

İKİ KUTUPLU DOLGULU KOLON REAKTÖRÜNDE
MANGAN(III) ASETAT ELEKTROSENTEZİNİN OPTİMİZASYONU

Altan GÜVENÇ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilimdalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof.Dr. A. Tarık PEKEL

Kasım 1989

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel açıdan önemli bir yükseltgen ve katalizör olan mangan(III) asetatın, iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal reaktörde sentezinde çalışma koşullarının deneysel optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada etkin ve deneysel çalışmalara uygun olan optimizasyon yöntemlerinden "Simpleks Yöntemi" kullanılmıştır. Deneyler kesikli ve sürekli proses olmak üzere iki grupta yürütülmüştür.

Amaç fonksiyonu olarak seçilen kimyasal dönüşüm oranı, optimum koşullarda kesikli proses çalışmalarında %94, sürekli proses çalışmalarında; akım hızı 0,02 ml/sn-yüksek derişimde %92,4, akım hızı 0,04 ml/sn-yüksek derişimde %85, ayrıca akım hızı 0,04 ml/sn-düşük derişimde %75,2 olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlar; akım verimi, hacim-zaman verimi ve enerji tüketimi gibi parametreler göz önüne alınarak verilmiştir.

SUMMARY

In this work, optimization of experimental conditions for the generation of manganese(II) acetate, which is an important oxidizing agent and catalyst used in industry, using a bipolar backed bed electrochemical reactor was carried out.

A simplex method which is the effective and convenient optimization method for the experimental works were done at two groups as batch and continuous processes. The chemical conversion ratio selected as the aim function has been 94% for the batch process, 92,4% for the continuous process with the |manganese(II) acetate| solutions of high concentrations as flow rate was 0,02 ml/sec. It has been 85% with the solutions of high concentrations, 75,2% with the solutions of low concentrations at the flow rate of 0,04 ml/sec.

These results were given by taking into account of the parameters such as current efficiency, spacetime yield and energy consumption.

Tez konumu öneren, çalışmalarım sırasında beni yönlendiren ve destekleyen danışmanım, Prof.Dr. A. Tarık PEKEL'e,

Çalışmalarımda, büyük yardımlarını gördüğüm, başta, Y.Doç.Dr. Ö. Mete KOÇKAR olmak üzere Kimya Müh. Bölümündeki çalışma arkadaşlarıma ve Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi'indeki diğer arkadaşlarıma,

Desteğini esirgemeyen eşime,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Konveksiyonun katot yakınında derişim profiline etkisi.....	7
2.2. Tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler.....	10
2.3. Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı.....	14
2.4. Paralel plakalı reaktör.....	18
2.5. Kılcal aralıklı reaktör.....	19
2.6. İki kutuplu sabit yataklı reaktör.....	21
2.7. Süspansiyon yataklı reaktör.....	22
2.8. Akışkan yataklı reaktör.....	23
2.9. Mangan(II) asetat tetrahidrat kristalinin genel şekli.....	24
2.10. Üç etkenli bir sistemde her defasında tek etken yöntemi.....	35
2.11. En dik çıkış yöntemi.....	36
2.12. Simplekslerin optimuma doğru adımsal hareketleri.....	37
2.13. Simpleks genişlemeleri ve daralmaları.....	40
2.14. Modifiye simpleks yöntemi akış şeması.....	40
2.15. Adım büyüklüğünün optimuma yaklaşabilme yeteneğine etkisi.....	44
2.16. İlk simpleks için boyut küçültme ve konum değiştirme.....	46
3.1. İki kutuplu dolgulu kolon reaktörü.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2. Etken ayarlanabilirliğinin simplekslerin hareketine etkisi.....	58
3.3. Kesikli proseste elektroliz düzeneği.....	61
3.4. Sürekli proseste elektroliz düzeneği.....	62
4.1. Asetik asitte sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri.....	68
4.2. Mangan(II) asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi.....	69
4.3. Sodyum asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi.....	70
4.4. Su oranının akım-gerilim eğrilerine etkisi.....	71
4.5. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi.....	73
4.6. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	73
4.7. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	74
4.8. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi.....	74
4.9. Mol başına Faraday sayısının optimizasyon boyunca değişimi.....	75
4.10. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi.....	75
4.11. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.12. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	77
4.13. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	78
4.14. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi.....	78
4.15. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi.....	79
4.16. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi.....	82
4.17. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	82
4.18. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	83
4.19. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi.....	83
4.20. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi.....	84
4.21. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi.....	86
4.22. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	86
4.23. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi.....	87
4.24. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.25.	Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi.....	88
4.26.	Standart Mn(III) asetat ile elde edilen Mn(III) asetatın UV spektrumları.....	90
4.27.	Elde edilen mangan(III) asetatın IR spektrumu.....	91
4.28.	Standart mangan(III) asetatın IR spektrumu.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
1.1.	Yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiş tepkimelere bazı örnekler.....	2
1.2.	Kimyada ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemleri.....	33
1.3.	Kesikli proseste ilk simpleks için hesaplanan etken düzeyleri.....	57
3.2.	Sürekli proseste (0,02 ml/sn ve 0,04 ml/sn akım hızında) ilk simpleks için hazırlanan etken düzeyleri.....	57
3.3.	Sürekli proseste (0,04 ml/sn akım hızı ve düşük derişimde) ilk simpleks için hazırlanan etken düzeyleri.....	57
4.1.	Kesikli proseste simpleks optimizasyon deney sonuçları.....	72
4.2.	Sürekli proseste (0,02 ml/sn akım hızı ve yüksek derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları.....	76
4.3.	Akım hızı 0,02 ml/sn iken, reaktör ceketinden sıcak su geçirilmesiyle yapılan çalışmalar.....	80
4.4.	Sürekli proseste (0,04 ml/sn akım hızı ve yüksek derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları.....	81
4.5.	Sürekli proseste (0,04 ml/sn akım hızı ve düşük derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları.....	85

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	5
2.1. Elektrokimya Ve Elektrokimya Mühendisliği.....	5
2.1.1. Isı aktarımı.....	6
2.1.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı.....	6
2.1.3. Reaktör tasarımı ve malzeme bilimi.....	9
2.1.4. Ölçek büyültmek.....	11
2.1.5. Optimizasyon ve maliyet.....	12
2.2. Elektrokimyasal Reaktörler.....	13
2.2.1. Elektrokimyasal reaktörlerde tasarım koşulları.....	13
2.2.2. Elektrokimyasal reaktör tipleri.....	17
2.3. Mangan(II) Asetat Ve Mangan(III) Asetat.....	23
2.3.1. Mangan(II) asetat tetrahidratın ve susuz mangan(III) asetatın yapıları.....	24
2.3.2. Mangan(III) eldesi üzerine önceki çalışmalar.....	25
2.3.3. Mangan(III) kullanılarak yapılan yükseltgemeler.....	29
2.4. Optimizasyon Yöntemleri.....	32
2.4.1. Genel.....	32
2.4.2. Simpleks yöntemi.....	36
2.4.2.1. <u>Yöntemin ilkeleri</u>	37

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.2.2.	<u>Yansıma noktası koordinatlarının hesaplanması.....</u>	41
4.2.2.3.	<u>Amaç fonksiyonu seçimi.....</u>	41
2.4.2.4.	<u>Optimize edilecek değişkenlerin seçimi.....</u>	42
2.4.2.5.	<u>Etken düzeyleri üzerine kısıtlar.....</u>	43
2.4.2.6.	<u>Etken düzeylerinin normalizasyonu.....</u>	43
2.4.2.7.	<u>İlk adım büyüklüğünün seçimi.....</u>	44
2.4.2.8.	<u>İlk simpleksin oluşturulması.....</u>	45
2.4.2.9.	<u>Simplekslerin ilerletilmesi.....</u>	46
2.4.2.10.	<u>Optimumun belirlenmesi.....</u>	46
2.4.2.11.	<u>Simpleks yönteminin avantajları ve dezavantajları.....</u>	47
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
3.1.	Akım Gerilim Ölçümleri.....	49
3.2.	Reaktör Yapımı ve Deneylere Hazırlanışı.....	49
3.3.	Yardımcı Araçlar.....	51
3.4.	Kimyasal Maddeler.....	52
3.5.	Optimizasyon İçin Etkenlerin ve Çalışma Aralıklarının Seçimi.....	52
3.5.1.	Toplam hücre gerilimi.....	52
3.5.2.	Mangan(II) asetat derişimi.....	54
3.5.3.	Sodyum asetat derişimi.....	54
3.5.4.	Su oranı.....	55
3.5.5.	Mol başına elektroliz devresinden geçirilen yük miktarı.....	55
3.5.6.	Sabit etkenler.....	55

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.6. İlk Simplekslerin Oluşturulması.....	59
3.7. Mangan(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmaları.	60
3.7.1. İki kutuplu dolgulu reaktörde kesikli proses.....	60
3.8. Kimyasal Analizde.....	63
3.8.1. Ultraviyole spektroskopisi (UV).....	63
3.8.2. Infrared spektroskopisi (IR).....	64
3.8.3. Titrimetrik yöntem.....	64
3.9. Verim Hesaplarında Kullanılan Eşitlikler.....	65
3.10. Elektroliz Sonuçlarının Tekrarlanırlığı.....	66
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	67
4.1. Akım-Gerilim Eğrileri Sonuçları.....	67
4.2. Mangan(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar.....	67
4.2.1. Kesikli proseste elde edilen sonuçlar...	67
4.2.2. Sürekli proseste elde edilen sonuçlar...	67
4.3. Mangan(III) Asetat Üzerinde Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları.....	89
4.3.1. Ultraviyole spektroskopisi (UV).....	89
4.3.2. Infrared spektroskopisi (IR).....	89
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	93
5.1. Akım-Gerilim Eğrileri Sonuçları.....	93
5.2. Kesikli Proseste Simpleks Optimizasyonu Deney Sonuçları.....	94

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.3. Sürekli Proseste Simpleks Optimizasyonu Deney Sonuçları.....	95
--	----

EK AÇIKLAMALAR

A. ENDÜSTRİDE UYGULANAN ELEKTROKİMYASAL İNORGANİK PROSESLER.....	99
B. ÖNEMLİ ORGANİK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER.....	100
C. BAZI REAKTÖRLERDE KİTLE AKTARIM BAĞINTILARI.....	102
D. BAŞLANGIÇ SİMPLEKSİ İÇİN KATSAYILAR ÇİZELGESİ.....	103
E. SİMPLEKS OPTİMİZASYON PROGRAMI.....	104
F. İLK SİMPLEKSLERİN OLUŞTURULMASI.....	109
G. STANDART MANGAN(III) ÇÖZELTİSİNİN ÇALIŞMA DOĞRUSU...	111
H. DÖNÜŞÜM YÜZDESİ TAYİNİ.....	112
I. AKIM VERİM HESABI.....	114
J. ENERJİ TÜKETİMİ HESABI.....	115
K. HACİM-ZAMAN VERİMİ HESABI.....	116
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	118

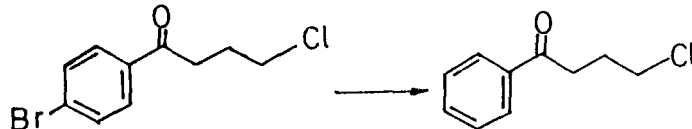

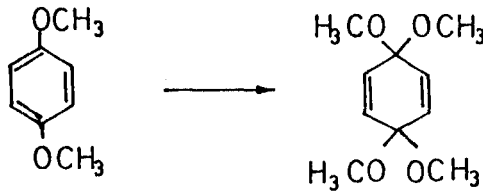

ÖZGEÇMİŞ

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Elektrokimyasal proseslerin endüstride kullanılması elektrokimya biliminin bilinmediği zamanlarda, klorun ve sodyum hidroksitin elektrolizle üretildiği, metallerin altın ve gümüş ile kaplandığı, 1800'lü yılların başına kadar gitmektedir. Bu kadar uzun bir geçmişi olmasına karşın, bu alandaki gelişmeler ancak son elli yıl içinde hız kazanmıştır. Elektrokimya biliminin son derece yavaş gelişmesi, bu alandaki uygulamalarında sınırlı sayıda kalmasına neden olmuştur. Ancak 1930'lardan itibaren sağlanan hızlı gelişmeler, elektrokimya bilimini sağlam temeller üzerine oturtmuş, böylece elektrokimyasal proseslerde yeni ufuklar açılmıştır. Günümüzde sayısız inorganik ve organik bileşiğin sentezi elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmekte, yüzden fazlası da endüstriyel boyutta uygulanmaktadır (Ek Açıklamalar A ve Ek Açıklamalar B). Endüstride daha çok sayıda elektrokimyasal sentezin yer almamasının başta gelen nedeni, ölçek büyütme alanında elektrokimya mühendisliğinin henüz yeterince gelişmemiş olmasıdır. Fakat gelecekte bu güçlüklerin yenileceği ve endüstriyel uygulama alanının da genişleyeceği muhakkaktır.

Elektrokimyasal sentezlerin özünde bir indirgeme veya yükseltgeme olayının varlığı kimyacılarca iyi bilinen bir gerçektir. Bu amaçla doğada en bol bulunan oksijenden yararlanılır. Fakat daha kuvvetli yükseltgenlerden yararlanmaya gelince elektrokimyasal sentezlerin önemi daha iyi anlaşılır. Zira bu reaktiflerin hepsi yalnızca elektrokimyasal yolla elde edilmektedir. Hidrojenden daha kuvvetli indirgenler için de aynı durum söz konusudur (Bockris and Drazic, 1972). Günümüze dek çok sayıda tepkime yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.1.).

Çizelge 1.1. Yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiş tepkimelere bazı örnekler

Tepkime (Verim)	Kaynak ¹
<p>1. </p> <p>(%96)</p>	Fry, et al., 1970
<p>2. $\text{RCO}_2^- \longrightarrow \text{R}(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{R}$</p> <p>(% 50-90)</p>	Weedon, 1960
<p>3. </p> <p>(% 89)</p>	Anderson, et al., 1969
<p>4. </p> <p>(% 88)</p>	Belleau and Weinberg, 1963
<p>5. </p> <p>X= OH veya OAc veya NHAc</p> <p>(~%90)</p>	Ebersson, 1967 Ebersson and Olofsson, 1969

¹Fry'dan (1972)

Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin diğer yöntemlere göre tercih edilmesinin birçok nedeni vardır. Öncelikle; tepkime hızının, tepkime yürüyüşünün ve tepkime ürünlerinin meydana gelişlerinin kontrolü daha kolaydır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilen kimyasal proseslerin elektrokimyasal yolla düşük sıcaklıkta ve normal basınç altında gerçekleştirilebilmesiyle kullanılan malzeme ve enerji maliyeti düşmektedir. Ayrıca elektrokimyasal sentez, ürünlerin daha seçimli olarak elde edilmesini sağlamakta böylece yan tepkimeler çoğu zaman önemli ölçüde azaltılabilmektedir.

Bu çalışmada elektrokimyasal sentezi yapılan Mangan(III) asetatın literatürde, yükseltgen olarak kullanıldığı pek çok organik senteze rastlanmaktadır (Bölüm 2.3.3.). Bütün bu sentezlerde genelde mangan(III) bileşiği kimyasal bir yükseltgeme yolu ile mangan(II) bileşiğinden elde edilmiştir. Şayet, mangan(III) kullanarak bir organik yükseltgeme yapılıyorsa, organik yükseltgenme sonunda mangan(II) şekline indirgenmiş olan bu katalizörün tekrar mangan(III) haline dönüştürüp dönüştürülmemesi prosesin ekonomikliğini belirlemektedir.

Bu çalışmada, reaktör olarak iki kutuplu dolgulu bir kolon reaktör kullanılmıştır. Bu tip reaktörlerde her bir elektrodun bir yüzü anot diğer yüzü katot görevini görmekte ve elektrot bağlantıları iki tanedir. Bütün bunlar reaktör maliyetini düşüren unsurlardır. Her elektrodun iki kutuplu olma özelliği aynı zamanda birim hacminde, elektrot yüzey alanının büyük olmasını sağlar ki bu da madde veriminin önemli ölçüde artmasına neden olur.

Günümüze dek diyaframsız hücrelerde yapılan elektrokimyasal mangan(III) asetat sentezlerinde gerçekleştirilen verimin düşük olması, buna karşın bu sentezlerin verimini artırmak için etkenlerin optimum düzeylerini belirleme amacına yönelik olmaması, bu konudaki optimizasyon ihtiyacını ortaya koymuştur.

Bütün bunlar göz önüne alınarak, endüstriyel açıdan önemli bir yükseltgen ve katalizör olan mangan(III) asetatın

iki kutuplu dolgulu bir reaktörde elektrokimyasal sentezinde ürün verimine etki eden başlıca değişkenlerin optimum düzeylerinin bulunması için etkin ve kullanışlı bir deneysel optimizasyon yöntemi olan simpleks yöntemi kullanılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde, üzerinde çalışılan mangan(III) asetatın elektrokimyasal sentezi ile ilgili olarak; elektrokimya, elektrokimya mühendisliği ve bu alanda kullanılan elektrokimyasal reaktörlerin tasarımları ve türleri hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca mangan(III) asetatın daha önceki elde edilen yöntemleri ve kullanım alanları üzerinde durulmuştur. Son olarak da deneysel optimizasyon yöntemleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

2.1. Elektrokimya ve Elektrokimya Mühendisliği

Tabiattaki tüm maddeler elektrikle yüklü parçacıklardan oluştuğundan elektrokimya bilimi, kimya bilimi kadar kapsamlıdır. Aslında elektrokimya, elektrik enerjisinin üretildiği veya bu enerji sayesinde oluşan kimyasal reaksiyonların çalışıldığı bir bilim dalıdır. Elektrokimya, elektrokimyasal proseslerde daha genel bağıntılar bulmak için laboratuvar ölçüsündeki sistemlerle ilgilenirken, elektrokimya mühendisliği bu bağıntılara dayanarak prosesin endüstriye uygulanmasında ortaya çıkan problemleri çözmeye çalışır. Elektrokimyanın prensipleri dört grupta toplanabilir.

1. Elektrokimyasal termodinamik
2. Elektrot kinetiği
3. Elektrolitik kütle aktarımı
4. Hücre gerilimi ve akım dağılımları

Elektrokimya mühendisliğinin prensipleri ise, elektrokimyanın prensipleri ile birlikte şunlardır(Yeter, 1986).

1. Isı aktarımı
2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı
3. Reaktör tasarımı ve malzeme bilimi
4. Ölçek büyütme
5. Optimizasyon ve maliyet.

2.1.1. Isı aktarımı

Elektrokimyasal reaktör tasarımı etkileyen en önemli faktörlerden biri reaktörde oluşan ısının etkisidir. Kimyasal verimler genellikle sıcaklığa bağımlı olduklarından, reaktörde oluşan ısının etkin bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Şayet, reaktörde oluşan ısı uzaklaştırılmaz ise reaktörün ısı artar bu da akım veriminin düşmesine neden olur. Kimyasal tepkimeler gibi elektrokimyasal tepkimeler de ısı etkileri ile birlikte incelenmelidir. Laboratuvarında ısı kontrolü, elektrokimyasal reaktörün soğutma banyosuna daldırılması veya reaktör dışındaki bir ceketten su geçirilmesi ile sağlanabilir. Büyük boyutlu reaktörlerde ise ortamdaki ısıyı uzaklaştırmak için aşağıda belirtilen prensiplerden yararlanılabilir.

1. Elektrolit reaktörün dışında bir ısı değiştiricisinden geçirilir.
2. Plakalar arası soğutmalı hücreler kullanılır.
3. İçten soğutma sarımları ve/veya hücre soğutma ceketleri kullanılır.
4. Dıştan ve içten buharlaştırmalı soğutma yapılır.

2.1.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı

Elektrokimyada kütle aktarımının sadece diffüzyon yolu ile yapıldığı varsayımı yapılır. Genel olarak bir elektrokimyasal reaktörde her bir çözünmüş madde için kütle aktarımı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

Akı göç diffüzyon konveksiyon

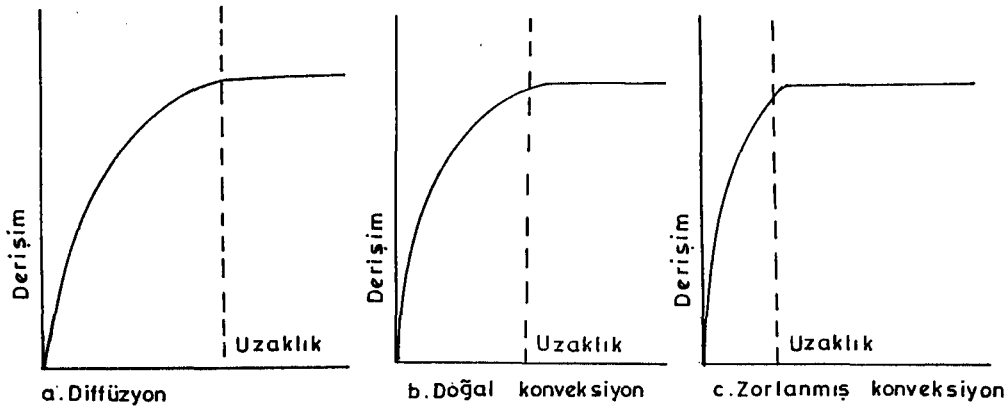
Burada N_i , molar akı ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sn}$); $\nabla \phi$ ve ∇C_i , potansiyel ve derişim değişimi; n , bir iyonun taşıdığı elektron yükü sayısı;

U_i , Hareket kabiliyeti ($\text{mol cm}^2/\text{j.sn}$); V , i maddesinin hızıdır.

Reaktördeki konveksiyon, elektro-aktif maddelerin elektrot yüzeyindeki derişimlerini ve buna bağlı olarak da prosesin toplam hızını etkiler.

Elektrolit durgun ise, derişim dağılımını sadece diffüzyonun etkilediği varsayımı yapılır. Bu da, metal iyonlarının elektroda doğru sürüklenmesine ve katodun yakınındaki derişimi değiştirmesine neden olur. Gerçek proseste ise durum farklıdır. İyonların katot üzerinde birikmesi elektrolit yoğunluğunun, elektrot yakınında azalmasına ve buna bağlı olarak çözeltiden elektroda doğru konveksiyona (doğal konveksiyon) neden olur. Bazı durumlarda karışmayı arttırmak için elektrolit akışına dışarıdan zorlama yapılır.

Doğal ve zorlanmış konveksiyon sonucunda yalnızca diffüzyonun olduğu durumlardan başka daha dar bölgede derişim farkı oluşur(Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Konveksiyonun katot yakınında derişim profiline etkisi a. Diffüzyon b. Doğal konveksiyon c. Zorlanmış konveksiyon

Kütle aktarım hızı elektrokimyasal prosesler için çok önemlidir. Aktarım hızı çok düşük ise, elektrot yüzeyindeki reaktiflerde azalma görülür, bu da akımın artmasına, yan tepkimelerin oluşmasına ve akım veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Birçok elektrokimyasal tepkimede, reaktiflerin elektroda hareketi kadar, ürünün elektrot yakınından uzaklaştırılması da önemlidir. Laboratuvar şartlarındaki uygun aktarım hızları, reaktör geometrisi ve kullanılan karıştırıcılar sayesinde kolaylıkla sağlanabilir. Büyük boyutlu reaktörlerde ise kütle aktarımını sağlamak için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

1. Silindirik veya disk şeklindeki elektrotların döndürülmesi,
2. Pompalar yardımıyla elektrolit akışının sağlanması,
3. Türbin veya pervaneli karıştırıcılar kullanılması,
4. Elektrot partikülleri yatağının akışkanlaştırılması,
5. İletken olmayan partiküllerin yatağının akışkanlaştırılması,
6. Elektrodun vibrasyonu,
7. Köpük elektrot kullanılması.

Döner elektrotlar bir çok laboratuvar araştırmacıları tarafından tercih edilirse de, endüstriyel reaktörlerde kütle aktarımı için pahalı bir çözüm olmaktadır(Yeter, 1986).

En yaygın kullanım şekli elektrolitin sirkülasyonunun dışarıdan sağlanmasıdır. Yatay düzlem elektrotlardaki doğal ve zorlanmış konveksiyonun kütle aktarım hızı üzerindeki etkileri, Tobias and Hickman (1965) tarafından araştırılmıştır. Ek açıklamalar C'de bazı reaktörlerde

akış hızlarına göre kütle aktarım bağıntıları verilmiştir (Coeuret and Starck, 1981).

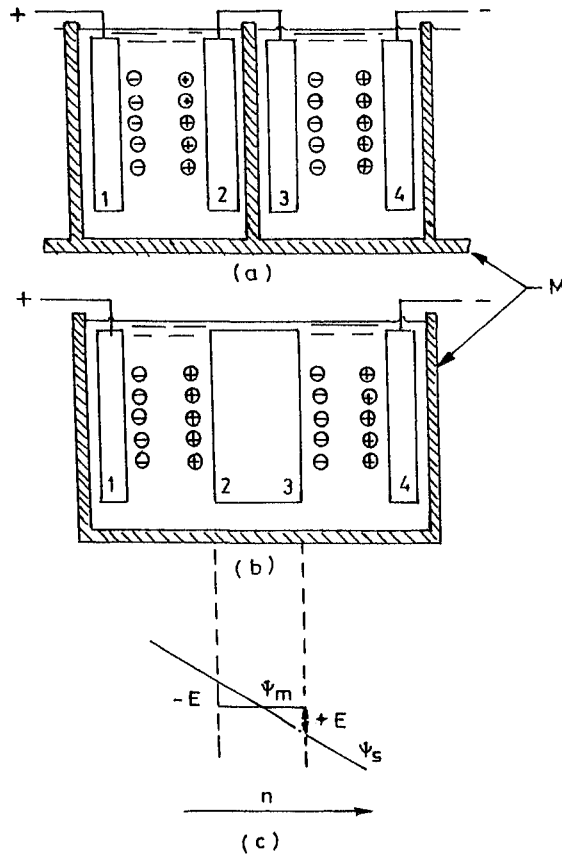
Kimyasal reaktörlerin hidrodinamiği, elektrokimyasal reaktörlere bazı durumlarda doğrudan uygulanabilir. Fakat çoğu durumlarda elektrik alanının kütle aktarımına etkisi ihmal edilemeyebilir. Laminer ve turbulent akımlarda, girişe yakın veya uzağa yerleştirilmiş değişik tip ve boyuttaki elektrotların hidrodinamiği incelenmiştir (Pickett, 1977).

2.1.3. Reaktör tasarımı ve malzeme bilimi

Elektrokimya mühendisliğindeki diğer bir önemli konu da reaktör tasarımı ve malzeme bilimidir. Çünkü elektrokimyasal reaktör, elektrolitik bir prosesin en kritik etkenlerinin bulunduğu yerdir. Kritik etkenlerin bir çoğu da hücrenin yapım özelliklerine bağlıdır. Örneğin ürün seçimliliği ve akım verimi büyük ölçüde elektrot geriliminin düzgün dağılımına; dolaylı olarak reaktör geometrisine bağlıdır. Bu nedenle ürün cinsleri ve verimleri; çözelti bileşimine ve ortamda bulunan türlerin redoks karakteristiklerine bağlı olarak bölmeli ve bölmesiz reaktörlerde farklılık gösterebilirler.

Elektrotları çift kutuplu olan reaktörlerde şekil (2.2) her elektrodun bir yüzü anot diğer yüzü katot görevi görür. Bu da elektrot malzemesinden tasarruf sağlar. Her elektrodun iki kutuplu olma özelliği aynı zamanda, birim hacmindeki elektrot yüzey alanında büyük olmasına imkan sağlar.

Çok tabakalı reaktörlerde tabaka sayısı kadar elektrot bağlantısı gerekmesine karşın çift kutuplu reaktörlerin tasarımında sadece iki elektrot bağlantısı vardır. Bu da reaktör maliyetini düşüren bir unsurdur. Bu tip reaktörler, özellikle çözelti iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda tek kutuplulara tercih edilmektedir (Goodridge, et al., 1977).



Şekil 2.2. Tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler a. Tek kutuplu b. Çift kutuplu c. Potansiyel profili.

Aynı bir elektrodun bir yüzünün anot, diğer yüzünün katot olarak davranması şekil 2.2'nin incelenmesiyle daha kolay anlaşılacaktır. Bir elektrodun iki tarafında çözelti fazının potansiyeli (ψ_S), çözelti direncinden dolayı düşme gösterdiği halde, elektronik iletken olan elektrodun potansiyeli (ψ)_M sabittir. Bu nedenle elektrodun iki tarafındaki potansiyel $E = \psi_M - \psi_S$ eşitliği gereğince daima zıt işaretli olur.

Reaktörlerin tasarımı ve geliştirilmesinde aşağıdaki koşullar gözönüne alınmaktadır (Fieischmann and Jansson, 1975).

1. Maliyeti fazla artırmadan daha yüksek akım yoğunluklarında çalışılabilirmeli
2. İletkenliği az olan ve seyreltik çözeltilerle çalışılabilirmeli
3. Çok fazlı sistemde çalışılabilirmeli
4. Düşük voltaj ve yüksek akım önlenmeli
5. Ölçek büyütme işlemi kolaylıkla yapılabilirmeli
6. Sürekli prosese uygun olmalı
7. Diğer proseslerle (ayırma, saflaştırma, kristallendirme gibi) birlikte yürütülebilirmeli

Elektrokimyasal sentezlerde kullanılacak olan elektrot malzemelerinin seçiminde oldukça özel ve çoğu zaman dikkate alınması çok güç olan faktörler olmasına karşın, pratik genellemeler de mevcuttur(Rifi and Covitz, 1974). İndirgenmezliklerinden dolayı hemen bütün metaller kimyasal dayanımlı ortamlarda katot malzemesi olarak kullanılabilirler. Civa, platin, kurşun, kalay, aliminyum, çelik, bakır, nikel ve karbon sık kullanılan **katot** malzemeleridir.

Anot olarak kullanılabilen malzeme çeşidi, korrozyon nedeniyle daha çok sınırlıdır. Platin ve soy metaller, laboratuvar ölçeğindeki sentezlerde en çok kullanılan anot malzemeleridir. Fakat, pahalı olmaları nedeniyle endüstride pek tercih edilmezler. Endüstride kurşun dioksit ve karbon(grafit) anotlar tercih edilir(Weinberg and Tilak, 1982).

2.1.4. Ölçek büyütme

Bir reaktör laboratuvar boyutlarından endüstriyel boyutlara getirildiğinde, reaktördeki koşullar değişir. Ölçek büyütme işlemindeki amaç, laboratuvar ölçüsündeki reaktörün daha önce belirlenen optimum çalışma koşullarını koruyarak endüstriyel ölçüdeki reaktörün boyutlarının ne olacağını bulmaktır. Laboratuvar ölçüsünde

dikkate alınan değişkenler elektrot malzemesi, akım yoğunluğu, elektrot gerilimi, elektrolit bileşimi, pH, sıcaklık gibi etkenler olurken bir elektrokimyasal prosesi endüstriyel ölçüye geçirmeden önce üzerinde durulması gereken noktalar;

1. Elektrotların fiziksel ve kimyasal dayanımları
2. Elektrolitlerin bozunma ve elektrotların kirlenme eğilimleri,
3. Diyafram karakteristikleri,
4. Enerji, reaktör ve yardımcı birim maliyetleri arasındaki optimum denge,
5. Elektrot ile diyafram ara yüzeylerinde uygun kütle aktarım hızları,
6. Ürünü elektroliz çözeltisinden ayırma yöntemidir.

Bazı koşullarda boyut büyütme oldukça güçtür. Bu durumda ölçek büyütme yerine optimize edilmiş pilot birimlerinin sayısı arttırılmaktadır.

2.1.5. Optimizasyon ve maliyet

Endüstriyel elektrokimyasal proseslerde ekonomik düşüncelere çok önem verilmelidir. Bunun için enerji tüketimi ve kapital maliyeti mümkün olan en düşük seviyede tutularak akım verimi ve hacim-zaman verimi artırılmalıdır. Elektrokimyasal olmayan tepkimelerde genel olarak çözücü, madde ve yardımcı bileşenlerin cinsleri ve derişimleri, sıcaklık, basınç, pH ve tepkime süresi başlıca değişkenler olurken, elektrokimyasal tepkimelerde ise bunlara ek olarak elektrot potansiyeli, akım yoğunluğu, elektrot malzemesi, adsorpsiyon, çözelti iletkenliği ve hücre tasarımı da göz önüne alınmalıdır.

Elektrokimyasal prosesler böyle birçok değişkenlere bağlı olduğundan teorik olarak en iyi çalışma koşulunu bulmak oldukça zordur. Bu nedenle optimizasyon elektrokimya mühendisliğinin etkin bir alanını oluşturmaktadır.

Elektrokimyasal bir reaktörün optimizasyonu için iki farklı yöntem mevcuttur. Bunlardan biri, bu çalışmada uygulanan deneysel optimizasyon, diğeri ise modelleme yoluyla optimizasyondur(Alkire, et all., 1985). Modelleme yoluyla optimizasyon için sistem yanıtı ile tüm değişkenler arasındaki ilişkinin ya daha önce elde edilmiş verilerden yararlanarak ampirik olarak, ya da sistemin çok iyi bilinmesi halinde kuramsal türetmelerle ortaya konması gereklidir(Alkire, 1981).

2.2. Elektrokimyasal Reaktörler

Bir elektrokimyasal prosesin en önemli bölümü elektrokimyasal reaktördür. Bugüne kadar elektrokimyasal proseslerin çok yaygın kullanılmamasının başlıca nedeni elektrokimyasal reaktör tasarımındaki karşılaşılan güçlüklerdir. Bu nedenle öncelikle bir elektrokimyasal reaktörün tasarım koşulları araştırılmalıdır.

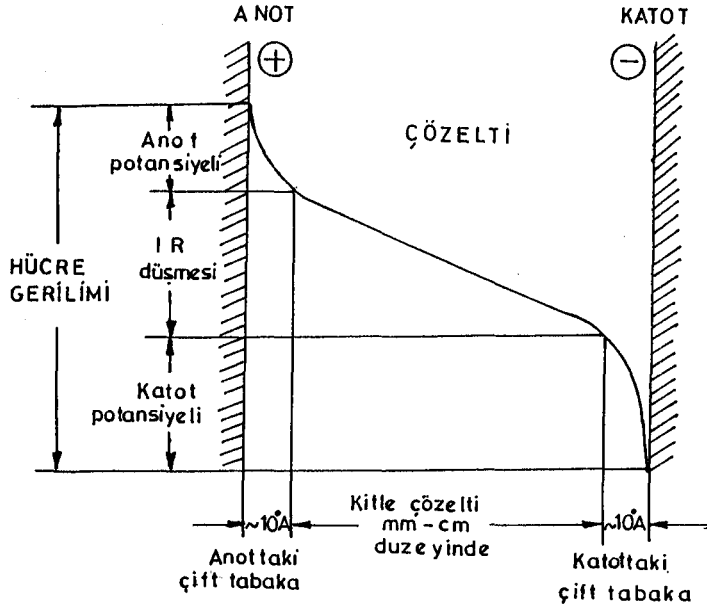
2.2.1. Elektrokimyasal reaktörlerde tasarım koşulları

İdeal bir endüstriyel elektrokimyasal reaktör tasarımı ile ilgili özellikler aşağıda açıklanmaya çalışılmıştır.

1. Elektrodun yüzey alanının reaktör hacmine oranı büyük olmalı: Bir elektrokimyasal prosesin endüstriyel boyutta, benzeri bir kimyasal proses ile rekabet edemeyeceği en çok hacim-zaman verimine bağlıdır. Şayet hacim-zaman verimi düşük ise, istenilen üretim hızına erişebilmek için daha büyük reaktörlerde daha fazla miktarda hammaddelerle çalışılması gerekmektedir ki bu da gerek yatırım ve gerekse işletme maliyetini önemli ölçüde arttırır. Elektrokimyasal bir prosesin hacim-zaman verimini belirleyen etkenler akım yoğunluğu ve akım verimidir. Ayrıca akım yoğunluğu bir elektrokimyasal reaktörün birim hacmindeki elektrodun toplam yüzey alanı ile doğru orantılı olduğundan, elektrot yüzey alanının reaktör hacmine oranının yükseltilmesi, başarılı bir

endüstriyel elektrosentez için önemli özelliklerden biri olmaktadır(Weinberg, 1974).

2. Elektrot potansiyeli her yerde aynı olmalı: Elektron aktarımının enerjikliğı elektrot potansiyeline bağlıdır. Bir elektroliz hücresinin elektrotları arasında uygulanan gerilim ile sözü geçen elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir(Şener, 1988).



Şekil 2.3. Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı.

Hücreye uygulanan gerilim ile anot ve katot potansiyelleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_h = E_a - E_k + IR \quad (2.2)$$

(2.2) eşitliğinin¹ sağ tarafında bulunan niceliklerin tümü elektroliz boyunca değişme eğilimi gösterirler. Anot ve katot potansiyelleri, elektroaktif türlerin derişimlerdeki değişmelerden dolayı Nernst eşitliğine göre değişmeye uğrarlar. Çözelti direnci, elektrolizde bazı iyonların tüketilmesi ve bazı iyonların çözeltiliye dahil edilmesi nedeniyle değişmekte, Ohm yasası gereğince elektroliz akımında değişmesine neden olmaktadır. Elektrot potansiyeli üç elektrotlu hücrelerde, bir potansiyostat yardımıyla denetlenebildiği halde iki kutuplu hücrelerde ve büyük ölçekte çalışan diğer elektroliz hücrelerinde gerilim potansiyostatik olarak denetlenemez (Şener, 1988).

Elektrot potansiyeli, maddenin, ana ürünlerin ve son ürünün adsorpsiyon karakteristiklerini ve kullanılan elektrodun yüzey karakteristiklerini değiştirebilmesinden ayrıca önem kazanmaktadır. Sonuç olarak, elektrot potansiyeli tepkime seçiciliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır. Bu nedenle bu özellik hem kimyasal verimi, hem enerji verimini, hem de hacim-zaman verimini etkilemektedir (Goodridge, 1982).

