

112

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

Engin Şener

İnönü Üniversitesi
Fen ve Sosyal Bilimler Enstitüleri

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönergesinin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

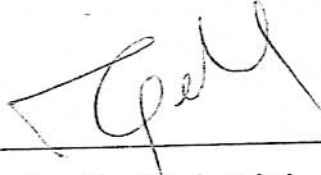
1988

MALATYA

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KÜTÜPHANESİ

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya
Anabilim dalında DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Başkan



Doç. Dr. Tarık Pekel

Üye



Prof. Dr. Şeref Güçer

Üye

Prof. Dr. Suphi Kormalı

Onay

-Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28/6/1988

Prof. Dr. Nihat Bozcuk
Enstitü Müdürü

Anneme, babama ve eşime

TEŞEKKÜR

Çalışma konumu öneren, araç ve gereç eksiklerimi gidermeme yardımcı olan ve bilimsel yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tarık Pekel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca uzun mesailerini ayırarak bana yardımcı olan Doç. Dr. Ersin Karagözler'e, tezdeki şekillerin büyük bir bölümünü çizen Araştırma Görevlisi Mustafa Sülü'ye, tezin daktilo edilmesine yardım eden Mine Akyol'a ve çeşitli yardımlarından dolayı Dr. Ahmet Mete'ye ve Yard. Doç. Dr. Satılmış Kaya'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışma, endüstriyel açıdan önemli bir yükseltgen ve katalizör olan kobalt(III) asetatın, iki kutuplu dolgulu bir elektrokimyasal reaktörde üretiminde verim açısından reaktör değişkenlerinin optimizasyonunu kapsamaktadır.

Kobalt(III) asetat verimini etkileyebilecek değişken sayısının fazla olması ve deneylerin nispeten uzun zaman alması nedeniyle etkin, ve deneysel çalışmalara uygun olan optimizasyon yöntemleri araştırılmış ve "Modifiye Simpleks Yöntemi"nin uygunluğuna karar verilmiştir. Bu tekniğin etkinlikle uygulanabilmesi için çok amaçlı bir bilgisayar programı hazırlanmış ve programın başarısı standart test fonksiyonları üzerinde sınanmıştır.

Amaç fonksiyonu olarak seçilen kimyasal dönüşüm oranı, optimum koşullarda %72 olarak gerçekleştirilirken; akım verimi, hacim zaman verimi, ve enerji tüketimi gibi ölçütlerin de reaktör değişkenleri ile ilişkileri incelenmiştir. Simpleks yöntemiyle yapılan optimizasyon deneylerine başlanırken değişken düzeylerine koyulan kısmen keyfi kısıtlardan ikisinin, daha yüksek verimlere ulaşılmasına engel olduğu görülmüş, bu nedenle, seçilen değişkenlerin ayrı ayrı verim üzerindeki etkilerini de incelemeye yarayan yeni deneyler yapılmış ve %91 dönüşüm oranına ulaşılmıştır. Bu oran, diyaframsız hücrelerde bugüne kadar gerçekleştirilebilmiş en yüksek kobalt(III) asetat dönüşümü olmaktadır.

ABSTRACT

Experimental optimization of the electrochemical reactor variables for the production of cobaltic acetate in a bipolar packed-bed reactor is the main objective of this work.

An efficient optimization technique suitable for experimental work is required owing to the relatively large number of experimental variables and long electrolysis times. An examination of the available techniques suggests that the Modified Simplex Method would best fit these criteria. A new and a versatile computer program has been written with slight modifications on the simplex algorithm and the effectiveness of the program has been tested on mathematical functions, and compared with the results of other workers in the field.

By the application of the Modified Simplex Method to the electro-synthesis of cobaltic acetate in the bipolar packed-bed reactor, the highest conversion ratio ever obtained in an undivided cell has been realized.

The current and space-time yields observed in this work are near the range of accepted values, and if these are further increased, the process would be favorable for a scale-up.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
I. GİRİŞ	1
I.1. Elektrosentezlere Genel Bir Bakış	1
I.2. Çalışmanın Amacı	4
II. METODOLOJİ	5
II.1. Elektrokimyasal Tepkime Değişkenleri	5
II.1.1. Elektrot potansiyeli	5
II.1.2. Akım yoğunluğu	9
II.1.3. Elektrot malzemesi	9
II.1.4. Adsorpsiyon	12
II.1.5. Çözelti iletkenliği	13
II.1.6. Hücre tasarımı	14
II.2. Çevrimli Voltametri	19
II.3. Elektroliz Yöntemleri	21
II.4. Direkt ve İndirekt Elektrosentez Yöntemleri	24
II.5. Ölçek Büyütme	31
II.5.1. Endüstriyel hücre tasarımları	35
II.5.2. Optimizasyon ve maliyet	40
III. KOBALT(III) ASETAT	41
III.1. Önemi ve Özellikleri	41
III.2. Kobalt(III) Asetatın Sentez Yöntemleri	43
III.3. Kobalt(III) Asetatın Yapısı	45
IV. OPTİMİZASYON STRATEJİSİ	47
IV.1. Genel	47
IV.2. İstatistik Yöntemler	49
IV.2.1. Faktöriyel tasarımlar	51
IV.2.2. En dik çıkış yöntemi	51

	Sayfa
IV.2.3. Simpleks yöntemi	52
IV.2.3.1. Yöntemin ilkeleri	53
IV.2.3.2. Yanıtma noktası koordinatlarının hesaplanması	57
IV.2.3.3. Amaç fonksiyonunun seçimi	57
IV.2.3.4. Optimize edilecek değişkenlerin seçimi	58
IV.2.3.5. Etken düzeyleri üzerine kısıtlar	59
IV.2.3.6. Etken düzeylerinin normalizasyonu	60
IV.2.3.7. İlk adım büyüklüğünün seçimi	60
IV.2.3.8. İlk simpleksin oluşturulması	61
IV.2.3.9. Simplekslerin ilerletilmesi	62
IV.2.3.10. Sonlandırma ölçütleri	63
IV.2.3.11. Modifiye simpleks yöntemleri	63
IV.2.3.12. Simpleks yönteminin sağladığı avantajlar	64
IV.2.3.13. Simpleks yönteminin dezavantajları	65
V. DENEYSEL ÇALIŞMA	66
V.1. Çevrimli Voltametri Deneyleri	66
V.2. Akım-Gerilim Ölçümleri	66
V.3. Kobalt(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmaları	66
V.3.1. Reaktör : Yapımı ve deneylere hazırlanışı	69
V.3.2. Yardımcı araçlar	71
V.3.3. Kimyasal maddeler	71
V.3.4. Stok çözeltiler	72
V.3.5. Optimizasyon için etkenlerin ve çalışma aralıklarının seçimi	72
V.3.5.1. Toplam hücre gerilimi	72
V.3.5.2. Kobalt(II) asetat derişimi	73
V.3.5.3. Sodyum asetat derişimi	74
V.3.5.4. Su oranı	74

	Sayfa
V.3.5.5. Sıcaklık	75
V.3.5.6. Mol başına elektroliz devresinden geçirilen yük miktarı	75
V.3.5.7. Sabit etkenler	75
V.3.6. İlk simpleksin oluşturulması	76
V.3.6.1. Etken düzeyleri ayarlanabilirliğinin optimizasyona etkisi	77
V.3.7. Her defasında tek etken deneyleri	78
V.3.8. Kimyasal analizler	79
V.3.9. Verim hesaplarında kullanılan eşitlikler	80
V.3.10. Elektroliz sonuçlarının tekrarlanırlığı	81
VI. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	82
VI.1. Çevrimli Voltametri Sonuçları	82
VI.2. İki Kutuplu Dolgulu Hücrede Akım-Gerilim Ölçümleri	83
VI.3. Kobalt(III) Asetat Elektrosentezi Üzerindeki Çalışmalar	90
VI.3.1. Simpleks optimizasyonu deney sonuçları	90
VI.3.2. Her defasında tek etken deney sonuçları	99
VI.3.3. Optimizasyon deneylerinin ortak sonuçları ve tartışması	103
VII. SONUÇ VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	109
EK-A. ENDÜSTRİDE UYGULANAN ELEKTROKİMYASAL İNORGANİK PROSESLER	117
EK-B. ÖNEMLİ ORGANİK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER	118
EK-C. İNDİREKT ELEKTROSENTEZ ÖRNEKLERİ	120
EK-D. BAŞLANGIÇ SİMPEKSİ İÇİN KATSAYILAR ÇİZELGESİ	122
EK-E. DEĞİŞKEN ADIMLI SİMPEKS HESAP ÇİZELGESİ ÖRNEĞİ	123
EK-F. SİMPEKS OPTİMİZASYON PROGRAMI	124
EK-G. OPTİMİZASYON PROGRAMININ SINANMASI	132
EK-H. KOBALT(III) ASETATIN UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTRUMU	134

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı
- Şekil 2.2. Antrasenin indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi
- Şekil 2.3. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeneği
- Şekil 2.4. Tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler
- Şekil 2.5. Beher tipi hücreler
- Şekil 2.6. H-tipi hücre
- Şekil 2.7. Çevrimli voltametri potansiyel-zaman ilişkisi
- Şekil 2.8. Çevrimli voltamogram karakteristikleri
- Şekil 2.9. İndirekt yükseltgemedeki türler arasındaki dönüşümler
- Şekil 2.10. Substratın ve yük taşıyıcının ayrı bir reaktörde tepkimeye sokulduğu bir indirekt prosesin akış şeması
- Şekil 2.11. Paralel plakalı hücre
- Şekil 2.12. Kılcal aralıklı hücre
- Şekil 2.13. İki kutuplu sabit yataklı hücre
- Şekil 2.14. Akışkan yataklı hücre
- Şekil 4.1. Üç etkenli bir sistemde her defasında tek etken yöntemi
- Şekil 4.2. Her defasında tek etken sisteminin yetersizlikleri
- Şekil 4.3. En dik çıkış yöntemi
- Şekil 4.4. Simplekslerin optimuma doğru adımsal hareketleri
- Şekil 4.5. Simpleks genişlemeleri ve daralmaları
- Şekil 4.6. Modifiye Simpleks Yöntemi akış şeması
- Şekil 4.7. Adım büyüklüğünün optimuma yaklaşabilme yeteneğine etkisi
- Şekil 4.8. İlk simpleks için boyut küçültme ve konum değiştirme
- Şekil 5.1. Çevrimli voltametri hücresi
- Şekil 5.2. Elektroliz düzeneği

- Şekil 5.3. İki kutuplu dolgulu kolon reaktörü
- Şekil 5.4. Etkin ayarlanabilirliğinin simplekslerin hareketine etkisi
- Şekil 5.5. Analiz çözeltisi seyreltikliğinin hata oranına etkisi
- Şekil 6.1. Kobalt(II) asetatın çevrimli voltamogramları
- Şekil 6.2. Asetik asitte sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri
- Şekil 6.3. Kobalt(II) asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi
- Şekil 6.4. Sodyum asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi
- Şekil 6.5. Su oranının akım-gerilim eğrilerine etkisi
- Şekil 6.6. Karbondioksit çıkışının hücre gerilimine ve sodyum asetat derişimi-
ne bağımlılığı
- Şekil 6.7. Co(II)-Co(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.8. Yanıt başına standart sapmanın optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.9. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.10. Kobalt(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.11. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.12. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.13. Sıcaklığın optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.14. Mol başına Faraday sayısının optimizasyon boyunca değişimi
- Şekil 6.15. Hücre geriliminin dönüşüm oranına etkisi
- Şekil 6.16. Kobalt(II) asetat derişiminin dönüşüm oranına etkisi
- Şekil 6.17. Sodyum asetat derişiminin dönüşüm oranına etkisi
- Şekil 6.18. Sıcaklığın dönüşüm oranına etkisi
- Şekil 6.19. Hacim zaman verimi ile akım yoğunluğu ve akım verimi arasındaki
ilişki

ÇİZELGELER LİSTESİ

- Çizelge 1.1. Yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiş tepkimelere bazı örnekler
- Çizelge 2.1. Bir heptanoat çözeltisinin elektrolizinde elektrot malzemesinin ürün verimi üzerindeki etkisi
- Çizelge 2.2. Sulu çözeltilerde platin anotların yüzey bileşimleri
- Çizelge 2.3. Direkt ve indirekt proses türleri
- Çizelge 2.4. Pilot tesis veya üretim düzeyinde gerçekleştirilmiş bazı indirekt elektrokimyasal prosesler
- Çizelge 2.5. Çeşitli tipteki hücrelerde özgül elektrot alanı ve hacim zaman verimlerinin karşılaştırılması
- Çizelge 3.1. Kobalt(III) asetatın yükseltgen veya katalizör olarak kullanıldığı tepkimeler
- Çizelge 3.2. Kobalt(III) asetat sentez yöntemleri
- Çizelge 4.1. Kimyada ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemleri
- Çizelge 5.1. İlk simpleks için hesaplanan etken düzeyleri
- Çizelge 6.1. Simpleks optimizasyonu deney sonuçları
- Çizelge 6.2. Her defasında tek etken deney sonuçları
- Çizelge G.1. Simpleks programının performansı

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	amper ; elektrot yüzey alanı (cm^2)
Ac	asetil grubu
A_s	elektrot özgül alanı (cm^{-1})
AV	akım verimi
B	en iyi yanıtı veren köşe
BSS	bağıl standart sapma
C^*	elektroaktif madde kitle derişimi (mol/L)
C_R	pozitif daralma ile elde edilen köşe
C_W	negatif daralma ile elde edilen köşe
D	difüzyon katsayısı (cm^2/s) ; etken düzeyi
DY	dönüşüm yüzdesi
DKE	doymuş kalomel elektrot
DMF	dimetil formamit
E	elektrot potansiyeli (V) ; genişleme ile elde edilen köşe
E°	standart elektrot potansiyeli (V)
E_o	başlangıç potansiyeli (V)
E_a	anot potansiyeli (V)
E_h	hücre gerilimi (V)
E_k	katot potansiyeli (V)
E_{pa}	anodik pik potansiyeli (V)
$E_{pa/2}$	anodik yarı pik potansiyeli (V)
E_{pc}	katodik pik potansiyeli (V)
$E_{pc/2}$	katodik yarı pik potansiyeli (V)
E	geri dönüş potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96487 C/eş-g)
f	simpleks adım genişliği katsayısı

G^0	standart serbest enerji (J)
HZV	hacim zaman verimi ($\text{mol/m}^3 \text{ st}$)
i	akım şiddeti (A) ; simpleks deney numarası.
i_{pa}	anodik pik akımı (A)
i_{pc}	katodik pik akımı (A)
i^0	elektroliz başlangıcındaki akım (A)
$\dot{I}AB$	ilk adım büyüklüğü
j	akım yoğunluğu (A/cm^2) ; simpleks etken numarası
j_0	denge akım yoğunluğu (A/cm^2)
k	etken sayısı
k^0	elektrokimyasal hız sabiti (cm/s)
kW	kilovat
L	litre
M	molar
MBFS	mol başına faraday sayısı
MEK	metil etil keton (2-Bütanon)
MSM	modifiye simpleks yöntemi
n	elektron mol sayısı
N	ikinci kötü yanıtı veren köşe
ND	normalize edilmiş etken düzeyi
Nu	nükleofil
O	bir redoks çiftinin yükseltgenmiş hali
OİS	ortalama iterasyon sayısı
P	ürün
R	alkil grubu ; elektriksel direnç (Ω) ; bir redoks çiftinin indirgenmiş hali ; ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol K}$) ; normal yansıma ile elde edilen köşe
R^2	eğri bağdaştırma korelasyon katsayısı karesi

RAM	kullanıcıya ayrılmış bellek kapasitesi
RTOL	yakınsama ölçütleri için öngörülen karşılaştırma değeri
S	substrat
SHE	standart hidrojen elektrot
st	saat
t	zaman
T	sıcaklık
V	volt ; hacim
W	en kötü yanıtı veren köşe
X	halojen ; bir tepkime bileşeni
Y	yanıt
Z	bir tepkime bileşeni
β	simetri faktörü
η	aşırı gerilim (V)
α	yük aktarım katsayısı
δ	difüz tabaka kalınlığı (cm)
ν	potansiyel tarama hızı (V/s)

I. GİRİŞ

I.1. Elektrosentezlere Genel Bir Bakış

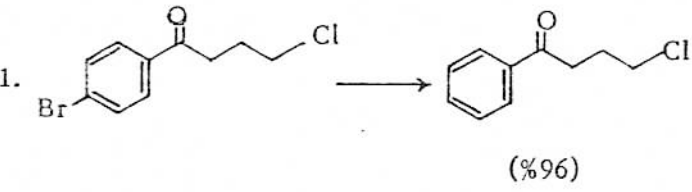
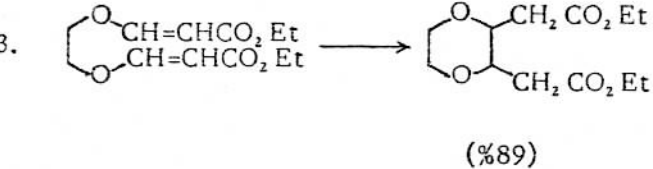
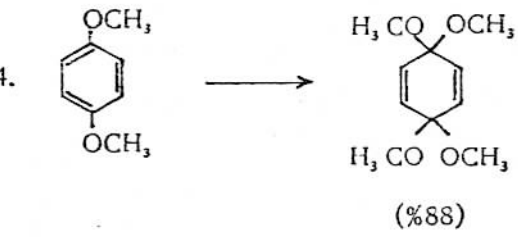
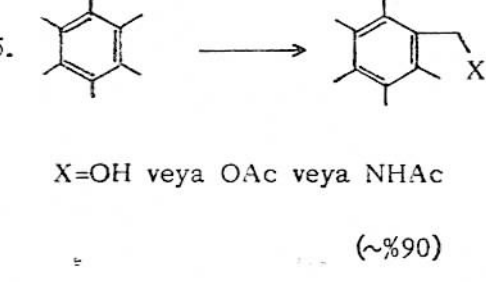
Elektrokimyasal sentezlerin¹ 180 yılı aşan bir geçmişi olmasına rağmen bu alandaki gelişmeler ancak son elli yıl içinde bir hız kazanmıştır. Bir yüzyıldan uzun bir dönem boyunca elektrokimya biliminin son derece yavaş gelişmesi bu alandaki uygulamaların da sınırlı sayıda kalmasına yol açmıştır. 1930'lardan itibaren sağlanan hızlı gelişmeler, elektrokimya bilimini altmışlı yılların sonunda sağlam temeller üzerine oturtmuş, böylece elektrosentez alanında yeni ufuklar açmıştır. Günümüze dek sayısız organik ve anorganik bileşiğin sentezi elektrokimyasal yolla gerçekleştirilmiş bulunmakta; yüzden fazlası da endüstriyel boyutta uygulanmaktadır (EK-A ve EK-B). Endüstride daha çok sayıda elektrokimyasal sentezin yer almamasının başta gelen nedeni ölçek büyütme alanında elektrokimya mühendisliğinin henüz yeterince gelişmemiş olmasıdır. Bu alandaki gelişmelere paralel olarak endüstriyel uygulama alanının da genişleyeceği muhakkaktır.

Elektrokimyasal sentez yöntemleri, yeni bileşiklerin elde edilmesine araç olabileceği gibi, mevcut kimyasal sentez yöntemleri için de alternatif olabilir. Hatta, bazı örnekleri çizelge I.1'de verilmiş olan çok sayıda tepkime günümüze dek yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiştir. Elektrosentezlerin özde, bir indirgeme veya yükseltgeme olayını içerdiği kimyacılarca iyi bilinen bir gerçektir. Doğada en bol bulunan yükseltgen olması nedeniyle bir kimyacı--nın aklına ilk olarak gelen yükseltgen de oksijendir. Oksijenden yararlanarak, redoks potansiyeli 1,23 volttan² küçük olan bir bileşiği yükseltmek termodinamik açıdan mümkündür. İndirgen olarak hidrojen ise redoks potansiyeli 0 volt-

¹Kısaca "elektrosentez" denilmektedir.

²Elektrot potansiyelleri, aksi belirtilmedikçe SHE'ye göre verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yalnızca elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilmiş tepkimelere bazı örnekler.

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

¹Fry'dan (1972)

tan büyük olan bileşikler için kullanılabilir. Böylece bu iki reaktiften yükseltgen ve indirgen olarak yararlanma, 0 ile 1,23 volt arasında redoks potansiyellerine sahip bileşiklerle sınırlı kalmaktadır. Halbuki redoks potansiyelleri -3 volt ile +3 volt arasında bulunan bütün bileşikler elektrokimyasal olarak indirgenebilir veya yükseltgenebilirler. Oksijenden daha kuvvetli yükseltgenlerden yararlanmaya gelince elektrosentezlerin önemi daha iyi anlaşılır. Zira bu reaktiflerin hepsi yalnızca elektrokimyasal yolla elde edilmektedirler. Hidrojenden daha kuvvetli indirgenler için de benzeri bir durum söz konusudur (Bockris ve Drazic 1972).

Elektrokimyasal sentezlerin, özellikle ısı prosesi karşısındaki avantajı, tepkime aktivasyon enerjisini düşürmedeki kolaylığından kaynaklanmaktadır. Örnek vermek gerekirse, aşırı gerilimin 1 volt kadar artırılması, aktivasyon enerjisi mol başına 80 kJ olan bir tepkimenin hızını, 300°C'lik bir sıcaklık artışının sağlayacağı kadar artırır. Böylece ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen kimyasal proseslerin, elektrokimyasal yolla düşük sıcaklıkta ve adi basınçlar altında gerçekleştirilmesiyle kullanılan malzeme ve harcanan enerji maliyetinin düşmesi, reaktif maddelerin kararlılığının artması ve yan tepkimelerin azalması gibi avantajlar elde edilir. Bunlara ek olarak elektrokimyasal sentez yolu çoğu zaman ürünlerin daha seçimli olarak elde edilmesine olanak sağlar. Bunun da nedeni primer bir reaktif durumunda olan elektronun, kolayca ve duyarlılıkla denetlenebilen elektriksel gerilim aracılığı ile substrata gereken dozda verilebilmesidir. Böylece yan tepkimeler çoğu zaman önemli ölçüde azaltılabilmektedir.

Son olarak elektrosentezler, elektronun artık bırakmayan bir reaktif olmasından dolayı endüstriyel artıkların neden olduğu çevre kirliliğini önleme açısından; ayrıca, anot ve katot tepkimelerinden aynı anda iki ayrı elektrosentez için yararlanabilme potansiyelinden dolayı da ilgi çekmeye devam edeceklerdir (Nohe 1979).

I.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada kobalt(III) asetatın iki kutuplu dolgulu bir reaktörde elektrokimyasal sentezinde ürün verimine etki eden başlıca değişkenlerin optimum düzeylerinin bulunması, böylece verimin maksimizasyonu amaçlanmıştır.

Kobalt(III) asetat sentezi üzerinde çalışmanın ve elektrokimyasal sentez yolunun seçilmesinin gerekçeleri üçüncü bölümde bu maddenin özellikleri, laboratuvar ve endüstri ölçeğindeki organik sentezler açısından önemi açıklanarak vurgulanmaya çalışılmıştır. İki kutuplu dolgulu bir reaktörle çalışmanın avantajları hücre tasarımlarından bahsedilen bölüm II.1.6'da, nihayet böyle bir çalışmada optimizasyona neden ihtiyaç duyulduğu ve uygun bir optimizasyon yönteminin nasıl seçildiği de dördüncü bölümde açıklanmıştır.

II. METODOLOJİ

II.1. Elektrokimyasal Tepkime Değişkenleri

Bir elektrosentezin, rastlantı dışında başarıya ulaşabilmesi için, kimyasal tepkimelerdeki değişkenlere ek olarak göz önüne alınması gereken başka değişkenler de vardır. Elektrokimyasal olmayan tepkimelerde genel olarak çözücü, substrat ve yardımcı bileşenlerin cinsleri ve derişimleri, sıcaklık, basınç, pH ve tepkime süresi başlıca değişkenler olurken, elektrokimyasal tepkimelerde bunlara ek olarak aşağıdaki değişkenlerin göz önüne alınması gereklidir (Weinberg 1974).

1. Elektrot potansiyeli
2. Akım yoğunluğu
3. Elektrot malzemesi
4. Adsorpsiyon
5. Çözelti iletkenliği
6. Hücre tasarımı
 - a) Bölmeli/bölmesiz
 - b) Diyafram cinsi (membran/sinter)
 - c) Kesikli hücre/akış hücresi

II.1.1. Elektrot potansiyeli

Elektrot potansiyelinin önemi, elektron aktarım basamağı üzerindeki doğrudan etkisinden; ayrıca substratın, ara ürünlerin ve son ürünün adsorpsiyon karakteristiklerini ve kullanılan elektrodun yüzey karakteristiklerini değiştirebilmesinden ileri gelir.

Elektron Aktarım Prosesi

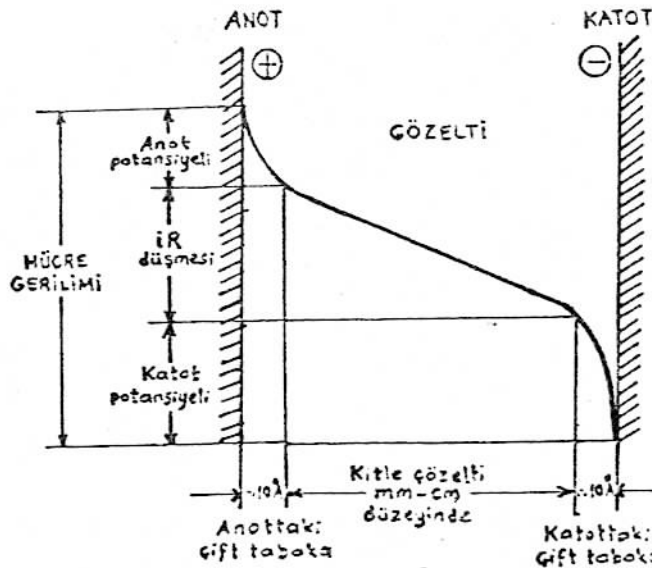
Elektrot yüzeyinde elektron aktarımı için gerekli enerjiyi sağlayan etken elektron potansiyelidir ($\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$). Elektrot potansiyelinin, çözücü-elektrolit sistemin getirdiği sınırlar nedeniyle -3 V ile +3,5 V arasında uygulanabilmesi,

bir indirgeme veya yükseltgeme tepkimesi için yürütücü kuvvetin ortalama 3 eV ya da 260 kJ/mol olarak sağlanabilmesi anlamına gelir. Bu da kimyasal indirgen veya yükseltgenler karşısında kararlı olan pek çok bileşiğin indirgenebilmesi ya da yükseltgenebilmesine olanak sağlar. Örneğin alkan ve alkenler, bu suretle karbonyum iyonlarına yükseltgenebilirler. (Betram vd 1971, Clark vd 1972, Coleman vd 1972, Fleischman ve Pletcher 1968 : Fleischmann ve Pletcher'dan 1973).

