

KOBALT (III) ASETATIN  
KOK KÖMÜR ELEKTROTLU İKİ KUTUPLU  
DAMLAMALI REAKTÖRDE SENTEZİ, REJENERASYONU  
VE TOZ KOBALT (III) ASETAT ÜRETİMİ

Zakir Poyraz /

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Prof.Dr.A.Tarık Pekel

Şubat 1989

Zakir Poyraz'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı  
" Kobalt (III) Asetatın Kok Kömür Elektrotlu İki Kutuplu  
Damlamalı Reaktörde Sentezi, Rejenerasyonu ve Toz Kobalt  
(III) Asetat Üretimi " başlıklı bu çalışma, jürimizce li-  
sansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değer-  
lendirilerek kabul edilmiştir.

..10./..3../..1989

Başkan : Prof.Dr.A.Tarık Pekel

Üye : Doç.Dr.Eyup Ozdemir

Üye : Doç.Dr.Tevfik Gedikbey

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun...10 MART 1989  
gün ve...206/..7.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Rüstem Kaya  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, kobalt (III) asetatın iki kutuplu damlamalı reaktörde, granül kok kömür elektrot kullanılarak, elektrokimyasal sentezi yapılmış ve organik maddelerin yükseltgenmelerinde katalizör olarak kullanıldıktan sonra rejenerasyonu araştırılmıştır.

Sentez verimine uygulanan gerilim, akım, elektrolit akış hızlarının etkileri incelenmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak akım verimi, ürün verimi, enerji tüketimi ve hacim-zaman verimi hesaplanmıştır.

Çalışmada üretilen kobalt (III) asetat organik maddelerin yükseltgenmelerinde kullanılarak tekrar rejenere edilmiştir.

Kobalt (III) asetat % 27'lik bir dönüşümle elde edilmiş, çözelti halindeki bu ürün % 89.2 kobalt (III) asetat içeren toz ürüne dönüştürülmüştür.

## SUMMARY

In this study, cobalt (III) acetate was electrochemically synthesized in a bipolar trickle reactor with carbon electrodes (granulated coke particles), and its regeneration capability was tested after being used for the oxidation of organic compounds.

Relevant effects of the applied voltage cascade and the flow rates of the electrolyte on the yields of conversion were studied individually current efficiency, product yield, energy consumption and the volumetric yield were all calculated as functions of the time.

In the study, cobalt (III) acetate, produced was regenerated after use in the oxidation of some organic compounds.

The level of conversion of the cobalt (III) acetate produced was 27 %. The raw product in the form of a solution was then dried to obtain powders of the purity of 89.2

## TEŞEKKÜR

Tez konumu öneren, çalışmalarım sırasında beni yönlendiren ve destekleyen Sayın Hocam Prof.Dr.A.Tarık Pekel'e (Ank.Üniv.Fen Fakültesi),

Laboratuvar şartlarını sağlayan Fakültemiz Dekanı Sayın Prof.Dr.Musa Şenel'e (Ana.Üniv.Müh-Mim.Fakültesi),

Her zaman yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm başta Bölüm Başkanımız Sayın Doç.Dr.Mustafa Kara olmak üzere diğer öğretim üye ve yardımcısı arkadaşlarıma,

Tez yazımını titizlikle sağlayan Sayın Hanife Pütün ve şekillerin çizimini yapan Teknik Ressam Sayın Ahmet Gün'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu günlere gelmemde en önemli rolü oynayan rahmetli annem ve babama, çalışma hayatım boyunca beni anlayışla karşılayan, destekleyen ve büyük özveride bulunan eşime en içten saygı ve duygularımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİNİN PRENSİPLERİ .....	6
2.1. Elektrokimya .....	6
2.1 2.1.1. Elektrokimyasal termodinamik .....	7
2.1.2. Elektrot kinetiği .....	8
2.1.3. Elektrolitik kütle aktarımı .....	9
2.1.4. Hücre gerilimi ve akım dağılımı ....	10
2.2. Elektrokimya Mühendisliği ve İlkeleri .....	11
2.2.1. Isı aktarımı .....	11
2.2.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı .....	12
2.2.3. Optimizasyon .....	15
2.2.4. Ölçek büyütme .....	16
2.2.5. Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı..	16
3. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER , , .....	16
3.1. Elektrokimyasal Reaktörlerde Tasarım Koşulları .....	16
3.2. Elektrokimyasal Reaktörlerin Sınıflandırılması	19
3.2.1. Karıştırmalı tank tipi reaktörler ..	19
3.2.2. Paralel plakalı reaktörler .....	19
3.2.3. Kapiler aralıklı reaktörler .....	20
3.2.3.1. İki kutuplu kapiler reaktör	21
3.2.3.2. Cıva havuzlu reaktör .....	21
3.2.3.3. Vibratör tipi reaktör ....	22
3.2.3.4. İyon değiştirici diyaframlı reaktör .....	23

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3.5. Pompa tipi reaktör .....	23
3.2.3.6. Swiss Roll reaktör .....	24
3.2.4. Partikül elektrotlu reaktörler ....	24
3.2.4.1. Sabit yataklı reaktörler.	25
3.2.4.2. Süspansiyon yataklı reaktörler .....	27
3.2.4.3. Akışkan yataklı reaktörler	28
3.3. Elektrokimyasal Reaktörlerin Özgün Elektrot Alanları .....	28
3.4. Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik İncelenmesi .....	29
4. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER ,.....	30
5. KOBALT (III) ASETAT .....	35
5.1. Kobalt (III) Asetatın Yapısı.....	35
5.2. Kobalt (III) Asetat İle Yapılan yükseltgenmeler	38
5.2.1. Alifâtik bileşiklerin yükseltgenmeleri	38
5.2.2. Aromatik bileşiklerin yükseltgenmeleri	39
6. DENEL ÇALIŞMA .....	44
6.1. İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Sürekli Proses .....	44
6.2. Toluenin Kesikli Reaktörde Kobalt (III) Asetat İle Oksijen Atmosferinde Yükseltgenmesi ...	49
6.3. Kobalt (III) Asetatın Rejenere Edilmesi ...	51
6.4. Toz Kobalt (III) Asetat Üretimi .....	51
7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	53
7.1. Deney Sonuçları .....	53
7.2. Sonuç Ve Tartışma .....	65
 EK AÇIKLAMALAR	
1. Bazı Reaktörlerde Kütle Aktarım Bağıntıları .....	66
2. Çeşitli Hücrelerde Değişik Deney Koşullarına Göre Kütle Aktarım Bağıntıları .....	67

## İÇİNDEKİLER (deyam)

### Sayfa

3. Bazı Organik Elektrosentez Proseslerinin Endüstriyel Uygulamaları .....	71
4. Reaktörleri Ayrılmış İndirekt Elektrokimyasal Sentez Prosesi Akım Şeması .....	72
5. Deneysel Sonuçların Hesaplanmaları .....	73
6. Kobalt (II) Asetat UV Spektrumu .....	75
7. Kobalt(III) Asetat UV Spektrumu .....	76
8. Yükseltgeme sonu üründen ayrılan Kobalt(II) Asetat Çözeltilisi UV Spektrumu .....	77
9. Asetik Asit, Sodyum Asetat çözeltisi UV Spektrumu.	78
KAYNAKLAR DİZİNİ ,.....	79

ÖZGEŞMİŞ



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Basit indirekt elektrokimyasal sentez prosesi..	3
1.2 Reaktörlere ayrılmış indirekt elektrokimyasal sentez prosesi.....	3
2.1 Basit bir hücre .....	8
2.2 Konveksiyonun katod yakınında konsantrasyon profiline etkisi .....	13
3.1 Paralel plakalı reaktör .....	20
3.2 Beck/Guthke hücresi .....	21
3.3 Civa havuzlu hücre .....	22
3.4 Vibratör tipi reaktör .....	22
3.5 İyon değiştirici diyaframlı reaktör .....	23
3.6 Pompa tipi reaktör .....	23
3.7 Swiss Roll reaktör .....	24
3.8 İki kutuplu damlamalı reaktör .....	26
3.9 Süspansiyon yataklı reaktör .....	27
3.10 Akışkan yataklı reaktör .....	28
3.11 Maliyet bileşenleri ve minimum ürün maliyeti...	30
6.1 İki kutuplu damlamalı reaktör .....	45
6.2 İki kutuplu damlamalı reaktör ile kobalt (III) asetat sentezi .....	46
6.3 Reaktörde kullanılan yalıtkan malzemeler .....	47
6.4 Toluenin yükseltgenme düzeneği .....	49
7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, yüzde dönüşüm-gerilim değişimi ....	59
7.2 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi .....	60
7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, v/t'ye göre yüzde dönüşüm eğrisi ..	61
7.4 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, v/t'ye göre akım verimi eğrisi.....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
7.5	İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimlerde yüzde dönüşüm-akış hızı değişimi .....	63
7.6	İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimlerde akım verimi-akış hızı değişimi .....	64

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Bazı reaktörlerin özgül elektrot alanı .....	29
7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.008 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları .....	53
7.2 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.011 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları .....	54
7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.030 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları .....	55
7.4 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.050 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları .....	56
7.5 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimde (volt/tabaka) değişik akış hızlarında deney sonuçları .....	57
7.6 İki kutuplu damlamalı reaktörde kobalt (III) asetat rejenerasyonu deney sonuçları .....	58

## SIMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Birim elektrot alanı, $m^2$ .
a	Birim elektrot alanının fiatı $\$/m^2-s$ .
$a_{ox}$	Elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş madde faaliyeti (aktivasyon, konsantrasyon v.s)
$a_{red}$	Elektrot yüzeyinde indirgenmiş madde faaliyetleri (aktivasyon, konsantrasyon v.s.)
AV	Akim verimi, %.
b	Enerjinin birim fiatı, $\$/kWh$ .
C	Kobalt III asetat derişimi, mol/lt.
$C_e$	Elektrolitik güç tüketim maliyeti
$C_f$	Sabit yatırım maliyeti
$C_i$	Konsantrasyon, mol/lt
$C_{ox}^b$	Yükseltgenin çözeltideki konsantrasyonu
$C_{ox}^s$	Yükseltgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu
$C_{red}^b$	İndirgenin çözeltideki konsantrasyonu
$C_{red}^s$	İndirgenin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu
$C_s$	Karıştırma maliyeti
$C_t$	Toplam yatırım maliyeti
$C_v$	Değişken yatırım maliyeti
D	Difüzyon katsayısı, $cm^2/sn$ .
E	Elektrot gerilimi
$E_{eq}$	Standart elektrot gerilimi

## SİMGELER DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
F	Faraday sabiti, 96500, amper saniye
$F_i$	Faraday sabiti 26.8 amper-saat
G	Serbest enerji
H	Entalphi
I	Akım şiddeti, amper
$i$	Akım yoğunluğu, $A/m^2$ .
$i$	Elektrokimyasal reaksiyon hızı
$i_e$	Sınır akımı
$i_o$	Akım yoğunluğu değişmesi
K	Ürün maliyeti
k	Kütle aktarım katsayısı, $kgmol/m^2$ .saat.
$K_E$	Enerji maliyeti
$K_e$	Denge sabiti
$K_I$	Yatırım maliyeti
$K_o$	Ham madde maliyeti
$M_p$	Ürünün molekül ağırlığı, gr/mol.
N	Avagadro sayısı
n	Bir iyonun taşıdığı elektron yükü sayısı
$N_i$	Molar akı, $mol/cm^2$ .sn.
$O_x$	Oksidasyon
Q	Elektrik yük miktarı A-s/kg.
R	İdeal gaz sabiti
$R_i$	Direnç $\Omega - m^2$ .

## SİMGELER DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
r	Spesifik karıştırma maliyeti
S	Entropi
T	Temperatür, °C.
t	Ürün oluşma süresi, sn.
U	Hücre gerilimi, V.
$U_i$	Mobilite (hareket kabiliyeti) mol-cm <sup>2</sup> /j-sn.
$U^0$	Hücre geriliminin akım yoğunluğuna bağlı olmayan kısmı. volt.
$U_2$	Reaktör gerilimi, volt.
V	Kobalt III asetat çözelti miktarı, litre
v	i maddesinin hızı
W	Hücre tarafından yapılan iş
$W_s$	Karıştırma gücü
Z	Bir mol ürünün oluşumu için gerekli elektron sayısı
$\alpha$	Yük aktarım katsayısı
$\eta$	Aşırı gerilim
$\Delta C_i$	Konsantrasyon değişimi
$\Delta G$	Serbest enerji değişimi
$\Delta \phi$	Gerilim değişimi

## 1. GİRİŞ

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.

Organik elektrosentez reaksiyonları, elektrik akımı ile organik bileşiklerdeki kimyasal değişmelerin incelenmesi, Faraday'ın (1834) sulu asetat çözeltilerinin elektrolizi esnasında hidrokarbon oluşumunu (anodik dekarboksilleme) açıklamasına dayanmaktadır. Faraday'ın bu çalışmaları üzerine karboksilli asit tuzları, alkolün elektrokimyasal oksitlenmesi (Kolbe sentezi) gibi çalışmaları ile Kolbe (1849) ve diğer araştırmacılar bu sahada çalışmalara devam etmişlerdir. Başlangıçta kalitatif olarak yapılan çalışmalar 20. yüzyılın başından itibaren kantitatif olarak Elbs ve Haber tarafından gerçekleştirilmiştir (Brockman, 1926).

Organik bileşikler, yüzyılımızın başından beri örnek yada laboratuvar ölçüsünde elektrokimyasal olarak yapılmaktadır. Laboratuvar ölçüsünde yapılan bu sentezlerin zamanla endüstriyel büyük proseslere dönüşmesinde:

1. Elektronik endüstrisinin hızla gelişmesi ve modern elektrokimya cihazlarının yapılmasının,
2. Daha önce elektrokimyasal reaktör tasarımında karşılaşılan engellerin teknolojik gelişme ile giderilmesinin,
3. Geliştirilen elektrokimyasal reaktörlerde değişik iyon değiştirici diyafram ve elektrotların kullanılmasının,
4. Kimyasal proseslerle karşılaştırıldığında çok az basınç ve sıcaklık gerektiğinin,
5. Petrol krizinden doğan yeni enerji kaynaklarının

kullanılması zorunluluğunun,

6. Elektrokimyasal teknolojinin çevre açısından temizliğinin büyük rolü vardır.

Elektrokimyasal olarak organik bileşiklerinin sentezi iki şekilde yapılabilir:

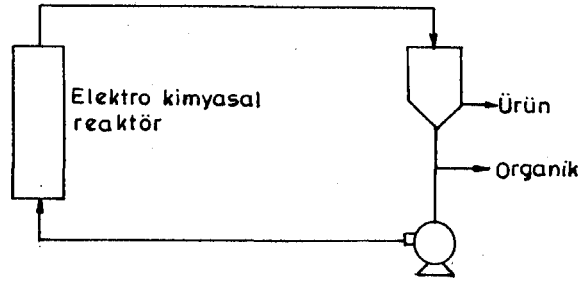
1. Doğrudan elektrokimyasal sentez. Organik maddenin yükseltgenme veya indirgenmesi elektrot yüzeyinde olmaktadır. Kimyasal bir yükseltgen veya indirgen kullanılmadığı için elektrotta uygulanan gerilim ile reaksiyon kolaylıkla kontrol edilebilir. Ancak bazı organik maddelerin elektrotlarda istenmeyen yan ürünlere dönüşmesi, anot ve katot bölmelerini ayıran uygun diyafram bulunmasında ve akım veriminin artırılmasında bazı güçlüklerle karşılaşılması gibi sakıncaları vardır.

2. İndirekt elektrokimyasal sentez. Organik madde, elektrokimyasal olarak elde edilen yükseltgen veya indirgen kimyasal madde ile ayrı bir reaktörde yükseltgenir veya indirgenir. Bu sentezlerde, ara madde olarak kullanılan kimyasal maddelere yük taşıyıcı katalizörler denir. Kobalt, krom, kalay, mangan, bakır, seryum, titanyum, demir gibi metal, iyod, arsenik, antimon gibi ametal iyonları yük taşıyıcı katalizör olarak davranabilirler. Çözeltilerde, kendileri indirgenir veya yükseltgenirken, organik maddeyi de yükseltgenir veya indirgerler. Bu maddelerden indirgenme prosesinde etkili olanlar hidrojen taşıyıcı, yükseltgenme prosesinde etkili olanlarda oksijen taşıyıcı katalizörler olarak isimlendirilirler. Taşıyıcı katalizörler elektrot yüzeyinde heterojen prosesleri, çözelti içinde homojen proseslere dönüştürerek organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak elde edilmelerini sağlarlar. Toluenin sülfat asitli ortamda elektrokimyasal yükseltgenmesinde, değişik katalizörlerin kullanılması sonucunda, mangan tuzu kullanıldığında benzaldehit, krom tuzu kullanıldığında benzoik asit gibi değişik

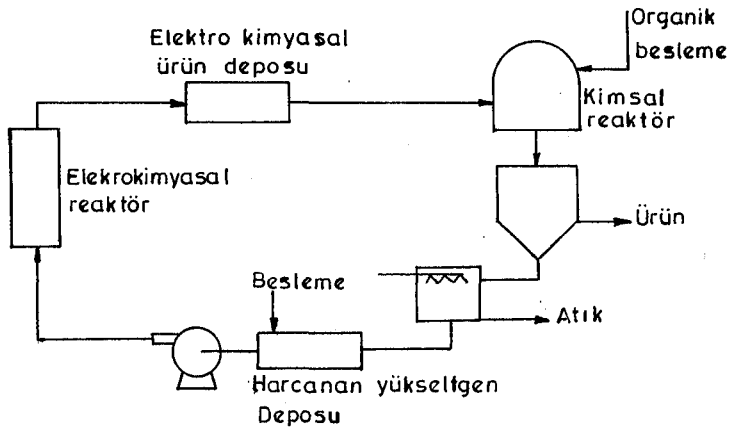


ürünler oluşmaktadır (Tomilov, et al., 1972).

İndirekt elektrokimyasal sentezlerde yükseltgenme, metal iyonunun elektrokimyasal olarak daha yüksek basamağa yükseltgenmesi ve organik madde ile reaksiyon vermesi şeklinde olmaktadır. Prosesin tamamı aynı elektrokimyasal reaktörde olabileceği gibi (Şekil 1, 1), iki ayrı reaktör kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenme ve kimyasal reaksiyon basamaklarını ayırmak mümkün olmaktadır (Şekil 1, 2).



Şekil 1.1 Basit indirekt elektrokimyasal sentez prosesi



Şekil 1.2 Reaktörleri ayrılmış indirekt elektrokimyasal sentez prosesi

Pek çok proseste katalizör olarak kullanılan  $\text{Co}^{3+}$  bileşiklerinin endüstriyel açıdan önemi büyüktür. Siklohekzandan oksijen atmosferinde, adipik asitin oluşması, paraksilenin yine oksijen atmosferinde tereftalik asite yükseltgenmesi proseslerinde kobalt (III) asetat katalizör olarak kullanılmıştır (Tanaka, 1974; Brill, 1960). Endüstride genellikle kobalt (II) asetat katalizör olarak kullanılmaktadır. Ancak proseste oksijen olduğundan kobalt (II) asetat oksijen ile birleşerek kobalt (III) asetata dönüşmekte, oluşan bu kobalt (III) asetat organik maddeleri yükseltgemedeki kullanılmaktadır.

Scott and Chester (1972), yaptıkları çalışmalarda, hidrokarbonların kobalt (III) asetat eşliğinde yükseltgenmelerinde reaksiyon hızının  $\text{Co}^{3+}$  konsantrasyonu karesi ile orantılı olarak arttığını, buna karşılık  $\text{Co}^{+2}$  konsantrasyonu ile azaldığını göstermişlerdir. Kobalt (III) asetatın saflığı reaksiyon hızına büyük ölçüde etki etmektedir. Bu nedenlerle proseste doğrudan doğruya kobalt (III) asetat kullanmak reaksiyon hızına ve ürünlerine doğru yönde etki edecektir. Kobalt (III) asetatın bu özellikleri, elde edilmesini ön plana çıkarmıştır. Literatürde kobalt (III) asetatın değişik sentez yöntemlerine rastlanmaktadır. Bu sentezlerde kobalt (III) asetat, kimyasal bir yükseltgenme yöntemi ile kobalt (II) asetattan elde edilmektedir. Kobalt (III) asetatın sentez yöntemleri şöyle sıralanabilir:

1. Ozonizasyon ile kobalt (III) asetat sentezi (Eutance, et al., 1960).
2. Kobalt (II) asetatın, kurşun (IV) asetat ile yükseltgenmesi (Benson, et al., 1960).
3. Parasetik asit eşliğinde kobalt (III) asetat sentezi (Koubek and Edwards, 1961).
4. Perbenzoik asit ve m-kloroperbenzoik asit ile kobalt (II) asetatın yükseltgenmesi (Sheldon and Kochi 1976).
5. Elektrokimyasal yöntem ile kobalt (II) asetatın

yükseltgenmesi (Sharp and White, 1952 ; Güvenç, 1983 ; Bakır, 1983 ; Öztapak, 1987).

Bu yöntemlerden ilk dördünde kobalt (III) asetat üretimi yanında, tehlikeli, patlayıcı ve zehirli ara ürünler oluşmakta, oluşan kobalt (III) asetatın ortamdan uzaklaştırılması oldukça zor olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde ise bu güçlüklerin ortadan kalkması yanında oldukça saf ve basit bir şekilde kobalt (III) asetat elde edilmektedir.

Elektrokimyasal kobalt (III) asetat sentez çalışmaları 1952-1957 yılları arasında Sharp and White (1952-1957) tarafından yapılmış, son yıllara kadar bu tür çalışmalara rastlanmamıştır. Sharp and White % 5 sulu asetik asit çözeltisinde platin anod ile çalışarak kobalt (II) asetatın düşük konsantrasyonda kobalt (III) asetat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Akım yoğunluğunun düşük olması sentez yöntemini cazip olmaktan çıkarmıştır. Elde edilen kobalt (III) asetat yanında çok miktarda kobalt (II) asetat ve suyun bulunması yükseltgen çözeltinin kararlı olmasını önlemektedir.

Budisinsky, et al., (1971) 1970 yılında kobalt (III) asetatın kararlı çözeltisini elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. Çalışmalarında platin elektrot kullanarak, elektroliz hücresinde farklı diyaframlar denemişlerdir. Ancak,  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  gibi düşük bir akım yoğunluğu sentezin önemini yitirmesine neden olmuştur. O yıllarda henüz potansiyostadın geliştirilmemiş olması nedeniyle kontrollü gerilimde çalışmadığı için, yüksek akım veriminde, kobalt (II) asetat içermeyen, kobalt (III) asetat sentezi gerçekleştirilememiştir.

Ülkemizde yapılan çalışmalarda Güvenç (1983) iki kutuplu, grafit dolgulu reaktörde 3.6 volt/tabaka gerilim altında yaptığı çalışmada 2.2 ml/dak. akış hızında,  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ile %25 dönüşümle kobalt (III) asetat gerçekleştirmiştir.

Bakır (1983), karıştırmalı tank tipi kesikli bir reaktörde % 98 lik bir dönüşümle kontrollu gerilimde kobalt (III) asetat elde etmiştir. Bu çalışmada akım verimi % 77 akım yoğunluğu da  $2.9 \text{ mA/cm}^2$  olmuştur. Prosesin kesikli olması, endüstriye uygulanabilirliğinde, dezavantaj olmaktadır.

Öztabak (1987), ise iki kutuplu, grafit dolgulu, damlamalı reaktörde, kontrollu gerilimde yaptığı çalışmalarda % 400 akım veriminde ve  $3 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda, % 45 dönüşümle kobalt (III) asetat üretmiştir.

Filtre press tipi reaktörde yaptığım daha önceki çalışmalarda ise, kontrollu gerilimde,  $0.5 \text{ ml/dak}$  elektrolit akış hızında % 90 akım verimi ile  $4.83 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda % 26 dönüşümlü kobalt (III) asetat sentezi gerçekleşmiştir (Poyraz, 1983).

Bu çalışmada ise kok kömürü elektrot olarak kullanılarak, iki kutuplu damlamalı bir reaktörde kobalt (III) asetat sentezi yapılmış, elde edilen ürün oksijen atmosferi altında toluenin yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Yükseltgeme neticesi oluşan kobalt (II) asetat aynı koşullarda tekrar kobalt (III) asetata yükseltgenerek, toluenin yükseltgenmesinde yeniden kullanılmıştır.

