maddelerin difüzyonuna engel olmalıdır. Diaframın porözitesi uygun yöntemler ile azaltılabilir. [44] veya çoğultulabilir. Porözite testi şöyle yapılır: Porözitesi denenecek kap su ile doldurulur bu kabın saatte sızdırdığı su miktarı ölçülür. Örneğin 150 cm^3 lük bir kap 1 saatte 1 cm^3 ten fazla su sızdırır ise bu kabın porözitesi fazla demektir, o zaman poröziteyi azaltma yoluna gidilir [44]

Bu çalışmada anod ve katod bölümlerinde Dupont firmasının ürettiği Nafion katyon değiştiricisi diafram olarak kullanılmıştır.

II.5 ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRÜN HAZIRLANMASI

Elektrolizin içinde yapıldığı reaksiyon kabına, elektrokimyasal reaktör denir. Deney koşullarına göre farklı elektrokimyasal reaktörler hazırlamak gereklidir. Literatürde elektrokimyasal reaktörler ve şekilleri ile ilgili geniş bilgi verilmiştir. (bkz. Bölüm II)

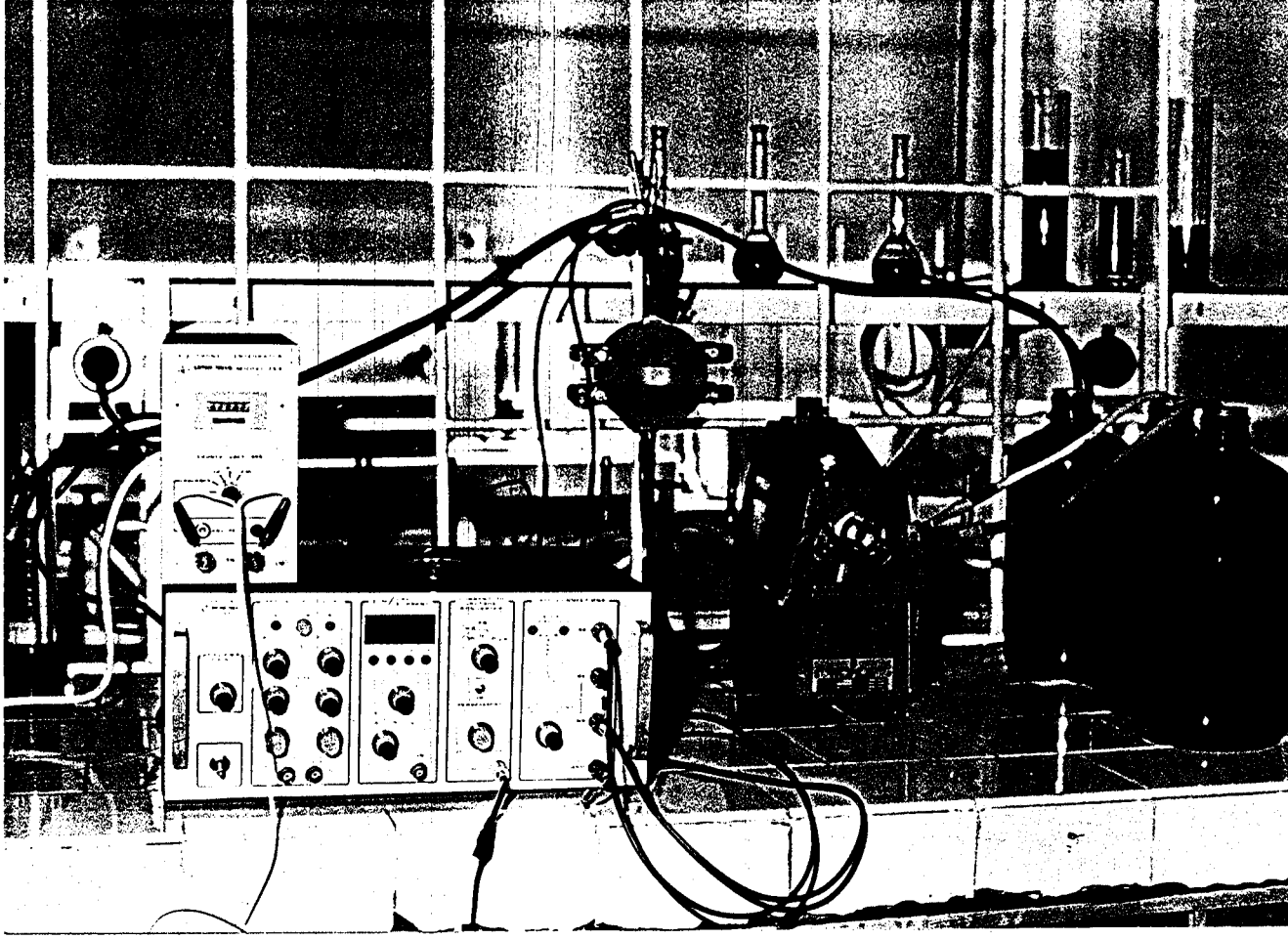
Bu çalışmada paralel levha elektrokimyasal reaktörü kullanılmıştır. Şekil II.1.a kesiti ve ebatları verilen teflondan birbirine geçmeli silindirik bir reaktör hazırlandı. Anod ve katod olarak kullanılacak karbon kumaş, platin devre bağlantıları yapıldı. Anod- katod bağlantı deliklerinden geçirilerek reaktöre yerleştirildi. Reaktör anod-katod bölümleri arasına Nafion diafram yerleştirildikten sonra sızdırmayı önlemek için, lastik conta konup silikon çekomastik ile sıvandı. Reaktör kapatıldı ve hazırlanan çelik mengene ile sıkıştırıldı.



ŞEKİL II.2 DÜZENEK

- 1 - Katod çözelti deposu
- 2 - Anot çözelti deposu
- 3 - Peristaltik pompa
- 4 - Reaktör
- 5 - Potansiyostat
- 6 - Ürün toplama deposu
- 7 - Katod çözelti çıkışı
- 8 - Anot çözelti çıkışı (ürün)

II. 6. DÜZENEGİN KURULMASI



Çalışma düzeni Şekil II.2 de görüldüğü gibi şu sıra ile hazırlandı

Katod çözelti deposu 2.5 lt cam şişe.

Anod çözelti deposu 2.5 lt cam şişe.

Elektrolit nakli: Elektroliti (anod-katod çözeltileri) depolardan elektro kimyasal reaktöre nakletmek için peristaltik pompa kullanıldı (Watson-Marlow Limited H.R. Flow inoucer MSRE:22 tip)

Elektrokimyasal Reaktör: Bölüm II.5 de anlatılan şekilde hazırlanan reaktör kullanıldı. Anod-Katod çakışlarında reaksiyon sonucu çıkan gazların dışarı atılması için şekil II.1.b'de görülen "T" cam boru bağlantıları sisteme ilave edildi.

Doğru akım üretici ve potansiyel ölçücü: Elektroliz için gerekli doğru

akım ve potansiyeli ölçmek ve kontrol etmek üzere otomatik potansiyel ölçücü bir potansiyostat devreye bağlandı. (Sistem-Teknik ST-251 Max. çıkış voltajı[±] 25 V Max çıkış akımı[±] 1A da doğruluk [±] 1mV) Elektrik devre bağlantılarında çift izole edilmiş lastikli kablolar kullanıldı.

Ürün toplama kabı: Elektroliz neticesi oluşan ürünler ölçülü kaplarda (me-zür) toplandı.

Düzenekte çözelti akımı yumuşak PVC hortumlar (Ø=2.5mm) ile sağlandı.