İki boyutlu elektrotlarda, elektrot alanı ve akım yoğunluğu çok büyük, elektrotların iletkenliği çok düşük olmadıkça, düzgün dağılmış elektrot potansiyeli sağlamak pek zor değildir. Bu konuda zorluk, özellikle üç boyutlu elektrotların kullanımında ortaya çıkmaktadır (Savinell, 1983).

3. Küçük iç direnç sağlanmalı: Birim miktarda ürün elde edilmesindeki elektrik maliyeti, yani enerji verimi toplam hücre gerilimi ile doğru orantılıdır. İki kutuplu, dolgulu bir elektrokimyasal kolon reaktöründe, dağıtıcı

¹ Anot ve katot potansiyellerinin her biri, bu elektrotlarda yer alan tepkimelerin standart elektrot potansiyelleri ile aşırı gerilimlerin toplamına eşittir.

elektrotların (anot ve katot) ek birer tabaka olduğu varsayımı ile toplam hücre gerilimi aşağıdaki (2.3) eşitliği ile verilmektedir (Kusakabe, et al., 1986).

$$E = (n+1) (e_i + I_t \times R_{si}) \quad (2.3)$$

Buradan n, tabaka sayısı; e_i , her bir tabaka için gerilim düşüşü; I_t , her bir tabakayı ayıran yalıtkanların boşluklarından geçen toplam akım; R_{si} , i'nci hücrede toplam akıma eşdeğer dirençtir.

Toplam hücre gerilimi iki boyutlu elektrotlar halinde aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır.

- a. Anot potansiyeli
- b. Anolitteki İR düşmesi
- c. Kullanılıyorsa diyaframdaki İR düşmesi
- d. Katolitteki İR düşmesi
- e. Katot potansiyeli
- f. Elektrot bağlantılarındaki gerilim düşmesi

Anolit ve katolitteki İR düşmeleri, elektrotlar arasındaki açıklık azaltılarak ve elektrolit iletkenliğini arttırarak minimuma indirilebilir.

4. Uygun ısı ve kütle aktarımı sağlanmalı; Akım verimi sıcaklığa bağlı olduğundan, hücrelerde açığa çıkan ısı uygun bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Kütle aktarım hızları ise kimyasal verim ve hacim-zaman verimini etkilediğinden daha yüksek tutulmasına gayret gösterilir (Şener, 1988).

5. Sürekli prosese uygun olmalı; Bir reaktörün sürekli prosesle çalışması başlıca şu avantajları sağlar.

a. Kararlı hal proses özelliği olarak, elektroaktif madde derişimi sabit tutulur. Bu da sabit elektrot potansiyelinde çalışma imkanı sağlar. Böylece akım verimi ve kimyasal verim artar.

b. Ürünün reaktörde kalma süresinin kısılmasıyla daha yüksek kimyasal verim ve akım verimine ulaşılabilir.

c. Reaktör tasarımı basitleşir, dış ısı değiştiricileri kolaylıkla kullanılabilir.

d. Kalitenin sürekli kontrolu daha kolaydır.

6. Yapı basit olmalı, elektrotlar kolay çıkarılıp takılabilmeli: Basit yapı her zaman kapital maliyetinin düşük olmasını sağlar. Eğer reaktör, elektrot malzemeleri kolaylıkla değiştirilebilecek şekilde tasarım edilirse, işletmenin kapatılma süresinin kısa olması sağlanmış olur(Şener, 1988).

7. Gaz halindeki reaktiflerle veya ürünlerle çalışılabilmeli: Çok sayıda elektrokimyasal tepkimedey bir reaktif veya ürün gaz halinde olabilir. Bu nedenle endüstriyel reaktörlerin, sıvı-gaz karışımları için uygun özelliklere sahip olması istenir. Örneğin, reaktör içinde belirli yerlerde gazların sıkışıp kalarak çözelti akışını engellemesi ve gaz habbeciklerinin elektriksel direnci arttırmaması için gerekli önlemler alınmalıdır.

8. Kapital maliyeti düşük olmalı.

9. Hücre voltajı düşük, yani hücre direnci küçük olmalıdır.

10. Tüm parçaların ömrü uzun olmalı.

11. Değişik fazlar arasında iyi bir ilişki sağlanabilmeli.

12. Diğer proseslerle birleştirelebilmelidir.

2.2.2. Elektrokimyasal reaktör tipleri

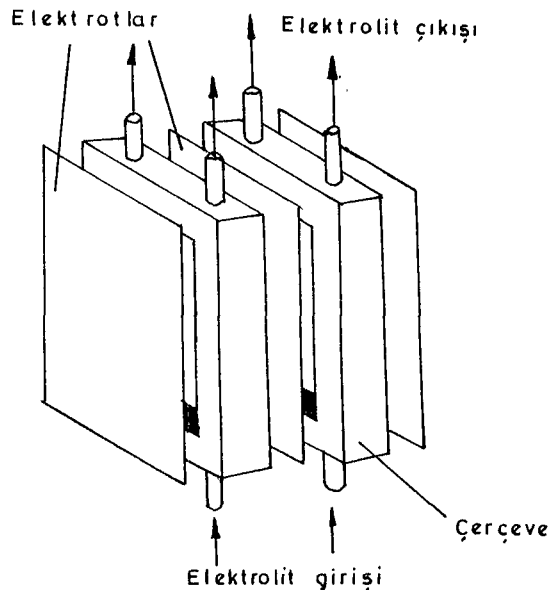
Elektrokimyasal proseslerde kullanılan reaktör tiplerinin başlıcaları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

1. Karıştırmalı tank tipi reaktörler
2. Paralel plakalı reaktörler
3. Kılcal aralıklı reaktörler
4. Partikül elektrotlu reaktörler

- a. Sabit yataklı
- b. Süspansiyon yataklı
- c. Akışkan yataklı

Karıştırmalı tank tipi reaktörler, alıkonma süresinin uzun olduğu kesikli proseslerde kullanılmaktadır. Değişik malzemelerden yapılabilen tankta sıcaklık kontrolü tank dışına yerleştirilen ceket yada içine yerleştirilen spiraller yardımı ile yapılır. Anottaki yükseltgenme ürününün katotdaki indirgenme tepkimesi ile (veya tersi) etkileşmediği durumlar dışında diyafram gereklidir. Elektrotlar tel, değişik geometrik çubuk, plaka veya tel kafes şeklinde olabilir. Elektrotlar arasındaki uzaklık, reaktör direncini ve oluşan ısıyı azaltmak için mümkün olduğu kadar küçük tutulmalıdır.

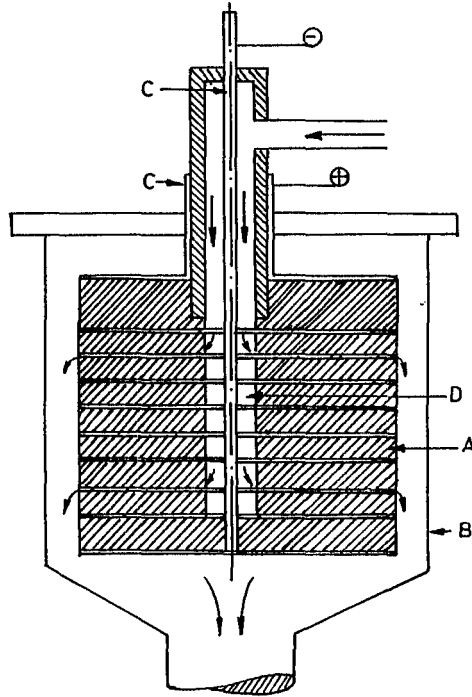
Yapısı şekil 2.4'de görülen paralel plakalı reaktör büyük ölçekteki sentezlerde kullanılan en yaygın reaktör tipidir (Fleischmann and Pletcher, 1975). Yalıtkan çerçevelerle birbirinden ayrılmış ve elektrolit için bölmeler



Şekil 2.4. Paralel plakalı reaktör

oluşturmak üzere yanyana dizilmiş plaka elektrotlardan meydana gelmiştir. Diyaframlı veya diyaframsız olarak kullanılabilen paralel plakalı reaktörlerde genellikle elektrolit akışı paralel, elektrot bağlantıları ise seri biçimdedir. Sürekli prosese ve basınç altında çalışmaya uygunluğu, paralel düzlem elektrotları sayesinde düzgün potansiyel sağlaması(White, 1984) gibi üstünlükleri olan bu tip reaktörlerin, sıcaklık kontrolünün güçlüğü ve elektrolit pompalama maliyetinin yüksek oluşu gibi dezavantajları vardır.

Beck and Guthke(1969), tarafından geliştirilmiş olan kılcal aralıklı bir reaktör şekil 2.5'de görülmektedir. Bu reaktörlerin tasarımları, elektrotlar arasındaki açıklık küçültülerek, çözeltideki gerilim düşüşlerinin (İR) en aza indirip, reaktör birim hacmindeki elektrot yüzey alanının genişletilerek daha yüksek hacim-zaman

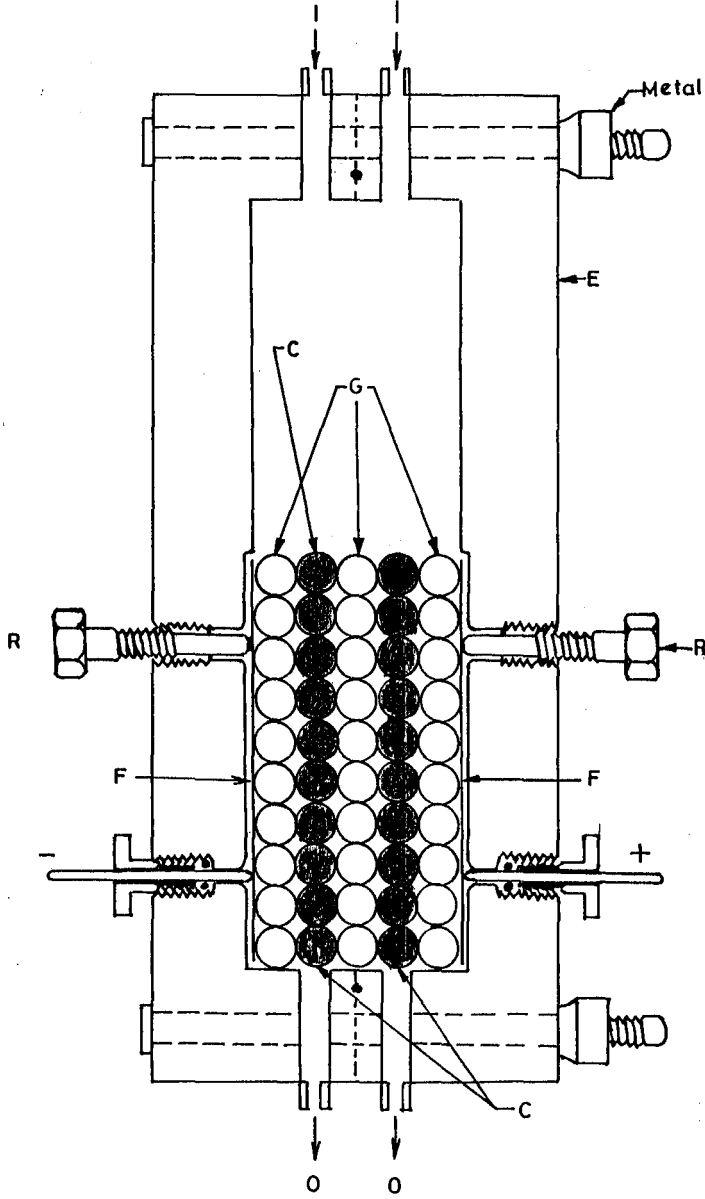


Şekil 2.5. Kılcal aralıklı reaktör

verimleri elde edilmesi düşüncesine dayanır. D yoluyla reaktöre pompalanan elektrolit yatay kılcal boşluklardan geçerek alt kısımdan reaktörü terk eder ve soğutucu üzerinden tekrar pompaya ulaşır. Elektrotlar daire şeklinde grafit plakalardan oluşmuştur. Diyaframsız çift kutuplu olan bu reaktör, iletkenliği düşük olan çözeltilerde kullanılmaktadır. Çözelti pompalama maliyetinin yüksek olmasına karşın, toplam enerji harcaması içinde bu miktarın fazla büyük olmadığı belirtilmektedir(Oloman, 1983).

Partikül elektrotlu reaktörlerde elektrot olarak partiküller kullanılarak, elektrot alanının reaktör hacmine oranı büyütülmektedir. Böylece uygun ısı ve kütle aktarımı gerçekleştirilir. Bu reaktörler sabit yataklı, süspansiyon yataklı ve akışkan yataklı olmak üzere üç ana grupta incelenirler. Sabit yataklı (dolgu yatak) bir reaktör esas olarak, iletken partiküller içeren silindirik bir kapdan oluşur. Silindirik kap çoğu kez yardımcı elektrot ödevi görür. Endüstride, Nalco prosesinde bu tip bir reaktör kullanılmaktadır (Şener, 1988).

İki kutuplu sabit yataklı reaktörlerde ise iletken partiküllerin, iletken olmayanlarla birbirinden ayrılması gereklidir(Şekil 2.6). Burada iletken tanecikler elektrolitin potansiyel gradienti altında iki kutuplu hale gelirler. Bu tip reaktörler özellikle çözelti iletkenliğinin düşük, anolit ve katolitin birbiriyle karışmasının sakıncalı olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Çok fazlı proseslere uygunluğu ve üstün kütle aktarım karakteristikleri de diğer avantajlarıdır(Oloman, 1983). Diğer taraftan bu tip reaktörlerde karşılaşılan bir sorun giriş ve çıkış yollarında elektrolitin taşıdığı yan akımların (bypass akım) neden olduğu akım verimleri düşüşleridir(Burnett and Danly 1979; Kusakabe, et al., 1982). Bunu önlemek amacıyla reaktörün elektrolit giriş ve çıkış uçları arasına, koruyucu bir akım uygulanması önerilmiştir(King, 1981).

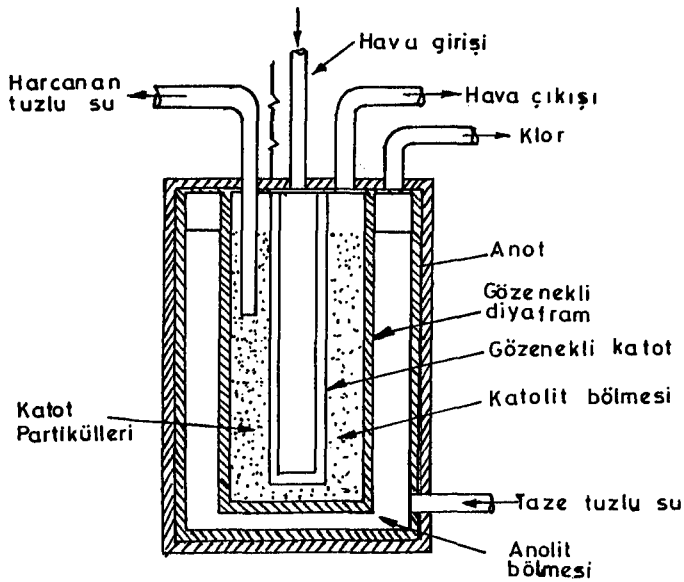


Şekil 2.6. İki kutuplu sabit yataklı reaktör.

Aynı reaktöre, elektrolit üstten, elektrotların üzerinde ince bir film oluşturacak şekilde verilirse iki kutuplu damlamalı (Bipolar trickle tower) bir reaktör elde edilmiş olur. Kusakabe, et al., (1986) bu şekil

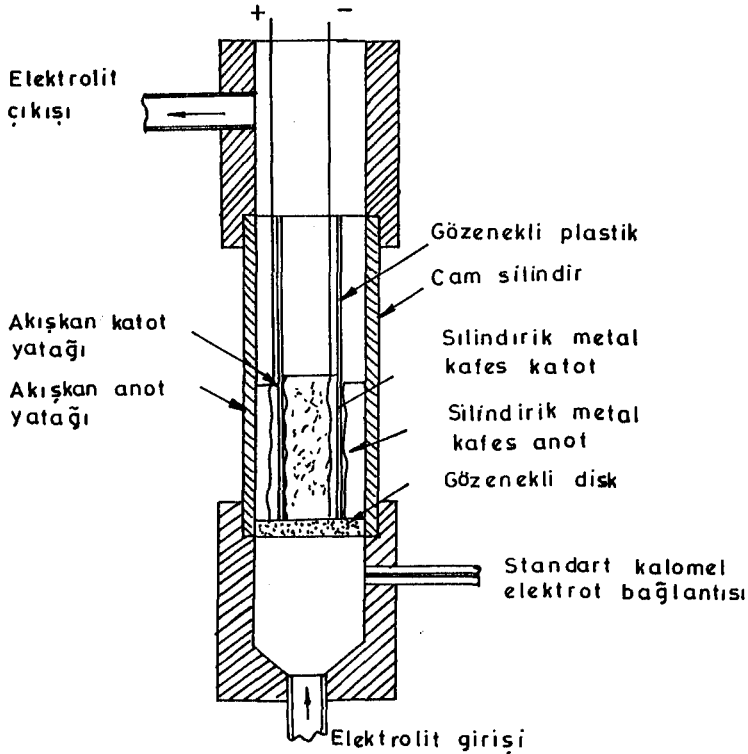
çalışmada, reaktöre giren elektrolit miktarının azalmasıyla yan akımların düştüğünü ve böylece akım veriminin yükseldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca akış hızı, reaktör ve elektrot boyutları gibi değişkenlerin iki kutuplu damlamalı reaktör performansı üzerinde etkileri incelenmiş ve çeşitli akış modellerinin deneysel verilere uygunluğu gösterilmiştir (Fleischmann and Ibrisagic, 1980).

Süspansiyon yataklı reaktörler, elektrot bölmelerinin bir veya birkaçında, süspansiyon halinde, iletken partiküller bulunan reaktörlerdir. Klor eldesinde sodyum klorürünün elektrolizi için böyle bir reaktör önerilmiştir (Butler and Fawcett, 1964). Şekil 2.7'de görülen reaktör cam veya polipropilen bir silindirden oluşmuştur. Elektrotlar asbest bir diyaframla ayrılmışlardır. Katolit bölgesine eşmerkezli gözenekli grafit katot yerleştirilmiş, reaktörün iç duvarı anot olarak karbon veya platin ile kaplanmıştır. Katot ve diyafram arasında 74-1650 mm boyutlarında grafit partiküller yerleştirilmiştir. Bunlar sodyum klorür çözeltisi için süspansiyon oluştururlar.



Şekil 2.7. Süspansiyon yataklı reaktör

Akışkan yataklı reaktörler, elektroorganik prosesler için süspansiyon yataklı reaktörlerin geliştirilmiş şeklidir (Backhurst, et al., 1969). Şekil 2.8'de görülen bu reaktör, bir ya da her iki elektrodu, elektrolitin yukarı doğru hareketi ile akışkan hale getirilmiş (%10-20 genleşme) metal veya metal kaplanmış ($75-10^3 \mu\text{m}$) taneciklerin yatağından oluşmuştur. Yatağa akım silindirik kafes elektrotlar ile, elektrolit ise reaktörün tabanındaki bir sinter dağıtıcıdan verilir. Akışkan yatak, elektrot alanı/reaktör hacmi oranının çok yüksek olmasını sağlar.



Şekil 2.8. Akışkan yataklı reaktör

2.3. Mangan(II) Asetat ve Mangan(III) Asetat

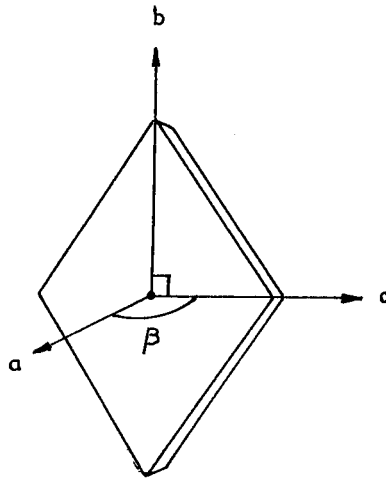
Bu bölümde, elektrokimyasal yükseltgemedeki kullanılan mangan(II) asetat ve sentezi yapılan mangan(III) asetatın yapıları açıklanmış ve mangan(III)'ün eldesi üzerine önceki çalışmalar üzerinde durulmuştur. Ayrıca mangan(III)

kullanarak yapılan yükseltgenmelerle ilgili açıklayıcı bilgiler verilmiştir.

2.3.1. Mangan(II) asetat tetrahidratın ve susuz mangan(III) asetatın yapıları

Başlangıç maddesi olan mangan(II) asetat tetrahidratın yapısı, Bertaut, et al.(1974) ve daha sonra ayrıntılı olarak, Tranqui, et al.(1977) tarafından açıklanmıştır.

Mangan(II) asetat tetrahidrat kristalleri, saydam, pembe, eşkenar dörtgen plakalar halindedir(Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Mangan(II) asetat tetrahidrat kristalinin genel şekli

Mangan(III) asetatı asetik asitte çözüp, asetik anhidrit ekleyerek susuz mangan(III) asetat elde ettikten sonra kristal yapısını inceleyen Hessel and Romers(1969), kristallerin çubuk şeklinde, kimyasal yapısının, $|\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6 \cdot \text{AcOH}|^+ |\text{OAc}|^-$ halinde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Kristal halindeki susuz Mangan(III) asetatın ampirik formülünün $|\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6 \cdot \text{AcOH} \cdot \text{OAc}|_n$ olan bir lineer polimer olduğu belirtilmektedir.

2.3.2. Mangan(III) eldesi üzerine önceki çalışmalar

Yükseltgen olarak kullanılan mangan(III), çoğunlukla mangan(III) asetat halinde elde edilmesine rağmen, mangan(III) sülfat veya mangan(III) propiyonat olarak da kullanım alanı bulmaktadır(Yeter, 1986).

Mangan(III) asetat dihidrat, $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, genellikle kimyasal olarak Christiansen'in(1901) uyguladığı işlemin modifikasyonlarıyla yapılmaktadır.

Andrulis, et al.,(1966) susuz mangan(II) asetat ile glacial asetik asiti karıştırıp, 2 saat geri soğutucu altında ısıttıktan sonra karışıma $KMnO_4$ ilave edip ısıtmaya 45 dakika daha devam etmişler, daha sonra damla damla da su ilave ederek karışımı soğumaya bırakmışlardır. Üç gün sonra kristal halinde $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ elde etmişlerdir.

Gilmore and Mellor (1971), aynı işlemi biraz değiştirerek ve susuz mangan(II) asetat yerine mangan(II) asetat tetrahidrat, kullanarak yapmışlardır.

Busch and Finkbeiner (1968), bu şekilde mangan(III) asetat elde edilmesinde, işlem sonunda ilave edilen suyun miktarının verime ve mangan(III) asetatın özelliğine ve daha sonra yapılacak olan yükseltgenme tepkimesinin verimine etki ettiğini bulmuşlardır. Başlangıçta kullanılan mangan(II) asetatındaki hidrasyon suyuyla eşdeğer miktarda asetik anhidrit ilave edilmesiyle daha reaktif mangan(III) asetat elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Benzer şekilde Heiba, et al., (1969), $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, glacial HOAc ve $KMnO_4$ kullanarak, %82 verimle $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ elde etmişlerdir.

Heiba, et al., (1969), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve asetik anhidrit karışımını dikkatli bir şekilde ısıtmışlar, karışım berraklaşınca ısıtmayı durdurmuşlardır. Bu arada bol miktarda NO_2 çıkışıyla şiddetli bir tepkime olmaktadır.

Karışımı bir gece kristallenmeye bırakmışlar ve %70-90 verimle susuz $Mn(OAc)_3$ elde etmişlerdir.

Ploeg, et al. (1968), %7 asetik anhidrit içeren glacial asetik asit içinde çözünmüş olan susuz mangan(II) asetatı $KMnO_4$ ile yükseltgeyerek susuz mangan(III) asetat hazırlamışlardır. Benzer şekilde susuz mangan(III) propiyonat da elde etmişlerdir. Bu işlem için propiyonik anhidrit ilave ettikten sonra potasyum permanganat ile yükseltgemişler ve petrol eteri ile mangan(III) propiyonat halinde çöktürmüşlerdir.

Dessau and Heiba (1976), γ -butirolaktonların elde edilmesinde kullanılmak üzere mangan(III) asetat oluşumu için çeşitli yollar önermişlerdir. Bunlardan biri, mangan(II) asetatı perasetik asit ile yükseltgemektir. Aynı şekilde, performik, perbenzoik, perpropiyonik, perfloroasetik asit gibi diğer perasitlerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Jones'da (1979), bir perasit olan M- kloroperbenzoik asitle, mangan(II) asetatı, %95 asetik asit çözeltisi içinde, $18^{\circ}C$ 'de yükseltgemıştır. Aynı zamanda aşırı perasit kullanıldığından mangan(III) oluştuğunu belirtmiştir.

Dessau and Heiba'nın (1976) önerdikleri bir başka yol, mangan(II) asetatı ozonla yükseltgemektir. Bunun için mangan(II) asetat-asetik asit karışımı, genellikle 10^3-10^6 c.p.s. veya daha yüksek frekans aralığında çalışabilen elektrotsuz deşarj tipi bir ozonlama cihazına verilir. Ozonlama cihazına verilen oksijen içeren gaz; hava, oksijenle zenginleştirilmiş hava veya oksijen olabilir. Deşarj bölgesinde sıcaklık -187 ile $150^{\circ}C$ aralığında kontrol edilir. Deşarj bölgesinden çıkan gazdaki ozon derişimi hacimsel olarak %0,001-%10 aralığında (genellikle %3) olabilmektedir. Mangan(III) asetatı içeren karışım doğrudan lakton oluşturma bölgesine verilebilir.

Aynı araştırmacıların önerdikleri diğer bir yol ise mangan(II) asetat-asetik asit karışımını, yükseltgeyici olarak havanın kullanıldığı bir kavurma kademesine vermektedir. Kolon sıcaklığı, üstte 100°C - 150°C , ortada 150° - 200°C , altta 300°C - 400°C 'dir. Tepkime karışımı yukarıdan, hava aşağıdan gönderilmektedir. Kolonun orta kısmından ise su verilmektedir. Asetik asit, tepkimeye girmemiş su buharı ve hava yukarıdan çıkmakta, Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ve tepkimeye girmemiş mangan(II) asetat aşağıdan alınmaktadır. Çıkan ürün asetik asitle karıştırıldığında Mn_2O_3 , mangan(III) asetat halinde çözünür ve bu karışım reaktöre verilir. Bu arada asetik asit içinde $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ve mangan(II) asetatın da çözüneceğini fakat tepkimeye bir zararı olmadığından çözeltide kalabileceğini belirtmişlerdir (Dessau and Heiba, 1976).

Uemura, et al., (1973)'da ozon kullanarak asetik asit içinde mangan(II) asetat tetrahidratın yükseltgenebileceğini belirtmişlerdir.

Dessau and Heiba (1976), çalışmalarında mangan(III), asetatın elektrokimyasal olarak da elde edilebileceğini açıklamışlardır. Birbirinden 0.05-1 cm uzaklığa yerleştirilmiş elektrotların karbon, platin, altın veya benzer malzemelerden olabileceğini belirtmişlerdir. Mangan(II) asetat, asetik asit ve potasyum asetatın oluşturduğu elektrolit, sürekli olarak elektrotların arasından geçirilmektedir. 180°C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından, çözelti bileşenlerinin buharlaşmasını önlemek için basınç uygulanmamaktadır. Elektroliz için 1,5-100 Volt (genellikle 5-10 V) doğru akım ve yaklaşık 0.01-30 amp/cm² akım yoğunluğu uygulanmıştır. Mangan(III) asetat, dönüşmemiş mangan(II) asetat, asetik asit, potasyum asetat doğrudan reaktöre verilmektedir.

Bellamy (1979), benzenin nitrometillenmesinde kullanılmak üzere mangan(III) asetatın elektrokimyasal olarak elde edilmesinde çeşitli elektrot ve destek elektrolitlerin verime etkilerini incelemiştir. Çekimli beher tipi bir

hücrede anot olarak platin veya grafit plaka, katot olarak platin tel kullanmıştır. Sabit akım yoğunluğunda, 4 MA/cm² de, 37-96 Voltda, 85°C-115°C de çalışmıştır. Destek elektrolit olarak kullanılan potasyum asetatın, mangan(III) asetatın oluşumu için uygun olmasına karşın, fenilnitrometan ürününün oluşumunda verimi çok düşürdüğünü belirtmiştir. Organik maddelerin varlığında ise mangan(II) asetatın elektroliziyle mangan(III) asetat elde edilmesinde başarılı olamamıştır.

Mangan(II) sülfat, doğrudan tepkime karışımına ilave edilip oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktaydı. Daha sonra, ayrı bir basamakta, genellikle elektrokimyasal olarak yükseltgenerek, mangan(III) sülfat halinde indirek yükseltgenmelerde kullanılmaya başlanmıştır.

Ramaswamy, et al., (1963) mangan(III) sülfat elde etmek için, 19 cm çapında, 18 cm derinliğinde, içinde katot olarak kurşun kaplanmış demir bir reaktörü, reaktörün kendisi anot olacak şekilde kullanmışlardır. %55 sülfürik asitte çözülmüş olan mangan(II) sülfatı 3,5 voltta yükseltmişler ve %55-56 akım verimiyle mangan(III) sülfat elde etmişlerdir.

Boardman, et al., (1983) ise, sülfürik asitli ortamda mangan(II) sülfatı yükseltmek için gümüş(I) sülfatı katalizör olarak kullanmışlardır. Sülfürik asitten başka, perklorik, nitrik ve fosforik asitlerde de elektrolizi gerçekleştirmişlerdir. Mangan(III) iyonunun, elektrolizin ilerlemesiyle mangan dioksit ve daha sonra permanganat iyonuna yükselttiğini belirtmişlerdir.

Comninellis and Plattner (1982), %85 H₂SO₄ içinde MnSO₄.H₂O ve katalizör olarak Ag₂SO₄ kullanarak 50 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 85°C de elektrokimyasal olarak Mn₂(SO₄)₃ elde etmişlerdir. Daha sonra çeşitli organik maddelerin mangan(III) sülfatın elektrokimyasal oluşumuna etkilerini incelemişlerdir(Comninellis, et al., 1985).

2.3.3. Mangan(III) kullanarak yapılan yükseltgemeler

Ramaswamy, et al., (1963), elektrokimyasal olarak sentezi yapılmış mangan(III) sülfat kullanarak ksilenlerden tolualdehiti elde etmişler, ayrıca sıcaklığın tepkimeye etkisini de incelemişlerdir. Aynı reaktörde, mangan(III) sülfat elde ettikten sonra, elektrotları kaldırarak kimyasal tepkimeyi de gerçekleştirmişlerdir. Tepkime sonunda kullanılan elektroliti saflaştırıp tekrar denediklerinde verimde büyük bir düşmenin olmadığını belirtmişlerdir.

Comninellis and Plattner (1984), elektrokimyasal olarak hazırlanmış $Mn_2(SO_4)_3$ kullanarak dihidroksiviyolantron elde etmişlerdir. Bazı organik maddeler akım verimini düşürdüğünden tepkime sonunda indirgenmiş haldeki mangan(II) sülfatı tekrar yükseltgemedi önce elektroliti aktif karbon üzerinden geçirerek organik safsızlıklardan temizlemişler, H_2SO_4 derişimini artırmak içinde vakumda distilleyerek suyu uzaklaştırmışlardır.

Mangan(III) asetatın çeşitli asitler, asetik asit ve fenil asetik asit-asetik asit karışımında, (Ploeg, et al., 1968) pivalik, isobutirik ve butirik asitlerde (Anderson and Kochi, 1970), asetik anhidrit (Bush and Finkbeiner, 1968), asetik asit-asetik anhidrit karışımında (Hessel, et al., 1968; Klein, et al., 1977) indirgenmesi ve termolizi sonucu ortaya çıkan ürünler üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Andrulis, et al., (1966), asetik asit içinde mangan(III) asetat kullanarak, p-metoksitoluenin $70^{\circ}C$, $117^{\circ}C$ ve oksijen atmosferinde $25^{\circ}C$ de yükseltgenmesini ve kinetiğini incelemişlerdir.

Uemura, et al., (1979) ise yine asetik asit içinde mangan(III) asetat kullanarak, azot atmosferinde p-metoksitoluenin yükseltgenmesinde kuvvetli asitlerin, perklorik asit, trikloro-, trifloro asetik asit ve sülfürik asitin etkilerini incelemişlerdir.

Aratoni and Dewar (1966), Mangan(III) asetat ile eter ve aminlerin yükseltgenmeleri, Andrulis and Dewar (1966) ise 1- ve 2- metoksinaftalinin yükseltgenmesinin kinetiği üzerinde çalışmışlardır.

Gilmore and Mellor (1971), çeşitli olefinlerin 50°C - 70°C de ve azot atmosferinde allilik asetatlara yükseltgenmesinde $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ ile birlikte potasyum bromürü kullanmışlar ve potasyum bromürün tepkimeyi hızlandırıcı etkisi olduğunu beirtmişlerdir.

Heiba, et al., (1969), daha önce kurşun asetat ile yükseltgenen bazı aromatik hidrokarbonların, toluen, anisol, 2-metilnaftalin, p-metoksitoluenin, azot atmosferinde ve Potasyum asetat ilavesiyle asetik asit içinde $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile yükseltgenmesi üzerine araştırmalar yapmışlardır.

Baciocchi, et al., (1980), p-etiltoluenin ve isodurenin asetik asit içinde çözülmüş mangan(III) asetat ile sülfürik asitli ortamda yükseltgenmeleri sonucu oluşan ürünlerin dağılımını incelemişler ve sülfürik asit kullanılmadığında mangan(III) asetatın termoliziyle ortaya çıkan karboksi-metil radikaliyle değişik ürünler elde edildiğini belirtmişlerdir.

Nyberg and Wistrand (1974), mangan(III) asetat veya mangan(III) trifloroasetat kullanarak, trifloro asetik asit içinde, mesitilen ve naftalinin yükseltgenmesini incelemişler, değişik koşulların ve trifloro asetat kullanmanın oluşan ürünlerin miktarlarını etkilediğini bulmuşlardır.

Hanotier, et al., (1973), kuvvetli asitlerin; trikloro-trifloroasetik asitin, sülfürik asitin, perklorik asitin, oda sıcaklığında, oksijen veya azot atmosferinde çeşitli alkil arenlerin yükseltgenmesine etkilerini incelemişlerdir.

Onopchenko and Schulz (1975), siklohegzanın 80°C de, oksijen veya azot atmosferinde, $Mn(OAc)_3$ ile yükseltgenmesinde potasyum ve sodyum asetat ilavesiyle tepkime süresinin kısaldığını, bakır asetat ilavesiyle ise değişik ürünlerin oluştuğunu belirlemişlerdir.

Heiba and Dessau (1974), $Mn(OAc)_3$ kullanarak, olefinlerle β -diketonların ve β -keto esterler gibi enolleşebilen ketonların tepkimesi sonucu dihidrofuronları elde etmişlerdir.

Dessau and Heiba (1974), ketonlarla enol esterlerin tepkimesiyle 1.4 diketonların tek basamakta, mangan(III) asetat kullanarak elde edebileceğini belirtmişlerdir.

Kurz and Chen (1978), benzen, toluen, anisol ve kloro benzen gibi aromatiklerin nitrometanla metillenmesinde mangan(III) asetatı kullanmışlardır.

Bellamy (1979), ise sadece benzenin nitrometanla metillenmesinde mangan(III) asetatı kullanmıştır. Bellamy, elektrokimyasal olarak $Mn(OAc)_3$ sentezini gerçekleştirdikten sonra, elektrotları kaldırarak aynı reaktörde nitrometilleme tepkimesini gerçekleştirmiştir. Fakat içinde organik maddeler, nitrometan ve benzen varken, mangan(II) asetatın elektrolizinde başarılı olamamıştır.

Endüstride önemli bir yer tutan γ -laktonların olefinlerden elde edilmesinde de mangan(III) asetat kullanılmaktadır. Bush and Feinkbeiner (1968), yükseltgenmede asetik anhidrit kullanmışlar ve asetik anhidritin tepkime hızını ve verimi artırdığını belirtmişlerdir. Heiba, et al., (1968) ise, 135°C de azot atmosferinde potasyum asetat ilave ederek 1 saatte yükseltgenmeyi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra aynı araştırmacılar, asetik asit yerine propiyonik asit, siyano asetik asit, isobutirik asit, süksinik asit yerine bu asitlerin tuzlarını kullanarak mangan(III) asetat ile olefinlerin yükseltgenmesini incelemişler ve değişik laktonlar elde etmişlerdir(Heiba, et al., 1974). Çeşitli yollardan mangan(III) asetatın

elde edildiği, gama butirolaktonların üretimi için bir proses geliştirilmiştir(Dessau and Heiba, 1976).

Son yıllarda Monsanto tarafından geliştirilen bir proseste butadien ve asetik asitten asetoksihegzenoik asitlerin üretiminde elektrokimyasal olarak elde edilen $Mn(OAc)_3$ kullanılmaktadır(Jansson, 1984).

Breuilles and Uguen (1984), Bakır(II) asetat ile birlikte mangan(III) asetat kullanarak bir "fungicidal" olan pirenoforin sentezi için çok basit ve direk bir yol önermişlerdir.

Dunlap, et al., (1984), kurutulmuş mangan(III) asetat kullanarak çok iyi verimlerle enonları yükseltgeyerek α -ase-toksienonları elde etmişlerdir.