## 2. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİNİN PRENSİPLERİ

### 2.1 Elektrokimya

Kısaca elektrokimya, elektrik enerjisi ile oluşan veya, sonunda elektrik enerjisi açığa çıkaran kimyasal reaksiyonların incelendiği bir bilim dalıdır. Genel olarak bütün kimya elektrokimya'dır. Çünkü madde elektrikle yüklü parçacıklardan oluşmuştur. Elektrokimyasal proseslerde kullanılanla-

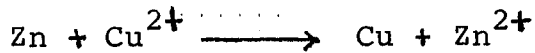
cak genel bağıntılar elektrokimyanın ilkelerinden çıkılarak bulunur. Elektrokimyanın ilkeleri dört grupta toplanabilir :

1. Elektrokimyasal termodinamik
2. Elektrot kinetiği
3. Elektrolitik kütle aktarımı
4. Hücre gerilim ve akım dağılımı

### 2.1.1 Elektrokimyasal termodinamik

Termodinamik doğal olayların anlaşılmasında en kuvvetli yaklaşımlardan birisidir. Enerjinin bir şekilden bir başka şekile değişimini inceler. Bir diğer fonksiyonuda evreler arasındaki kütle aktarımında ve kimyasal tepkimelerde denge koşulları ile ilgilenmektedir. Termodinamik yardımı ile sıcaklık, reaksiyon serbest enerjisi, denge sabiti ve diğer bazı özellikler arasında ilişkiler hesaplanabilir.

Şekil 2,1'deki basit elektrokimyasal hücrede toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu hücrede yapılan maksimum elektrik işi, elektrik yükü ile gerilim farkının çarpımına eşittir.

$$W = - E \times Q \quad (2.1)$$

$$Q = nN e \quad (2.2)$$

$$W = - n N e E \quad (2.3)$$

$$W = - n F E \quad (2.4)$$

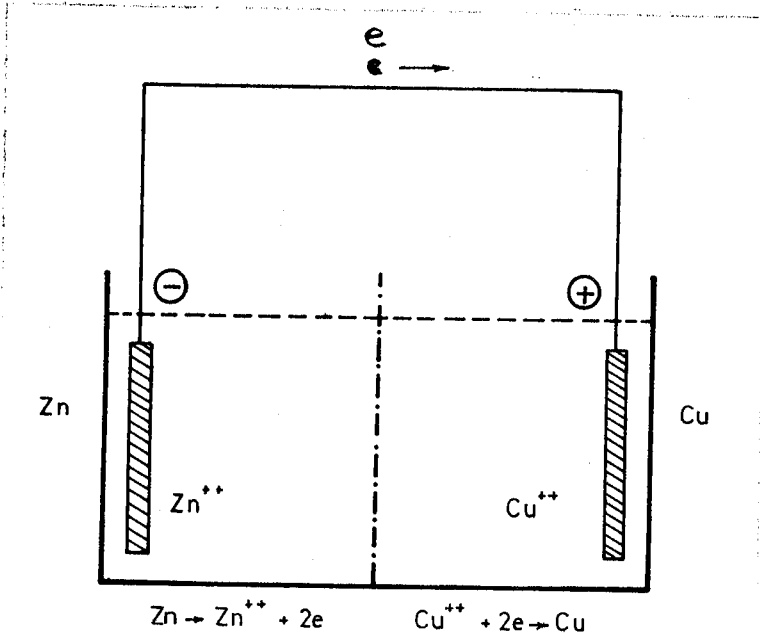
Eğer hücre tersinir çalışırsa sistem termodinamik kanunlara göre dengede sayılır. Yapılan iş sabit basınç ve temperatur-

de Gibbs fonksiyonundaki değişmedir.

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

Reaksiyon serbest enerji değişimi  $G$ , eşitlik 2.6 bulunabilir.

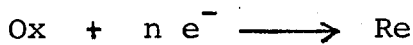
$$\Delta G = - n F E$$



Şekil 2.1 Basit bir hücre

### 2.1.2 Elektrot kinetiği

Elektrot kinetiği katı ve çözeltili fazlarının kesim yüzeyinde oluşan yüklü taneciklerin reaksiyon hızlarını inceler.



Tipinde elektrokimyasal bir reaksiyon incelendiğinde reaksiyonda indirgen ve yükseltgen arasındaki denge sabiti  $K_e$  ile belirtilir.

$$K_e = \frac{R_e}{O_x} \quad (2.7)$$

Böylece gerçekleştirilmiş dengenin termodinamik analizi bizi Nernst denkleminde ulaştırır.

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.8)$$

Burada  $a_{ox}$  ve  $a_{red}$  tasarlanan elektrotun yüzeyinde indirgenmiş veya yükseltgenmiş maddelerin faaliyetlerini, aktivasyon, konsantrasyon, kısmi basınç, belirtir. Eğer elektrotta uygulanmış E, gerilimi  $E_{eq}$  dan farklı ise elektrokimyasal reaksiyon gerçekten sadece tek yönde meydana gelir.

$(E - E_{eq})$  farkı katodik potansiyellere doğru keyfi olarak negatif, anodik potansiyellere doğru pozitif olarak elektrokimyasal aşarı gerilimi tanımlar. Denge sabitinin serbest enerji değişimini ve reaksiyon sıcaklığına bağımlılığı aşağıdaki gibidir.

$$K_e = \exp - \Delta G^0 / RT \quad (2.9)$$

Serbest enerjideki değişme reaksiyonun olup olmayacağını gösterebilir, termodinamik reaksiyonun hangi hızla ilerleyeceği konusunda bilgi vermemektedir. Buna karşılık elektrot kinetiğinin amacı, verilen şartlarda reaksiyonların hızlarını tahmin etmektir. Elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı elektrot kinetiği yardımı ile Butler-Volmer denklemi ile verilmektedir (Ehdaire, 1976).

$$i = i_0 \exp \left( \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right) - \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right) \quad (2.10)$$

### 2.1.3 Elektrolitik kütle aktarımı

Bir elektrokimyasal proseste kütle aktarımı üç şekil-

de olabilir. Bunlar göç (migration), difüzyon ve konveksiyonla kütle aktarımlarıdır. Göç reaksiyona giren maddelerin potansiyel farkından dolayı hareketidir. Difüzyon konsantrasyon farkından ileri gelen hareket, konveksiyon ise maddelerin mekanik kuvvet tarafından veya yoğunluk farkından dolayı hareketleridir.

Elektrolit ve elektrot arasındaki tam kütle aktarım katsayısı şu denklemlerle verilmektedir.

$$i_e = n F k A C \quad (2.11)$$

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

$$i = i_o \frac{C_{ox}^s}{C_{ox}^b} \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Re}^s}{C_{Re}^b} \exp\left(\frac{(1-\alpha) \eta F}{RT} \eta\right) \quad (2.12)$$

#### 2.1.4 Hücre gerilim ve akım dağılımı

Bir elektrokimyasal reaktörde özellikle istenen reaksiyon hareket kontrolü altında ise sabit elektrot gerilimi dağılımı istenir. Aksi takdirde istenen ürünün diğer ürünlerden ayrılması fazladan maliyet ve çalışma gerektirir. Bazı özel şartlar hariç iki boyutlu elektrotlarda sabit elektrot gerilimi elde etmek zordur. Üç boyutlu elektrotlarda eşit olmayan gerilim dağılımı kaçınılmazdır. Bu yüzden elektrokimyasal reaktörlerin dizaynında, özellikle üç boyutlu elektrotlarda, en faydalı bilgilerden birisi gerilim dağılımıdır. Üç boyutlu elektrotlarda elektrot aktif alanının hesaplamak için, elektrokimyasal reaksiyondaki bölgesel akımı bilmek gereklidir, bu da aşırı gerilim dağılımının bilinmesidir. Genellikle elektroaktif maddelerin konsantrasyonlarında bir değişme olmadığında gerilim dağılımı Laplace denklemine uymaktadır (Ehdaie, 1976).



$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} = 0 \quad (2.13)$$

Bu denklem uygun sınır şartları ile çözülebilmektedir.

## 2.2 Elektrokimya Mühendisliği ve İlkeleri

Bütün elektrokimyasal prosesler endüstriye uygulanmadan önce laboratuvar boyutlarında yapılır. Bunları fabrika boyutuna geçirirken doğan problemler sadece elektrokimyanın ilkelerini kullanarak çözümlenemez. Proseslerin büyük ölçülere uygulanmasında kimya mühendisliğindeki yöntemlerin benzerleri kullanılmalıdır. Elektrokimya mühendisliği, elektrokimyanın ilkelerine dayanarak, proseslerin endüstriye uygulanmasından doğan problemleri çözmeye çalışır. Elektriksel ve kimyasal şekil değiştirmelerini bir arada teknik ve ekonomik açıdan en uygun şekilde kullanmayı amaçlar. Kimya mühendisliği kimya ile nasıl ilişkili ise, elektrokimyada kimya mühendisliği ile aynı ilişki içersindedir.

Elektrokimyanın ilkelerinden faydalanarak prosesin endüstriye uygulanmasında ortaya çıkan sorunlar elektrokimya mühendisliği ilkeleri kullanılarak çözülür. Bu ilkeler şunlardır :

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

### 2.2.1 Isı Aktarımı

Elektrokimyasal reaktör tasarımını etkileyen en önemli faktörlerden birisi reaktörde oluşan ısıdır. Reaktörde

oluşan ısı uzaklaştırılmaz ise akım veriminde düşüş gözlenir. Kimyasal reaksiyonlar gibi elektrokimyasal reaksiyonlarda ısı etkileri ile birlikte incelenmelidir. Bu nedenle tasarımda ısı aktarımı önem kazanmaktadır. Laboratuvar ölçülerinde ısı kontrolü, elektrokimyasal hücrenin soğutma banyosuna daldırılması veya hücre dışındaki bir ceketten su geçirilmesi ile sağlanabilir. Büyük boyutlu reaktörlerde ise ısı aktarımı :

1. Elektrolit, reaktör dışında bir ısı değiştiriciden geçirilmekle,
2. Plakalar arası soğutmalı reaktör kullanmakla,
3. Reaktörde içten soğutma spiralleri veya soğutma ceketi kullanarak sağlanabilmektedir.

### 2.2.2 Hidrodinamik ve kütle aktarımı

Elektrokimyada kütle aktarımının difüzyon yolu ile olduğu varsayımı yapılır. Elektrokimyasal reaktörde herbir çözülmüş madde için kütle aktarımı aşağıdaki gibidir.

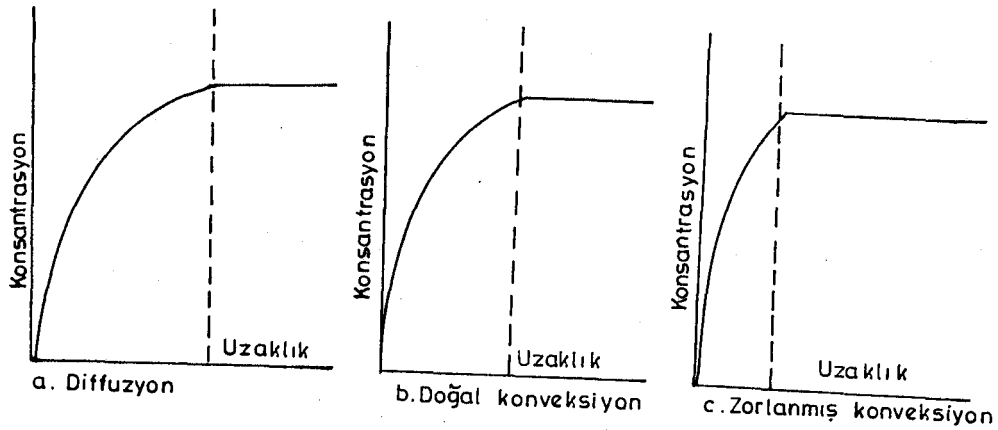
$$N_i = nU_i F C_i \Delta\phi - D_i \Delta C_i + C_i V \quad (2.14)$$

göç                      difüzyon                      konveksiyon

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

Durgun bir elektrolitte konsantrasyon dağılımını sadece difüzyonun etkilediği varsayımı yapıldığında metal iyonlarının elektrotta doğru sürüklenmesi katodun yakınındaki konsantrasyonu değiştirir. Gerçek proses ise farklıdır. İyonların katod üzerinde birikmesi elektrolit yoğunluğunun, elektrot yakınında azalmasına ve buna bağlı olarak çözeltiden elektrotta doğru konveksiyon akışına (doğal konveksiyon) neden olur. Bir çok durumda karışmayı artırmak için elektro-

lit akışına dışarıdan zorlama yapılır. Doğal ve zorlanmış konveksiyon sonucunda yalnızca difüzyonun olduğu durumlardan başka daha dar bölgede konsantrasyon farkı oluşur (Şekil 2.1).



Şekil 2.2. Konveksiyonun katod yakınında konsantrasyon profiline etkisi a. Difüzyon b. Doğal konveksiyon c. Zorlanmış konveksiyon

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

Bir çok elektrokimyasal reaksiyonda, reaktiflerin elektroda hareketi kadar, ürünün elektrot yakınından uzak-

laştırılması da önemlidir. Laboratuvar çalışmalarında uygun aktarım hızları, hücrenin geometrisi ve kullanılan karıştırıcılar sayesinde kolayca sağlanabilir. Büyük boyutlu reaktörlerde ise uygun kütle aktarımı için şu yöntemler kullanılabilir.

1. Silindirik veya disk şeklindeki elektrotların döndürülmesi,
2. Pompalar yardımı ile elektrolit akışının sağlanması,
3. Turbin veya pervaneli karıştırıcılar kullanılması,
4. Elektrot partiküllerinin yatağının akışkanlaştırılması,
5. İletken olmayan partiküllerin yatağının akışkanlaştırılması,
6. Elektrotun Vibrasyonu,
7. Köpük elektrot kullanılması.

Döner elektrotlar bir çok araştırmacılar için tercih edilirse de endüstriyel reaktörlerde kütle aktarımı için pahalı bir çözümdür. En yaygın yaklaşım elektrolitin sirkülasyonunun dışarıdan sağlanmasıdır. Yatay düzlem elektrotlardaki doğal ve zorlanmış konveksiyon kütle aktarım hızı üzerindeki etkileri Tobias and Hickman (1965) tarafından araştırılmıştır. Ek-1 de bazı reaktörlerde ve akış hızlarına göre kütle aktarım bağıntıları verilmiştir (Coeuret and Starck, 1981).

Bazı durumlarda kimyasal reaktörlerdeki hidrodinamik düşünceler direkt olarak elektrokimyasal reaktörlere uygulanabilir. Buna karşılık bir çok durumlarda elektrik alanının kütle transferi üzerindeki etkisi ihmal edilmemelidir. Pickett (1977), türbülent ve laminer akımlarda değişik tip ve boyutlardaki elektrotların hidrodinamiğini incelemiştir (Bkz.Ek.2).

### 2.2.3 Optimizasyon

Endüstriyel elektrokimyasal proseslerde ekonomik düşüncelere çok önem verilmelidir. Enerji tüketimi ve kapital yatırımı mümkün olan en düşük seviyede tutularak akım verimi ve hacim zaman verimi arttırılmalıdır. Bu faktörler, sıcaklık, basınç, pH, elektrolitin akış hızı ve konsantrasyonu, uygulanan gerilim ve reaktör içindeki şekillerin değişik oranları (elektrot boyutu, elektrot arası boşluk v.s.) gibi bir çok parametreye bağlı olduğundan teorik olarak en iyi operasyon koşulunu sağlamak oldukça zordur. Bu yüzden optimizasyon, parametrik araştırmalarla birlikte elektrokimya mühendisliğinin etkin alanını oluşturur. Parametrik araştırmalarda reaktör bir kara kutu gibi düşünülerek, reaktör içinde ne olduğuna bakılmaksızın parametreler değiştirilip, sonuçları karşılaştırılarak en uygun çalışma koşulları bulunur. Bu ise her zaman mümkün olmayabilir. Parametrelerin bazıları birbirine bağımlı olabilir, birinin değiştirilmesi diğerini de değiştirebilir. Böyle durumlarda istatistiksel yaklaşım yapılmalıdır.

Ibl(1965), tarafından bir elektrokimyasal ürünün toplam maliyeti şu eşitlik ile verilmiştir.

$$C_t = C_e + C_v + C_f + C_s \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte değerlerin yerlerine, elektrot akımı A, reaksiyon için gerekli elektrik miktarı Q, birim elektrot alanı için karıştırma gücü  $W_s$ , ve toplam gerilim V, değerleri yazılırsa 2.15 eşitliği

$$C_t = bQV + \frac{aQ}{i} + C_f - \frac{rW_s Q}{i} \quad (2.16)$$

şeklini alır.

#### 2.2.4 Ölçek büyütme

Bir reaktör laboratuvar boyutlarından endüstriyel boyutlara getirildiğinde, reaktördeki koşullar değişecektir. Ölçek büyütme işlemindeki amaç, laboratuvar skalasındaki reaktörün daha önce belirlenen optimum çalışma koşullarını koruyarak endüstriyel skalada reaktör boyutlarının ne olacağını bulmaktır. Bazı koşullarda boyut büyütme imkansız olabilir. Bu durumda ölçek büyütme yerine optimize edilmiş pilot birimlerinin sayısı artırılır.

#### 2.2.5 Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı

Ucuz ve kararlı elektrot malzemelerini ve seçici diyaframları tespit edebilmek için araştırmalar yapılmaktadır. Reaktörlerde kullanılan elektrotların tasarımı için, elektrot malzemesinin bileşimini elektrotların yapısı ile elektrot reaksiyonlarının hızı arasındaki ilişkiyi bilmek gerekmektedir (Yeter, 1986).

Yeni reaktörlerin tasarımında ve eskilerin geliştirilmesinde şu koşullar gözönüne alınmalıdır (Fleischmann and Jansson, 1975)

1. Maliyeti fazla artırmadan daha yüksek akım yoğunluklarında çalışabilmelidir.
2. İletkenliği az olan ve seyreltik çözeltilerle de çalışılabilmelidir.
3. Çok fazlı sistemde çalışılabilmelidir.
4. Sürekli prosese uygun olmalıdır.
5. Kolaylıkla ölçek büyütme işlemi yapılabilmelidir.
6. Düşük gerilimi, yüksek akımı önleyebilmelidir.
7. Diğer proseslerle (ayırma, saflaştırma, kristalleştirme) kolaylıkla birleştirilebilmelidir.

### 3. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER

#### 3.1. Elektrokimyasal Reaktörlerde Tasarım Koşulları

Elektrokimyasal prosesin en önemli kısmı elektrokimyasal reaktördür. Elektrokimyasal proseslerin çok yaygın olarak kullanılmamasının başlıca nedeni reaktör tasarımında karşılaşılan güçlüklerdir.

Elektrokimyasal deneyler için, laboratuvarında kullanılacak bir reaktör tasarımında aşağıdaki faktörleri dikkate almak gerekir (Pletcher 1975).

1. Çalışma elektrodunun gerilimini doğru ölçmek gerekir. Üç elektrotlu reaktörler kullanılarak bu sağlanabilir.

2. Çalışma elektrotunun tüm yüzeyi boyunca akım yoğunluğu, dolayısıyla gerilimi düzgün dağılmış olmalıdır. İki düzlem elektrot, birbirine paralel olarak ya da çapları farklı, silindirik, iki elektrot eş merkezli olacak şekilde bir düzenleme yapılabilir.

3. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot, hücre direncini azaltmak için mümkün olduğu kadar birbirine yakın olmalıdır. Böyle bir düzenleme hem akımı, hemde hücrenin dirençten dolayı ısınmasını azaltır.

Elektrokimyasal proseslerin endüstri skalasında uygulamalarında, daha büyük ve değişik reaktör tasarımı kavramlarını ortaya çıkarır. İdeal endüstriyel bir reaktör tasarım koşulları Goodridge'e (1968) göre şunlardır :

1. Elektrotun yüzey alanının, reaktörün hacmine oranı büyük olmalıdır. Bunu sağlamanın bir yolu partikül elektrot kullanmaktır. Dolayısı ile küçük reaktörler kullanılabilir. Küçük hücrelerin yatırım maliyeti düşük olduğu gibi az yer kaplarlar. Bu tip reaktörler akım yoğunluğu küçük olan elektroorganik sentezlerde kullanışlıdır.

2. Elektrot gerilimi her yerde aynı olmalıdır. Uygun gerilimde p-dinitrobenzen, p-diaminobenzene tamamen indirgenbilir. Daha az gerilimde ise kısmen indirgenerek p-nitroanilin meydana gelmektedir (Haber, 1898).

Düzlem elektrot kullanıldığında, akım yoğunluğu çok yüksek değilse ve elektrotla, elektrolitin iletkenliği dü-

şükse elektrot gerilimini sabit tutmak zor değildir. Dolgulu veya akışkan yataklı elektrotlar kullanıldığında yatak boyunca elektrot gerilimini her yerde aynı tutmak oldukça zordur.

3. Isı ve kütle aktarımı iyi olmalıdır. Akım verimi sıcaklığa bağlı olduğundan, reaktör, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan ısıyı iyi dağıtabilecek kapasitede olmalıdır. Bir çok durumda, daha yüksek sınır akımı oluşturabildiğinden kütle aktarımının yüksek olması tercih edilmektedir.

4. Reaktör sürekli prosese uygun olmalıdır. Sürekli proses bir çok avantaj sağlamaktadır.

a) Ürünler bir başka reaksiyon vermeden ortamdan alınabildiğinden, ürünün reaktörde kalma süresinin az olması, yüksek madde ve akım verimini sağlamaktadır.

b) Reaktif konsantrasyonu zamanla değişmediğinden kararlı bir hal elde edilir.

c) Dışarıdan, ısı değiştiriciler kolaylıkla uygulanabilmektedir.

d) Ürün analizi ve kalite kontrolü daha kolaylaşır.

5. Reaktör basit yapıda olmalı, elektrotlar kolay takılıp çıkarılabilmelidir. Basit yapı maliyeti düşürmektedir.

6. Gaz halindeki reaktiflerle çalışılabilmelidir. Endüstriyel proseslerde bir reaktif veya ürün, gaz halde olabilir. Bu yüzden reaktör gaz-sıvı karışımlarına uygun tasarlanmalıdır.

7. Yüksek basınç ve sıcaklığa dayanmalıdır.

8. Kapital maliyeti düşük olmalıdır.

9. Reaktörün gerilimi düşük yani direnci küçük olmalıdır.

10. Tüm parçaları uzun ömürlü olmalıdır.

11. Değişik fazlar arasında iyi bir ilişki sağlanabilmelidir.

12. Diğer proseslerle birleştirilebilmelidir.



### 3.2. Elektrokimyasal Reaktörlerin Sınıflandırılması :

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan reaktörler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Yeter, 1986).

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

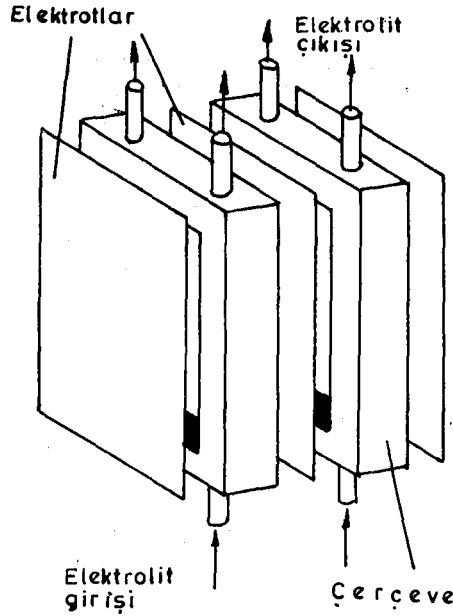
#### 3.2.1. Karıştırmalı tank tipi reaktörler

Proseste alıkonma süresinin uzun olduğu kesikli proseslerde kullanılmaktadır. Değişik malzemelerden yapılabilen tankta sıcaklık kontrolü tank dışına yerleştirilen ceket ya da içine yerleştirilen spiraller yardımı ile yapılır. Tankın içi reaksiyona girmeyecek malzeme ile kaplandığı gibi, elektrotlardan biri olacak, iletken bir malzeme ile de kaplanabilir. Anottaki yükseltgenme ürününün katodtaki indirgenme reaksiyonu ile (veya tersi) etkileşmediği durumlar dışında diyafram gereklidir. Elektrotlar tel, değişik geometrik şekilde çubuk, plaka veya tel kafes şeklinde olabilir. Elektrotlar arasındaki uzaklık, hücrenin direncini ve akım geçişi sırasında ısı oluşumunu azaltmak için mümkün olduğu kadar küçük tutulmalıdır.