Öte yandan, elektrokimyasal olmayan sistemlerde olduğu gibi, termodinamik verilerin elverişli olması, tepkimenin kabul edilebilir bir hızda gerçekleşmesi için yeterli değildir. Nitekim çoğu organik bileşiğin elektrot tepkimeleri tersinmez olduğundan, yeterli bir tepkime hızı sağlayabilmek için $\eta = E - E^\circ$ gibi bir aşırı gerilimin uygulanması gerekir. Bir başka deyişle elektrot potansiyeli, termodinamik enerji gereksinimini karşılamaktan başka elektron aktarımının hızını da belirlemektedir. Bu elektrot potansiyeli-hız ilişkisi Butler-Volmer eşitliği ile verilebilir :

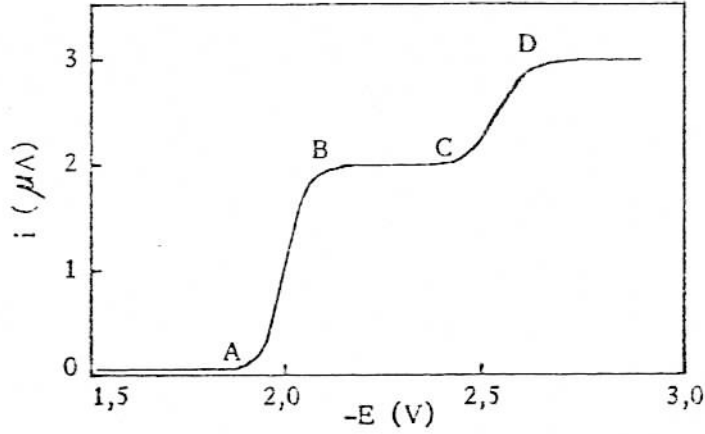
$$j = j_0 \left\{ \exp \left[(1-\beta) n F \eta / RT \right] - \exp \left[-\beta n F \eta / RT \right] \right\} \quad (1)$$

Bir elektroliz hücresinin elektrotları arasında uygulanan gerilim ile sözü geçen elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı

Preparatif bir elektroliz için uygun potansiyelin seçimi, sistemin kararlı hal akım-potansiyel eğrisinden yararlanarak yapılabilir. Şekil 2.2'de antrasenin dimetilformamitte ve civa katot üzerinde indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 2.2. Antrasenin indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi

Akımda artışların görüldüğü AB ve CD aralıklarında elektron aktarımının potansiyel değişimi ile hızlandığı anlaşılmaktadır. Düzlüklerde ise elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine taşınması (difüzyon) hız belirleyen basamak olmaktadır. Ön tepkime ve difüzyon etkisi; döner disk elektrot, çevrimli voltametri¹ ve potansiyel sıçrama² gibi elektrokimyasal teknikler yardımıyla farkedilebilir. Düzlük akımlarının difüzyon denetli olması durumunda iki indirgenmenin dalga yükseklikleri oranı, iki ayrı basamakta aktarılan elektron sayılarının oranına karşılık gelir. Ayrıca i - E eğrisindeki yükselmelerin (AB ve CD) eğimleri iki değişimin tersinirlikleri hakkında da bilgi verir. Tersinir yük aktarımlarında eğimler büyük, tersinmez olanlarda ise daha küçüktür.

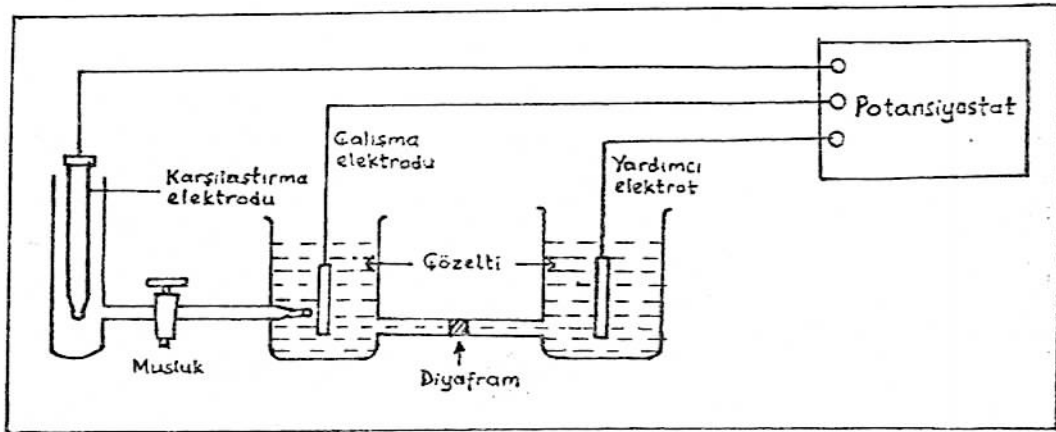
Örnekte, antrasene bir veya iki elektron eklenmesiyle farklı ürünlerin meydana gelmesi kaçınılmaz olduğuna göre tek elektron aktarımıyla oluşan ür-

¹Cyclic voltammetry

²Potential step

nün istenmesi halinde gerilim A ile C arasında, iki elektron aktarımıyla oluşan ürünün istenmesi halinde ise C'den büyük olmalıdır. Ayrıca, ilgi duyulan tepkimenin mümkün olan en yüksek hızda gerçekleşmesini sağlamak için düzlüklere rastlayan gerilimlerde, enerjinin israf edilmemesi için düzlüklerin düşük gerilim bölgelerinde çalışmalıdır.

Özellikle organik substratların elektrot yüzeylerinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi, son ürünün cinsini belirleyen ara ürünlerin oluşmasına neden olur. Hangi ara ürünün oluşacağını belirleyen etkenlerden birisi yine elektrot potansiyelidir. Sonuç olarak, elektrot potansiyeli tepkime seçimliliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır. Elektrot potansiyeli üç elektrotlu hücrede, bir potansiyostat yardımı ile kusursuz bir şekilde denetlenebilir. Böyle bir düzenek Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre düzeni.

Elektroliz akımı çalışma elektrodu ile yardımcı elektrodu arasından geçirildiğinden karşılaştırma elektrodunun polarizasyonu tamamen önlenmiştir. Ayrıca çalışma elektrodunun potansiyeli, kendisine 1 mm açıklıkla yerleştirilmiş olan Luggin kapileri aracılığı ile ölçüldüğünden çözeltideki iR düşmesi de karşılanmış olur. Luggin kapileri ucu ile çalışma elektrodu arasındaki 1 mm mesafe boyunca meydana gelecek iR düşmesi ise pek çok halde önemsenmeyecek düzeydedir (birkaç mV). Sentez amaçlı çalışmalarda 10, hatta 50 mV'dan daha düşük ayrımlara

gerek olmadığı için böyle bir hücrede potansiyel denetiminin mükemmel olduğu söylenebilir. H-tipi olarak bilinen bu hücre çok amaçlı olup küçük çaptaki sentetik çalışmalarda da yaygın biçimde kullanılmaktadır. İki kutuplu hücrelerde ve büyük ölçekte çalışan diğer elektroliz hücrelerinde gerilimin potansiyostatik denetimi imkansızdır. Bunun sonucu olarak elektrot potansiyelleri tam olarak denetlenemez. Fakat elektrot potansiyelinin, seçimliliği önemli derecede etkilediği hallerde laboratuvar ölçeğinde potansiyostatik olarak yapılan ön deneyler, büyük ölçekteki elektrolizlerin hangi koşullarda yapılması gerektiği konusunda önemli bilgiler sağlar.

II.1.2. Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu, elektrokimyasal tepkime hızının ölçüsü olduğundan¹ yüksek bir düzeyde tutulması istenir. Bu da çözelti iletkenliğini, elektrot özgül alanını ve kütle taşınma hızlarını artırmanın yanı sıra genellikle denetli akım modunda çalışmada sağlanır. Ancak bu durumda elektrot potansiyelinin değişmesi, yan tepkime ürünlerinin artmasına da neden olabilir. Bu açıdan akım yoğunluğu, hacim zaman verimini ve akım verimini (dolayısıyla ürün saflığını) etkileyen önemli bir elektrokimyasal değişkendir.

II.1.3. Elektrot Malzemesi

Elektrokimyasal tepkimelerde katı elektrotların rolünün, soy iletkenler olarak elektron aktarımına aracılıktan ibaret olduğu uzun süre benimsenmiş yanlış bir kanıdır. Herşeyden önce farklı elektrot yüzeylerinde hidrojen ve oksijen aşırı gerilimleri de çok farklı olabildiğinden, verimli olarak çalışabilecek katodik

¹Akım yoğunluğu elektrokimyasal tepkime hızının doğrudan bir ölçüsüdür.
Tepkime hızı (mol/cm²s) = $\frac{j \text{ (A/cm}^2\text{)}}{nF}$

veya anodik potansiyelin alt ve üst sınırları da farklı olmaktadır¹. Daha önemlisi elektrot cinsi; çözeltideki substrat, ara ürün (iyon veya radikal) ve son ürün gibi türlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonunu belirlediğinden, yalnız bu nedenle farklı elektrot yüzeylerinde aynı koşullarda tepkime ürünleri farklı olabilmektedir (Fleischmann ve Pletcher 1973). Bunun en ilginç örneklerinden biri platin ve karbon yüzeylerinde gerçekleştirilen Kolbe tepkimesidir. Karboksilli asit tuzlarının platin elektrotlarla elektrolizinde tepkimenin radikalik ara ürün mekanizmasıyla yürüdüğü bilinmektedir (Torii 1985, Yoshida 1984) :

1. Karboksilat radikali oluşumu : $\text{RCO}_2^- \longrightarrow \text{RCO}_2^* + e^-$
2. Dekarboksilasyon : $\text{RCO}^* \longrightarrow \text{R}^* + \text{CO}_2$
3. Radikal birleşmesi : $\text{R}^* + \text{R}^* \longrightarrow \text{R} - \text{R}$

Anot olarak grafit kullanılması halinde, karbonun yapısındaki paramagnetik merkezlerden dolayı, oluşan radikaller elektrot yüzeyinden desorplanamazlar ve ikinci bir elektron kaybına zorlanarak karbonyum iyonuna dönüşürler (Eberson ve Nyberg 1976) :



Böylece platin elektrotlarla CO_2 ve olefin elde edilirken grafit elektrotlarla



tepkimesi gereğince, ortamda bulunan nükleofillere göre değişik ürünler meydana gelir (Çizelge 2.1).

Ayrıca, aynı bir elektrot yüzeyinin doğası başta, uygulanan potansiyel olmak üzere koşullara göre değişebilmekte bu da elektrot yüzeyinde cereyan eden tepkimeleri etkilemektedir. Soy olarak bilinen platinin yüzeyi gerçekte

¹Buna potansiyelin tamponlanma etkisi de denilmektedir (Eberson ve Nyberg 1976).

Çizelge 2.1. Bir heptanoat çözeltilisinin elektrolizinde elektrot malzemesinin ürün verimi üzerindeki etkisi.

Çözücü	Ürün (dodekan) verimleri (%)		
	Grafit	Vitröz karbon	Platin
Metanol	1	24-33	52
Su	2	45-53	45
DMF	0	1-3,5	66

çok dar bir potansiyel aralığında (0,4-0,8 V) yalın durumdadır. Bu aralığın altındaki potansiyellerde platin yüzeyi adsorplanmış atomik hidrojen ile, üstündeki potansiyellerde ise platin oksitleri ve adsorplanmış oksijen atomları ile örtülüdür (Çizelge 2.2). Elektrodun koşullara göre değişen bu yüzey özellikleri de, üzerinde cereyan eden tepkimeleri çok defa etkilemektedir. Örneğin platin oksitleri, bir çok tepkimede (örneğin hidrokarbonların yükseltgenmesinde) inhibitif etki göstermektedir.

Çizelge 2.2. Sulu çözeltilerde platin anotların yüzey bileşimleri¹.

Potansiyel (V)	% Bileşim			
	Pt	PtO _{ads}	PtO	PtO ₂
0,7	56	39	5	0
1,2	39	37	24	0
2,2	34	24	22	20

Elektrokimyasal sentezlerde kullanılacak olan elektrot malzemelerinin seçiminde, hayli spesifik ve kimi zaman dikkate alınması çok güç olan bu faktörlerin yanı sıra bazı pratik genellemeler de mevcuttur (Rifi ve Covitz 1974). İndirgenmezliklerinden dolayı hemen bütün metaller kimyasal dayanımlı oldukları

¹Kaynak : Ebersson ve Nyberg 1976

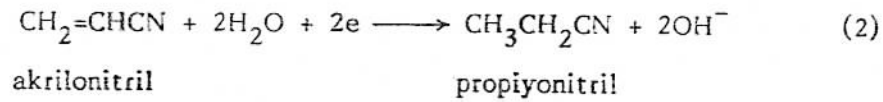
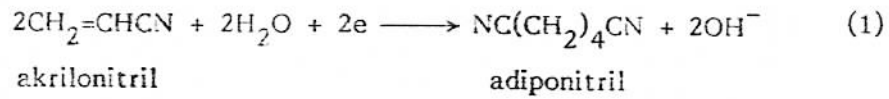
ortamlarda katot malzemesi olarak kullanabilirler. Sık kullanılan katot malzemeleri arasında civa, platin, kurşun, kalay, alüminyum, çelik, bakır, nikel ve karbon sayılabilir. Sulu ortamda kullanılacak katot malzemesinin hidrojen aşırı gerilimi, indirgenme tepkimeleri için potansiyel sınırını belirler. Susuz ortamda ise potansiyel sınırını belirleyen, çözücü-elektrolit sisteminin bozunma potansiyelidir.

Anot olarak kullanılabilen malzeme çeşidi, korozyon nedeniyle çok daha sınırlıdır. Platin ve diğer soy metaller voltametik çalışmalarda ve laboratuvar ölçüdeki sentezlerde en sık kullanılan anot malzemeleridir. Ancak, pahalı oluşları nedeniyle endüstride pek kullanılmazlar. Endüstride kurşun dioksit ve karbon (grafit) anotlar tercih edilir (Weinberg ve Tilak 1982). Bazı ortamda demir ve mangan da kullanılabilir. Anodik çalışmalarda oksijen aşırı geriliminin rolü, katodik çalışmalardaki hidrojen aşırı geriliminin yukarıda değinilen rolüne benzer. Yani potansiyel üst sınırını sulu ortamda oksijen çıkışı, susuz ortamda ise çözücü-elektrolit sisteminin bozunması belirler.

II.1.4. Adsorpsiyon

Elektriksel çift tabaka yapısının elektrokimyasal tepkimeler üzerindeki etkileri, uzun araştırmalara konu olmuş ve büyük ölçüde aydınatılmış bulunmaktadır (Bockris ve Reddy 1970). Aynı ölçüde olmasa bile, adsorpsiyon etkilerinin çift tabaka yapısını önemli ölçüde değiştirebildiği de bilinen bir gerçektir. Bu etkiler çift tabakadaki türlerin ve derişimlerinin; çift tabaka sığası, yük dağılımı ve arayüz gerilimi gibi bir çok fiziksel özelliğin değişmesine yol açar. Adsorpsiyon ayrıca elektrot cinsine ve potansiyeline bağlı olarak, türlerin çift tabaka içindeki yönelmelerini de etkiler (Ross vd 1975). Tüm bunların sonucu olarak elektrokimyasal bir tepkimenin mekanizması ve kinetiği, adsorpsiyon olaylarından etkilenir. Bir başka deyişle adsorpsiyonun, ürün seçiciliği ve stereokimyası, tepkime hızı ve verimi üzerinde önemli etkileri olabilmektedir. Endüstriyel

uygulaması olan tepkimelerden bu duruma örnek olarak akrilonitrilden adiponitril sentezi verilebilir. Akrilonitrilin sulu ortamda elektrolit olarak kuvaterner amonyum tuzları yanında elektroliziyle hidrodimerleşme sonucunda adiponitril elde edilirken (1), alkali metal katyonları yanındaki elektrolizinde propiyonitril ele geçmektedir (2) :



Bu farklılık, kuvaterner amonyum katyonlarının elektrot yüzeyinde seçimli adsorpsiyonu sonucunda, indirgenme ara ürünü olan radikal anyonun protonasyonunun engellenmesi ile açıklanmaktadır (Baizer 1983).

Adsorpsiyonun, stereo seçimliliğe etkisi üzerine örnek olarak da 2-Alkilindanların α -asetoksilasyonu verilebilir. Burada, adsorplama yeteneği daha yüksek olan elektrotların kullanılmasıyla ürünlerin cis/trans oranı, homojen solvo-liz ürünlerine göre on kat değiştirilebilmektedir (Ebersson ve Nyberg 1976). Sonuç olarak, bir elektrosentez tasarımı sırasında, adsorpsiyonun önemli bir etken olduğu; farklı elektrotlarla veya farklı elektrolitlerle ürün dağılımının, dolayısıyla veriminin değişebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Adsorpsiyon etkilerinin nitel ve nicel incelenmesi için elektroanalitik yöntemlerden (Bard ve Faulkner 1980) ve radyoaktif iz bırakma yöntemlerinden¹ (Balashova ve Kazarinov 1969) yararlanılabilir.

II.1.5. Çözelti İletkenliği

Potansiyostatik çalışmalarda çözelti iletkenliği, gerilimin ne kadar du-

¹Radioactive-tracer method

yarlıkla denetlenebileceğini belirler. İletkenliğin çok düşük olması halinde Luggin kapileri ucu ile çalışma elektrodu arasındaki karşılanmamış¹ direnç yüksek olacağından önemli ölçüdeki iR düşmesi, elektrot potansiyelinin de hatalı ölçülmesine ve hatalı denetimine neden olur. Düşük iletkenlik, preparatif elektrolizlerde ayrıca potansiyostat kapasitesi ile ilgili kısıtlamalara neden olur (Fry 1972).

Büyük ölçekteki elektrolizler açısından iletkenliğin önemi daha çok prosesin ekonomisi yönündedir. Zira iletkenliği düşük olan çözeltide daha büyük olan iR düşmesi "boşa harcanan enerji" anlamına gelir. Bu nedenle daima çözeltili iletkenliğinin yüksek olmasına çalışılır.

II.1.6. Hücre Tasarımı

Elektrokimyasal hücre, elektrolitik bir prosesin en kritik etkenlerinin bulunduğu yerdir. Kritik etkenlerin bir çoğu da hücrenin yapım özelliklerine bağlıdır. Örneğin, toplam tepkime hızının bir ölçüsü olan akım yoğunluğu, elektrokimyasal hücrenin birim hacmine yerleştirilmiş olan elektrot alanı ile doğru orantılıdır. Ürün seçimliliği ve akım verimi ise büyük ölçüde, elektrot potansiyelinin düzgün dağılımına; dolaylı olarak hücre geometrisine bağlıdır. Keza ürün cinsleri ve verimleri; çözeltili bileşimine ve ortamda bulunan türlerin redoks karakteristiklerine bağlı olarak bölmeli veya bölmesiz hücrelerde farklılık gösterebilirler.

Çalışmanın amacına göre elektrokimyasal hücreleri voltametrik, preparatif² ve endüstriyel hücreler; anot ve katot bölmelerinin ayrılmasına göre bölmeli ve bölmesiz hücreler; elektroliz çözeltilisinin durumuna göre kesikli hücreler ve akış hücreleri; elektrotlarının geometrisine göre iki boyutlu ve üç boyutlu elektrot hücreleri; elektrot kutuplarına göre tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler; nihayet elektrotların durumuna göre sabit elektrotlu ve hareketli elek-

¹Uncompensated

²Laboratuvar ölçüdeki sentezler için

trotlu hücreler olarak gruplandırmak mümkündür.

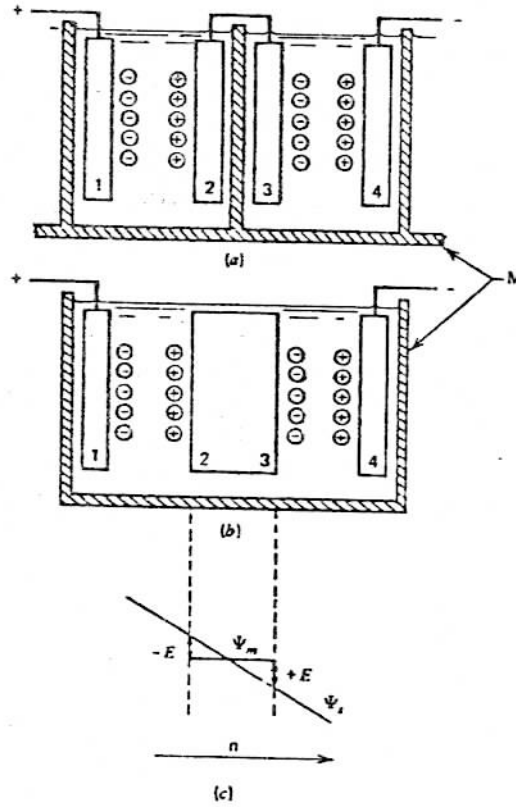
Kesikli hücreler kullanım basitlikleri nedeniyle daha çok laboratuvar ölçeğindeki elektrolizlerde kullanılırlar. Endüstriyel ölçekte akış hücrelerinin üstünlükleri Bölüm II.5'de tartışılacaktır.

Anot ve katot tepkimeleri arasında girişim bulunması halinde bölmeli hücrelerin kullanılması zorunlu olur. Ancak, laboratuvar ölçeğinde fazla sorunu olmayan bölmeli hücrelerin endüstriyel ölçekteki sorunları henüz tam olarak çözülebilmemiş değildir. Bu nedenle, amaçlanan bir elektrosentezin öncelikle bölmesiz bir hücrede yapılıp yapılamayacağı incelenmeli, ancak zorunlu hallerde bölmeli hücre tasarımına başvurulmalıdır. Bu noktada anodik ve katodik sentezler arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Anodik sentezlerde çoğu zaman çözücü-elektrolit sistemini, katotta proton indirgenmesi olacak şekilde ayarlamak mümkündür. Böylece substrat veya ürünlerin katotta indirgenmesi önlenmiş ve bölmeli hücre kullanımına gerek kalmamış olur. Ancak katodik sentezler için buna benzer uygun bir anodik tepkime bulunmadığı için bölmeli hücre kullanılması çoğu zaman gerekli olmaktadır (Eberson ve Nyberg 1976, Baizer 1984).

Üç boyutlu elektrot hücrelerinde birim hacimdeki elektrot alanı büyük olduğundan, daha yüksek akım yoğunlukları ve hacim zaman verimleri sağlanabilir. Bu üstünlüğüne karşılık bu tip hücrelerde elektrot potansiyelinin düzgün dağılımını sağlama güçlüğü vardır (Bkz. Bölüm II.5). Hareketli elektrot hücrelerinin tasarımındaki amaç hidrodinamik koşulları iyileştirmek ve kütle taşınımını artırmaktır.

Elektrotları çift kutuplu olan hücrelerde (Şekil 2.4) her elektrodun bir yüzü anot diğer yüzü katot ödevi görür. Böylece elektrot malzemesinden tasarruf sağlanır. Her elektrodun iki kutuplu olma özelliği aynı zamanda, birim hacimdeki elektrot yüzey alanının da büyük olmasına olanak sağlar. Öte yandan, diğer çok tabakalı hücrelerde (Bkz. Bölüm II.5) tabaka sayısı kadar elektrot bağ-

lantısı gerekmesine karşılık çift kutuplu tasarımda yalnızca iki elektrot bağlantısı bulunur. Bu da reaktör maliyetini düşüren bir diğer unsurdur. Bu tip hücreler, özellikle çözelti iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda tek kutuplulara tercih edilmektedir (Goodridge vd 1976).



Şekil 2.4. Tek kutuplu ve çift kutuplu hücreler. (a) Tek kutuplu, (b)Çift kutuplu, (c) Potansiyel profili

Aynı bir elektrodun bir yüzünün anot, diğer yüzünün katot olarak davranması Şekil 2.4'ün incelenmesiyle kolay anlaşılmaktadır. Bir elektrodun iki tarafında çözelti fazının potansiyeli (Ψ_S), çözelti direncinden dolayı düşme gösterdiği halde, elektronik iletken olan elektrodun potansiyeli (Ψ_M) sabittir. Bu nedenle elektrodun iki tarafındaki potansiyel $E = \Psi_M - \Psi_S$ eşitliği gereğince daima zıt işaretli olur.

Preparatif hücrelerin tasarımında aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır¹
(Pletcher 1975) :

1. Çalışma elektrodunun potansiyelini doğru olarak ölçmek ve denetlemek mümkün olmalıdır. Bunu sağlamak için potansiyostatik denetimli, üç elektrotlu hücreler kullanılır.

2. Çalışma elektrodunun tüm yüzeyi boyunca akım yoğunluğunun, dolayısıyla potansiyelin düzgün dağılması sağlanmalıdır. Bunun için iki düzlem elektrot birbirine paralel olarak, veya çapları oldukça farklı olan uzun silindirik iki elektrot, eşmerkezli olacak şekilde yerleştirilerek bir düzenleme yapılabilir.

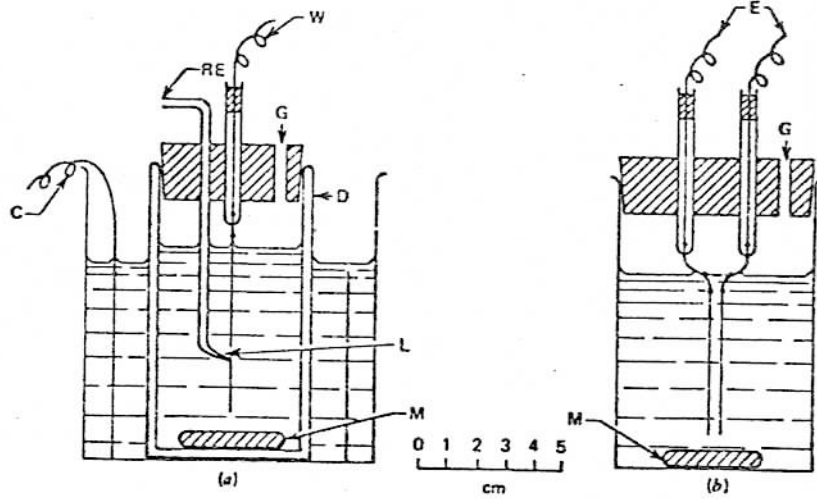
3. Çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot, çözelti direncini azaltmak için mümkün olduğunca birbirine yakın yerleştirilmelidir.

4. Akımı sınırlamaması için yardımcı elektrodun yüzey alanı çalışma elektrodununkinden büyük tutulmalı; ilgilenilen ürünün yardımcı elektrotta veya bu elektrodun tepkime ürünleri tarafından tüketilmesi, veya yardımcı elektrot ürünlerinin çalışma elektrodunda yeniden tepkimeye girme olasılığı halinde anot ve katot bölmeleri uygun bir diyafram (membran veya sinter) ile birbirinden ayrılmalıdır.

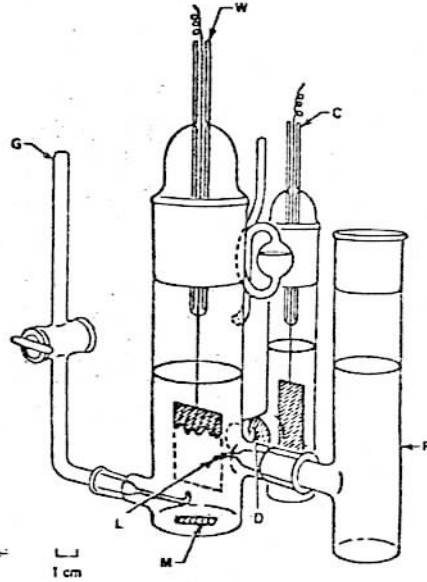
Laboratuvar ölçeğinde sıkça kullanılan ve en basit elektrokimyasal hücre olan "beher tipi" hücre (Şekil 2.5), hem polarizasyon hem de preparatif elektroliz amaçlı çalışmalar için uygundur. Çalışma elektrodu birinci amaç için genellikle platin tel, ikinci amaç için platin kafes veya levhadır. Azot veya argon atmosferi, G girişinden çözeltiliye daldırılan bir boru ve tıkaçta açılan bir çıkış yardımıyla sağlanabilir. Ayrıca bu tip bir hücre, civa havuz hücresi haline de kolayca getirilebilir. Şekil 2.5.b'deki bölmesiz hücre daha da basit olup, çözelti direncinin yüksek olduğu ve diyaframın gerekmediği hallerde kullanılabilir.

¹Endüstriyel hücre tasarımları Bölüm 2.5'de incelenmiştir.