II.7 KOBALT III TAYİNİ

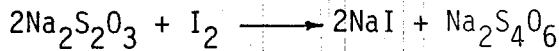
II.7.1. TİTRASYONDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Titration çözeltisinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri:

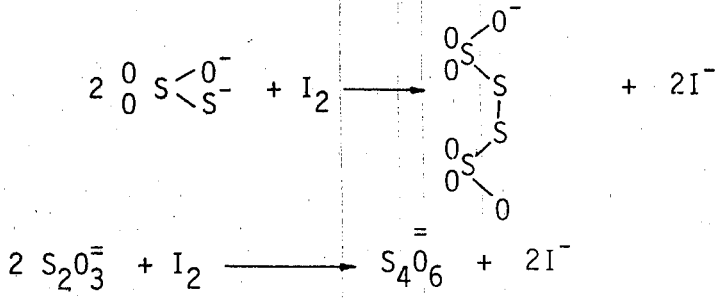
- Na₂S₂O₃.5H₂O Merck Mol ağırlığı 24818 Art.6513(Na₂S₂O₃.5H₂O iodo % 99.5 pH % 5 lik çözeltisi) 6-8,5, cl % 0.01, % 0.05, s %0.01)
- KI Batı Alman malı % 99.5 luk
- Na₂CO₃.H₂O Merck mol ağırlığı: 124.00 Art 6386
- K₂Cr₂O₇ Merck Art: 4951 (K₂Cr₂O₇ iodometrik) % 99.5 cl % 0.004, SO₄ % 0.05 Ca % 0.005)
- HCl Merck Mol ağırlığı:36.46 Art:314 d=1.19 (HCl asidimetrik % 37, SO₄: 0.005, SO₃ % 0.01
- (C₆H₁₀O₅) Amidon Soluble: Merck Art 1253

II.7.2 İYODOMETRİ

İyodometri elementel iyodun tiyosulfat ile titrasyonudur. Bunun için iyod çözeltisi sodyum tiyosulfat ile reaksiyona sokulur.



Reaksiyonda; bir iyod elementinin, tiyosulfatın tiyo-kükürdünün bir elektronunu alması ile teşekkül eden yükseltgenmiş tiyosulfat gruplarından ikisi birleşir tetratiyurat (S₄O₆⁼) anyonu olur ve iyod molekülü iyodür anyonuna dönüşür.



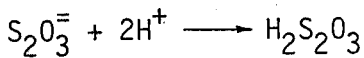
II.7.3 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ÇÖZELTİNİN HAZIRLANMASI

Sodyum tiyosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olup, formül tartısı 248.1 gramdır. Etkime değeri 1 ve eşdeğer-gramı $m=248.2/1 = 248.2$ gr'dır. 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için $248.2/10 = 24.82$ gr madde alınması gerekir.

24.82 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0.1 gr Na_2CO_3 taze kaynatılmış bir litre suda çözülerek çözelti hazırlanır.

Tiyosulfat çözeltisi diğer bir çok indirgen çözeltilere göre daha dayanıklıdır. Bununla beraber saklanması özel tedbirler almak ve zaman zaman tekrar ayarlamak gerekir. Tiyosulfat çözeltisinin saklanması sırasında bozunma bakteriyel tesirlerdir. Böyle bir bozunmayı önlemek için çözelti hazırlamada kaynatılmış (sterilize edilmiş) su kullanmak ve titrasyon işlemini bozmayan bazı koruyucu maddeler ilave etmek gerekir. Bunun için sodyum karbonat veya boraks kullanılabilir.

Tiyosulfat asit çözeltide bozunmaya uğrar.



Işık tiyosulfatın bu bozunma reaksiyonunu hızlandırır. Bu sebepten koyu renkli şişelerde muhafaza edilmelidir.

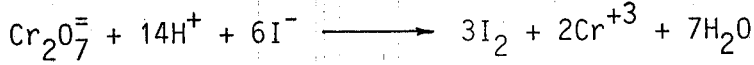
Çözeltinin ayarlanması:

Tiyosulfat çözeltisinin ayarlanması için çok sayıda asli kıyas maddesi vardır. Elementel iyod (I_2), potasyum bikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), potasyum iyodat (KIO_3), elektrolitik bakır, bakır oksit (CuO), potasyum bromat (KBrO_3) ve potasyum ferriyanür [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] kullanılabilir.

Bu çalışmada asli kıyas maddesi olarak potasyum bikromat kullanılmıştır.

Katı $K_2Cr_2O_7$, gibi potasyum kromat çözeltisinde çok dayanıklıdır. Bunun yanında ekivalent-gramının nisbeten küçük olması ve reaksiyon sonucu meydana gelen krom-III katyonlarının yeşil renginin ekivalens noktasının tesbitini güçleştirmesi asli kıyas maddesi olarak kullanılmasında bir kusur teşkil edebilir. Titrasyondan önce çözeltiyi fazlası ile seyreltmek bu kusuru giderebilir.

Asitli ortamda bikromat, iyodür iyonları ile;



denkleme göre reaksiyona girer. Reaksiyon hızı çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu ile artar. Bundan dolayı reaksiyon kuvvetli asitlendirilmiş çözeltilerde yapılmalıdır.

Nişasta çözeltisinin hazırlanması:

0.5 gr suda çözünen nişasta bir kaç ml su ile bir lapa haline getirilir. böylece elde edilen lapa 100 ml kaynar suda berraklaşana kadar (1-2 dakika) kaynatılır ve sıcak sıcak süzülür.

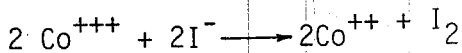
Çözeltinin ayarlanması :

0.2 gr $K_2Cr_2O_7$ 50 ml suda çözülür. Hazırlanan bu çözeltiye 2 gr KI ve 8 ml D.HCl ilave edilir, karıştırılır. Bu çözelti 5-10 dakika üzeri saat camı ile kapatılarak karanlık bir yerde bekletilir. Titrasyondan önce 200 ml su ile seyreltilir. Çözelti yeşil sarı bir renk oluncaya kadar 0.1 N $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ile titre edilir. Renk dönüşümünde birkaç ml nişasta çözeltisi (indikatör olarak) ilave edilir. Meydana gelen mavi renk açık yeşile dönüşüncüye kadar titrasyona devam edilir. Sarfiyat okunur.

$$F = \frac{1000 \cdot T}{E \cdot N \cdot S} \quad \text{genel faktör eşitliği ile çözeltinin faktörü hesaplanır.}$$

II.7.4 VOLUMETRİK KOBALT III TAYİNİ

Dönüşümü tayin edilecek numuneden 10 ml alınır, kapaklı bir erlenmayerde KI ün aşırısı ile reaksiyona sokulur. 10 dakika karanlıkta bekletildiğinde ortamdaki mevcut kobalt III ün tamamı kobalt II indirgenir. Herbir atom kobalt için bir atom iyod açığa çıkar.



Açığa çıkan iyod faktörü bilinen 0.1 N $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ çözeltisi ile titre edilir.



Titrasyon sonucunda çözeltinin rengi tamamen pembeye (Co^{++} rengine) dönüştüğünde elementel iyodun tamamı iyodür anyonuna (I^-) indirgenmiş olur.

Dönüşüm yüzdesinin bulunması:

Yükseltgen maddenin dönüşüm miktarını hesaplamak için volumetride kullanılan faktör eşitliğinden yararlanılır.

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

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

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

Çalışmalarda son % T eşitliği, 1000 ml hazırlanan elektrolitten 100 ml dönüşüm toplanıp bunun 10 ml. dönüşüme bakıldığında ikinci bir 100 ile tekrar çarpılmıştır.