#### 3.2.2 Paralel plakalı reaktörler

Filtre press hücreler olarak da bilinirler. Büyük boyutlu elektroorganik sentezler için en yaygın reaktör tipidir. Yalıtkan contalarla veya çerçevelerle birbirinden ayrılmış ve elektrolit için bölmeler oluşturan, yanyana konulmuş, plaka

elektrotlarından meydana gelmiştir. Hücreler seri bağlanır, elektrolit akışı paraleldir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Paralel plakalı reaktör

Düzlem elektrot kullanıldığından elektrot gerilimi sabit tutulabilir. Sürekli işlem kolay, ancak sıcaklık kontrolü zordur. Reaktörün bakımı, elektrotların değiştirilmesi reaktörün sökülmesi ile mümkündür. Yüksek basınçta çalışmak mümkündür. Foreman and Veatch'ın (1964) önerdiği bu reaktörler, hem yükseltgenme hem de indirgenme prosesleri için çok uygundur. Diyafram gerektirmeyen sistemler için kullanımı sınırlıdır. Proseste elektrolit, anolit ve katolit olarak birbirine paralel akım halinde verilmektedir.

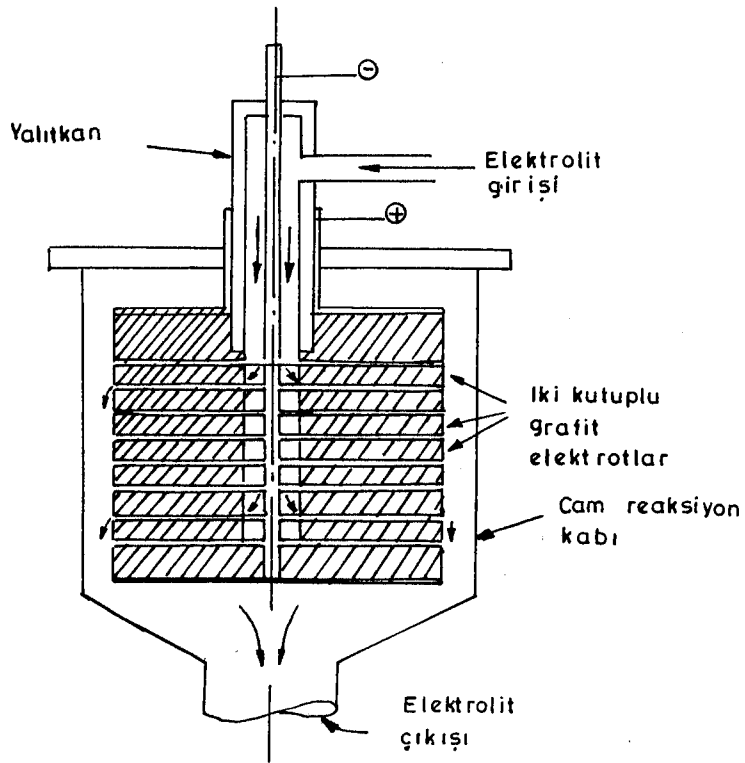
### 3.2.3. Kapiler aralıklı reaktörler

Beck and Guthke (1969), anot ile katot arasındaki uzak-

lığı azaltan hücreler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Elektrotlar arasındaki uzaklık küçültülerek, enerji tüketimi azaltılmıştır. Kapiler aralıklı reaktörler değişik tiplerde olabilmektedir.

### 3.2.3.1. İki kutuplu kapiler reaktör

Reaktör sari halde bir çok iki kutuplu elektrottan oluşmuştur (şekil 3.2). Elektrotlar arasında 125  $\mu\text{m}$  lik pol-yester şeritler mevcuttur. Reaktöre pompalanan elektrolit kapiler boyunca hareket eder. Hücre akrilonitrilin elektrolizi ile %90 adiponitril üretimde kullanılmıştır (Beck and Guthke 1969).



şekil 3.2 Beck/Guthke hücresi

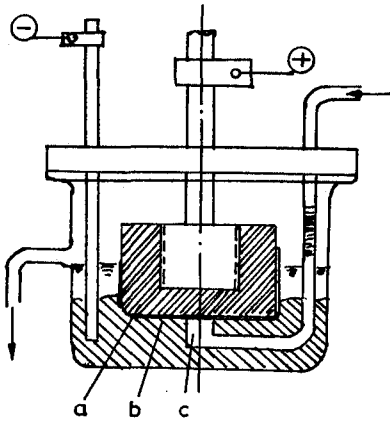
### 3.2.3.2 Civa havuzlu reaktör

Bu reaktörde civa havuz, katod olarak kullanılmıştır

(Şekil 3.3). Anot, 200  $\mu\text{m}$  kurşun dioksit tabakası ile kaplanmış elektrografit silindirdir. Anot civa havuzuna daldırılmıştır. Elektrolit anodun alt yüzeyine verilir. % 87 akım verimi ile adiponitril üretimde kullanılmıştır (Beck and Guthke 1969).

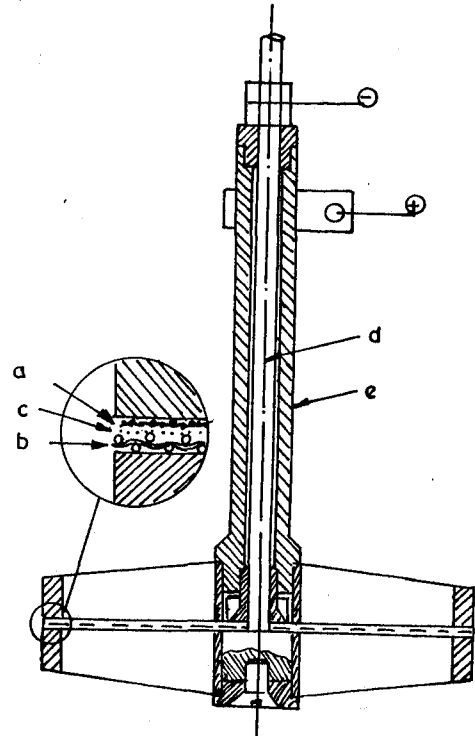
### 3.2.3.3 Vibratör reaktör:

Beck and Guthke tarafından % 40 metanol çözeltisinde, adipik asidin monoetil esterinden, sebasit asidin dimetil esterinin kolbe sentezinde kullanılmıştır. Reaktöre elektrolit pompalanmaz. Elektrot çifti, titreştirilir. Titreştirici 0.02-2mm aralığında bir genlikte, 5-100 Hz frekans aralığında kullanılmaktadır. Sistemde yoğun konveksiyon elde edilir. Reaksiyonda oluşan gaz kabarcıkları vibrasyonla uzaklaştırıldığından gaz çıkışına neden olan reaksiyonlar, bu reaktörde kolayca yapılabilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3 Civa havuzlu hücre

- a) grafit silindir
- b) kurşundioksit tabakası
- c) elektrolit girişi



Şekil 3.4 Vibratör tipi reaktör

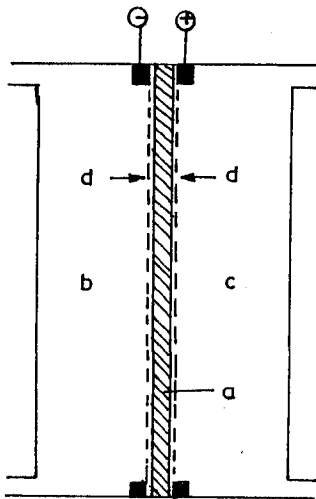
- a) anot b) katod
- c) polyester kumaş
- d) vibratör mili
- e) metal boru

### 3.2.3.4 iyon değiştirici diyaframlı reaktörler

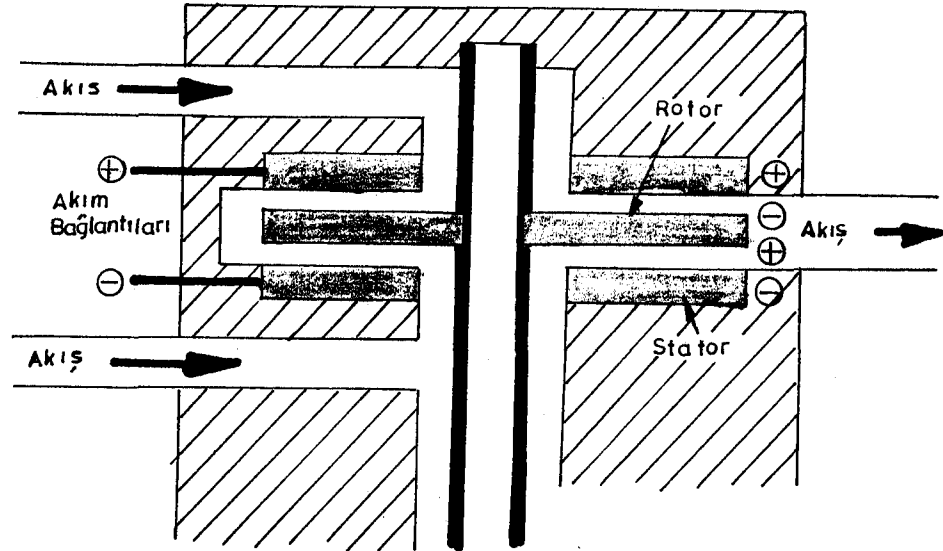
Anot ve katod, hücrede bir diyaframla ayrılmıştır. Elektrolit, anolit ve katolit olarak verilir. İletkenliği zayıf olan elektrolitlerin elektrolizi mümkündür. Akrilonitrilin elektrolizi için kullanılmıştır. Anot olarak kafes platin kullanılmıştır. 7.3 Volt,  $1.2 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğuna ulaşılmıştır (şekil 3.5).

### 3.2.3.5 Pompa tipi reaktör

Bu reaktör seramik bir mil ve mekanik olarak hareket ettirilen polipropilen şafttan meydana gelmiştir. şafta tutturulan döner elektrot ve sabit iki elektrottan oluşmuştur. (Tomov, 1978). Reaktör, organik çözücülere ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklı polipropilen malzemeden yapılmıştır. Toplam yüzeyi  $100 \text{ cm}^2$  olan elektrotlar, 60 mm çaplı elektrografit disklerdir. Elektrotlar arası açıklık 1 mm dir. Elektrotun dönmesi, kütle aktarımını artırmaktadır. Döner disk ise santrifüj pompası gibi çalışır. Hücre iki kutuplu olarak çalışmaktadır (şekil 3.6).



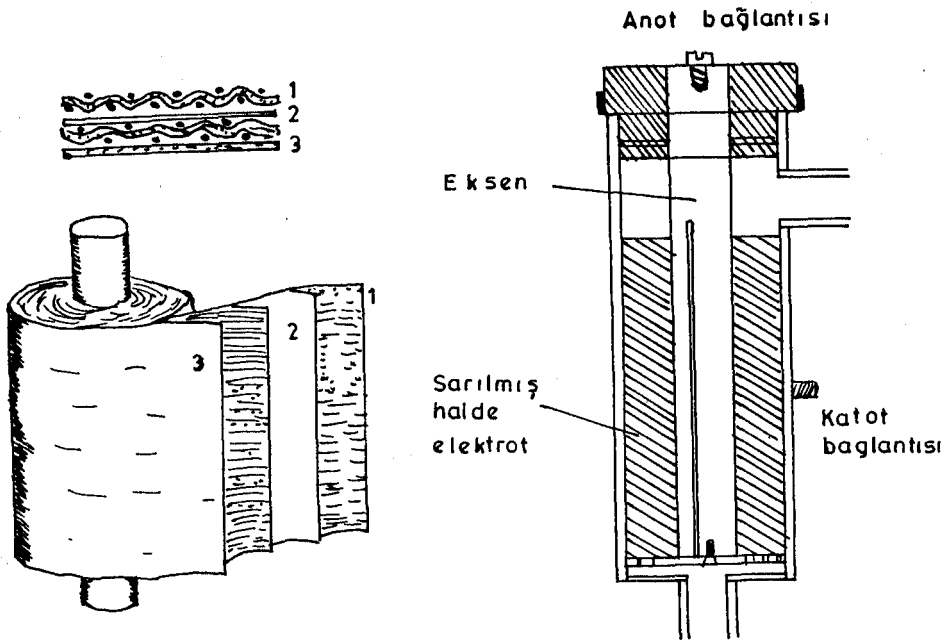
şekil 3.5 İyon değiştirici diyaframlı reaktör kesiti



şekil 3.6 Pompa tipi reaktör kesiti

### 3.2.3.6 Swiss Roll reaktör

Elektrotlar ince yalıtkan bir ayırıcı ile birbirinden ayrılmıştır. Elektrotlar ve yalıtkan kendiüzzerlerine sarılarak rulo haline getirilmiştir. Elektrotlar arası açıklık çok az olduğu gibi, elektrot alanları büyümektedir. Kondansatör tipi hücrelerde denilmektedir (Şekil 3.7). Bu tip reaktörler atık suların arıtılmasında, civa, gümüş ve bakırın geri kazanılması ve bakır/çinko, bakır/nikel çözeltilerindeki bakırın tercihli olarak ayrılmasında kullanılmıştır (Robertson, 1977- Robertson et al., 1988).



Şekil 3.7 Swiss Roll reaktörü

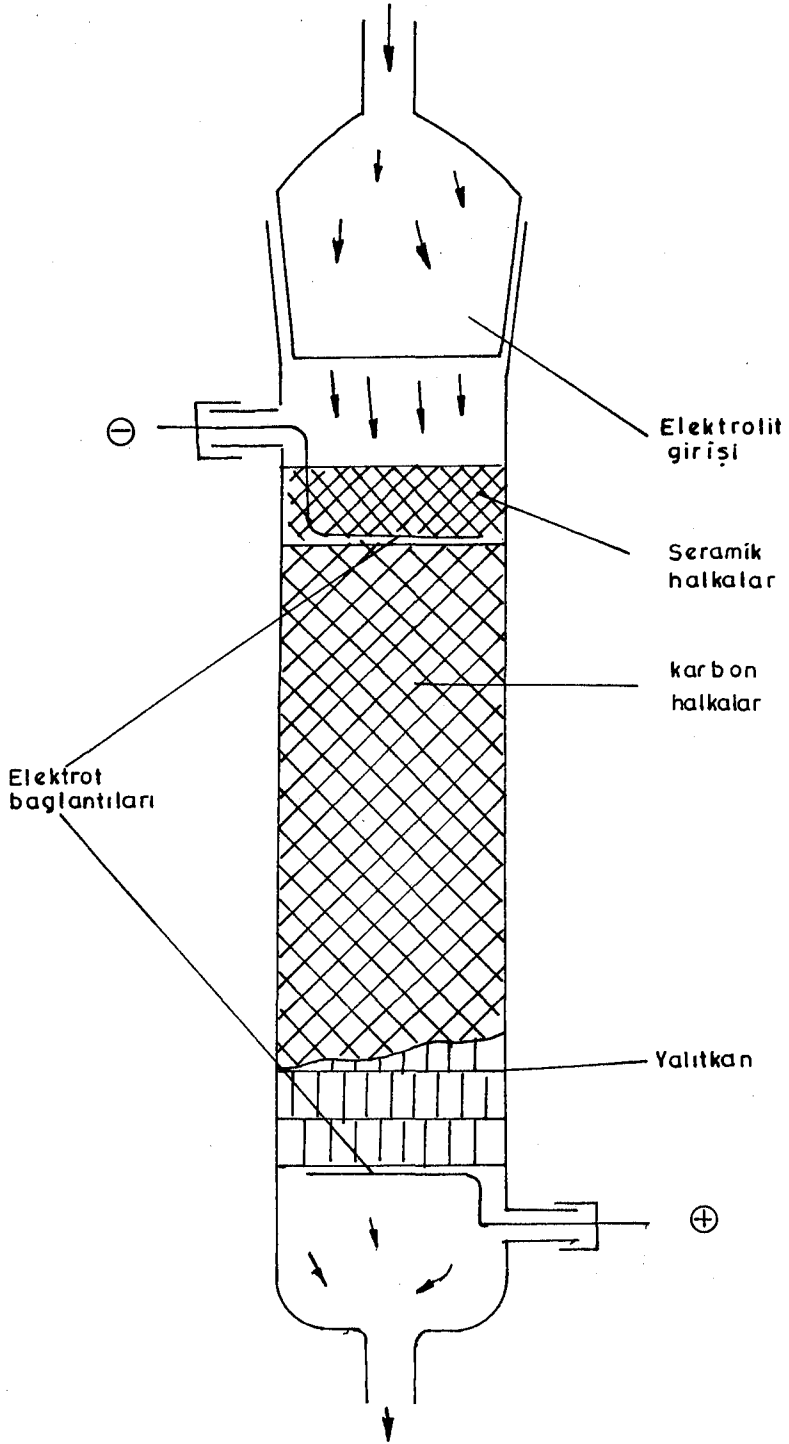
### 3.2.4 Partikül elektrotlu reaktörler

Bu tip reaktörlerde elektrot olarak partiküller kullanılmakta ve böylece elektrot alanının hücre hacmine oranı büyütülmektedir. Sabit yataklı, süspansiyon yataklı, akışkan yataklı olamka üzere üç ana grupta incelenebilir.

### 3.2.4.1 Sabit yataklı reaktörler

Sabit yataklı reaktörlerde silindirik hücre partikül elektrotlarla doldurulmaktadır. Nalco prosesinde katod olarak çelik boru kullanılmış, içi ise polipropilenle ayrılarak, anot olarak kurşun paletlerle doldurulmuştur (Braithwaite, 1966-1968). Anodik kurşun partiküllerine elektriksel iletkenliği sağlamak için kurşun çubuk daldırılmıştır. Hücrenin üstünde elektrot reaksiyonunda harcanan kurşun partiküllerin yerine yenilerini koymak için, giriş yeri bulunmaktadır. Bu reaktör daha geliştirilerek polipropilen diyafram yerine gözenekli seramik malzeme kullanılarak tasarım daha basitleştirilmiştir (Bott 1969).

Sabit yataklı reaktörlere bir diğer örnekte iki kutuplu damlamalı reaktörlerdir. Reaktör elektrik iletkenliği olmayan silindirik bir hücredir. İnce, delikli yalıtkan malzeme ile birbirinden ayrılmış iki kutuplu hücrelerden meydana gelmiştir. Reaktörün en alt ve üstünde elektrot bağlantıları bulunur. Reaktör içindeki her bir hücre kendi başına bir reaktör sayılabilir. Kullanılan elektrot cinsine göre, elektrolitin tüm elektrot yüzeyine dağılabilmesi için, elektrolit girişine dağıtıcı bir plaka (seramik veya cam) konulabilir. Basit yapısı, düşük maliyeti ile çok iyi bir karışma sağlayabilir. Ancak elektrot yüzeyindeki gerilim dağılımında ve alıkonma süresi aralığında problemler olabilir. Bu tip bir reaktörle sürekli proses sağlanır. Reaksiyonda oluşan gazların reaktör dışına atılması kolaydır. Diğer proseslerle kolayca birleşebilir. Isı aktarımı bir ceket yardımı ile kolayca sağlanabilir (Şekil 3.8).

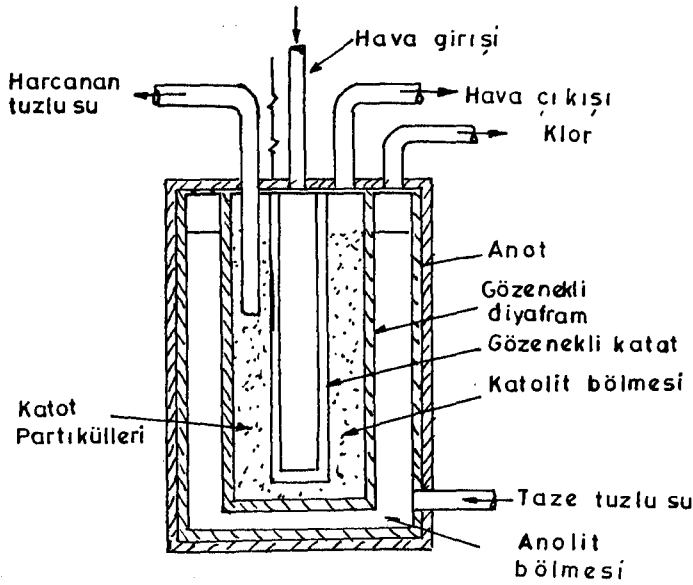


Şekil 3.8 İki kutuplu damlamalı reaktör



### 3.2.4.2 Süspansiyon yataklı reaktörler

Elektrot bölmelerinin bir veya bir kaçında, süspansiyon halinde, iletken partiküller bulunan hücrelerdir. Klor eldesinde sodyum klorürün elektrolizi için böyle bir reaktör önerilmiştir (Butler and Fawcett, 1964). Reaktör cam veya polipropilen bir silindirden oluşmuştur. Elektrotlar sinter cam veya asbest bir diyaframla ayrılmışlardır. Katolit bölgesine eşmerkezli gözenekli grafit katod yerleştirilmiş, hücrenin iç duvarı anot olarak karbon veya platinle kaplanmıştır. Katod ve diyafram arasına 74-1650 mm boyutlarında grafit partiküller yerleştirilmiştir. Bunlar sodyum klorür çözeltisi ile süspansiyon oluştururlar (Şekil 3.9).

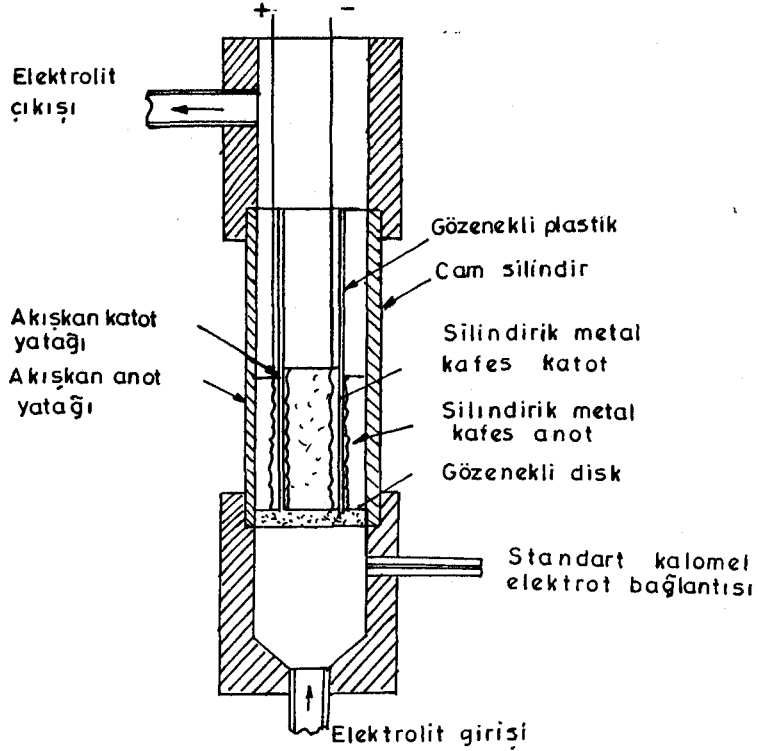


Şekil 3.9 Süspansiyon yataklı reaktör

### 3.2.4.3 Akışkan yataklı reaktörler

Elektroorganik prosesler için süspansiyon yataklı reaktörlerin geliştirilmiş şeklidir (Backhurst, et.al, 1969).