Laboratuvar elektrolizlerinde en çok kullanılan hücre ise "H-tipi" olarak bilinen üç bölmeli bir hücredir (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Beher tipi hücreler. C-yardımcı elektrot bağlantısı, D-diyafram, E-elektrotlar, G-gaz çıkış deliği, L-Luggin kapileri, M-magnet, RE-karşılaştırma elektrodu, W-çalışma elektrodu



Şekil 2.6. H-tipi hücre. C-yardımcı elektrot, D-diyafram, G-gaz girişi, L-Luggin kapileri, M-magnet, R-karşılaştırma elektrodu için bölme, W-çalışma elektrodu

Bu iki basit tasarımın dışında pek çok genel ve özel amaçlı elektroliz hücreleri mevcuttur (Tomilov vd 1972, Weinberg 1974, Sawyer ve Roberts 1974).

II.2. Çevrimli Voltametri

Çevrimli voltametri, durgun bir elektron potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-gerilim ilişkisini inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen yöntemlerden biridir. Bir dalga üretici ile sağlanan üçgen bir potansiyel programı (Şekil 2.7) üç elektrotlu bir hücrenin çalışma elektroduna uygulanır ve hücreden geçen akım bir X-Y çizicisi veya hafızalı bir osiloskopta uygulanan gerilime karşı çizdirilir. Elde edilen "voltamogram"dan bir çok nitel ve nicel değerlendirme için yararlanılabilir. Şekil 2.8'de tersinir bir elektrot tepkimesi için tipik bir voltamogram ve karakteristikleri görülmektedir. Bu durumda anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir :

$$i_{pc} = i_{pa} = 2,7 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C^* \cdot \nu^{1/2} \quad (25^\circ\text{C})$$

Pik potansiyelleri arasındaki ilişki ise :

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = -2,22 \frac{RT}{nF} \quad \text{şeklindedir.}$$

Kısaca belirtmek gerekirse bir elektrot tepkimesinin tersinirliği, çevrimli voltamogramında aşağıdaki özelliklerin gözlenmesiyle kanıtlanır (Greef vd 1985) :

- Anodik ve katodik piklerin varlığı ve $i_{pc} = i_{pa}$ olması
- Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın $2,22 \frac{RT}{nF}$ 'ye eşit olması ve pik potansiyellerinin tarama hızından (ν) bağımsız olması
- Pik akımlarının $\sqrt{\nu}$ ile doğru orantılı olarak değişmesi

Tersinmez elektrot tepkimeleri halinde ise pik akımları ayrıca yük aktarım katsayısına (α), pik potansiyelleri ise α , k^0 ve ν 'ye bağlıdır. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesi, çevrimli voltametriye aşağıdaki özellikleri ile karakterize edilir :

- Anodik ve katodik piklerden yalnızca birinin gözlenmesi

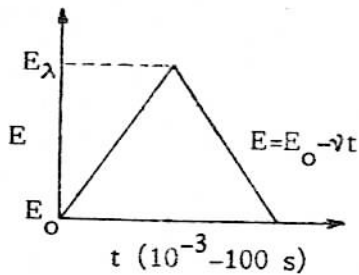
- b) Pik akımının \sqrt{v} ile doğrusal olarak değişmesi
- c) Tarama hızının her on kat artışı ile pik potansiyelinde $-\frac{30}{\alpha n}$ mV'luk bir kayma gözlenmesi

$$d) |E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha n} \text{ mV olması}$$

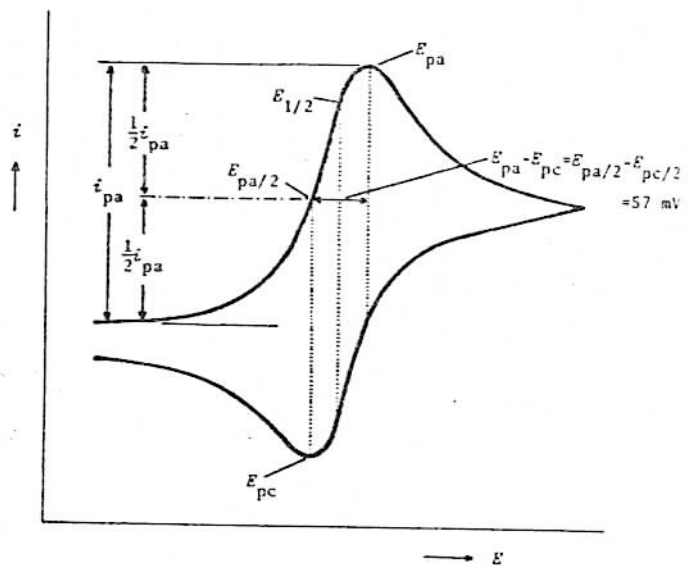
Yarı tersinir sistemlerde ise şu özellikler görülür :

- a) Pik akımlarının \sqrt{v} ile "doğrusal olmayan" bir şekilde değişmesi
- b) Katodik ve anodik aktarım katsayılarının 0,5'e eşit olması halinde eşit pik akımları elde edilmesi ($i_{pc} = i_{pa}$)
- c) $|\Delta E_p| > 2,22 \frac{RT}{nF}$ olması ve ΔE_p 'nin v ile artması
- d) Artan v ile katodik pik potansiyellerinin negatif yöne, anodik pik potansiyellerinin ise pozitif yöne doğru kayması.

Elektrokimyasal tersinirlik dışında çevrimli voltametri kinetik parametre (α, k^0 gibi) değerlerinin, elektrot alanlarının, difüzyon katsayılarının, elektrokimyasal tepkimelerde aktarılan elektron sayılarının bulunmasında, ve en önemlisi, karmaşık elektrot tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında yararlanılmaktadır (Gileadi vd 1975, Nicholson ve Shain 1963).



Şekil 2.7. Çevrimli voltametri potansiyel-zaman ilişkisi



Şekil 2.8. Çevrimli voltamogram karakteristikleri (tersinir tek elektron prosesi)

II.3. Elektroliz Yöntemleri

Denetlenen değişkenin gerilim ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri iki gruba ayrılmaktadır:

1. Gerilim denetli elektrolizler
2. Akım denetli elektrolizler

Elektroliz ortamında farklı potansiyelerde farklı tepkimelerin cereyan etmesi olasılığı varsa gerilim denetli bir elektroliz ile yalnızca istenen ürünün meydana gelmesi sağlanabilir (Bkz. bölüm I.1). Bu nedenle gerilim denetli elektrolizler, özellikle birbiri ardına iki elektron değişimine uğrayan substratlarla çalışıldığı hallerde avantaj sağlarlar. Preparatif elektrolizlerde gerilim denetimi bir potansiyostat yardımıyla sağlanır. Potansiyostatın başlıca işlevi, elektroliz süresince anot ve katot arasına uygulanan gerilimi düzenleyerek çalışma elektrodu potansiyelinin sabit kalmasını sağlamaktır. Şekil 2.1. de gösterildiği üzere, hücreye uygulanan gerilim ile anot ve katot potansiyelleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_h = E_a - E_k + iR \quad (1)$$

(1) Eşitliğinin¹ sağ tarafında bulunan niceliklerin tümü elektroliz boyunca değişme eğilimindedirler. Anot ve katot potansiyelleri, elektroaktif türlerin değişimlerdeki değişmelerden dolayı Nernst eşitliği gereğince değişmeye hazırdırlar. Çözelti direnci, elektrolizde bazı iyonların tüketilmesi ve bazı iyonların çözeltiliye dahil olması nedeniyle değişmekte, Ohm yasası gereğince elektroliz akımının da değişmesine neden olmaktadır. Potansiyostat, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot² arasına uyguladığı gerilimi değiştirerek çalışma elektro-

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

²Üç elektrotlu bir hücrede çalışma elektrodu ile devreyi tamamlayan elektrottur.

dunun aşırı gerilimini, bu elektrodun potansiyelindeki anlık değişmeyi bertaraf edecek şekilde artırmakta veya azaltmakta, böylece potansiyelinin sabit kalmasını sağlamaktadır.

Elektroliz akımı ile elektroliz parametreleri arasındaki ilişki Faraday yasası ile 1. Fick yasasının birleştirilmesiyle kurulabilir :

$$i_t = \frac{n F D A C_t^*}{\delta} \quad (2)$$

Elektroliz süresi ile elektroliz akımı arasındaki bağıntı da (2) eşitliğinden çıkarılarak elde edilir :

$$i_t = i^\circ \cdot \exp\left(-\frac{D A t}{V \delta}\right) \quad (3)$$

Elektroliz akımı derişimle orantılı olduğundan benzer şekilde,

$$C_t^* = C^* \cdot \exp\left(-\frac{D A t}{V \delta}\right) \quad \text{dir.} \quad (4)$$

(3) ve (4) eşitliklerinden, gerilim denetli elektrolizler için bazı önemli sonuçlar çıkarılabilir. Bunlardan birincisi gerek elektroliz akımının gerekse elektroaktif madde derişiminin birinci mertebeden bir bozunma kinetiği göstermesidir. Bu da tepkime hızının elektroliz boyunca üstel olarak azalması anlamına gelir ve gerilim denetli elektrolizlerin başlıca dezavantajını oluşturur. İkinci sonuç, bir elektrolizin belirli bir oranda (örneğin %99) tamamlanması için gerekli olan sürenin elektroaktif maddenin başlangıç derişimine bağlı olmamasıdır. Bu husustaki sınırlama genellikle, kullanılan potansiyostatın akım veya gerilim kapasitesiyle ilgilidir (Fry 1972). Belirli bir orandaki dönüşüm için gerekli olan sürenin V ve δ ile artacağı; A ve D ile azalacağı da yine eşitliklerden anlaşılmaktadır. Nitekim karıştırma ile difüz tabaka kalınlığı azaldığından elektrokimyasal tepkime hızı artar. Elektrot yüzey alanı ve çözelti hacmi parametrelerini ise bir arada düşünmek gerekir. Çözeltiyi içine alacak olan hücrenin boyutları

(dolayısıyla hacmi), artırılan elektrot yüzey alanı ile birlikte artarsa tepkime hızında bir artış sağlanamaz. Önemli olan birim hacimdeki elektrot yüzey alanını mümkün olduğunca artırabilmektir (bkz. bölüm II.1.6). Sıcaklığı artırarak difüzyon katsayısını büyütmek ($\%2/^{\circ}\text{C}$) mümkün ise de bu yaklaşım burada bahsi geçen diğer çözüm yolları kadar cazip değildir.

Ürün seçimliliği açısından sağladığı avantaj nedeniyle laboratuvar düzeyinde tercih edilen gerilim denetli elektrolizlerin endüstride uygulaması yok gibidir. Bunun bir nedeni bu tür elektrolizlerin yukarıda bahsedilen yavaşlığı, diğeri ise endüstriyel boyuttaki bir elektrolizin gerektirdiği kapasitede¹ potansiyostatların yapılamayıdır. Akım denetli elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan elektroaktif madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması, uygulanan gerilimin artırılmasıyla mümkün olacaktır. Bu gerilim artışının sebep olabileceği sakıncaları gidermek amacıyla endüstride, genellikle, tüketilen madde reaktöre sürekli olarak beslenerek derişimi sabit tutulmaya çalışılır. Bunun sonucu olarak akım denetli bir elektroliz aynı zamanda sabit gerilim altında yapılmış olur. Diğer bir yöntem, akım denetli elektrolizi, gerilimin yaklaşık olarak sabit kaldığı süre sonunda durdurmaktır.

Laboratuvar ölçeğinde ise akım denetli elektrolizlerin avantajı, daha basit düzeneklerle yapılabilmelerinden ibarettir. Potansiyostat bulunmayan bir laboratuvarda uygun bir sabit akım devresi kolaylıkla kurulabilir. Ayrıca, devreden geçen yük miktarı zamanla doğru orantılı olduğundan ($Q=i \cdot t$) akım verimini belirlemek için kulonmetre veya elektronik integratör gibi bir aygıt gerekmez.

¹Potansiyostatların akım kapasitelerinin 0,2-10 A arasında olmasına karşılık endüstriyel boyuttaki bir elektroliz için akım gereksinimi çoğu kez 1000 amperin oldukça üstündedir.

II.4. Direkt ve İndirekt Elektrosentez Yöntemleri

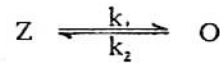
Elektrokimyasal bir tepkimeyi elektrokimyasal olmayan bir tepkimeden ayıran en önemli özellik, gerek anot yüzeyinde gerekse katot yüzeyinde en az birer cins maddenin, elektron alışverişi ile yapısal değişikliğe uğramasıdır. Bütün elektrosentezlerin temelinde bu indirgenme-yükseltgenme olayı bulunur.

Ancak beklenen ürünün, böyle bir değişiklikle tek basamakta meydana gelmesi az rastlanan bir durumdur. Çoğu zaman, elektron aktarım basamağı öncesinde, daha sık olarak da sonrasında kimyasal tepkime basamakları yer alır. Bazan da ikinci bir elektron aktarım basamağı bunlar arasında yer alır. Elektrokimyasal tepkimeler bu basamakların türüne ve sırasına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar :

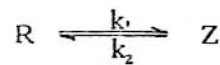
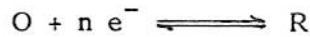
1. E : Yük aktarım tepkimesi



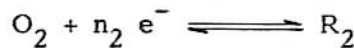
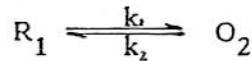
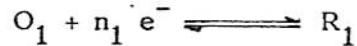
2. CE : Yük aktarımından önce kimyasal bir tepkime



3. EC : Yük aktarımından sonra kimyasal bir tepkime

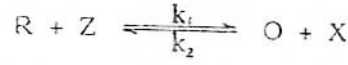


4. ECE : İki yük aktarım basamağı arasında kimyasal bir tepkime



5. Katalitik tepkime





Ayrıca buradaki basamakların tersinir olup olmamasına göre yukarıdakilerin çeşitli kombinasyonlarından oluşan mekanizmalar da mevcuttur.

En genel şekliyle bir elektrosentez şu olaylardan oluşur :

1. Yük aktarımı (heterojen kinetik)
2. Yük aktarım basamağı ile bağlantılı olan kimyasal tepkimeler (homojen kinetik)
3. Kütle taşınması (difüzyon, konveksiyon)
4. Adsorpsiyon ve diğer yüzey olayları.

Elektrosentezin asıl çıkış maddesi olan substratın elektrotla doğrudan yük aktarımına katılıp katılmamasına göre de elektrokimyasal sentezler, direkt ve indirekt olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Başlıca direkt ve indirekt elektrokimyasal proses tipleri ve örnekleri çizelge 2.3'de görülmektedir. Bugüne kadar gerçekleştirilmiş olan elektrosentezlerin büyük bir bölümü direkt sentezlerdir.

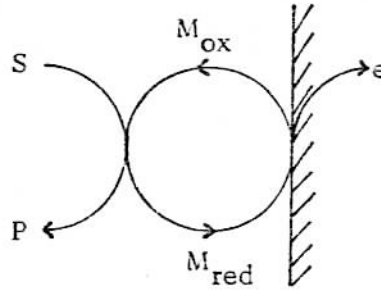
İndirekt yöntemde, çözelti içinde substrattan farklı bir maddenin elektrokimyasal tepkimesi sonucunda meydana gelen ve yük taşıyıcı olarak anılan ara ürün, substratla kimyasal bir tepkime vererek istenen ürünü oluşturur (Şekil 2.9). Bu arada yük taşıyıcı da başlangıçtaki haline dönüştüğünden bu tür tepkimelerin bir tür katalitik karakterde olduğu kabul edilir (Baizer 1983). Substrattan farklı olan bir elektroaktif maddenin bu şekilde, substratla aynı ortamda redoks türü oluşturması ve onunla tepkime vermesi "in situ" tipinde bir indirekt elektrosentez olarak tanımlanır. İkinci tip indirekt elektrosentezde, yine elektrokimyasal yolla üretilen bir redoks türü, ayrı bir ortamda substratla tepkimeye sokulur ve üründen ayrılılarak tekrar elektrokimyasal hücreye gönderilir (Şekil 2.10). İndirekt yöntemde aşağıdaki hallerde başvurulur :

1. Çözücü-elektrolit sisteminin bozunması ile sınırlanmış bir potansiyel aralığında substratın doğrudan indirgenememesi/yükseltgenememesi

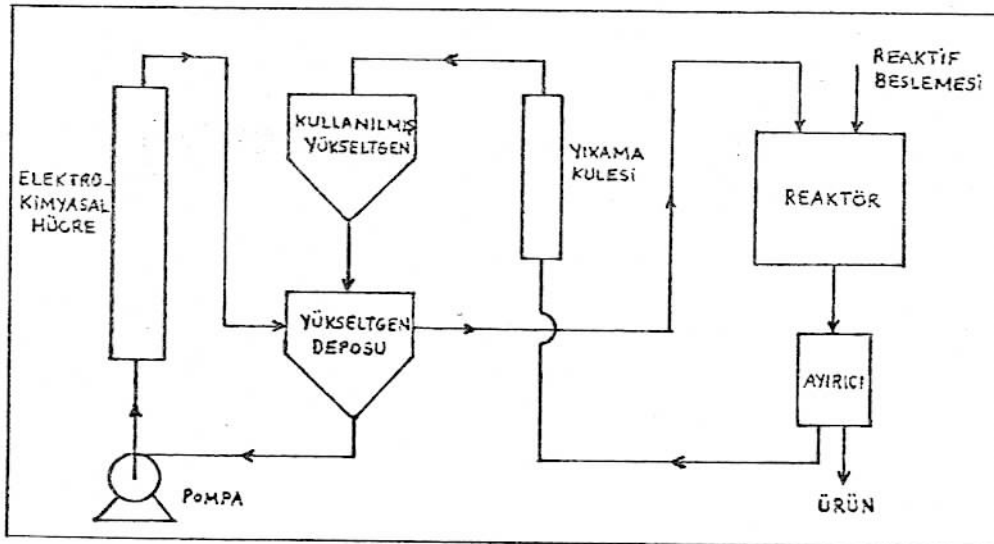
Çizelge 2.3. Direkt ve indirekt proses türleri

DİREKT PROSESLER		ÖRNEKLER
1. Radikal oluşumu	: $A^- \rightarrow A^+ + e$ veya $A^+ + e \rightarrow A^-$	Kolbe elektrolizi; $H^+ + e \rightarrow H^{\cdot}$
2. Radikal kation oluşumu	: $A \rightarrow A^{+\cdot} + e$ veya $A^{2+} + e \rightarrow A^{+\cdot}$	Aromatiklerinyükseltgenmesi
3. Radikal anyon oluşumu	: $A + e \rightarrow A^{\cdot-}$ veya $A^{2-} \rightarrow A^{\cdot-} + e$	$O_2 + e \rightarrow O_2^{\cdot-}$ Aromatiklerin indirgenmesi
4. Katyon/Karbonyum iyonu oluşumu	: $A^{\cdot} \rightarrow A^+ + e$ veya $A^{2+} + e \rightarrow A^+ + e$	$OAc^- \rightarrow CH_3^+ + CO_2 + 2e$
5. Anyon/Karbanyon oluşumu	: $A^{\cdot} + e \rightarrow A^-$ veya $A^{2-} + e \rightarrow A^{2-}$	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ $CH_3^+ + e \rightarrow CH_3^{\cdot}$
İNDİREKT PROSESLER		
1. Elektrot yüzeyi içinde oluşturulan türlerle		Elektroflorlama
2. Elektrot yüzeyi üzerinde oluşturulan türlerle		Cl_{ads} , $HO_2^{\cdot ads}$, H_{ads}
3. Çözelti içindeki redoks türleri ile		Nitroaromatiklerin Sn^{4+}/Sn^{2+} ile anilinlere indirgenmesi

2. Direkt elektrosentez mekanizmasının, arzu edilenden farklı ürünler meydana getirmesi
3. İstenen tepkimenin hızının çok düşük olması
4. İstenmeyen yan ürünlerin (katran vb) ayrıca elektrot yüzeyini örtmesi gibi olumsuz fiziksel etkilerin bulunması (Ibl vd 1979)
5. Direkt yöntemle elde edilebilen ürünün daha düşük potansiyellerde elde edilmek istenmesi



Şekil 2.9. İndirekt yükseltgemedeki türler arasındaki dönüşümler.
 S-substrat ; P-ürün ; M_{ox} -yük taşıyıcının yükseltgenmiş hali ;
 M_{red} -yük taşıyıcının indirgenmiş hali.

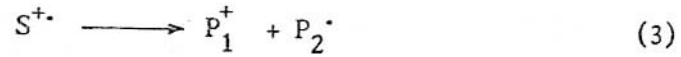
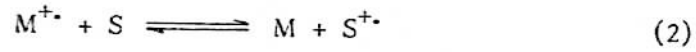


Şekil 2.10. Substratın ve yük taşıyıcının ayrı bir reaktörde tepkimeye sokulduğu bir indirekt prosesin akış şeması.

Bunların dışında, gerçek anlamda katalitik olan indirekt yöntemler pahalı reaktiflerin stokiyometrik miktarlar yerine katalitik miktarlarda kullanılması, ve kullanılmış reaktiflerin atılmasının sebep olduğu çevre kirliliği sorununu ortadan kaldırması açısından da avantaj sağlarlar.

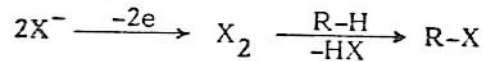
Bu yararların yanısıra, indirekt tepkime aracı olan maddeyi üründen ayırmanın prosese ek bir işlem getirdiği ve bazan bu işlemin çok güç ya da prosesi ekonomik olmaktan çıkaran bir etken olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır (King 1983, Clarke ve Wasson 1983).

Aynı ortamda bulunan substratın elektroaktif olmadığı bir potansiyelde yükseltgenen (veya indirgenen) redoks türünün daha sonra substratı yükseltmesi (veya indirgemesi) termodinamik açıdan çelişkili gibi görünebilir. Olayı açıklayan, substratın redoks türü ile meydana getirdiği ara ürünün hızlı, tersinmez tepkimesidir.

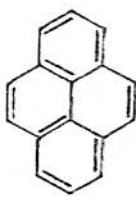
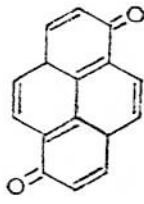
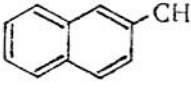
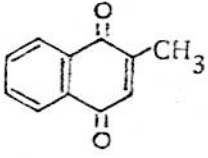
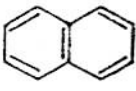
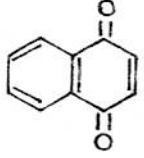
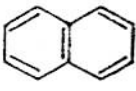
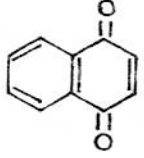
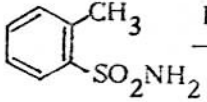
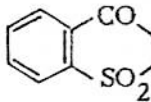
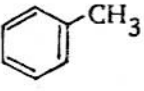
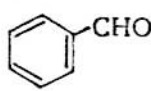


Burada substratın yükseltgenme potansiyeli M redoks türününkinden daha yüksek olduğundan (2) dengesi büyük ölçüde sol tarafa kaymış durumdadır. Ancak (3) nolu tepkime ile S^{+} 'nin tersinmez ve hızlı bir şekilde tüketilmesi Le Chatelier ilkesi gereğince (2) tepkimesini de sağa kaydırmaktadır. Öte yandan, S ve M'nin yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farkın çok büyük olması halinde M^{+} aktifliğinin artırılması gereklidir (Shono 1984).

İndirekt yöntemlerin bilinen en iyi örneklerinden biri Cl^{-} , Br^{-} veya I^{-} içeren ortamlarda organik substratların halojenlenme tepkimeleridir.



Çizelge 2.4. Pilot tesis veya üretim düzeyinde gerçekleştirilmiş bazı indirekt elektrokimyasal prosesler.

Çıkış maddesi	Ürün	Açıklamalar
 Piren	$\xrightarrow{H_2Cr_2O_7}$  Pirenkinon	Verim, reaktifin ilave hızına, asit derişimine ve tanecik boyut dağılımına bağlıdır.
 Metil naftalin	$\xrightarrow{H_2Cr_2O_7}$  K vitamini	Verim, destek çözücüye ve katkı maddelerine bağlıdır.
 Naftalin	$\xrightarrow{H_2Cr_2O_7}$  Naftakinon	Düşük verim, karışık ürün
 Naftalin	$\xrightarrow{Ce(IV)}$  Naftakinon	Yüksek verim; verim, sıcaklık, tanecik büyüklüğü ve dağılımına bağlıdır.
 o-Toluen sülfonamit	$\xrightarrow{H_2Cr_2O_7}$  + Cr_2O_3 Sakkarin	Elektrolit fazla miktarda, çözünür organik kalıntılar içermektedir.
 Toluen	$\xrightarrow{Co(III) \text{ veya } Ce(IV)}$  Benzaldehit	Yüksek verim, toluenin reaktörde alıkonma süresine bağlıdır.

II.5. Ölçek Büyütme

Laboratuvar ölçeğindeki elektrolizler ile endüstriyel ölçekteki elektrolizlerin sorunları birbirinden oldukça farklıdır. Laboratuvar ölçeğinde dikkate alınan değişkenler elektrot malzemesi, akım yoğunluğu, elektrot potansiyeli, elektrolit bileşimi, pH, sıcaklık gibi etkenler olurken bir elektrokimyasal prosesi endüstriyel ölçekte gerçekleştirmeden önce aşağıdaki hususların dikkate alınması gerekir:

1. Elektrotların fiziksel ve kimyasal dayanımları
2. Elektrolitlerin bozunma ve elektrotların kirlenme eğilimleri
3. Diyafram karakteristikleri
4. Enerji, hücre ve yardımcı birim maliyetleri arasındaki optimum denge
5. Elektrot ve diyafram ara yüzlerinde uygun kütle transfer hızlarını sağlama yolları
6. Ürünü elektroliz çözeltisinden ayırma yöntemi

Birbuçuk yüzyılı aşan bir geçmişi olan endüstriyel elektrokimyanın otuz yıl öncesine kadar bir gelişme kaydedememesi, bugün dahi arzu edilen düzeye erişememiş olması genelde üç nedene bağlanmaktadır :

1. Elektrotların iki boyutlu olmasının getirdiği kısıtlar
2. Polarizasyon etkilerinin seçimlilik ve akım verimini düşürmesi
3. Anot ve katot bölmelerini ayıracak uygun diyaframların bulunmasında karşılaşılan güçlükler

Bölüm II.1.6'da anlatılan yeni hücre tasarımları birinci sorunu büyük ölçüde çözmüş bulunmaktadır. Öte yandan elektrodializ alanındaki bilimsel araştırmalar da polarizasyon sorunlarına önemli çözümler getirmiş, aynı zamanda iyon seçici membranların geliştirilmelerine önayak olarak üçüncü sorunun da çözümü için önemli katkılar sağlamıştır (Baizer 1983).

Ölçek büyütmenin en önemli aşamalarından biri endüstriyel boyuttaki

hücre tasarımlarıdır. İdeal bir endüstriyel elektrokimyasal hücre için tasarım özellikleri aşağıda kısa olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Elektrot alanı-hücre hacmi oranının büyük olması

Bir elektrokimyasal prosesin endüstriyel boyutta, benzeri bir kimyasal prosesle rekabet edip edemeyeceği en çok hacim zaman verimine bağlıdır. Çünkü hacim zaman veriminin düşük olması halinde, istenen üretim hızına erişebilmek için daha büyük reaktörlerde daha fazla miktarlarda hammaddelerle çalışılması gerekir ki bunlar da gerek yatırım gerekse işletme maliyetini önemli ölçüde artırırlar. Elektrokimyasal bir prosesin hacim zaman verimini belirleyen etkenler ise akım yoğunluğu ve akım verimidir. Nihayet akım yoğunluğunun da elektrot özgül alanı¹ ile doğru orantılı olduğu açıktır. Bu nedenlerden dolayı elektrot yüzey alanı-hücre hacmi oranının yükseltilmesi, başarılı bir endüstriyel elektrosentez için en önemli gereklerden biridir. Çizelge 2.5'de çeşitli tipteki hücreler için bu oranlar ve tipik hacim zaman verimleri gösterilmiştir (Weinberg 1974).