II. 8 AKIM VERİMİ

1833 yılında Faraday, elektrolitten ayrılan madde miktarı ile devreden geçen elektrik miktarı arasında bir bağıntı bulmuştur.

Bir elektrolitten akım geçmesiyle elektrotlarda ayrılan veya eriyen madde miktarları, devreden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

Faradayın birinci kanununun matematiksel ifadesi:

$$m = k \times Q = k \cdot I \times t \quad \text{olur.}$$

m = Ayrılan veya eriyen maddenin gr. miktarı

k = elektrokimyasal ekivalent 1 amp. akım şiddetinde bir saniyede ayrılan maddenin miligram olarak miktarını ifade eder.

Faradayın ikinci kanunu şöyle izah edilir:

"Aynı elektrik miktarının çeşitli elektrolit çözeltilerinden geçmesiyle elektrotlarda ayrılan veya eriyen madde miktarları kimyasal ekivalentleriyle orantılıdır"

Bir ekivalent-gram maddenin ayrılması için gerekli elektrik miktarına bir Faraday (F) denir.

Bir çözeltilerden veya ergitilmiş tuzdan, bir ekivalent gram maddenin ayrılması için, bir Faraday'lık elektrik miktarına ihtiyaç vardır.

$F + 96\,500$ kulon = $96\,500$ Amper x saniye = $96\,500/3600 = 26,8$ amper/saat
özetle,

1 ekivalent gram = $96\,500$ amper-saniye (coulomb)

1 Elek.Kim.Ek.gram = 1 amper.saniye (coulomb)

elektrik miktarına eşdeğer madde, elektrotlarda ayrılır.

Birinci Faraday Kanununda, k 'nın yerine elektrokimyasal ekivalente eşdeğer olan e/F değeri konursa,

$$m = k \cdot I \cdot t = (e/F) I \cdot t$$

eşitliği elde edilir.

e = ayrılan maddenin ekivalent gramı, $F = 96500$ kulon veya 1 Faraday

I = Akım şiddeti (amper) t = Elektroliz süresidir.

Elektroliz sırasında devreden belirli bir elektrik miktarının geçmesiyle elde edilen madde ağırlığının, teorik olarak elde edilmesi gereken ağırlığına oranına "Akım verimi" denir.

Belirli bir Q elektrik miktarı ile;

$$\text{Akım verimi} = \frac{\text{Denel olarak elektrodta ayrılan miktar}}{\text{Teorik olarak elektrotta ayrılması gereken miktar}}$$

olacaktır. Eğer elektroliz sırasında, elektrotlarda ayrılan maddenin ağırlığı belirli ise,

$$\text{Akım verimi} = \frac{\text{Bu miktarın ayrılması için gerekli teorik elektrik miktarı}}{\text{Bu miktarın ayrılması için gerekli denel elektrik miktarı}}$$

olur.

Bu çalışmada akım randımanları her deney için hesaplanmış potansiyel-Akım verimi grafiğe geçirilmiştir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

III. DENEY SONUÇLARI

Şekil II.2de gösterildiği gibi kurulan düzenekte sistem çalıştırıldı. Peristaltik pompanın en yüksek devrinde (debi=20 ml/dak) anod çözeltisinde hiçbir değişiklik olmadı. Pompa devri düşürüldü (debi=10 ml/dak) değişiklik gözlenmedi. Çözeltinin reaksiyon hücresinde kalma süresi çok az olduğu düşüncesi ile pompa devri en düşük devre alındı. (debi=6.25 ml/dak) Anod çözeltisi rengi, hücre çıkışında, gözle görülebilir şekilde kahverengi yeşil oldu. Dönüşümün % 6.33 olduğu tesbit edildi. Bu çalışma 1V ve 155 mA de yapıldı.

Sistemde debinin yüksek olduğu ve bu yüzden dönüşüm oranının az olduğu varsayılarak, elektroliz reaktörüne girişlerine (anod-katod) cam musluk konarak debinin azaltılması yoluna gidildi. Yapılan bu ön çalışmalarda değişken olarak kullanılan debinin çok az olması gerektiği açığa çıktı. Sisteme konan musluklarda debi ayarı istenildiği gibi ayarlanamadı ve sistemden çıkarıldı. Pompadan geçen tygon hortum çapının ($\emptyset=1\text{cm}$) büyük olduğu düşünülerek daha ufak çaplı ($\emptyset=2,5\text{ mm}$) hortum kullanıldı. Bu hortum ile yapılan ön çalışmalarda debinin, pompa devri ile oynanarak istenildiği şekilde ayarlanabildiği görüldü. Çalışmanın bundan sonraki safhalarında $\emptyset = 2,5\text{ mm}$ lik tygon hortum kullanıldı.

Debi ayarlanmayı sağlandıktan sonra kontrollü potansiyelde ve laminer akımda üç seri deney yapıldı.

1. Sabit debi, değişik gerilimde yapılan çalışmalar
2. Sabit gerilim, değişik debilerde yapılan çalışmalar
3. En yüksek dönüşümün elde edildiği debi ve gerilimde ürün elektrolizi

III.1 SABİT DEBİ- DEĞİŞİK GERİLİMDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yapılan ön çalışmalarda pompa devri 0.30 da çalıştığından dönüşümün yüksek olduğu belirlendiğinden sabit debi olarak 0.46 ml/dak. debi kullanıldı. Yapılan çalışma sonuçları Tablo III.1-6 da gösterilmiştir.

| DENEY NO | AKIM ŞİDDEKİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q AmpxSan | DENEYSEL Q AmpxSan | AKIM VERİMİ TQ/DQ |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 145 | 4.83 | 100 | 215.32 | 2,5-2.6 | 19.175-19.942 | 1262.67 | 1873.28 | 67 |
| 2 | 145 | 4.83 | 100 | 214.27 | 2.5-2.5 | 19.175 | 1262.67 | 1864.14 | 67 |
| 3 | 145 | 4.83 | 10 | 21.49 | 2.5 | 19.175 | 126.26 | 184.54 | 66 |

TABLO III .1 0.5 V Gerilimde yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x san | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 155 | 5.16 | 100 | 214.34 | 2.7-2.7 | 20.459 | 1363.68 | 1993-36 | 68 |
| 2 | 155 | 5.16 | 100 | 213.33 | 2.7-2.7 | 20.459 | 1363.68 | 1983.96 | 68 |
| 3 | 154 | 5.13 | 100 | 214.43 | 2.7-2.7 | 20.459,19942 | 1363.68 | 1981.33 | 68 |

TABLO III.2 1.0 V Gerilimde yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 143 | 4.76 | 100 | 215.35 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 1847.70 | 82 |
| 2 | 143 | 4.76 | 100 | 215.31 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 1847.35 | 82 |
| 3 | 142 | 4.73 | 100 | 214.55 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 1827.96 | 82 |
| 4 | 143 | 4.76 | 100 | 216.02 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 1840.49 | 82 |

TABLO III.3 1.5 V Gerilimde yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 143 | 4.76 | 100 | 214.44 | 3.3 - 3.3 | 25.311 | 1666.72 | 1839.89 | 90 |
| 2 | 143 | 4.76 | 100 | 215.32 | 3.4 - 3.3 | 26.08-25.311 | 1666.72 | 1847.44 | 90 |
| 3 | 144 - 142 | 4.8-4.73 | 100 | 214.35 | 3.2 - 3.3 | 24.544-25.311 | 1666.72 | 1839.12 | 90 |
| 4 | 143-144 | 4.76-4.8 | 100 | 217.18 | 3.3 - 3.3 | 25.311 | 166.72 | 1863.40 | 89 |
| 5 | 143 | 4.76 | 10 | 21.34 | 3.3 | 25.311 | 166.67 | 183.09 | 91 |