Elektrolitin yukarı doğru akışı ile, elektrotlardan bir veya ikisi akışkan hale getirilmiştir (Şekil 3.10). Katod olarak kullanılan akışkanlaştırılmış partiküller bakır, bakır kaplanmış cam veya bakır kaplanmış polistiren olabilir. Reaktör ve diyagram silindriktir. Elektrolit reaktörün tabanındaki cam dağıtıcıdan verilirken akışkan yatak, elektrot alanının reaktör hacmine oranının çok yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu reaktörde elektrot alanı  $11500 \text{ cm}^2$  iken, reaktör hacmi  $153 \text{ cm}^3$  olmaktadır. Derişik çözeltiler kullanıldığında, partiküllerin prosesi durduracak kadar birikmelere neden olması, reaktörün dezavantajıdır.



Şekil 3.1 Akışkan yataklı reaktör

### 3.3 Elektrokimyasal Reaktörlerin Özgün Elektrot Alanları

Elektrot yüzey alanının reaktör hacmine oranı, reaktörlerin özgün elektrot alanlarını vermektedir. Çizelge 3.1'de

bazı elektrokimyasal reaktörlerin özgül elektrot alanları verilmektedir (Fleischman and Pletcher, 1975).

Çizelge 3.1 Bazı Reaktörlerin özgül elektrot alanları

Reaktör cinsi	Alan / hacim (cm <sup>-1</sup> )
Filter Press	0.970
Filter Press (diyaframlı)	0.370
Tankta plaka elektrotlu	0.037
Kapiler aralıklı	4.000
Dolgulu yataklı	75.000
Akışkan yataklı	75.000
İki kutuplu dolgulu yataklı	20.000

### 3.4 Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik İncelenmesi

İb'le (1977) göre toplam ürün maliyeti basit bir elektrokimyasal reaktörde üç kısımdan oluşmaktadır.

$$K = K_E + K_I + K_O \quad (3.1)$$

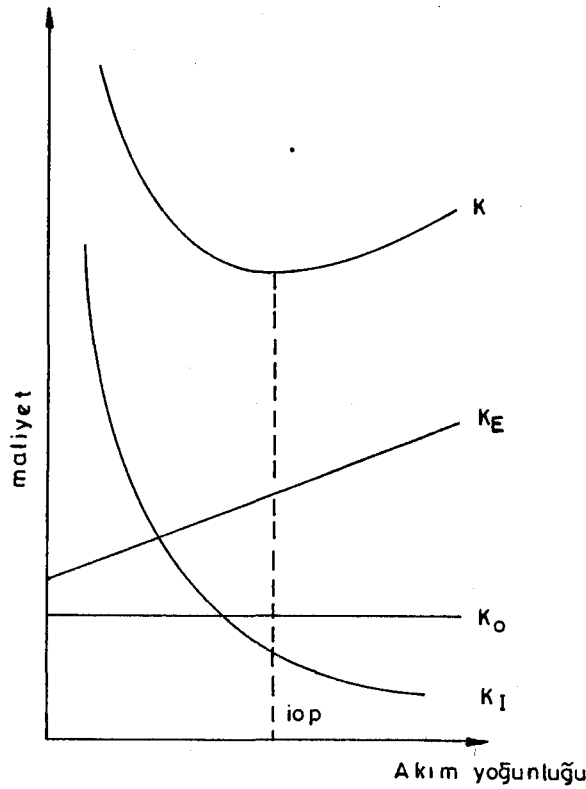
Bu eşitlikte enerji maliyeti  $K_E$ , akım yoğunluğu ile doğrusal olarak değişmektedir. Yatırım maliyeti  $K_I$ , akım yoğunluğu ile ters orantılıdır. Ham madde maliyeti  $K_O$  ise akım yoğunluğuna bağımlı değildir. Enerji maliyeti  $K_E$  şu eşitlikle verilmektedir.

$$K_E = b Q U = b Q (U^0 + RI) \quad (3.2)$$

Yatırım maliyeti  $K_I$  ise şu şekilde ifade edilmektedir.

$$K_I = a (At) = Q a/i \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3 te  $a$  terimi aşınmayı ve kapital üzerindeki faizi içeren sabit bir orandır. İşletme maliyetleri, bina yatırımları ile ilgili harcamaları ise  $K_I$  içermektedir. 3.1 eşitliğindeki ham madde maliyeti  $K_0$  ürünün ve ham maddelerin işleme alınması ile ilgili işgücünün de dahil olduğu maliyeti içine almaktadır. Maliyet bileşenleri ve toplam maliyete bir örnek, Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Maliyet bileşenleri ve minimum ürün maliyeti optimizasyonu

#### 4. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

Elektrokimyasal prosesler, kimyasal ve termodinamik olarak, tersinir işlemlerdir. Bu proseslerle saf madde üretimi, yüksek dönüşüm ve enerji verimi sağlanırken tehlikesiz ve az miktarda atık madde oluşumu, proseslerin çevre

açısından önem kazanmasına neden olmaktadır.

Az miktarlarda farmasetik ve değerli kimyasal maddelerin üretimleri için uygulanan yöntemlerden birisi de elektroorganik yöntemlerdir. Bugün elektroorganik kimya endüstrisi kuruluş dönemindedir. Kimyasal yöntemler dururken elektrokimyasal yöntemlere geçme nedenleri şu şekilde sıralanabilir (Kadırgan, 1988).

1. Seçimlilik : Elektrokimyasal yöntemler seçimlidir. Elektrokimyada elektrot geriliminin kontrolü ile reaksiyona girecek maddelere verilecek enerji, seçimli bir şekilde uygulanmaktadır. Bunun sonucu olarak da daha az yan ürün elde edilmektedir.

2. Yüksek indirgeme veya yükseltgeme gücü : Kimyasal redoks reaktifleri genellikle tehlikeli, korozif, stabil olmayan zehirli ve pahalı maddelerdir. Elektriğin ise böyle bir sorunu yoktur, tepkimeyi elektronlar yürütmektedir.

3. Çevre sağlığı : Elektrokimya endüstrisi temiz bir endüstridir. Reaksiyonlar kapalı bir reaktörde olurken, reaksiyon ürünleri denetlenebilmekte ve saf halde çıkarılmaktadır.

4. Taşıma depolama : Elektrokimyasal prosesler, bir takım reaktif ve tehlikeli bileşiklerin taşınma ve depolanmasını, reaksiyon anında üreterek engel olmaktadır.

5. Elektriğin fiyatı : Kimyasal redoks reaktifleri, elektrik fiyatı ile karşılaştırıldığında elektriğin pahalı olmadığı gözükmemektedir. Katalitik hidrojenasyon için hidrojen fiyatı 450-1050 TL/Nm<sup>3</sup>, buna eşdeğer hidrürün fiyatı 30.000 TL. eşdeğer elektrik ise 400-600 TL. arasındadır.

6. Ürünlerin ayrılması : Kimyasal reaksiyonlar sonu-

cu elde edilen ürünü redoks reaktiflerinden ayırmak oldukça güç iken, elektrokimyada elektrodu sistemden ayırmak ürünün ayrılması için yeterli olmaktadır.

7. Isı : Elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle az ekzotermiktirler. Bu yüzden kolayca kontrol edilebilirler.

8. Elektrokimyasal prosesler sürekli çalışmalara ve otomizasyonu uygun proseslerdir.

Bu nedenler ışığı altında, endüstriye uygulanan elektrokimyasal prosesler genel olarak beş grupta toplanabilir.

1. Katodik yolla metallerin kazanılması : Bir çözücü içinde bulunan değerli metallerin geri kazanılmasında çöktürme, uygun bir çözücü ile ekstraksiyon, ters ozmos gibi kimyasal yollar bilinmektedir. Bu yöntemlerin dışında, metallerin elektrolitik olarak indirgenmesinden yararlanarak, katodta toplanması ile geri kazanılmaları sağlanabilmektedir. Coeuret, et.al, (1967) akışkan yatak, sabit yatak, gelişmiş yüzeyli elektrotlar ve döner elektrotlu reaktörler kullanılarak metallerin geri kazanılabileceğini belirtmektedir. Germain and Goodridge (1976) bakırın, Goodridge and Vance (1977) çinkonun geri kazanılmasını akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Civa, gümüş ve bakırın geri kazanılması, bakır/çinko, Bakır/nikel çözeltilerindeki bakırın tercihli olarak ayrılması swiss-roll tipi bir reaktör ile gerçekleştirilmiştir (Robertson, et.al, 1977, 1978).

2. Elektrokimyasal arıtma : Endüstriyel atık sularındaki ağır metaller katodik indirgeme, mineraller ve zehirli organik bileşikler, anodik yükseltgeme ile sudan ayrılarak, elektrokimyasal arıtma işlemi yapılabilmektedir. Arıtma işlemlerinde, yıkama sularında, kısa mesafeli gelişmiş yüzeyli elektrotlar kullanılabilir. Bkz.Şekil 3.7. Civa gibi toksik bir iyon, iletken hale getirilmiş çözelti içinde tek bileşen ise, akışkan bir elektrot üzerinde maksimum ayrışabilmektedir.

3. Yüzey dekorasyonu ve koruma : Mateller elektrolizle kaplanarak dekoratif, çok iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, korozyona dayanıklı hale getirilmektedirler. Bu işlem belkide en gelişmiş elektrokimyasal proses teknolojisiidir.

4. Piller, yakıt pilleri ve güneş pilleri : Bilinen enerji kaynaklarının azalması ve petrol krizi, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına ve geliştirilmesine neden olmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte güvenilirliği daha fazla olan enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç nedeniyle ticari pil üretimi, daha modern ve ileri teknolojilere yönelmektedir.

5. İnorganik ve organik sentezler : Tuzlu suyun elektrolizinden klorür ve kostik sodanın üretimiyle başlayan sentezler yüzyıldan fazla bir zamandan beri gittikçe artan bir ilgiyle sürmektedir. Klor ve sudkostik üretimi önemli bir prosestir. Büyük miktarlardaki bu sentezlerin yanı sıra ilaç ve parfüm üretimi, organik maddeler sentez prosesleri, gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Elektriğin dışındaki enerji kaynaklarının kullanımından doğan problemleri (çevre kirlenmesi) yaratmaması, saf madde üretilmesi bu tür proseslerin gelecekte daha da yaygınlaşacağını göstermektedir.

Bazı organik elektrosentez prosesleri endüstride uygulanmalarına rağmen, küçük yer kaplamaktadırlar. (Bkz. Ek Son yıllarda organik bileşiklerin elektrokimyasal sentezleri için yapılan araştırmalarda önemli bir artış gözlenmektedir. Elektrokimyasal prosesler üzerinde yapılan araştırmalar, nükleer enerjinin elektriği daha ucuz hale getireceği için, hızla artacaktır. Bunda reaktör bileşenleri için uygun malzemelerin bulunması ve araştırmacıya sunulması önemli rol oynayacaktır.

Elektrokimyasal proses tasarımı ve teknolojiyi işletmede kimya mühendislerinin düşünmesi gereken dört ana ko-

nu bulunmaktadır (Yeter, 1986).

1. Hidrodinamik : İnorganik redoks maddelerinin rejenerasyonu difüzyon kontrollu bir proses ise ve reaktifin konsantrasyonu difüzyon sınırlayıcı koşulları gerektiriyorsa, rejenerasyon düşük akım veriminde olabilmektedir. Bu düşük akım verimi, uygun hidrodinamik koşulların sağlandığı bir elektrokimyasal reaktör seçimi ile arttırılabilir.

2. Safsızlıklar ve yan ürünler : Ticari organik maddeler çok azda olsa safsızlıklar içermektedir. Reaksiyona girdiklerinde asıl maddeden daha kolay yükseltgenerek, genellikle karbondioksit ve su oluştururlar. Oluşan bu yan ürünler ise verimin ve ürün kalitesinin düşmesine neden olmaktadır (Birkett and Kuhn, 1977). Bu yüzden elektrokimyasal sentezden önce başlangıç maddelerinin saflaştırılması yapılmalıdır. Başlangıç maddeleri safsızlık içermemelerine rağmen, elektrokimyasal reaksiyon sırasında yan ürünler oluşabilmektedir. Reaksiyon sırasında oluşan yan ürünler ortamda çözünüyor ise yükseltgenin rejenerasyonu sırasında akım verimi kayıplarına neden olabilir. Bunu önlemek için rejenerasyondan önce yan ürünler, aktif karbonla veya ekstraksiyonla, ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

3. Karıştırma ve dağılma : Elektrolit ile karışmayan organik maddelerin yükseltgenmesinde iyi bir karıştırma ve dağılmanın yapılması gereklidir. İyi karışma, dolayısı ile dağılma, yükseltgenme verimini ve yan ürünlerin az olmasını sağlamaktadır.

Birbiri ile karışmayan sıvıların elektrokimyasal reaksiyonlarında da çok iyi karıştırılmaları gerekmektedir. Bu reaksiyonlarda karıştırma faz aktarım katalizörleri veya ultrasonik karıştırma ile sağlanabilmektedir (Pletcher, et.al, 1977, Birkett, et.al, 1979). Bu tekniklerin kullanımı ürünün ayrılmasında problem yaratabilirse, bir çözücü ekstraksiyonu ile ürün ayrılabilir.



4. Elektrolit kullanımı : Elektrokimyasal sentezlerde elektrolit kalitesini çok saf tutmak önemlidir. Buharlaştırma sırasında kaybolan, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan suyun yerine konacak su, çok saf olmalıdır. Prosese konulacak süzme ve yıkama basamakları ile bu sorunlar ortadan kaldırılabilir. (Bkz. Ek 4).

Elektrokimyasal bir proste bunlardan başka işletme sorunlarını azaltmak için, elektrolitin organik kalıntılar veya metal iyonları ile kirlenmesini önlemek, basit, kolaylıkla bakımı yapılabilen cihazlar kullanmak yerinde olacaktır. Katotda oluşabilecek hidrojen gazı için önlem alınmalı, reaktör diyafram ve elektrotlara zarar verebilen inorganik tuzların kristallenmesini sağlayacak kadar kuru bırakılmamalıdır.

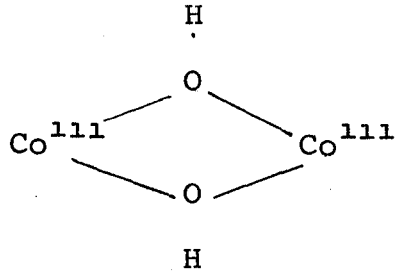
## 5. KOBALT (III) ASETAT

### 5.1 Kobalt (III) asetatın Yapısı

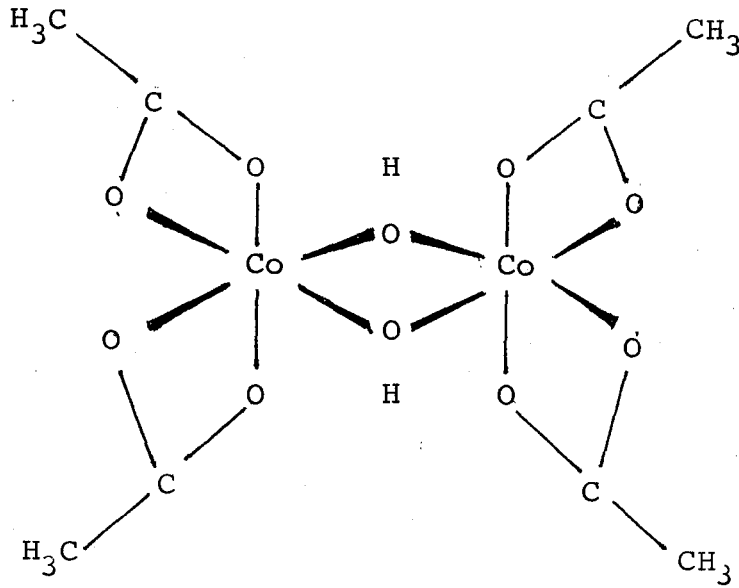
Kobalt (III) asetatın yapısı ile ilgili birbiriyle çelişkili ve yetersiz bir çok çalışma literatürde mevcuttur. Kobalt (III) esatatın, asetik asit içersinde yapısının monomer (Sapunov, et.al., 1975; Hendricks, et.al; 1978), dimer (Sharp and While 1952; Koubek and Edwards 1963), trimer (Uemura, et.al., 1973), karışık valans trimeri (Ichikawa, et. al., 1970; Wormser and Peschanski 1962; Ziolkowski, et. al., 1973) ve monomer dimer karışımı (Kamiye and Kashima 1973; Kaubek and Edwards 1963; Chester et.al., 1978) olduğu hakkında pek çok yayına rastlanmıştır. Kobalt (III) asetatın yapısını detaylı olarak inceleyen Jones'a (1981) göre, kobalt (II) asetatın, asetik asit içersinde yükseltgenmesi ile üç değişik yapıda ( $Co^{111a}$ ,  $Co^{111s}$ ,  $Co^{111c}$ ) kobalt (III) oluşmaktadır.

$Co^{111a}$  oda sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda oluşan,





şeklinde olmasına rağmen, Kochi'ye (1973) göre asetik asit içindeki gerçek yapı aşağıdaki şekildedir.



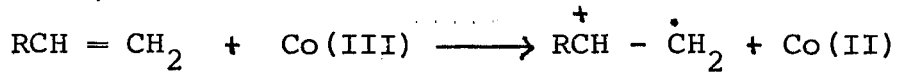
Yükseltgeme neticesi oluşan  $\text{Co}^{111a}$  ile gösterilen kobalt (III) asetat açık elma yeşili renkli,  $\text{Co}^{111s}$  ve  $\text{Co}^{111c}$  koyu zeytin yeşili renktedir.  $\text{Co}^{111a}$  UV spektrumu 470 nm de gözleendiği halde,  $\text{Co}^{111s}$  ve  $\text{Co}^{111c}$  UV spektrumları birbirine çok yakın olup 600 nm civarındadır. Bu üç kobalt (III) asetat bileşiğinden,  $\text{Co}^{111s}$  nin reaksiyona girme isteğinin, indirgen olarak bromür iyonu kullanıldığında dört kat p-kisilen kullanıldığında ise on kat daha fazla olduğu Bakır(1983), tarafından gözlenmiştir.

## 5.2 Kobalt (III) Asetat ile Yapılan Organik Yükseltgenmeleri

Şimdiye kadar kobalt (III) asetat ile yapılan organik maddelerin yükseltgenmeleri alifatik bileşiklerle, aromatik bileşiklerin üzerinde olmuştur. Bu çalışmalar şöyle özetlenebilir.

### 5.2.1 Alifatik bileşiklerin yükseltgenmeleri

Sulu asitle kobalt (III) tuzları ve olefinler arasındaki yükseltgenme reaksiyonları Bawn and Sharp (1957) tarafından başlatılmıştır.



reaksiyonuna göre, hız belirleyen basamağın bir elektron transferi ile katyon radikali oluşumu olduğunu belirtmişlerdir. Oluşan katyon radikali fazla su ile reaksiyona girerek aldehit, karbonsilik asit, keton ve dienlerin bir karışımını meydana getirmektedir.

Kobalt (III) asetat ile n-alkanların yükseltgenmeleri kuvvetli asitler eşliğinde incelenmiş, kuvvetli asitlerin reaksiyon hızını artırdıkları ve ürünler üzerinde etkin oldukları belirlenmiştir (Hanotier, et.al., 1972). Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda yükseltgeme reaksiyon hızı için 5.1 eşitliği açığa çıkarılmıştır.

$$-\frac{d(\text{Co}^{3+})}{dt} = k \cdot (\text{RH}) \cdot (\text{Co}^{3+})^2 (\text{Co}^{2+})^{-1} \quad (5.1)$$

Onopchenko and Schulz (1973) tarafından n-bütanın oksijen atmosferinde kobalt (III) asetat ile yapılan yükseltgenmesinde, yükseltgemenin elektron transferi ile olduğu

açıklanmıştır. Ortamda bulunan kobalt (II) asetatın yükseltgeme hızını düşürdüğünü, vurgulamışlardır. Aynı araştırmacılar (Onopchenko and Schuz 1975), oksijen atmosferinde kobalt (III) asetat ile sikloheksan ve türevleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda, yükseltgenme ürünleri olarak keton-alkol ve esterleri elde etmişlerdir. Yükseltgeme ortamına ilave edilen asetat iyonlarının, yükseltgeme ürünleri üzerinde etkili olmadığını, ancak reaksiyon süresini kısalttığını belirtmişlerdir.

### 5.2.2 Aromatik bileşiklerin yükseltgenmesi

Asetik asit ortamında toluenin kobalt (III) asetatla yükseltgenmesinde, 90 °C ve oksijen atmosferinde yapılan çalışmalar sonunda ana ürün olarak benzoik asit elde edilmiştir. Reaksiyon hızının kobalt (III) asetat ve toluenin konsantrasyonuna bağlı olmadığı görülmüş, hız sabitinin oksijen-azot karışımında, %42 oksijen konsantrasyonuna kadar arttığı, bunun üzerinde oksijen konsantrasyonuna bağlı olmadığı gösterilmiştir (Morimoto and Ogata, 1967).

Toluenin azot atmosferinde, kobalt (III) asetat ile 37 °C ve kaynama sıcaklığına kadar olan sıcaklıklarda yükseltgenmesinde benzil asetat ve benzaldehitin ana ürün olduğu, bu ürünler yanında benzaldehitdiasetat, ksilen, metilbenzilasetat gibi yan ürünlerin olduğu Heiba, et.al., (1969) tarafından açıklanmıştır. Lityum klorürün reaksiyon hızı üzerinde etkin olduğu, 65 °C bir hafta süren reaksiyonun, lityum klorür eklendiğinde oda sıcaklığında iki saatte tamamlandığı gözlenmiştir.

Kamiya and Kashima (1972), aromatik hidrokarbonların asetik asit içersinde kobalt (III) asetatla yükseltgenmelerini incelediklerinde, 60 °C de benzoik asit, benzaldehit, benzilasetat ve benzilalkol elde etmişlerdir. Reaksiyona

sodyum asetat ilavesinde, asetat iyonunun reaksiyon ürünleri ve kobalt (II) asetatın, kobalt (III) asetata dönüşüm hızında etkin olduğu gösterilmiştir.

Kobalt (III) asetatla, toluenin asetik asitli ortamda yükseltgenmesinde, 87 °C toluenin yükseltgenmesinin ve kobalt (III) asetat konsantrasyonunun zamanın bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir (Scott and Chester 1972).

$$-\frac{d(RH)}{dt} = k_a \frac{(Co^{3+})^{1/2}}{Co^{+2}} (RH) + k_b (Co^{2+})^2 (RH) \quad (5.2)$$

I

II

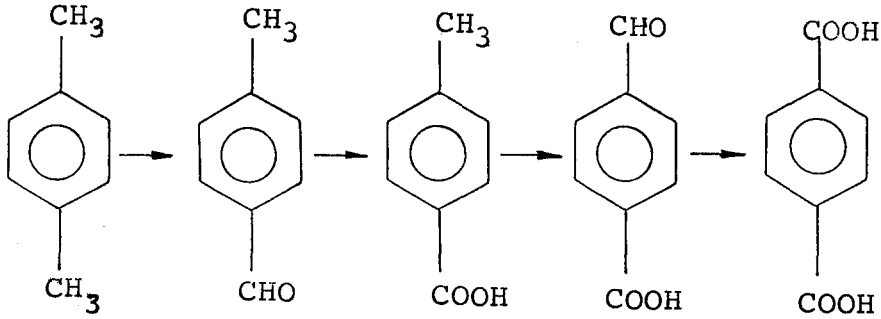
$$k_a : 1.0 \times 10^{-6} M^{1/2} \cdot Sn^{-1} \quad k_b : 3.9 \times 10^{-3} M^{-2} \cdot Sn^{-1}$$

5.2 nolu eşitlikte, I.terim, toluenin çok yüksek aktivitede, kobalt (III) monomeri ile katyon radikaline yükseltgenmesini, II.terim ise güçlü kobalt (III) dimeri ile toluenin yükseltgenmesini göstermektedir.

Brill (1960), m-ksilen ve m-ksilen/p-ksilen karışımlarını oksijen atmosferi altında, metil etil keton kullanarak, asetik asit içersinde kobalt (III) asetat ile yükseltgemiş %93 verimle izoftalikasit ve dikarboksilikasitlerin bir karışımını elde etmiştir. Aynı çalışmacı p-ksileni, hızlandırıcı olarak bir keton kullanarak, 90 °C ve oksijen atmosferinde kobalt ile yükseltgemiş, yüksek verimde tereftalik asit elde etmiştir. Yükseltgemedede yan ürün olarak p-toluik asit oluştuğu gözlenmiştir. P-ksilen ve kobalt (III) konsantrasyonlarının, sıcaklık ve oksijenin, reaksiyon hızı üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir.