Çizelge 2.5. Çeşitli tipteki hücrelerde özgül elektrot alanı ve hacim zaman verimlerinin karşılaştırılması².

Hücre tipi	$A_s = A/V$ (cm ⁻¹)	HZV (st ⁻¹)
Filtre press	0,3-1,7	0,12-0,68
Kılcal aralık	1-5	0,4-2
Döner elektrot	0,1	0,04
Dolgulu yatak	10-50	4-20
Akışkan yatak	20-100	8-40

¹Elektrokimyasal hücrenin birim hacmindeki elektrot toplam yüzey alanı.

²Hacim zaman verimleri, 200 mA/cm² akım yoğunluğu ve 2 cm³ ürün/A-st kabulüne göre hesaplanmıştır.

Düzgün dağılmış elektrot potansiyeli

Bu özellik hem kimyasal verimi, hem enerji verimini, hem de hacim zaman verimini etkilemektedir (Goodridge 1982). İki boyutlu elektrotlarda, elektrot alanı ve akım yoğunluğu çok büyük, elektrotların iletkenliği çok düşük olmadıkça düzgün dağılmış elektrot potansiyeli sağlamak zor değildir. Bu konudaki güçlük, özellikle üç boyutlu elektrotların kullanımında ortaya çıkmaktadır (Savinell 1983).

Küçük iç direnç

Birim miktarda ürün elde edilmesindeki elektrik maliyeti, yani enerji verimi, toplam hücre gerilimi ile doğru orantılıdır. Toplam hücre gerilimi iki boyutlu elektrotlar halinde aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır :

1. Anot potansiyeli
2. Anolitteki iR düşmesi
3. Kullanılıyorsa, diyaframdaki iR düşmesi
4. Katolitteki iR düşmesi
5. Katot potansiyeli
6. Elektrot bağlantılarındaki gerilim düşmesi

Anolit ve katolitteki iR düşmeleri, elektrotlar arasındaki açıklığın azaltılmasıyla ve elektrolit iletkenliğinin artırılmasıyla minimuma indirilmeye çalışılır. Yüksek iç direncin ayrıca, ısı oluşumu ile sıcaklığı yükseltme sakıncası olabilir.

Uygun ısı ve kütle aktarım karakteristikleri

Kimyasal verimler genellikle sıcaklığa bağımlı olduklarından hücrelerde açığa çıkan ısının etkin bir şekilde uzaklaştırılması önemli olabilmektedir. Kütle aktarım hızları ise kimyasal verimi ve hacim zaman verimini etkilediğinden artırılmaları için çaba sarfedilir. Üç boyutlu elektrotların bu noktadaki üstünlükleri açıktır.

Kontinü modda çalışabilme yeteneği

Bir hücrenin kontinü modda çalışması başlıca şu avantajları sağlar :

1. Ürünün reaktörde kalma süresi kısaldığından daha yüksek kimyasal verime ve akım verimine ulaşabilir (Goodridge 1968).
2. Kararlı hal proses özelliği olarak, elektroaktif madde derişiminin sabit tutulmasıyla, sabit elektrot potansiyelinde çalışma imkanı sağlanabilir. Böylece akım verimi ve kimyasal verim artar.
3. Hücre tasarımı basitleşir, karıştırma düzeneklerine gerek kalmaz ve hücreden ısı uzaklaştırılması veya hücreye ısı verilmesi, ısı değiştiricilerle reaktörün dışında daha kolay bir şekilde sağlanır.
4. Değişkenlerin, örneğin pH'ın hücre dışında izlenmesiyle otomatik denetim kolaylaşır.

Yapım basitliği ve hücre bakımının kolaylığı

Bu husus hem yatırım hem de işletme maliyeti açısından önem taşımaktadır. Endüstriyel hücre tasarımlarındaki en önemli iki problem, özellikle anot olarak kullanılan elektrotların ve diyafram malzemelerinin kullanılma ömürlerinin kısa oluşudur. Bu nedenle, bunların zamanı geldiğinde kolayca değiştirilmeleri önem taşımaktadır. Bunun da iyi bir hücre tasarımına bağlı olduğu açıktır.

Gaz tepken ve/veya ürünlerle çalışabilme yeteneği

Çok sayıda elektrokimyasal tepkimede ya bir gaz tepken kullanılmakta ya da karşı elektrotlarda¹ gaz ürünler oluşmaktadır. Bu nedenle endüstriyel hücrelerin, pek çok halde, sıvı-gaz karışımları için uygun özelliklere sahip olması istenir. Örneğin, reaktör içinde belirli yerlerde gazların sıkışıp kalarak çözelti akışını engellememesi ve gaz habbeciklerinin elektriksel direnci artırması için gerekli önlemler alınmalıdır. Ayrıca, gaz tepkenlerin kullanılması ha-

¹İki elektrotlu hücrede, çalışma elektrodu dışındaki elektroda verilen addır.

II.5.1. Endüstriyel hücre tasarımları

Çok çeşitli olan hücre tiplerinin başlıcaları aşağıdaki gibi sıralanabilir :

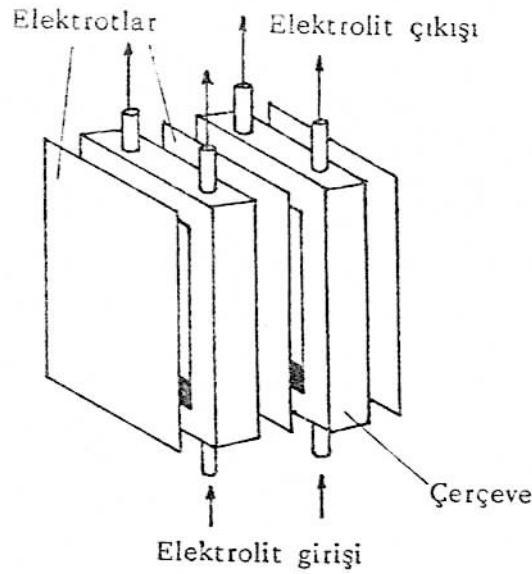
1. Karıştırmalı tank tipi hücre
2. Paralel plakalı hücre¹
3. Kılcal aralıklı hücre
4. Tanecik elektrotlu hücreler
 - a. Dolgulu yataklı hücre
 - b. Akışkan yataklı hücre
 - c. Süspansiyon yataklı hücre

Karıştırmalı tank tipi hücreler, alıkonma süresinin uzun olduğu kesikli proseslerde kullanılmaktadır.

Yapısı Şekil 2.11'de görülen paralel plakalı hücre, büyük ölçekteki sentezlerde kullanılan en yaygın hücre tipidir (Fleischmann ve Pletcher 1975). Yalıtkan çerçevelerle birbirinden ayrılmış ve elektrolit için bölmeler oluşturmak üzere yanyana dizilmiş plaka elektrotlardan meydana gelir. Diyaframlı veya diyaframsız olarak kullanılabilen paralel plakalı hücrede genellikle elektrolit akışı paralel, elektrot bağlantıları ise seri biçimdedir (iki kutuplu konfigürasyon). Sürekli prosese ve basınç altında çalışmaya uygunluğu; paralel düzlem elektrotları sayesinde düzgün bir potansiyel dağılımı sağlaması (White 1984) gibi üstünlükleri bulunan bu tip hücrelerin, sıcaklık kontrolünün güçlüğü ve elektrolit pompalama maliyetinin yüksek oluşu gibi sorunları da mevcuttur. Ancak elektrolitin hücreye paralel beslenmesi ile pompalama maliyeti düşürülebilir (Keating ve Sutlic 1979).

Kılcal aralıklı hücre tasarımları, elektrotlar arasındaki açıklığın azaltı-

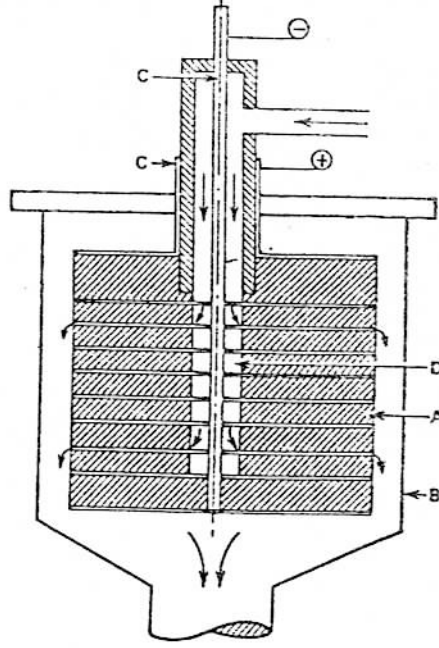
¹Plaka ve çerçeve, veya filtre pres hücresi olarak da bilinirler.



Şekil 2.11. Paralel plakalı hücre.

olarak çözeltideki gerilim düşüşlerinin (iR) en aza indirilmesi ve hücre birim hacmindeki elektrot yüzey alanının genişletilerek daha yüksek hacim zaman verimleri elde edilmesi düşüncesine dayanır. Beck ve Guthke tarafından geliştirilmiş olan kılcal aralıklı bir hücre Şekil 2.12'de görülmektedir. D yoluyla hücreye pompalanan çözelti 0,1-0,2 mm aralıklı yatay kılcal boşluklardan geçerek alt kısımdan hücreyi terkeder ve soğutucu üzerinden tekrar pompaya ulaşır. Elektrotlar 10 mm kalınlığında ve daire şeklinde grafit plakalardan oluşmuştur. Diyaf-ramsız çift kutuplu bir hücre olan kılcal aralıklı hücre özellikle, iletkenliği düşük olan çözeltilerde avantaj sağlamaktadır. Çözelti pompalama maliyetinin yüksek, fakat bunun toplam enerji harcaması içindeki payının küçük olduğu bildirilmektedir (Oloman 1983). Öte yandan bu tip hücreler çok fazlı elektrolizlerde kullanılamamaktadır.

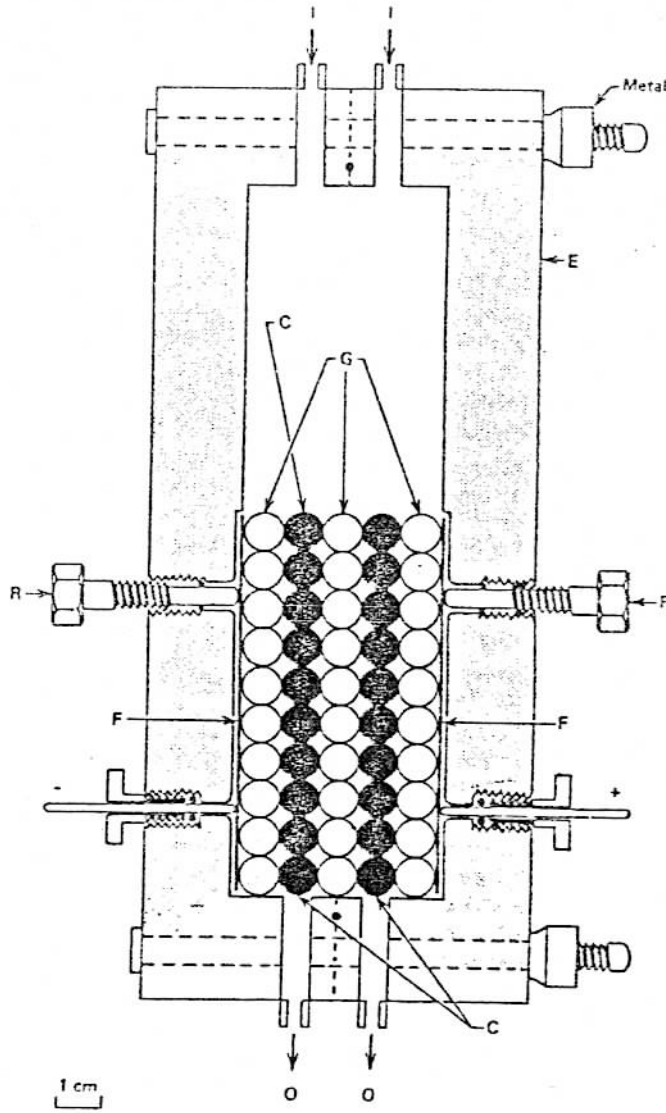
Tanecik elektrotlu (üç boyutlu) hücrelerde, düzlemsel ya da silindirik elektrotlar yerine genellikle küresel tanecikler kullanılır. Bu suretle hem ısı ve kütle aktarım karakteristikleri iyileşir hem de elektrot özgül alanı artırılmış olur. Sabit yataklı (dolgulu yataklı) bir hücre esas olarak, iletken tanecikler içe-



Şekil 2.12. Kılcal aralıklı hücre. A-grafit elektrotlar, B-cam kap, C-akım taşıyıcılar, D-disklerin ortasındaki boşluklar.

ren silindirik bir kaptan oluşur. Silindirik kap çoğu kez, yardımcı elektrot ödevi görür. Endüstride tetraalkil kurşun, Nalco tarafından bu tip bir hücrede üretilmektedir.

İki kutuplu sabit yataklı hücrelerde ise iletken taneciklerin, iletken olmayanlarla birbirinden ayrılması gereklidir (Şekil 2.13). Burada iletken tanecikler, elektrolitin potansiyel gradienti altında iki kutuplu hale gelirler. Bu çalışmada kullanılan iki kutuplu dolgu hücre de (Şekil 5.3a) sabit yataklı tanecik elektrotlu bir hücredir. Tabakalar arasında birbirinden, yalıtkan bir tül ile ayrılan elektrotlar, grafit Raschig halkalarından oluşmuştur. Akım beslemesi hücrenin iki ucunda yer alan "besleme elektrotları" yardımıyla yapılır. Bu tip bir hücre özellikle çözelti iletkenliğinin düşük; anolit ve katolitin birbiriyle karışmasının avantajlı, en azından sakıncalı olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Üstün kütle aktarım karakteristiklerine sahip olması ve çok fazlı proseslere uygunluğu, diğer avantajları arasındadır (Oloman 1983). Öte yandan bu tip hücrelerde karşılaşılan bir sorun, elektrolit giriş ve çıkış yollarında elektrolitin taşıdığı yan



Şekil 2.13. İki kutuplu sabit yataklı hücre. C-iletken tanecikler, E-gövde, F-besleme elektrotları, G-yalıtkan tanecikler, I-elektrolit girişi O-elektrolit çıkışı, R-gerilim ölçme uçları.

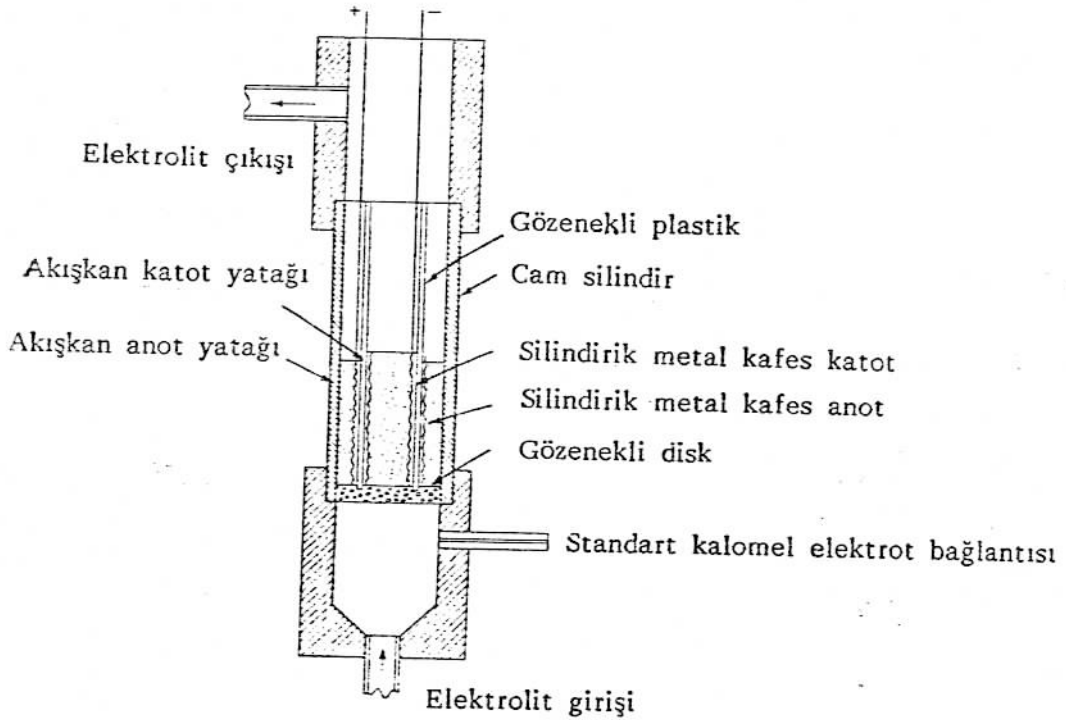
akımların¹ neden olduğu akım verimleri düşüşleridir (Burnett ve Danly 1979, Kusakabe vd 1982). Bunun önlenmesi için hücrenin elektrolit giriş ve çıkış uçları arasında, koruyucu bir akım uygulanması önerilmiştir (Zahn vd 1980 : King'den 1981). Şayet elektrolit hücreye üstten, elektrotların üzerinde ince bir film oluşturarak aşağı akacak biçimde gönderilirse, iki kutuplu damlamalı² bir

¹Bypass current, current leakage

²Bipolar trickle tower

reaktör elde edilmiş olur. Kusakabe vd (1986) bu konfigürasyonda, hücreye giren elektrolit miktarının azalmasıyla yan akımların düştüğünü, böylece akım veriminin yükseldiğini bildirmişlerdir. Jansson ve Fleischmann (1979) ise kutupların doğru seçilmesi şartıyla bu tip hücrede yüksek seçimlilik sağlanabileceğini göstermişlerdir. Öte yandan akış hızı, reaktör ve elektrot boyutları gibi değişkenlerin iki kutuplu damlamalı reaktör performansı üzerine etkileri incelenmiş ve çeşitli akış modellerinin deneysel verilere uygunluğu gösterilmiş bulunmaktadır (Fleischmann ve Ibrisagic 1980).

Şekil 2.14'de görülen akışkan yataklı hücre, bir ya da her iki elektrodu, elektrolitin yukarı doğru hareketi ile akışkan hale getirilmiş (%10-20 genleşme) metal veya metal kaplanmış ($75-10^3 \mu\text{m}$) taneciklerin yatağından oluşmuştur. Yatağa akım silindirik kafes elektrotlar aracılığı ile, elektrolit ise hücrenin tabanındaki bir sinter dağıtıcıdan verilir. Akışkan yatak, elektrot alanı/hücre



Şekil 2.14. Akışkan yataklı hücre.

hacmi oranının çok yüksek olmasını sağlar. Elektrolit derişiminin, dolayısıyla çözelti iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda akışkan yataklı hücre iki kutuplu olarak çalıştırılabilir.

II.5.2. Optimizasyon ve maliyet

Amaçlanan bir prosesin en yüksek performans ile gerçekleştirilmesinde, elektrokimyasal hücrenin optimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Optimizasyon değişkenleri arasında hücre karakteristikleri, kimyasal ve elektrokimyasal tepkime değişkenleri (Bkz. Bölüm 2.1) bulunur. Elektrokimyasal bir hücrenin optimizasyonu için iki farklı yaklaşım mevcuttur. Bunlardan biri, bu çalışmada uygulanan deneysel optimizasyon, diğeri ise modelleme yoluyla optimizasyondur (Alkire vd 1985). Modelleme yoluyla optimizasyon için sistem yanıtı ile tüm değişkenler arasındaki ilişkinin ya daha önce elde edilmiş verilerden yararlanarak ampirik olarak, ya da sistemin çok iyi bilinmesi halinde kuramsal türetmelerle ortaya konması gereklidir (Alkire 1981). Kobalt(III) asetatın iki kutuplu dolgu- lu reaktördeki sentezi için yeterli deneysel veri bulunmadığından bu çalışmada birinci yol seçilmiştir.

Öte yandan, ölçek büyütme ile prosesin endüstriyel boyutta uygulanmasında reaktör tasarımı ve optimizasyonu dışında üzerinde durulması gereken başka sorunlar da vardır. Reaktör, yardımcı birim ve enerji maliyetleri arasındaki optimum denge (Alkire ve Stadherr 1983, Ford 1983, Jansson 1983, Keller 1981) ve ürün ayırma ile geri devir sorunları (King 1983) buradaki kısa değerlendirmelerin dışında bırakılmıştır.

III. KOBALT(III) ASETAT

III.1. Önemi ve Özellikleri

Kobalt(III)'ün organik anyonlarla oluşturabildiği yegane tuzdur. Çünkü format, sitrat ve tartarat gibi diğer anyonları karbondioksit ve suya yükseltgeyebilecek kadar kuvvetli bir yükseltgendir¹ (Bricker ve Loeffler 1955). Sülfat, florür ve oksitleri gibi az sayıda inorganik bileşikler dışında kararlı bileşikler hemen daima kompleks yapılıdır. Kobalt (III)'ün bilinen bütün kompleksleri de oktahedral yapıdadır (Cotton ve Wilkinson 1966). Kompleks yapıdaki bileşiklerin içinde Co(III) asetatın önemli bir yeri bulunmaktadır.

Kobalt(III) tuzları, yüksek redoks potansiyelleri nedeniyle zayıf yükseltgenlerin etkin olarak kullanılamadığı hallerde başarı ile kullanılabilen yükseltgenlerdir (Rosseinsky ve Higginson 1960). Örneğin trifloroasetat tuzu, benzen ve elektronca fakir diğer arenleri bile kolayca trifloroasetatlarına yükseltgemektedir (Kochi vd 1973). Ancak asetat dışındaki tuzların bu amaçla kullanılmasındaki başlıca güçlük, bu yükseltgenlerin sulu ortamda oksijen açığa çıkararak suyu parçalamalarıdır. Co(III) asetatın sulu ortamda bozunması ise adi sıcaklıklarda oldukça yavaştır (Sharp 1957).

Öte yandan Co(III), çok sayıda geçiş metali gibi önemli bir katalizördür. Kobalt(III)'ün endüstride katalizör olarak kullanılmasına örnek olarak p-ksilenden tereftalik asit, toluenden benzoik asit, asetaldehitten asetanhidrit, o-ksilenden ftalanhidrit, sikloheksandan sikloheksanol, sikloheksanon ve adipik asit elderleri verilebilir. Laboratuvar ölçeğinde kobalt(III) asetatın yararlanarak gerçekleştirilen tepkimelerin sayısı çok daha fazladır. Bu gruba ait bazı örnekler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

¹Co(III)/Co(II) redoks çiftinin standart indirgenme potansiyeli 1,81 voltur.

Çizelge 3.1. Kobalt(III) asetatın yükseltgen veya katalizör olarak kullanıldığı tepkimeler.

Çıkış maddesi ¹	Ortam	Ürünler ve verimleri	Kaynak ¹
1. Toluen	HOAc/KOAc	Benzil asetat (%61), Benzaldehit (%5,6)	Kamiya ve Kashima 1972 Scott ve Chester 1972
2. Etilbenzen	HOAc/NaOAc	1-Fenilettil asetat (%59) Asetofenon (%6)	Koehl 1969, Hanotier ve Hanotier-Bridoux 1973
3. p-Ksilen	HOAc/KOAc	4-Metilbenzil asetat (%62), 4-Metilbenzaldehit, diasetatlar	Koehl 1969
4. m-Ksilen	HOAc/KOAc	3-Metilbenzil asetat (%46)	Koehl 1969
5. m-Klortoluen	HOAc/KOAc	m-Klorbenzil asetat (%52)	Koehl 1969
6. p-Klortoluen	HOAc/KOAc	p-Klorbenzil asetat (%66)	Koehl 1969
7. Fenilasetik asit	HOAc/Cu(OAc) ₂	Benzil asetat (%80)	Dessau ve Heiba 1975
8. p-Metoksifenilasetik asit	HOAc/Cu(OAc) ₂	p-Metoksibenzil asetat (%100)	Dessau ve Heiba 1975
9. m-Tolilasetik asit	HOAc/Cu(OAc) ₂	m-Metilbenzil asetat (%90)	Dessau ve Heiba 1975
10. Fenilasetonitril	HOAc/KOAc	α-Siyanobenzil asetat (%52)	Koehl 1969
11. m-Siyanotoluen	HOAc/KOAc	m-Siyanobenzil asetat (%13)	Koehl 1969
12. p-Siyanotoluen	HOAc/KOAc	p-Siyanobenzil asetat (%13)	Koehl 1969
13. Propilen	HOAc/KOAc/H ₂ O	Alilil asetat (%4)	Koehl 1969
14. İzobüten	HOAc/KOAc/H ₂ O	2-Metilalil asetat (%19)	Koehl 1969
15. Sikloheksen	HOAc/KOAc/H ₂ O	3-Asetoksisikloheksen (%59)	Koehl 1969
16. n-Bütan	HOAc/MEK	Asetik asit (%84)	Onopchenko ve Schulz 1973
17. Okten-1	HOAc/KOAc/H ₂ O	3-Asetoksi-1-okten (%33) 1-Asetoksi-2-okten	Koehl 1969
18. Stiren	HOAc/NaOAc	1-Feniletan-1,2-diol-1 ve 2 asetat(%73)	Hirano vd 1979

¹Koehl 1969; Weinberg'den 1974

Kobalt(III) asetat, asetik asit, su, etanol, dimetilsülfoksit, dimetilformamit ve asetonitrilde kolaylıkla; dietil eter, etil asetat, tetrahidrofuran, dioksan, kloroform, metilen klorür, karbon tetraklorür ve asetonunda ise kısmen çözünmektedir.

III.2. Kobalt(III) Asetatın Sentez Yöntemleri

Gerek laboratuvar ölçeğinde gerekse endüstriyel sentezler açısından önemli bir bileşik olması, kobalt(III) asetat sentezini de ön plana çıkarmaktadır. Bilinen kobalt(III) asetat sentez yöntemleri Çizelge 3.2'deki gibi sıralanabilir.

Çizelge 3.2. Kobalt(III) asetat sentez yöntemleri.

Yöntem	Verim	Kaynak
1. Kobalt(II) asetatı Pb(IV) asetat ile yükseltgeme	(nicel)	Benson vd 1960: Lande vd'den 1971
2. Kobalt(II) asetatı asetaldehit yanında oksijen ile yükseltgeme	%85-95	Hanotier vd 1973
3. Kobalt(II) asetatı MEK yanında oksijen ile yükseltgeme	%30-55	Heiba vd 1969 Onopchenko ve Schulz 1975
4. Kobalt(II) asetatı elektrokimyasal olarak yükseltgeme	%55-98	Sharp ve White 1952, Bewick vd 1981
5. Kobalt(II) asetatı tert-Bütilhidroperoksit ile yükseltgeme	%32	Onopchenko ve Schulz 1975
6. Kobalt(II) asetatı perasitlerle yükseltgeme		
a) Perasetik asit ile	%57-90	Koubek ve Edwards 1963, Morimoto ve Ogata 1967
b) Perbenzoik asit veya m-Klorperbenzoik	-	Jones 1979,1981
7. Kobalt(II) asetatın ozonizasyonu	%95-99	Hay vd 1960 , Lande ve 1971

Bu yöntemlerden elektrokimyasal yükseltgeme, ozonizasyon ve perasetik

asit ile yükseltgeme yöntemleri, yan ürün oluşturmadıkları için avantajlı olabilirler. Zira, başta Pb(IV) asetatla yükseltgeme olmak üzere diğer yöntemlerde yan ürünlerin ve artık reaktifin tepkime sonunda kobalt(III) asetatın ayrılması büyük güçlüklerle neden olmaktadır (Lande vd 1971).