2.4. Optimizasyon Yöntemleri

Bu bölümde kimya ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemlerinden genel olarak, çalışmada kullanılan simpleks yönteminden de ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

2.4.1. Genel

Optimizasyonu amaçlanan proses, az sayıda değişken ile uygun bir fonksiyon şeklinde ifade edilebiliyorsa, bu fonksiyonun sırasıyla her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşitlenmesiyle elde edilen denklem sisteminin ortak çözümü ile, değişkenlerin optimum düzeyleri, analitik yöntemlerden (çizelge 2.1) biri ile belirlenebilir. Buna rağmen değişken sayısının artması, fonksiyonların karmaşıklaşmasıyla türev alma ve denklem sistemlerinin çözümü güçleşir. Daha önemlisi, sistem yanıtı ile değişkenler arasında matematiksel bir ilişki kurulamadığı zaman, analitik yöntemleri kullanmak mümkün değildir. Matematik programlama ve gradient yöntemleri de bu ikinci nedenle deneysel optimizasyonda geçerli olmamaktadırlar (Kafarov, 1976).

Çizelge 2.1. Kimyada ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemleri

<u>Yöntemler</u>	<u>Uygulama Alanları</u>
A) Analitik yöntemler	
1. Ekstremumun doğrudan aranması.	Türevlenebilen fonksiyonlarla betimlenebilen deterministik prosesler.
2. Lagrange çarpanları	Eşitsizlik kısıtları altındaki türevlenebilen fonksiyonlarla betimlenen deterministik prosesler.
3. Değişimler hesabı	Euler denkleminin çözümü, çok tabakalı adyabatik reaktörler, borusal akım reaktörlerindeki ısısalar tersinir tepkimeler için optimum sıcaklık koşulları vb.
4. Pontryagin'in maksimum ilkesi	Otomatik denetim
B) Matematiksel programlama yöntemleri	
1. Geometrik programlama	Cebirsel fonksiyonların optimizasyonu.
2. Doğrusal programlama	Üretimde kar maksimizasyonu, cihazlardan optimum yararlanma.
3. Dinamik programlama	Çok basamaklı prosesler: Damıtma, özütleme, absorpsiyon. Zincirleme reaktörler, çok bölmeli adyabatik reaktörler, Markov prosesleri.
C) Gradient yöntemleri	
Tüm çeşitleri	Kısıtsız veya kısıt altında, doğrusal ya da doğrusal olmayan fonksiyonların optimizasyonu, karmaşık mühendislik prosesleri.
D) İstatistik yöntemler	
1. Regresyon ve korelasyon analizleri, Brandon yöntemi	Modellenebilen sistemler.
2. Faktoriyel tasarımlar	Deney tasarımları, deneysel optimizasyon.
3. Yokuş tırmandırma yöntemleri: Simpleks yöntemi, en dik çıkış	Deney tasarımları, deneysel optimizasyon.

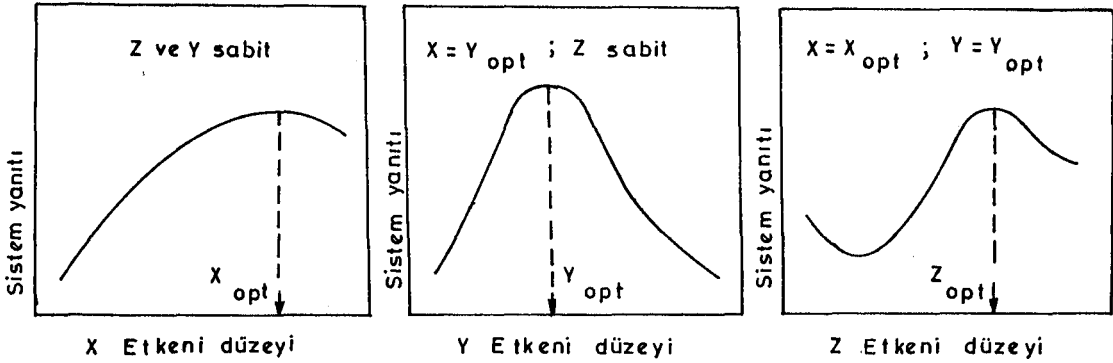
Elektrokimyasal bir sentezin gerçekleşmesinde etkin olan verim parametrelerin ne derece etkili olduğunu önceden tahmin etmek çoğu zaman mümkün değildir. Günümüze dek, diyaframsız hücrelerde yapılan elektrokimyasal mangan(III) asetat sentezlerinde verimin çok düşük olması ve bu verimi arttırmak için muhtemel etkenlerin optimum düzeylerini belirleyecek bir çalışma yapılmaması ayrıca elektrolizlerin de uzun zaman alması nedeniyle mümkün olduğunca az sayıda deney ile optimum koşulları belirleyecek etkin bir optimizasyon yöntemine gereksinme duyulmuştur. Bu nedenle bu bölümde kimya ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemlerinden ve ayrıntılı olarak da simpleks yönteminden bahsedilecektir.

Proses değişkenleri ile sistem yanıtı arasındaki ilişki doğru bir model oluşturulamayacak kadar karmaşık ise istatistik yöntemlere başvurulur. Bu yöntemlerde sistemin davranış mekanizması göz önüne alınmaz yani sistem bir kara kutu olarak düşünülür.

İstatistik yöntemlerin en eskisi, kimyacılardan hala sıkça başvurdukları "her defasında tek etken" yöntemidir. Bu yöntemde her defasında diğer etken düzeyleri sabit tutulurken, yalnızca bir etkenin düzeyi bir aralık boyunca değiştirilerek sistem yanıtı gözlenir. En iyi yanıtı sağlayan etken düzeyi, o etkenin optimum düzeyi olarak kabul edilip, diğer değişkenlerin optimum düzeyini araştırmak için yapılacak deneylerde sabit tutulur. Bu işlem bütün değişkenler için tekrar edilir. Bu yöntemin işleyişi şekil 2.10'da verilen bir örnekle gösterilmiştir.

Optimum koşulların duyarlılıkla belirlenebilmesi için çok sayıda deney gerektirmesinin yanısıra bu yöntemin başlıca zayıflığı, iki veya daha fazla etken arasında etkileşme olması halinde optimumun belirlenememesidir (Morgan and Deming, 1974).

Faktöriyel tasarımlar yanıt düzeyinin bir bölümü yerine tamamını dikkate aldığından, sistem hakkında



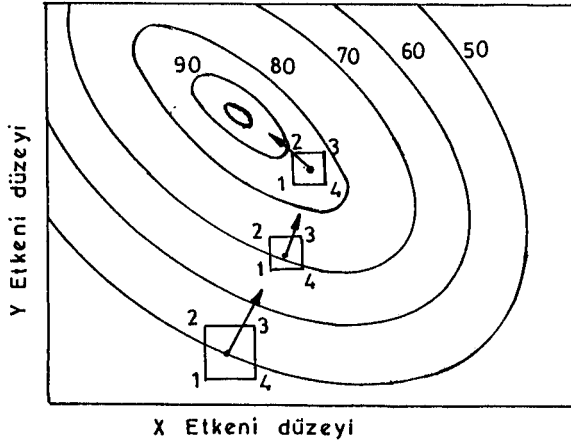
Şekil 2.10. Üç etkenli bir sistemde her defasında tek etken yöntemi

daha fazla bilgi sağlamanın yanısıra optimizasyon açısından da daha güvenlidirler(Hicks, 1982). Ancak deney sayısı açısından bir üstünlük sağlamamaktadır.

Kısmi faktöriyel tasarımlarda, az sayıda deneme ile etkenlerin sistem yanıtı üzerindeki önem dereceleri ve etkenler arasındaki etkileşimler belirlenir. Örneğin, k adet etkenin her biri için biri düşük, diğeri yüksek düzeyde ikişer deneme yapılması genellikle yeterlidir. Böylece gerekli deneme sayısı 2^k olur. Ancak amaç, etkenlerin düzeylerinin bulunması olduğunda, çok sayıda deneye ihtiyaç gösterdiklerinden elverişsizdirler. Genel olarak k adet etkenin her biri için d adet farklı düzeyde deneme yapılırsa toplam deney sayısı $n=d^k$ olmaktadır. Örneğin 5 etkenle 5 farklı düzeyde çalışmak gerektiğinde deney sayısı $5^5=3125$ olacaktır. Bu sayı önemli ölçüde azaltmaya çalışılsa bile yine de uygun bir sayıya indirilememektedir.

En dik çıkış yönteminin ilkesi ise, yoğun sis altındaki bir dağda zirveye en kısa yoldan ulaşmak isteyen bir dağcının gayretine benzetilmektedir. Dağcı en kısa yolu, zirveden aşağıda daha küçük bir başka tepenin yamacında bulunmamak koşuluyla, bulunduğu yerden en dik eğimli yöne doğru ilerleyerek bulabilecektir. Yanıt yüzeyi üzerinde ise, en dik çıkış yönü bulunan konum

dolayında her etken için ikişer deney yapılarak bulunur. En dik çıkış vektörü doğrultusunda elde edilen yeni bölgede benzer işlemler yapılarak optimuma doğru hızlı bir şekilde yaklaşma sağlanır. İki etkenli bir sistemde optimuma ilerleyiş şekil 2.11'deki gibidir.



Şekil 2.11. En dik çıkış yöntemi

Bu yöntemin dezavantajları sırasıyla, her adımda, etken sayısının en az iki katı kadar deneme gerektirmesi, artan etken sayısı ile gerekli hesapların karmaşıklığının artması (Miller and Miller, 1988) ve en dik çıkış yönünün etken birimlerine bağlı olarak farklılık göstermesidir (Baasel, 1965).

2.4.2. Simpleks yöntemi

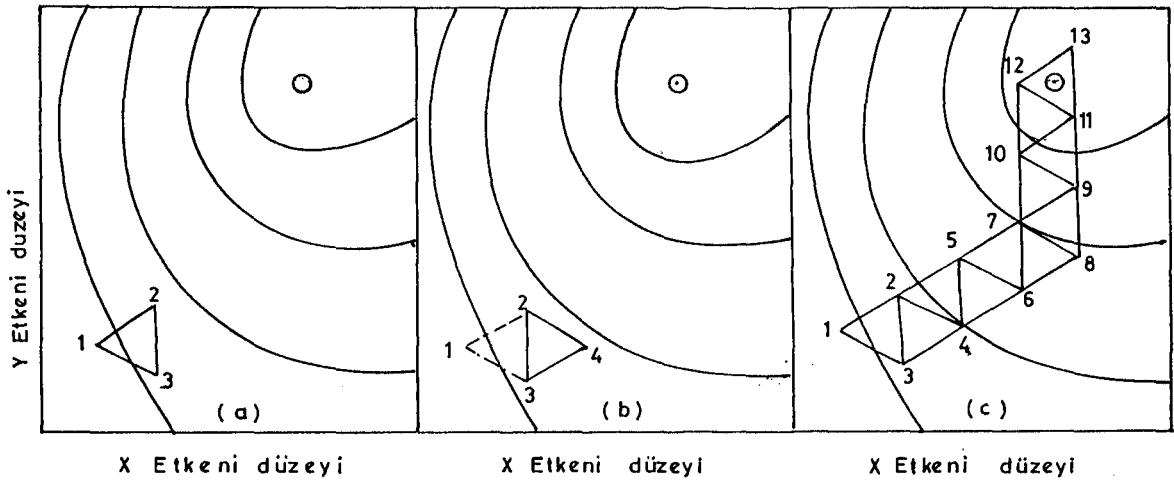
Bu yöntem yukarıda bahsedilen diğer istatistik optimizasyon yöntemlerinin dezavantajlarını göstermemesi ve bölüm sonunda sıralanan üstünlükleri nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir.

Simpleks, seçilen etken sayısı k olan bir sistemde $k+1$ sayıda köşeden oluşan geometrik şekile verilen addır. Buna göre simpleks tek etkenli bir optimizasyonda bir doğru parçası, iki etkenli bir optimizasyonda üçgen, üç etkenli bir optimizasyonda ise tetrahedrondur. Her

köşe, belirli düzeylerde bulunan k adet etkenin söz konusu olan düzeylerini temsil etmektedir. Sistemin her köşesi için belirli bir yanıt düzeyi bulunmaktadır.

2.4.2.1. Yöntemin ilkeleri

Bu yöntemde ilk simpleksi oluşturmak için başlangıçta $k+1$ sayıda deneme yapılması gerekmektedir. Her seferinde en az bir etkenin düzeyi farklı olacak şekilde yapılan $k+1$ denemeden elde edilen $k+1$ adet yanıt büyüklük sırasına konulur. Bu yöntem, oluşturulan başlangıç simpleksinin etkenler uzayı içinde, belirli kurallara göre optimumun bulunduğu noktaya doğru adımsal olarak hareket ettirilmesi esasına dayanır. Simpleksin, optimum nokta yönünde olması beklenen hareketlerinin nasıl gerçekleştiği şekil 2.12'de verilmiştir. Konu daha iyi anlaşılması için iki etkenli bir sistem üzerinde örneklenmiştir.



Şekil 2.12. Simplekslerin optimuma doğru adımsal hareketleri

Şekil 2.12.a'da, ilk simpleksi oluşturan noktalar 1,2,3 şeklinde numaralanmıştır. Bu noktalardaki etken düzeylerini $(X_1; Y_1)$, $(X_2; Y_2)$ ve $(X_3; Y_3)$ koordinatları temsil etmektedir. Eş yanıt çizgileri dikkate alındığında, en iyi yanıtın 2 noktasında, en kötü yanıtın ise 1 noktasında

5. Yeni bir adımda elde edilen noktaya karşılık gelen etken düzeylerinden herhangi biri, önceden belirlenmiş çalışma aralığının dışında kalırsa deneme yapılmaksızın bu noktanın yanıtının en kötü olduğu kabul edilir.

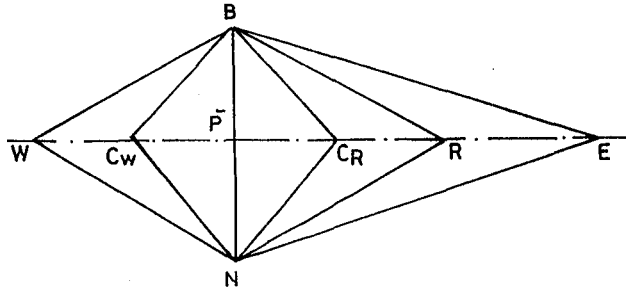
6. Simpleksleri oluşturan noktalardan herhangi biri $k+1$ adım boyunca atılmadan kalmışsa bu noktaya karşılık gelen yanıt yeniden ölçülür.

Dördüncü kural, herhangi bir durumda simpleksin iki konum arasında salınımına girmesini önler. Altıncı kural ise, herhangi bir noktada deney veya hesap hatası varsa, gerçektekinden daha iyi bir yanıtın işleme girmeyle simplekslerin "sahte bir optimum"a yakalanmasını önler.

Sabit adımlı simpleks yönteminin, optimuma yaklaşma hızının yavaş olması ve optimumu saptama duyarlılığının seçilen adım büyüklüğüne bağlı olması gibi sakıncaları vardır. Birinci sakıncayı gidermek için büyük adımlarla ikincisini gidermek için ise küçük adımlarla çalışılması gerekir.

Bu zayıflığın giderilmesi amacıyla "Modifiye Simpleks Yöntemi" diye bilinen bir yöntem geliştirilmiştir (Nelder and Mead, 1965). Bu yöntemin en önemli özelliği, yanıtın iyileştiği yönlerde genişleme, kötüleştiği yönlerde ise daralma yaparak simplekslerin optimuma ilerleyişlerini hızlandırmasıdır. Genişleme ve daralmalarla ilgili kurallar şekil 2.13 üzerinde açıklanmaya çalışılmıştır.

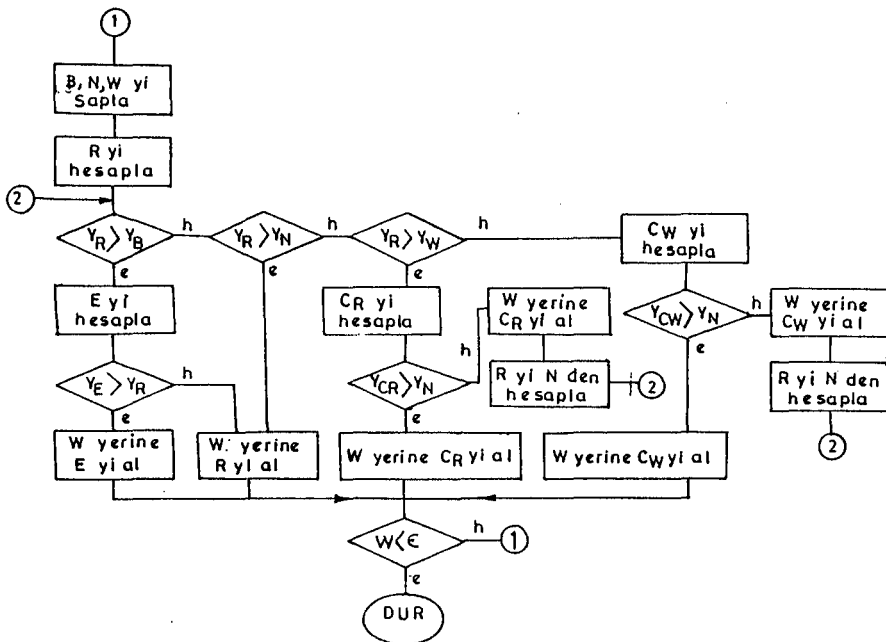
Orijinal simpleks yönteminde olduğu gibi en kötü yanıtta sahip köşe, diğer köşelerin orta noktası (\bar{P}) üzerinden R noktasına yansıtılır. Fakat bu durumda yeni simpleks BNR olarak seçilmeden önce bazı testler uygulanır. R'deki yanıt (Y_R), B'deki yanıt (Y_B) daha iyi ise, önceki yansıtmadaki adım büyüklüğü olan (P-W)'nin iki katı büyüklüğünde bir adım ile işlem tekrarlanır ve E noktası elde edilir. Yeni simpleksin BNE olarak seçilmesi için $Y_E > Y_R$ koşulu sağlanmalıdır. Sağlanamaz



Şekil 2.13. Simpleks genişlemeleri ve daralmaları. W-en kötü yanıtlı köşe, N-ikinci kötü yanıtlı köşe, B-en iyi yanıtlı köşe, R-E-C_R-C_W-sırasıyla yansıma, genişleme, pozitif daralma ve negatif daralma noktaları.

ise yeni simpleks BNR olarak seçilir. Diğer taraftan $Y_R < Y_B$ olması durumunda Y_R önce Y_N ile karşılaştırılır. $Y_R > Y_N$ ise yeni simpleks yine BNR olarak seçilir. Bunun tersi olursa Y_R , Y_W ile karşılaştırılır. $Y_R > Y_W$ durumunda yeni simpleks BNC_R (pozitif daralma); $Y_R < Y_W$ durumunda ise yeni simpleks BNC_W (negatif daralma) olur.

Bu algoritmanın akış şeması şekil 2.14'de görülmektedir(Aberg and Gustavsson, 1982).



Şekil 2.14. Modifiye Simpleks Yöntemi akış şeması.

2.4.2.2. Yansıma noktası koordinatlarının hesaplanması

Yeni bir denemenin, etkenlerin hangi düzeylerinde yapılacağı P ve W koordinatları yardımıyla hesaplanır. P'nin koordinatları ise en kötü yanıtı sahip olan nokta dışında kalan köşelerin koordinat ortalamaları olarak bulunur.

$$\bar{P}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{k+1} D_{j,i} \neq w \quad (2.4)$$

Burada P_j , yansımanın yapılacağı orta noktanın j no'lu etkenine karşılık gelen koordinatı; k, simpleksteki etken sayısı; i simpleks köşe numarası; ve $D_{j,i} = W$ en kötü yanıtı köşe hariç olmak üzere bir i no'lu köşenin j etkenine karşılık gelen koordinatıdır. Yeni denemenin yapılacağı noktanın koordinatları aşağıda verilen bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$D_j = \bar{P}_j + f.(\bar{P}_j - D_{j,w}) \quad (2.5)$$

Burada $D_{j,w}$, en kötü yanıtı köşenin j no'lu etkenine karşılık gelen koordinatı, f ise, koordinatları hesaplanacak noktanın R, E, C_R veya C_w olmasına göre sırasıyla 1; 2; 0,5 ve -0,5 değerlerini alan bir katsayıdır.

2.4.2.3. Amaç fonksiyonu seçimi

Simpleks yöntemiyle maksimize ya da minimize edilecek yanıt fonksiyonu veya amaç fonksiyonu kimyasal sistemlerde verim, ürün kararlılığı, maliyet veya benzeri değişkenlerden biri veya birkaçı olurken, elektrokimyasal sentezlerde bu fonksiyon; dönüşüm oranı, akım verimi, hacim zaman verimi, enerji tüketimi gibi ölçütlerden birisi olabilir. Amaç fonksiyonu olarak seçilsin veya seçilmesin bütün bu nicelikler her deneme sonunda birer yanıt verirler.

Optimizasyon sonunda, amaç fonksiyonunun optimum koşullarında bu yanıtların bazıları kullanışsız bir düzeyde bulunabilir. Örneğin, en yüksek kimyasal verim elde etmek amacıyla yapılan bir optimizasyon sonunda çok yüksek bir verime karşılık düşük kararlılıkta bir ürün elde edilebilir. Bu durumda yeterli kararlılığı sağlayabilmek için verimin bir ölçüde feda edilmesi istenebilir. Böyle bir durumda, yeterli kararlılığın sağlandığı koşullardan hangisinde verimin en yüksek oranda gerçekleştiğinin bilinmesi gerekir. Bu da her denemede amaç fonksiyonundan başka önemli olabilecek diğer yanıtların da gözlenmesinin uygun olacağını göstermektedir(Long, 1969; Morgan and Deming, 1974).

2.4.2.4. Optimize edilecek değişkenlerin seçimi

Maksimizasyonu ya da minimizasyonu istenen niceliğe etki eden etkenler amaç fonksiyonunun değişkenlerini oluşturmaktadırlar. Amaç fonksiyonu üzerinde etkili olduğu düşünülen ve denetlenebilir olan bu değişkenlerin sayısı fazla ise, önem testleri uygulanarak bunların sayısı azaltılabilir. İki veya üç düzeyli faktöriyel tasarımlar bu amaç için uygun olmaktadır(Hicks, 1982). Önem testleri uygulanmaksızın, bir başka yaklaşımla optimizasyon değişkenlerinden önemli olduğu tahmin edilen birkaç etken seçilir ve bu etkenlerle yapılan optimizasyonun, optimum bölgeyi kabaca belirlemesinden sonra diğer etkenlerde dahil edilerek yeni bir optimizasyon başlatılır. Böylece optimuma daha az sayıda deneme ile ulaşılabilir. Simpleks yönteminde önemli bir husus, optimuma ulaşmak için gerekli olan deney sayısının, artan etken sayısı ile çok fazla artmamasıdır. Örneğin, gerek her defasında tek etken yönteminde gerekse faktöriyel tasarımda etken sayısının bir arttırılması gerekli deney sayısını iki katına çıkarırken simpleks yönteminde bu artış %20 dolayında kalmaktadır.

2.4.2.5. Etken düzeyleri üzerine kısıtlar

Deneysel bir optimizasyonda, seçilen etkenlerin uygulanabilir düzeyleri çoğu zaman bazı fiziksel kısıtlara bağlıdır. Örneğin, bir çözeltideki madde derişiminin söz konusu çözücü içindeki çözünürlüğünün sınırlı olması gibi. Simpleks yönteminde herhangi bir adımda öngörülen deney koşulları bu sınırlar dışında kaldığı zaman deney yapılamayacağından, bu kısıtların önceden belirlenmesi ve algoritmanın buna uygun olarak işlem yapması beklenir. Böyle bir durumda, sabit adımlı simpleks yönteminde en kötü yanıtın alındığı varsayılmakta ve bir sondaki adımın sınırlar içine alınması sağlanmaktaydı. Modifiye simpleks yönteminde ise bu konuda iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Şekil 2.14'te akış şeması basitleştirilerek verilmiş olan yöntemde sınırlar içine çekilme, negatif daralma ile sağlanmaktadır. Diğer yaklaşımda ise, sınırlar dışında kalan etken düzeyi, sınır değerine getirilerek deney yapılmakta ve bir sonraki adım için yapılan hesaplarda bu sınır değeri kullanılmaktadır.

2.4.2.6. Etken düzeylerinin normalizasyonu

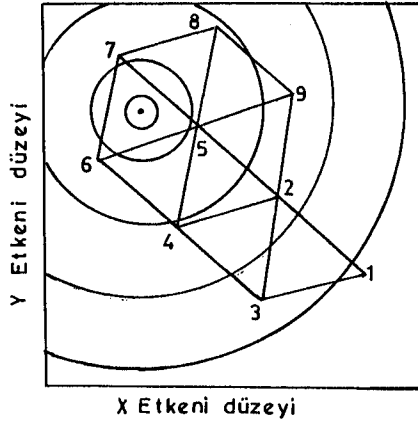
Simpleks aritmetiğinin kolaylaştırılması amacıyla birimleri ve aralıkları değişik olan etken düzeylerinde bütün etkenler 0 ile 1 arasında olacak şekilde normalize edilir. Normalizasyonda her etken için aşağıda verilen bağıntıdan yararlanırılır.

$$ND = \frac{D - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}} \quad (2.6)$$

Burada ND, normalize edilmiş etken düzeyi; D, orijinal etken düzeyi; D_{\min} , etken düzeyinin alt sınırı; ve D_{\max} etken düzeyinin üst sınırıdır.

2.4.2.7. İlk adım büyüklüğünün seçimi

Sabit adımlı yöntemde, büyük adımların optimuma yaklaşma hızını arttırdığı, buna karşın yaklaşma duyarlılığını azalttığı daha önce bahsedilmişti. Bu nedenle, yüksek duyarlılık gereken durumlarda sabit adımlı yöntemde ilki büyük, ikincisi küçük olan iki aşamalı optimizasyona başvurulur. Fakat çok büyük adımların seçilmesi halinde optimuma yeterince yaklaşamayacağı gibi (Şekil 2.15) çok küçük adımlar halinde de yanıtta değişimler, belirsiz hata sınırları içinde görülmeyebilir. Küçük adım büyüklüğü, yanıtta önemli düşüşlerin göze alınmayacağı sistemlerde tercih edilir. Buna örnek, bir fabrikadaki üretimin optimizasyonudur.



Şekil 2.15. Adım büyüklüğünün optimuma yaklaşabilme yeteneğine etkisi

Çünkü optimizasyon sırasında geçici olarak da olsa üretimde önemli düşüşler dikkate alınmayabilir. Modifiye simpleks yönteminde, simpleksin boyutları, genleşme ve daralmalar sonucunda kendiliğinden değiştiği için ilk adım büyüklüğü fazla önemli değildir. Buna karşın çalışmanın içeriğine göre yanıt yüzeyinin daha geniş bir bölgesinde ölçümler alabilmek üzere maksimum adım büyüklüğü de seçilebilir. Küçük adım büyüklüğü ise yine optimum bölgede, duyarlılığı daha fazla arttırmak için tercih edilir.

2.4.2.8. İlk simpleksin oluşturulması

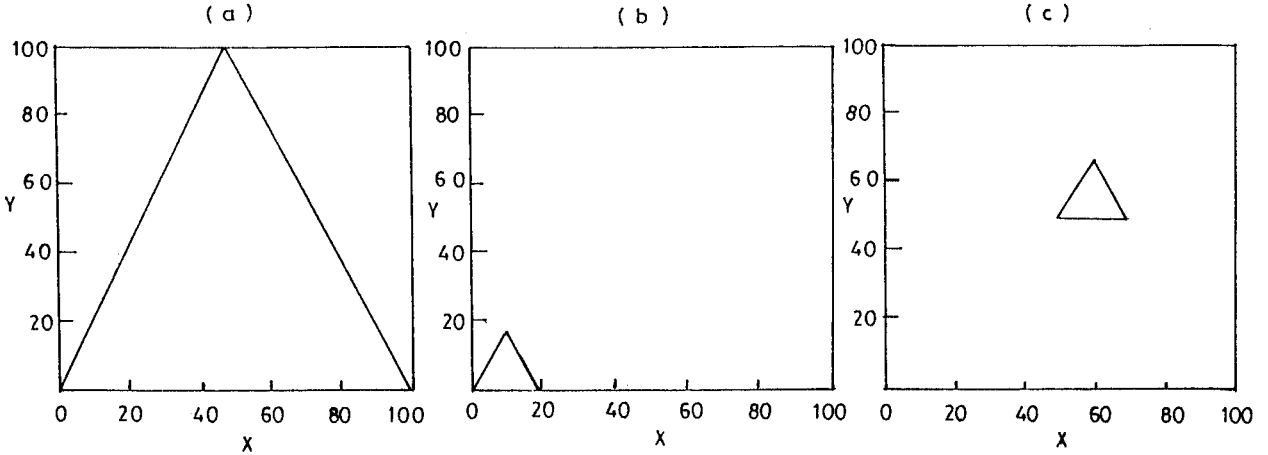
Daha öncede bahsedildiği üzere, ilk simpleksin $k+1$ sayıda köşeden oluşan düzgün bir şekil olması istenir. Bunun için de, birbirinden eşit uzaklıktaki noktaların koordinatlarını katsayılar halinde belirleyen bir matristen yararlanılır. Böyle bir matrise ait katsayılar Ek Açıklamalar D'de verilmiştir (Long, 1969). Sıfır olan katsayılar, etken uzayındaki en büyük simpleks için söz konusu etken düzeyinin minimum, yani önceden belirlenmiş alt sınırında olması gerektiğini göstermektedir. Benzer şekilde "1" katsayısı da maksimum etken düzeyine karşılık gelmektedir. Daha genel bir deyişle katsayılar, etkenlerin normalize edilmiş düzeylerine karşılık gelmektedirler. Buna göre sağlanması gereken etken düzeyleri, (2.6) eşitliğinden çıkılarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanır:

$$D_{i,j} = D_{jmin} + ND_{i,j}(D_{jmax} - D_{jmin}) \quad (2.7)$$

Burada i , deneme numarası; j , de etken numarasıdır. Ek Açıklamalar D'de verilmiş olan katsayılar en büyük başlangıç simpleksini oluşturduğundan, optimizasyona daha küçük bir adım büyüklüğü ile başlamak istenildiğinde normalize edilmiş etken düzeylerinin, ilk adım büyüklüğü kesri ile çarpılarak küçültülmesi gerekir. Bu durumda ilk simpleks, bir köşesi koordinat sisteminin başlangıcında olmak üzere küçültülmüş olur. Bu küçültülmüş etken düzeylerine gerekli eklemeler yapılarak, ilk simpleksin konumu istenilen yere getirilebilir (konum değiştirme terimleri). Başlangıç simpleksi üzerinde yapılan bu değişiklikler şekil 2.16'da iki değişkenli bir simpleks için verilmiştir.

Bu durumda, etken düzeylerini hesaplamada kullanılan (2.7) eşitliği aşağıdaki şekli alır:

$$D_{i,j} = D_{jmin} + (ND_{i,j} \bar{I}AB/100 + EK_j)(D_{jmax} - D_{jmin}) \quad (2.8)$$



$\bar{I}AB = \%100$

$EK_X = EK_Y = \%0$

$\bar{I}AB = \%20$

$EK_K = EK_Y = \%0$

$\bar{I}AB = \%20$

$EK_X = EK_Y = \%50$

Şekil 2.16. İlk simpleks için boyut küçültme ve konum değiştirme

2.4.2.9. Simplekslerin ilerletilmesi

İlk simpleksi oluşturan etken düzeylerinin belirlenmesinden sonra sırasıyla $k+1$ sayıdaki köşeye karşılık gelen koşullarda deneyler yapılarak yanıtlar belirlenir. Şekil 2.13 ile verilen B , N ve W 'nin belirlenmesinden sonra R için gerekli hesaplar yapılarak yeni denemedeki etken düzeyleri belirlenir. Bu koşullarda deney yapıp, yanıtın bulunmasıyla simpleksin ilk adımı gerçekleştirilmiş olur. Bundan sonra algoritmanın gerektirdiği denemeler yapılarak yeni deney koşullarının belirlenmesine ve yanıtların bulunmasına devam edilir. Bu deneme sonuçları bilgisayar kullanımı ile gerçekleştirilir.

2.4.2.10. Optimumun belirlenmesi

Genellikle, birbirini izleyen adımlardan yanıtlar veya etken düzeyleri arasındaki farkın küçülerek belirsiz

hata düzeyine düşmesi, optimum koşulun belirlenmesini sağlayabilir. Bu amaçla, her simpleksi oluşturan köşelerde alınan yanıtlardaki standart sapmalar izlenir. Bu sapmanın, önceden belirlenen bir değerin altına düşmesi halinde optimizasyon deneylerine son verilir.

2.4.2.11. Simpleks yönteminin avantajları ve dezavantajları

1. Simpleks yöntemi, sistem yanıtı ile sistem değişkenleri arasındaki ilişkinin bilinmediği, dolayısıyla modelleme yapılamadığı durumlarda kullanılacak optimizasyon yöntemlerinden biridir.

2. Yanıt üzerinde etkisi olduğu bilinen bütün değişkenler optimizasyona alınabilir. Çoğu optimizasyon yöntemleri için gerekli olan, önem testleri yani ön denemeler gerekmez.

3. Optimizasyona değişken olarak alınan etken sayısının artırılmasıyla, gerekli deneme sayısındaki artış az olduğundan çok etkenli sistemler için oldukça elverişli bir yöntemdir (Miller and Miller, 1988).

4. Her simpleks adımı için yalnızca bir deneme yapılması yeterli olduğundan az sayıda deneme ile optimumun kısa sürede belirlenmesi sağlanır.

5. Simpleks adımlarının doğru yönde atılması için en iyi, en kötü ve ikinci kötü yanıtların simpleksin hangi köşelerinde olduğunun bilinmesi yeterlidir. Bu nedenle, çoğu halde yanıtların kesin bir doğrulukla ölçülmesi çok önemli değildir. Ancak yanıtlar arasındaki fark azalıp, optimum koşullara yaklaşıldığında doğru bir sıralama için doğru ölçümler gereklidir.

6. Optimizasyonun herhangi bir aşamasında yeni bir değişken eklenerek optimizasyona devam edilebilir (Jenson and Jefreys, 1977).

7. Yöntemin zayıflığı, yanıt yüzeyi üzerindeki kısmi bir optimumu, kimi zaman bütün bir optimumdan

doğrudan farklılandırılamamasıdır. Ancak bu zayıflık bütün adimsal yöntemlerde mevcuttur.

8. Son olarak, değişken sayısının 5 ya da 6'dan fazla olması halinde simpleks yönteminin etkinliğinin azaldığı ileri sürülmektedir(Box 1966, Bunday 1985). Çok değişkenli matematiksel fonksiyonların ekstremumlarının bulunmasında daha etkin birkaç optimizasyon tekniğinin (Fletcher and Powell, 1963; Powell, 1964; Powell, 1965) bulunmasına dayanan bu görüşler simpleks yönteminin deneysel optimizasyon alanındaki yerini değiştirememektedir. Çünkü daha etkin olan bazı yöntemler deneysel optimizasyona uygulanamadığı gibi, deneysel optimizasyon içinde literatürde simpleks yönteminden daha etkin ve daha kullanışlı bir yöntemle rastlanamamaktadır(Betteridge, et al., 1985a,b).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kesikli ve sürekli proseslerde, iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal kolon reaktörü kullanılarak, mangan(III) asetatın elektrokimyasal sentezini gerçekleştirecek deneysel optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

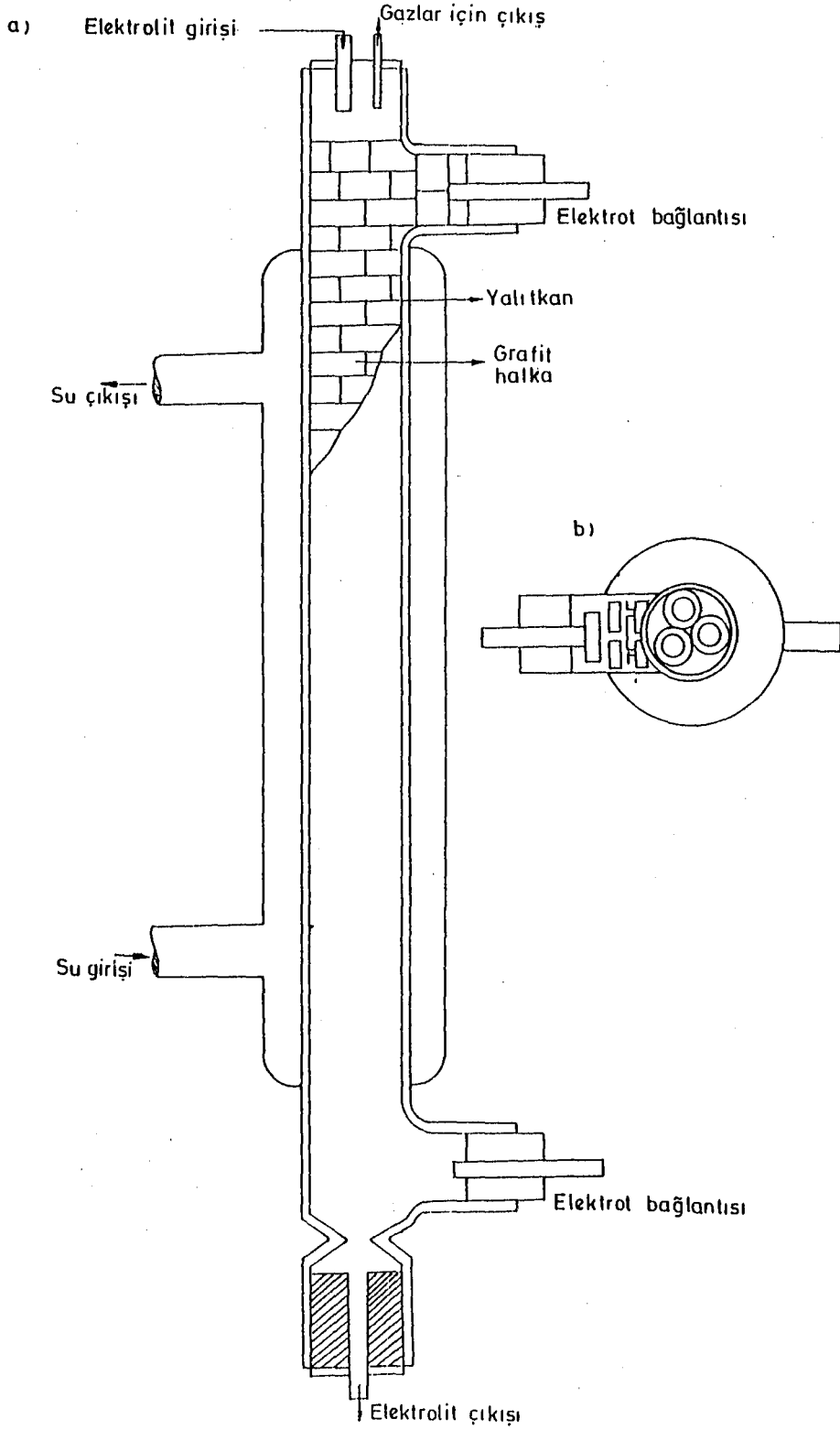
3.1. Akım-Gerilim Ölçümleri

Yapılan ön çalışmalarda mangan(III) asetat derişiminin sodyum asetat derişiminin ve asetik asitteki su oranının faradaysal akım ve ayrışma gerilimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla mangan(II) asetat derişimi 100 ve 125 mM; sodyum asetat derişimi 100, 300 ve 500 mM; su yüzdesi ise 5 ve 10 olan çözeltilerde 40 ile 200 volt arasında en az onar voltluk artışlarla akım değerleri ölçülmüştür.