Ichikawa, et.al., (1970), p-ksilenden tereftalik asit üretimi çalışmalarında, kobalt (III) asetat konsantrasyonunun ürün verimi üzerinde çok etkin olduğunu açıklamışlardır.

## Reaksiyon basamaklarının



şeklinde olduğu belirtilmiş, reaksiyon sıcaklığının, oksijen kısmi basıncının ve organik çözücülerin etkinliği ayrıca incelenmiştir.

Alkil benzenlerin ve naftalinlerin kobalt (III) asetat ile azot atmosferinde yapılan yükseltgeme reaksiyonunun, elektron transferi şeklinde olduğu ve ara ürün olarak radikal katyonların oluştuğu Heiba, et.al., (1969) tarafından öne sürülmüştür. Ortama eklenen asetat iyonunun ürünler üzerinde etkin olmadığı, sadece reaksiyon hızını artırdığı görülmüştür.

Hanotier, et.al., (1973) azot ve oksijen atmosferinde kobalt (III) asetat ile alkil arenlerin yükseltgenmesinde, azot atmosferinde benzilasetatların, oksijen atmosferinde ise karbonil bileşiklerinin oluştuğunu göstermişlerdir.

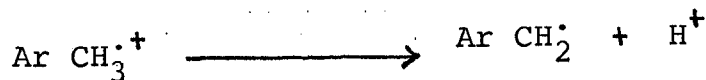
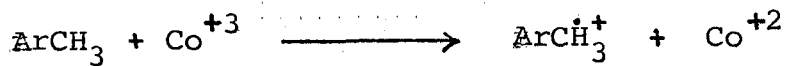
Kashima and Kamiya (1974) yaptıkları çalışmada, p-toluik asitin oksijen atmosferinde kobalt (III) asetat ile yükseltgenmesi sonucu, reaksiyon hızını 5.3 eşitliği ile açıklamışlardır.

$$V = K (TA) (Co^{3+})^2 (Co^{2+})^{-1} \quad (5.3)$$

Bakır (1983), azot atmosferi ve asetik asit çözeltisinde, 1-heptenin kobalt (III) asetat ile yükseltgenmesinde, ürünlerin 3-asetoksi-1-hepten olduğu açıklanmıştır. Siklohekzan üzerinde yaptığı çalışmada ise temel ürünün sikloheksa-2-enil olduğunu belirtmiştir. Toluen üzerinde yaptığı çalışmalarda da ürünlerin benzil alkol, benzaldehit, benzil asetat, benzoik asit olduğunu ve reaksiyon hızı üzerinde potasyum bromürün etkili olduğunu açıklamıştır. Kobalt (III) asetat ile p-ksilenin yükseltgenmesinde ise potasyum bromürün, p-ksilen ve kobalt (III) asetat konsantrasyonunun, reaksiyon ürünleri ve reaksiyon hızında etkili olduğunu belirtmiştir. Yükseltgeme neticesi p-tolilaldehit, p-toluik asit ve tereftalik asit gibi ürünlerin oluştuğunu açıklamıştır.

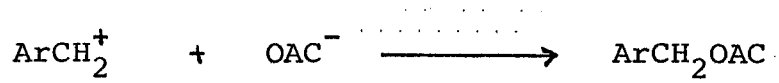
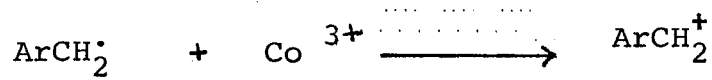
Hidrokarbonların, elektrokimyasal yükseltgenmeleri serbest radikal ve elektron transfer mekanizması olmak üzere iki farklı mekanizma ile olabilmektedir. Yükseltgemenin bunlardan hangisi ile gerçekleşeceği yükseltgenin cinsine, organik maddenin iyonlaşma gerilimine ve reaksiyon koşullarına bağımlı olmaktadır. Kobalt iyonunun yükseltgen özelliği çok kuvvetli olduğundan, kobaltlı yükseltgenmelerde elektron transfer mekanizması geçerli sayılmaktadır. Aromatik hidrokarbonlarını kobalt (III) asetat ile yükseltgenmelerinin elektron transferi ile gerçekleştiği, yükseltgenmenin yan zincir üzerinde olduğu Heiba (1969), Hanotier (1973) tarafından açıklanmıştır.

Toluen ve p-ksilenin kobalt (III) asetat ile yükseltgenme mekanizması Bakır (1983) tarafından aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

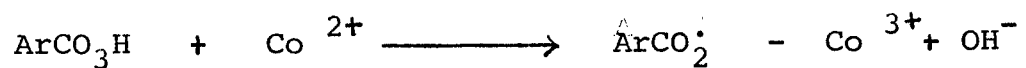
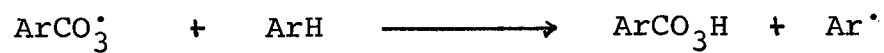
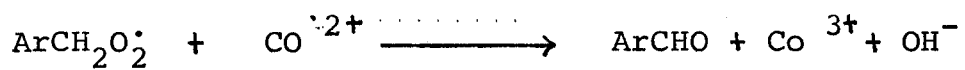
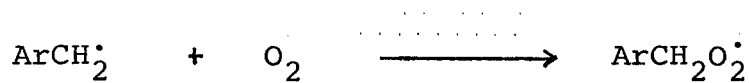




Reaksiyon azot atmosferinde ise :



Reaksiyon oksijen atmosferinde gerçekleşmekte ise :



## 6. DENEL ÇALIŞMA

Elektrokimyasal olarak kobalt (III) asetat üretimi deneyleri, iki kutuplu damlamalı bir reaktörde yapılmıştır. Üretim esnasında uygulanan gerilimin, akımın, elektrolit akış hızının ve konsantrasyonunun, dönüşüm yüzdesine, akım verimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen kobalt (III) asetat ile kesikli bir reaktörde, oksijen ortamında toluenin yükseltgenmesi yapılmıştır. Kobalt (II) asetata indirgenen, kobalt (III) asetat, üretim koşullarında rejenere edilerek, tekrar toluenin yükseltgenmesinde kullanılmıştır.

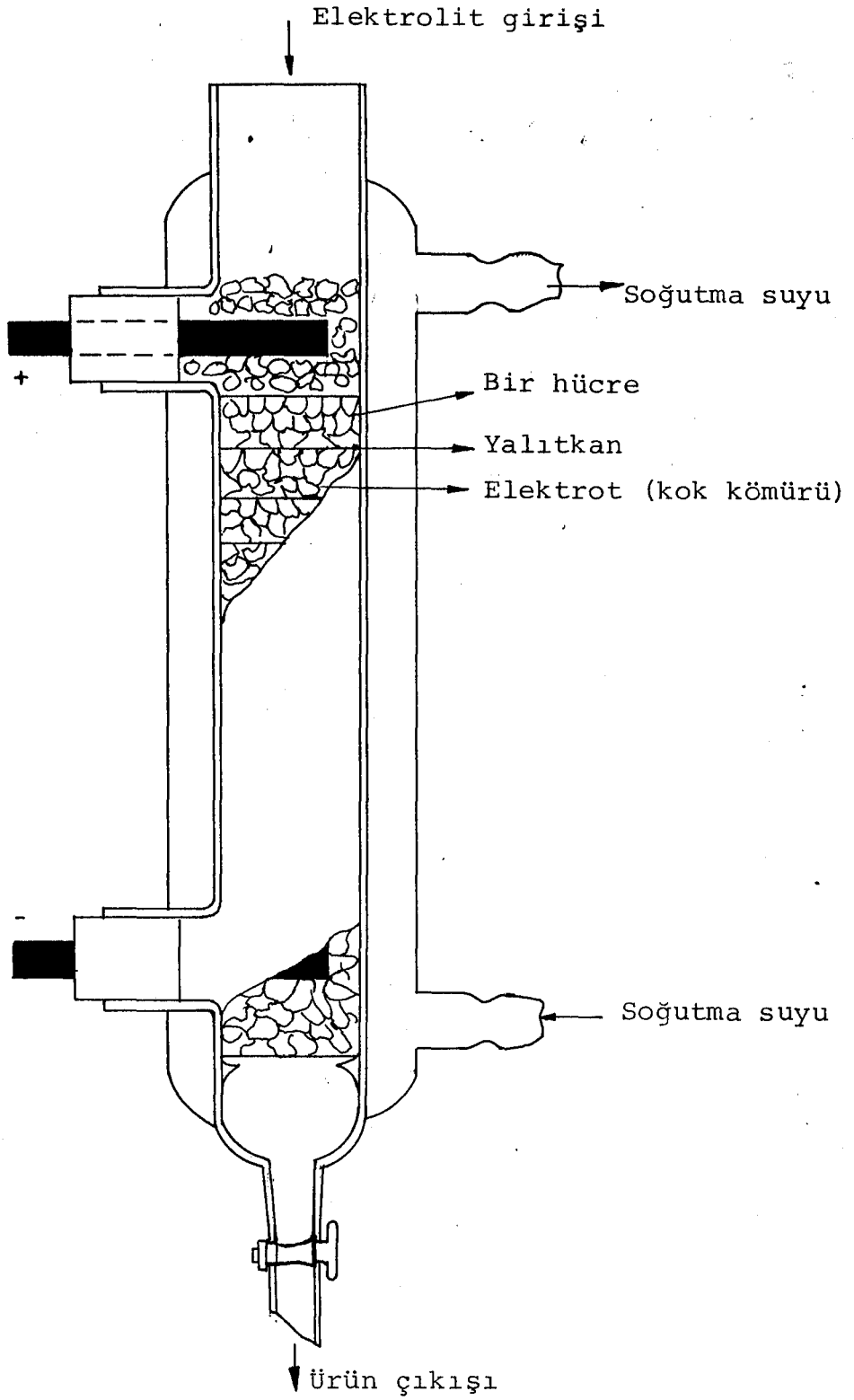
Elektrolit olarak içersinde %5 su, 0.2 M sodyum asetat ve 0.1 M veya 0.06 M kobalt (II) asetat bulunan asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Elektroliz devresinden geçen akım, bir doğru akım güç kaynağından sağlanmıştır.

Deneyler sonucu üretilen kobalt (III) asetat dönüşümleri ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrimetrik olarak tayin edilmiştir (Ek.5).

### 6.1 İki Kutuplu Damlamalı Reaktörde Sürekli Proses

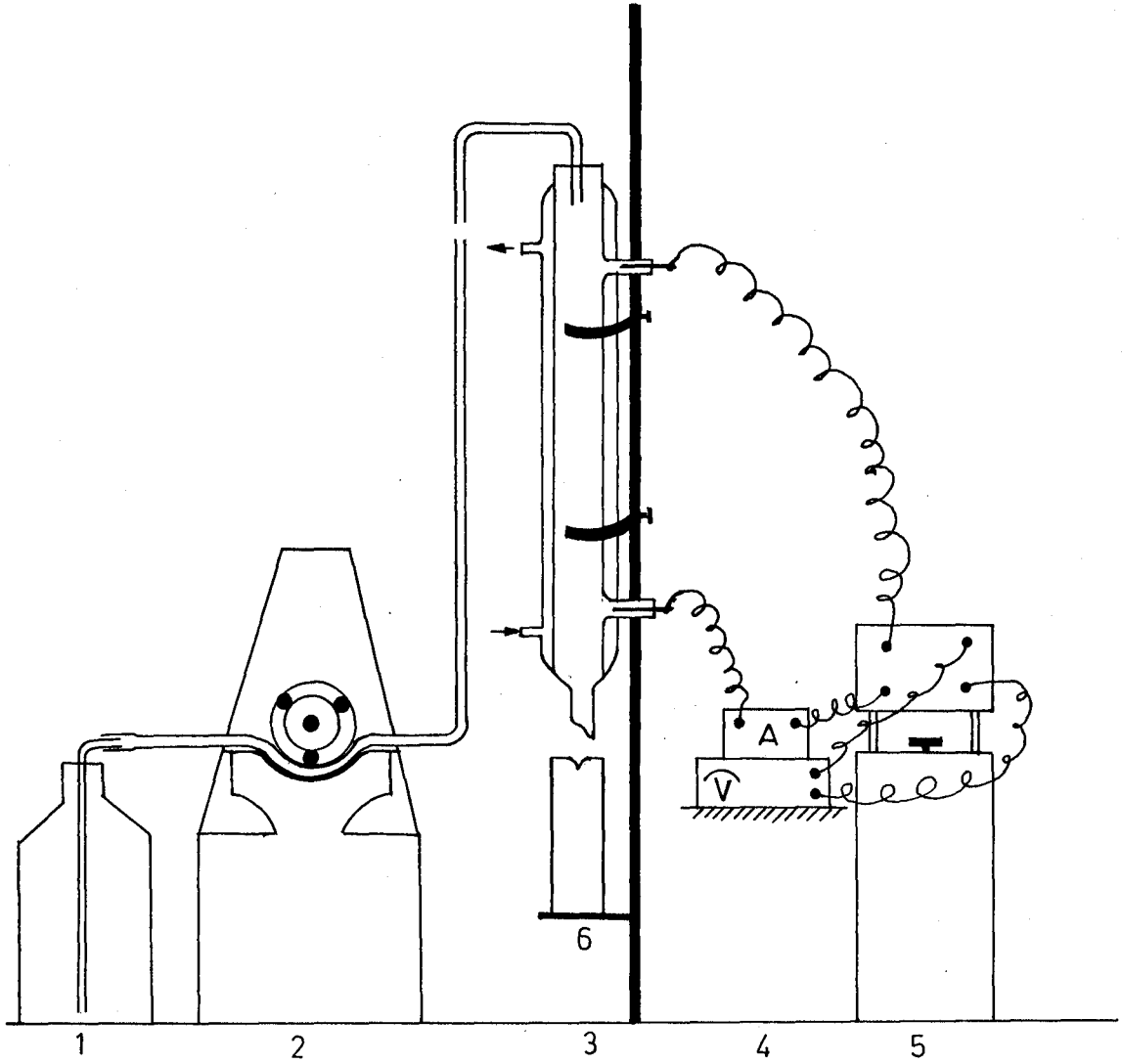
Reaktör olarak 45 cm uzunlukta ve 2.5 cm çapında, su soğutma ceketli, anot ve katot girişi bulunan silindirik hücre kullanılmıştır. Reaktörde anot-katot açıklığı 41 cm dir. Birbirleri ile yalıtkanla ayrılmış 21 bölmeden meydana gelen reaktörde, elektrot olarak 7 meshlik kök kömürü kullanılmıştır. Elektrolit reaktörden geçerken bu bölmeler ufak bir hücre halini almaktadır (Şekil 6.1).

Proseste elektrolitin, peristaltik pompa yardımı ve PVC hortumlar ile reaktöre üstten ve çalışma koşullarına göre damla damla verilerek elektrot üzerinden bir film halinde akması sağlanmıştır. Elektroliz için gerekli doğru akım,



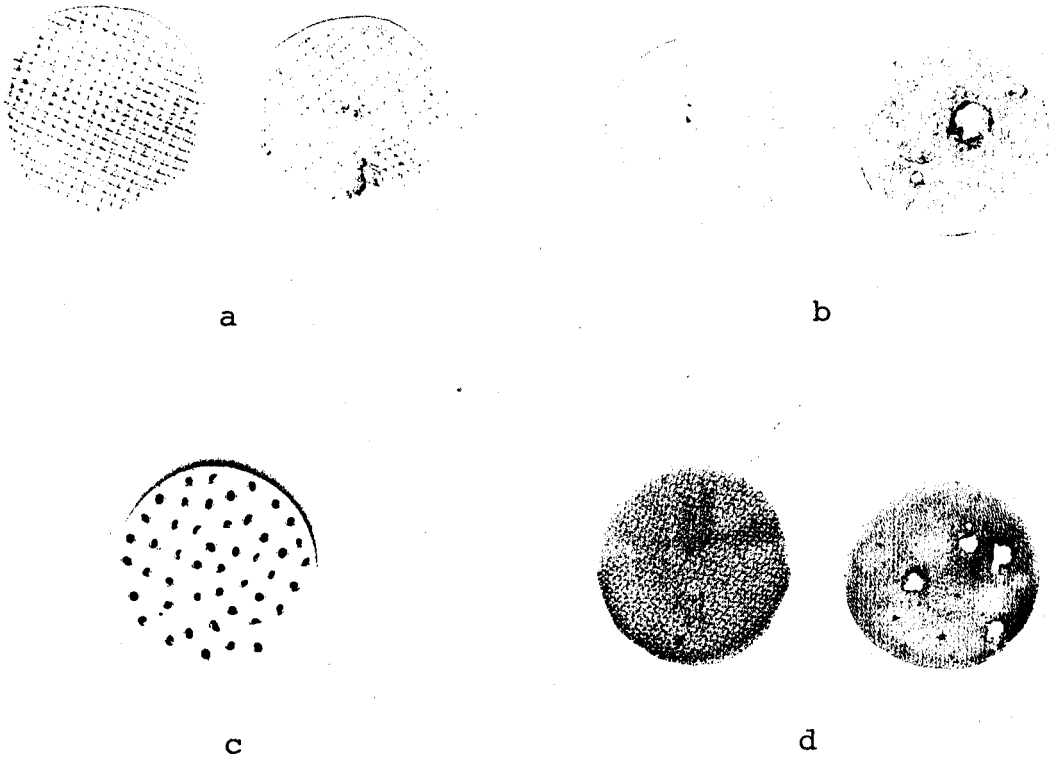
Şekil 6.1 İki kutuplu damlamalı reaktör

bir doğru akım üreticinden sağlanarak, gerilim voltmetreden, devreden geçen akım mA olarak ampermetreden okunmuştur. Reaktördeki ceketten devamlı soğutma suyu geçirilerek sıcaklık sabit tutulmaya çalışılmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 İki kutuplu damlamalı reaktör ile kobalt (III) asetat sentezi  
 1) Elektrolit deposu, 2) Peristaltik pompa, 3) Reaktör, 4) Ampermetre, voltmetre, 5) Doğru akım üretici  
 6) Toplama kabı

Şekil 6.2 deki gibi hazırlanan sistemde elektrolit peristaltik pompa ile reaktöre damla damla verilmiştir. Yapılan ön denemelerde hücre teşkili için kullanılan polyester tül, ipek tül, asetat filmi gibi yalıtkanların 30-40 volt gerilimde yandıkları gözlenmiştir (Şekil 6.3). Aynı yalıtkanlardan iki, üç, dört kat konularak deneyin yenilenmesinde ise, iki kat kullanıldığında yanma olmuştur. Daha fazla kat yalıtkan kullanılarak yenilenen deneylerde, direncin fazla olmasından dolayı, akım geçmediği görülmüştür.



Şekil 6.3 Reaktörde kullanılan yalıtkan malzemeler

- a) Polyester tül, b) Asetat filmi,  
c) Seramik disk d) Selüloz süzme eleği

Yalıtkan maddelerin, düzgün geometrik şekle sahip olmayan elektrotların (kok kömürü), yalıtkan üzerinde sivri uçlarının temas etmeleri ile meydana gelen elektrik arkı nedeniyle yandıkları düşünülmektedir. Denemeler sonucunda bu tip yalıtkanların kok kömür elektrotlarda kullanılamayacağı anlaşıldığından çok ince ve delikli seramik diskler yaptırılarak deney tekrarlanmıştır. Ancak çok fazla direnç göstermesi nedeniyle netice alınamamıştır. Cam yünü ile yapılan denemelerde de cam yününün elektrolit ile ıslanması ve şişmesi neticesinde elektrolitin reaktör içinde akışı sağlanamamıştır. Kağıt fabrikalarında selüloz süzme işlemlerinde kullanılan polyester elek tülü kullanılarak yapılan denemelerde, bu maddenin yalıtkan olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Kobalt (III) asetat üretiminde, yalıtkan olarak bu tütün kullanılması ile, yapılan deneylerde 0.008 ml/sn akım hızında 110 volt gerilime kadar çıkılmış, bu gerilim üzerinde bu yalıtkan da yanmıştır. 0.011 ml/sn akım hızında 140 volt gerilimde, 0.03 ml/sn ve 0.05 ml/sn akım hızlarında ise 150 volt gerilimde aynı sonuçlar gözlenmiştir.

Yapılan ön denemeler sonucu 0.06 M kobalt (II) asetat çözeltisinin en uygun elektrolit çözeltisi olduğu anlaşıldığından çalışmalar 0.06 M kobalt (II) asetat çözeltisi ile yapılmıştır.

Proseste kullanılan damlamalı reaktörde, çözelti biriktirilmediğinden, elektrolit reaktöre damla damla verilmiştir. Başlangıçta elektrotlar tamamen kuru olduğu için, elektrotların ıslak yüzey teşkil etmeleri bakımından, ürün alımına ilk damlanın reaktöre giriş ve çıkış süresi kadar geçen zaman sonra başlanmıştır. Böylece elektrotların tamamen ıslanması, istenilen akış hızının sağlanması, gerilimin uygun dağılması ve reaktörün kararlı hale gelmesi sağlanmıştır.

Hazırlanan sistemde, sabit akış hızı, değişik gerilimlerde ve sabit gerilim değişik akış hızlarında olmak üzere

bir seri  $\text{Co}^{3+}$  üretimi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları çizelgeler halinde Çizelge 7.1-5'de verilmiştir.

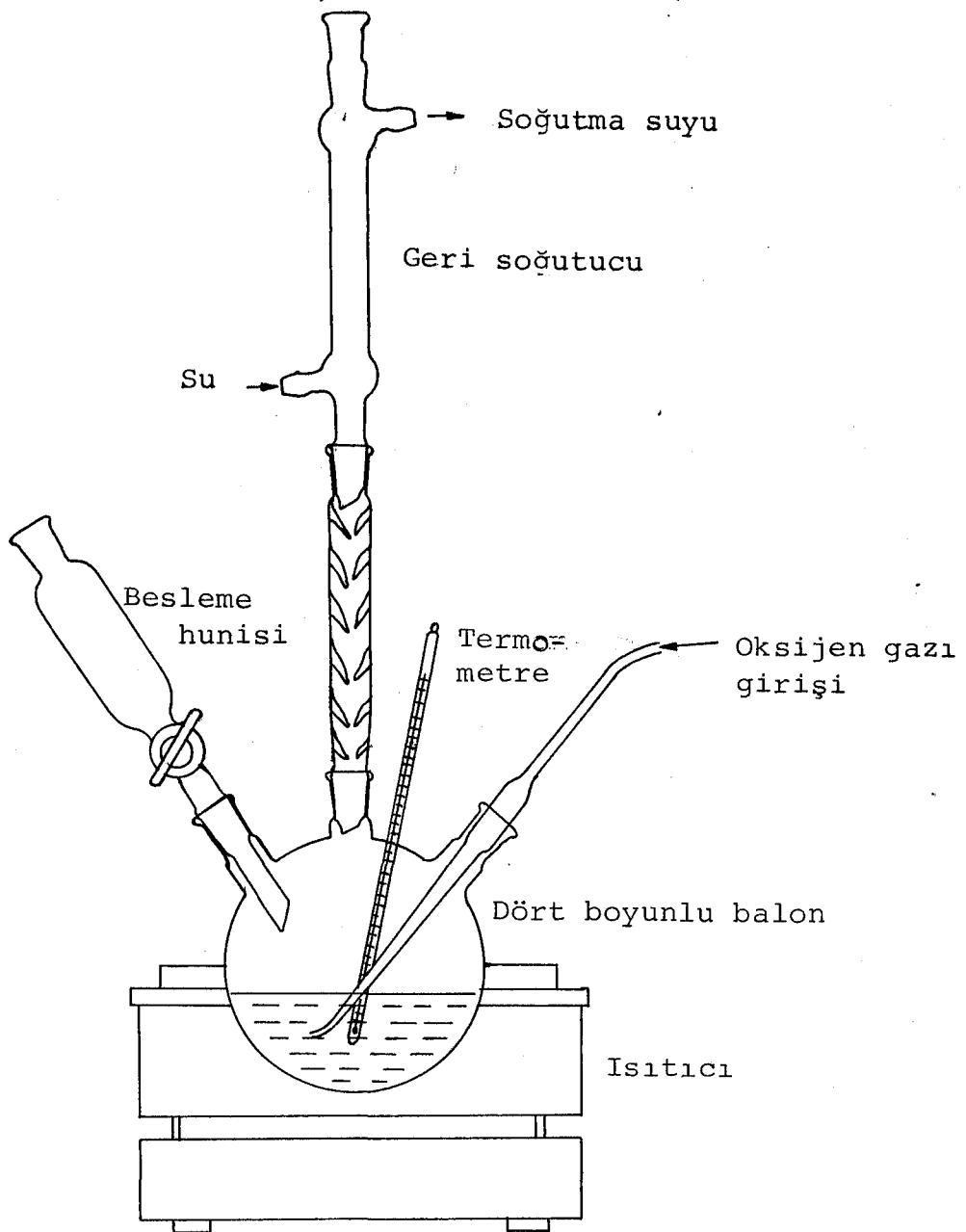
## 6.2 Toluenin Kesikli Reaktörde Kobalt (III) Asetat ile Oksijen Atmosferinde Yükseltgenmesi

Toluenin yükseltgenmesi, dört boyunlu pyreks bir balonda yapılmıştır. Boyunların herbirisine vibreks soğutucu-geri soğutucu, termometre, besleme hunisi ve gaz girişi bağlanmıştır. Elektrikli bir ısıtıcı ile sistem istenilen sıcaklıkta tutulmuştur. Sıcaklık termometre ile kontrol edilirken soğutucularla reaksiyon esnasında, reaktiflerin ve oluşan yükseltgeme ürünlerinin sıcaklık nedeni ile ortamdan uzaklaşmaları önlenmiştir (Şekil 6.4).