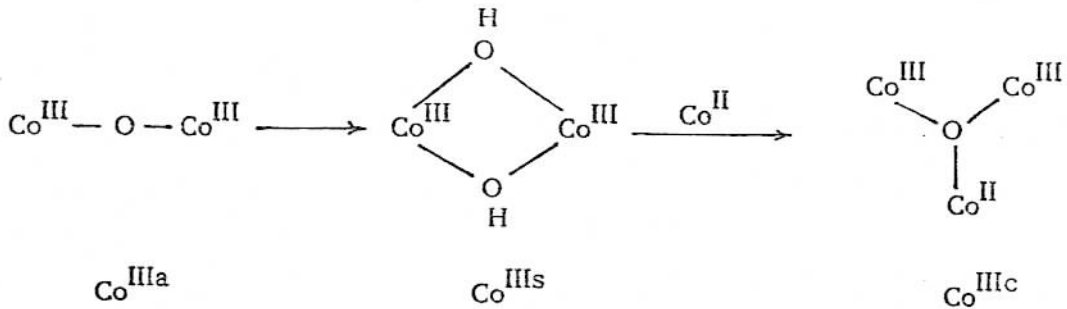
Perasetik asit ile yükseltgemedede ise nicel dönüşme sağlanamadığı gibi yüksek sayılabilecek dönüşümlere de ancak çok seyreltik kobalt(III) asetat çözeltileri ile ulaşılabilmektedir (Koubek ve Edwards 1963). Öte yandan ozonizasyon, yan ürün meydana getirmeden yüksek dönüşüm sağlamasına rağmen, özel ve pahalı düzenekler gerektirmesi, ozonun pahalı üretimi ve insan sağlığı açısından tehlike arzemesi nedenleriyle elektrokimyasal yöntem kadar çekici görünmemektedir.

Elektrokimyasal yolla kobalt(III) asetat sentezi ilk defa 1952-1957 yılları arasında Sharp ve White tarafından gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar o tarihten bu yana bu konudaki ana referansı oluşturmuşlardır. Ancak Sharp ve White'ın gerçekleştirdiği sentezler düşük verimlerinden dolayı diğer yöntemlerle rekabet edemeyecek durumdadır. Ayrıca bu çalışmalarda, uygun sentez koşullarının araştırılmasından çok, elde edilen ham üründeki kobalt(III) asetatın kobalt(II) asetatın ayrılma yöntemlerinin ve ürün özelliklerinin incelenmesine ağırlık verildiği görülmektedir.

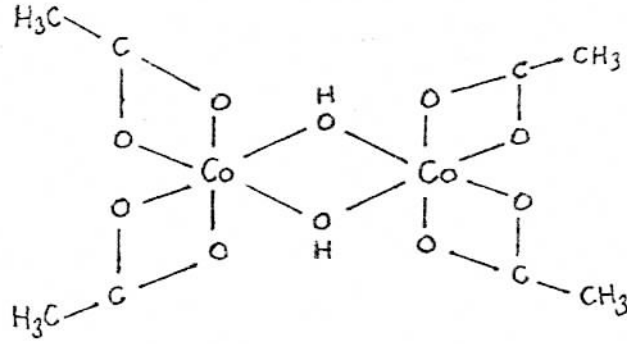
Bu temel araştırmanın yanısıra son yıllarda yüksek verimle elektrokimyasal dönüşüm sağlamak amacıyla yapılan çalışmalara da rastlanmaktadır. Ülkemizde yapılan bir çalışmada (Bakır 1983), platin elektrotlar yerine karbon kumaş anot ve grafit katot kullanılarak, diyaframlı bir hücrede %98'e varan dönüşümlerle kobalt(III) asetat sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu çalışmada yüksek verimin, $2,9 \text{ mA/cm}^2$ gibi düşük bir akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş olması, özellikle diyaframsız hücrelerle ve daha yüksek akım yoğunluklarında, yüksek verim koşullarının araştırılması ihtiyacının devam ettiğini göstermektedir.

III.3. Kobalt(III) Asetatın Yapısı

Son otuz yıl içinde kobalt(III) asetatın yapısı, üzerinde çok tartışılan bir konu olmuştur. Asetik asit içindeki yapının monomer (Hendricks vd 1978, Sapunov vd 1975 : Bakır'dan 1983), dimer (Sharp ve White 1952,1957 ; Koubek ve Edwards 1963), trimer (Uemura vd 1973 : Bakır'dan 1983), karışık valans trimeri (Ichikawa vd 1970, Ziolkowski vd 1973 : Bakır'dan 1983), ve monomer-dimer karışımı (Koubek ve Edwards 1963, Kamiya ve Kashima 1973, Chester vd 1978) şeklinde olduğu hakkında pek çok yayına rastlanmaktadır. Son olarak Jones (1981) tarafından yapılan çalışmalar en çok kabul gören yapıyı ortaya koymuştur. Jones'a göre kobalt(III) asetatın asetik asit içinde yükseltgenmesi ile önce Co^{IIIa} , sonra da Co^{IIIb} ve Co^{IIIc} yapıları oluşmaktadır. Co^{IIIa} oda sıcaklığında kararsız, tek köprülü dimer bir yapıya sahiptir. Ortamda kobalt(II)'nin fazla olduğu koşullarda monomerik kobalt(III) ile dengede bulunmaktadır. İndirgenlere karşı çok aktif olup kolaylıkla tepkimeye girmektedir. Kararsız yapıdaki Co^{IIIa} , kısa bir süre sonra Co^{IIIb} yapısına dönüşür. Bu yapı çift köprülü ve çok kararlıdır. Ortamda kobalt(II) asetatın bulunması halinde Co^{IIIb} , uzun süre içinde, Co^{IIIc} ile gösterilen yeni bir yapı oluşturur. Co^{IIIc} 'nin yapısı ise oksijen merkezli karışık bir trimerdir :



Yukarıda basit olarak gösterilen $\text{Co}^{\text{III}s}$ yapısı Koubek ve Edwards'a göre (1963) aşağıdaki gibidir :



$\text{Co}^{\text{III}s}$ 'nin Co^{IIIc} 'den daha reaktif olduğu ve yükseltgeme tepkimelerinde daha önemli bir rolü bulunduğu ileri sürülmektedir (Bakır 1983).

Bu üç tür kobalt(III) asetatın Co^{IIIa} açık elma yeşili, diğer ikisi ise koyu zeytin yeşili rengindedir. Görünür bölge spektrumunda Co^{IIIa} 470 nm'de, $\text{Co}^{\text{III}s}$ ise 610 nm'de maksimum soğurum göstermektedir (Bu çalışmada elde edilen kobalt(III) asetatın görünür ve mor ötesi spektrumu EK-H'de verilmiştir).

IV. OPTİMİZASYON STRATEJİSİ

IV.1. Genel

Elektrokimyasal bir sentezin çeşitli verim parametrelerini¹ ve ekonomisini belirleyen etkenlerin hangi yönde ve hangi derecede etkili olduğunu önceden kestirmek çoğu zaman olanaksızdır. Elektrokimyasal tepkime değişkenlerinin, ürünün karakteri ve verimi üzerinde etkisi olduğuna metodoloji bölümünde değinilmişti. Günümüze dek diyaframsız hücrelerde yapılan elektrokimyasal kobalt(III) asetat sentezlerinde gerçekleştirilen verimin çok düşük olması, buna rağmen bu sentezlerin verimini artırmak üzere muhtemel etkenlerin optimum düzeylerini belirleme amacına yönelik bir çalışma yapılmamış olması bu konudaki optimizasyon ihtiyacını ortaya koymaktadır. Öte yandan elektrolizlerin uzun zaman alması ve oldukça fazla sayıda etkenin göz önüne alınma gereği, mümkün olduğunca az sayıda deney ile optimum koşulları belirleyebilecek etkin bir optimizasyon yöntemine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu bölümde kimya ve kimya mühendisliğinde yararlanılan çeşitli optimizasyon yöntemleri gözden geçirilecek ve bu çalışmanın amacına uygunlukları tartışılacaktır.

Optimizasyonu amaçlanan proses, az sayıda değişken ile uygun bir fonksiyon halinde temsil edilebiliyorsa, bu fonksiyonun sırasıyla her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşitlenmesiyle elde edilen denklem sisteminin ortak çözümü ile değişkenlerin optimum düzeyleri analitik yöntemlerden (Çizelge 4.1) biri ile belirlenebilir. Fakat değişken sayısının artması ve fonksiyonların karmaşıklaşmasıyla türev alma ve denklem sistemlerinin çözümü güçleşir, hatta bazan imkansız hale gelir. Bundan daha önemlisi, sistem yanıtı ile değişkenler arasında matematiksel bir ilişki kurulamadığı zaman analitik yöntemlerden yararlanmak

¹Dönüşüm oranı, akım verimi, hacim-zaman verimi, enerji verimi.

Çizelge 4.1. Kimyada ve kimya mühendisliğinde kullanılan optimizasyon yöntemleri.

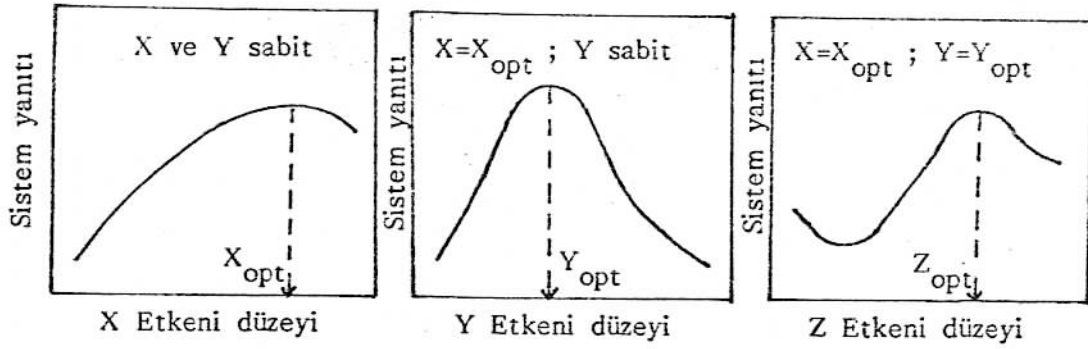
<u>Yöntemler</u>	<u>Uygulama Alanları</u>
A) Analitik yöntemler	
1. Ekstremumun doğrudan aranması.	Türevlenebilen fonksiyonlarla betimlenebilen deterministik prosesler.
2. Lagrange çarpanları	Eşitsizlik kısıtları altındaki türevlenebilen fonksiyonlarla betimlenen deterministik prosesler.
3. Değişimler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

mümkün değildir. Matematik programlama ve gradient yöntemleri de bu ikinci nedenle deneysel optimizasyon ihtiyaçlarına cevap verememektedirler (Kafarov 1976).

IV.2. İstatistik yöntemler

Proses değişkenleri ile sistem yanıtı arasındaki ilişki hakkında yeterli bilginin bulunmaması veya bu ilişkinin doğru bir model oluşturulamayacak kadar karmaşık olması halinde, tasarımı deneylere dayalı istatistik yöntemlere başvurulur. Bu yöntemlerde sistem bir kara kutu olarak düşünülür. Diğer bir deyişle sistemin davranış mekanizması hiç gözönüne alınmaz.

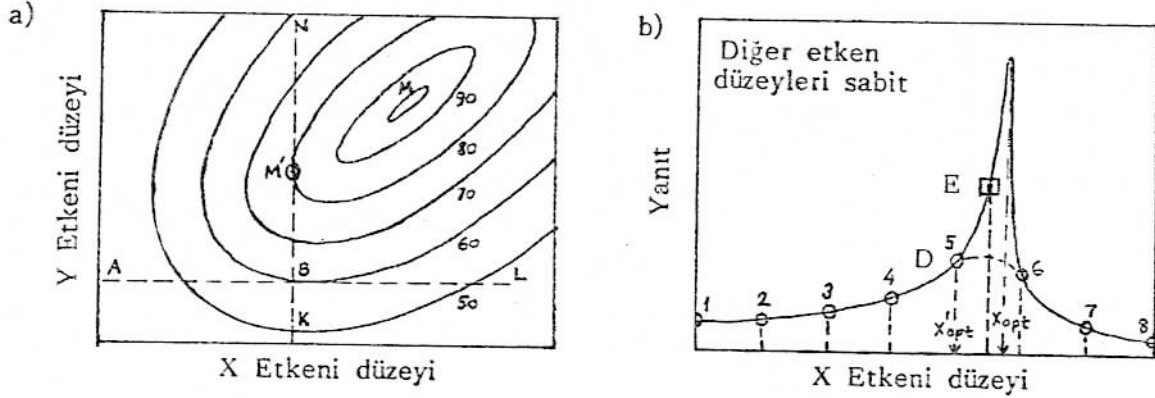
İstatistik yöntemlerin en eskisi, kimyacılar tarafından hala sıkça başvurulan "her defasında tek etken" yöntemidir.¹ Adından da anlaşıldığı üzere bu yöntemde her defasında diğer etken düzeyleri sabit tutulurken, yalnızca bir etkenin düzeyi belirli bir aralık boyunca değiştirilerek sistem yanıtı gözlenir. En iyi yanıtı sağlayan etken düzeyi, o etkenin optimum düzeyi olarak kabul edilip, diğer değişkenlerin optimum düzeyini araştırmak için yapılacak olan deneylerde sabit tutulur. Bu işlem sırayla bütün değişkenler için tekrarlanır. Bu yöntemin işleyişi şekil 4.1'de verilen bir örnekte görülmektedir.



Şekil 4.1. Üç etkenli bir sistemde her defasında tek etken yöntemi.

¹One-factor-at-a-time, single factor, univariate method

Optimum koşulların duyarlılıkla belirlenebilmesi için çok sayıda deney gerektirmesinin yanısıra bu yöntemin başlıca zayıflığı, iki veya daha fazla etken arasında etkileşme bulunması halinde optimumu belirleyememesidir (Morgan ve Deming 1974). Böyle bir durum Şekil 4.2.a'da görülmektedir.



Şekil 4.2. "Her defasında tek etken" yönteminin yetersizlikleri.

Şekildeki eğriler, iki etkenli bir sistemde eşyanıt çizgileridir. İlk olarak Y etkeni rastgele bir A düzeyinde sabit tutulurken X etkeni AL boyunca değiştirildiğinde en iyi yanıt B noktasında rastlanır. İkinci aşamada X etkeni, B düzeyinde (X_{opt}) sabit tutularak Y etkeni KN boyunca değiştirildiğinde en iyi yanıtın M' noktasında elde edildiği görülür (%80). Oysa eşyanıt çizgilerinden anlaşıldığı üzere gerçek optimum (%100) M noktasında, oldukça farklı X ve Y düzeylerinde bulunmaktadır. Etkenler arasında hiç etkileşme bulunmaması halinde bile bu yöntemin başarısı, her etken için kaç farklı düzeyde ölçüm yapıldığına bağlıdır (Şekil 4.2.b). X etkeninin eşit aralıklarla 8 farklı düzeyinde ölçüm yapılmasıyla maksimum yanıtın ancak üçte biri büyüklüğünde bir yanıt (5. ölçümde) elde edilmiştir. X etkenini değiştirme aralıklarını küçülterek gerçek optimuma daha fazla yaklaşma olanağı varsa da, bunun için gerekli deney sayısının çok fazla olabileceği, şekilde deney sayısının iki katına çıkarılmasıyla sağlanan gelişme miktarından (D'den E'ye) anlaşılmaktadır. Örneğin 4 etkenli bir sistemde, etkenlerin herbiri için 16 farklı düzeyde ölçüm yapılması, toplam olarak 64 deney gerektirirken, optimum etken düzeylerindeki belirsizlik %6'dan fazla olacaktır.

IV.2.1. Faktöriyel tasarımlar

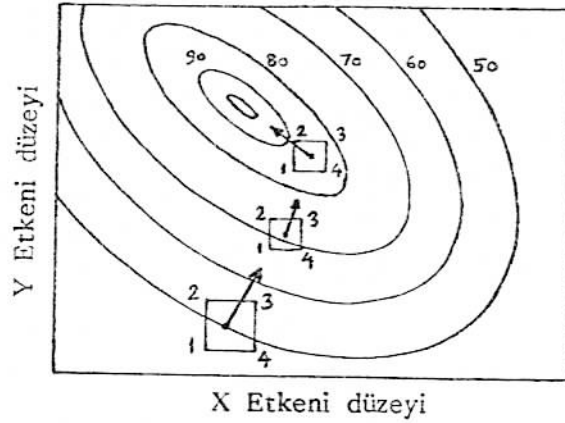
Gerektirdiği deney sayısı açısından bir üstünlük sağlamamasına rağmen faktöriyel tasarımlar yanıt yüzeyinin bir bölümü yerine tamamını dikkate aldığından hem sistem hakkında daha fazla bilgi sağlarlar hem de optimizasyon açısından çok daha güvenlidirler (Hicks 1982).

Kısmi faktöriyel tasarımlarda, az sayıda deneme ile hem etkenlerin sistem yanıtı üzerindeki önem dereceleri, hem de etkenler arasındaki etkileşimler saptanır. k Adet etkenin her biri için biri düşük, diğeri yüksek düzeyde ikişer deneme yapılması çoğu zaman yeterlidir. Bu durumda gerekli deneme sayısı 2^k olmaktadır. Ancak amaç, etkenlerin düzeylerini bulmak olunca faktöriyel tasarımlar, çok sayıda deneye ihtiyaç göstermeleri nedeniyle elverişli olmaktan çıkarlar. Genel olarak k adet etkenin her biri için d adet farklı düzeyde deneme yapılması halinde toplam deney sayısı $n=d^k$ olmaktadır. Buna göre 5 etkenle 5 farklı düzeyde çalışılmak istendiğinde gerekli deney sayısı $5^5=3125$ olacaktır. Gerçi aralarında etkileşme olmadığı belirlenen etkenleri dxd yerine $1xd$ değişik düzeyde kullanarak ve ikiden daha yüksek dereceli etkileşimleri ihmal ederek gerekli deney sayısında önemli ölçüde azaltma sağlanabilirse de deney sayısı pek çok durumda makul sayıya indirilememektedir.

IV.2.2. En dik çıkış yöntemi

Yokuş tırmanma yöntemlerinden biri olan en dik çıkış yönteminin ilkesi, yoğun sis altındaki bir dağda, zirveye en kısa yoldan ulaşmak isteyen bir dağcının gayretine benzetilebilir. Zirveden aşağıda daha küçük bir başka tepenin yamacında bulunmamak şartıyla dağcı en kısa yolu, bulunduğu yerden en dik eğimli yöne doğru ilerleyerek bulabilecektir. Yanıt yüzeyi üzerinde ise en dik çıkış yönü, bulunulan konum dolayında her etken için ikişer deney yapı-

olarak saptanır. En dik çıkış vektörü doğrultusunda elde edilen yeni bölgede benzer işlemler yapılarak optimuma doğru hızla yaklaşma sağlanır. İki etkenli bir sistemde optimuma ilerleyiş Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3. En dik çıkış yöntemi

Her adımda, etken sayısının en az iki katı kadar deneme gerektirmesi, artan etken sayısı ile gerekli hesapların karmaşıklığının artması (Miller ve Miller 1988) ve en dik çıkış yönünün etken birimlerine bağlı olarak farklılık göstermesi (Baasel 1965) bu yöntemin dezavantajlarıdır.

IV.2.3. Simpleks yöntemi

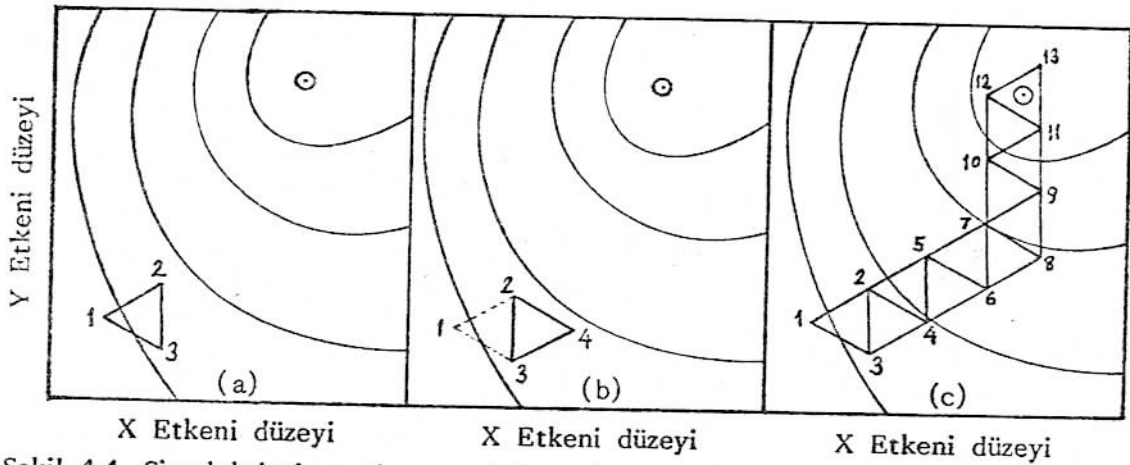
Yanıt yüzeyi metodolojisi ve yokuş tırmanma tekniklerinin bir uzantısı olan simpleks yöntemi; Spendley, Hext ve Himsworth tarafından ortaya atılmıştır (1962). Bu yöntem, yukarıda bahsedilen diğer istatistik optimizasyon yöntemlerinin değinilmiş olan dezavantajlarını göstermemesi ve bu bölümün sonunda sıralanan üstünlükleri nedeniyle bu çalışmada tercih edilen yöntem olmuştur. Bundan dolayı yöntem, aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

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

Her köşe, belirli düzeylerde bulunan k adet etkenin söz konusu olan düzeylerini temsil eden bir noktadır. Sistemin her köşe için belirli bir yanıt düzeyi vardır.

IV.2.3.1. Yöntemin ilkeleri

Verilen tanımlardan anlaşılacağı üzere, ilk simpleksi oluşturmak için başlangıçta k+1 sayıda deneme yapılması gerekir. Her seferinde en az bir etkenin düzeyi farklı olacak biçimde yapılan bu k+1 denemede elde edilen k+1 adet yanıt büyüklük sırasına konur. Yöntemin ilkesi, oluşturulan başlangıç simpleksinin etkenler uzayı içinde, belirli kurallara göre optimumun bulunduğu noktaya doğru adımsal olarak hareket ettirilmesine dayanır. Simpleksin, optimum nokta yönünde olması beklenen hareketlerinin nasıl gerçekleştiği Şekil 4.4'ün incelenmesiyle kolayca anlaşılacaktır. Basitleştirme amacıyla iki etkenli bir sistem ele alınmıştır.



Şekil 4.4. Simplekslerin optimuma doğru adımsal hareketleri.

Şekil 4.4.a'da, ilk simpleksi oluşturan noktalar 1, 2, 3 şeklinde numaralanmıştır. Bu noktalardaki etken düzeylerini $(X_1; Y_1)$, $(X_2; Y_2)$ ve $(X_3; Y_3)$ koordinatlarının temsil ettiği açıktır. Eş yanıt çizgileri göz önüne alındığında, en iyi yanıtın 2 noktasında, en kötü yanıtın ise 1 noktasında elde edileceği görülür. Şimdi en kötü yanıtı veren köşe dışlanır ve bunun yerine dışlanan kö-

şenin karşısındaki kenarın ötesine yansıdığı nokta alınırsa Şekil 4.4.b'deki konuma gelinir. Böylece 1,2,3 noktalarının oluşturduğu simpleks geride bırakılmış; 2, 3 ve 4 noktalarından oluşan ve optimuma daha yakın olan bir köşeye sahip yeni bir simpleks elde edilmiştir. O halde yöntemin mantığı, en kötü yanıtı veren köşenin aksi yönünde mevcut köşelerinkinden daha iyi bir yanıt bulunma olasılığının yüksek oluşuna dayanmaktadır. İşleme benzer şekilde devam edildiğinde simpleksler Şekil 4.4.c'de görüldüğü gibi optimuma doğru ilerleyecektir. Dikkat edilirse ilk simpleks için başlangıçta $k+1$ sayıda deneme gerekmekte, ancak bundan sonraki simpleks adımlarının her biri için yalnızca bir deneme yeterli olmaktadır. Simpleks yönteminin etkinliği, büyük ölçüde bu özelliğine dayanmaktadır. Adımların düzgün olmasını sağlamak amacıyla başlangıç simpleksi, şart olmamakla birlikte, genellikle düzgün bir geometrik şekil oluşturacak biçimde seçilir (bu örnekte eşkenar üçgen). Bu durumda her adım, ilk simpleksin boyutlarında ve sabit büyüklükte olacağından yöntem "sabit adımlı simpleks yöntemi" adı verilir.

İşleyiş mantığı yukarıda özetlenmiş olan sabit adımlı simpleks yönteminin genel kuralları aşağıdaki gibi sıralanabilir :

1. Başlangıçta, seçilmiş etken sayısının bir fazlası kadar deneme yapılarak her birinin yanıtları belirlenir.
2. Simpleksin $k+1$ adet köşesi için elde edilmiş olan yanıtlar büyüklük sırasına konur.
3. En kötü yanıtı veren köşenin atılması ve yerine, bu noktanın karşısındaki kenarın diğer tarafına yansıtılması sonucunda elde edilen noktanın alınmasıyla yeni bir simpleks oluşturulur. Yeni noktanın temsil ettiği etken düzeylerinde bir deneme yapılarak yanıtı belirlenir.
4. Üçüncü kural gereğince yapılan yeni denemede elde edilen yanıt, yeni simpleksin en kötü yanıtı ise bir sonraki simpleks, bu en kötü yanıtın

yerine ikinci kötü yanıtın atılması ve yansıtılması ile oluşturulur.

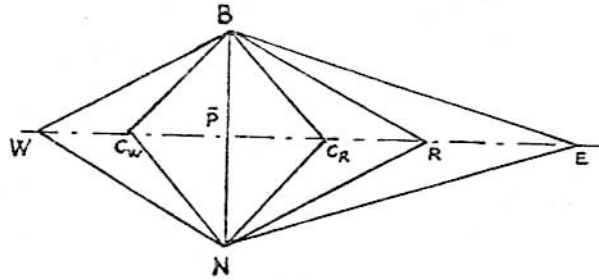
5. Yeni bir adımda elde edilen noktaya karşılık gelen etken düzeylerinden herhangi biri, önceden belirlenmiş olan çalışma aralığının dışında kalırsa deneme yapılmaksızın bu noktanın yanıtının en kötü olduğu kabul edilir.

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

Dördüncü kural, söz konusu bir durumda simpleksin iki konum arasında salınımına girmesini önler. Altıncı kural ise, herhangi bir noktada deney veya hesap hatası sonucunda, gerçektekinden daha iyi bir yanıtın işleme girmesiyle simplekslerin "sahte bir optimuma" yakalanmasını önlemek içindir.

Sabit adımlı simpleks yöntemin başlıca noksanlıkları optimuma yaklaşma hızının sabit oluşu (yavaşlığı) ve optimumu saptama duyarlılığının seçilen adım büyüklüğüne bağlı oluşudur. Birinci sakıncayı gidermek için büyük adımlarla, ikincisini gidermek için ise küçük adımlarla çalışılması gerekir.