3.2. Reaktör Yapımı Ve Deneylere Hazırlanışı

Mn(II) asetatın, Mn(III) asetata elektrokimyasal yöntemle dönüştürülmesi şekil 3.1.a'da görülen iki kutuplu dolgulu bir kolon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör, alt ve üst elektrot bağlantı girişleri arasındaki mesafe 18 cm olan içiçe geçmiş iki cam borudan yapılmıştır. İç boru çapı 1,7 cm'dir. Ceketle sıcaklığı denetlemek üzere devir ettirilecek su için giriş ve çıkış bulunmaktadır.

Elektrot malzemesi olarak, sinema ark karbonlarından (Orluas marka) düzgün kesilmiş, 8.0 mm çapında ve $5,4 \pm 0,2$ mm yüksekliğinde silindirik diskler kullanılmıştır. Ark karbonunun orta kısmında bulunan sıkıştırılmış toz, derişik nitrik asitte biraz yumuşaması sağlandıktan sonra kazınarak temizlenmiştir. Bu şekilde elde edilen



Şekil 3.1.a. İki kutuplu dolgulu kolon reaktörü
 b. Elektrot tabakalarının ve reaktörün üstten görünüşü

karbon halkaların ve reaktörün üstten görüşünü şekil 3.1.b'deki gibidir, karbon halkalar reaktöre üç tanesi bir tabaka oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Her tabaka elektriksel yalıtım için, dairesel kesilmiş, sıcak derişik asetik asite dayanıklı kalınlığı 1 mm olan poliyester tüllerle (8 mesh) birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde 32 tabakadan oluşan elektrokimyasal reaktörün elektrot bağlantıları da kalem pillerden çıkarılan karbon çubuklar vasıtasıyla sağlanmıştır. Bu iki elektrot arasına bir gerilim uygulandığında, elektrolit reaktörün içinden geçerken, her bir grafit tabaka bir ucu +, diğer ucu -, olan bir hücre halini almaktadır. Toplam reaktör hacmi grafit halkalarla dolu iken 35 ml, elektrotlar bölmesindeki serbest hacim 25 ml'dir.

Optimizasyon deneylerinde sonuçların tekrarlanırlığı büyük önem taşıdığından her elektrolizden sonra reaktörün çok iyi temizlenmesi ve elektrotların her seferinde ayrı duruma getirilmesi şarttır. Bu nedenle reaktör suyla yıkanmış ve her elektroliz öncesi yeni elektroliz çözeltilisi ile durulanarak elektrolize başlanılmıştır.

3.3. Yardımcı Araçlar

Denetli gerilim elektrolizlerinde Üzfer marka, 687 seri nolu güç kaynağı kullanılmıştır. Cihaz 1,5 KW gücünde, 220 volt giriş ve 500 volt çıkış gerilimli olup, maksimum çıkış amperi 5 amper olan bir akım kaynağı olarak kullanılabilir. Gerilim ve akım denetimleri için laboratory ST 6 marka avometreler, ampermetre ve voltmetre olarak kullanılmıştır.

Sürekli proseslerde kullanılan rotametre (Flowmeter Teype LD 100, Nr 366, 611 Nra 91595) 16°C de 0,1 ile 2.0 lt/st akım hızları için kalibre edilmiştir.

Kesikli proseste, elektroliz hücresinden geçen elektrik yük miktarı, Sistem Teknik marka 254 model bir elektronik integratör yardımıyla izlenmiştir. Deneylere

başlanmadan önce integratörün kalibrasyonu %0,5 doğrulukla yapılmıştır.

Simpleks optimizasyonunda IBM-AT bilgisayarında Basic dilinde yazılmış simpleks optimizasyon programı kullanılmıştır. Program listesi, Ek Açıklamalar E'de verilmiştir.

3.4. Kimyasal Maddeler

Çözücü olarak kullanılan asetik asit Merck marka olup %100 asit saflığındadır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler ise, mangan(II) asetat tetrahidrat, sodyum asetat trihidrat, mohr tuzu, potasyum dikromat, sülfürik asit ve fosforik asit Merck marka ve sentez saflığındadır.

3.5. Optimizasyon İçin Etkenlerin Ve Çalışma Aralıklarının Seçimi

Bir elektrosentez çalışmasında önemli olabilecek deneysel değişkenler kaynak taraması bölümünde genel bir şekilde açıklanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde ise bu çalışmada özel olarak dikkate alınan etkenler ve çalışma aralıkları, deneylerin tasarımı ile ilgili olduğundan ayrıntılı olarak incelenmektedir.

3.5.1. Toplam hücre gerilimi

Kaynak taraması bölümünde belirtilen nedenlerden dolayı hücre geriliminin en önemli etken olarak seçilmesi gerekir. İki kutuplu dolgulu reaktörde referans elektrot bulunmadığından toplam hücre geriliminin denetlenmesi düşünülebilir. Bölüm 2'de (2.2) eşitliği ile verilen hücre gerilimi, iki kutuplu dolgulu reaktörde tabaka başına uygulanan gerilime karşılık gelir. Ancak bu çalışmada tabaka sayısı sabit tutulduğundan elektrot gerilimine karşılık olan değişken olarak toplam hücre gerilimi de alınabilir. Bu durumda gözeltideki IR düşmesi sabit

tutulabildiği ölçüde elektrot gerilimi denetlenmiş olur. Denetli gerilimde çalışırken İR düşmesindeki değişmeye sebep, çözelti direncinin değişmesi olduğundan oldukça yüksek derişimde taşıyıcı elektrolit kullanarak çözelti direnci pratikçe sabit tutulabilir. Bu değerlendirmelerin sonucu olarak toplam hücre gerilimi seçilen birinci etken olmuştur.

Toplam gücre gerilimi için alt sınır, mangan(II) asetatın literatürde belirtilen yükseltgenme gerilimi ve iki kutuplu dolgulu reaktörde ölçülen akım-gerilim değerleri göz önüne alınarak seçilmiştir. Mangan(II) asetatın yükseltgenme potansiyeli 1,51 Volttur (Sienko ve Plane, 1986). Elektrot tabakaları arasında kalan çözeltilerdeki İR düşmeleri bir kenara bırakılırsa, tabaka başına en az 1.51 voltta çalışmak gereklidir. Buna göre 32 tabaka için minimum hücre gerilimi yaklaşık 50 volt olmalıdır. İki kutuplu dolgulu reaktörde yapılan akım-gerilim ölçümleri değerlendirildiğinde ise (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) akım şiddetindeki hızlı artışların (1.80-2.00) volt/tabakada başladığı görülmektedir. Bu da uygulanacak minimum gerilimin 1.5 volt/tabaka (50 V) dan daha yüksek olması gerektiğini ortaya koymaktadır. Aradaki fark çözeltilerdeki İR düşüşünün etkisiyle açığa çıkmaktadır. Bu açıklama bölüm 2'de (2.3) nolu eşitlikle de doğrulanmaktadır.

Bu değerlendirmeler de göz önüne alınırsa Mangan(III) asetatın elektrokimyasal sentezinde optimizasyon aralığını daraltmak amacıyla minimum hücre geriliminin 70 volt olarak seçilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür.

Akım - gerilim eğrileri çalışmalarında, özellikle sodyum esetat derişiminin 500 mM olduğunda, 180 voltun üzerinde gerilimlerin uygulanması ile, reaktördeki çözeltilerde hızlı bir gaz çıkışı gözlenmiştir. Ayrıca akım-gerilim eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) yaklaşık 180 voltun üzerindeki gerilimlerde Kolbe tepkimesinin

Mangan(II) asetat yükseltgenmesini bastıracağı ve akım verimini düşüreceği düşüncesiyle çalışma geriliminin üst sınırı 200 volt olarak seçilmiştir.

3.5.2. Mangan(II) asetat derişimi

Mangan(II) asetat derişimi, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarını etkileyebileceği için değişken olarak seçilmiştir. Alt sınırı hacim zaman verimi açısından yüksek tutulmak istenmiş, bu nedenle 50 mM Mangan(II) asetat derişimi, çalışılacak en seyreltik madde derişimi olarak kabul edilmiştir. Üst sınır olarak da 125 mM, daha yüksek derişimde mangan(II) asetat çözeltisinde çökmelerin gözlenmesi nedeniyle seçilmiştir.

İki kutuplu dolgulu reaktördeki sürekli proses çalışmalarında bir diğer çalışma aralığı olarak seyreltik Mangan(II) asetat çözeltisi için alt sınır 5mM, üst sınır 25 mM olan çözeltiler kullanılmıştır.

3.5.3. Sodyum asetat derişimi

Sodyum asetatın asıl görevi çözelti iletkenliğini artırmaktır. Çözelti iletkenliğinin, önemli bir elektrokimyasal etken olan akım yoğunluğunu etkilemesi, sodyum asetat derişiminin bir değişken olarak alınması için bir neden sayılmaktadır. Ayrıca asetat iyonunun $Mn(OAc)_2 + OAc^- \rightarrow Mn(OAc)_3 + e^-$ tepkimesinde bir reaktif olması ve aynı zamanda derişiminin, Kolbe tepkimesinin derecesini etkilemesi bu değişkenin önemini artırmaktadır. Önceki bir çalışmada (Şener, 1988) alt sınır olarak 50 mM alınmasına karşın, çalışmanın sonuçlarının değerlendirilmesiyle, bu çalışmada alt sınır olarak 200 mM alınmasının uygun olacağı düşünölmüştür.

Üst sınır ise, yine çözünürlüğün belirlediği bir değer olan 600 mM seçilmiştir.

3.5.4. Su oranı

Sodyum asetatın susuz ortamda iyonlaşma derecesi düşük olduğundan yeterli iletkenlik sağlanamamaktadır. Ayrıca, Mangan(III) asetatın oda sıcaklığında bile kolayca hidroliz olduğu için ortamdaki su miktarının da bir etken olabileceği düşünülmüştür. Mangan(II) asetat ve Sodyum asetat çözeltileri daha önce belirtildiği gibi tetrahidrat ve trihidrat tuzlarından hazırlandığından, çalışılacak en düşük su yüzdesi 5 olmaktadır. Üst sınır için ise, %12 lik bir oran yeterli görülmüştür.

3.5.5. Mol başına elektroliz devresinden geçirilen yük miktarı

Bir elektron değişimlik tepkime için elektroliz devresinden geçirilmesi gereken yük miktarı %100 akım veriminde %100 dönüşüm sağlayabilmek için 1 Faraday olmalıdır. Ancak yan tepkimeler nedeniyle, akım veriminin düşmesi halinde %100 dönüşüm için 1F'dan daha fazla yük gerekecektir. Diğer taraftan katalitik etkiler nedeniyle, gerekli yük miktarı 1F'dan küçük olabilir. Bu çalışmada kesikli proseste mol başına Faraday sayısının alt sınırı 0,3, üst sınırı ise 2 olarak seçilmiştir.

3.5.6. Sabit etkenler

Herhangi bir elektrolizde verim üzerinde etkisi olduğu bilinen ya da tahmin edilen etken sayısı oldukça fazladır. Hemen tüm optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi çalışmada da olası tüm etkenleri değerlendirerek bir optimizasyon denemesi yapmak oldukça güçtür. En azından amaç fonksiyonu üzerindeki etkisi, çalışmalarını ilgilendirecek ölçüden daha az olan etkenlerin elenmesi uygun olmaktadır.

Bu çalışmada da bu düşüncenin yanı sıra bazı etkenler teknik olanaksızlıklar nedeniyle dikkate alınamamıştır. Bunların başında hücre tasarımı gelmektedir. Hücre tasarımı birçok etkeni beraberinde getirmektedir. Bunlara örnek olarak elektrotların boyutları, dolgulu hücrelerde tabaka sayısı, diyaframlı hücrelerde diyafram cinsi ve nihayet elektrot malzemesi verilebilir.

3.6. İlk Simplekslerin Oluşturulması

Simpleks yönteminin açıklanmasında belirtildiği üzere her simpleks $k+1$ köşeden oluşacaktır. Her köşenin konumunu belirleyen koordinatlar da, her elektroliz için sağlanması gereken etken düzeylerine karşılık gelmektedir. Böylece ilk simpleksi oluşturmak için seçilen etken sayısının bir fazlası kadar, kesikli proseste altı adet elektroliz, sürekli proseslerde ise beş adet elektroliz yapılacaktır. Bu elektrolizlerdeki etken düzeyleri, Ek Açıklamalar D'de verilen katsayılar yardımıyla, %20 adım büyüklüğü ve %50 konum değiştirme terimi kullanarak Bölüm 2'de verilen (2.8) eşitliği ile belirlenmiştir. Seçilen adım büyüklüğü, optimuma yeteri kadar hızlı ilerlemeyi sağlayabilecek ölçüde büyük, fakat aynı zamanda kabul edilebilir duyarlılıkla yaklaşıma olanak verecek kadar küçük bir adım büyüklüğü olarak görülmüştür. %50 konum değiştirme terimleri, ilk deneylerin, etkenlerin sınır değerlerinde yapılmasının doğurabileceği sakıncaları ortadan kaldırmak için kullanılmıştır. Böylece kesikli ve sürekli proseslerdeki ilk simpleksleri oluşturacak etken düzeyleri Çizelge 3.1, 3.2, 3.3'deki gibi olmaktadır. Örnek hesaplama Ek Açıklamalar F'de verilmiştir.

Çizelge 3.1'deki değerlerin ve ilk altı elektrolizi, çizelge 3.2 ve 3.3'deki değerlerin ve ilk beş elektrolizi izleyen deneylerdeki etken düzeylerinin hesaplanmasında, Ek Açıklamalar E'de verilen bilgisayar programından

Çizelge 3.1. Kesikli proseste ilk simpleks için hesaplanan etken düzeyleri

Deney no	Toplam hücre gerilimi (V)	Mn(II) derişimi (mM)	NaOAC derişimi (mM)	Su yüzdesi	MBFS
1	135	88	400	8.5	1.15
2	161	88	400	8.5	1.15
3	150	100	400	8.5	1.15
4	150	92	465	8.5	1.15
5	150	92	416	9.5	1.15
6	150	92	416	8.5	1.41

Çizelge 3.2. Sürekli proseste (0.02 ml/sn ve 0.04 ml/sn akım hızında) ilk simpleks için hazırlanan etken düzeyleri

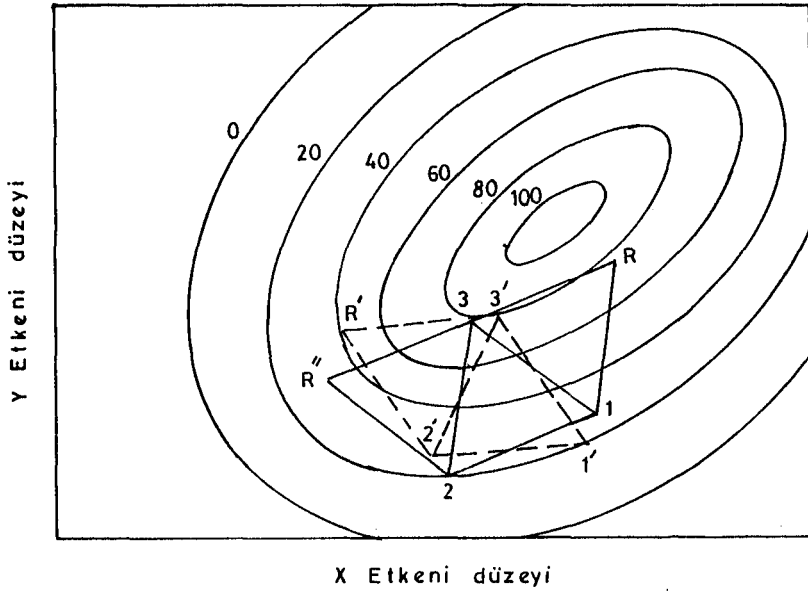
Deney no	Toplam hücre gerilimi (V)	Mn(II) derişimi (mM)	NaOAC derişimi (mM)	su yüzdesi
1	135	88	400	8.5
2	161	88	400	8.5
3	150	100	400	8.5
4	150	92	465	8.5
5	150	92	416	9.5

Çizelge 3.3. Sürekli proseste (0.04 ml/sn akım hızı ve düşük derişimde) ilk simpleks için hazırlanan etken düzeyleri

Deney no	Toplam hücre gerilimi (V)	Mn(II) derişimi (mM)	NaOAC derişimi (mM)	su yüzdesi
1	135	15	400	8.5
2	161	15	400	8.5
3	150	18	400	8.5
4	150	16	465	8.5
5	150	16	416	9.5

yararlanılmıştır. Bilgisayar programı özetle, elektrolizlerde elde edilen dönüşüm oranlarının büyüklük sırasını takip etmekte, yeni deney koşullarının hesaplanması için simpleks algoritmasının öngördüğü kararları vermekte ve hesapları yapmaktadır.

Çalışmalarda, etken düzeyleri ayarlanabilirliğin deneysel optimizasyona etkisi de incelenecektir. Buna göre optimizasyon için seçilen etkenlerin ayarlanabilirlik sınırlarının göz önüne alınması gerektiği düşünülmektedir. Çünkü simpleks algoritmaları, alınan bir yanıtın tam olarak etkenlerin önerilmiş düzeylerinde gerçekleştiğini varsaymaktadır. Sorunun kolay anlaşılabilmesi için, iki değişkenli bir simpleks üzerinde örnek vererek açıklanacaktır. Şekil (3.2).



Şekil 3.2. Etken ayarlanabilirliğinin simplekslerin hareketine etkisi

Simpleks algoritmasının öngördüğü etken düzeyleri 1, 2 ve 3 no'lu noktalar ile temsil edildiği halde, iki etken düzeyinin duyarlılıkla ayarlanamamasından dolayı

bu noktalara karşılık gelen yanıtlar gerçekte 1', 2' ve 3' noktalarının temsil ettiği düzeylerde alınmıştır. Gerçek deney koşullarında en kötü yanıt 1' noktasında elde edilecek, böylece simpleks R' noktasına yansıtılacaktır. Oysa etken düzeyleri kusursuz gerçekleştirilebilmiş olsaydı en kötü yanıtın 2 noktasındaki deneyde elde edileceği, bu suretle simpleksin optimuma doğru R noktasına (yanıt %77) yansıtılacağı, eş yanıt eğrilerinin dikkate alınmasıyla açıkça görülmektedir. Böyle bir durumda, eğer önlem alınmazsa orijinal simpleks (1, 2, 3), en kötü yanıtı 1 noktasında görüldüğünden, R'' noktasına yansıtılacaktır (yanıt %50). Halbuki orijinal simplekse ait etken düzeyleri, ayarlanabilirliğin dikkate alınmasıyla 1', 2', 3' noktalarına karşılık gelecek şekilde düzeltilirse en kötü yanıt 1' üzerinden R' noktasına yansıtılmış olur. Bu düzeltme, örneğimizde yanıtın %30 düzeyinden %40 düzeyine yükseltilmesini sağlamıştır. Bir simpleks adımıyla yanıtta bu ölçüde artış sağlanabilmesi, 30-40 adımlı bir optimizasyonda bu önlemin, etkinliği önemli ölçüde artırabileceği gerçeğini ortaya koymaktadır.

Bu modifikasyon, kullanılan bilgisayar programında yer almaktadır.

3.7. Mangan(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmaları

Deneylerde, iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal kolon reaktörü kullanılarak, kesikli ve sürekli olmak üzere iki ayrı tip proseste çalışılmıştır.

Bu çalışmalarda mangan(III) asetatın iki kutuplu dolgulu kolon reaktöründe elektrokimyasal sentezini mümkün olan en yüksek verimle gerçekleştirmek üzere optimum sentez koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Deneysel tasarım açısından yapılan deneylerde simpleks yönteminin öngördüğü koşullarda elektrolizler gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların daha hassas yürütülmesi açısından her elektroliz için çözeltiler yeni hazırlanmıştır.

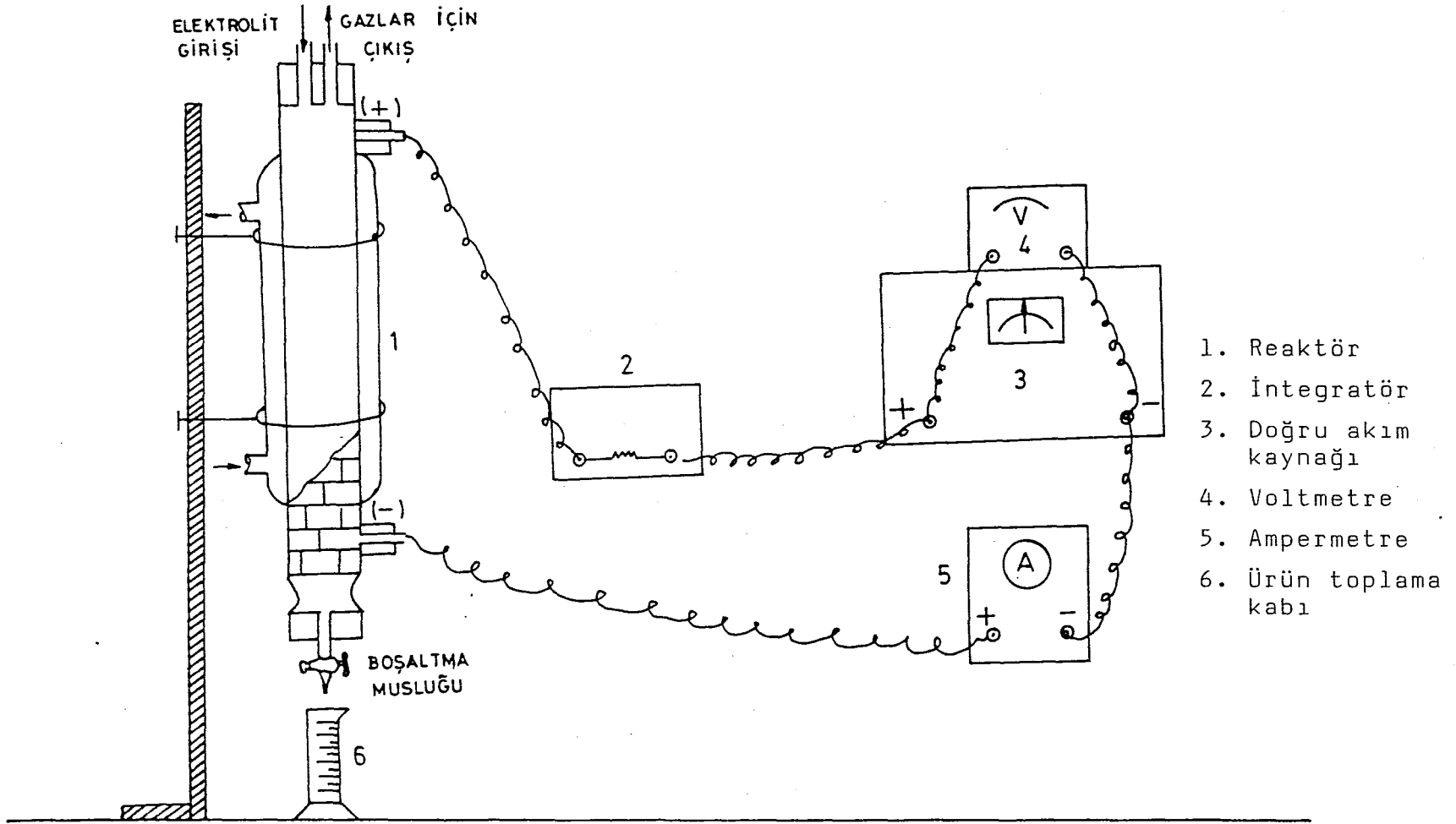
3.7.1. İki kutuplu dolgulu reaktörde kesikli proses

Bu proseste, elektrolit reaktöre üst ucundan verilmekte, alttaki musluk kapalı tutularak, reaktörün tamamen elektrolit ile dolması sağlanmaktadır(Şekil 3.3). Reaktörü saran ceketten devamlı soğutma suyu geçirilerek sıcaklık sabit tutulmuştur. Elektroliz için doğru akım, bir doğru akım kaynağından sağlanarak, gerilim voltmetreden, devreden geçen akım da bir ampermetreden okunmuştur. Bu proseste optimizasyon çalışmalarında bir değişken olarak dikkate alınan mol başına Faraday sayısı da bir elektronik integratörden izlenerek, öngörülen yük miktarına erişildiğinde elektrolizler sonlandırılmıştır. Elektroliz sonucu elde edilen ürün, reaktörün alt ucundaki musluk yardımı ile boşaltılmıştır. Bu işlemler her elektroliz için öngörülen değişik koşullarda tekrarlanmıştır.

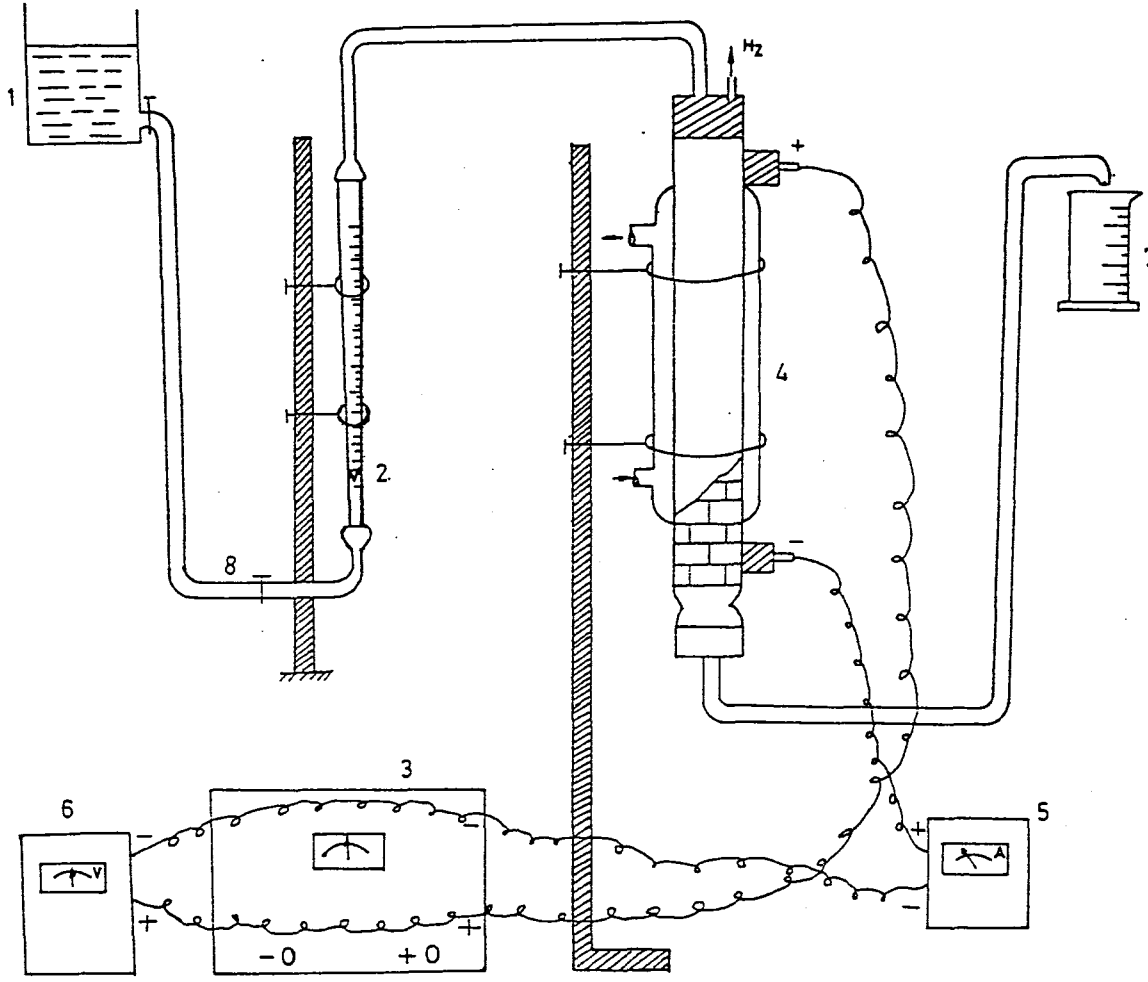
3.7.2. İki kutuplu dolgulu reaktörde sürekli proses

Bu proseste, elektrolit akımı üst seviyeye konulan bir depo ve P.V.C. hortumlar yardımıyla sağlanmıştır(Şekil 3.4). Akım hızı ise bir rotametre yardımıyla ölçülmüştür. Depo ile rotametre arasındaki cam musluk rotametre yüzücüsünü istenilen seviyede tutmaktadır. Elektrolit reaktöre üstten verilmiştir. Elektrolit çıkışı, reaktörün içindeki elektrolit ile aynı seviyede tutularak, reaktörün elektrolit ile tamamen dolgulu olarak çalışması sağlanmıştır. Reaktörü saran ceketten devamlı soğutma suyu geçirilerek sıcaklık sabit tutulmuştur. Elektroliz için gerekli doğru akım, bir doğru akım kaynağından sağlanarak, gerilim voltmetreden, devreden geçen akım da bir ampermetreden okunmuştur.

Yapılan deneylerde; toplam hücre gerilimi, Mangan(II) asetat derişimi, Sodyum asetat derişimi ve su yüzdesi



Şekil 3.3. Kesikli proseste elektroliz düzeneği.



1. Elektrolit deposu
2. Rotametre
3. Doğru akım kaynağı
4. Reaktör
5. Ampermetre
6. Voltmetre
7. Ürün toplama kabı
8. Cam musluk

Şekil 3.4. Sürekli proseste elektroliz düzeneği.

değişken olarak alınmıştır. İlk gruptaki deneylerde derişim aralığı 50-125 mM (yüksek derişim) arasında tutulurken, ikinci grup deneylerde 5-25 mM (düşük derişim) arasında tutulmuştur. Düşük derişimdeki çalışmalarda akım hızı 0.04 ml/sn olarak sabit tutulurken, yüksek derişimdeki çalışmalarda ise 0.02 ml/sn ve 0.04 ml/sn olmak üzere iki ayrı akım hızında çalışılmıştır.

Çalışmalarda reaktörden çıkan ürünün % Mangan(III) asetat dönüşümü alınan örneklerle izlenmiş ve % dönüşümün değişmediği görüldükten sonra sistemin tamamen kararlı hale geldiği düşünülmüş ve deneyler sonlandırılmıştır.

3.8. Kimyasal Analizler

Elektrolizlerde elde edilen Mangan(III) asetatın nicel analizi, spektrofotometrik ve titrimetrik olmak üzere iki yöntemle yapılmıştır.

3.8.1. Ultraviyole spektroskopisi(UV)

Bu yöntemle tayinin yapılabilmesi için standart çözeltinin 300-700 nm dalga boyları arasında spektrumları alınmıştır. Şekil 4.26'dan görüleceği gibi en yüksek absorbands 457 nm de görülmektedir. Bu dalga boyunda yapılan standart çalışmada 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 3×10^{-3} , 4×10^{-3} Mangan(III) asetat (Standart Mangan(III) asetat Fluka firmasından temin edilmiştir) çözeltileri hazırlanmış ve absorbandsları okunarak, standart doğru çizilmiştir (Ek Açıklamalar G). Çizilen doğrunun denklemi, $Y=270.1X + 0.004$ ve korelasyon katsayısı 0.9999'dur.

Deneylerden elde edilen ürünlerden alınan örnekler belli oranlarda, en az iki kez seyreltilerek, absorbands değerleri çizilen standart doğru üzerinde yer alması sağlanarak okunmuştur. Okunan absorbands değerinin doğru denklemine yerine konulması ile hesaplama Ek Açıklamalar H'da verildiği şekilde yapılmıştır.

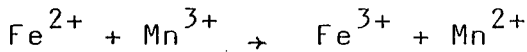
Ayrıca, çalışmalardan elde edilen ürünler ağız kapalı bir erlene alınarak bekletilmiş, oluşan mangan(III) asetatın tamamen çökmesi sağlanmıştır. Çökelek su trompuyla süzölmüş ve asetik asit kokusu kalmayınca kadar eterle yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutulmuştur. Sonuçta, elde edilen ürünün 300-700 nm dalga boyları arasında spektrumları alınmış ve standartla karşılaştırılmıştır. Bu işlem için, Shimadzu Recording Spectrophotometer UV-240 ve grafik printer PR-1 kullanılmıştır.

3.8.2. Infrared spektroskopisi (IR)

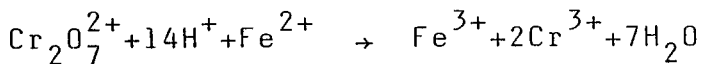
Elde edilen ürünün ve standartın 400-4000 1/cm dalga boyları arasında IR spektrumları KBr ile alınarak karşılaştırılmıştır. Bu işlemde, Shimadzu Infrared spektrophotometer IR-435 kullanılmıştır.

3.8.3. Titrimetrik yöntem

Bu yöntemde mohr tuzu çözeltisi ile normalitesi bilinen potasyum dikromat çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıçta mohr tuzu çözeltisinden belirli hacim alınmış ve 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine karşı titre edilmiştir. Ayrıca yukarıda belirlenen hacimde alınan mohr tuzu çözeltisindeki demir(II)'nin bir kısmı aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi yine belli hacimdeki örnekte bulunan mangan(III) ile yükseltgenmektedir.



Arta kalan demir(II) ise difenil amin indikatörüne karşı yine 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edilmiştir (Ayça, 1970).



Her iki deneyde harcanan $K_2Cr_2O_7$ miktarları arasındaki fark mangan(III) ile yükseltgenen demir(II) içindir. Örnek hesaplama Ek Açıklamalar H'da verilmiştir.

3.9. Verim Hesaplarında Kullanılan Eşitlikler

$$1. \text{ Dönüşüm yüzdesi (DY)} = \frac{C_{\ddot{u}}}{C_s} \times 100 \quad (3.1)$$

$C_{\ddot{u}}$: Elektrolizle elde edilen mangan(III) derişimi

C_s : Elektroliz için alınan mangan(III) derişimi

$$2. \text{ Akım verimi (AV)} = \frac{TQ}{DQ} \quad (3.2)$$

TQ: Teorik olarak harcanması gereken akım miktarı

DQ: Deneysel olarak harcanan akım miktarı

Örnek hesaplama, Ek Açıklamalar I'da verilmiştir.

$$3. \text{ Enerji Tüketimi (Kw.St/kg)} = \frac{2680 \times n \times u}{M \times AV} \quad (3.3)$$

n: 1 mol ürün oluşumu için gerekli elektron sayısı

u: Toplam hücre gerilimi (V)

M: Ürünün molekül ağırlığı (232 kg/mol olarak alınmıştır)

Örnek hesaplama, Ek Açıklamalar J'de verilmiştir.

4. Hacim-zaman verimi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir (Heitz and Kreysa, 1986).

$$\text{Hacim-zaman verimi (Kg/m}^3\text{sn)} = a_e \frac{i \cdot AV \cdot M}{n \times F} \quad (3.4)$$

i: Akım yoğunluğu; (A/m^2)

F: Faraday sayısı; Coulombs/mol

a_e : Özgün elektrot alanı (m^2/m^3)

Örnek hesaplama Ek Açıklamalar K'da verilmiştir.