Elektroliz ile elde edilen %25.1 lik 150 ml kobalt (III) asetat çözeltisi reaktöre konarak  $90^{\circ}\text{C}$  kadar ısıtılmıştır. Besleme hunisinde bulunan 1.5 gr. toluen hızlandırıcı olarak 20 mg potasyum bromür, 20 ml asetik asit çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bir tüpten  $4 \text{ kg/cm}^2$  basınç ile oksijen gazı verilerek çözeltinin karıştırılması sağlanmış ve oksijen ortamında çalışılmıştır. Başlangıçta koyu yeşil olan kobalt (III) asetatın rengi, kobalt (II) asetat rengi olan vişne rengine döndüğünde reaksiyon tamamlandığı varsayımı ile yükseltgemeye son verilmiştir.

Reaksiyon sonucu çözelti soğutularak iç standart olarak 10 ml metil benzoat ilave edilmiştir. Elde edilen karışım buz ve eterle ekstraksiyona uğratarak reaksiyon sonucu oluşan kobalt (II) asetat su karışımı ile eterli faz ayrılmıştır.

Eterli faz sodyum karbonat çözeltisi ile yıkanmıştır. Oluşan sodyum karbonatlı sulu faz ayrılarak hidroklorik asitle asitlendirilip meydana gelen benzoik asit eter ekstraksiyonu ile ayrılmıştır. Eter uçurularak elde edilen benzoik



Şekil 6.4 Toluenin yükseltgenme düzeneği



asit kristallendirilerek kurutulmuş ve tartılmıştır.

Benzoik asitin ayrılmasından arta kalan eterli faz sodyum sülfat ile kurutulmuş, eter döner evaparatörde uçurulmuştur. Bundan alınan örnek gaz kromatografisinde incelenmiştir.

### 6.3 Kobalt (III) Asetat Rejenerasyonu

Kobalt (II ) asetattan üretilen kobalt (III) asetat toluenin yükseltgenmesinde kullanıldıktan sonra yükseltgeme ürünü eter ekstraksiyonu ile ayrılmış, kalan kobalt (II) asetat, asetik asit ve su karışımından, suyun belirli kısmı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra ilk ürün üretim şartlarında tekrar elektrolitik yükseltgenmeye tabi tutulmuştur. Bu seri deney sonuçları Çizelge 7.6 da verilmiştir.

### 6.4 Toz Kobalt (III) Asetat Üretimi

Sürekli prosesler ile kobalt (III) asetat üretiminde elde edilen kobalt (III) asetat konsantrasyonu, %45'e kadar çıkabilmektedir. Elde edilen kobalt (III) asetatin, çözelti halinde, stabil olmaması ve konsantrasyonunun düşük olması kullanım sakıncalarına neden olmaktadır. Organik maddelerin yükseltgenmesinde, çözeltinin birim hacmindeki kobalt (III) asetat miktarının düşük olması nedeniyle organik maddelerinde, buna bağımlı olarak, az miktarda alınmasına neden olmaktadır. Netice olarak yükseltgenme reaksiyonları sonucu elde edilen seyreltik çözeltilerden reaksiyon ürünlerinin ayrılması ve katalizörün geri kazanılması güçleşmektedir. Aynı zamanda yükseltgenme ortamında bulunan kobalt (II) asetatin, reaksiyon hızına etki ederek, reaksiyonu yavaşlattığı bilinmektedir.

Çözelti halinde stabil olmayan kobalt (III) asetatin

konsantrasyon arttırımı üzerinde yapılan çalışmalarda, eter ekstraksiyonunun uygun olduğu belirtilmiştir (Ebeoğlu, 1984). Yapılan denemelerden ve daha önceki çalışmalardan, kobalt (III) asetat çözelti hacminin on katı eter ilavesi ile, kobalt (III) asetatın ortamdan, yeşil renkli koloidal pullar halinde çökerek ayrıldığı gözlenmiştir. Bu çökelek zamanla koyulaşmış jel halinde dibe çökmüş, çözeltinin rengi kobalt (II) asetat rengine dönüşmüştür. Dört saat sonunda koyu yeşil çökelek yapışkan jel halinde çözeltiden tamamen ayrılmıştır. Eter fazı ayrılarak, bir gece bekletildiğinde, kobalt (II) asetat kristallerinin çöktüğü beherin üst cidarlarında ise sodyum asetat kristallerinin ayrıldığı gözlenmiştir. Buradan kobalt (II) asetat, sodyum asetat asetik asit ve suyun tamamının eterli faza geçtiği anlaşılmıştır. Eterli faz döner buharlaştırıcı ile geri kazanılmıştır. Kalan çözeltinin UV spektrumu alındığında da kobalt (II) asetat asetik asit, sodyum asetat olduğu görülmüştür.

Beherde kalan madde, yüzeyden kazınarak çıkarılmıştır. Elde edilen toz maddede titrimetrik kobalt (III) asetat tayini yapılmış ve %89.2 kobalt (III) asetat içerdiği görülmüştür.

## 7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 7.1 Deney Sonuçları

Denel bölümde anlatılan şekilde yapılan deney sonuçları aşağıdaki çizelgelerdeki sonuçları vermiştir.

Çizelge 7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.008 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları. 0.06 M  $\text{Co}(\text{OAc})_2$

Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacim Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
40	1.0	5.30	277.302	1.638	0.489
50	2.0	7.20	188.420	3.018	0.665
60	4.0	8.40	109.910	6.247	0.776
70	6.5	13.10	87.705	9.059	1.211
80	8.0	15.46	67.430	13.465	1.429
90	10.5	19.20	66.992	15.248	1.775
100	14.0	21.98	63.911	17.759	2.033
110	18.00	22.27	55.500	22.495	2.058

Çizelge 7.2 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.011 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları. 0.06 M Co(OAc)<sub>2</sub>

Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacım Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
40	3.0	5.65	135.548	3.349	0.718
50	4.0	7.60	136.749	4.150	0.966
60	6.0	11.45	137.348	4.958	1.456
70	8.0	16.90	152.202	5.226	2.149
80	9.0	20.60	164.717	5.512	2.620
90	12.0	22.15	132.838	7.698	2.817
100	17.0	23.70	100.326	11.313	3.014
110	20.0	25.05	90.136	13.850	3.186
120	24.0	27.15	81.412	16.730	3.453
130	28.0	26.10	67.083	21.996	3.319

Çizelge 7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.030 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları. 0.06 M Co(OAc)<sub>2</sub>

Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacım Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
40	7.5	3.28	85.835	5.289	1.138
50	9.0	4.35	94.864	5.982	1.530
60	12.0	7.92	129.537	5.270	2.747
70	16.0	10.80	132.490	6.018	3.746
80	20.0	13.80	135.439	6.704	4.787
90	24.0	17.20	140.677	7.296	5.966
100	28.0	20.50	143.694	7.898	7.111
110	30.0	22.00	143.932	8.674	7.631
120	33.0	24.80	147.513	9.233	8.603
130	38.0	23.10	119.317	11.649	8.013
140	42.00	20.00	93.457	17.002	6.938

Çizelge 7.4 İki kutuplu damlamalı reaktörde 0.05 ml/sn akış hızında uygulanan gerilime göre deney sonuçları. 0.06 M Co(OAc)<sub>2</sub>

Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacim Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
40	10.0	2.50	81.779	5.551	1.445
50	13.0	4.05	101.907	5.568	2.341
60	19.0	6.37	109.670	6.209	3.683
70	23.0	8.95	127.291	6.241	5.174
80	27.0	11.10	134.481	6.752	6.417
90	33.0	15.03	148.987	6.856	8.689
100	40.0	18.70	152.927	7.422	10.811
110	44.0	20.68	153.745	8.120	11.956
120	50.0	23.70	155.054	8.783	13.702
130	54.0	20.50	124.183	11.882	11.852
140	60.0	19.40	105.768	15.023	11.216

Çizelge 7.5 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimde (Volt/tabaka) değişik akı hızlarında deney sonuçları 0.06 M Co (OAc)<sub>2</sub>

1. Gerilim : 4.76 Volt/tabaka

Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacim Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
0.008	14.0	21.98	63.91	17.759	2.033
0.011	17.0	23.70	100.33	11.313	3.014
0.030	28.0	20.50	143.69	7.898	7.111
0.050	40.0	18.70	152.92	7.442	10.811

2. Gerilim : 5.71 Volt/tabaka

Akış hızı (ml/sn)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji Tük. (kWh/kg)	Hacim Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
0.008	-	-	-	-	-
0.011	24.0	27.15	81.41	16.730	3.453
0.030	33.0	24.80	147.51	9.233	8.603
0.050	50.0	23.70	155.05	8.783	13.702

Çizelge 7.6 İki kutuplu damlamalı reaktörde kobalt (III) asetat rejenerasyonu deney sonuçları

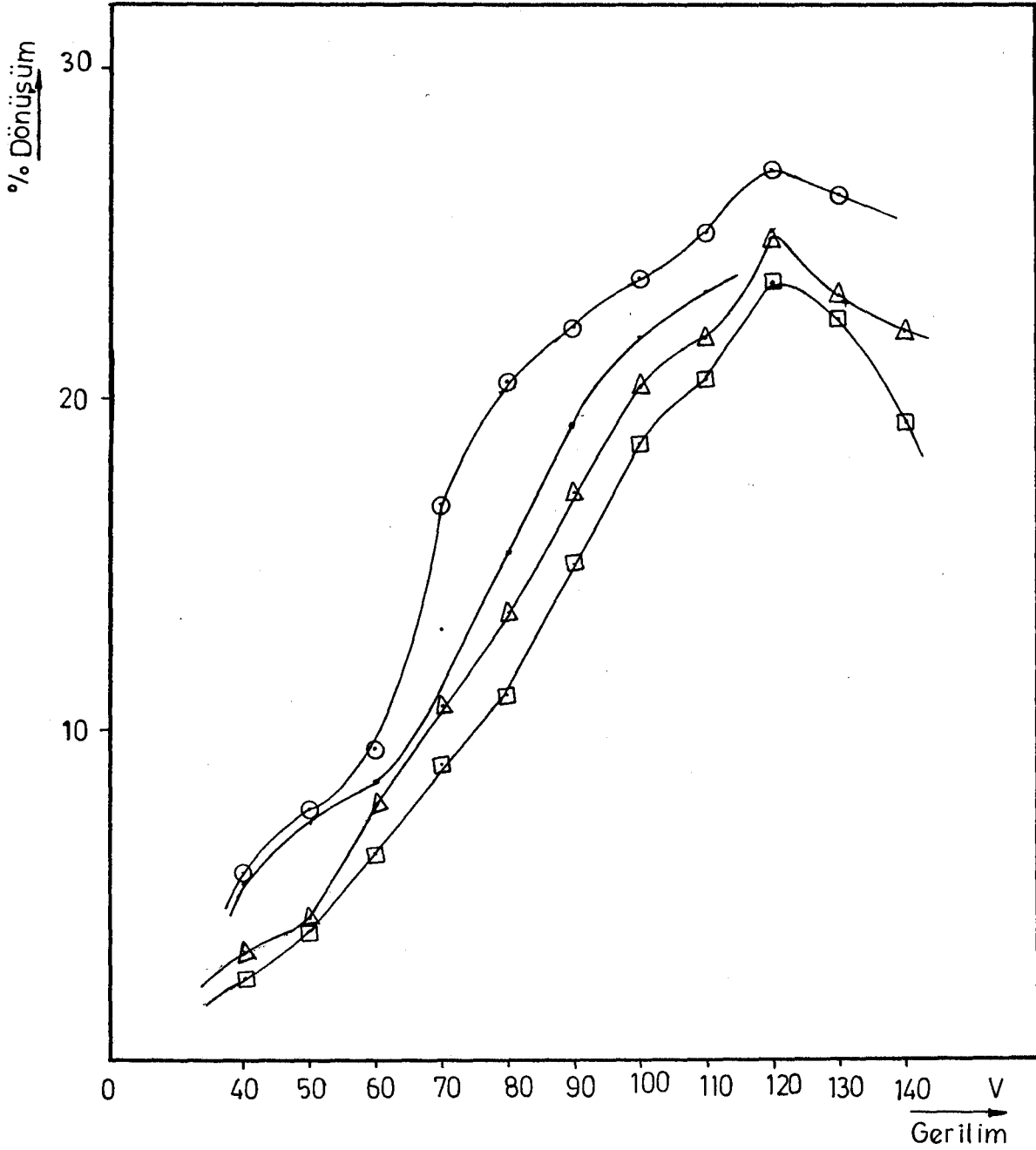
1. Rejenerasyon öncesi 0.011 ml/sn akış hızında üretilen  $\text{Co}(\text{OAc})_3$  deney sonuçları

Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji tük. (kWh/kg)	Hacım Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
120	24.0	27.15	81.412	16.730	3.453

2. Aynı şartlarda toluen yükseltgenmesinde kullanılan  $\text{Co}(\text{OAc})_3$  rejenerasyonu ile elde edilen  $\text{Co}(\text{OAc})_3$  deney sonuçları

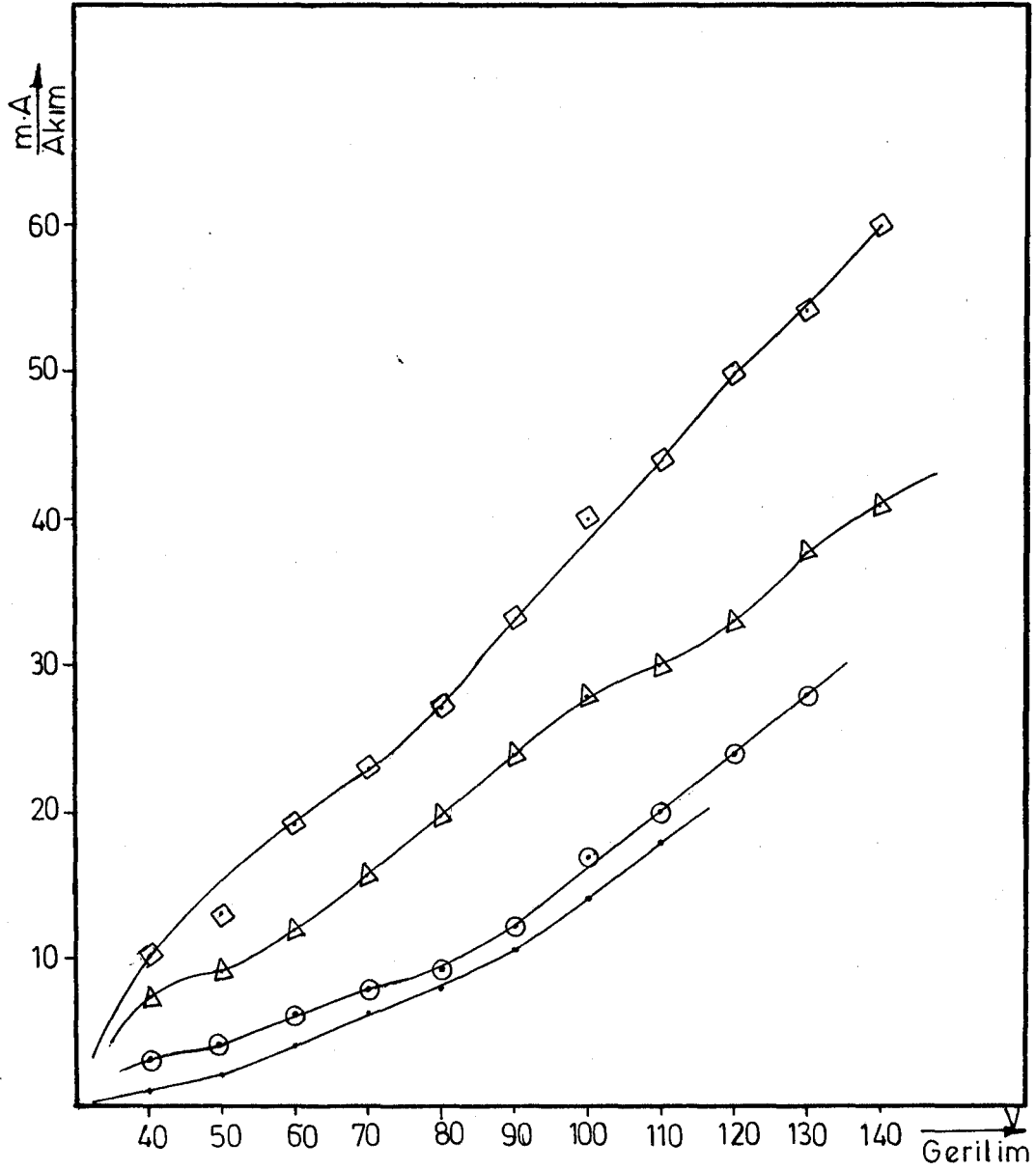
Döngü sayısı	Gerilim (V)	Akım (mA)	Dönüşüm (%)	Akım verimi (%)	Enerji tük. (kWh/kg)	Hacım Zaman ver. (mol/m <sup>3</sup> -s)
1	120	26.0	25.30	70.028	19.449	3.218
2	120	30.0	20.60	59.179	23.014	2.607
3	120	35.0	16.30	33.515	40.638	1.945





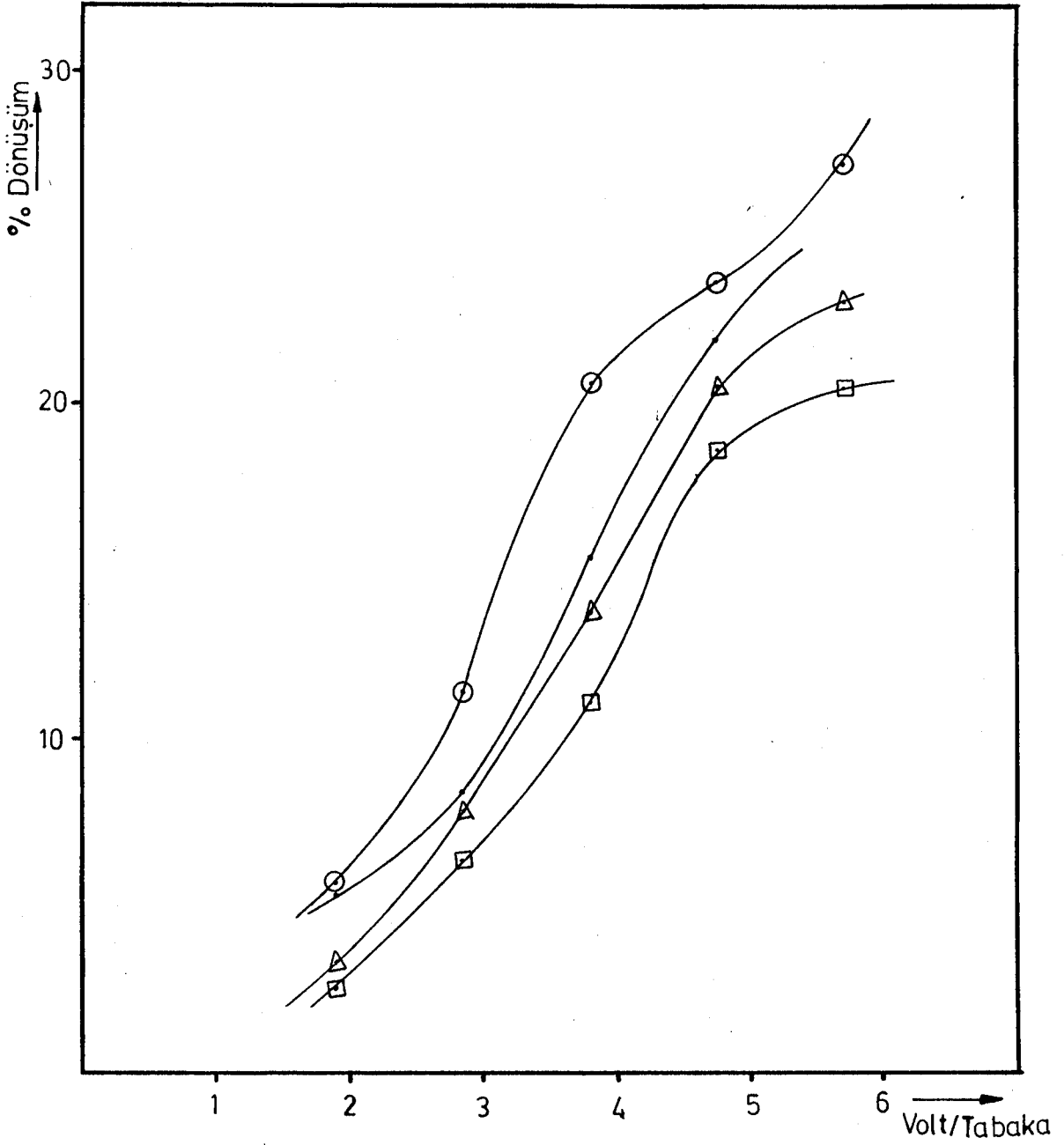
Şekil 7.1 İki kutuplu damlamalı reaktörde, sabit akış hızlarında, % dönüşüm - gerilim değişimi