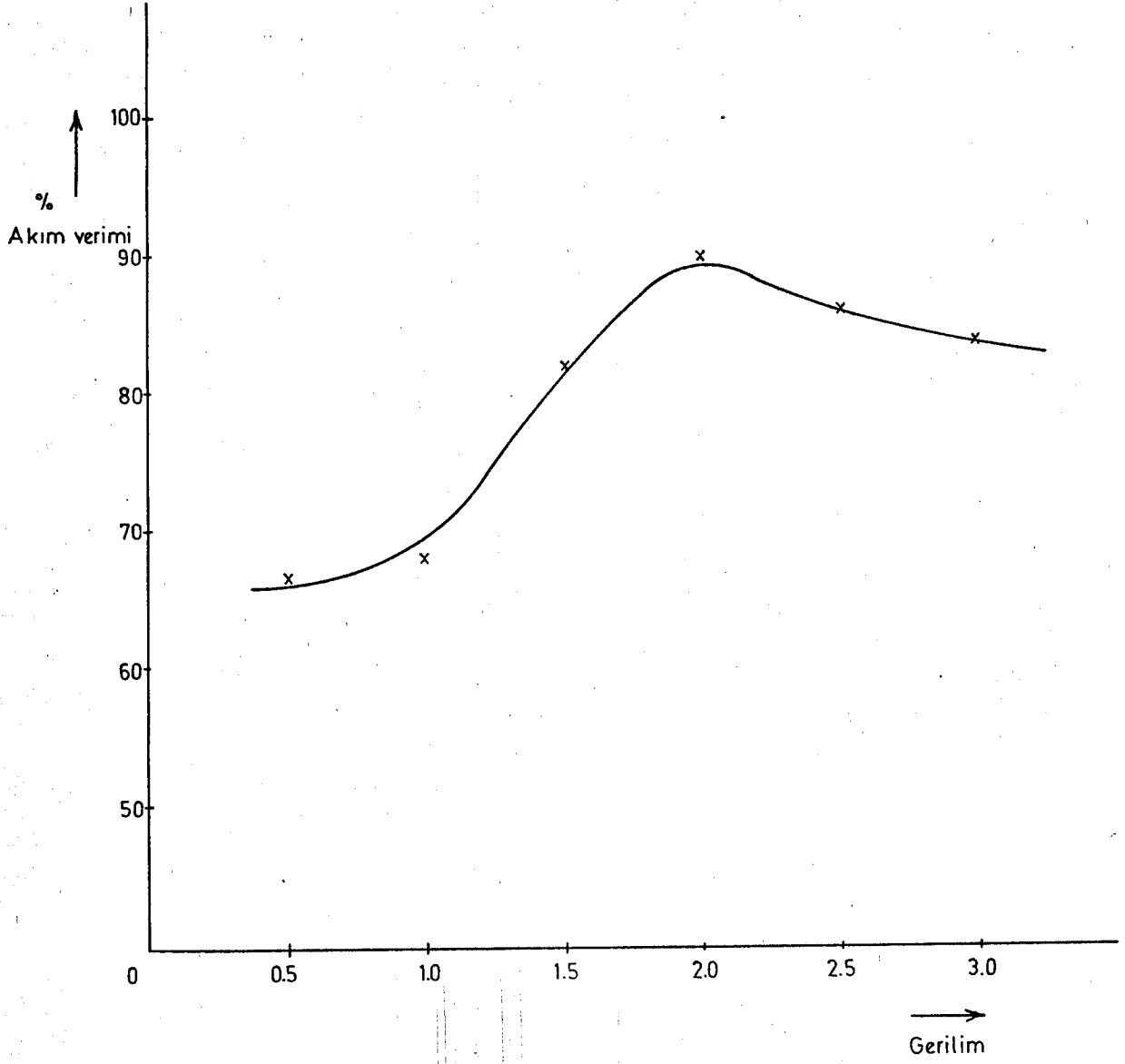
TABLO III.4 2.0 V Gerilimde yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 135-137 | 4.53 | 100 | 215.35 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 1744.33 | 86 |
| 2 | 136-137 | 4.55 | 100 | 216.42 | 3.0 - 3.1 | 23.01-23.774 | 1515.20 | 1765.98 | 85 |
| 3 | 136 | 4.53 | 10 | 21.51 | 3.0 | 23.01 | 151.52 | 175.52 | 86 |

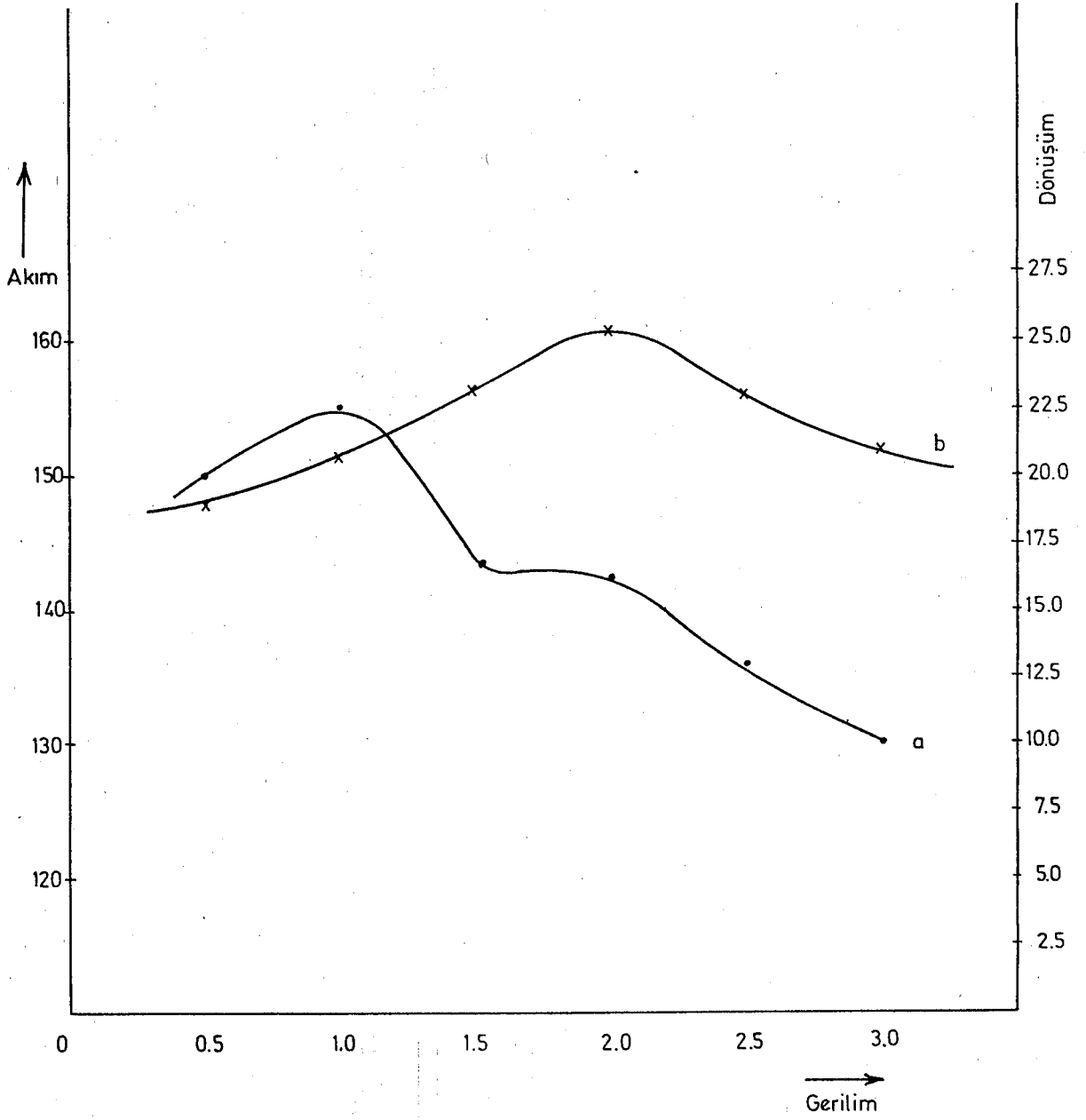
TABLO III.5 2.5 V Gerilimde yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 128-131 | 4.26 - 4.36 | 100 | 218.27 | 2.9 - 2.8 | 22.248-21.476 | 1414.19 | 1689.40 | 83 |
| 2 | 129-131 | 4.3 - 4.36 | 100 | 217.22 | 2.8 - 2.8 | 21.476 | 1414.19 | 1681.51 | 84 |
| 3 | 129-131 | 4.3 - 4.36 | 10 | 21.50 | 2.8 | 21.476 | 141.41 | 166.41 | 84 |