Orjinal yöntemin bu zayıflığını gidermek amacıyla Nelder ve Mead (1965), "Modifiye Simpleks Yöntemi" olarak bilinen yöntemi (MSM) geliştirmişlerdir. Bu yöntemin en önemli özelliği, yanıtın iyileştiği yönlerde genişleme¹, kötüleştiği yönlerde ise daralma² yaparak simplekslerin optimuma ilerleyişlerini hızlandırmasıdır. Genişleme ve daralmalarla ilgili kurallar Şekil 4.5



Şekil 4.5. Simpleks genişlemeleri ve daralmaları. W-en kötü yanıt köşe, N-ikinci kötü yanıt köşe, B-en iyi yanıt köşe, R-E- C_R - C_W -sırasıyla yansıma, genişleme, pozitif daralma ve negatif daralma noktaları

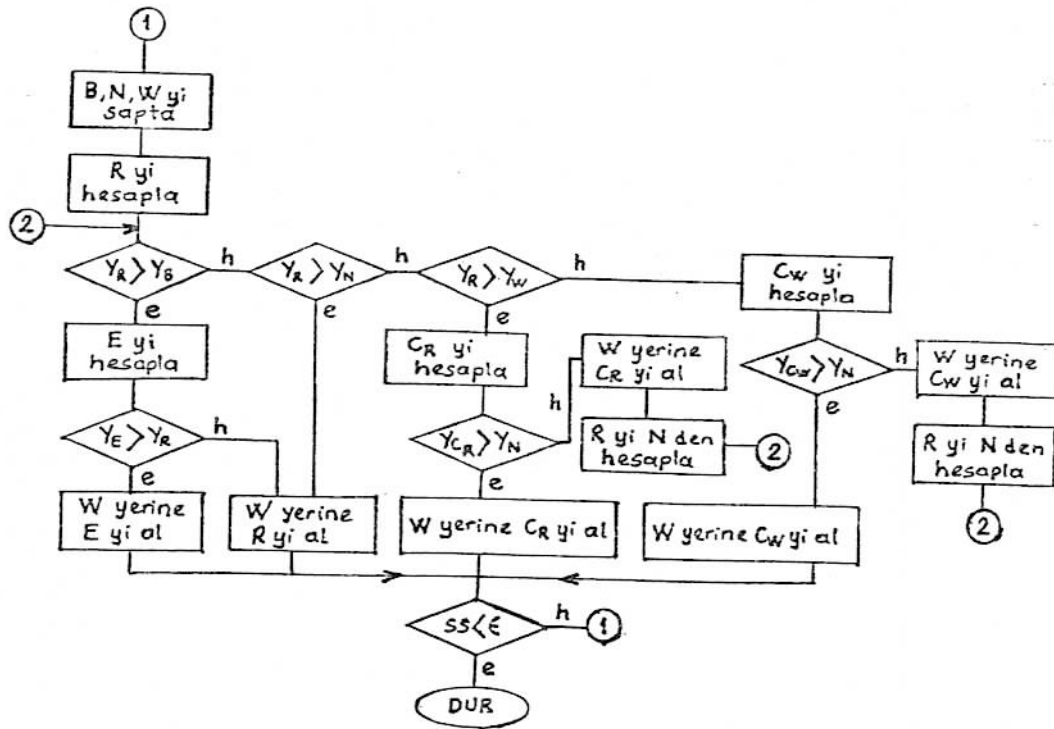
¹Expansion

²Contraction

üzerinde açıklanmıştır.

Orjinal simpleks yönteminde olduğu gibi en kötü yanıtı sahip köşe, diğer köşelerin orta noktası (\bar{P}) üzerinden R noktasına yansıtılır. Ancak bu durumda yeni simpleks BNR olarak seçilmeden önce bazı testler uygulanır. R'deki yanıt (Y_R), B'deki yanıt (Y_B) daha iyi ise, önceki yansıtmadaki adım büyüklüğü olan ($\bar{P}-W$)'nin iki katı büyüklüğünde bir adım ile işlem tekrarlanır ve E noktası elde edilir. Yeni simpleksin BNE olarak seçilmesi için $Y_E > Y_R$ koşulunun sağlanması gereklidir. Aksi halde yeni simpleks BNR olarak seçilir. Öte yandan $Y_R < Y_B$ olması halinde Y_R önce Y_N ile karşılaştırılır. $Y_R > Y_N$ ise yeni simpleks yine BNR olarak seçilir; aksi halde Y_R , Y_W ile karşılaştırılır. $Y_R > Y_W$ halinde yeni simpleks BNC_R (pozitif daralma); $Y_R < Y_W$ halinde ise yeni simpleks BNC_W (negatif daralma) olur.

Bu algoritmanın akış şeması Şekil 4.6'da görülmektedir (Aberg ve Gustavsson 1982).



Şekil 4.6. Modifiye Simpleks Yöntemi akış şeması.

IV.2.3.2. Yansımada noktası¹ koordinatlarının hesaplanması

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

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

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

$$D_j = \bar{P}_j + f \cdot (\bar{P}_j - D_{j,W}) \quad (2)$$

Burada $D_{j,W}$, en kötü yanıtı köşenin j'nolu etkenine karşılık gelen koordinatı, f ise, koordinatları hesaplanacak noktanın R, E, C_R veya C_W olmasına göre sırasıyla 1 ; 2 ; 0,5 ve -0,5 değerlerinden birini alan bir katsayıdır.

IV.2.3.3. Amaç fonksiyonunun seçimi

Simpleks yöntemiyle maksimize ya da minimize edilecek nicelik² kimyasal sistemlerde amaca göre verim, ürün kararlılığı, doğrusallık, duyarlık³, uyum⁴, sinyal/gürültü oranı, aygıtsal ayırım⁵, maliyet veya benzeri değişkenler-

¹Dışlanacak olan W yerine yeni simplekste yer alacak olan nokta ("Reflection").

²Yanıt fonksiyonu ya da amaç fonksiyonu

³Sensitivity

⁴Precision

⁵Instrumental resolution

den biri, veya bunlardan en az ikisinin bileşik bir fonksiyonu olabilir.

Elektrokimyasal sentezlerde bu niceliğin dönüşüm oranı, akım verimi, hacim zaman verimi, enerji tüketimi, veya çeşitli ekonomi ölçütlerinden biri olması mümkündür. Amaç fonksiyonu olarak seçilsin veya seçilmesin bütün bu nicelikler her deneme sonunda birer yanıt verirler. Optimizasyon sonunda, amaç fonksiyonunun optimum koşullarında bu ikincil yanıtların bazıları çok elverişsiz düzeylerde bulunabilir. Örneğin, en yüksek kimyasal verimi elde etmek amacıyla yapılan bir optimizasyon sonucunda çok yüksek bir verime karşılık kararlılığı çok düşük bir ürün elde edilebilir. Böyle bir durumda yeterli kararlılık sağlayabilmek için verimin bir ölçüde feda edilmesi istenebilir. Bu nedenle, yeterli kararlılığın sağlandığı koşullardan hangisinde verimin en yüksek oranda gerçekleştiğinin de bilinmesi yararlı olur. Bu da, her denemede amaç fonksiyonundan başka, önemi olabilecek diğer yanıtların da gözlenmesinin uygun olacağını göstermektedir. Optimizasyon amacı dışında bırakılmayan birden fazla niceliğin bulunması halinde, bunların öngörülen önemlerine göre ağırlıklı bir bileşik fonksiyon yanıt fonksiyonu olarak kabul edilebilir (Lowe 1967 : Long'dan 1969 ; Morgan ve Deming 1974).

IV.2.3.4. Optimize edilecek değişkenlerin seçimi

Maksimizasyonu ya da minimizasyonu istenen niceliğe etki eden etkenler amaç fonksiyonunun değişkenlerini meydana getirirler. Çoğu zaman, yanıtı belirleyen bu etkenlerin sayısı hayli fazladır. Ancak her etkenin yanıt üzerindeki etki derecesi az ya da çok farklı olduğundan, etkileri ihmal edilebilir düzeyde olan etkenlerin optimizasyon değişkenleri arasına alınmaması düşünülebilir. Amaç fonksiyonu üzerinde etkili olduğu düşünülen ve denetlenebilir olan değişkenlerin sayısı çok ise, önem testleri uygulayarak bunların sayısı azaltılabilir. İki ya da üç düzeyli faktöriyel tasarımlar bu amaç için uygundur (Hicks 1982). Bir başka yaklaşımda optimizasyon değişkenleri olarak, önem testleri uygulanmaksızın, en

önemli olduğu tahmin edilen birkaç etken seçilir, ve bu etkenlerle yapılan optimizasyonun, optimum bölgeyi kabaca belirlemesinden sonra diğer etkenler de dahil edilerek bu bölgeden yeni bir optimizasyon başlatılır. Bu suretle optimuma daha az sayıda deneme ile ulaşılabilir. Dikkate değer bir husus da, simpleks yönteminde optimuma ulaşmak için gerekli olan deney sayısının, artan etken sayısı ile çok fazla artmamasıdır. Örneğin, gerek her defasında tek etken yönteminde gerekse faktöriyel tasarımda etken sayısının bir artırılması, gerekli deney sayısını iki katına çıkarırken simpleks yönteminde bu artış %20 dolayındadır. Bu nedenle çoğu zaman önem testlerine başvurmaksızın, önemli olabilecek bütün etkenler optimizasyona dahil edilir, veya yukarıda sözü edilen iki basamaklı optimizasyon yaklaşımı uygulanır.

IV.2.3.5. Etken düzeyleri üzerine kısıtlar

DeneySEL bir optimizasyonda, seçilen etkenlerin uygulanabilir düzeyleri çoğu zaman bazı fiziksel kısıtlara tabidir. Örnek olarak bir çözümlenmiş substrat derişiminin söz konusu çözümlenmiş içindeki çözünürlüğü ile sınırlı olması; karıştırma hızı, sıcaklık ve basınç gibi etkenler için uygulanabilir alt ve üst sınırların, kullanılan düzeneğin kapasitesi tarafından sınırlanması gösterilebilir.

Simpleks yönteminin herhangi bir adımda öngördüğü deney koşulları bu sınırlar dışında kaldığı zaman deney yapılamayacağına göre, kısıtların önceden belirlenmesi ve algoritmanın buna uygun olarak işlem yapması beklenir. Sabit adımlı simpleks yönteminde böyle bir durumda en kötü yanıtın alındığı varsayılmakta, böylece bir sonraki adımın sınırlar içine çekilmesi sağlanmaktaydı. Modifiye simpleks yöntemlerinde bu konuda iki değişik yaklaşım kullanılmaktadır. Şekil 4.6'da akış şeması basitleştirilerek verilmiş olan yöntemde sınırlar içine çekilme, negatif daralma ile sağlanmaktadır. Diğer yaklaşımda ise, sınırlar dışında kalan etken düzeyi, sınır değerine getirilerek deney yapılmakta ve bir sonraki adım için yapılan hesaplarda bu sınır değeri kullanılmaktadır.

IV.2.3.6. Etken düzeylerinin normalizasyonu

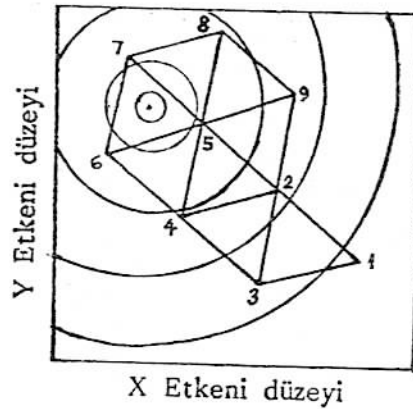
Simpleks aritmetiğini kolaylaştırması için birimleri ve aralıkları değişik olan etken düzeyleri, bu düzeyler bütün etkenler için 0 ile 1 arasında olacak şekilde normalize edilir. Normalizasyon her etken için aşağıdaki bağıntıdan yararlanarak yapılır.

$$ND = \frac{D - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}} \quad (3)$$

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

IV.2.3.7. İlk adım büyüklüğünün seçimi

Sabit adımlı yöntemde büyük adımların optimuma yaklaşma hızını artırdığı, buna karşılık yaklaşma duyarlılığını azalttığına işaret edilmişti. Bunun sonucu olarak bu yöntemde ilki büyük, sonraki küçük olmak üzere iki aşamalı optimizasyon, yüksek duyarlık gerektiğinde başvurabilecek bir yol olmaktadır. Ancak, çok büyük adımların seçilmesi halinde optimuma yeterince yaklaşmak mümkün olmayabileceği gibi (Şekil 4.7) çok küçük adımlar halinde de yanıtta değişimler, belirsiz hata sınırları içinde örtülü kalabilir. Öte yandan mevcut yanıtta önemli düşüşlerin göze alınmayacağı sistemlerde küçük adım büyüklüğü tek seçenektir.



Şekil 4.7. Adım büyüklüğünün optimuma yaklaşabilme yeteneğine etkisi.

Bu duruma örnek olarak bir fabrikadaki üretimin optimizasyonu verilebilir. Çünkü optimizasyon sırasında geçici olarak da olsa üretimde önemli düşmeler göze alınamayabilir.

Modifiye simpleks yönteminde ilk adım büyüklüğü fazla önemli değildir. Çünkü simpleksin boyutları, genişleme ve daralmalar sonucunda zaten değişmektedir. Buna rağmen, yanıt yüzeyi için haritalama veya regresyon analizi yapılması düşünülen çalışmalarda, yanıt yüzeyinin daha geniş bir bölgesinde ölçümler alabilmek üzere maksimum adım büyüklüğü seçilebilir. Küçük adım büyüklüğü ise yine optimum bölge dolayında, duyarlılığı daha fazla artırma amacıyla tercih edilir.

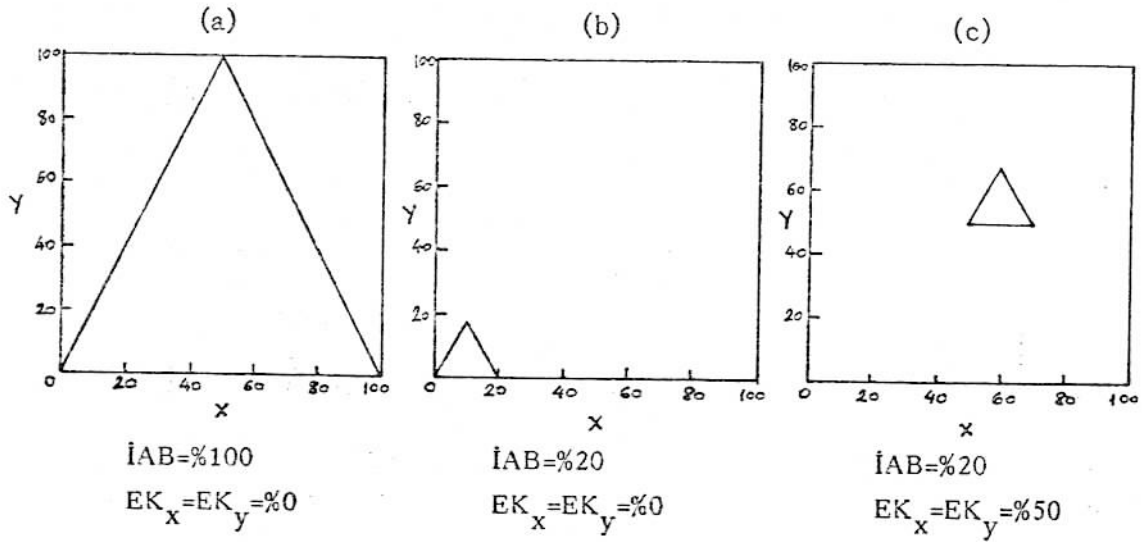
IV.2.3.8. İlk simpleksin oluşturulması

Daha önce değinildiği gibi ilk simpleksin $k+1$ sayıda köşeden oluşan düzgün bir şekil olması arzu edilir. Düzgün bir simpleks elde etmek için izlenebilecek yollardan birisi, birbirinden eşit uzaklıktaki noktaların koordinatlarını katsayılar halinde temsil eden bir matristen yararlanmaktır. Böyle bir matrise ait katsayılar EK-D'de verilmiştir (Long 1969). Sıfır olan katsayılar, etken uzayındaki en büyük simpleks için söz konusu etken düzeyinin minimum, yani önceden belirlenmiş alt sınırında olması gerektiğini göstermektedir. Benzer şekilde "1" katsayısı da maksimum etken düzeyine karşılık gelmektedir. Diğer bir deyişle katsayılar, etkenlerin normalize edilmiş düzeylerine karşılık gelmektedirler. Buna göre i deneme numarası, j de etken numarası olmak üzere sağlanması gereken etken düzeyleri, (3) eşitliğinden çıkılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir :

$$D_{i,j} = D_{jmin} + ND_{i,j} (D_{jmax} - D_{jmin}) \quad (4)$$

EK-D'de verilmiş olan katsayılar en büyük başlangıç simpleksini oluşturduğundan, optimizasyona daha küçük bir adım büyüklüğü ile başlanmak istendiğinde

normalize edilmiş etken düzeylerinin, ilk adım büyüklüğü kesri ile çarpılarak küçültülmesi gerekir. Ancak bu durumda ilk simpleks, bir köşesi koordinat sisteminin başlangıcında olmak üzere küçültülmüş olur. İlk simpleksin konumunu istenilen yere getirmek üzere, küçültülmüş olan normalize etken düzeylerine gerekli olan eklemeler yapılır (konum değiştirme terimleri). Başlangıç simpleksi üzerinde yapılan bu değişiklikler Şekil 4.8'de iki değişkenli bir simpleks üzerinde örneklenmiştir.



Şekil 4.8. İlk simpleks için boyut küçültme ve konum değiştirme.

Bu durumda, etken düzeylerini hesaplamada kullanılan (4) bağıntısı aşağıdaki şekli alır :

$$D_{i,j} = D_{jmin} + (ND_{i,j} \dot{I}AB/100 + EK_j) (D_{jmax} - D_{jmin}) \quad (5)$$

IV.2.3.9. Simplekslerin ilerletilmesi

İlk simpleksi oluşturan etken düzeylerinin belirlenmesinden sonra sırasıyla k+1 sayıdaki köşeye karşılık gelen koşullarda deneyler yapılarak yanıtlar belirlenir. B, N ve W'nin saptanmasından sonra R için gerekli hesaplar yapılarak yeni denemedeki etken düzeyleri belirlenir. Bu koşullarda deney yapılma-

sı ve yanıtın ölçülmesiyle simpleksin ilk adımı gerçekleştirilmiş olur. Bundan sonra algoritmanın gerektirdiği sınamalar yapılarak yeni deney koşullarının saptanmasına ve yanıtlarının ölçülmesine devam edilir. Bilgisayar kullanılmıyorsa, yeni deney noktalarına karşılık gelen etken düzeylerinin algoritma gereğince hesaplanış şekline ait kararların verilmesinde hata olasılığını en aza indirmek ve hesaplamaları kolaylıkla yapabilmek için her simpleks adımında EK-E'deki gibi bir çizelge kullanmak çok yararlı olur (Shavers vd 1979).

IV.2.3.10. Sonlandırma ölçütleri

Genellikle, birbirini izleyen adımlarda yanıtlar veya etken düzeyleri arasındaki farkın küçülerek belirsiz hata düzeyine düşmesi ölçüt olarak alınmaktadır (Deming ve Morgan 1973). Bu amaçla, her simpleksi oluşturan köşelerde alınan yanıtların standart sapmaları izlenir. Standart sapmanın, önceden belirlenen bir değerin altına düşmesi halinde optimizasyon deneylerine son verilir. Daha değişik ve öznel sonlandırma ölçütleri de kullanılmaktadır.

IV.2.3.11. Modifiye simpleks yöntemleri

Spendley vd'nin orijinal simpleks yönteminin Nelder ve Mead (1965) tarafından geliştirilmesinden sonra da bu alandaki çalışmaların devam ettiği görülmektedir. Bunların başlıcaları Routh vd'nin (1977) Süper Modifiye Simpleks (SMS) Yöntemi (van der Wiel), Ryan vd'nin (1980) Denetli Ağırlıklı Merkez (CWC) ve Ortogonal Sıçramalı Ağırlıklı Merkez (OJWC) yöntemleri, Aberg ve Gustavsson'un (1982) Yöntemi (AGM) ve Betteridge vd'nin (1985) Karışık Modifiye Simpleks (CMS) yöntemleridir. Betteridge vd'nin (1985) de belirttiği gibi, çeşitli modifiye simpleks yöntemlerinin bugüne kadar birbirlerine karşı kayda değer üstünlükleri olup olmadığı kesinlik kazanamamıştır.

IV.2.3.12 Simpleks yönteminin sağladığı avantajlar

1. Öncelikle, simpleks yöntemi, sistem yanıtı ile sistem değişkenleri arasındaki ilişkinin yeterince bilinmediği, dolayısıyla modelleme yapılamadığı halde başvurulabilecek az sayıda optimizasyon yöntemlerinden biridir.
2. Birçok optimizasyon yöntemi için gerekli olan, önem testleri gibi ön denemeleri gerektirmez. Yanıt üzerinde etkisi bulunduğu düşünülen bütün değişkenler optimizasyona alınabilir.
3. Optimizasyona değişken olarak alınan etken sayısının artırılmasıyla, gerekli deneme sayısındaki artış az olduğundan, çok etkenli sistemler için oldukça elverişli bir yöntemdir (Yarbro ve Deming 1974, Miller ve Miller 1988).
4. Her simpleks adımı için yalnızca bir deneme yapılması yeterli olduğundan optimuma ilerleyiş oldukça hızlıdır. Böylece yöntem oldukça az sayıda deney ile optimumun saptanmasına olanak sağlar.
5. Simpleks adımlarının doğru yönde atılması için en iyi, en kötü ve ikinci kötü yanıtların simpleksin hangi köşelerinde elde edildiğinin bilinmesi yeterlidir. Bu nedenle ne yanıtların sayısal değerinin bilinmesine ne de bir çok halde yanıtların doğrulukla ölçülmesine gerek vardır. Söz konusu sıralamayı doğru yapabilecek kadar bir doğruluk, deneyler için yeterli olmaktadır. Ancak yanıtlar arasındaki farkların küçülmesi halinde, örneğin optimum koşullara yaklaşıldığında doğru bir sıralama için daha doğru ölçümlerin gerekli olacağı açıktır.
6. Yöntem, optimizasyonun herhangi bir aşamasında yeni bir değişken ekleyerek optimizasyona devam edilebilmesine olanak sağlar(Jenson ve Jeffreys 1977).
7. Deneysel optimizasyondan başka fonksiyon minimizasyon ve maksimizasyonlarına ve eğri bağdaştırma¹ problemlerine de kolayca uygulanabilen esnek

¹Curve-fitting

bir yöntemdir.

8. Bütün bu üstünlüklerine rağmen algoritması ve uygulaması çok basittir. EK-E'deki gibi bir çizelgeden yararlanarak, gerekli hesaplar basit bir hesap makinesi ile dahi yapılabilir.

IV.2.3.13. Simpleks yönteminin dezavantajları

Yöntemin belki de yegane zayıflığı bir yanıt yüzeyi üzerindeki yerel bir optimumu bazen bütünsel optimumdan doğrudan farklandıramamasıdır. Ancak bu zayıflık bütün adimsal yöntemlerin ortak bir özelliğidir. Ayrıca, bu sakınca farklı etken düzeyleri ile başlayan yeni bir optimizasyonun yapılması ile, deney sayısının artması pahasına giderilebilir.

İkinci ve son olarak, değişken sayısının 5 ya da 6'dan fazla olması halinde simpleks yönteminin etkinliğinin azaldığı ileri sürülmektedir (Box 1966, Bunday 1986). Çok değişkenli matematiksel fonksiyonların ekstremumlarının bulunmasında daha etkin birkaç optimizasyon tekniğinin (Fletcher ve Powell 1963, Powell 1964, Powell 1965) bulunmasına dayanan bu görüşler simpleks yönteminin deneysel optimizasyon alanındaki yerini etkilememektedir. Çünkü daha etkin olarak adı geçen yöntemler deneysel optimizasyona uygulanamadığı gibi, deneysel optimizasyon için de literatürde simpleksten daha etkin ve daha kullanışlı başka bir yöntemle rastlanmamaktadır (Betteridge vd 1985).

V. DENEYSEL ÇALIŞMA

V.1. Çevrimli Voltametri Deneylei

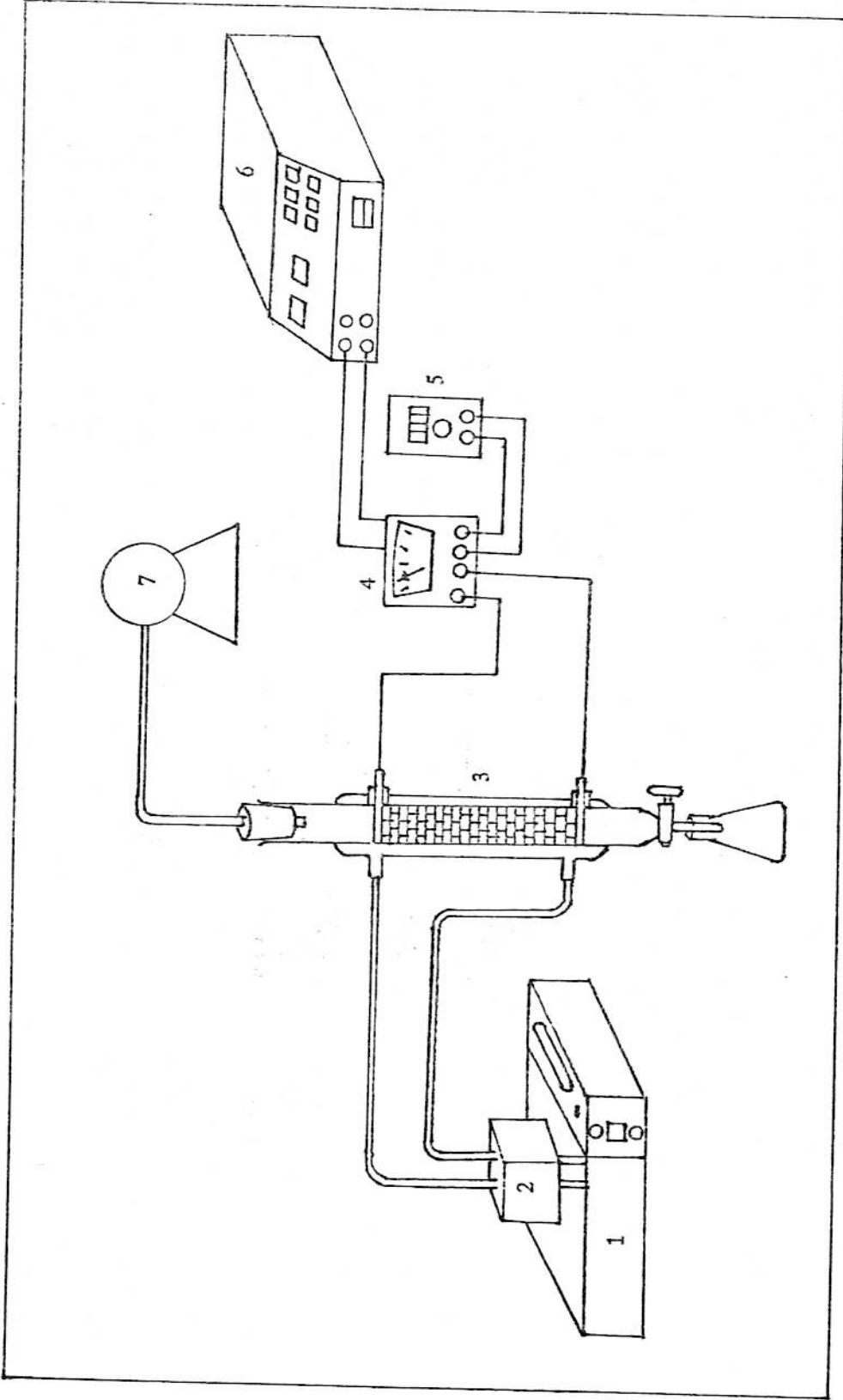
Kobalt(II) asetatın asetik asitteki yükseltgenme potansiyelinin bulunması ve tepkimenin tersinirliğinin incelenmesi amacıyla kobalt(II) asetatın çevrimli voltamogramları alınmıştır. Bu deneylerde kobalt(II) asetat derişimi 8 mM, taşıyıcı elektrolit olarak sodyum asetat derişimi 400 mM'dır. Voltamogramlar azot atmosferi altında, platin tel elektrotlarla doygun kalomel elektroda karşı alınmıştır. Kullanılan voltametri hücresi, Şekil 5.1'deki üç elektrotlu diyafram-sız hücredir.