• : 0.008 ml/sn      ○ : 0.011 ml/sn  
 △ : 0.030 ml/sn      □ : 0.050 ml/sn



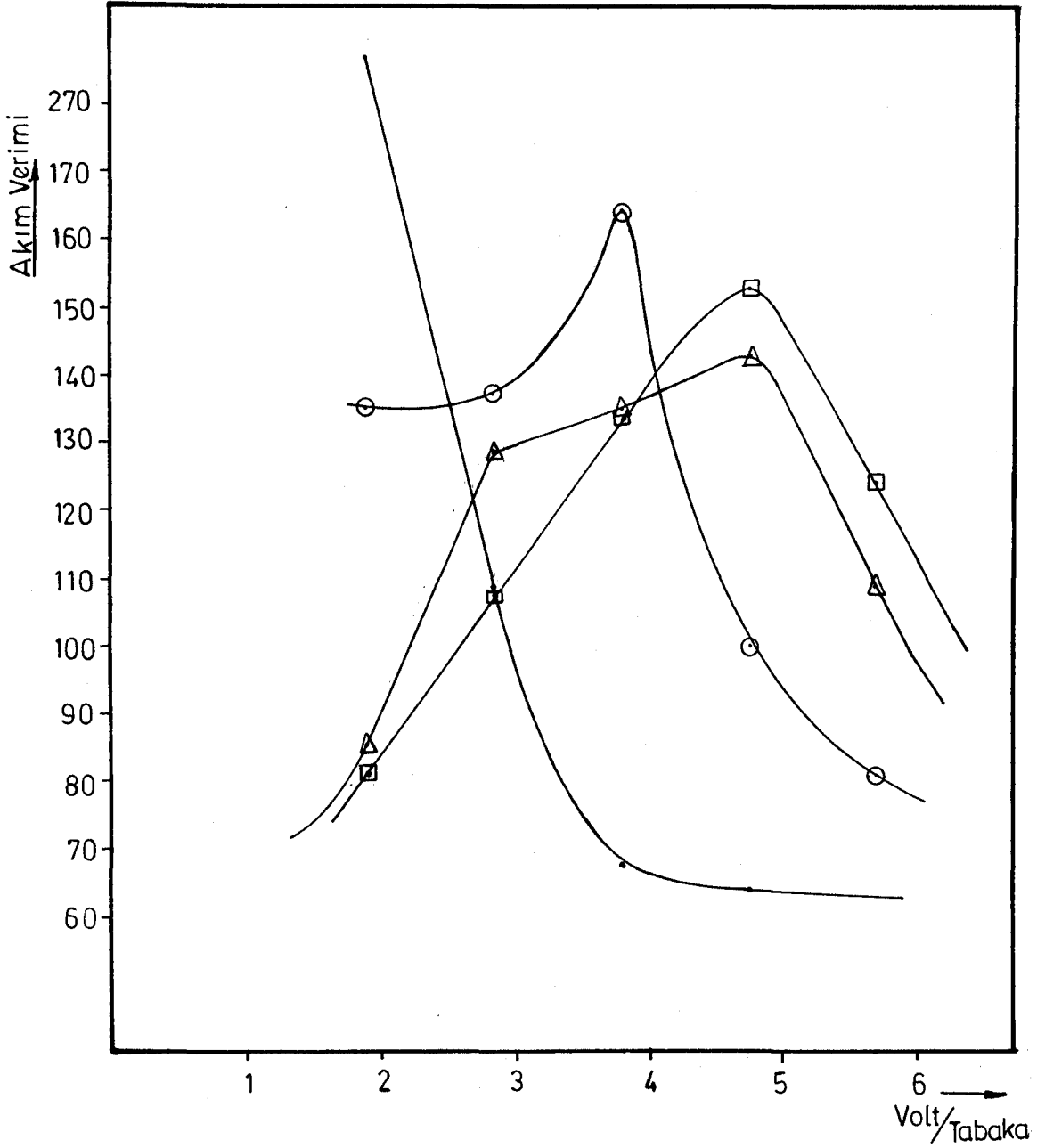
Şekil 7.2 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, akım-gerilim değişimi

● : 0.008 ml/sn      ○ : 0.011 ml/sn  
 △ : 0.030 ml/sn      □ : 0.050 ml/sn



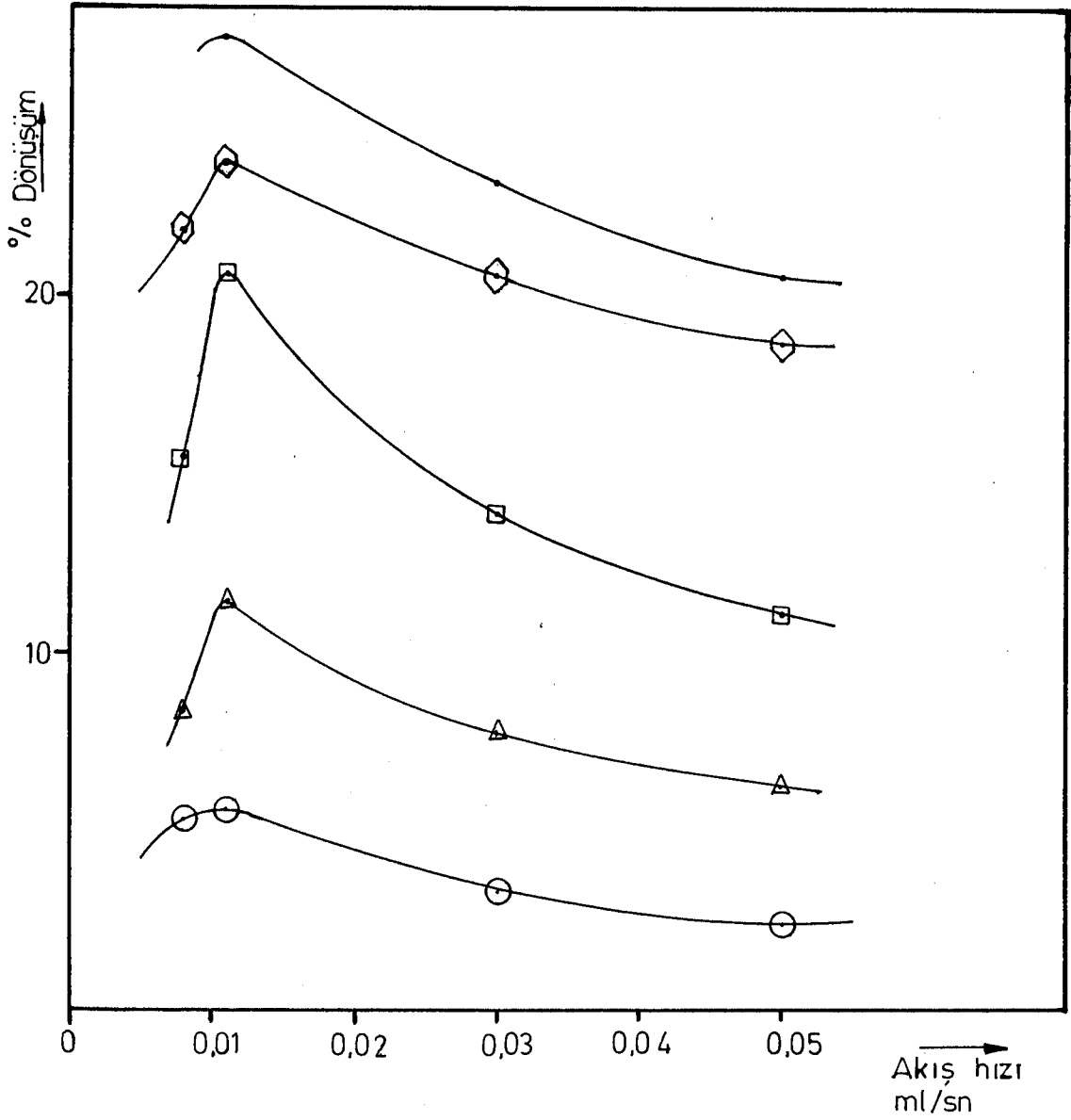
Şekil 7.3 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında, volt/tabakaya göre % dönüşüm değişimi

● : 0.008 ml/sn      ○ : 0.011 ml/sn  
 △ : 0.030 ml/sn      ◻ : 0.050 ml/sn



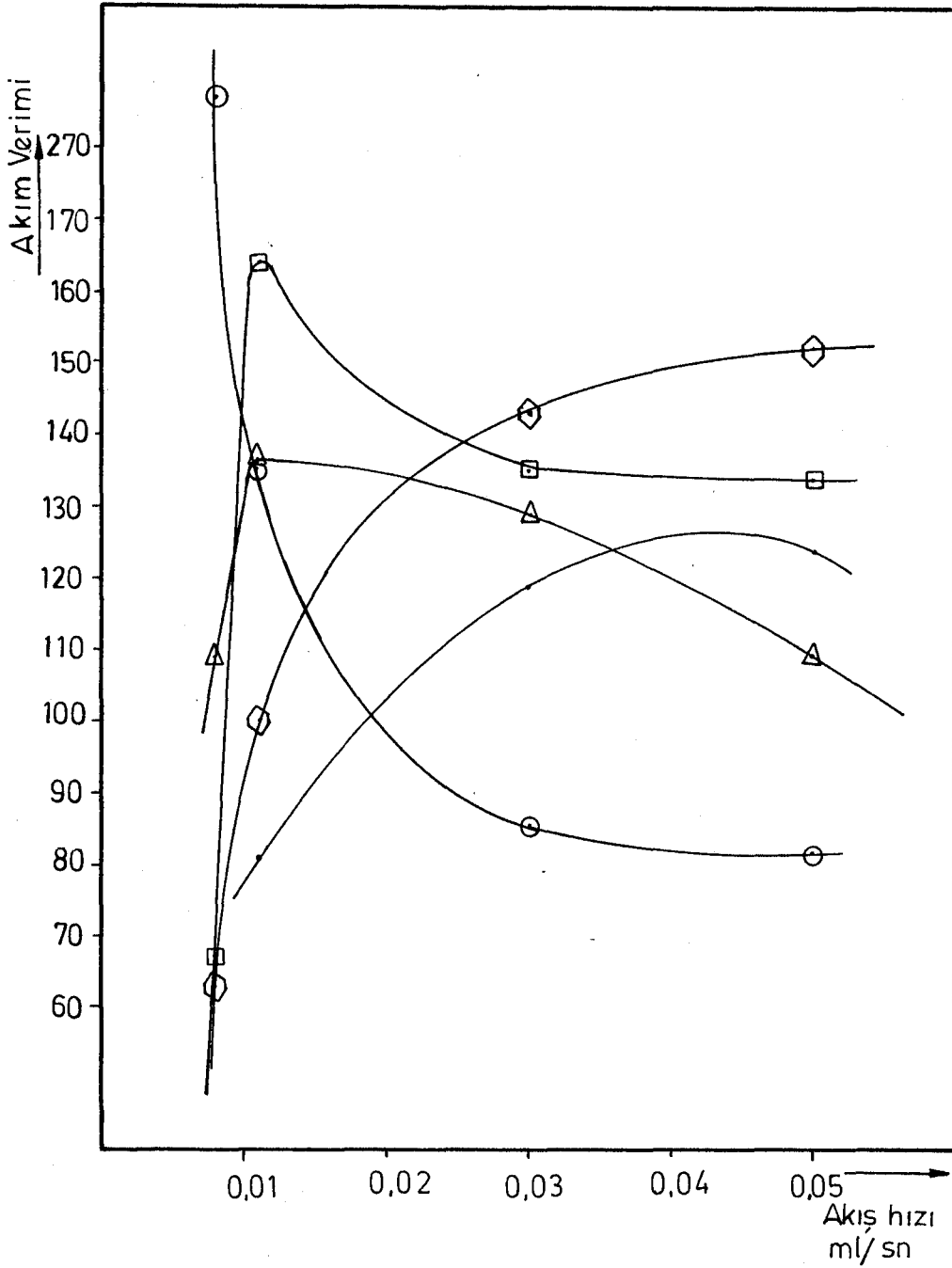
Şekil 7.4 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit akış hızlarında volt/tabakaya göre akım verimi değişimi

- : 0.008 ml/sn      ○ : 0.011 ml/sn  
 △ : 0.030 ml/sn      □ : 0.050 ml/sn



Şekil 7.5 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimlerde % dönüşüm - akış hızı değişimi

○ : 1.90 V/T    △ : 2.85 V/T    □ : 3.80 V/T  
 ◇ : 4.76 V/T    ● : 5.71 V/T



Şekil 7.6 İki kutuplu damlamalı reaktörde sabit gerilimlerde akım verimi-akış hızı değişimi

$\circ$ : 1.90 V/T     $\Delta$ : 2.85 V/T     $\square$ : 3.80 V/T  
 $\diamond$ : 4.76 V/T     $\bullet$ : 5.71 V/T

## 7.2 Sonuç ve Tartışma

İki kutuplu damlamalı reaktörde, kok kömür elektrot kullanılarak yapılan kobalt III asetat sentezinde ve rejenerasyonunda :

1. Üretim için optimal gerilimin 120 volt civarında olmakta, bu değeri altında ve üstünde akım verimi değişmektedir.

2. Elektrolit akış hızının artması ile orantılı olarak akım veriminin arttığı (dönüşüm oranında az bir düşme olmasına rağmen) enerji tüketiminin düştüğü, akım şiddetinin arttığı, hacim zaman veriminin en yüksek bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Bu da göstermektedir ki akış hızındaki artışla orantılı olarak reaktörde bipolar hücreler arasındaki direnç düşmektedir. Ohmik direncin düşmesine karşılık faradaik akımda herhangi bir değişme olmamasının nedeni ise hacim zaman verimindeki artış olmaktadır.

3. Çizelge 7.6.2 den görüldüğü gibi herhangi bir organik sentezde kullanılan Co III asetatın, dönüşmesi ile, tekrar rejenerere edilmesinde, ilk rejenerasyon oldukça ekonomik olmasına karşın 2. ve 3. rejenerasyonlarında akım veriminin şiddetle düştüğü ve enerji tüketiminin hızla arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ise ortamda kalan organik safsızlıklar olup, endüstri boyutunda yapılacak çalışmalarda rejenerasyon öncesi bir saflaştırma yapılmasında zorunluluk vardır.

4. Co III asetat ile yapılan organik sentezlerde, ürün olarak I.yükseltgenmede toluene göre, % 7.46, rejenerasyon sonucunda 2.yükseltgenmede % 5.563, 3.yükseltgenmede % 3.55 oranında benzoik asit elde edilmiştir. Gaz kromatografisinde herhangi bir başka ürün gözlenmemiştir.

## Ek - 1 Bazı Reaktörlerde Kütle Aktarım Bağıntıları

Reaktör	Parametre	İlişki	Kullanım Sahası
Paralel Plaka Laminer Akım Türbülent 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	$\epsilon$ : Porozite dp: Partikül çap $Re_p = \frac{U \cdot dp}{\nu}$ $J_D = \frac{k}{U} Sc^{2/3}$	$\epsilon J_D = 1.1 Re_p^{-0.72}$  $\epsilon J_D = 0.45 Re_p^{-0.41}$	$Re_p < 10$  $Re_p > 10$
Döner Plaka	$\omega$ : 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	$\omega$ : Açısal hız h : Elkt. arası açıklık r : Diskin dış yarıçapı r <sub>i</sub> : 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 <sub>i</sub> : İç Yarıçap 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 - 2 Çeşitli Hücrelerde Değişik Deney Koşullarına Göre  
Kütle Aktarım Bağantıları

HÜCRE TİPİ	KOŞULLAR
1. Paralel Plaka	
I. Yatay	
a) Serbest konveksiyon	
$Sh = 0.19 (Sc Gr)^{0.33}$	$10^8 < (Sc Gr) < 1.4 \times 10^2$
$Sh = 0.72 (Sc Gr)^{0.25}$	$3 \times 10^4 < (Sc Gr) < 3 \times 10^7$
$Sh = 0.18 (Sc Gr)^{0.33}$	$3 \times 10^7 < (Sc Gr) < 10^{12}$
b) Zorlanmış konveksiyon	
$Sh_{I \text{ lam.}} = 0.331 Sc^{0.33} Re^{0.5}$	Eş dağılımlı gerilim
$Sh_{II. \text{ lam.}} = 0.417 Sc^{0.33} Re^{0.5}$	Eş dağılımlı akım
$Sh_{I \text{ turb.}} = 0.143 Sc^{0.33} Re^{0.6}$	Eş dağılımlı gerilim
$Sh_{II \text{ turb.}} = 0.170 Sc^{0.33} Re^{0.6}$	Eş dağılımlı akım
II. Düşey	
a) Serbest konveksiyon	
$Sh = 0.673 (Gr Sc)^{0.25}$	
$\frac{U_m X}{D} = 1.04 (Sc Gr)^{2/5}$	
$Gr = \frac{g \rho_A X^4}{2z F v^2 D}$	

HÜCRE TİPİKOŞULLAR

b) Zorlanmış konveksiyon

$$Sh = 0.31 (Gr Sc)^{0.23}$$

$$2 \times 10^{11} < (Sc Gr) < 10^{15}$$

$$Gr = \frac{g l^3 (\rho_o - \rho_e)}{\rho_e \nu^2}$$

$\rho_e$  = ara yüzeydeki yoğunluk

2. Döner Silindir

$$Sh = 37$$

$$Re < 2000$$

$$Sh = 0.169 Re^{0.66} Sc^{0.33}$$

$$Re > 2000$$

3. Döner Disk (Yatay)

$$Sh = 1.75 (Sc GR_m)^{0.227}$$

$$\text{Laminer akış } GR_m = Gr_m + \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{0.5} Gr_h$$

$$Sh = 0.0198 Re^{0.8} Sc^{0.33}$$

Türbülent akış

4. Titreştirilen Elektrot

$$Sh = 0.07 Re_v^{0.75} Sc^{0.5}$$

$$Re_v = \frac{V_{rms} d}{\nu}, \quad V_{rms} = \frac{\omega (\Delta X_o)}{2}$$

$\Delta X_o$  = yer değiştirme genliği

5. "Swiss Roll" Hücresi

$$Sh = 1.85 (Re Sc \frac{de}{L})^{0.33}$$

Laminer akış  $Re \leq 400$

HÜCRE TİPİKOŞULLAR

## 6. Kapiler Açıklık

$$Sh_{\text{gap}} \propto \left( Re \frac{h^2}{(r_o^2 - r_i^2)} \right)^{0.8}$$

$$Re = \frac{Q}{h\nu} \quad \text{ve } h - \text{ açıklık genişliği}$$

$$Sh = 5.6 \times 10^{-3} \left( G \cdot Re_{\phi} \cdot Re \frac{h^2}{r_o^2 - r_i^2} \right)^{0.5} \quad \text{Bir elektrot döndürüldüğünde}$$

$$Re_{\phi} = \frac{\omega r_o^2}{\nu} \quad \text{ve } G = \frac{h}{r_o}$$

## 7. Dolgulu Yatak Elektrot

$$Sh = 0.83 Re^{0.56} Sc^{0.33}$$

Partiküller tek tabaka

$$Sh = \frac{L^d}{nFACD}$$

23 &lt; Re &lt; 520

$$Sh = 1.54 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

 $\epsilon = 0.4$ 

$$j_D = k \left\{ \frac{SpV}{\partial \epsilon \mu} \right\}^{-0.5} = k (Re)^{-0.5}$$

k = 0.121

$$k_m = 0.91 \psi v^{0.49} (av\psi)^{0.51} Sc^{-0.66}$$

 $\psi = \text{partikül biçim faktörü}$ 

## 8. Akışkan Yatak Elektrot

$$Sh = 1.24 Sc^{-0.67} Re_I^{-0.57} \left( \frac{de}{Le} \right)^{0.15}$$

$$Re_I = \frac{u_o d_p}{\nu(1-\epsilon)}$$

HÜCRE TİPİKOŞULLAR

$$j_D = 0.969 \frac{Re^{\epsilon}}{(1-\epsilon)^{-0.404}}$$

Değişik dolgu için transfer katsayısı

$$\frac{\epsilon k}{u} Sc^{0.66} = m_1 \left(\frac{ud}{v}\right)^{-0.5} (1-\epsilon)^{0.5}$$

$$\frac{k_m}{u} \cdot v \cdot Sc^{0.66} = 1.21 (Re^1)^{-0.52} \quad Re^1 = \frac{dU}{v(1-v)} \quad v = \frac{u_0 + \epsilon}{1 + \epsilon}$$

## 9. İki Kutuplu Pompa Tipi Hücre

$$i \propto Re_{\phi}^{0.374} \quad Re^{0.329}$$

$$Re < 1.6 \times 10^5$$

$$i \propto Re_{\phi}^{0.374} \quad Re^{0.761}$$

$$Re > 1.6 \times 10^5$$

10. Karıştırmalı Tank Reaktör  
(Paletli karıştırıcı)

$$\frac{\bar{f}}{2} = \bar{j}_D = 0.15 Re_d^{-0.33}$$

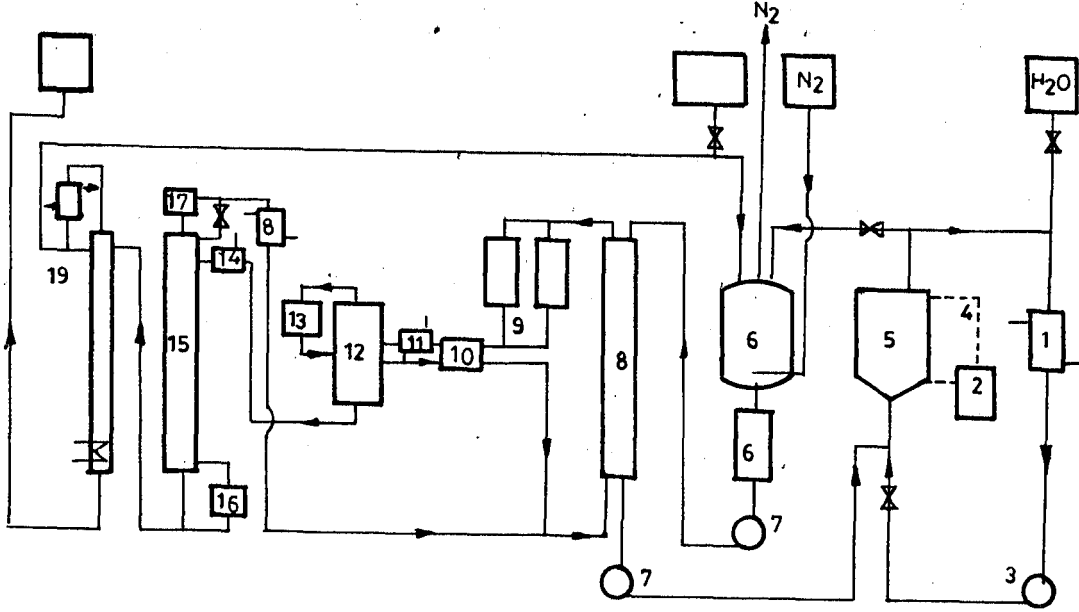
N-dönme hızı,  $sn^{-1}$

$$Re_d = \frac{Nd^2}{\rho\mu}$$

Ek - 3. Bazı Organik Elektrosentez Proseslerinin  
Endüstriyel Uygulamaları

Ürün	Başlangıç Maddesi	Firma	Ölçü kg/yıl	Reaksiyon Tipi
Adiponitril	Akrilonitril	Monsanto USA Monsanto USA Asahi JPN	10 <sup>8</sup> 10 <sup>8</sup> 2.10	Hidrodimere- rizasyon
P.Aminofenol	Nitrobenzen	Holliday GB	Ticari	Yeniden sıra- lama
Antrakinon	Antrasin	Holliday GB	-	İndirekt oksidasyon
2,5 dimetil oksihidrofuran	Furan	BASF RFA	-	Toplama
Glukonikasit	Glukoz	Inde	3.10 <sup>5</sup>	Fonksiyonel grup oks.
Piperidin	Piridin	Robinson GB Bros	1.2x10 <sup>5</sup>	Redüksiyon
Süksinik asit	Maleik asit	Inde	6.10 <sup>4</sup>	Redüksiyon
Kurşun tera etil	Mağnezyum Halojenür	Nalco USA	Ticari	Anodik Proses
Propilen oks.	Propilen	BASF RFA	Pilot	Anodik proses
4 dihidro-naftalin	Naftalin	Hoechst RFA	Pilot	Redüksiyon
Gliksilik asit	Oksalik asit	Phone Poulenc FR	Ticari	Fonksiyonel grup oks.

Ek - 4 Benzaldehit Üretimi Akış Şeması

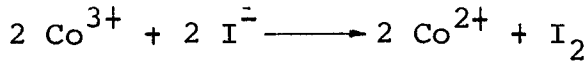


1. Elektrolitik devre ısı değiştiricisi ; 2. doğrultucu ;  
 3. elektrolit pompası ; 4. bağlayıcı çubuklar ; 5. elektroliz hücreleri ; 6. ayarıcı ile birlikte kimyasal reaktörler ; 7. elektroliti, kimyasal ve elektrokimyasal birimlere gönderen, geri döngü pompaları ; 8. ekstraksiyon kolonu ; 9. artık elektrolit için stripper ; 10, 11, 14, 16, 18. Isı değiştiricileri ; 12. Çözücü ekstraktörü ; 13. Kompresör ; 15. derişik çözelti distilasyon kolonu ; 17. kondansatör ; 19. ürün distilasyon kolonu.

## Ek - 5 Deneysel Sonuçların Hesaplanmaları :

## 1. Volumetrik Kobalt III Asetat Tayini

Dönüşüm %'si tayin edilecek üründen 10 ml alınarak apaklı erlenmayerde potasyum iyodürün aşırısı ile reaksiyona sokulur. 10 dakika karanlıkta bekletildiğinde, ortamdaki mevcut kobalt III asetatın tamamı, kobalt II asetata indirgenir. Her bir atom kobalt için bir atom iyod açığa çıkar.



Reaksiyon neticesi açığa çıkan iyod, faktörü bilinen 0.1 N  $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ile titre edilir.