TABLO III.6 3.0 V Gerilimde yapılan deney sonuçları



ŞEKİL III.1 Sabit debi, değişik gerilimde gerilim-akım verimi eğrisi



ŞEKİL III.2 Sabit debi, değişik gerilimde

- a) Gerilim-Akım eğrisi
- b) Gerilim-Dönüşüm eğrisi

III.2 SABİT GERİLİM, DEĞİŞİK DEBİDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu seri deneyler, en yüksek dönüşümün elde edildiği bir önceki deney serisinde bulunan gerilimde (2.0V) debi değiştirilerek yapıldı. Bu deneylerden amaç çalışmaya en uygun debiyi bulmaktı. Yapılan çalışmalarda en uygun debinin peristaltik pompanın 0.2'de (Debi 0.381 ml/dak) çalıştırıldığı zaman elde edildiği görüldü. Yapılan deney sonuçları TabloIII.7-11 de gösterilmiştir.

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 145 - 147 | 4.83-4.9 | 100 | 364.08 | 3.0 - 3.1 | 23.01-23.774 | 1515.20 | 3166.8 | 49 |
| 2 | 143 - 145 | 4.76-4.83 | 100 | 360.00 | 3.0 - 3.0 | 23.01 | 1515.20 | 3088.8 | 49 |
| 3 | 143 | 4.76 | 10 | 35.40 | 3.0 | 23.01 | 151.52 | 303.73 | 49 |

TABLO III.7 2.0 V Sabit gerilim, 0.27 ml/dak debide yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 145 | 4.83 | 100 | 262.00 | 3.3 - 3.4 | 25.311-36.078 | 1717.23 | 2279.40 | 75 |
| 2 | 145-147 | 4.83-4.9 | 60 | 157.20 | 3.4 - 3.4 | 26.078 | 1030.34 | 1367.64 | 75 |
| 3 | 145 | 4.83 | 50 | 131.15 | 3.4 - 3.4 | 26.078 | 858.60 | 1125.26 | 76 |

TABLO III.8 2.0 V Sabit Gerilim, 0.38 ml/dak debide yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x San | DENEYSEL Q Amp x San | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 143 | 4.76 | 100 | 214.44 | 3.3 - 3.3 | 25.311 | 1666.72 | 1839.89 | 90 |
| 2 | 143 | 4.76 | 100 | 215.32 | 3.4 - 3.3 | 26.078-25.311 | 1666.72 | 1847.44 | 90 |
| 3 | 143 | 4.76 | 100 | 214.35 | 3.2 - 3.3 | 24.544-25.311 | 1666.72 | 1839.12 | 90 |

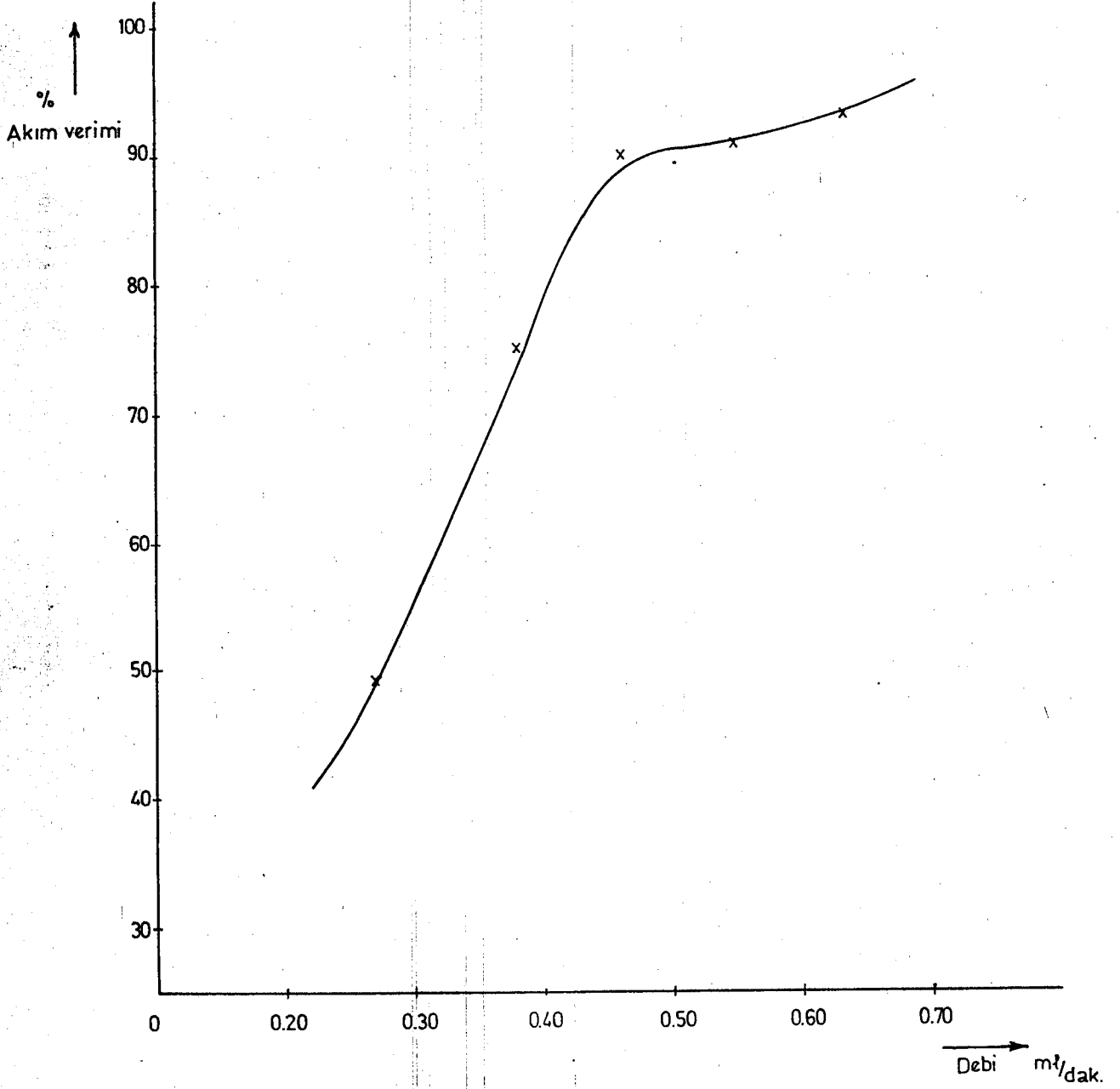
TABLO III.9 2.0 V Sabit gerilim, 0.46 ml/dak debide yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q Amp x Sar | DENEYSEL Q Amp x Sar | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------|--|--------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 145 | 4.83 | 100 | 184.05 | 2.9 , 2.9 | 22.248 | 1464.70 | 1601.23 | 91 |
| 2 | 144 | 4.8 | 10 | 18.52 | 2.9 | 22.248 | 146.47 | 160.01 | 91 |
| 3 | 144 | 4.8 | 20 | 37.04 | 2.9 | 22.248 | 292.94 | 320.28 | 91 |