V.2. Akım-Gerilim Ölçümleri

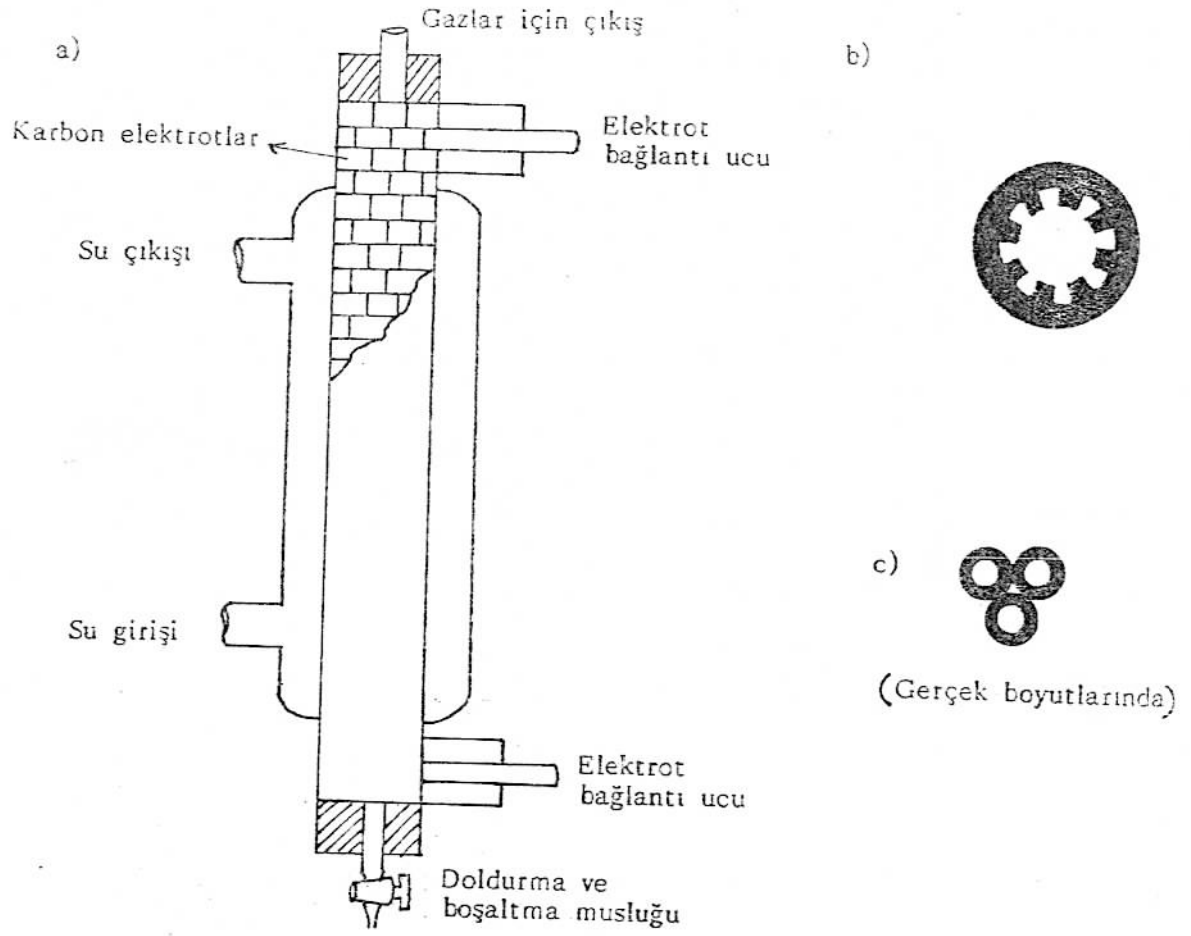
Bu deneylerde kobalt(II) asetat derişiminin, sodyum asetat derişiminin ve asetik asitteki su oranının faradaysal akım ve ayrışma gerilimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla kobalt(II) asetat derişimi 50, 100 ve 200 mM; sodyum asetat derişimi 100, 300 ve 500 mM; su yüzdesi ise 5 ve 10 olan çö-zeltelerde 10 ile 180 volt arasında onar voltluk artışlarla akım değerleri öl-çülmüştür.

V.3. Kobalt(III) Asetatın Elektrosentez Çalışmaları

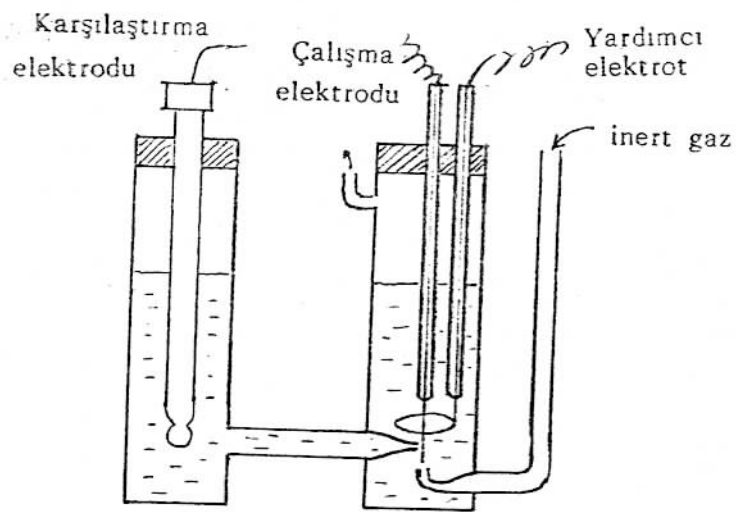
Bu çalışmalarda kobalt(III) asetatın iki kutuplu dolgulu kolon reaktörün-de elektrokimyasal sentezini mümkün olan en yüksek verimle gerçekleştirmek üzere optimum sentez koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel tasarım açısından, yapılan deneyler iki grupta ele alınabilir. Birinci grupta, simpleks yönteminin öngördüğü koşullarda 36 adet elektroliz yapılmıştır. İkinci grupta ise VI. Bölümde açıklanan nedenlerle, her defasında tek etken yöntemiyle 25 adet elektroliz daha yapılmıştır. Her iki grup deneyde kullanılan elektroliz düzeneği aynı olup Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.2. Elektronik düzeneği. 1-Termostatlı su banyosu, 2-Sirkülator, 3-Reaktör, 4-Akımölçer, 5-Elektronik integratör, 6-Programlanabilir güç kaynağı, 7-Vakum pompası



Şekil 5.3. a) İki kutuplu dolgulu kolon reaktörü, b) Elektrot birimlerinin üstten görünüşü, c) Elektrot tabakalarının üstten görünüşü



Şekil 5.1. Çevrimli voltametri hücresi

Elektroliz edilecek çözeltilerin kobalt(II) ve sodyum asetat derişimleri ile su yüzdesi , ilk ikisinin stok çözeltilerinin asetik asit ile uygun oranlarda hassas olarak seyreltilmesi ve gerekli miktarda su ilavesi ile hazırlanmıştır. Elektroliz çözeltisi vakum pompası vasıtasıyla emişle reaktöre alt ucundan doldurulmuştur. Reaktörü saran ceketten sabit sıcaklıkta su dolaştırarak istenen sıcaklıklar sağlanmıştır. Sabit hücre gerilimi ise, programlanabilir güç kaynağı vasıtasıyla uygulanmıştır. Elektroliz akımı duyar bir miliampermetre ile gözlenirken elektroliz süresi, güç kaynağının zaman sayacı ile saptanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında bir değişken olarak dikkate alınan mol başına Faraday sayısı da elektronik integratörden izlenerek, öngörülen yük miktarına erişildiğinde elektrolizler sonlandırılmıştır. Bu işlemler her elektroliz için öngörülen değişik koşullarda tekrarlanmıştır.

V.3.1 Reaktör : Yapımı ve deneylere hazırlanışı

Kobalt(II) asetatın kobalt(III) asetata dönüştürülmesi, iki kutuplu dolgu- lu bir kolon reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3.a). Reaktör, alt ve üst elektrot bağlantı girişleri arasındaki mesafe 22 cm olan içiçe geçmiş iki cam borudan yapılmıştır. İç boru çapı 1,9 cm'dir. Dış ceketle, sıcaklığı denetlemek üzere devir ettirilecek su için giriş ve çıkış bulunmaktadır.

Elektrot malzemesi olarak, sinema ark karbonlarından (Orluas marka) düzgün şekilde kesilmiş, 8,0 mm çapında ve 5,4 0,2 mm yüksekliğinde silindirik diskler kullanılmıştır. Ark karbonunun orta kısmında bulunan sıkıştırılmış toz, derişik nitrik asitte biraz yumuşaması sağlandıktan sonra kazınarak temizlenmiştir. Bu şekilde elde edilen karbon halkaların üstten görünüşü Şekil 5.3.b-deki gibidir. Karbon halkalar ince naylon bir iple, Şekil 5.3.c'deki gibi üçer üçer birbirine bağlanmış ve reaktöre, tabakalar oluşturacak biçimde yerleştirilmiştir. Her tabaka elektriksel yalıtım için, dairesel kesilmiş, derişik asetik ve kromik asitlere dayanıklı naylon tüllerle birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde 34

tabakadan oluşan elektrokimyasal reaktörün elektrot bağlantıları da kalem pillerden çıkarılan karbon çubuklar vasıtasıyla sağlanmıştır. Alt taraftaki musluk, elektroliz sonunda reaktörün boşaltılmasında, ayrıca besleme çözeltisinin reaktöre alınmasında kullanılmaktadır. Toplam reaktör hacmi 53 mL, elektrotlar bölmesindeki serbest hacim 36 mL'dir.

Optimizasyon deneylerinde sonuçların tekrarlanırlığı büyük önem taşıdığından ve tekrarlanırlık en çok elektrotların geçmişi ile ilgili olduğundan her elektrolizden sonra reaktörün çok iyi temizlenmesi ve elektrotların her seferinde pratikçe aynı duruma getirilmesi şarttır. Öte yandan, elektrotların her elektrolizden sonra sökülüp temizlenmesi son derece güç bir iş olduğundan, uygun bir yıkama yöntemi bulunması gerekmiştir. Elektrot ve yalıtım malzemelerinin dayanıklı olduğu çeşitli tür ve derişimlerdeki yıkama çözeltileriyle yapılan denemelerin etkinliği, yıkama artığı olan çözeltilerde kobalt tayinleri yapılarak ve reaktörün alt ve üst elektrot bağlantı uçları arasındaki açık devre gerilimleri izlenerek sınanmıştır. Çeşitli derişimlerdeki HCl, HNO₃ ve HOAc çözeltileriyle olumlu bir sonuç alınamamasına karşılık, 0,05 M kromik asit çözeltisinin istenen sonucu verdiği gözlenmiştir. Kromik asitin daha seyreltik çözeltilerinin etkisinin çok yavaş olduğu, daha derişik çözeltilerinin ise elektrot malzemesi olan karbonun degradasyonuna neden olduğu görülmüştür. Ark karbonu derişik kromik asitte iki saat içinde tamamen parçalanmakta, 1:2 kromik asitte ise iri gözenekli bir hal almaktadır.

Elektrolizde uygulanan gerilime ve diğer deney koşullarına bağlı olarak 25-50 volt düzeyinde olan boş reaktör açık devre geriliminin, reaktöre 0,05 M kromik asitin doldurulmasıyla artan iletkenlik nedeniyle derhal 300-500 mV düzeyine düştüğü, sonra da elektrotlardaki kirlenmenin derecesine göre 2-15 saat içinde sıfıra indiği gözlenmiştir. Bu işlemden sonra reaktör, kromik asitten arındırılmak üzere 10 kez suyla doldurulup boşaltılmaktadır. Ancak duru-

lama suyu en az üç kez ve 15'er dakika süre ile reaktör içinde bekletilmezse, onuncu durulama suyunda dahi iyodometrik kobalt(III) analizlerini bozacak kadar dikromat iyonu bulunabilmektedir.

V.3.2. Yardımcı araçlar

Denetli gerilim elektrolizlerinde Biorad marka 3000 xi model, programlanabilir güç kaynağı kullanılmıştır. Cihaz, 50-3000 volt arasında sabit gerilim, veya 1-300 mA arasında sabit akım kaynağı olarak kullanılabilir. Gerilim ve akım denetim duyarlılıkları sırasıyla 1 volt ve 1 mA'dir. Devreden geçen akım, uygulanan gerilim ve geçen zaman cihazın sayısal göstergelerinden izlenebilmektedir.

Elektroliz hücresinden geçen elektrik yük miktarı, Sistem Teknik marka 254 model bir elektronik integratör yardımıyla izlenmiştir. Deneylere başlamadan önce integratörün kalibrasyonu %0,1 doğrulukla yapılmıştır.

Kobalt(III)'ün potansiyometrik titrasyonlarında Orion marka 601A model iyonanalizör kullanılmıştır.

Simpleks optimizasyonunda 32 bitlik, 128 KByte RAM hafızaya sahip bir Sinclair QL bilgisayar kullanılmıştır. Listesi EK-F'de verilmiş olan program, gelişmiş bir BASIC versiyonu olan SuperBASIC dilinde yazılmıştır.

V.3.3. Kimyasal maddeler

Çözücü olarak kullanılan donar asetik asit BDH marka Reagent Grade olup yüzdesi asidimetriyle 99,3 olarak bulunmuştur. Kullanılan diğer kimyasal maddeler (Kobalt(II) asetat tetrahidrat, sodyum asetat trihidrat, potasyum iyodür, sodyum tiyosülfat pentahidrat, EDTA, hidroklorik asit, sülfürik asit, potasyum dikromat ve potasyum iyodat) Merck marka ve sentez saflığındadır.

V.3.4. Stok çözeltiler

Kobalt(II) asetatın asetik asit içindeki çözünmesi yavaş olduğundan, elektroliz edilecek farklı derişimlerdeki kobalt(II) asetat çözeltilerinin derişik bir stok çözeltiden hazırlanması yolu tercih edilmiştir. Önceleri doygunluk derişiminin biraz altında (290 mM) bir stok çözelti kullanılmış, fakat zamanla görülen çökmenin stok çözelti derişimini değiştirmesini önlemek için 220 mM-lik stokla çalışma yoluna gidilmiştir. Dehidratının çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle tetrahidrat tuzundan hazırlanan çözelti böylece %1,59 (v/v) su içermektedir. İletkenliği artırmak amacıyla kullanılan sodyum asetat da trihidrat tuzundan 1,8 M'lık bir stok çözelti olarak hazırlanmıştır. Bu çözeltideki su oranı ise %9,73'dür.

V.3.5. Optimizasyon için etkenlerin ve çalışma aralıklarının seçimi

Daha önce metodoloji bölümünde, bir elektrosentez çalışmasında önemli olabilecek deneysel değişkenler genel bir çerçevede ele alınmıştı. Aşağıdaki kesimlerde ise özel olarak bu çalışmada dikkate alınan etkenler ve çalışma aralıkları, deneylerin tasarımı ile ilgili olduklarından ayrıntılı olarak incelenmektedir.

V.3.5.1. Toplam hücre gerilimi

Metodoloji bölümünde belirtilen nedenlerden dolayı elektrot potansiyelinin en önemli etken olarak seçilmesi gerekir. Ancak iki kutuplu dolgulu hücrede referans elektrot kullanma imkanı olmadığı için toplam hücre geriliminin denetlenmesi düşünülebilir. Bölüm II.3'de (1) eşitliği ile verilen hücre gerilimi, iki kutuplu dolgulu hücrede tabaka başına uygulanan gerilime karşılık gelir. Ancak bu çalışmada tabaka sayısı sabit tutulduğundan elektrot potansiyeline karşılık olan değişken olarak toplam hücre gerilimi de alınabilir. Bu durumda çö-

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

Toplam hücre gerilimi için alt sınır, kobalt(II) asetatin çevrimli voltamogramları yardımıyla belirlenen yükseltgenme potansiyeli ve iki kutuplu dolgulu hücrede ölçülen akım-gerilim değerleri göz önüne alınarak seçilmiştir. Çevrimli voltametri deneylerinde kobalt(II) asetatin tersinmez yükseltgenme potansiyelinin 1,6 volt olduğu görülmektedir (Şekil 6.1). Elektrot tabakaları arasında kalan çözeltideki iR düşmeleri bir kenara bırakıldığında bu, tabaka başına en az 1,6 voltta çalışmayı gerektirmektedir. Buna göre 34 tabaka için minimum hücre gerilimi 55 volt olmalıdır. İki kutuplu dolgulu hücrede yapılan akım-gerilim ölçümleri değerlendirildiğinde (Şekil 6.3-6.5) akım yoğunluğundaki hızlı artışların 60-70 voltta başladığı görülmektedir. Bu değerlendirmelere göre kobalt(II) asetat elektrolizlerinin, 50 volttan daha düşük hücre gerilimlerinde anlamlı olmayacağı sonucuna varılarak alt sınır 50 volt olarak seçilmiştir.

Öte yandan akım-gerilim ölçümleri sırasında hücreden çıkan gazlar, doygun baryum klorür çözeltisinden geçirilerek karbondioksit çıkışları izlenmiş ve Kolbe tepkimesinin, ortamdaki sodyum asetat derişimine bağlı olarak 60-170 voltta başladığı saptanmıştır (Şekil 6.6). Bu nedenle 180 voltun üzerinde Kolbe tepkimesinin kobalt(II) yükseltgenmesini bastıracağı ve akım verimini düşüreceği düşüncesiyle çalışma geriliminin üst sınırı 180 volt olarak seçilmiştir.

V.3.5.2. Kobalt(II) asetat derişimi

Substrat derişimi, elektriksel çift tabakanın yapısını ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarını etkileyebileceği için değişken olarak

seçilmiştir. Alt sınırı, hacim zaman verimi açısından yüksekçe tutulmak istenmiş, bu nedenle 50 mM kobalt(II) asetat derişimi, çalışılacak en seyreltik substrat derişimi olarak kabul edilmiştir. Öte yandan Bölüm V.3.4'de 220 mM'dan daha derişik kobalt(II) asetat çözeltisi hazırlamanın sakıncasından bahsedilmişti. Aynı zamanda taşıyıcı elektrolitin de stok çözeltisinden kullanılması nedeniyle herhangi bir elektroliz için bu şekilde hazırlanabilecek en derişik kobalt(II) asetat çözeltisi 200 mM olmaktadır.

V.3.5.3. Sodyum asetat derişimi

Asıl ödevi çözelti iletkenliğini artırmaktır. Çözelti iletkenliğinin, önemli bir elektrokimyasal etken olan akım yoğunluğu etkilemesi, sodyum asetat derişiminin bir değişken olarak alınması için bir neden sayılabilir. Bunun yanı sıra asetat iyonunun $\text{Co(OAc)}_2 + \text{OAc}^- \longrightarrow \text{Co(OAc)}_3 + e^-$ tepkimesinde bir reaktif olması ve aynı zamanda derişiminin, Kolbe tepkimesinin derecesini etkilemesi bu değişkenin önemini artırmaktadır. Bu nedenlerle sodyum asetat derişimi de seçilen değişkenler arasına dahil edilmiştir. Derişim alt sınırı, geniş bir çalışma aralığı sağlanması amacıyla 50 mM olarak seçilmiştir. Üst sınır ise, yine çözünürlüğün belirlediği bir değer olarak 1,8 M seçilmiştir.

V.3.5.4. Su oranı

Susuz ortamda sodyum asetatın iyonlaşma derecesi düşük olduğundan yeterli derecede iletkenlik sağlanamamaktadır. Öte yandan kobalt(III) asetatın sulu ortamda oda sıcaklığında yavaş bir şekilde, 60°C'nin üzerinde ise derhal hidrolize uğradığı bilindiği için ortamdaki su miktarının da kritik bir etken olabileceği düşünülmüştür. Sharp ve White'ın (1952) orijinal çalışmasında bu oran %2 (v/v) olarak belirtilmektedir. Su oranının ayrıca, türlerin hidrasyonu ve çift tabaka yapısı üzerindeki etkileri dolayısıyla önemli olabileceği açıktır.

Kobalt(II) asetat ve sodyum asetat stok çözeltileri daha önce belirtildiği gibi tetrahidrat ve trihidrat tuzlarından hazırlandığından, çalışılacak en düşük su yüzdesi 4,5 olmaktadır. Üst sınır içinse %12'lik bir oran yeterli görülmüştür.

V.3.5.5. Sıcaklık

Tüm kimyasal tepkimelerde etken olan sıcaklığın burada da etken olarak seçilmesi için tereddüt duyulmamıştır. Alt sınır, teknik kısıtlamalar nedeniyle 20 C; üst sınır ise kobalt(III) asetatın hidrolizinin dikkate alınmasıyla 60 C olarak seçilmiştir.

V.3.5.6. Mol başına elektroliz devresinden geçirilen yük miktarı

Bir elektron değişimlik tepkime için elektroliz devresinden geçirilmesi gereken yük miktarı %100 akım veriminde %100 dönüşüm sağlayabilmek için 1 F olmalıdır. Ancak yan tepkimeler nedeniyle, akım veriminin düşmesi halinde %100 dönüşüm için 1F'dan daha fazla yük gerekecektir. Öte yandan katalitik etkiler nedeniyle, gerekli yük miktarı 1F'dan küçük de olabilir. Ayrıca benzer bir çalışmada (Yeter 1986) da bu etkenin verim üzerinde etkili olduğu vurgulanmaktadır. Bu çalışmada mol başına F sayısının alt sınırı 0,3 üst sınırı ise 2 olarak seçilmiştir.

V.3.5.7. Sabit etkenler

Herhangi bir elektrolizde ürün seçimliliği ve verim üzerinde etkisi olduğu bilinen ya da tahmin edilen etken sayısı hayli fazladır. Hemen tüm optimizasyon çalışmalarında olduğu gibi burada da olası tüm etkenleri ele alarak bir optimizasyon denemesi yapmak güç olduğu kadar yararsızdır. En azından, amaç fonksiyonu üzerindeki etkisi bizi ilgilendirecek ölçüden daha düşük olan etkenlerin elenmesi uygun olur. Bu çalışmada bu düşüncenin yanı sıra bazı etkenler teknik

olanaksızlıklar nedeniyle dikkate alınmamıştır. Bunların başında hücre tasarımı gelmektedir. Hücre tasarımı, bir çok etkeni beraberinde getirmektedir. Bunlara örnek olarak elektrotların boyutları, dolgulu hücrelerde tabaka sayısı veya tanecik özgül yüzey alanları, diyaframlı hücrelerde diyafram cinsi ve nihayet elektrot malzemesi üzerinde yapılan ön işlemler verilebilir.

V.3.6. İlk simpleksin oluşturulması

Simpleks yönteminin açıklanmasında belirtildiği üzere her simpleks $k+1$ köşeden oluşacaktır. Her köşenin konumunu belirleyen koordinatlar da, her elektroliz için sağlanması gereken etken düzeylerine karşılık gelmektedir. Böylece ilk simpleksi oluşturmak için, seçilen etken sayısının bir fazlası kadar, yani yedi adet elektroliz yapılacaktır. Bu elektrolizlerdeki etken düzeyleri, EK-D' de verilen katsayılar yardımıyla, %20 adım büyüklüğü ve %50 konum değiştirme terimi kullanarak IV. Bölümde verilen (5) eşitliği ile belirlenmiştir. Seçilen adım büyüklüğü, optimuma yeteri kadar hızlı ilerlemeyi sağlayabilecek ölçüde büyük, fakat aynı zamanda kabul edilebilir duyarlılıkla yaklaşımağa olanak verecek kadar küçük bir adım büyüklüğü olarak görülmüştür. %50 konum değiştirme terimleri, ilk deneylerin, etkenlerinsınır değerlerinde yapılmasının doğurabileceği sakıncaları ortadan kaldırmak için kullanılmıştır. Böylece ilk simpleksi oluşturacak etken düzeyleri Çizelge 5.1'deki gibi olmaktadır.

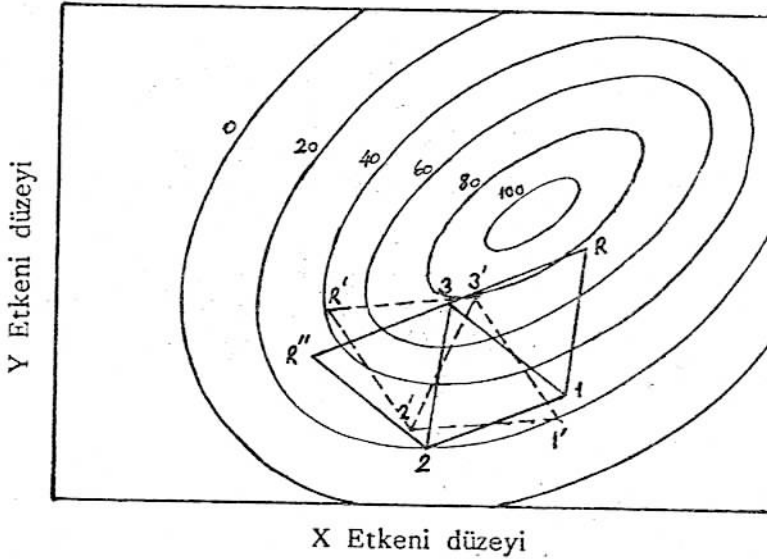
Çizelge 5.1. İlk simpleks için hesaplanan etken düzeyleri

Deney no	Hücre gerilimi(V)	Co(II) derişimi(mM)	NaOAc derişimi(mM)	Su yüzdesi	Sıcaklık($^{\circ}$ C)	MBFS
1	115	125	325	8,5	40	1,15
2	141	125	325	8,5	40	1,15
3	128	151	325	8,5	40	1,15
4	128	134	415	8,5	40	1,15
5	128	134	347	9,5	40	1,15
6	128	134	347	8,5	46	1,15
7	128	134	347	8,5	41	1,41

Çizelge 5.1'deki değerlerin ve ilk yedi elektrolizi izleyen deneylerdeki etken düzeylerinin hesaplanmasında, listesi EK-F'de verilen bilgisayar programından yararlanılmıştır. Bilgisayar programı özetle, elektrolizlerde elde edilen dönüşüm oranlarının büyüklük sırasını takip etmekte, yeni deney koşullarının hesaplanması için simpleks algoritmasının öngördüğü kararları vermekte ve hesaplamaları yapmaktadır.

V.3.6.1. Etken düzeyleri ayarlanabilirliğinin optimizasyona etkisi

Optimizasyon için seçilen etkenlerin ayarlanabilirlik sınırlarının göz önüne alınması gerektiği düşünülmektedir. Çünkü simpleks algoritmaları, alınan bir yanıtın tam olarak etkenlerin önerilmiş düzeylerinde gerçekleştiğini varsaymaktadır. Sorun, kolay anlaşılabilirliği için yine iki değişkenli bir simpleks üzerinde örneklenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Etken ayarlanabilirliğinin simplekslerin hareketine etkisi

Simpleks algoritmasının öngördüğü etken düzeyleri 1, 2 ve 3 no'lu noktalar ile temsil edildiği halde, iki etken düzeyinin duyarlılıkla ayarlanamamasından dolayı bu noktalara karşılık gelen yanıtlar gerçekte 1', 2' ve 3'

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

Bu modifikasyon, kullanılan bilgisayar programında yer almaktadır.

V.3.7. Her defasında tek etken deneyleri

Simpleks optimizasyonu için seçilen değişken aralıklarının dışında bulunması muhtemel bir optimumu belirlemek ve aynı zamanda değişkenlerin tek tek dönüşüm oranı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, her defasında tek etken yöntemiyle 25 adet elektroliz yapılmıştır. Dördüncü bölümde açıklandığı üzere bu yöntemde gerekli deney sayısı, etken sayısı ile hızla arttığından, simpleks deneyleri sonunda daha etkili olduğu anlaşılan dört etken, değişken olarak alınmıştır. Bunlardan hücre geriliminin 25 ile 150 volt arasında 6 değişik düzeyinde, kobalt(II) asetat derişiminin 10 ile 160 mM arasında 6 değişik düzeyinde, sodyum asetat derişiminin 100 ile 850 mM arasında 6 değişik düzeyinde, ve sıcaklığın 20 ile 50 °C arasında 5 değişik düzeyinde elektrolizler yapılmıştır. Bu deneylerde su yüzdesi 7,5 ; mol başına Faraday sayısı

1,00 olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca tüm deneylerde, etkisi incelenen değişken dışındakiler, simpleks optimizasyonu sonucunda bulunan optimum düzeylerinde sabit tutulmuştur.