3.10. Elektroliz Sonuçlarının Tekrarlanırlılığı

Optimizasyonun başarısı deneylerin tekrarlanırlılığına bağlı olduğundan elektroliz sonuçlarının tekrarlanırlılığını inceleme gereği duyulmuştur. Birer gün arayla tekrarlanan elektrolizlerde bağlı standart hatanın ± 0.5 olduğu görülmüştür. Bu tekrarlanırlılık, optimizasyon açısından yeterli olmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.1. Akım-gerilim Eğrileri Sonuçları

Bölüm 3.1'de verilen çalışma koşullarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

4.2. Mangan(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

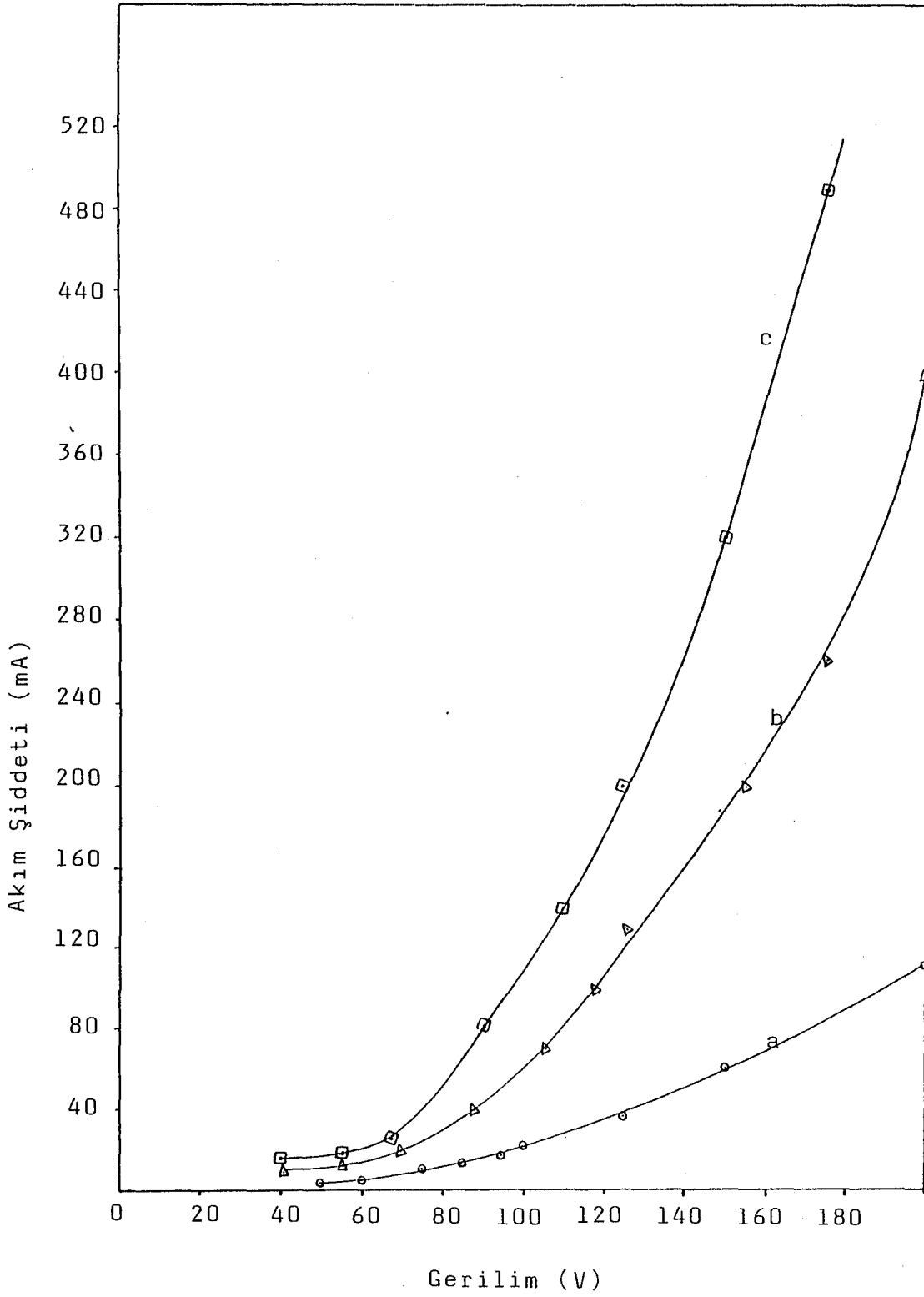
Bu bölümde kesikli ve sürekli proseslerde yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir.

4.2.1. Kesikli proseste elde edilen sonuçlar

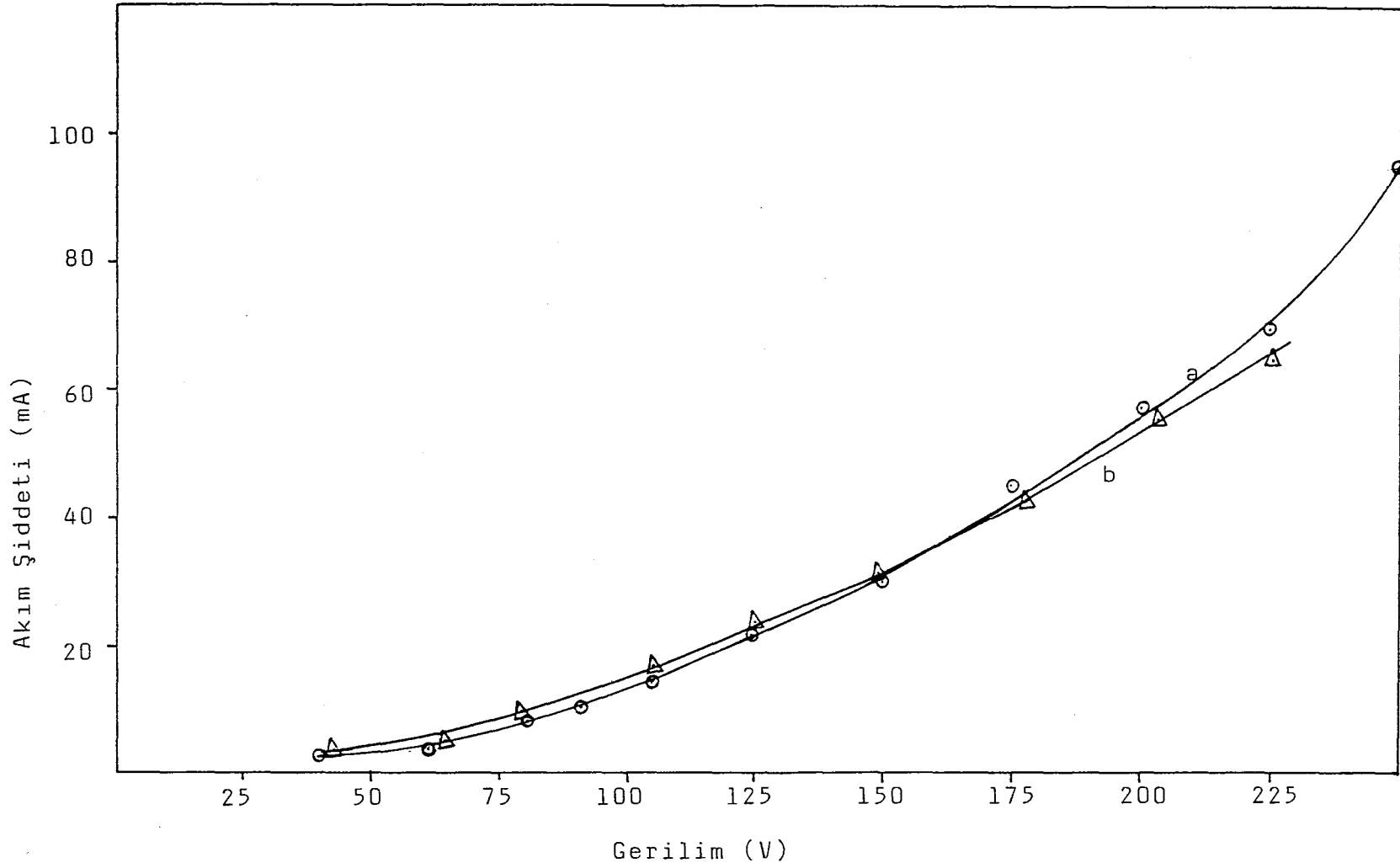
Bölüm 3.7.1.'de verilen çalışma koşullarında yapılan deney sonuçları çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayrıca, hücre geriliminin, mangan(II) asetat derişiminin, sodyum asetat derişiminin, su yüzdesinin, mol başına faraday sayısının, Mn(II)-Mn(III) asetat dönüşüm oranının herbir deney için optimizasyon boyunca değişimleri sırasıyla şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

4.2.2. Sürekli proseste elde edilen sonuçlar

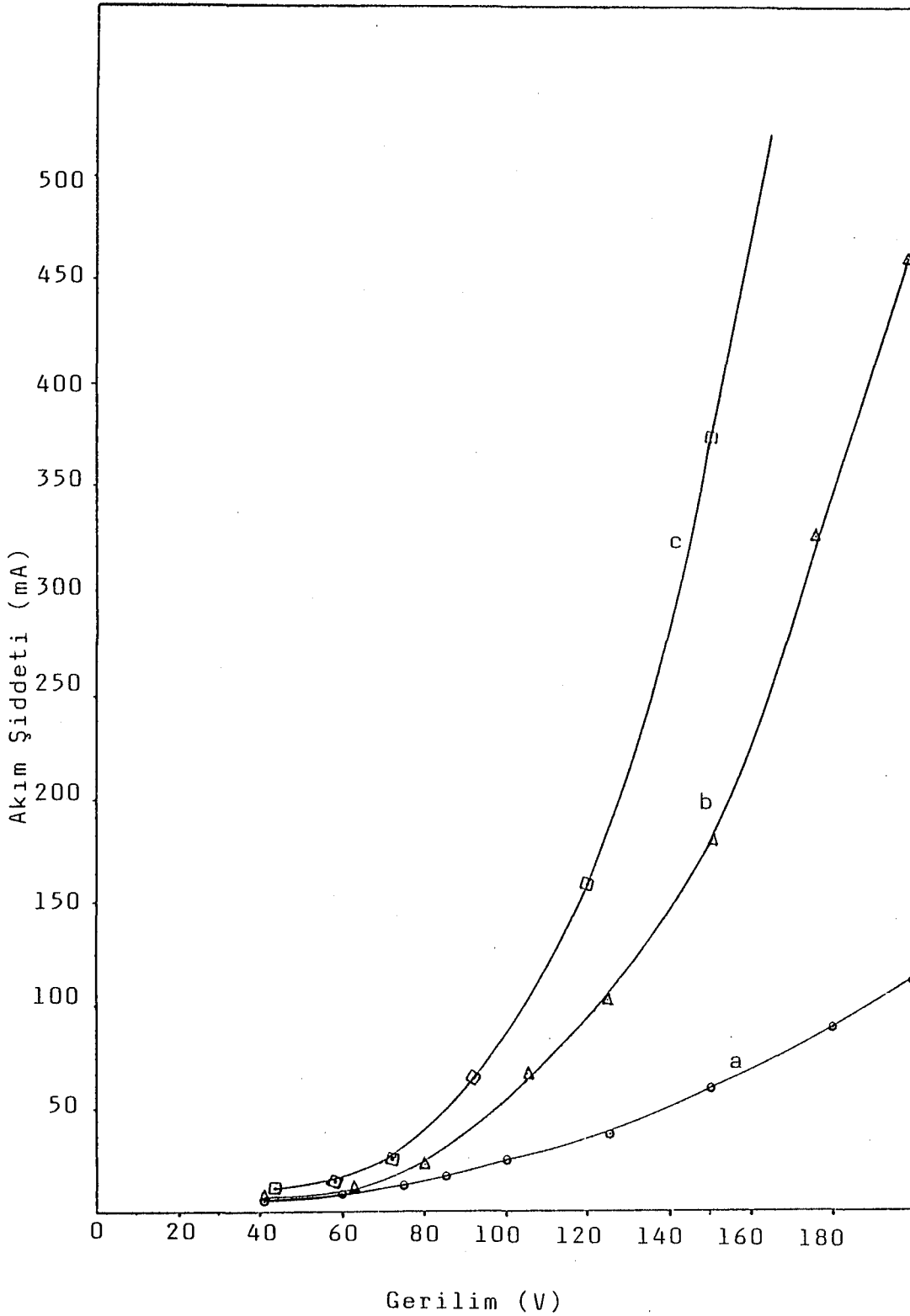
Bölüm 3.7.2'de verilen çalışma koşullarında, derişim aralığı 50-125 mM (yüksek derişim) ve akım hızı 0,02 ml/sn olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar çizelge 4.2'de; bu çalışmalarda toplam hücre geriliminin, mangan(II) asetat derişiminin, sodyum asetat derişiminin, su yüzdesinin ve mangan(II)-mangan(III) asetat dönüşüm oranının her bir deney için optimizasyon boyunca değişimleri sırasıyla şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15'de verilmiştir.



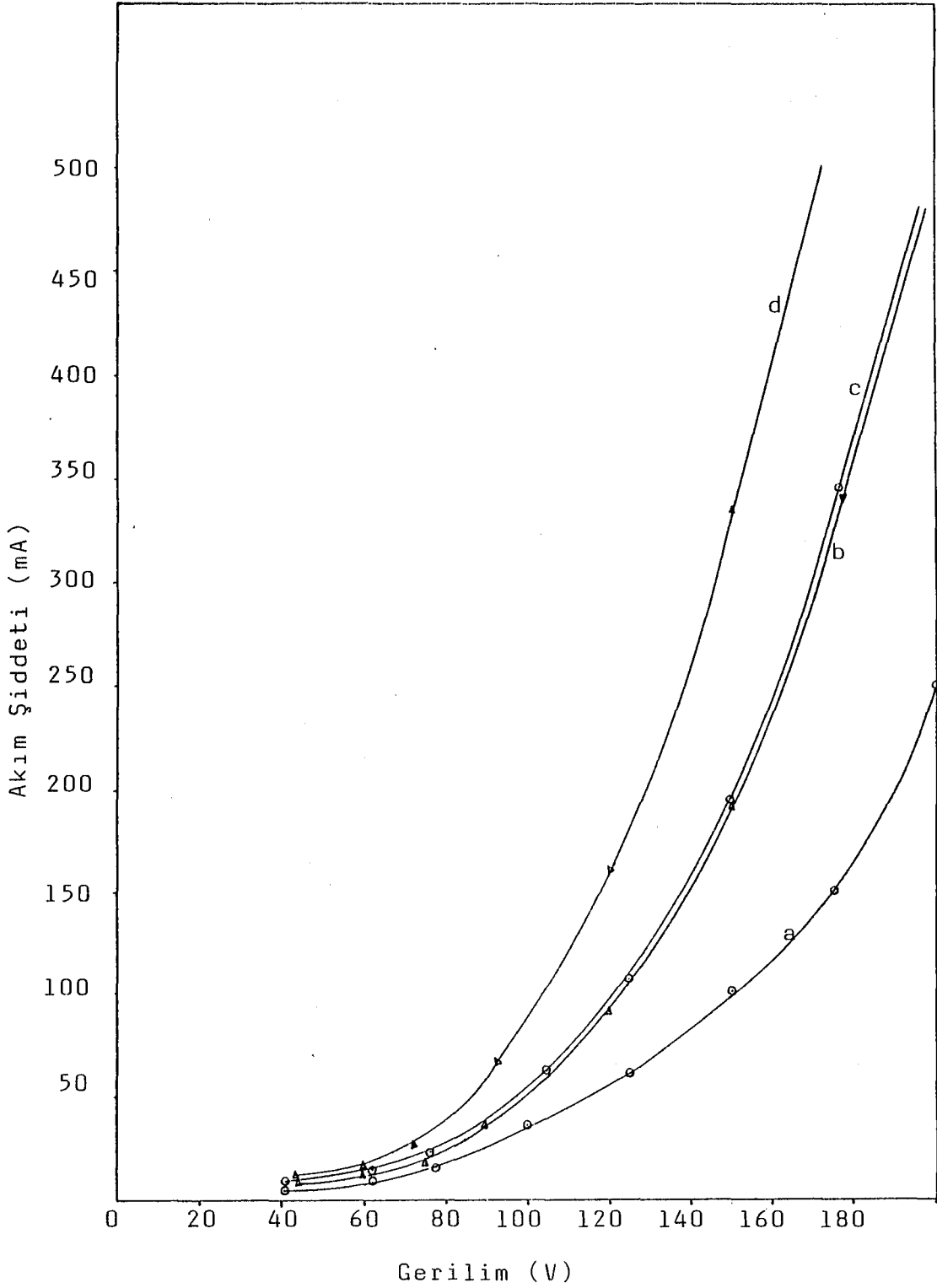
Şekil 4.1. Asetik asitte sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri (20°C, %5 su)
a. 100mM NaOAc, b. 300mM NaOAc, c. 500mM NaOAc



Şekil 4.2. Mangan(II) asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi (20°C, 100mM NaOAc, %5 su) a. 100mM Mangan(II) asetat
b. 125mM Mangan(II) asetat



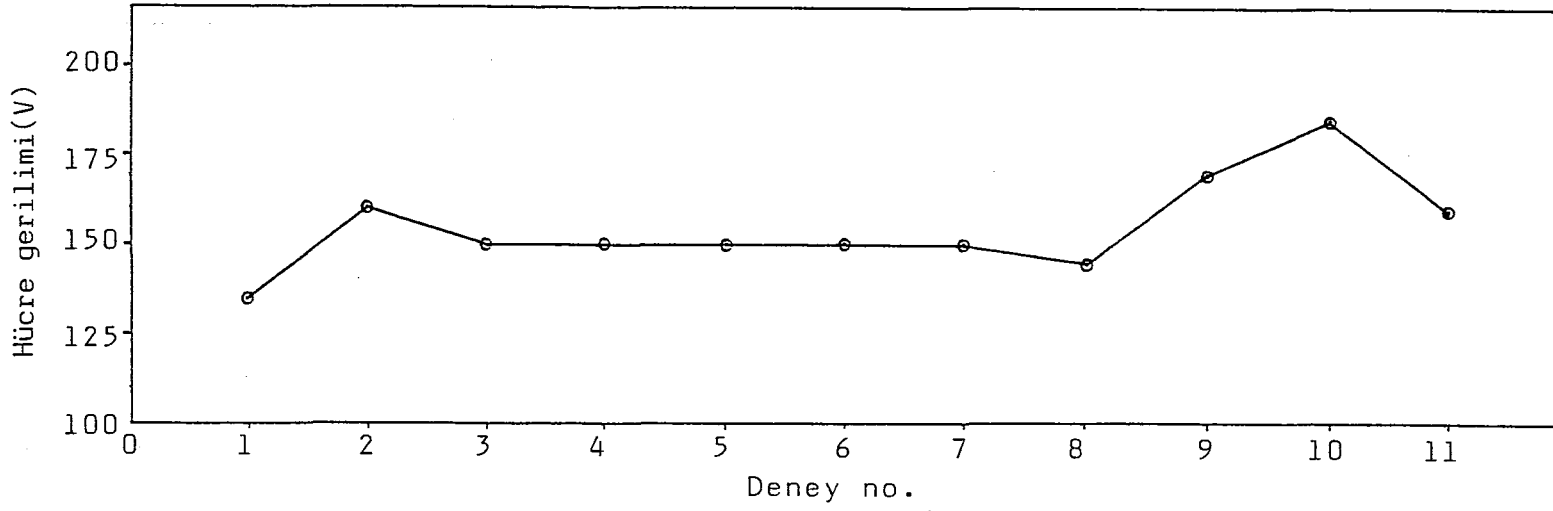
Şekil 4.3. Sodyum Asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi (20°C, 100mM Mangan(II) asetat, %10 su)
a. 100mM NaOAc, b. 300mM NaOAc, c. 500mM NaOAc.



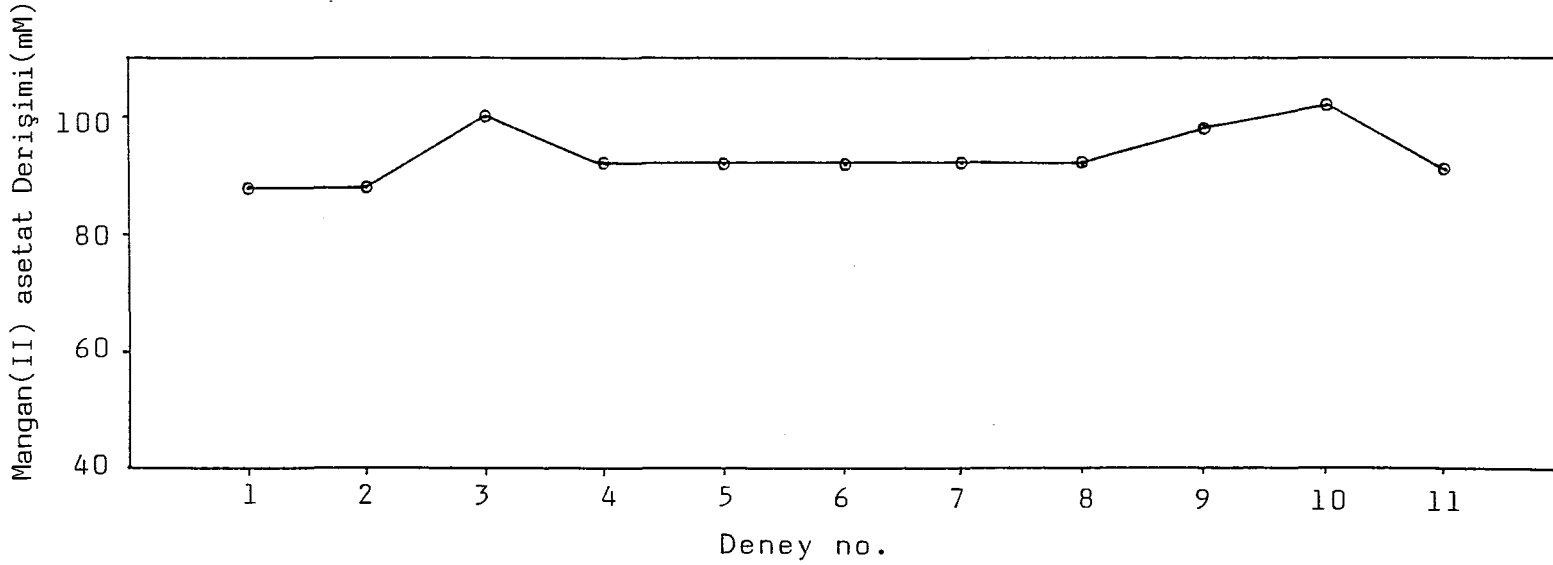
Şekil 4.4. Su oranının akım-gerilim eğrilerine etkisi (20°C, 100mM Mangan(II) asetat)
 a. 300mM NaOAc, %5 su, b. 500mM NaOAc, %5 su,
 c. 300mM NaOAc, %10 su, d. 500mM NaOAc %10 su.

Çizelge 4.1. Kesikli proseste, simpleks optimizasyonu deney sonuçları

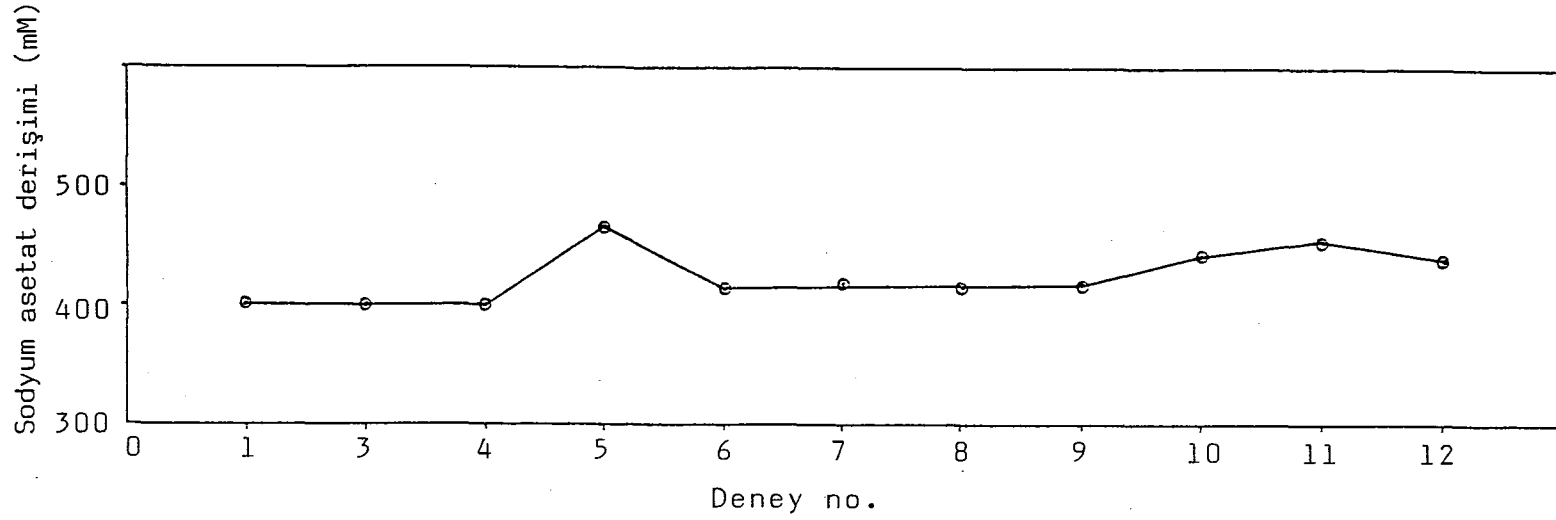
Simpleks algoritmasına göre deney sonuçları						SONUÇLAR						
Deney no.	Toplam hücre gerilimi (V)	Mangan(II) asetat derişimi (mV)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su yüzdesi	MBFS	Akımşiddeti (MA)	Elektroliz süresi (dk)	Mangan(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi	Enerji Tüketimi kw.s+/kg	Hacim-zaman verimi $\text{Kg/m}^3\text{sn}$
1	135	88	400	8.5	1.15	115	35.3	79.2	90.0	78.2	19.9	471.3
2	160	88	400	8.5	1.15	190	21.4	82.4	93.7	81.4	22.7	812.8
3	150	100	400	8.5	1.15	135	34.2	91.5	91.5	79.5	21.7	562.7
4	150	92	465	8.5	1.15	190	19.4	86.5	94.1	81.8	21.2	816.8
5	150	92	416	9.5	1.15	165	22.4	83.4	90.7	78.8	21.9	681.7
6	150	92	416	8.5	1.41	160	23.1	82.5	89.7	63.6	27.2	533.5
7	150	92	416	9	0.89	145	25.5	90.7	98.6	110	15.7	836.3
8	145	92	417	9	0.62	140	26.4	86.4	94.0	151	11.0	1108.4
9	170	98	439	9	1.04	195	20.2	97.6	99.6	95.7	20.5	978.5
10	185	102	458	9.5	0.99	270	15.1	97.4	95.5	96.4	22.1	1364.7
11	160	96	432	8	1.00	185	20.8	94.0	98.0	98.0	18.8	950.6



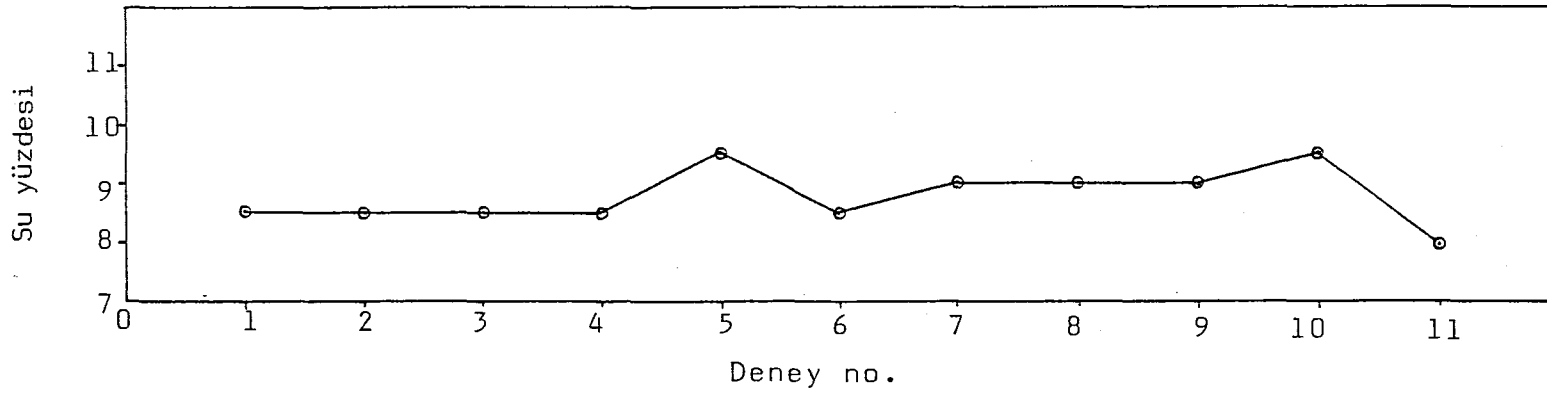
Şekil 4.5. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi



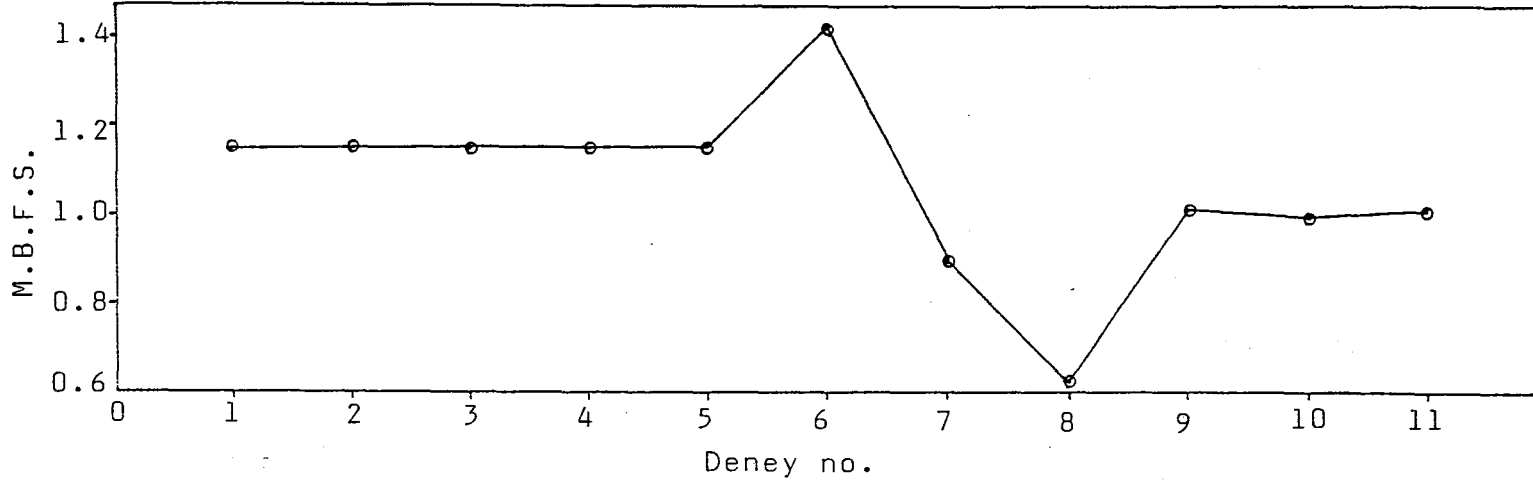
Şekil 4.6. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



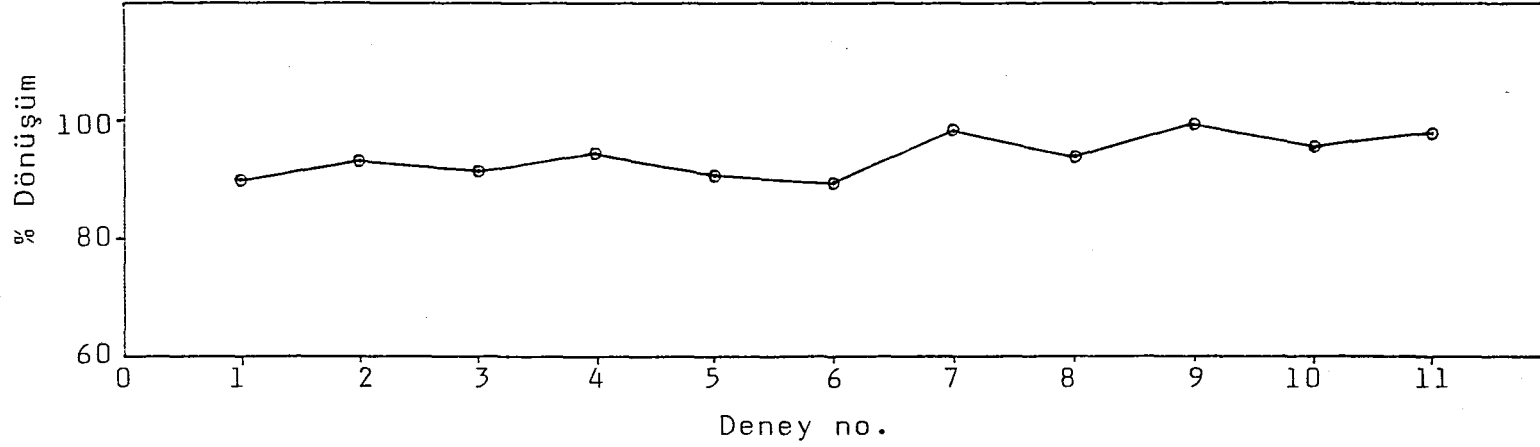
şekil 4.7. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



şekil 4.8. Su yzdesinin optimizasyon boyunca değişimi



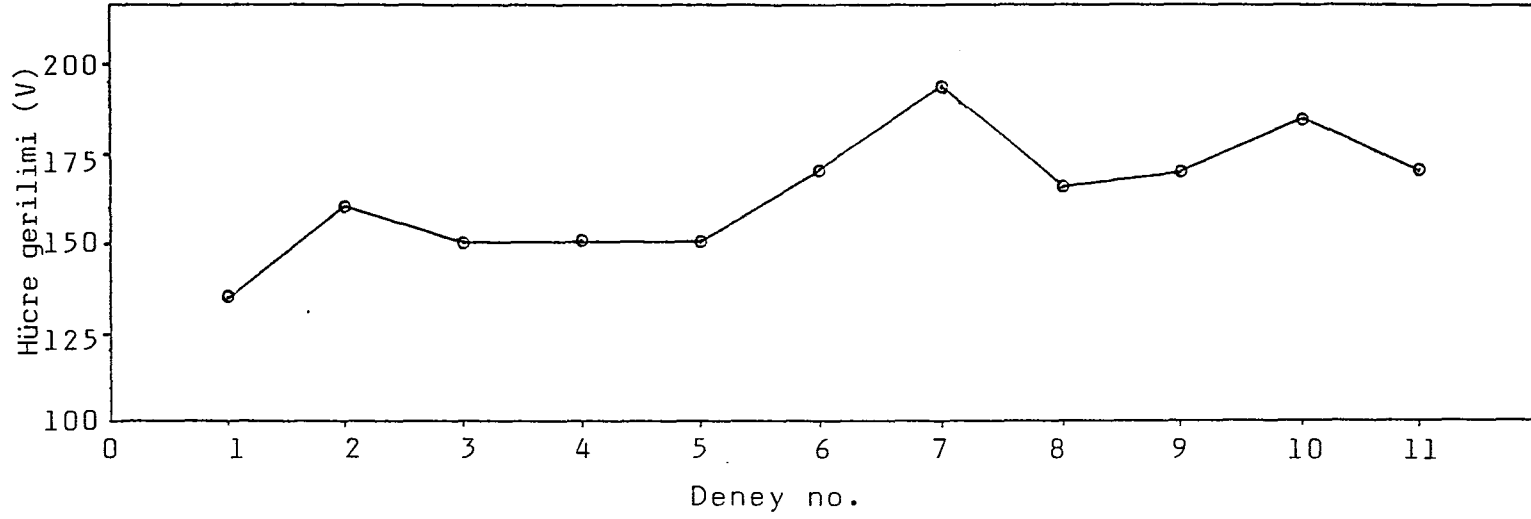
Şekil 4.9. Mol başına Faraday sayısının optimizasyon boyunca değişimi



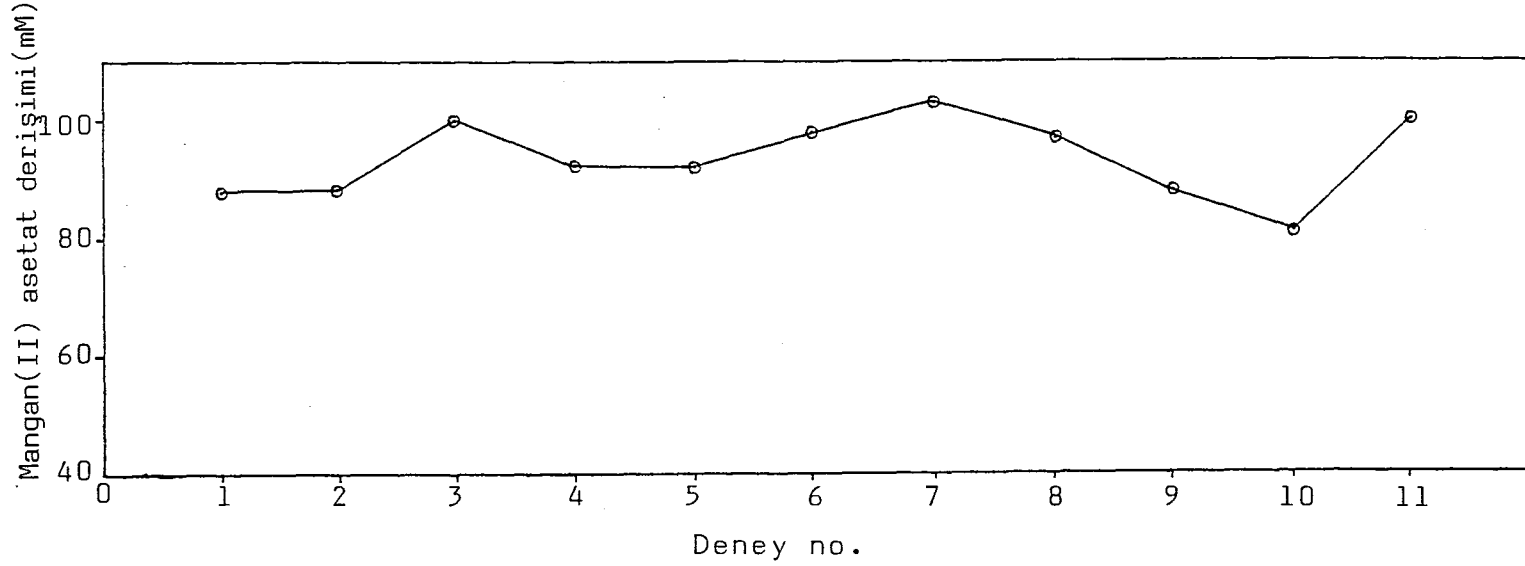
Şekil 4.10. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi

Çizelge 4.2. Sürekli proseste (0,02 ml/sn akım hızı ve yüksek derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları

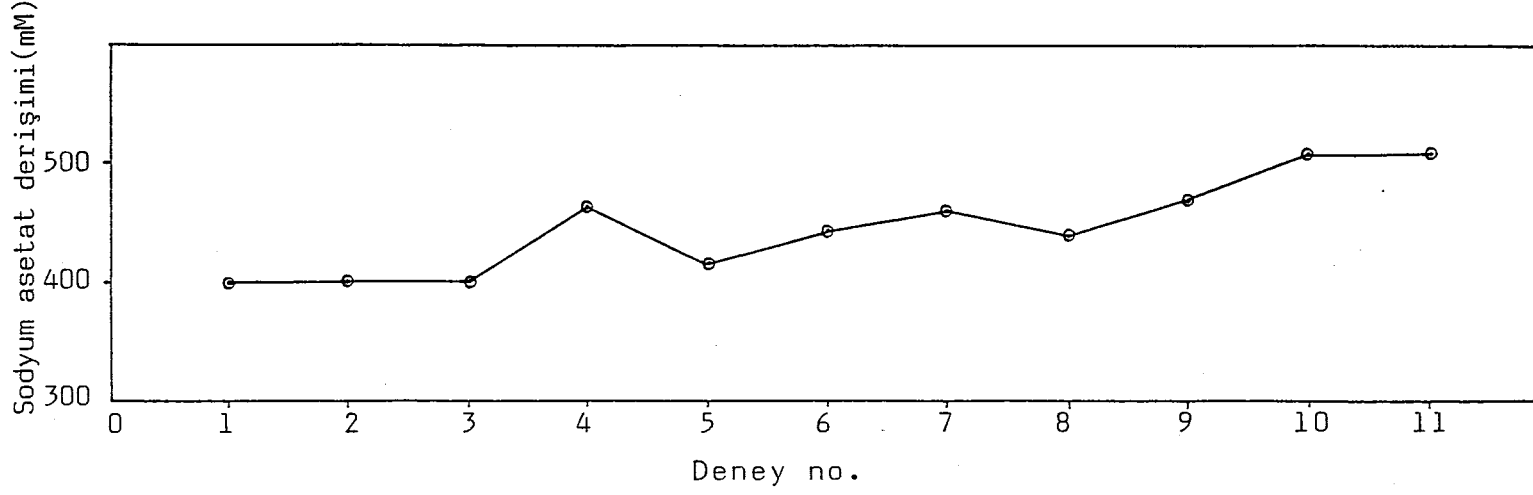
Simpleks algoritmasına göre deney sonuçları					SONUÇLAR					
Deney no.	Toplam hücre gerilimi (V)	Mangan(II) asetat derişimi (mM)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su yüzdesi	Akım şiddeti (MA)	Mangan(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi %	Enerji tüketimi kw-st/kg	Hacim-zaman verimi Kg/m ³ sn
1	135	88	400	8.5	100	73.7	83.8	142.0	10.9	744.2
2	160	88	400	8.5	160	78.4	89.2	94.6	19.5	793.6
3	150	100	400	8.5	130	87.9	87.9	130.4	13.2	888.8
4	150	92	465	8.5	180	82.1	89.3	88.0	19.6	830.5
5	150	92	416	9.5	170	79.5	86.4	90.2	19.2	804.0
6	170	98	440	9.0	185	90.6	92.4	94.4	20.8	915.7
7	190	103	461	9.0	275	92.3	89.6	64.7	33.9	932.9
8	165	97	437	7.5	165	87.7	90.4	102.5	18.5	886.8
9	170	88	471	8.5	210	75.8	93.6	75.7	25.9	833.5
10	185	81	507	8.0	270	74.2	91.6	53.0	40.3	750.3
11	170	100	507	8.5	240	93.2	93.2	74.9	26.2	942.5



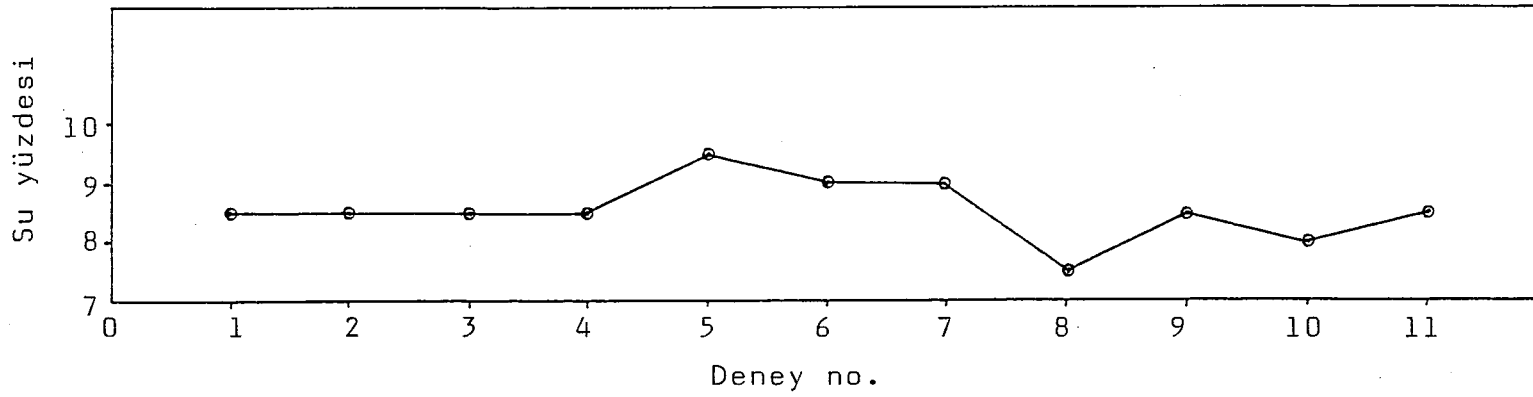
Şekil 4.11. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi



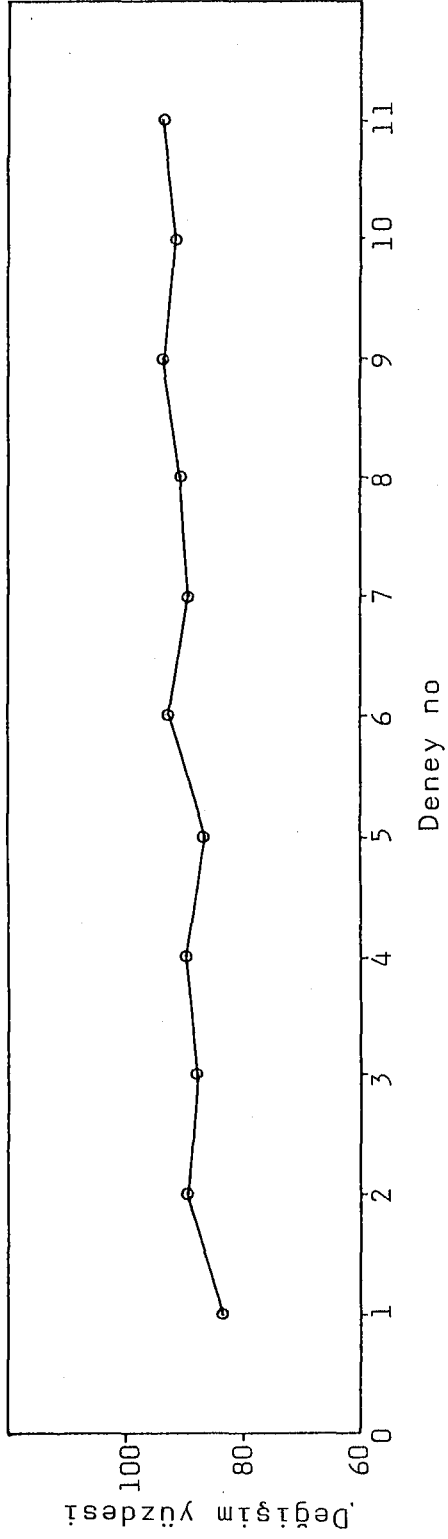
Şekil 4.12. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.13. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.14. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.15. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi

Bu çalışma koşullarında çözeltilerin, reaktörde uzun süre kalması nedeniyle çökmeler görüldüğünden bu koşullarda sağlıklı ürün alabilmek amacıyla reaktör ceketinden 30°C'de sıcak su geçirilerek, çalışmalar optimum koşullarda tekrar edilmiş ancak devreden geçen akım şiddetinin 350 mA'in üzerinde değerlere çıkması nedeniyle daha düşük mA değerleri olan 1 nolu deneyde reaktör ceketinden 40°C ve 60°C sıcak su geçirilerek çalışmalar tekrarlanmış ve çizelge 4.3 verilen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Akım hızı 0.02 ml/sn iken, reaktör ceketinden sıcak su geçirilmesiyle yapılan çalışmalar

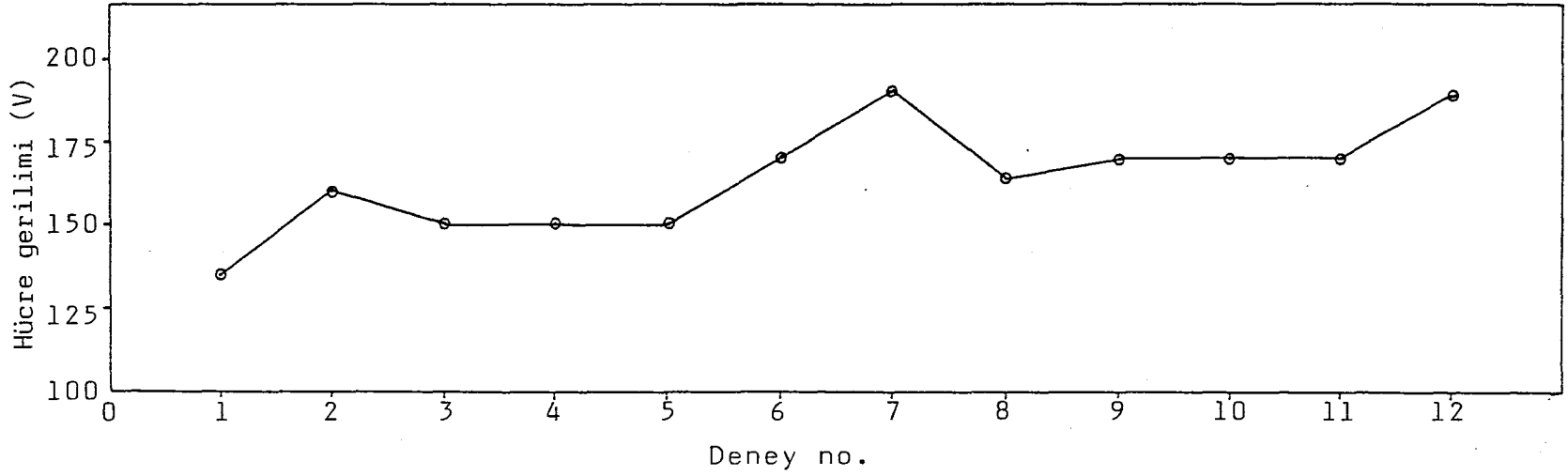
Toplam Hücre Gerilimi (Volt)	Akım Şiddeti (mA)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm %	Akım Verimi	Enerji Tüketimi KW-St/kg	Hacim-zaman verimi Kg/m ³ sn
135	100	21	83.8	142.0	10.9	744.2
135	230	40	77.7	131.9	11.8	1590.0
135	300	60	59.3	100.7	15.4	1583.4

Yine derişim aralığı 50-125 mM (yüksek derişim) ve akım hızı 0.04 ml/sn olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar çizelge 4.4'de; bu çalışmalarda toplam hücre geriliminin, mangan(II) asetat derişiminin, sodyum asetat derişiminin, su yüzdesinin ve mangan(II)-mangan(III) asetat dönüşüm oranının her bir deney için optimizasyon boyunca değişimleri sırasıyla şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20'de gösterilmiştir.

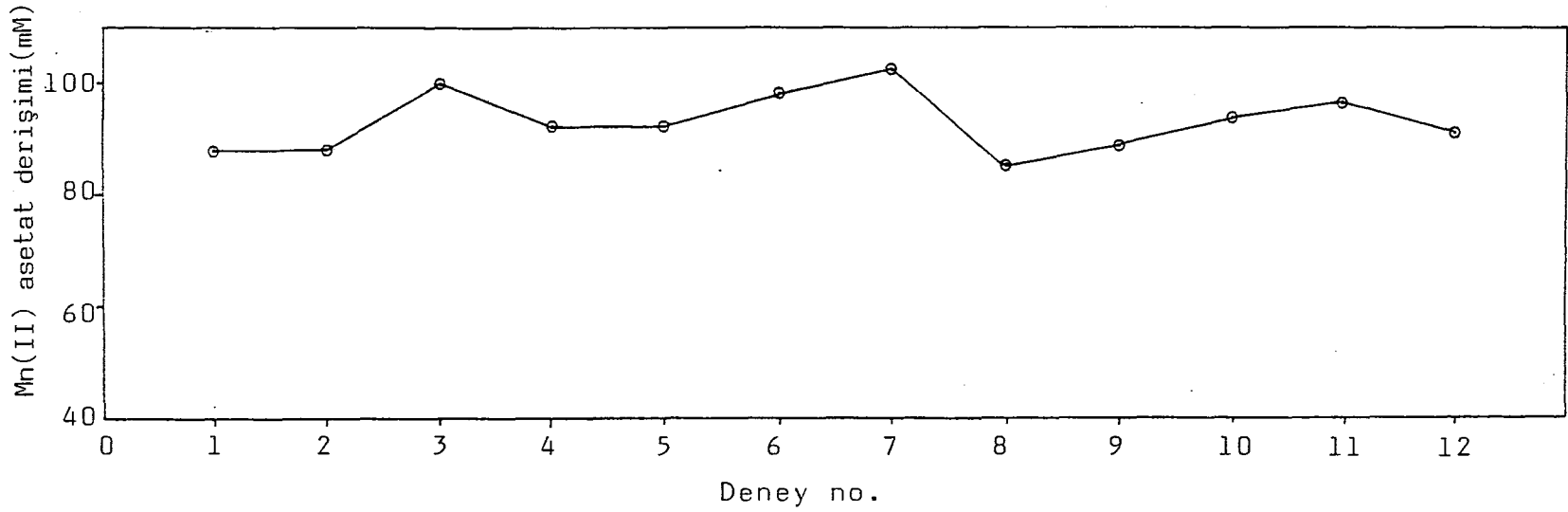
Ayrıca derişim aralığı 5-25 mM (düşük derişim) ve akım hızı 0.04 ml/sn olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar çizelge 4.5'de; bu çalışmalarda toplam hücre geriliminin, mangan(II) asetat derişiminin, sodyum asetat derişiminin, su yüzdesinin ve mangan(II)-mangan(III) asetat dönüşüm oranının her bir deney için optimizasyon boyunca değişimleri sırasıyla şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sürekli proseste (0.04 ml/sn akım hızı ve yüksek derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları

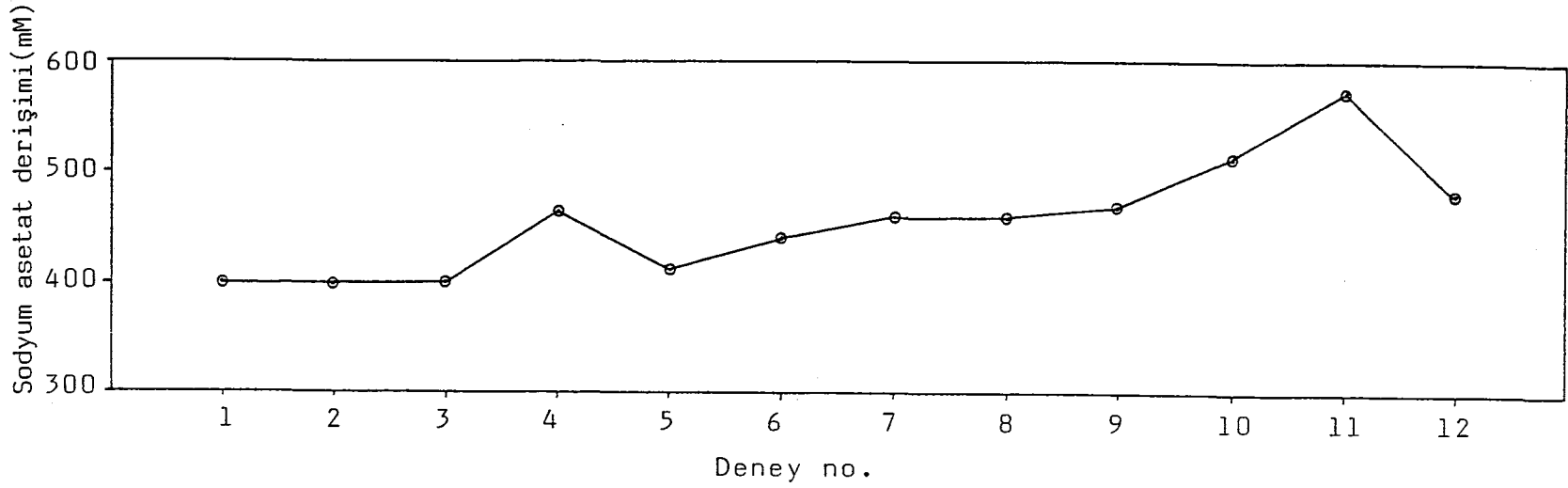
Simpleks algoritmasına göre deney sonuçları					S O N U Ç L A R					
Deney no.	Toplam hücre gerilimi (V)	Mangan(II) asetat derişimi (mM)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su yüzdesi	Akım şiddeti (mA)	Mangan(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi %	Enerji tüketimi kw-st/kg	Hacim-zaman verimi Kg/m ³ sn
1	135	88	400	8.5	85	61.6	70.0	279	5.5	1243.5
2	160	88	400	8.5	130	69.5	79.0	206	8.9	1404.2
3	150	100	400	8.5	120	76.0	76.0	244	7.1	1535.3
4	150	92	465	8.5	155	73.6	80.0	183	9.4	1487.3
5	150	92	416	9.5	145	70.8	77.0	188	9.2	1429.3
6	170	98	440	9.0	175	83.2	85.0	183	10.7	1679.2
7	190	103	461	9.0	275	82.6	80.2	115	19.0	1658.2
8	165	85	461	9.5	200	71.0	83.6	137	13.9	1436.7
9	170	89	467	8.5	215	75.0	84.3	134	14.6	1510.6
10	170	94	517	9.5	230	80.4	85.6	135	14.5	1628.1
11	170	97	575	9.5	285	79.7	82.2	107	18.3	1599.0
12	190	91	478	10	295	74.2	81.6	97	22.6	1500.4



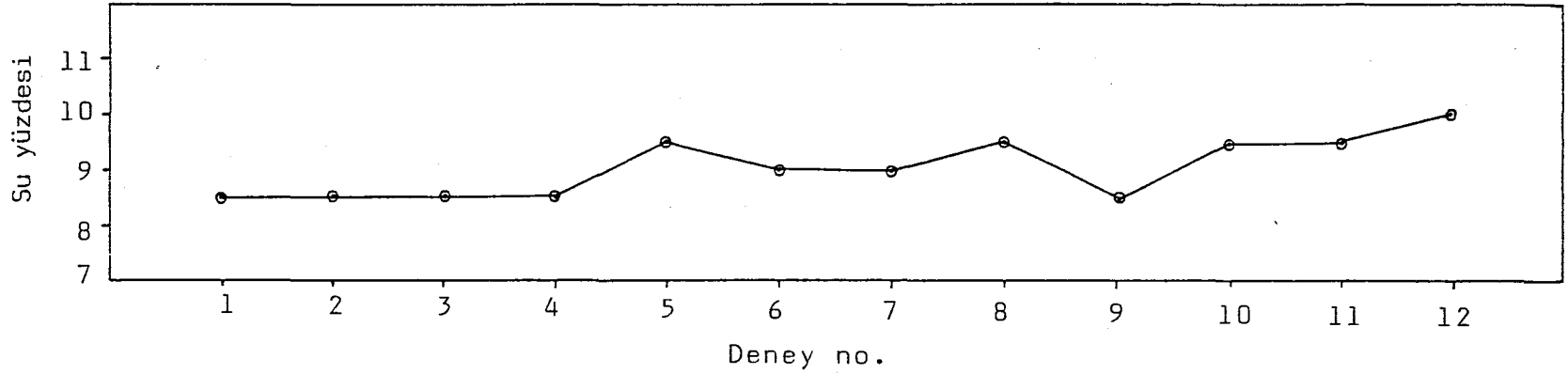
Şekil 4.16. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi



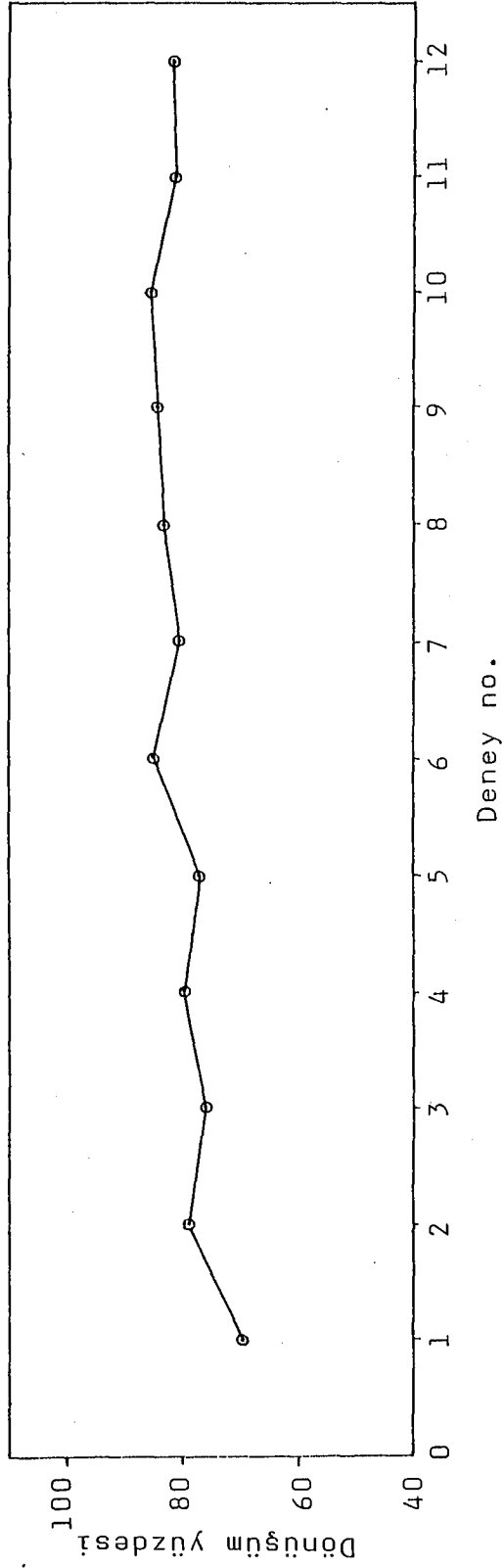
Şekil 4.17. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.18. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



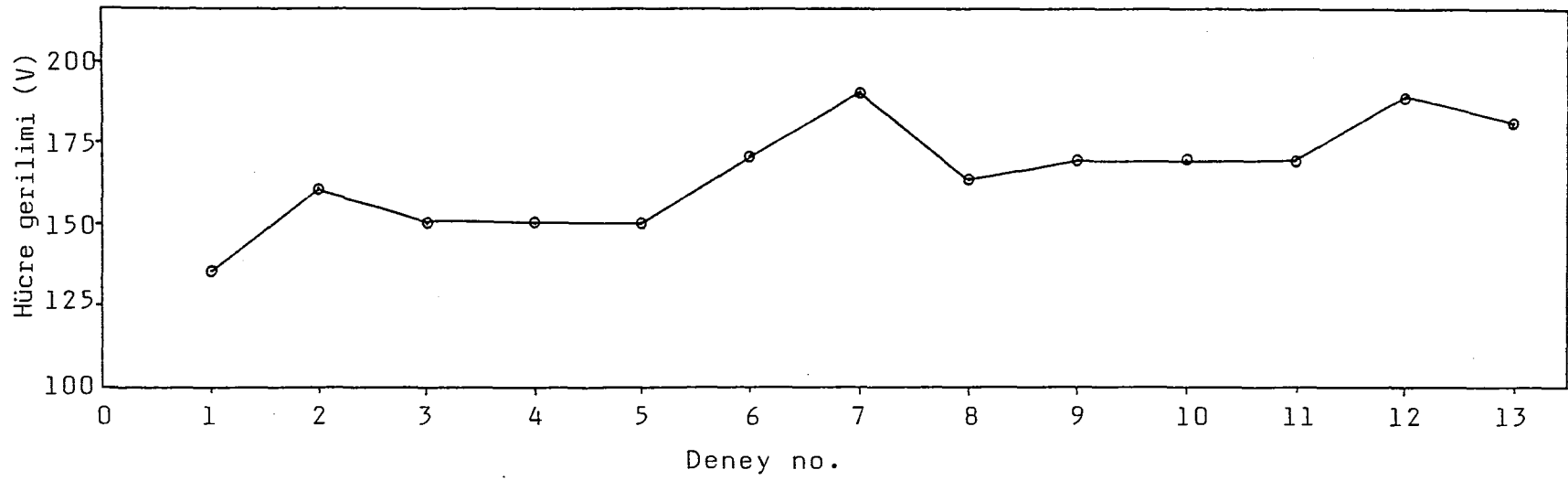
Şekil 4.19. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi



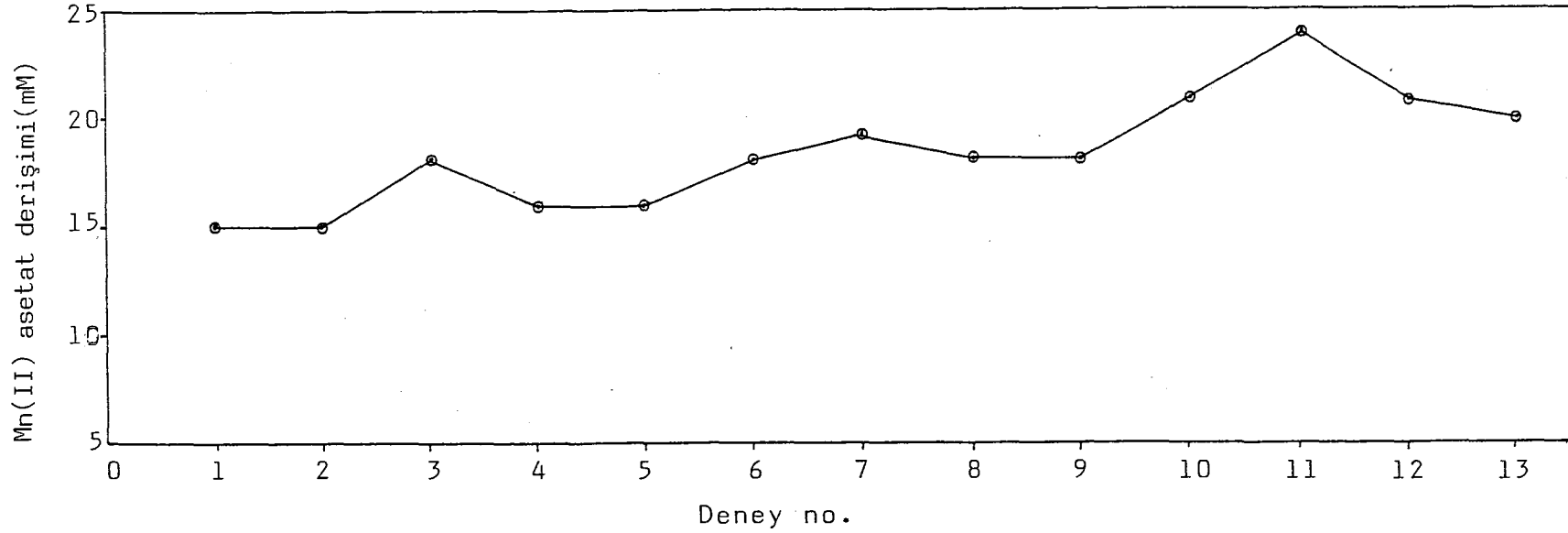
Şekil 4.20. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi

Çizelge 4.5. Sürekli proseste (0.04 ml/sn akım hızı ve düşük derişimde) simpleks optimizasyonu deney sonuçları

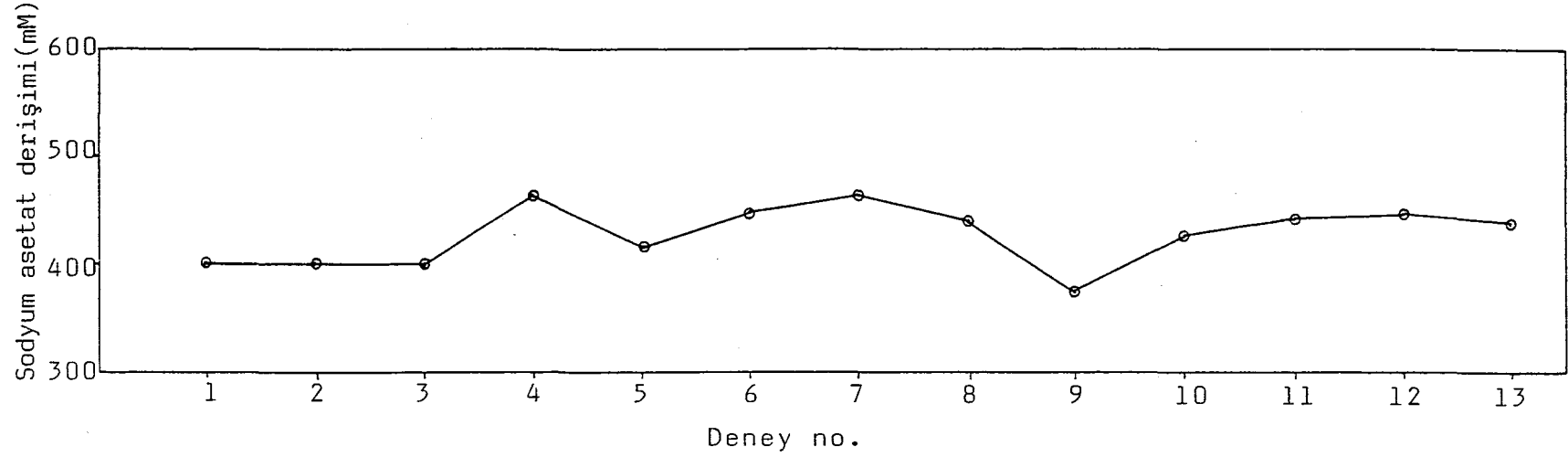
Simpleks algoritmasına göre deney sonuçları					S O N U Ç L A R					
Deney no	Toplam hücre gerilimi (V)	Mangan(II) asetat derişimi (mM)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su Yüzdesi	Akım şiddeti (mA)	Mangan(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi	Enerji tüketimi kw-st/kg	Hacim-zaman verimi Kg/m ³ sn
1	135	15	400	8.5	100	10.0	66.7	38.6	40.4	202.4
2	160	15	400	8.5	165	10.6	70.8	24.8	74.5	214.7
3	150	18	400	8.5	145	12.9	71.6	34.3	50.5	260.7
4	150	16	465	8.5	165	11.0	68.7	25.7	67.4	222.5
5	150	16	416	9.5	145	10.7	67.0	28.5	60.7	216.8
6	170	18	441	9.0	180	13.2	73.8	28.4	69.1	268.0
7	190	19	461	9.5	230	13.6	71.9	22.9	95.8	276.4
8	165	18	437	7.5	165	13.2	73.5	30.9	61.6	267.3
9	170	18	374	8.5	160	13.1	73.2	31.7	61.9	265.9
10	170	21	426	8.5	165	15.6	74.4	36.5	53.8	316.0
11	170	24	439	8.0	170	18.0	75.2	40.9	48.0	364.9
12	190	21	446	8.0	230	15.2	72.7	25.6	85.7	309.0
13	180	20	434	8.0	180	14.9	74.8	32.0	64.9	302.3



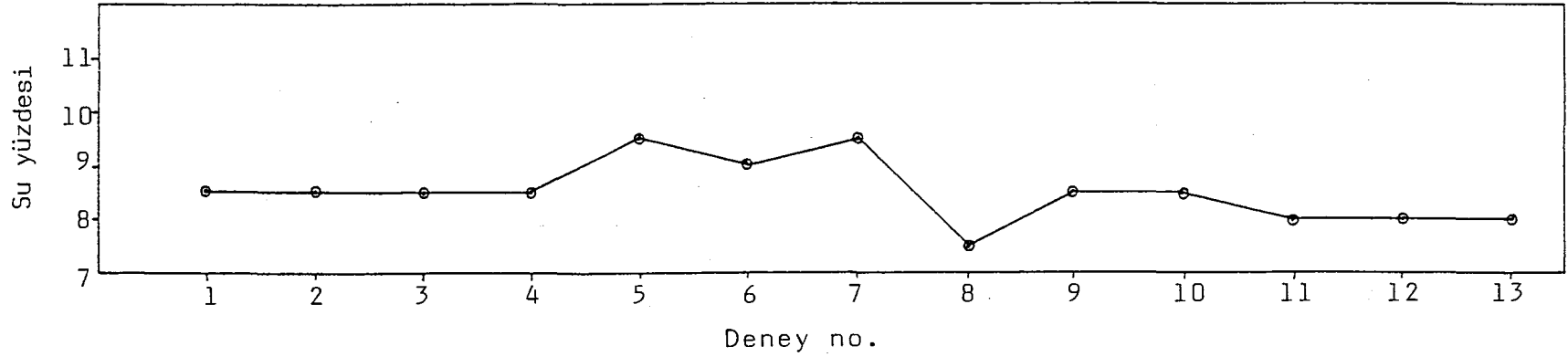
Şekil 4.21. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi



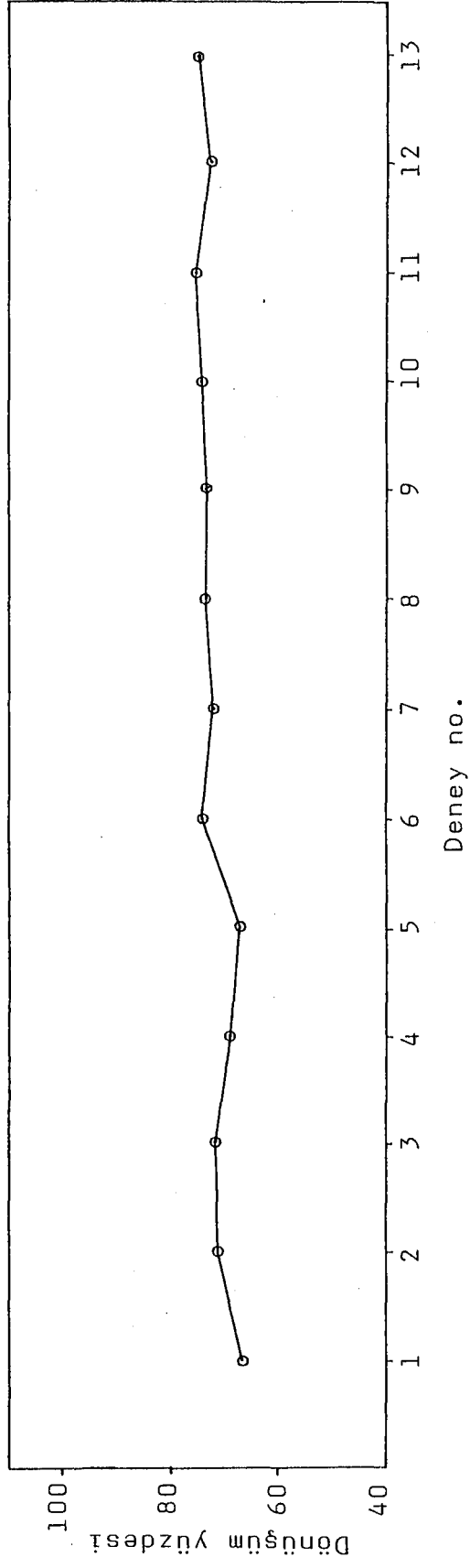
Şekil 4.22. Mangan(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.23. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.24. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 4.25. Mn(II)-Mn(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi

4.3. Mangan(III) Asetat Üzerinde Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları

Bu bölümde çalışmalardan elde edilen ürünlerin standartlarla UV ve IR spektrumları alınarak karşılaştırılması verilmiştir.

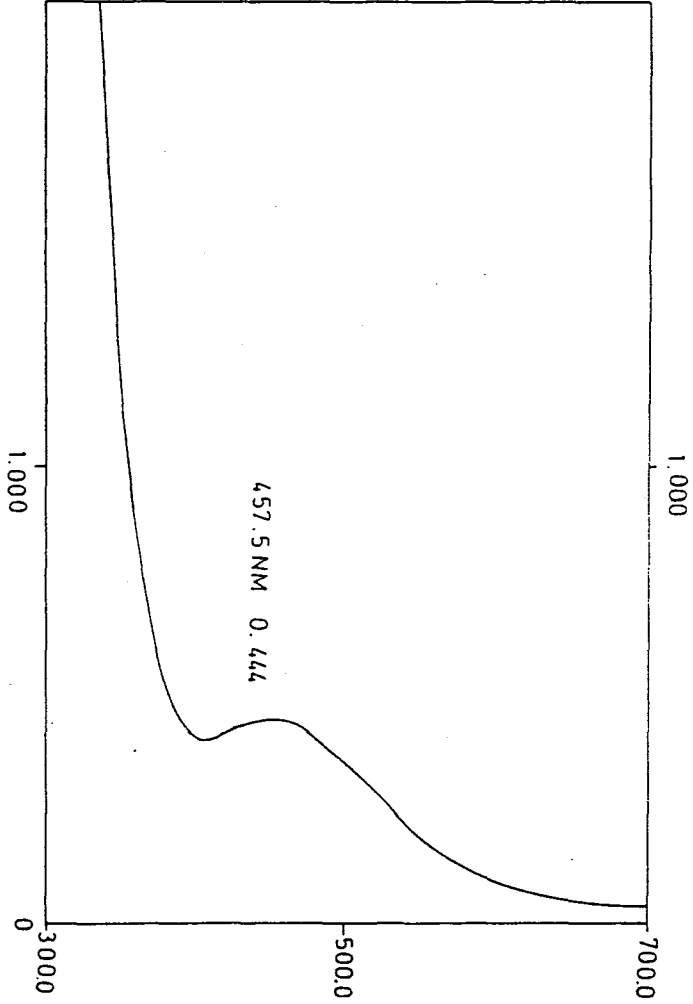
4.3.1. Ultraviyole spektroskopisi (UV)

Çalışmalardan elde edilen ürünlerin Mangan(III) asetat miktarları bölüm 3.8.1'de belirtildiği şekilde UV spektroskopisi ile yapılmıştır. Her bir deney için en az üç ölçüm alınmış ve sonuçlar bunların ortalaması alınarak verilmiştir. Çalışmalarda UV spektroskopisi ve titrimetrik yöntem sonuçlarının büyük bir yaklaşım içinde olduğu görülmüştür(Ek Açıklamalar H).