TABLO III.10 2.0 V Sabit gerilim, 0.54 ml/dak debide yapılan deney sonuçları

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q AmpxSan | DENEYSEL Q AmpxSan | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 143 | 4.76 | 100 | 157.22 | 2.5 - 2.5 | 19.175 | 1262.67 | 1348.94 | 93 |
| 2 | 141 | 4.7 | 10 | 16.04 | 2.5 | 19.175 | 126.26 | 135.69 | 93 |
| 3 | 143 | 4.76 | 20 | 31.50 | 2.5 | 19.175 | 252.52 | 270.27 | 93 |

TABLO III.11 2.0 V Sabit gerilim, 0.63 ml/dak debide yapılan deney sonuçları



ŞEKİL III.3 Sabit gerilimde, debi-akım verimi eğrisi

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | AKIM YOĞUNLUĞU mA/cm ² | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % | TEORİK Q AmpxSan | DENEYSEL Q AmpxSan | AKIM VERİMİ TQ/DQ % |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|----------|--|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 143 - 145 | 4.76-4.83 | 200 | 426.47 | 3.3 - 3.3 | 25.311 | 3333.20 | 3659.11 | 91 |
| 2 | 143 - 145 | 4.76-4.83 | 150 | 323.18 | 3.3 - 3.3 | 25.311 | 2500.09 | 2772.88 | 90 |
| Ortalama | 144 | 4.8 | 175 | 374.815 | 3.3 | 25.311 | 2916.64 | 3215.99 | 90.5 |

TABLO III.12 2.0 V Sabit gerilim, 0.46 ml/dak debide ayplan deney sonuçları

III.3 SABİT GERİLİM ve SABİT DEBİDE ÜRÜN ELEKTROLİZİ

Çalışmanın bu kısmında, önceki çalışmaların sonuçlarına göre en yüksek verimin elde edildiği gerilim (2.0 V) de Co^{+++} çözümlenmiş ürün tekrar elektroliz edildi. Amaç ilk elektrolizde Co^{++} den Co^{+++} dönüşmüş ürünün ikinci bir elektrolizi ile dönüşüm oranının değişip değişmediğini belirlemektir.

Çalışmalar iki değişik deney koşulunda yapıldı.

I. Kontrollü gerilimde yapılmış bir evvelki çalışmada (2.0 V gerilim ve 0.46 ml/dak debi) elde edilen ürün elektrolize uğratıldı.

Çalışma için çözelti (ürün) az olduğu için (2.0 V gerilim ve 0.46 ml/dak debi) yeni bir elektroliz yapıldı. Tablo III.12 de sonuçları görülmektedir.

Tablo III.12 de sonuçları gösterilen Kobalt III asetat tekrar elektrolize uğratıldığında Tablo III.13 de gösterilen sonuçlar elde edildi. Dönüşüm oranının düştüğü gözlemlendi.

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | $Na_2S_2O_3$ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % |
|----------|-----------------|-----------------|----------|---------------------------|-----------------|
| 1 | 142 | 50 | 108.12 | 2.8-2.9 | 21.476-22.248 |
| 2 | 144-143 | 10 | 21.43 | 2.9 | 22.248 |
| 3 | 143 | 10 | 20.53 | 2.9 | 22.248 |
| ORTALAMA | 143 | 23.33 | 50.02 | 2.9 | 22.248 |

TABLO III.13 2.0 V Gerilim, 0.46 ml/dak debide yapılan deney sonuçları

II. İlk elektroliz ürününe 0.2 $NaCH_3COO$ (3.24 gr $NaCH_3COO$) ve % 5 H_2O (200 ml ürüne 10 ml H_2O) ilave edilerek elektroliz tekrarlandı.

Bu çalışmada da ilk elektrolize göre dönüşüm oranının düştüğü görüldü. (Bkz Tablo III.14)

| DENEY NO | AKIM ŞİDDETİ mA | ÜRÜN MİKTARI ml | SÜRE dak | Na ₂ S ₂ O ₃ SARFIYATI ml | DÖNÜŞÜM ORANI % |
|----------|-----------------|-----------------|----------|--|-----------------|
| 1 | 143 | 50 | 111.10 | 2.9 | 22.248 |
| 2 | 143 | 10 | 21.43 | 2.9 | 22.248 |
| ORTALAMA | 143 | 30 | 66.26 | 2.9 | 22.248 |

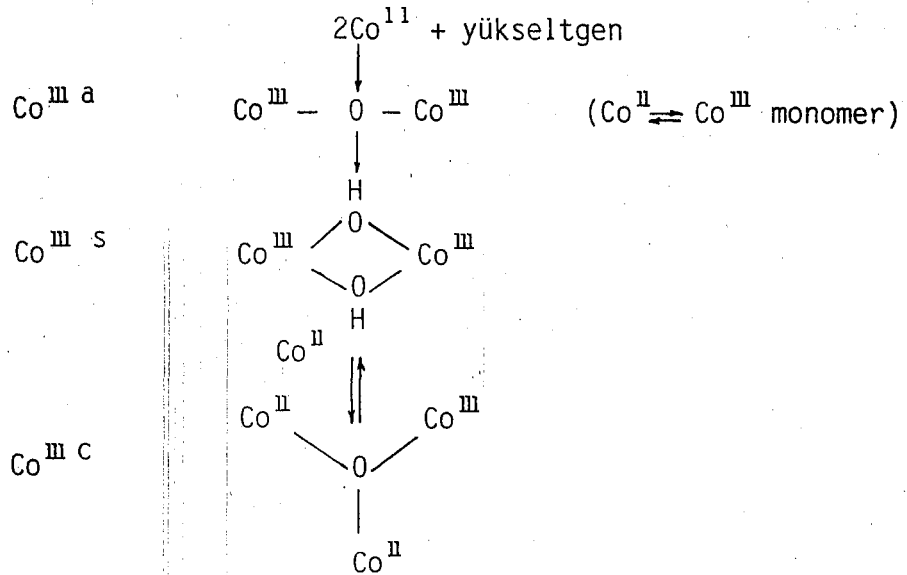
TABLO III.14 Ürün elektrolizi

III.4 KOBALT-III-ASETATIN YAPISI

Kobalt-III asetatın yapısı ile ilgili, birbiri ile çelişkili ve yetersiz bir çok çalışma literatürde mevcuttur. Son senelerde Kobalt III asetatın yapısını detaylı olarak inceleyen G.Jones [45] üç değişik yapıda (Co^{III a}, Co^{III s}, Co^{III c}) Kobalt III olduğunu bulmuştur.