Titrasyon sonucunda çözeltinin rengi tamamen pembeye ( $\text{Co}^{2+}$  rengine) dönüştüğünde elementel iyodun tamamı iyodür anyonuna ( $\text{I}^{-}$ ) indirgenmiş olur. Kobalt III konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikle bulunmuştur.

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

C : Kobalt III asetat derişimi, mol/lt

N : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, mol/lt

S : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin sarfiyatı, lt

V : Kobalt III asetat çözelti hacmi, lt

n : Kobalt III asetat etkime değeri, n = 1

## 2. Akım Veriminin Hesaplanması

Elektroliz süresinde, teorik olarak elde edilmesi gereken madde miktarının, devreden belirli bir akımın geçmesiyle elde edilen madde miktarına oranına akım verimi denir.

Reaktörde, elektrokimyasal olarak birim zamanda elde edilen  $\text{Co}^{3-}$  miktarı belirli olduğundan aşağıdaki formül ile akım verimi hesaplanmıştır.

$$\text{A.V. \%} = \frac{\text{TQ}}{\text{DQ}} \times 100$$

$$\text{TQ} = F \times C \times V \quad (\text{Teorik})$$

$$\text{DQ} = I \times T \quad (\text{Deneysel})$$

## 3. Enerji Tüketiminin Hesaplanması

Enerji tüketimi aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$$E_s = \frac{Z}{M_p} \cdot F_i \cdot U_z \cdot \frac{100}{\text{A.V.}}$$

Eşitlikte kobalt III asetat için  $Z = 1$ ,  $M_p = 236.06$  değerleri yerine konulduğunda

$$E_s = 0.1135 \cdot U_z \cdot \frac{100}{\text{A.V.}} \quad \text{eşitliği elde edilir.}$$

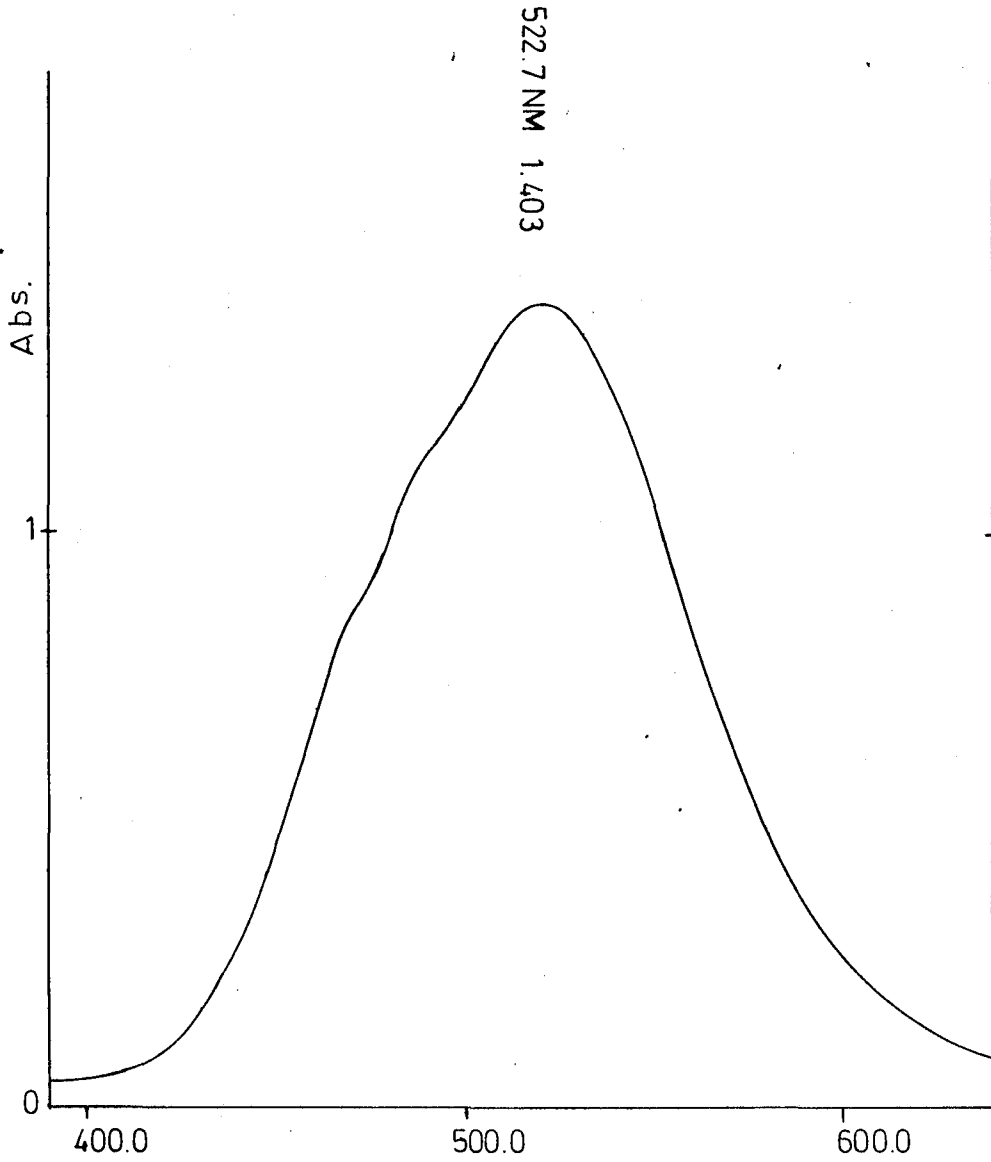
$E_s$  = enerji tüketimi kWh/kg

$Z$  = bir mol ürün oluşumu için gerekli elektron sayısı

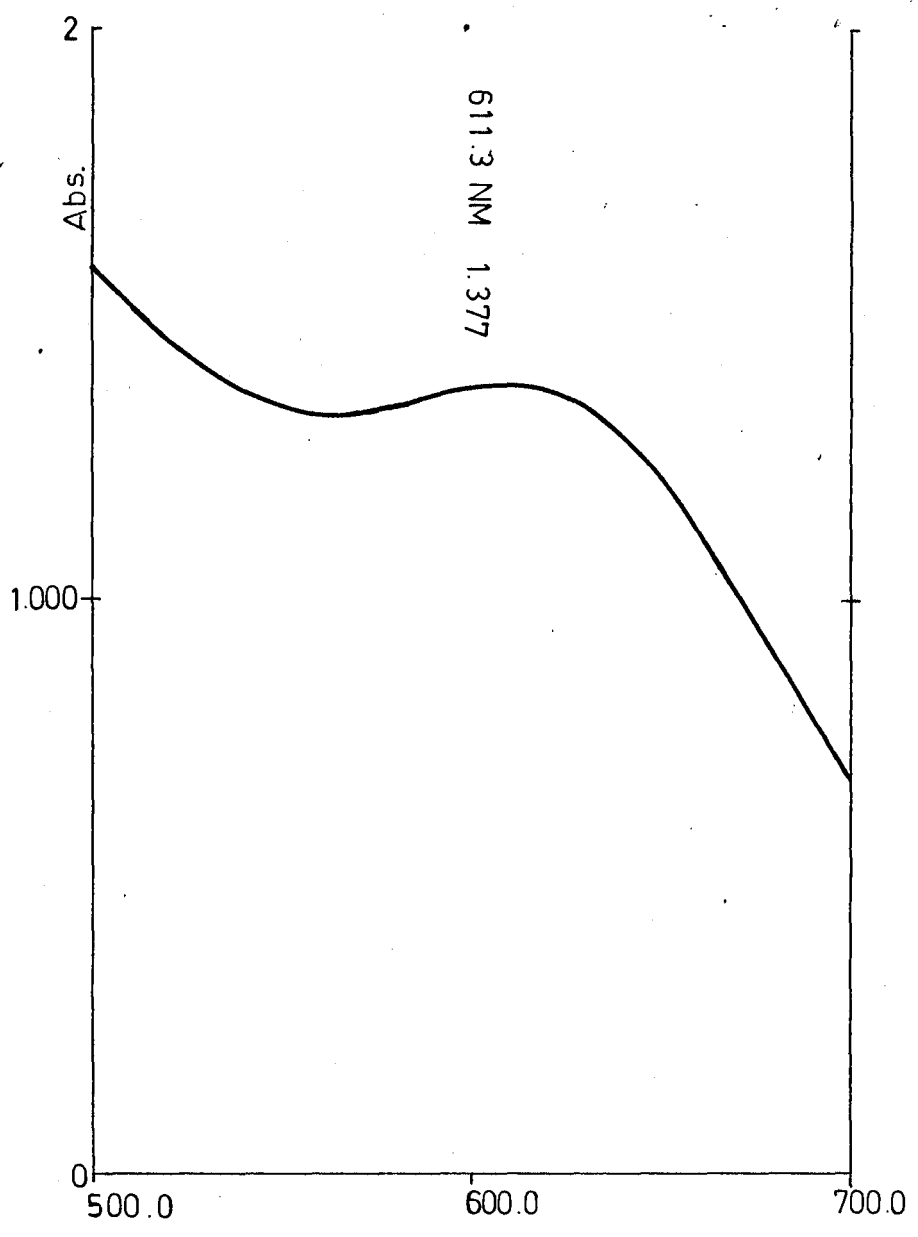
$M_p$  = ürünün molekül ağırlığı gr/mol



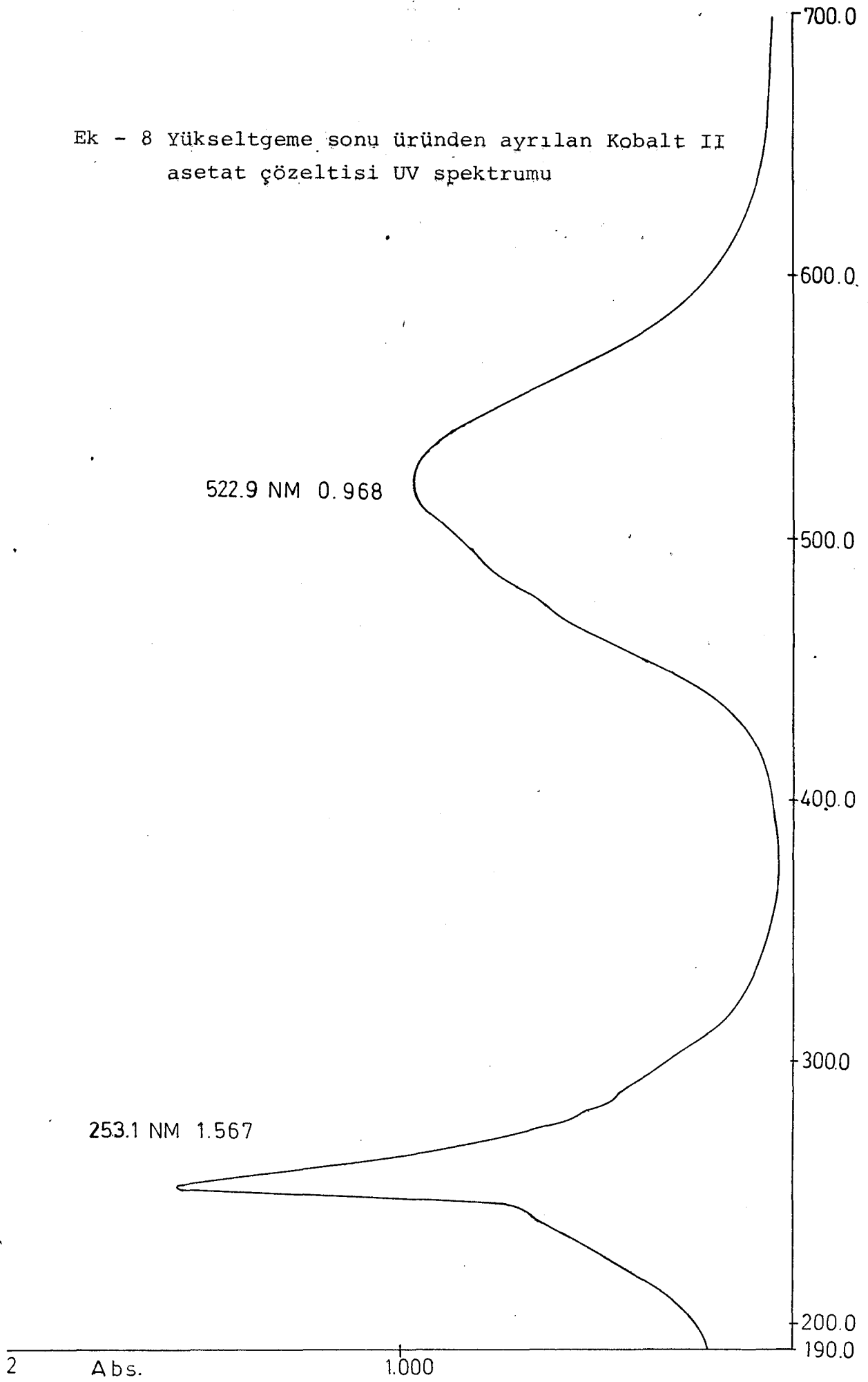
Ek - 6 Kobalt II asetat UV spektrumu



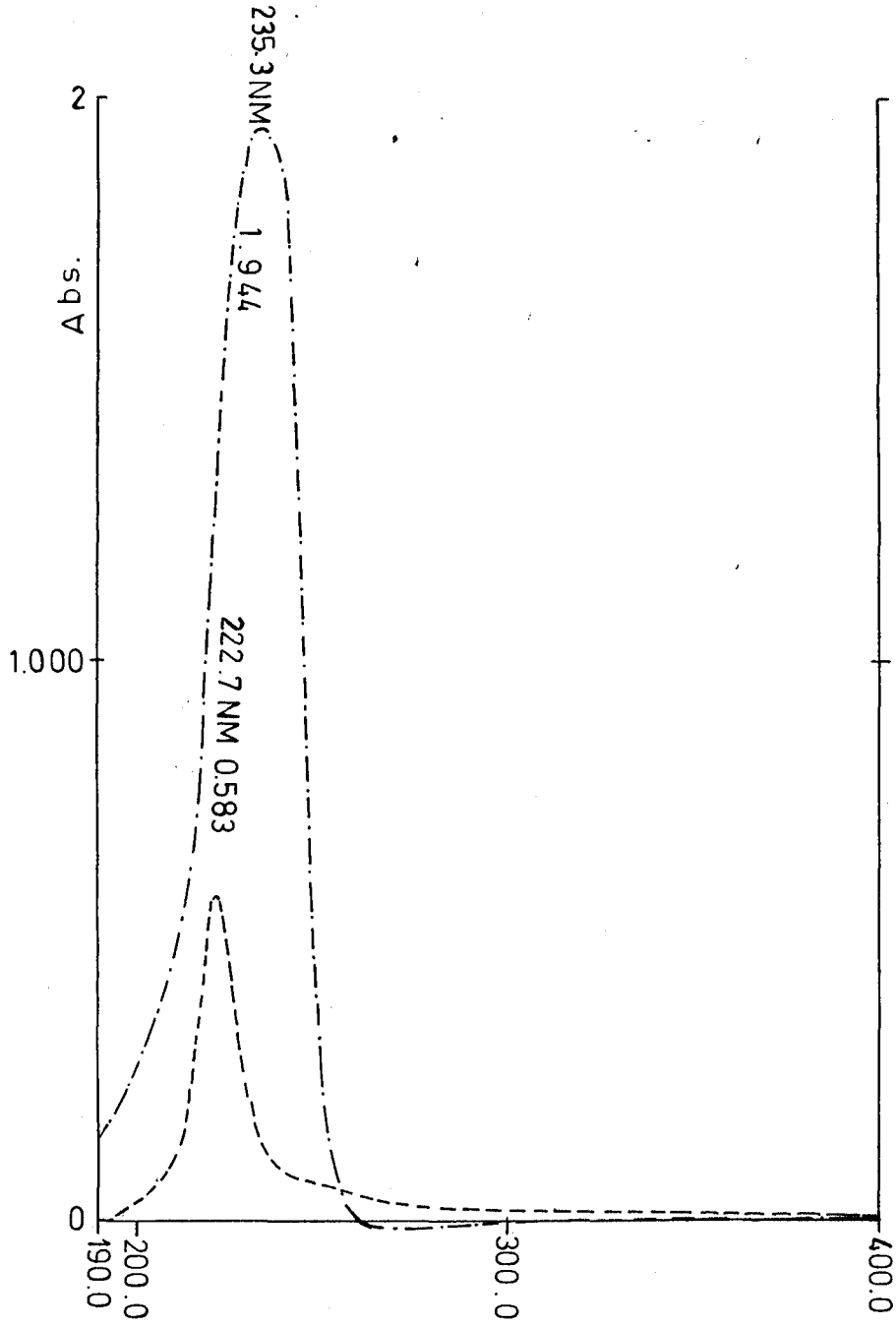
Ek - 7 Kobalt III asetat UV spektrumu



Ek - 8 Yükseltgeme sonu üründen ayrılan Kobalt II  
asetat çözeltisi UV spektrumu



Ek - 9 Asetik asit sodyum asetat çözeltisi  
UV spektrumu



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bakır, Ü., 1983, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Backhurst, J.R., Coulson, J.M., Goodridge, F., Plimley, R.E., Fleischmann, M., 1969, Journal Electrochem.Soc., 116, 1600.
- Bawn, C.E.H. and Sharp, J.A., 1957 Journal Chem.Soc. London P.P - 1864 - 1866
- Beck, F. and Guthke, H., 1969, Chem.Eng.Tech., 41, 943.
- Benson, D., Prall, P., Sutcliffe, L. and Walkley, J., 1960, Discuss Faraday Soc., 60, 201.
- Birkett, M.D. and Kuhn, A.T., 1979, Jour.Appl.Electrochem, 9, 777.
- Birkett, M.D., Clarke, R.L., Kuhn, A.T., 1977, Chem.Weekbl, 39, 533.
- Bott, R.M., 1969, U.S.Pat. 3, 479, 274, Nov.18.
- Braithwaite, D.G., 1968, U.S.Pat. 3, 391, 667 July 2.
- Braithwaite, D.G., d'Amico, J.S., Gross, P.L., Henzel, 1966. West.Germ.Pat. 1, 221, 223, July.21.
- Brill, W.F., 1960, Ind.Eng.Chem.52, 837.
- Brockman, C.J., 1926, Electroorganic Chem. John Wiley and Sons, Inc. Newyork.
- Budisinsky, J., Sramkova, B. and Zyka, J., 1971 Microchemical Journal, 16, 121 - 135.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Butler, R.M. and Fawcett, W.2., 1964, Canadian Pat. 700, 933  
Dec.29.
- Chester, A.W., Landis, P.S. and Scott, J.Y., 1978 Chestech,  
366.
- Coeuret, F. and Storck, A., 1981, Industrie Chimique et  
Electricite, 11, Jan., Feb.
- Coeuret, F., Goff, P.L. and Vergnes, F., 1967, Breuet Fancais  
1, 500, 259.
- Ebeoğlu, M., 1984, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi
- Ehdaie, S., 1978, Ph.D.Theis, Southampton, University
- Eustance, J., Hay, A. and Blanchard, J., 1960 Jour.Org.Chem.,  
25, 616.
- Faraday, M., 1834, Pogg.Ann., 438.
- Fleischmann, M. and Pletcher, D., 1975, Chemistry In Britain,  
11, 50.
- Fleischmann, M. and Jansson, R.E.W., 1975, The Chemical eng.  
603, October.
- Foreman, R.W. and Veatch, F., 1964, U.S.Pat. 3, 119, 760,  
Jan.28.
- Germain, S. and Goodridge, F., 1976, Electrochimica, Acta,  
21, 545.
- Goodridge, F., 1968, Chem.Proces.Eng. 49. No.2, 93.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Goodridge, F. and Vance, C.T., 1977, *Electrochimica Acta*,  
22, 1073.

Güvenç, A., 1983, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi

Haber, R.W., 1898, *Z.Electrochem.*4, 506.

Hanotier, J. and Hanotier - Bridoux, M., 1973, *Jour.Chem.Soc.*  
*Perkin II*, 1036.

Hanotier, J., Camerman, M., Hanotier \_ Bridoux, M. and  
Radzitzky, P., 1972, *Jour.Chem.Soc.Perkin II*, 2247.

Hanotier, J., Hanotier - Bridoux, M. and Radzitzky, P., 1973,  
*Jour.Chem.Soc.Perkin II*, 381.

Heiba, E.I., Dessau, R.M. and Koehl, W.J., 1969, *Jour of the*  
*American Chem.Soc.* 91, 24, Nov.19.

Hendricks, C.F., Van Beck, C.A. and Heertijes, P.M., 1978,  
*Ind.Eng.Chem.Prod.Pes.Dev.*, 18, 43.

Ibl, N., Adam, E., 1965, *Chem.Eng.Tech.* 57, 573.

Ibl, N., 1977, *Electrochim, Acta*, 22, 465.

Ichikawa, Y., Yamashita, G., Tokashiki, M. and Yamaji, T.,  
1970, *Ind.Eng.Chem.* 62, (4), 38.

Jones.M., 1981, *Tour.Chem. Research*, 2801 - 2809.

Kadircan, F., 1988, *Kimya ve Sanayi*, 153, 154, 67 - 81

Kamiya, Y. and Kashima, M., 1973, *Bull.Chem.Soc., Jpn.*, 46,  
905.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kamiya, Y. and Kashima, M., 1972, Journal of Cataly  
326 - 333.
- Kochima, M. and Kamiya, Y., 1974, Bull.Chem.Soc., Jpn, 47,  
(2), 481 - 484.
- Kochi, J.K., Tang, R.T. and Bernath, T., 1973, Jow of the  
American Chem.Soc. 95, 21.
- Kolbe, H., 1849, Ann., 69.257.
- Koubek, E. and Edwards, J.O., 1963, Jour.Inorg.Nucl.Chem.25
- Koubek, E. and Edwards, J., 1961, Jour.Inorg.Nucl.Chem.25,  
1401.
- Morimoto, Y. and Ogata, Y., 1967, Jow.Chem.Soc.(B)
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1973, Jow.Org.Chem.Volum  
38, 21, 3729.
- Onopchenko, A. and Schulz, J.G.D., 1975, Jour.Org.Chem.40.
- Öztabak, S., 1987, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi
- Pickett, D., 1977, Electrochemical Reactor Design, Elsevier  
Scientific Publishing Co.
- Pletcher, D., 1975, Lecture Notes for the Course Advanced  
Instrumental Methods In Electrode Kinetics, University  
of Southampton
- Pletcher, D. and Tomov, N., 1977, Jour.Appl.Electrochem. 7,  
501.
- Poyraz, Z., 1983, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi



## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Robertson, P.M., 1977, Jour.of.Appl.Electrochem, 7, 323.
- Robertson, P.M., Scholder, B. and Theis, G., 1978, Chemistry and Industry, 1, 459.
- Sapunov, V.N., Abdennur, J., Modi, D.K., Samilove, O.P. and Lebedev, N.N., 1975, Kinetics and Catalysis. 16, 1144.
- Scott, E.J,Y. and Chester, A.W., 1972, Jour.Phys.Chem. 76, 52.
- Sharp, J.A. and While, A.G., 1952, Jow.Chem.Soc. 110.
- Sharp, J.A. and While, A.G., 1957, Ibid Jour.Chem.Soc. 2030.
- Sheldon, R.A. and Kochi, J.K., 1976, Advances in Catalysis, 25, 295.
- Tanaka, K., 1974, Kydrocarbon Processing.Nov.114
- Tobias, C.W. and Hickman, R.G., 1965, Z.Phys.Chem. 229, 145.
- Tomilov, A.P., Mairanovski, S.G., Fioshin, M.Y., Smirnov, V. A., 1972, Electrochemistry of Organic Compounds Helstad Press. A.Division of John Wiley and Sons Inc. New York.
- Tomov, N., 1978, Ph.D.Thesis University of Southampton.
- Uemura, S., Spencer, A., Wilkinson, G., 1973, Jour.Chem. Soc. Dalton, 2565.
- Wormser, Y.and Peschanski, D.,1962, Bull.Soc.Chim.France,876

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Yeter, F.B., 1986, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ziolkowski, J.J., Pruchnik, F. and Seymanska - Buzar, T.,  
1973, Inorg.Chim.Acta. 7, 473.