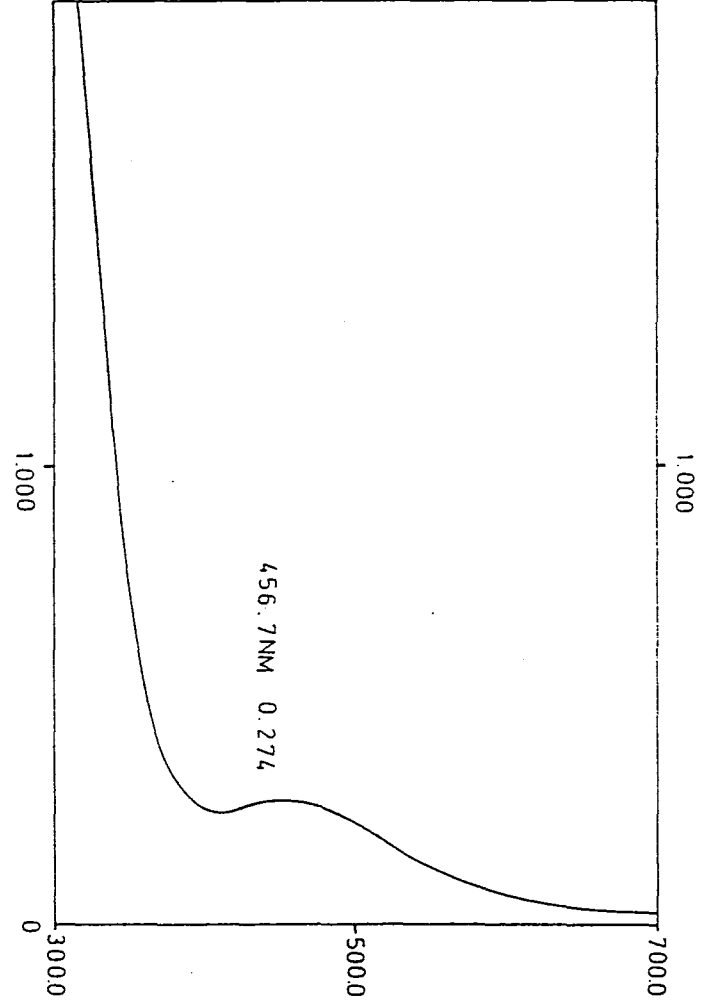
Çalışmada elde edilen mangan(III) asetat ile standartın, UV spektrumlarının karşılaştırılmasıyla (şekil 4.26) aralarında tam bir uyum olduğu görülmüştür.

4.3.2. Infrared spektroskopisi (IR)

Çalışmada elde edilen mangan(III) asetatın IR spektrumu (şekil 4.27) ve standart mangan(III) asetatın IR spektrumuyla (şekil 4.28) karşılaştırılmış ve aralarında yine büyük bir uyum görülmüştür.

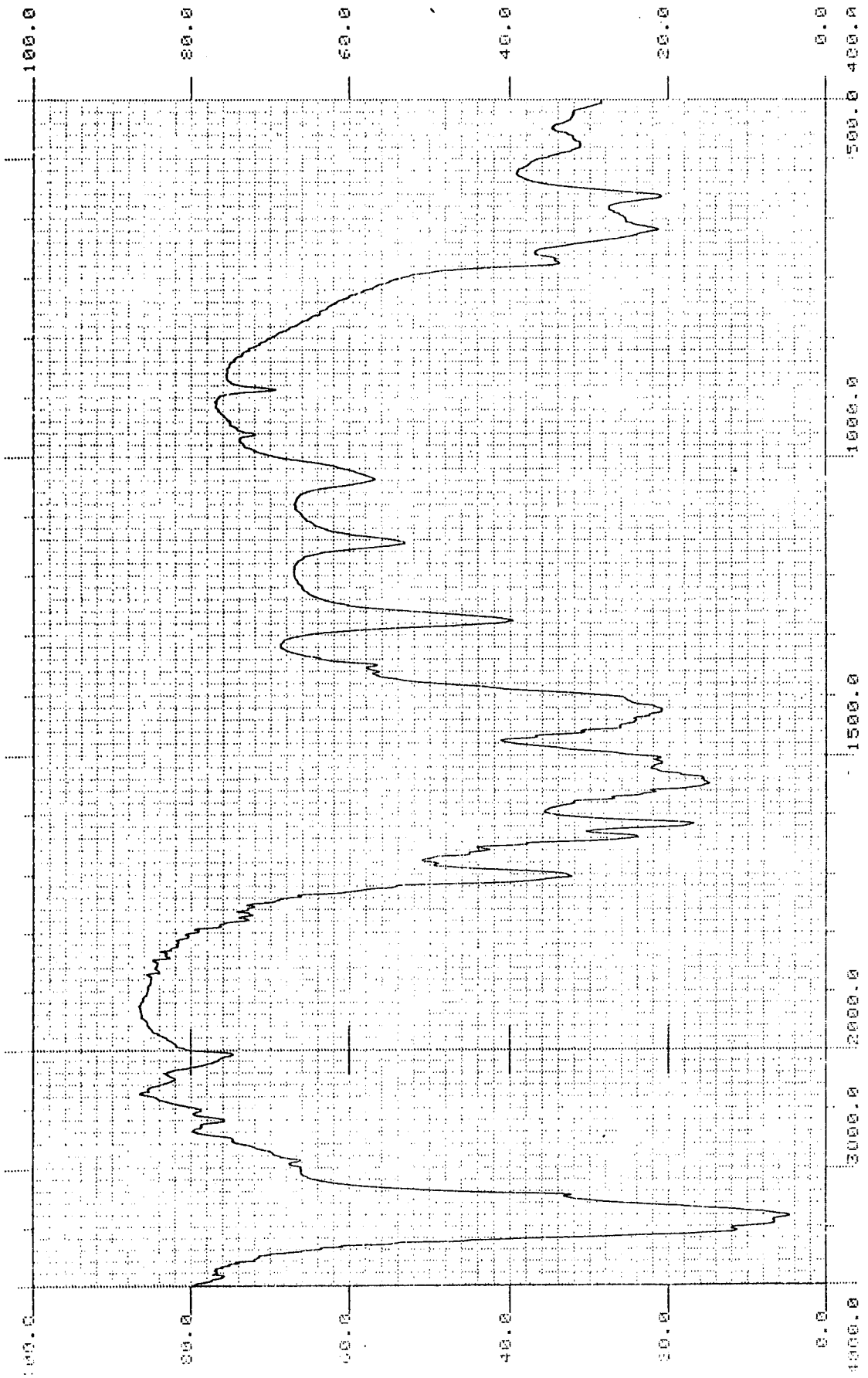


Elde edilen Mn(III) asetat

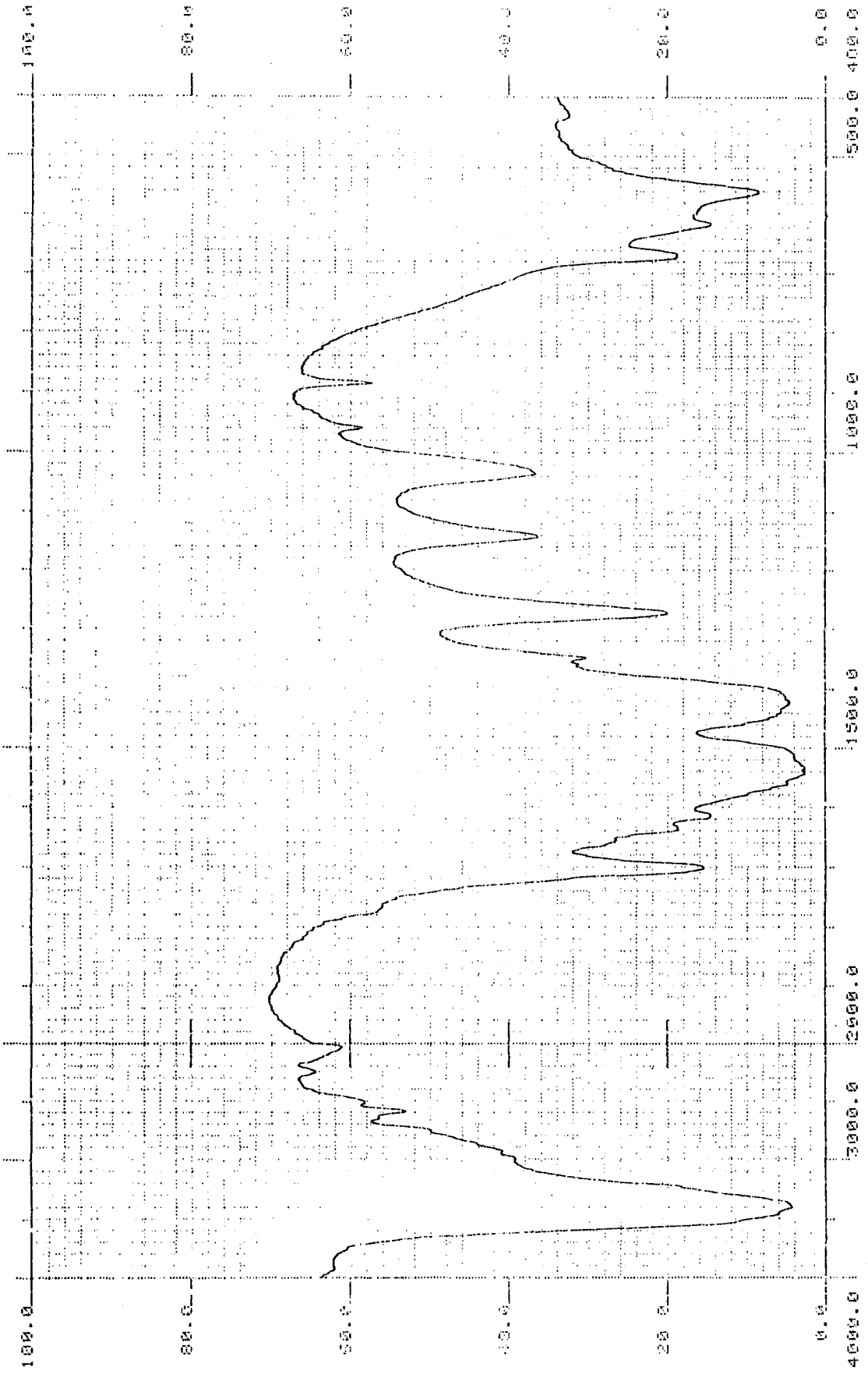


Standart Mn(III) asetat

Şekil 4.26. Standart Mn(III) asetat ile, elde edilen Mn(III) asetatın UV spektrumları



Şekil 4.27 Elde edilen mangan(III) asetatın IR spektrumu



Şekil 4.28. Standart mangan(III) asetatın IR spektrumu

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu bölümde akım-gerilim eğrileri sonuçları ile kesikli ve sürekli proseslerdeki simpleks optimizasyonu deney sonuçlarının değerlendirilmeleri yapılmıştır.

5.1. Akım-Gerilim Eğrileri Sonuçları

Mangan(II) asetat içermeyen Sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri şekil 4.1'de görülmektedir. Bu eğrilerden yüksek sodyum asetat derişimli çözeltilerde, Kolbe tepkimesinin artan bir önem kazandığı, 70-80 Volt'un üzerinde önemli ölçüde meydana geldiği anlaşılmaktadır. 120-130 voltun üzerindeki gerilimlerde bu tepkimenin hızının önemli ölçüde artması, bu gerilimin üzerinde yapılacak Mangan(II) asetat elektrolizlerinde akım veriminin düşmesine neden olabilecektir. Fakat çözeltide başka bir elektroaktif madde varlığının diğerinin yükseltgenme potansiyelini değiştirebileceği hatırlanmalıdır. Daha yüksek gerilimlerin (180 Volt) üzerinde ise, yüksek Sodyum asetat derişimli çözeltilerde, akım, çok yüksek değerlere ulaşmış ve reaktördeki gaz çıkışlarının daha da arttığı görülmüştür.

Mangan(II) asetat derişiminin elektroliz edilecek çözeltilerin akım-gerilim eğrileri üzerindeki etkisi şekil 4.2'de görüldüğü gibi pek önemli değildir. Mangan(II) asetat içeren çözeltilerde Sodyum asetat derişiminin akım-gerilim eğrileri üzerindeki etkisi ise (şekil 4.3) mangan içermeyen çözeltilerdekine benzemektedir.

Su oranının artması, beklendiği üzere akım-gerilim eğrilerini önemli ölçüde etkilemektedir (şekil 4.4). Sulu çözeltilerde Kolbe tepkimesinin daha düşük gerilimlerde gerçekleştiği bilindiğine göre, su oranının akım verimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğu düşünülebilir.

Ayrıca, şekil 4.4'ten görüleceği gibi, iletkenliği arttırmak için ya Sodyum asetat derişiminin ya da su yüzdesinin arttırılması gerekir. Su yüzdesinin artması Kolbe tepkimesini arttıracığından, aynı iletkenliği sağlamak için Sodyum asetat derişimini arttırmak daha uygundur. Bu durum şekil üzerinde b ve c eğrileri ile çok açık şekilde görülmektedir.

5.2. Kesikli Proseste Simpleks Optimizasyonu Deney Sonuçları

Optimizasyon boyunca dönüşüm oranlarındaki değişimler çizelge 4.1'de görülmektedir. İlk yedi elektroliz koşulları bölüm 3.6'da açıklandığı şekilde belirlenmiş, simpleks adımları ise 7'nci deneyden itibaren başlamıştır. Optimizasyon boyunca değişken düzeylerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, optimuma doğru ilerlemede hangi değişkenlerin daha etkili olduğunu belirlemek amacıyla şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 incelenmiştir. İlk simpleks adımının başlamasıyla 7'nci deneyde: toplam hücre gerilimi (150V), Mn(II) asetat derişimi (92 mM), NaOAC derişimi (416 mM) etken düzeylerinde bir değişiklik yok iken yalnızca su yüzdesinin 6'ncı deneyde %8.5'dan, 7'nci deneyde %9'a yükselmesi sentez sonunda dönüşümün %89.7'den %98.6'ya yükselmesine neden olmuştur. Ancak bir sonraki deneyde toplam hücre geriliminin diğer etken düzeyleri sabit kalırken, 145 volta düşmesi % dönüşümün de %94'e düşmesine neden olmuştur. Bunun üzerine 9'ncü deneyde, su yüzdesi sabit kalırken toplam hücre gerilimi 170 Volta, Mn(II) asetat derişimi, 98 mM, ve Sodyum asetat derişimi, 439 mM'a yükselmiş ve bunun sonucunda % dönüşüm 99.6 değerine ulaşmıştır. Daha sonra 10'ncü deneyde toplam hücre geriliminin 185 volta, Mn(II) asetat derişiminin (102 mM), NaOAC derişimi (458 mM) ve su % si 9.5 değerlerine daha da yükselmeleri % dönüşümü arttırmamış aksine 95.5 değerine düşürmüştür. Deneylerden görüldüğü gibi kesikli proses çalışmalarında en yüksek dönüşüm değerine;

Toplam hücre gerilimi : 170 V
 Mn(II) asetat derişimi : 98 mM
 Sodyum asetat derişimi : 439 mM
 Su % : 9

olduğu koşullarda %99.6 değeriyle ulaşılmıştır. Bu dönüşüm yüzdesi, mangan(III) asetat sentezinde ulaşılabilecek en yüksek değer olarak görülebilir.

5.3. Sürekli Proseste Simpleks Optimizasyonu Deney Sonuçları

Akım hızı 0.02 ml/sn ve (50-125 mM) yüksek derişim aralığındaki çalışmaların optimizasyon boyunca dönüşüm oranlarındaki değişmeler çizelge 4.2'de görülmektedir. İlk beş elektroliz koşulları bölüm 3.6'da açıklandığı şekilde belirlenmiş bu çalışmada simpleks adımları 6'ncı deneyle başlamıştır. Bu deneyde toplam hücre gerilimi, 170 Volt'a mangan(II) asetat derişimi, 98 mM, sodyum asetat derişimi, 440 mM'a yükselirken su % si 9'a düşmüştür. Bu çalışma sonunda dönüşüm 92.4'e yükselmiştir. Yedinci deneyde su yüzdesi sabit kalırken, hücre gerilimi, mangan(II) asetat derişimi ve sodyum asetat derişiminin sırasıyla 190 Volt, 103 mM, 461 mM'lara yükselmesi % dönüşümde bir yükselmeye neden olmamış, aksine 89.6'ya düşmüştür. Bunun üzerine bir sonraki çalışmada tüm etken düzeyleri; toplam hücre gerilimi, Mn(II) asetat derişimi, sodyum asetat derişimi ve su % si; 165 V, 97 mM, 437 mM ve 7.5 değerlerine düşmüş ve bunun sonucunda dönüşüm % 90.4 değerine küçük bir yükselme göstermiştir. Toplam hücre gerilimi 170 Volt düzeyinde kalırken, Mn(II) asetat derişimi, 88 mM'a, gelmiş, Sodyum asetat derişimi ve su yüzdeleri sırasıyla 471 mM, 8.5 değerlerine yükselmiştir. Bu çalışmada, en yüksek dönüşüm değeri olan % 93.6 değerine ulaşılmıştır. Daha sonraki etken düzeylerindeki küçük değişiklikler % dönüşüm değerinde fazla etkili olmamıştır. Bu sonuçlar şekil 4.11, 4.12 4.13, 4.14 ve 4.15'in değerlendirilmesiyle görülebilir. Sonuçta bu grup çalışmada elde edilen,

Toplam hücre gerilimi	: 170 Volt
Mn(II) asetat derişimi	: 88 mM
Sodyum asetat derişimi	: 471 mM
Su %	: 8.5
Dönüşüm %	: 93.6

koşulların en yüksek dönüşüm yüzdesini verdiği görülmüştür. Çizelge 4.3'ten görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla akım şiddetinde artma olmasına karşın dönüşüm yüzdesinde belirgin bir azalma gözlenmiştir.

Akım hızı 0.04 ml/sn ve yüksek derişim (50-125 mM) aralığındaki çalışmaların optimizasyon boyunca dönüşüm oranlarındaki değişmeleri çizelge 4.4'de görülmektedir. Bu grupta da ilk beş elektroliz koşulları bölüm 3.6'da açıklandığı şekilde belirlenmiş ve simpleks adımları 6'ncı deneyle başlamıştır. Burada da optimum koşulun belirlenmesi şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'nin incelenmesiyle açıklanacaktır. İlk simpleks adımında (6'ncı deney) etken düzeylerinde toplam hücre gerilimi, 170 Volt, Mangan(II) asetat derişimi 98 mM, sodyum asetat derişimi 440 mM, ve su %9 düzeyinde iken %85'lik bir dönüşüm elde edilmiş, daha sonra simpleks adımlarının ilerletilmesiyle 5'nci simpleks adım olan 10'ncu deneyde toplam hücre gerilimi, 170 Volt ve Mangan(II) asetat derişimi, 94 mM, düzeyinde kalırken, sodyum asetat derişiminin 517 mM'a ve su %sinin 9.5'a yükselmesiyle %85.6 lık bir dönüşüm elde edilmiştir. Bir sonraki çalışmada toplam hücre gerilimi, 170 Volt, Mangan(II) asetat derişimi 97 mM, sodyum asetat derişiminin 575 mM'a yükselmesi % dönüşüme olumlu bir katkı getirmemiştir. Böylece bu grup çalışmada, %85.6'lık en yüksek dönüşüm değerlerindeki çalışma koşulları aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Toplam hücre gerilimi	: 170 Volt
Mn(II) asetat derişimi	: 94 mM
Sodyum asetat derişimi	: 517 mM
Su yüzdesi	: 9.5
Dönüşüm yüzdesi	: 85.6

Ayrıca, 0.04 ml/sn akım hızı, düşük derişim (5-25 mM) aralığındaki çalışmaların optimizasyon boyunca değişimleri çizelge 4.5'te görölmektedir. Bu grup çalışmalarda da simpleks adımları 6'ncı deneyden itibaren başlamıştır. Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'in incelenmesiyle; İlk simpleks adım (6'ncı deney), toplam hücre gerilimi, 170 Volt, Mangan(II) asetat derişimi, 18 mM, Sodyum asetat derişimi, 441 mM, ve su yüzdesi 9 değerinde iken %73.8'lik bir değer elde edilmiş, simpleks adımlarının ilerlemesiyle % dönüşümde belirgin bir değişiklik görülmemiş en yüksek dönüşüm değerine;

Toplam hücre gerilimi	: 170 Volt
Mangan(II) asetat derimi:	24 mM
Sodyum asetat derişimi	: 439 mM
Su yüzdesi	: 8

koşullarında %75.2'lik bir değerle ulaşılmıştır. Bu grup çalışmada da mangan(II) asetat derişiminin 5-25 mM aralığında seyreltik olması % dönüşümü sınırladığı söylenebilir.

Sonuç olarak, kesikli proseste çizelge 4.1'den görüleceği gibi en yüksek elektrokimyasal dönüşüme 9 nolu deneyde %99.6 ile rastlanmaktadır, ancak bu deney koşullarında hacim-zaman verimi ve enerji tüketimi optimum değerlerde değildir. Halbuki 8 nolu deneyde her ne kadar dönüşüm %94'de kalmış ise de Hacim-Zaman veriminin 1108 kg/m³sn ve enerji tüketiminin de 11 kw.st/kg olması endüstriyel açıdan gerek ilk yatırım maliyetleri (H.Z.V.) ve gerekse işletme maliyetleri (E. Tüketimi) düşük olduğu bir değer olarak üzerinde daha çok durulması gerekir.

Sürekli proseste de kesikli prosestekine benzer sonuçlar görölmektedir. Örneğin; çizelge 4.2'de en yüksek Mn(III) asetat dönüşümü her ne kadar 9 nolu deneyde % 93.6 ise de bu deneyde harcanan elektrik ve hacim-zaman veriminin nisbeten küçük olması endüstriyel boyutlarda düşünlüdüğünde 6 nolu deney verilerinin seçilmesini öngörür.

Zira burada her ne kadar dönüşüm %92.4 ise de enerji tüketiminin 20.8 kw-st/kg olan ve hacim-zaman veriminin de 915.7 kg/m³sn ile bu seride en yüksek 2'ci değere ulaşmış olması bize ekonomik açıdan büyük avantajlar sağlar.

Aynı olaya çizelge 4.4 ve 4.5 de de rastlarız. Çizelge 4.4'de en yüksek verim %85.6 ile 10 nolu deney ise de, enerji tüketimi ve hacim-zaman verimi dikkate alındığında en optimum deney verilerinin verim %85 olarak, 6 nolu deney verileri olduğu kolayca görülür.

Çizelge 4.5'de ise %75.2 dönüşüm ile 11 nolu deney gerek enerji tüketimi, hacim-zaman verimi ve gerekse dönüşüm açısından en uygun deney koşullarıdır.

Sonuç olarak bu çalışma verilerinden görüleceği gibi;

1. Kesikli proseste çok yüksek bir dönüşüm oranına çıkmak mümkündür ve bu dönüşüm oranı için enerji tüketimi ve hacim-zaman verimi değerleri de proses için oldukça uygun değerlerdir.

2. Sürekli proseste prosesin ekonomikliği tamamen akım hızına bağlıdır, akım hızının iki katı yüksek olması enerji tüketiminde yarıyarıya bir düşme sağladığı gibi hacim-zaman veriminin de çok arttığı görülmektedir.

3. Mangan(II) derişiminin çökmeyi önlemek açısından azaltılması negatif bir etki yapmaktadır. Bu derişimde enerji tüketiminin çok artmış olması Kolbe tepkimesinin ön plana çıktığının bir ölçüsüdür. Kanımızca bundan sonraki optimizasyon deneylerinin daha yüksek akım hızlarında yapılması enerji tüketimi ve hacim-zaman veriminde de büyük artışlara neden olacaktır.

EK AÇIKLAMALAR A

ENDÜSTRİDE UYGULANAN ELEKTROKİMYASAL İNORGANİK PROSESLER

<u>Ürünler</u>	<u>Çıkış maddeleri</u>
Elementel flor	KF XHF
Azot triflorür	Üre veya NH_4F/HF
Sodyum klorat	NaCl
Sodyum perklorat	$NaClO_3$
Sodyum hiporlorit	Deniz suyu veya $Cl_2 + NaOH$
Elementel klor	NaCl/KCl
Sodyum hidroksit	NaCl
Elementel sodyum	Ergimiş NaCl
İyodatlar ve periyodatlar	İyot
Bromatlar	Bromürler veya $Br_2 + NaOH$
Elementel oksijen ve hidrojen	$H_2O + NaOH$
Ağır su	$H_2O + KOH$
Hidrojen peroksit	$(NH_4)_2SO_4$ ve/veya H_2SO_4
Persülfürik asit ve persülfatlar	$(NH_4)_2SO_4$ ve/veya H_2SO_4 ($KHSO_4$)
Sodyum perborat	$Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$
Mangan dioksit	$MnSO_4$
Potasyum permanganat	K_2MnO_4
Bakır(I) oksit	$Cu + NaCl + NaOH$
Civa(II) oksit	Civa anot + NaOH
Potasyum ferrisiyanür	$K_4Fe(CN)_6$
Elementel Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Mn, Ga, Tl, In, Al, Mg, Ti, Nb, Ta, Li, Ce, La, Be, B	Genel olarak, oksitlerinin asit liçi çözeltisi

EK AÇIKLAMALAR B

ÖNEMLİ ORGANİK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

More than 100 electro-organic processes have reached bench scale or beyond

Product	Reactant	Status ^a	Developer	Product	Reactant	Status ^a	Developer
<i>N,O</i> -Acetals of <i>N</i> -ethylcarbamamides	<i>N</i> -Ethylcarbamamides	P	Hoechst	Carbamates	Ethyl oxalate	B	Royal Dutch/Shell
Acetylene dicarboxylic acid	2-Butyne-1,4-diol	P or C	BASF	<i>p</i> -Carbomethoxybenzyl alcohol	Dimethyl terephthalate	P	Hoechst
Acipinonitrile	Acrylonitrile	C	Monsanto, Asahi Chemical, Rhône-Poulenc	Chloral	Ethanol	P or C	Schering AG
<i>o</i> -Alkyl acetanilides	Benzoyl sulfide, sulfone, or sulfone	P	Monsanto	1,4-Cyclohexadiene	Benzene	P	Esso
Aminobenzoic acids	Nitrotoluenes	B or P	Electricité de France	Diacetone-2-keto-L-gulonolonic acid	Diacetone-D-glucose	P	Hoffmann-La Roche
<i>o</i> -Aminobenzyl alcohol	Andranilic acid	P or C	BASF	Dialdehyde starch	Starch	P or C	Miles Laboratories, Harsco, India
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	C	India	2,4-Diaminophenol	<i>m</i> -Dinitrobenzene	C	India
Aminocapronitrile	Aciponitrile	P	U.S.S.R.	Dianilidine	<i>o</i> -Nitroanisole	C	India
3-Amino- <i>p</i> -cresol	3-Nitro- <i>p</i> -cresol	P or C	India	2,2'-Dichloro-4,4'-diazobenzene	<i>o</i> -Chloronitrobenzene	B	India
1-Amino-4-methoxynaphthalenes	Nitronaphthalenes	P	BASF	3,8-Dichloropicolinic acid	Tetachloropicolinic acid	P	Dow Chemical
3-Aminomethylpyridine	3-Cyanopyridine	P or C	India, U.S.S.R.	1,4-Dihydronaphthalene	Naphthalene	P	Hoechst
<i>o</i> -Aminophenol	<i>o</i> -Nitrophenol	P or C	India	1,4-Dihydronaphthyl ethers	Naphthyl ethers	P	Hoechst
<i>p</i> -Aminophenol	<i>p</i> -Nitrophenol	C	India	2,3-Dihydroxy-2,3-bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dimethylbutane	<i>p</i> -Hydroxypropiophenone	P	Sorapac
<i>p</i> -Aminophenol	Nitrobenzene	P or C	Bayer, Miles Laboratories, CUB Developments, Japan Holliday, India	Dihydrophthalic acid	Phthalic anhydride	C	BASF
Aminoguanidine salts	Nitroguanidine	C	India	<i>m</i> -Dimethylaminobenzyl alcohol	<i>m</i> -Dimethylaminobenzoic acid	P or C	BASF
Aniline sulfate	Nitrobenzene	C	India	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl-tetrachloroindole	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl-tetrachlorophthalimide	P or C	Ciba-Geigy
<i>p</i> -Anilidine	Nitrobenzene	P or C	BASF	2,5-Dimethoxydihydrofuran	Furan	C	BASF
Anthraquinone	Anthracene	C	Holliday	Dimethyl sulfoxide	Dimethyl sulfide	C	Glanzstoff, Akzo, Petroles d'Aquitaine, Japan
Aromatic acids and aldehydes	Xylenes, cresols, etc.	P	Electricity Council Research Center	Dodecanedicarboxylic acid	Ethane tetracarboxylate	C	Monsanto
Benzaldehyde	Toluene	P or C	Eidgenössische Technische Hochschule, Zurich, India	Ethane tetracarboxylate	Malonic diester	B	Monsanto
Benzidines	Nitrobenzenes	C	India	α -Ethylidihydroindole	α -Ethylindole	P or C	BASF
Bromocloro	Ethanol	C	India	Ethylene glycol	Formaldehyde	B or P	Electrosynthetic Co., 3M, Dai Nippon
4- <i>tert</i> -Butoxybenzaldehyde	4- <i>tert</i> -Butyltoluene	P or C	BASF	Fluorinated carboxylic acids	Alkanoic acid fluorides	C	3M
4- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyde	4- <i>tert</i> -Butyltoluene	P or C	BASF, Hoffmann-La Roche	Fluorinated methanesulfonic acids	bis-Fluoro sulfonyl methane	C	3M
Calcium gluconate/lactobionate	Glucose/lactose	C	Sandoz, India, Chelaro Rotterdam, Poland				

^a B = Significant bench-scale development, P = pilot-plant development, C = commercial process. Most developments in India are by the Indian Central Electrochemical Research Institute.

Product	Reactant	Status ^a	Developer	Product	Reactant	Status ^a	Developer
Fluorinated and partially fluorinated alkanes, chloroalkanes, and carboxylic acids	Alkanes, chloroalkanes, alkanolic acid fluorides	B or P	Phillips Petroleum	α -Naphthol	Naphthalene	P or C	BASF, Union Carbide, Eastman Kodak
Geraniol, Nerol	N,N-Diethyl-O-geranyl (nonyl)-hydroxylamine	B or P	U of Newcastle	Nicotinic acid	Quinoline	P	U S S R.
Glyoxylic acid	Oxalic acid	C	Rhône-Poulenc, Steetley Chemical, Japan	p-Nitrobenzoic acid	p-Nitrotoluene	C	India
Hexa decanedioic ester	Monomethyl acetate	P or C	Soda Aromatic	Oxalic acid	Carbon dioxide	B or P	Dechema Institute, U of Newcastle
Hexahydrocarbazole	Tetrahydrocarbazole	C	BASF	p-Phenetididine	Nitrobenzene	P or C	India
Hexafluoropropylene oxide	Hexafluoropropylene	C	Hoechst	Phenylhydrazine	Diazoaminobenzene	P or C	Hoechst
1,6-Hexanediamine	Adiponitrile	P or C	U S S R, Union	Phthalide	Ammonium phthalamate	P or C	BASF
Hydroquinone	Benzene	P	Rheinische Braunkohlen Kraftstoff, Tennessee Eastman	Pinacol	Acetone	P	BASF, Bayer, Japan, Diamond Shamrock
p-Hydroxyphenyl-acetic acid		C	Otsuka	Perfluorinated dialkyl ethers	Dialkyl ethers	C	3M
Iodolorm	Ethanol	P or C	Schering AG, India	Perfluorooctanoic acid	Octanoyl fluoride	C	3M
Isobutyric acid	Isobutanol	P or C	U S S R.	bis-Phenol ethane	p-Hydroxybenzaldehyde	P	Monsanto
Isocyanates	Ethyl oxalate	B or P	Royal Dutch/Shell	Piperidine	Pyridine	C	Robinson Bros. BASF
Isolindole	Phthalimide	P or C	Ciba-Geigy	Propionic acid	Propargyl alcohol	P or C	Kellogg, Bayer, Dow Chemical, U of Dortmund, U of Newcastle
Maltol, ethyl maltol	Furfuryl alcohol	C	Otsuka	Propylene oxide	Propylene	P	
Melamine	Hydrogen cyanide	P	Sohio	Pyrenequinone	Pyrene	C	Holliday
Metanilic acid	m-Nitrobenzenesulfonic acid	P or C	Holliday, BASF, CJB Developments, U S S R.	4,4'-bis-Pyridinium salts	Pyridinium salts	P	Soda Aromatic, ICI
p-Methoxy benzaldehyde	p-Methoxytoluene	C	BASF, India	Quinone	Benzene	P	Stavely, Carus, U of British Columbia
p-Methoxybenzyl alcohol	p-Methoxytoluene	C	BASF	Saccharin	Toluene-o-sulfonamide	P or C	India, Boots, Holliday
Methyl ethyl ketone	Butene	P	Exxon	Salicylaldehyde	Salicylic acid	C	U S S R., India
4-Methyl-5-hydroxymethyl imidazole	4-Methylimidazole-5-carboxylic acid	P	BASF, Bridge Chemical	Sebacic esters	Adipic half esters	P or C	BASF, Asahi Chemical, U S S R.
2-Methyl indole	2-Methyl indole	C	Holliday	Semicarbazide	Nitrourea	P or C	U S S R.
2-Methyl naphthaquinone	2-Methyl naphthalene	P	Holliday	Sorbic acid	Butadiene/acetic acid	B	Monsanto
2-Methyl-1-naphthyl acetate	2-Methylnaphthalene	P or C	BASF	Sorbitol/mannitol	Glucose	C	India, Atlas Powder
Naphthaquinone	Naphthalene	P or C	Holliday, Electricity Council Research Center, B C. Research Institute-U of British Columbia	Succinic acid	Maleic acid	C	India
				Tetraalkyllead	Alkyl Bignard, Pb	C	Nalco Chemical
				Tetraalkyllead	Potassium alkylaluminates, Pb	P or C	MPI
				Tetradecandioic acid	Monomethyl suberate	C	Soda Aromatic
				Tetrahydroquinoline	Quinoline	P	U S S R.
				Tetramethyl-dithiuramdisulfide	Dimethyldithiocarbonate	B or P	Du Pont
				o-Tolidine	o-Nitrotoluene	B or P	U of Einthoven
				Tolualdehyde	Xylene	P or C	India
				o-Toluidine	o-Nitrotoluene	C	India

EK AÇIKLAMALAR C

BAZI REAKTÖRLERDE KÜTLE AKTARIM BAĞINTILARI

Reaktör	Parametre	İlişki	Kullanım Sahası
Paralel Plaka Türbülent Akım Laminer Akım	de: eşdeğer çap $Re = \frac{U \cdot de}{\nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D}$ $Sh = k \cdot de / D$	$Sh = 1.85 (Re \cdot Sc \frac{de}{L})^{1/3}$ $Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3}$	75 < Re < 7000 600 < Sc 12000 > Sc 0.05 < de/L 20 > de/L 2100 < Re 30000 > Re
Sabit Yataklı Küresel Partikül	ϵ : Porozite dp: Partikül çap $Re_p = \frac{U dp}{\nu}$ $J_D = \frac{k}{U} Sc^{2/3}$	$\epsilon J_D = 1.1 Re_p^{-0.72}$ $\epsilon J_D = 0.45 Re_p^{-0.41}$	$Re_p < 10$ $Re_p > 10$
Döner Plaka	ω : Açısal hız r : Plaka yarı ç. $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}, \quad Sh = \frac{kr}{D}$	$Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3}$	$Re < 2.7 \times 10^5$
Pompa Tipi	ω : Açısal hız h : Elkt. arası açıklık r : Diskin dış yarıçapı r _i : Diskin iç yarıçapı Qv: Hacımsal debi $Re = \frac{Qv}{h\nu}, \quad Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$	$Sh = \left(\frac{h}{r}\right)^{1/2} \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2}\right) \times (Re \times Re')^{1/2}$	$Re \times Re' < 0.75$
Kapiler Aralıklı	h : Elkt. arası mesafe r : Dış Yarıçap r _i : İç Qv: Hacımsal debi $Re = \frac{Qv}{h\nu}, \quad Sh = \frac{kh}{D}$	$Sh = 2 \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2}\right)^{1/3} \times Sc^{1/3} Re^{1/3}$ $Sh = \left(\frac{h^2}{r^2 - r_i^2}\right)^{0.8} Re^{0.8}$	$Re < 2 \cdot 10^4$ $Re > 4 \cdot 10^5$