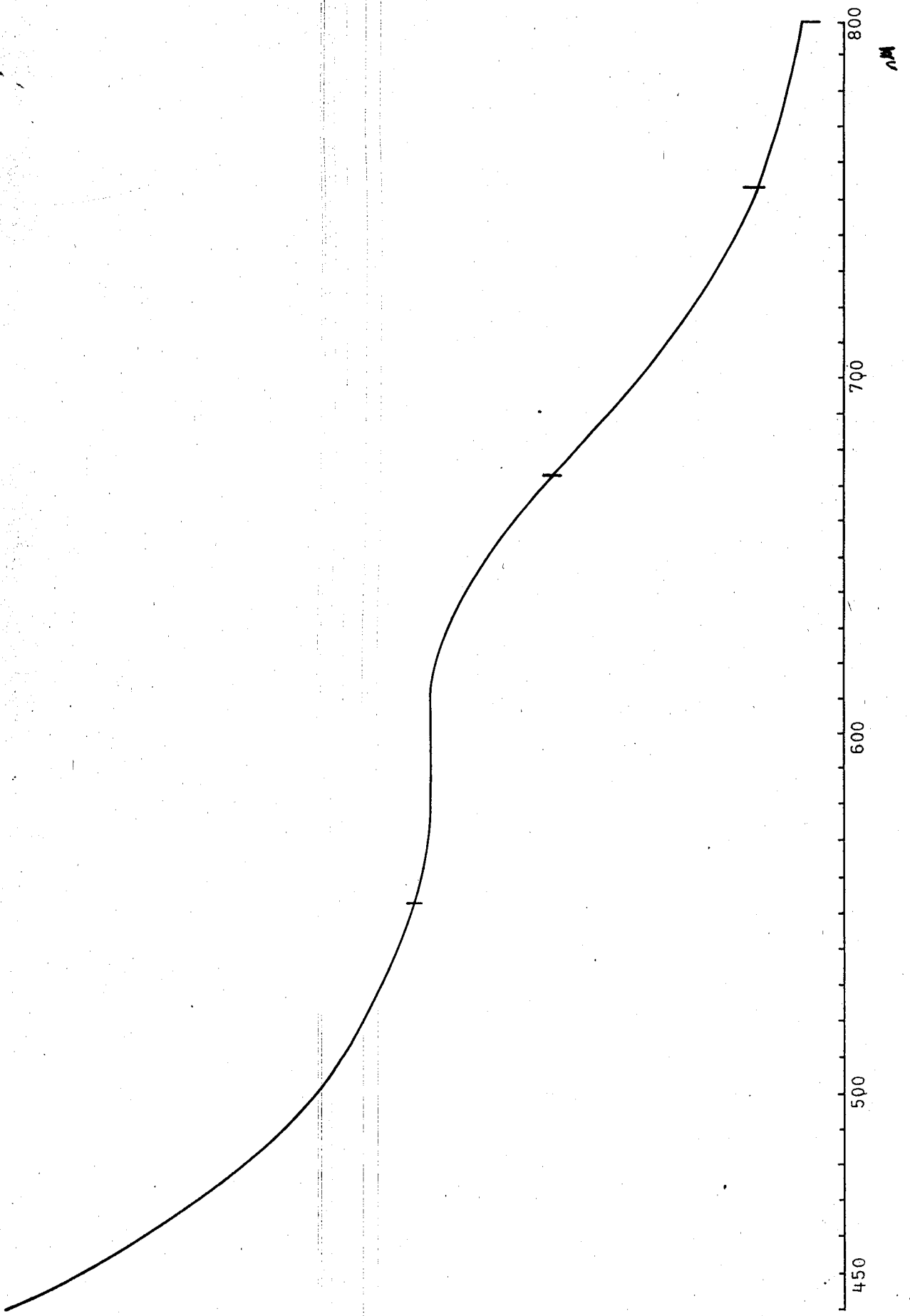
Bunlardan Co^{III a} açık elma yeşili renkli, 0°C ve altında kararlı olabilen bir bileşiktir. Co^{III s} koyu zeytini yeşil renkli ve kararlıdır. Kobalt II bulunan bir ortamda kolaylıkla birleşerek Co^{III c} yi oluşturur.

Şekil III.4 de bu üç değişik Kobalt bileşiğinin yapıları gösterilmiştir.



ŞEKİL III.4 Kobalt III'ün yapısı

Bu çalışmada elde edilen Kobalt III asetat bileşiği Co^{III s} yapısındadır. Spektrumu Şekil III.5 de verilmiştir.



ŞEKİL III.5 Kobalt III asetat'ın görünür bölge spektrumu

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Bölüm III'de verilen sonuçlardan da görüleceği gibi bu çalışmada üç tip deney yapılmıştır. Bunlar sırası ile

- 1) Sabit bir debi ve değişik elektrot gerilimlerinde
- 2) Sabit elektrot geriliminde ve değişik debilerde
- 3) Sabit debi ve sabit gerilimde ürün elektrolizi çalışmalarıdır.

IV.1 Sabit debide yapılan deney sonuçları Tablo III.1-6 ve Şekil III.1 ve III.2 de gösterilmiştir.

Şekil III.1 deney sonuçlarından elde edilen gerilim akım verimi grafiğini göstermektedir. Grafikte görüldüğü gibi uygulanan gerilim 2.0 Volt olduğu bölgede akım verimi % 90 a kadar yükselmektedir. Genelde elektrokimyasal reaksiyonlarda akım verimi % 60-80 arasında değişir. Burada ulaşılan % 90 lık bir verim bu tür bir çalışma için oldukça yüksek bir değer olup endüstriye uygulanabilirlik açısından oldukça öneme sahiptir.

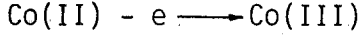
Şekil III.2 de ise gerilim ile akım arasındaki ilişkisi ile, yine gerilim ile dönüşüm arasındaki ilişki grafiğe geçirilmiştir.

Gerilim-dönüşüm eğrisine göz atacak olursak en yüksek Kobalt III asetat dönüşümüne 2.0 Volt civarında bir elektrot geriliminde ulaşıldığı görülmektedir.

0 halde, yapılacak bir elektroliz için optimum gerilim 2.0 Volttur. Bu gerilim üstünde yan reaksiyonlar nedeni ile düşen dönüşüm yüzdesi, bu değer altında ise elektrot gerilimin yeterli olmaması nedeniyle yine düşük bir dönüşüm göstermektedir.

Aynı grafikte gösterilen gerilim-akım ilişkisi ise pek beklenen şekilde değildir. Bu eğrinin ilk kısmı olan 1 volta kadarlık kısımda gerilimin artması ile akımında arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Ancak bu noktadan

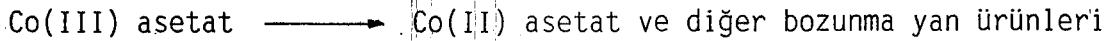
sonra akım şiddetinde görülen ani düşüş hiçte beklenen bir olay değildir. Bu beklenmeyen olayın nedeni, elektrotlarda oluşan gaz ürün ve yan ürünlerin, elektrot yüzeyinin bir kısmını bloke ederek kapaması ve bunun sonucu olarakta akım şiddetinin düşmesidir. 1.5 V ile 2.0 Volt arasında böyle bir düşüşe rastlanmamaktadır. Aksine bu bölgede akım şiddeti hiç değişmemektedir. Bu da beklenen bir olaydır. Çünkü bu gerilim aralığında elektrot reaksiyonu, yani



ön plandadır. Yan ürünler en az durumdadır. Zaten dönüşümünde bu bölgede maksimum olması bunun bir göstergesidir.

IV.2 Sabit gerilimde ve değişik debilerde yapılan deney sonuçları Tablo III.7-11 de ve Şekil III.3 de gösterilmiştir. Şekil III.3 deki grafikten de görüleceği gibi, elektrokimyasal reaktör içinden geçirilen çözeltinin akış hızının artması akım veriminde de artış sağlamaktadır. Bu da beklenen bir olgudur. Çünkü akış hızının artması elektro aktif taneciklerin elektrot yüzeyine daha çok ve çabuk yaklaşmasına, elektrot yüzeyindeki durgun tabakanın kalınlığının azalmasına neden olur. 0.5 ml/dak. sonra gözlenen platoda bu tür bir reaktör için optimum debinin 0.5-0.7 ml/dak arası olduğunu göstermektedir. Bu değerlerden daha yüksek akış hızlarında, elektro aktif taneceğin reaktör içinde kalma süresi kısılacığı için daha yüksek akış hızlarında çalışmak pratik açıdan pek faydayarar getirmeyecektir.

IV.3 Sabit gerilim ve sabit debide, ancak kaskat şekilde yapılan çalışmanın deney sonuçları Tablo IV.13-14 de gösterilmiştir. Bu tablodan da görüleceği gibi elektrokimyasal reaktörden % 25 bir dönüşümle çıkan Kobalt III asetat çözeltisi, ikinci kez reaktöre yollandığında Kobalt III asetat konsantrasyonu artması beklenirken aksine azalmaktadır. Bunun nedeni ise, çözeltinin bileşiminin Co (III) lehine değişmiş olması nedeniyle elektrot geriliminde meydana gelen değişimin (ikinci elektrolizde ilk elektrolizin elektrot geriliminde yapıldığı için) uygulanan gerilimde göz önüne alınmamış olması nedeniyle, katot ve anot çözeltilerinin bileşiminde meydana gelen değişimler sonucu,



Yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde reaksiyonların olmasıdır.

SONUÇ

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı gibi bu çalışmada endüstriyel açıdan çok önemli bir yükseltgen ve katalizör olan Kobalt III asetat'ın sentezi elektrokimyasal yöntemle ve başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu elektrokimyasal yükseltgenme prosesinde prosese etki eden akış hızı, elektrot gerilimi, akım verimi, kimyasal dönüşüm ayrı ayrı incelenmiş ve şartlar optimize edilmeğe çalışılmıştır. Denel bulgularında akım veriminde (Faraday verimi) % 90 gibi büyük bir değere ulaşılmış olması bu çalışmanın önemli bir sonucudur.

Sonuç olarak denilebilir ki, bu tür bir elektrokimyasal reaktör ile (paralel plakalı, diğer adı ile filtre-Press) % 25-26 'lık kimyasal bir verim ve % 90'lık bir akım verimi ile Kobalt III asetat sentezi yapmak mümkündür. Ancak şurası da bir gerçektir ki, Kobalt III asetatın endüstriyel elde edilebilmesi için bir dizi deney yapmak ve daha sonra da elde edilecek parametreleri birleştirerek pilot tesis seviyesinde bir reaktör kurarak gerekli verimlilik hesaplarını yapmak gerekir. Bu denel çalışmada elde edilen bulgular böyle pilot tesis seviyesinde yapılacak bir çalışmaya geçmek için gerekli olan ilk verileri içermektedir.

LITERATÜR

1. K. Tanaka, Hydrocarbon Processing 114, (1974)
2. W.F. Bill, Industry Eng. Chem. 52, 837, (1960)
3. E.J.Y. Scott and A.W. Chester. J. Phys. Chem 76, 52. (1972)
4. J. Eutanca, H. Blanchard, J. Org. Chem. 65, 616. (1960)
5. E. Koubek, J. Edwards. J. Inorg. Nucl. Chem 25, 1401. (1961)
6. D. Benson, P. Prall. L. Sutcliffe, J. Wolckley Discuss Faraday 5060, 201, 60, (1960).
7. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Advances in Catalysis 25, 295, (1976)
8. J. Sharp, A. White J. Chem. Soc. 110 (1952)
- 8^a J. Sharp, Ibid J. Chem Soc. 2030 (1957)
9. J. Budisinsky, B. Sramkova, J. Zykos Microchemical Journal 16, 121-135 1971
10. A. Bewick, D. Coe, J.M. Meller. A.T. Pekel Synthetic Com. 11(2) 133-137 (1981)
11. A. Bewick, J.M. Meller, Ü. Bakır, A.T. Pekel ISE, Extended abstract 759, (1982)
12. F. Coeuret, Informations Chimie, 183, 159 (1978)
13. F. Coeuret, P. Le Goff ve F. Vergnes Breuet Français 1 500 259 (1967)
14. J.A.E. Wilkinson, K.P. Haines. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (section C), 81, 157 (1972)
15. S. Germain et F. Goodridge. Electrochimica Acta, 21, 545 (1976)
16. F. Goodridge et C.J. Vance. Electrochimica Acta, 22, 1073 (1977)
17. D.N. Bennion et J.S. Newman. J. of Appl. Appl. Electrochem. 2, 113 et U.S. Patent 3, 804, 733 (1974)
18. M. Paulin, D. Hutin et F. Coeuret. J. Electrochem. Soc. 124 (2), 180. (1977)
19. G. Kreysa Habilitationsschrift, Universität de Dortmund (1977)
20. P.M. Robertson et N. b J. of Appl. Electrochem, 7, 323 (1977)
21. P.M. Robertson. B. Scholder, G. Theis N. b Chemistry and Industry, 1, 459 (1978)
22. K.B. Keating ve J.M. Williams. Resour. Recovery and Conservation, 2, 39 (1976)
23. K.B. Keating ve J.M. Williams U.S. patent 3, 859, 195
24. G.A. Ashworth, P.J. Ayre ve R.E.W. Jansson. Chemistry and Industry, P. 382 (3 mai 1975) ve Provisional British patent Application 18305 (1974)
25. F.S. Holland Chemistry and Industry, 1. 453. (1978)
26. D. Hutin, A. Sharck ve F. Coeuret. Information Chimie, 189, 227 (1979)
27. J. Legrand. Thèse, Université de Poitiers (Juillet 1980)
28. J.R. Selman ve C.W. Tobias. "Mass transfer measurements by the limiting current technique" Advances in Chemical Engineering Vol. 10, 211-319, Academic Press-New York (1978)

29. S.Ehdair Doktora Tezi, Southampton Üniversitesi, İngiltere (1976)
30. N b "Distribution du courant dans les systemes electrochimiques" Techniques de l'ingenieur. (1976)
31. J.S Newman "Electrochemical Systems" PrenticeHall, Englewood-Cliffs N.J. (1973)
32. "Electrochemical Technology Corporation" Final report on a survey on organic electrolytic processes ANL. OETM. 79-5
33. J.H. Prescott. Chem.Eng. 72, 238.(1965)
34. C.L Mantell Chem.Eng. 74,128. (1967)
35. N.R. Tomod ve R.E.W Jansson. J. Chem.Tech. Biotechnol 30, 110 (1980)
36. R.L. Clarke, A.T. Kuhn ve E.Okoh Chem. Br., 11, 59 (1975)
37. S.H. Langer ve S.Yurchak J.Electrochem Soc. 117, 510 (1970)
38. J.C Raine. Brit. Pat. 922, 148 (1962)
39. C.E. Fiske ve R. Miller. Petrol Eng., C 48 (Nov.1954)
40. N.L.Weinberg "Electroorganic synthesis technology" Symposium Series, vol. 75 p.39 (1979)
41. A. Lassieur, Electroanalyse Rapide, Presse Universitaires de France, Paris, (1927)
42. H.J. Sand, Electrochemistry and Electrochemical Analysis, Vol.11, Blacic and Son Ltd, p.36 1940.
43. T.Pekel, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi (1976)
44. R.N. Boyd and A.D. Reidlenger, J. Electrochem Soc. 107, 611 (1960)
45. G. Jones J.Chem. Research, (m) 2801-2809 (1981).