EK AÇIKLAMALAR D
BAŞLANGIÇ SIMPLEKSİ İÇİN KATSAYILAR ÇİZELGESİ

Etken no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Köşe no.										
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,500	0,866	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,500	0,289	0,817	0	0	0	0	0	0	0
5	0,500	0,289	0,204	0,791	0	0	0	0	0	0
6	0,500	0,289	0,204	0,158	0,775	0	0	0	0	0
7	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,764	0	0	0	0
8	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,756	0	0	0
9	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,750	0	0
10	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083	0,745	0
11	0,500	0,289	0,204	0,158	0,129	0,109	0,094	0,083	0,075	0,742

EK AÇIKLAMALAR E

SIMPLEKS OPTİMİZASYON PROGRAMI

```

10 BASLAMA=1:YDK=0:CLS
20 ISARET=0:IMAX=50:PRINT
30 DIM A$(20),RANGE(20),R(IMAX),RM(IMAX),T(20),ORTA(20)
40 DIM DRANK(IMAX),RANK(IMAX),EK(20),KONT(20),SAY(IMAX),ESKISAY(IMAX)
50 DIM ALT(20),UST(20),IM(20,20)
60 COLOR 4,1,14
70 LOCATE 10,20:PRINT "
80 LOCATE 11,20:PRINT "
90 LOCATE 12,20:PRINT "
100 LOCATE 13,20:PRINT "
110 LOCATE 14,20:PRINT "
120 FOR UV=1 TO 3000:UV1=UV+1:NEXT UV
130 COLOR 4,1,14:CLS:INPUT "BAĞIMSIZ DEĞİSKEN SAYISI ";K
140 INPUT " ILK ADIM BÜYÜKLÜĞÜ (% OLARAK) ";SS
150 PRINT:INPUT" DENEYLE(>D)/SİMİLASYONLA(>S)";G$
160 DIM XN(IMAX,K):DIM X(IMAX,K)
170 PRINT
180 FOR H=1 TO K
190 EK(H)=.5
200 NEXT H
210 FOR C=1 TO K
220 PRINT C
230 INPUT " DEĞİSKENİN ADI .....>";A$(C)
240 NEXT C
250 IF G$="D" OR G$="d" THEN GOTO 270
260 GOTO 310
270 CLS:FOR COL=1 TO K
280 COLOR 14,4,1:PRINT A$(COL) ".....""AYARLANABİLİRLİĞİ"
290 INPUT KONT(COL)
300 NEXT COL
310 PRINT
320 CLS
330 COLOR 4,1,14:PRINT"DEĞİSKEN DÜZEYLERİNİN ALT VE ÜST SINIRLARI : "
340 CLS
350 PRINT
360 FOR C=1 TO K
370 PRINT A$(C)"".....""ALT SINIRI"
380 INPUT ALT(C)
390 PRINT A$(C)"".....""ÜST SINIRI"
400 INPUT UST(C)
410 RANGE(C)=UST(C)-ALT(C)
420 PRINT
430 NEXT C
440 CLS:INPUT " BEKLENEN EN İYİ YANIT .....>";RMAX
450 GOSUB 2660
460 FOR ROW=BASLAMA TO K+BASLAMA
470 FOR COL=1 TO K
480 XN(ROW,COL)=.01*SS*TABLE(ROW,COL)+EK(COL)
490 IF XN(ROW,COL)<0 OR XN(ROW,COL)>1 THEN EK(COL)=EK(COL)/2:GOTO 480
500 X(ROW,COL)=ALT(COL)+RANGE(COL)*XN(ROW,COL)
510 IF G$="D" OR G$="d" THEN GOTO 530
520 GOTO 640
530 V=INT(X(ROW,COL)/KONT(COL))
540 IF X(ROW,COL)/KONT(COL)=V THEN GOTO 650
550 M=V+1
560 IF ABS(V*KONT(COL)-X(ROW,COL))<ABS(M*KONT(COL)-X(ROW,COL)) THEN GOTO 580
570 GOTO 620
580 X(ROW,COL)=V*KONT(COL)
590 XN(ROW,COL)=(X(ROW,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
600 GOTO 650
610 PRINT

```

```
620 X(ROW,COL)=(V+1)*KONT(COL)
630 XN(ROW,COL)=(X(ROW,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
640 PRINT
650 NEXT COL
660 NEXT ROW
670 RGMAX=1E-12
680 ISARET=1
690 FOR I=BASLAMA TO K+BASLAMA
700 GOSUB 2430
710 IF G#="S" OR G#="s" THEN GOTO 730
720 GOTO 750
730 GOSUB 2550
740 GOTO 760
750 GOSUB 2280
760 NEXT I
770 I=K+1
780 GOSUB 1580
790 FAKTOR=1
800 GOSUB 1990
810 FOR COL=1 TO K
820 IF XN(I,COL)<0 OR XN(I,COL)>1 THEN GOTO 840
830 GOTO 860
840 I=I-1
850 GOTO 1260
860 NEXT COL
870 DI=DI+1
880 GOSUB 2430
890 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 910
900 GOTO 930
910 GOSUB 2280
920 GOTO 960
930 IF G#="S" OR G#="s" THEN GOTO 950
940 GOTO 960
950 GOSUB 2550
960 IF R(I)<R(ORANK(K+1)) THEN GOTO 1200
970 FAKTOR=2
980 GOSUB 1990
990 FOR COL=1 TO K
1000 IF XN(I,COL)<0 OR XN(I,COL)>1 THEN GOTO 1020
1010 GOTO 1050
1020 I=I-1:RM(1)=R(I)
1030 GOSUB 1580
1040 GOTO 790
1050 NEXT COL
1060 GOSUB 2430
1070 IF G#="d" OR G#="D" THEN GOTO 1090
1080 GOTO 1110
1090 GOSUB 2280
1100 GOTO 1120
1110 GOSUB 2550
1120 IF R(I)<R(I-1) THEN GOTO 1140
1130 GOTO 1170
1140 RM(1)=R(I-1)
1150 GOSUB 1580
1160 GOTO 790
1170 RM(1)=R(I)
1180 GOSUB 1580
1190 GOTO 790
1200 IF R(I)>R(ORANK(2)) THEN GOTO 1220
1210 GOTO 1250
1220 RM(1)=R(I)
```

```

1230 GOSUB 1580
1240 GOTO 790
1250 IF R(I)>R(ORANK(1)) THEN GOTO 1460
1260 FAKTOR=-.5
1270 GOSUB 1990
1280 DI=DI+1
1290 GOSUB 2430
1300 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 1320
1310 GOTO 1340
1320 GOSUB 2280
1330 GOTO 1350
1340 GOSUB 2550
1350 IF R(I)<R(ORANK(1)) THEN GOTO 1370
1360 GOTO 1440
1370 IF NOEX>K THEN GOTO 1390
1380 GOTO 1420
1390 PRINT "%";SS;"ADIM BUYUKLUGU ILE BU BOLGEDE";R(ORANK(K+1));"DEN DAHA IYI"
1400 PRINT "BIR YANIT SAGLANAMIYOR..!"
1410 PRINT "ADIM BUYUKLUGU VE/VEYA ILK SIMPLEK SIN KONUMUNU DEGISTIRINIZ":STOP
1420 GOSUB 2610:POCK=ORANK(1):RANK(1)=RANK(2):RANK(2)=POCK:W=RANK(1)
1430 NOEX=NOEX+1:GOTO 790
1440 PRINT
1450 RM(1)=R(I):GOSUB 1580:GOTO 790
1460 FAKTOR=.5:GOSUB 1990 :GOSUB 2430
1470 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 1490
1480 GOTO 1510
1490 GOSUB 2280
1500 GOTO 1520
1510 GOSUB 2550
1520 IF R(I)>R(I-1) THEN GOTO 1540
1530 GOTO 1570
1540 RM(1)=R(I)
1550 GOSUB 1580
1560 GOTO 790
1570 RM(1)=R(I-1):GOSUB 1580:GOTO 1350
1580 REM DEFINE PROCEDURE SIRAYA KOY
1590 FOR H=1 TO K
1600 FOR U=H+1 TO K+1
1610 IF RM(U)<RM(H) THEN LET CEP=RM(H):RM(H)=RM(U):RM(U)=CEP
1620 NEXT U
1630 NEXT H
1640 FOR F=1 TO K+1
1650 FOR P=1 TO I
1660 IF RM(F)=R(P) THEN GOTO 1680
1670 GOTO 1740
1680 RANK(F)=P:ORANK(F)=P
1690 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 1710
1700 GOTO 1740
1710 SAY(P)=SAY(P)+1
1720 IF SAY(P)=ESKISAY(P) THEN SAY(P)=1:ESKISAY(P)=1:GOTO 1740
1730 IF SAY(P)=K+2 THEN CH=F
1740 NEXT P
1750 NEXT F
1760 W=RANK(1):WO=W:N=RANK(K):B=RANK(K+1)
1770 DI=0:NOEX=0
1780 FOR J=1 TO K+1
1790 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 1810
1800 GOTO 1970
1810 IF SAY(RANK(J))=K+2 THEN GOTO 1830
1820 GOTO 1970
1830 PRINT " ";RANK(J);"NO LU KOSE ARDARDA"

```

```

840 PRINT " ";SAY(RANK(J));"KEZ KORUNDU"
850 PRINT "YANITIN YENIDEN OLCULMESI YARARLI OLUR...!"
860 PRINT "OLCUMUNUZDEN EMINSENIZ VE/VEYA YENIDEN OLCUM YAPMAK ISTEMİYORSANIZ"
870 PRINT "H(HAYIR) TUSUNA,AKSI HALDE HERHANGI BIR TUSA BASINIZ"
880 INPUT;C#
890 IF C#="H" OR C#="h" THEN GOTO 1980
900 SAY(RANK(J))=0:ESKISAY(RANK(J))=0:CEPI=I:I=RANK(J):ESKI=R(I):CEPRM=RM(I)
910 GOSUB 2430
920 GOSUB 2280
930 RM(CH)=R(I)=CEPRM
940 I=CEPI
950 GOSUB 1580
960 GOTO 790
970 NEXT J
980 RETURN
990 REM DEFINE PROCEDURE NEW VERTEX
0000 I=I+1
0010 IF I=IMAX+1 THEN GOTO 2030
0020 GOTO 2100
0030 CLS:PRINT"OPTIMUM KOSULLARIN BILDIRIMI"
0040 PRINT"RMAX="INT(100*(RGMAX+.005))/100;MAKSIMUM;".DENEMEDE"
0050 FOR COL=1 TO K
0060 X(MAKSIMUM,COL)=ALT(COL)+RANGE(COL)*XN(MAKSIMUM,COL)
0070 PRINT A#(COL) ".....";X(MAKSIMUM,COL)
0080 NEXT COL
0090 CLS:SYSTEM
0100 FOR COL=1 TO K
0110 T(COL)=0
0120 FOR ROW=2 TO K+1
0130 T(COL)=T(COL)+XN(RANK(ROW),COL)
0140 NEXT ROW
0150 ORTA(COL)=T(COL)/K
0160 XN(I,COL)=ORTA(COL)+(FAKTOR)*(ORTA(COL)-XN(W,COL))
0170 X(I,COL)=ALT(COL)+RANGE(COL)*XN(I,COL)
0180 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 2200
0190 GOTO 2260
0200 V=INT(X(I,COL)/KONT(COL))
0210 IF X(I,COL)/KONT(COL)=V THEN GOTO 2260
0220 IF ABS(V*KONT(COL)-X(I,COL))<ABS((V+1)*KONT(COL)-X(I,COL)) THEN GOTO 2240
0230 GOTO 2250
0240 X(I,COL)=V*KONT(COL):XN(I,COL)=(X(I,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL):GOTO 2260
0250 X(I,COL)=(V+1)*KONT(COL):XN(I,COL)=(X(I,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
0260 NEXT COL
0270 RETURN
0280 REM DEFINE PROCEDURE YANIT SOR
0290 PRINT
0300 PRINT "DEVAM ETMEK İSTİYORSANIZ..E(EVET), AKSI HALDE H(HAYIR).VERİNİZ..!"
0310 INPUT ;Z#:IF Z#="H" OR Z#="h" GOTO 2330
0320 GOTO 2340
0330 CLS:SYSTEM
0340 PRINT
0350 INPUT "YANIT :";R(I)
0360 RM(I)=R(I)
0370 IF R(I)>RGMAX THEN GOTO 2390
0380 GOTO 2410
0390 RGMAX=R(I):MAKSIMUM=I
0400 PRINT "RMAX=";INT(100*(RGMAX+.005))/100;I;".DENEMEDE"
0410 XGRAF=I*87/IMAX:YGRAF=R(I)*100/RMAX
0420 RETURN
0430 REM DEFINE PROCEDURE DUZEY BILDIR
0440 PRINT

```

```

2450 IF G#="D" OR G#="d" THEN GOTO 2470
2460 GOTO 2490
2470 PRINT "          ";I;".DENEME ICIN ETKEN DUZEYLERI"
2480 GOTO 2500
2490 PRINT "          ";I;".ITERASYONDA DEGISKEN DEGERLERI"
2500 FOR COL=1 TO K
2510 X(I, COL)=ALT(COL)+RANGE(COL)*XN(I, COL)
2520 PRINT A$(COL)".....";X(I, COL)
2530 NEXT COL
2540 RETURN
2550 REM DEFINE PROCEDURE YANIT HESAPLA
2560 REM FONKSION SATIRI
2570 IF R(I)>RGMX THEN RGMX=R(I);NAKSIMUM=I:"RMAX=";RGMX
2580 PRINT "%";INT(10*(100*RGMX/RMAX+.05))/10;I;".DENEMEDE"
2590 XGRAF=I*87/IMAX;YGRAF=R(I)*100/RMAX
2600 RETURN
2610 REM YENIDEN OKU
2620 FOR V=I-K-DI TO I-DI
2630 RANK(V)=ORANK(V)
2640 NEXT V
2650 RETURN
2660 REM KATSAYILARI OKU
2670 FOR P=1 TO 11
2680 FOR R=1 TO 10
2690 READ IM(P,R)
2700 NEXT R
2710 NEXT P
2720 FOR ROW=1 TO K+1
2730 FOR COL=1 TO K
2740 TABLE (ROW,COL)=IM(ROW,COL)
2750 NEXT COL
2760 NEXT ROW
2770 RETURN
2780 REM KATSAYILAR MATRISI
2790 DATA 0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2800 DATA 1.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2810 DATA 0.500,0.866,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2820 DATA 0.500,0.289,0.817,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2830 DATA 0.500,0.289,0.204,0.719,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2840 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.775,0.000,0.000,0.000,0.000,0.000
2850 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.129,0.764,0.000,0.000,0.000,0.000
2860 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.129,0.109,0.756,0.000,0.000,0.000
2870 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.129,0.109,0.094,0.750,0.000,0.000
2880 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.129,0.109,0.094,0.083,0.745,0.000
2890 DATA 0.500,0.289,0.204,0.158,0.129,0.109,0.094,0.083,0.075,0.742

```


EK AÇIKLAMALAR F

İLK SİMPEKSLERİN OLUŞTURULMASI

İlk simplekslerin oluşturulması için bölüm 3.6'da verildiği gibi seçilen etken sayısının bir fazlası kadar elektrolizler yapılacağından, kesikli proses çalışmalarında altı adet elektrolizin yapılması gerekir. Bunun için altı satır ve beş sütundan oluşan bir matris oluşturulur.

D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{14}	D_{15}
D_{21}	D_{22}	D_{23}	D_{24}	D_{25}
D_{31}	D_{32}	D_{33}	D_{34}	D_{35}
D_{41}	D_{42}	D_{43}	D_{44}	D_{45}
D_{51}	D_{52}	D_{53}	D_{54}	D_{55}
D_{61}	D_{62}	D_{63}	D_{64}	D_{65}

Matrisin 1'nci sütunu, etken olarak seçilen toplam hücre gerilimlerine, 2'nci sütunu mangan(II) asetat derişimlerine, 3'ncü sütunu sodyum asetat derişimlerine, 4'ncü sütunu su yüzdelerine; 5'nci sütunu mol başına Faraday sayılarına karşılık gelmektedir. Her bir deney için etken düzeyleri, Ek Açıklamalar D'de verilen katsayılar yardımı ile, %20 adım büyüklüğü ve %50 konum değiştirme terimleri kullanılarak bölüm 2'de verilen (2.8) eşitliği yardımıyla aşağıda açıklandığı şekilde hesaplanmıştır.

$$D_{ij} = D_{jmin} + (ND_{ij} \times I_{AB} / 100 + EK_j) (D_{jmax} - D_{jmin})$$

Toplam hücre gerilimi için alt sınır 70 Volt, üst sınır 200 Volt alındığında;

$$D_{jmax} = 70 \text{ Volt}$$

$$D_{jmin} = 200 \text{ Volt}$$

$$I_{AB} = 20$$

$$EK_j = 0.50$$

$$ND_{ij} = 0 \text{ (Ek Açıklamalar D'den)}$$

Değerler (2.3) eşitliğinde yerine konulduğunda;

$$D_{11} = 70 + |0.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 135 \text{ volt}$$

$$D_{12} = 70 + |1.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 161 \text{ volt}$$

$$D_{13} = 70 + |0,5.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 148 \approx 150 \text{ volt}$$

$$D_{14} = 70 + |0,5.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 148 \approx 150 \text{ volt}$$

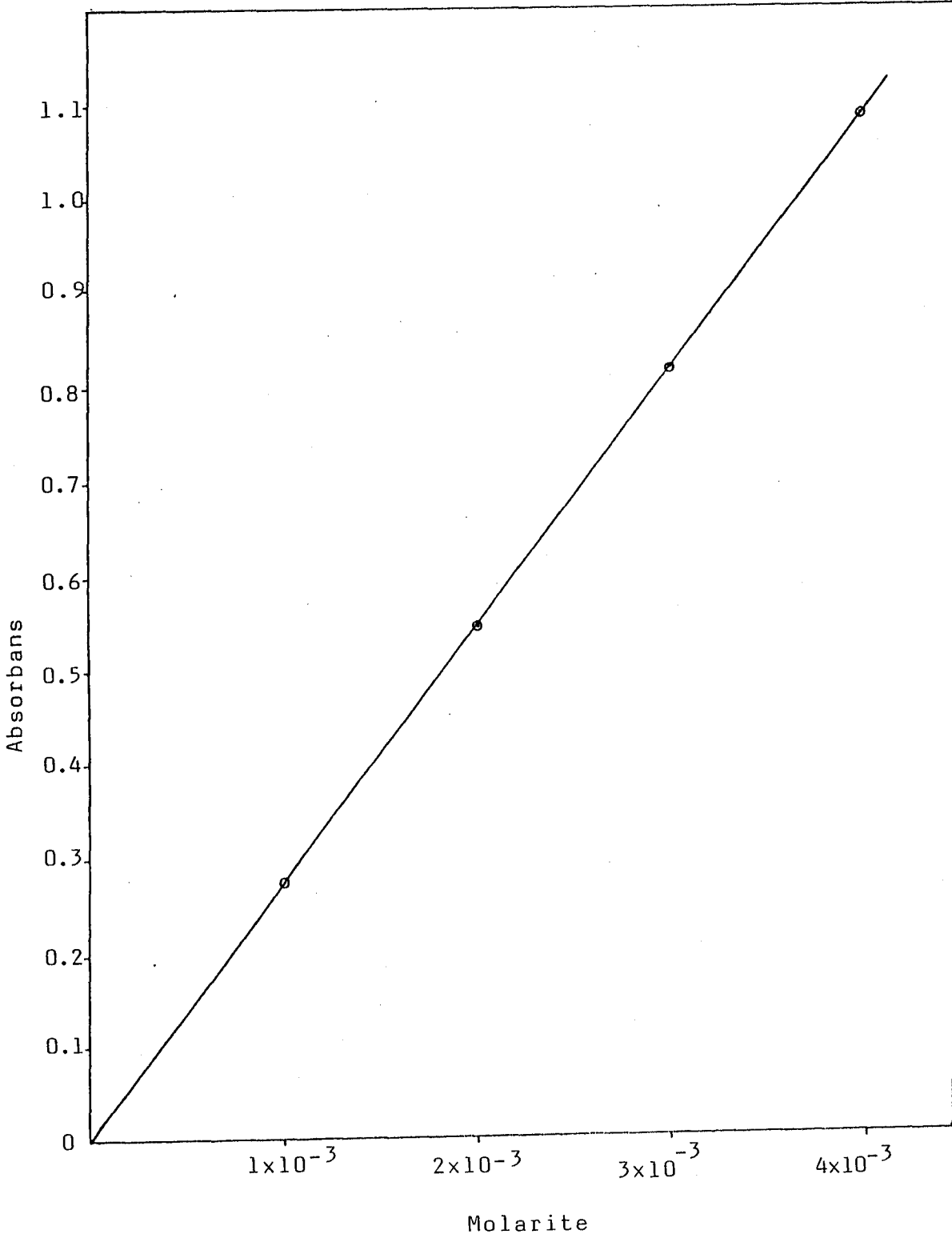
$$D_{15} = 70 + |0,5.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 148 \approx 150 \text{ volt}$$

$$D_{16} = 70 + |0,5.(0,2) + (0,5)| (200-70) = 148 \approx 150 \text{ volt}$$

bulunur.

EK AÇIKLAMALAR G

STANDART MANGAN(III) ASETAT ÇÖZELTİSİNİN ÇALIŞMA DOĞRUSU



EK AÇIKLAMALAR H
DÖNÜŞÜM YÜZDESİ TAYİNİ

1. Ultraviyole spektroskopisi ile;

Kesikli sistemde çizilge 4.1'de verilen 4 nolu deneyde ölçülen absorbands değerlerinden birisi $A=0.705$ 'dir. Bölüm 3.8.1'de açıklaması verilen;

$$Y = 270.1X + 0.004 \text{ denkleminde}$$

$$X = 2.59533 \times 10^{-3} \text{ M bulunur.}$$

$$\text{Molarite} = X \text{ seyreltme oranı}$$

$$2.59533 \times 10^{-3} \times 50/1.5 = 0.08650$$

$$D.Y = C_{ij}/C_s \times 100; 0.08650/0.092 \times 100 = \%94.0$$

2. Titrimetrik yöntem ile;

Ultraviyole spektroskopisi ile dönüşüm hesabı yapılan aynı örnekten alınan 1'er ml'lik çalışma sonuçlarının birisi aşağıda açıklandığı şekilde yapılmıştır. 2 ml Mohr tuzu çözeltisi için harcanan $K_2Cr_2O_7$ miktarı = 5.075 ml'dir.

2ml Mohr tuzu çözeltisine 1 ml Mn(III) çözeltisi ilave edildiğinde 4.23 ml $K_2Cr_2O_7$ harcanmıştır.

$5.075 - 4.23 = 0.845$ ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi Mn(III) ile yükseltgenen Fe(II) için gerekmektedir. 1 ml Mohr tuzu için:

$$5.075/2 = 2.5375 \text{ ml } K_2Cr_2O_7 \text{ harcanmıştır.}$$

Bu durumda 0.845 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi,

$0.845/2.5375 = 0.3330$ ml Mohr tuzuna karşılık gelmektedir. 1 ml Mohr tuzunda;

$$0.1/392.14 = 2.55 \times 10^{-4} \text{ mol Fe(II) bulunmaktadır.}$$

Mn(III) ile yükseltgenen Fe(II) miktarı ise;

$$0,845/2.5375 \times 2.55 \times 10^{-4} = 8.49162 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Fe(II)'dir. 1 mol Fe(II), 1 mol Mn(III) ile yükseltgenmesine göre, bu değer doğrudan Mn(III) miktarını vermektedir.

1 ml örnek çözeltide 8.49162×10^{-5} mol Mn(III) bulunmuştur. Elektroliz için alınan Mn(II) derişimi 1 ml'de 9.2×10^{-5} ise;

$$D.Y = \frac{C_{\ddot{u}}}{C_s} \times 100 = \frac{8.49162 \times 10^{-5}}{9.2 \times 10^{-5}} \times 100 = \% 92.3 \text{ 't\u00fcr.}$$

EK AÇIKLAMALAR I
AKIM VERİMİ HESABI

1. Kesikli sistemde: Çizelge 4.1'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için akım verimi hesabı aşağıdaki gibidir.

Deneyssel olarak devreden geçen akım miktarı:

$$Q = Ixt = 115 \times 10^{-3} \times 35.4 \times 60 = 244.26 \text{ coulomb (DQ)}$$

Teorik olarak harcanması gereken akım miktarı (TQ)

1000 ml	0.088 mol Mn ⁺⁺
25 ml	X

$$X = 25 \times 0.088 / 1000 = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol Mn}^{++}$$

$$2.2 \times 10^{-3} \times 90 / 100 = 1.98 \times 10^{-3} \text{ mol Mn}^{+++}$$

$$1.98 \times 10^{-3} \times 96500 = 191.07$$

$$\% AV = TQ/DQ = 191.7/244.26 = \%78.2$$

2. Sürekli sistemde: Çizelge 4.2'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için akım verimi ise aşağıdaki gibidir.

Deneyssel olarak devreden geçen akım miktarı; Birim zaman (1sn) seçilirse;

$$Q = Ixt = 100 \times 10^{-3} = 0.1 \text{ Coulomb (DQ)}$$

Teorik olarak harcanması gereken akım miktarı; (TQ), Akım hızı 0.02 ml/sn olduğuna göre

1000 ml	0.088
0.02 ml	X

$$X = 0.02 \times 0.088 / 1000 = 1.76 \times 10^{-6}$$

$$1.76 \times 10^{-6} \times 83.8 / 100 = 1.47488 \times 10^{-6} \times 96500 = 0.14232$$

$$\% AV = TQ/DQ = 0.14232/0.1 = \% 142.0$$

EK AÇIKLAMALAR J
ENERJİ TÜKETİMİ HESABI

1. Kesikli sistemde çizelge 4.1'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için enerji tüketimi (3.3 nolu) denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Tüketimi (Kw.st/kg)} = \frac{2680 \times n \times u}{M \times Av}$$

$$\text{Enerji Tüketimi} = \frac{2680 \times 1 \times 135}{232 \times 78.2} = 19.9 \text{ kw.st/kg}$$

2. Sürekli sistemde: çizelge 4.2'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için enerji tüketimi hesabı da yine aynı denklem (3.3 nolu) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Tüketimi} = \frac{2680 \times 1 \times 135}{232 \times 142} = 10.9 \text{ (kw.st/kg)}$$

EK AÇIKLAMALAR K

HACİM-ZAMAN VERİMİ HESABI

1. Kesikli sistemde: çizelge 4.1'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için hacim-zaman verimi (3.4) nolu denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hacim-zaman verimi (kg/m}^3\text{.sn)} = a_e \frac{i \cdot AV \cdot M}{n \cdot F}$$

a_e = Toplam elektrot yüzey alanı/Reaktör hacmi

Toplam elektrot yüzey alanı hesabında; reaktördeki tek bir grafit halkanın alanı ile herbir tabakadaki grafit halka sayısı ve reaktördeki toplam tabaka sayısı çarpılarak bulunmuştur.

grafit halka; dış çap = 8 mm

iç çap = 4 mm

yükseklik = 5.4 mm (Hesaplamalarda yüksekliğin yarısı alınmıştır.)

$$\begin{aligned} \text{Tek bir grafit halkanın alanı} &= 2.7 \times 8 \times 3.14 + 2.7 \times \\ &4 \times 3.14 = 101.73 \text{ mm}^2 \\ 101.73 \times 3 \times 32 &= 9766.08 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Reaktör hacmi : } R \times V &= \pi r^2 h \\ &= 3.14 \times (0.85)^2 \times 20 = 45730 \text{ mm}^3 \end{aligned}$$

$$a_e = \frac{9766.08}{45730} = 0.213 \text{ mm}^2/\text{mm}^3 = 213 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

i = Akım şiddeti/Toplam elektrot yüzey alanı, buradan;

$$i = \frac{115 \times 1000}{9770.08} = 11.7706 \text{ (A/m}^2\text{) dir.}$$

$$\text{Hacim-zaman verimi} = 213 \cdot \frac{(11.7706)(78.2)(232)}{1 \times 96500}$$

$$= 471.3 \text{ kg/m}^3\text{.sn}$$

2. Sürekli sistemde hacim-zaman verimi hesabında da aynı yol izlenmektedir. Buna göre çizelge 4.2'deki deney sonuçlarından 1 nolu deney için H.Z.V. hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.

$$i = \frac{100 \times 1000}{9770.08} = 10.2353 \text{ A/m}^2; a_e = 213 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

değerleri alındığında;

$$\text{H.Z.V.} = 213 \frac{(10.2353) \times (142) \times (232)}{1 \times 96500} = 744.2 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{sn}$$

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aberg, E.R. and Gustavsson, A.G.T., 1982, Design and evaluation of modified simplex methods, Anal. Chim. Acta, 144, 39-53.
- Alkire, R., 1981, Modeling electrochemical systems, AIChE Symp. Ser. 204, 121-128.
- Alkire, R., Soon, S. and Stadtherr, M., 1985, Optimization of electrolytic cells, J. Electrochem. Soc, 132, 1105-1111.
- Anderson, J.M. and Kochi, J.K., 1970, J. Am. Chem. Soc. 92, 2450.
- Andrulis, Jr. P.J. and Dewar, M.J.S., 1966, J. Am. Chem. Soc., 88, 5483.
- Andrulis, Jr. P.J. Dewar, M.J.S. Dietz, R. and Hunt, R.L., 1966, J. Am. Chem. Soc, 88, 5473.
- Aratoni, T. and Dewar, M.J.S., 1966, J. Am. Soc, 88, 5479.
- Ayça, E., 1970, Analitik Kimya, Şirketi Mürettibiye Basımevi, 675s.
- Baasel, W.D., 1965, Exploring response surfaces to establish optimum conditions, Chem. Eng. Oct. 147-152.
- Baciocchi, E. Mandolini, L. and Rol, C., 1980, J. Org, Chem, 45, 3906.
- Backhurst, J.R. Coulson, J.M. Goodridge, F. Plimley, R.E. and Fleischmann, M., 1969, Journal Electrochem. Soc, 116, 1600.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Beck, F. and Guthke, H., 1969, Chem. Eng. Tech., 41, 943.
- Bellamy, A.J., 1979, Acta Chem Scand, B33, 208.
- Bertaut, E.F. Tranqui, D. Burlet, P. Thomas, M. and Moreau, J.M., 1974, Acta Cryst, B30, 2234.
- Betteridge, D. Wade, A.P. and Howard, A.G., 1985a, Reflections on the modified simplex-Pt.I, Talanta 32, 708-722.
- Betteridge, D. Wade, A.P. and Howard, A.G., 1985b, Reflections on the modified simplex-Pt.II, Talanta 32, 723-734.
- Boardman, D.W. Lin-Cai, J. and Pletcher, D., 1983, J. Electroanal. Chem, 149, 49.
- Bockris, J.O.M. and Drazic, D.M., 1972, Electrochemical Science, Taylor and Francis, New York.
- Box, M.J., 1966, A comparison of several current optimization methods, and the use of transformations in constrained problems, Computer J, 9, 66-77.
- Breuilles, P. and Uguen, D., 1984, Tetrahedron Letters, 25, 5759.
- Bunday, B.D., 1985, Basic Optimisation Methods, Edward Arnold, London.
- Burnett, J.C. and Danly, D.E., 1979, Current bypass in electrochemical cell assemblies, AIChE Symp. Ser. 75, 8-13.
- Bush, Jr. J.B. and Finkbeiner, H., 1968, J. Am. Chem. Soc. 90, 5903.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Butler, R.M. and Fawcett, W.R., 1964, Canadian Pat. 700, 933, Dec. 29.
- Christiansen, O.T., 1901, Z. Anorg Chem, 27, 325.
- Coeuret, F. and Storck, A., 1981, Industrie Chimique et Electricite, 11.Jan., Feb.
- Comminellis, Ch. and Plattner, E., 1982, J. Electrochem. Soc, 129, 749.
- Comminellis, Ch. and Plattner, E., 1984, J. Appl. Electrochem, 14, 533.
- Comminellis, Ch. Griessen, Ch. and Platner, E., 1985, J. Electrochem. Soc, 132, 72.
- Dessau, R. and Heiba, E.I., 1976, U.S. Pat, 3, 992, 412, Nov.16.
- Dunlap, N.K. Sabul, M.R. and Watt, D.S., 1984, Tetrahedron Letters, 25, 5839.
- Fleischmann, M. and Jansson, R.E.W., 1975, The Chemical eng. 603, October.
- Fleischmann, M. and Pletcher, D., 1975, Industrial electrosyntheses, Chem. Brit. 11, 50-54.
- Fleischmann, M. and Ibrisagic, Z., 1980, Examination of flow models for bipolar trickle reactors, J. Applied Electrochem. 10, 157-168.
- Fletcher, R. and Powel, M.J.D., 1963, A rapidly convergent descent method for minimization, Computer J. 6, 163-168.
- Fry, A.J., 1972, Synthetic Organic Electrochemistry, Harper and Row, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Gilmore, J.R. and Mellor, J.M., 1971, J. Chem. Soc.(c) 2355.
- Goodridge, F. King, C.J.H. and Wright, A.R., 1977, The behaviour of bipolar packed-bed electrodes, Electrochim. Acta, 22, 347-352.
- Goodridge, F., 1982, A Chemical engineer's perspective of cell and scale up, Electrochemistry in Industry, U. Landau, E. Yeager and D. Kortan (Eds.), Plenum, New York.
- Hanotier, J. Hanotier, M. and Bridoux, P. de Radzitzky., 1973, J.C.S. Perkin II, 381.
- Heiba, E.I. Dessau, R.M. and Koehl, Jr. W.J., 1968, J. Am. Chem. Soc, 90, 5905.
- Heiba, E.I., Dessau, R.M. and Koehl, Jr. W.J., 1969, J. Am. Chem. Soc, 91, 138.
- Heiba, E.I. and Dessau, R.M., 1974, J. Org. Chem, 39, 3456.
- Heiba, E.I. Dessau, R.M. and Rodewald, P.G., 1974, J. Am. Chem. Soc, 96, 7977.
- Heitz, E. and Kreysa, G., 1986, Principles of Electrochemical Engineering, Extended Version of a DECHEMA Experimental Course.
- Hessel, L.W., Thesis and Leiden., 1968.
- Hessel, L.W. and C. Romers., 1969, Recueil, 88, 545.
- Hicks, C.R., 1982. Fundamental Concepts in the Design of Experiments, Holt-Saunders, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Jansson, R., 1984, Chemical and Engineering News, Nov, 19, 43.
- Jensson, V.G. and Jeffreys, G.V., 1977, Mathematical Methods in Chemical Engineering, 2nd Ed, Academic Press, New York.
- Jones, G.H., 1979, J.C.S. Chem. Comm, 536.
- Kafarov, V., 1976, Cybernetic Methods in Chemistry and Chemical Engineering, MIR Publishers, Moskow.
- King, C.J.H., 1981, Comments on the design of electrochemical cells, AIChE Symp. Ser. 204, 46-59.
- Kurz, M.E. and Chen, T.R., 1978, J. Org. Chem, 43, 239.
- Klein, De, W.J., Recueil and Roy, J., 1977, Neth. Chem. Soc, 96, 22.
- Kusakabe, K. Morooka, S. and Kato, Y., 1982, Current paths and electrolysis efficiency in bipolar packed-bed electrodes, J. Chem. Eng. Jap. 15, 45-50.
- Kusakabe, K. Kimura, T. Morooka, S. and Kato, Y., 1986, Recirculating feed operation of bipolar packed-bed and trickle-bed electrode cells equipped with mesh spacers, J. Appl. Electrochem. 17, 724-730.
- Long, D.E., 1969, Simplex optimization of the response from chemical systems, Anal. Chim. Acta 46, 193-206.
- Miller, J.C. and Miller, J.N., 1988, Statistics for Analytical Chemistry 2nd. Ed, Ellis Horwood, Chichester.
- Morgan, S.L. and Deming, S.N., 1974, Simplex optimization of analytical chemical methods, Anal. Chem, 46, 1170-1181.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nelder, J.A. and Mead, R., 1965, A simplex method for function minimisation, Computer J, D, 308-313.
- Nyberg, K. and Wistrand, L.G., 1974, Chemica Scripta, 6,234.
- Oloman, C., 1983, Reactor design in electroorganic synthesis, AIChE Symp. Ser. 229, 13-24.
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1975, J. Org. Chem, 40, 3338.
- Pickett, D., 1977, Electrochemical Reactor Design, Elsevier Scientific Publishing Co.
- Ploeg, Van. der. R.E. Korte, de. R.W. und Kooyman, E.C., 1968, J. Catalysis, 10, 52.
- Powell, M.J.D., 1964, An efficient method of finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives, computer J. 7, 155-162.
- Powel, M.J.D., 1965, A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives, computer J.7, 303-308.
- Ramaswamy, R. Venkatachalapathy, M.S. and Udupa, H.V.K., 1963, J. Electrochem. Soc, 110, 202.
- Rifi, M.R. and Covitz, H., 1974, Introduction to Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York.
- Savinell, R.F., 1983, Some aspects of electrochemical reactor design, AIChE Symp. Ser. 229, 13-24.
- Sienko, M.J. ve Plane, R.A., 1978, Temel Kimya, Ankara Üniversitesi, Fen Fak. Yayınları, 123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Şener, E., 1988, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen ve Sosyal Bilimler Enstitüleri, Malatya.
- Tobias, C.W. and Hickman, R.G., 1965, Z. Phys, Chem. 229, 145.
- Tranqui, D. Burlet, P. Filhol, A. and Thomas, M., 1977, Acta Cryst, B 33, 1357.
- Uemura, S. Spenser, A. and Wilkinson, G., 1973, J.C.S., 2565.
- Uemura, S. Ikeda, T. Tanaka, S. and Okana, M., 1979, J.C.S. Perkin I, 2574.
- Weinberg, N.L., 1974, An organic chemist's approach to electroorganic synthesis, Chemtech. March, 184-189.
- Weinberg, N.L. and Tilak, B.V., 1982, Techniques of Electroorganic Synthesis, Techniques of chemistry, vol.V., Part III, Wiley, New York.
- White, R.E., 1984, Electrochemical Cell Design, Plenum, New York.
- Yeter, F.B., 1986, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.