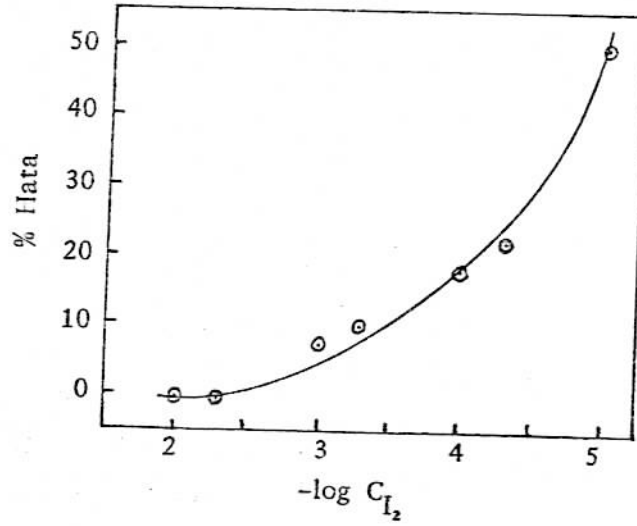
V.3.8. Kimyasal analizler

Kobalt(II) asetat kırmızı-pembe, kobalt(III) asetat ise koyu zeytin yeşili renkte olduğundan, elektrolizler sırasındaki dönüşüm çıplak gözle dahi izlenebilmektedir. Nitel analiz için ayrıca ürünün morötesi-görünür bölge spektrumu alınmıştır (EK-H).

Elektrolizlerde elde edilen kobalt(III) asetatın nicel analizi ise iyodometrik olarak yapılmıştır. Dönüm noktaları potansiyometrik olarak ve ikinci türev tekniği ile belirlenmiştir. Elektroliz çözeltisinden alınan 5-10 mL'lik bir örnek, aşırı potasyum iyodürün¹ 30 mL damıtık suda çözülmesi ve 5 mL 1:1 sülfürik asitle asitlendirilmesi ile elde edilen çözeltiye eklenerek kapaklı bir erleninde karanlıkta 4-5 dakika bekletildikten sonra 0,025 N ayarlı sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir (Vogel 1961). Uzunca zaman alan potansiyometrik titrasyonlar sırasında fazla iyodürün hava oksijeni ile yükseltgenerek sebep olacağı pozitif hata oranının maksimum değeri, yapılan kör denemeler sonucunda %1,7 olarak bulunmuştur. Ayrıca, elektrolizler sırasında kobalt(III)'den başka herhangi bir yükseltgen tür oluşmadığı da yapılan kör denemelerden anlaşılmıştır. Öte yandan analizlerin farklı örnek hacimleri ile tekrarlanmasında farklı sonuçlar bulunması ve büyük örnek hacimleri ile daima daha düşük kobalt(III) derişimlerine varılması üzerine seyreltikliğin analiz sonucuna etkisini inceleme gereği duyulmuştur. Bu amaçla standart dikromat çözeltileri yardımıyla, analiz çözeltisindeki I₂ derişimleri 10⁻⁵ ile 10⁻² M olacak şekilde yedi ayrı örnek miktarı ile iyodometrik analizler yapılmıştır. Analiz çözeltisindeki

¹Iyodat içermemektedir.

I_2 derişimi ile yüzde hata arasındaki ilişki Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Buna göre çözeltide $5 \cdot 10^{-3}$ M'dan daha düşük iyot derişimi meydana getiren örnek miktarları, önemli hatalara sebep olabilmektedir. Bu nedenle, kobalt(III)'ün iyodür ile tepkime stokiyometrisinin de dikkate alınmasıyla, analiz çözeltilerinde kobalt(III) asetat derişimlerinin en az 10^{-2} M olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun sonucu olarak da, daha seyreltik olması beklenen analiz çözeltileri için daha büyük örnek hacimlerinin alınmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 5.5. Analiz çözeltisi seyreltikliğinin hata oranına etkisi

V.3.9. Verim hesaplarında kullanılan eşitlikler

$$1. \text{ Dönüşüm yüzdesi (DY)} = \frac{C_{\bar{u}}}{C_s} \cdot 100$$

$C_{\bar{u}}$: Elektrolizle elde edilen kobalt(III) derişimi

C_s : Elektroliz için alınan kobalt(II) derişimi

$$2. \text{ Akım verimi (AV)} = \frac{DY}{MBFS}$$

MBFS : Bir mol kobalt(II) asetat başına hücreden geçen yük miktarı (Faraday sayısı olarak)

$$3. \text{ Hacim zaman verimi (HZV)} = 60000 \frac{C_{\bar{u}}}{t} \quad (\text{mol Co(III)/m}^3 \text{ st})$$

$$4. \text{ Enerji tüketimi} = \frac{2680 z U}{M_{\ddot{u}} AV} \quad (\text{kW st/kg})$$

z : Bir mol ürün oluşumu için gerekli elektron mol sayısı

U : Toplam hücre gerilimi (V)

$M_{\ddot{u}}$: Ürünün formül ağırlığı (236 olarak alınmıştır)

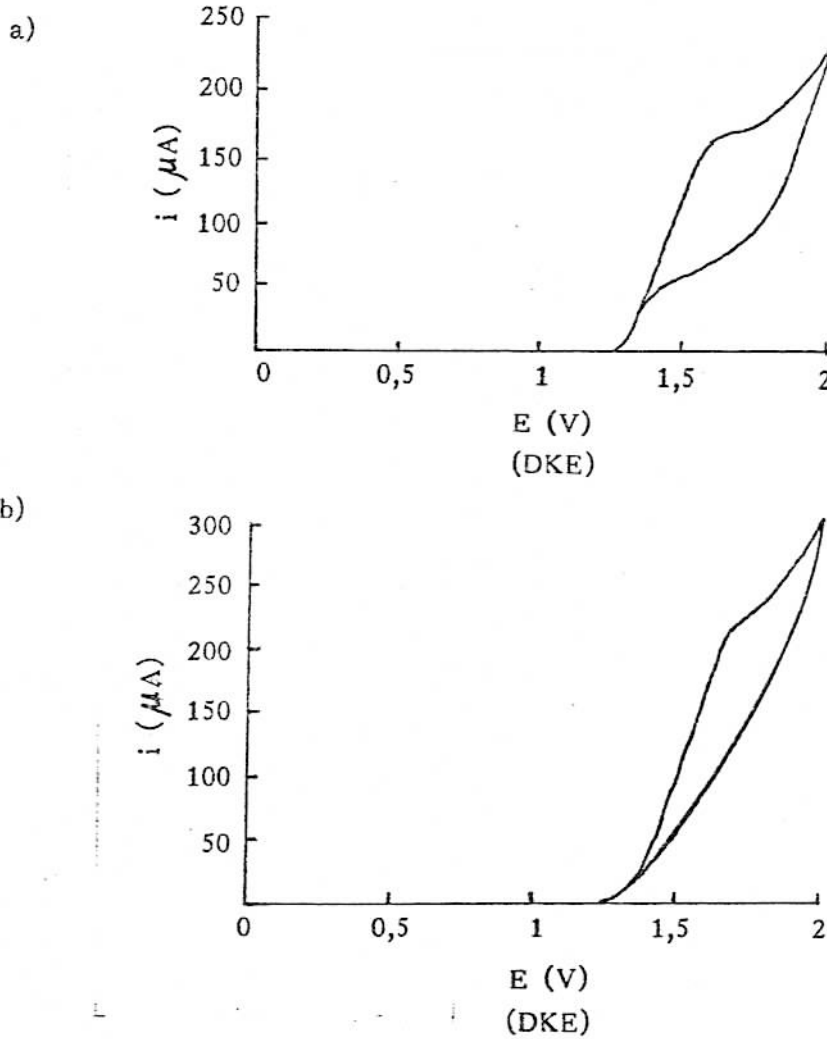
V.3.10. Elektroliz sonuçlarının tekrarlanırlığı

Optimizasyonun başarısı deneylerin tekrarlanırlığına bağlı olduğundan elektroliz sonuçlarının tekrarlanırlığını inceleme gereği duyulmuştur. Birer gün arayla tekrarlanan elektrolizlerde sonuçlar arasındaki farkın %2,3'ü geçmediği ve bağıl standart sapmanın %1,8 olduğu görülmüştür. Bu tekrarlanırlık, optimizasyon açısından yeterli olmaktadır.

VI. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

VI.1. Çevrimli Voltametri Sonuçları

Şekil 6.1'de verilmiş olan voltamogramlardan, kobalt(II) asetatın yükseltgenmesinin 1,6 voltta gerçekleştiği ve bu dönüşümün tersinmez olduğu görülmektedir. Tersinmez pik potansiyelinden sonraki akım artışı ise asetik asit-sodyum asetat sisteminin bozunmasına (Kolbe tepkimesi) karşılık gelmektedir.



Şekil 6.1. Kobalt(II) asetatın çevrimli voltamogramları
a-30 mV/s tarama hızında, b-100 mV/s tarama hızında

Tersinmez yükseltgenme potansiyelinin 1,6 volt olması, 34 tabakadan oluşan iki kutuplu reaktöre uygulanması gereken gerilimin en az 54 volt olması gerektiğini göstermektedir. Bu sınır, elektrolizin yeterli bir hızda cereyan etmesi için gerekecek aşırı gerilimin ve tabakalar arasındaki gerilim düşmelerinin büyüklüğüne göre daha yüksek olabilecektir. Bu nedenle ayrıca, preparatif elektrolizin yapılacağı hücrede akım-gerilim ölçümlerinin yapılması yerinde olur.

Çevrimli voltametri deneyleri, çok tabakalı iki kutuplu bir hücrede kobalt(II) asetat elektrolizi için gerekli olan hücre gerilimi hakkında kesin bilgi vermemekle beraber, tepkimenin tersinmezliğini ortaya koymaları açısından önemlidirler. Çünkü tepkimenin tersinmez olmaması halinde, anotta meydana gelen kobalt(III) asetat, katotta tekrar kobalt(II) asetata indirgenecek, ve bu durum birçok teknik güçlüğü olan diyaframlı hücre tasarımını gerektirecektir.

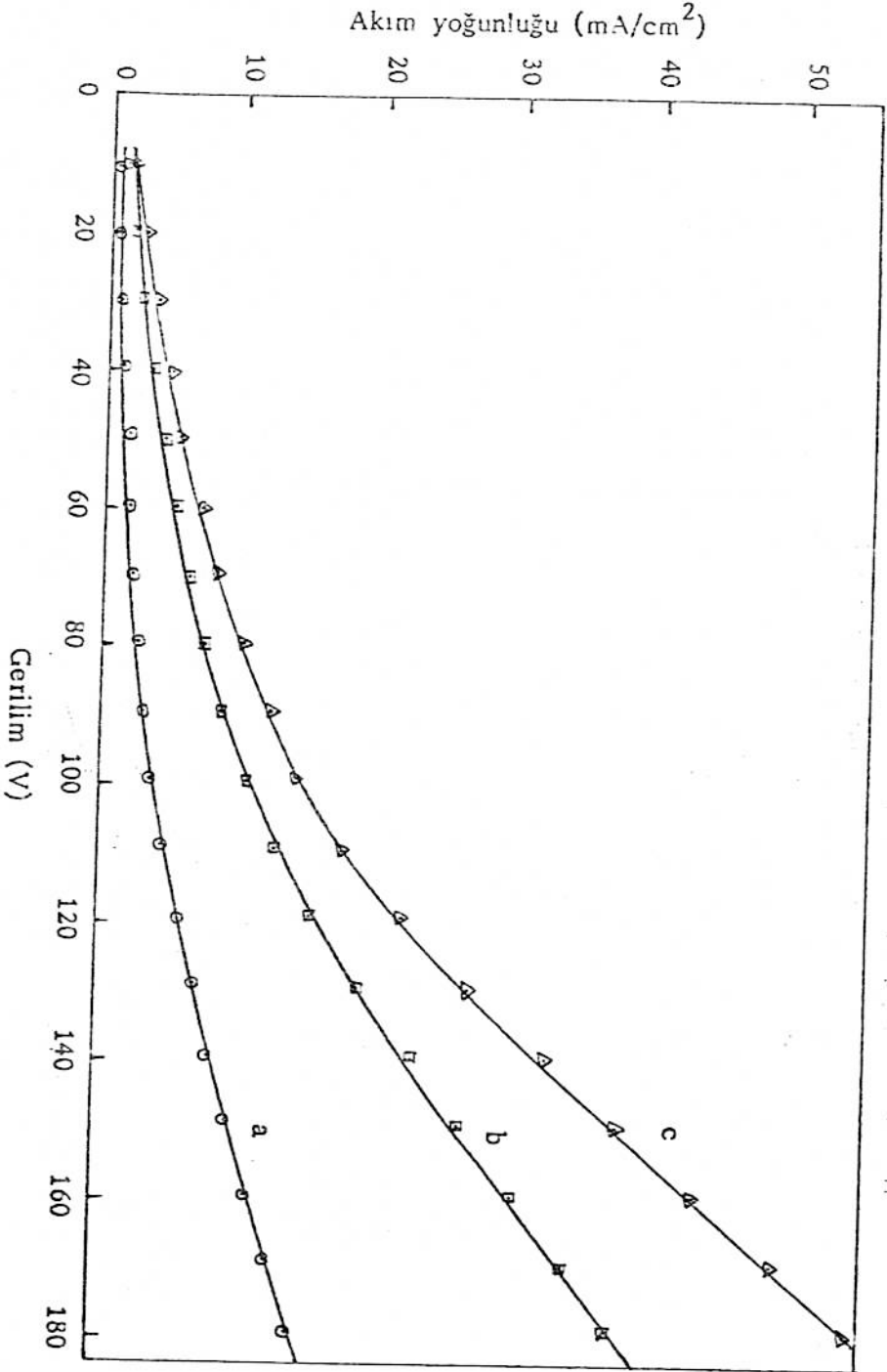
VI.2. İki Kutuplu Dolgulu Hücrede Akım-Gerilim Ölçümleri

Kobalt(II) asetat içermeyen sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri Şekil 6.2'de görülmektedir. Bu eğrilerden, Kolbe tepkimesinin yüksek sodyum asetat derişimli çözeltilerde artan bir önem kazandığı ve 60-70 voltun üzerindeki gerilimlerde kayda değer ölçüde cereyan ettiği anlaşılmaktadır. 100 voltun üzerindeki gerilimlerde bu tepkimenin hızının önemli ölçüde artması, bu gerilimin üzerinde yapılacak kobalt(II) asetat elektrolizlerinde akım veriminin düşmesi için bir sebep olabilecektir. Ancak, Bölüm II.1'de belirtildiği gibi çözeltilerde başka bir elektroaktif madde varlığının, diğerinin yükseltgenme potansiyelini değiştirebileceği unutulmamalıdır. Kolbe tepkimesi sonucunda çıkan karbon dioksitin izlenmesi ile elde edilen veriler de bu tepkime için gerilim ve sodyum asetat derişimi hakkında yukarıda söylenenleri doğrulamaktadır (Şekil 6.6).

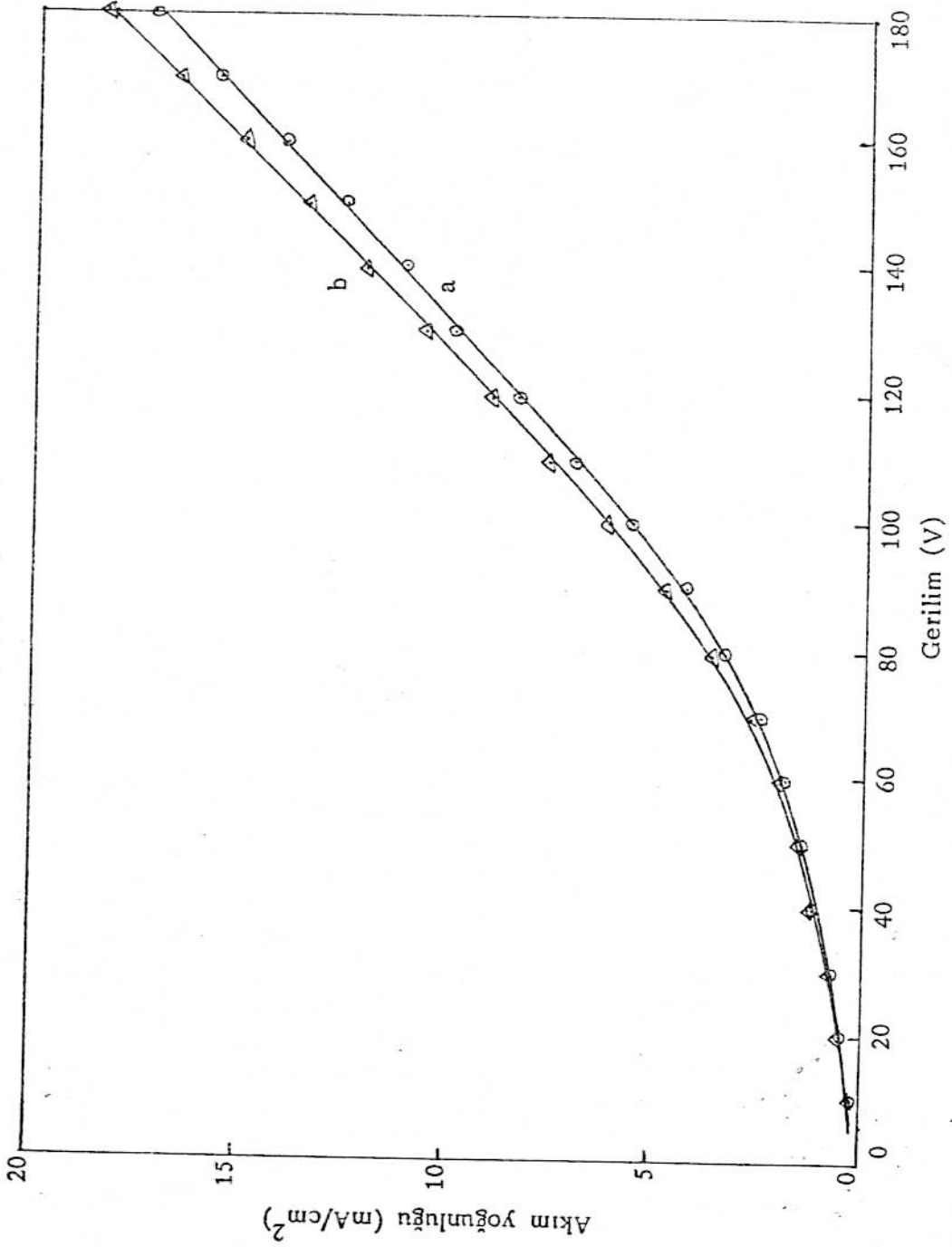
Kobalt(II) asetat derişiminin elektroliz edilecek çözeltilerin akım-gerilim eğrileri üzerindeki etkisi, Şekil 6.3'de görüldüğü gibi önemsizdir. Bu durum, kobalt(II) asetatın kobalt(III) asetata yükseltgenme tepkime hızının, elektrot yüzey olaylarının kinetiği ile denetlenmesi olasılığını ortaya koymaktadır.

Kobalt(II) asetat içeren çözeltilerde sodyum asetat derişiminin akım-gerilim eğrileri üzerindeki etkisi ise (Şekil 6.4), kobalt içermeyen çözeltilerdeki benzerlik göstermektedir.

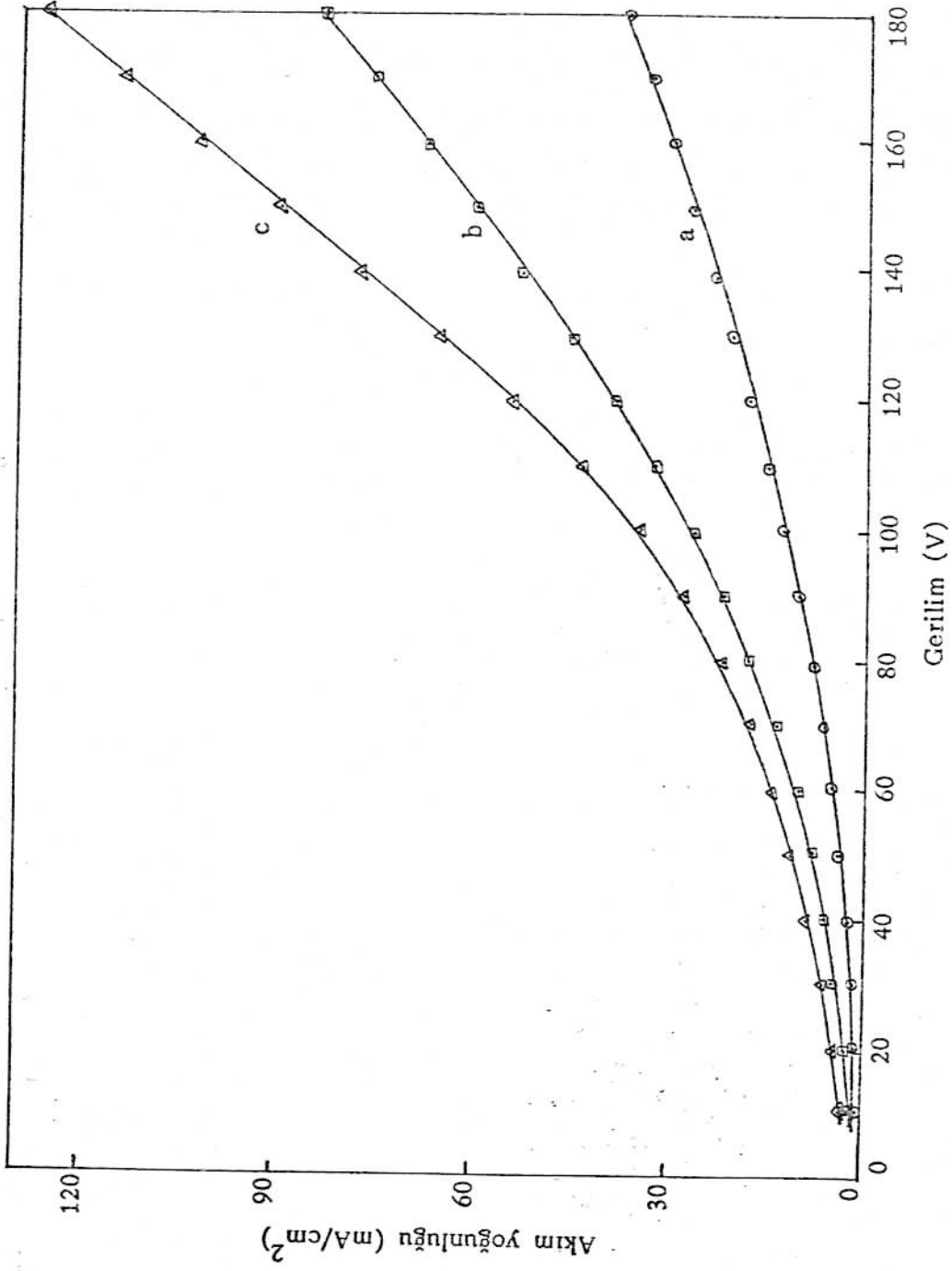
Su oranının artması, beklendiği üzere akım-gerilim eğrilerini önemli ölçüde etkilemektedir (Şekil 6.5). Sulu çözeltilerde Kolbe tepkimesinin daha düşük gerilimlerde gerçekleştiği bilinmektedir. Bu nedenle su oranının akım verimi üzerinde kritik bir etkiye sahip olabileceği düşünülebilir.



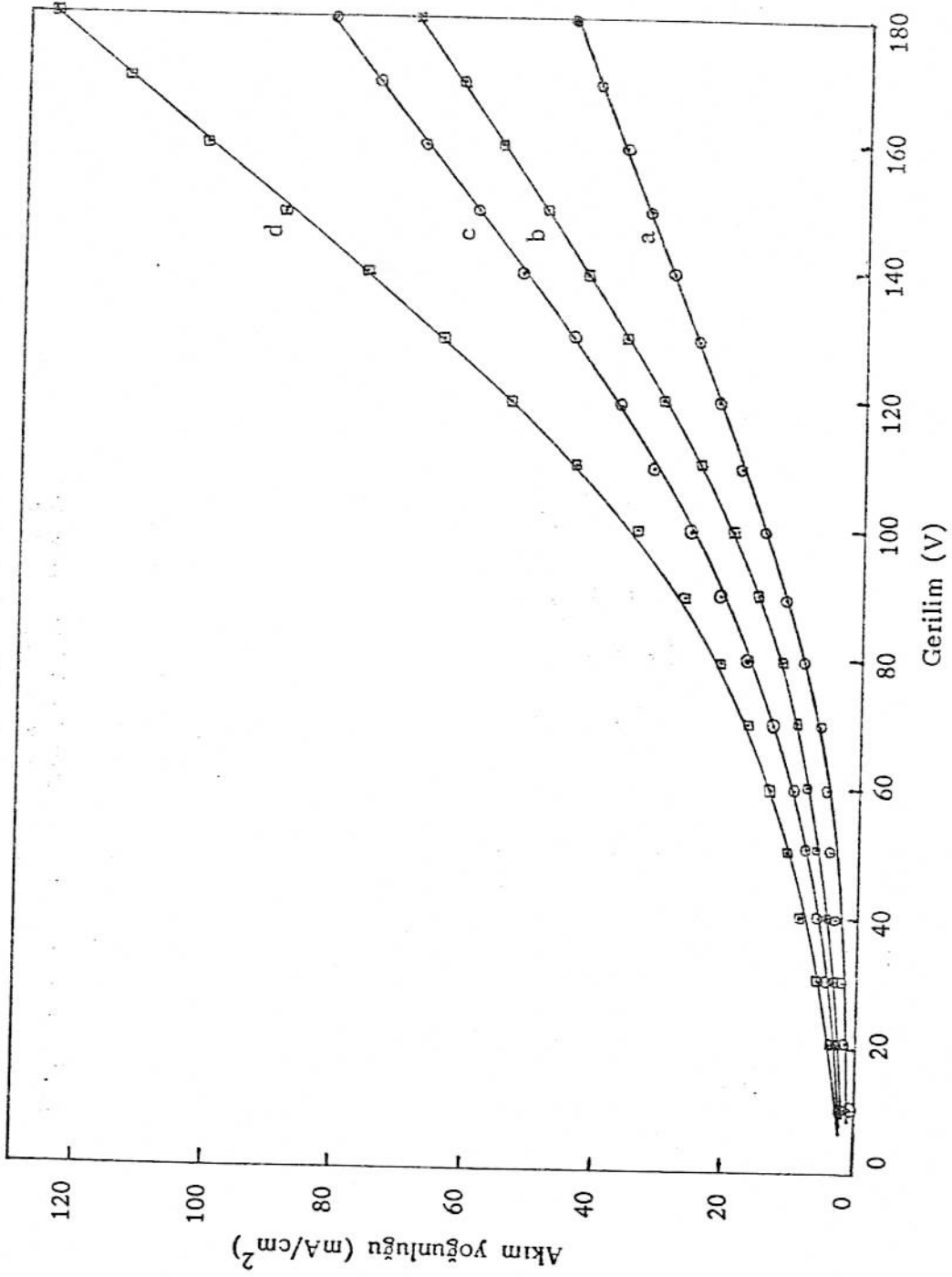
Şekil 6.2. Asetik asitte sodyum asetat çözeltilerinin akım-gerilim eğrileri (25 °C, %5 su)
a-100 mM NaOAc, b-300 mM NaOAc, c-500 mM NaOAc



Şekil 6.3. Kobalt(II) asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi (25 °C, 100 mM NaOAc, %5 su)
 a-100 mM Kobalt(II) asetat, b-200 mM Kobalt(II) asetat



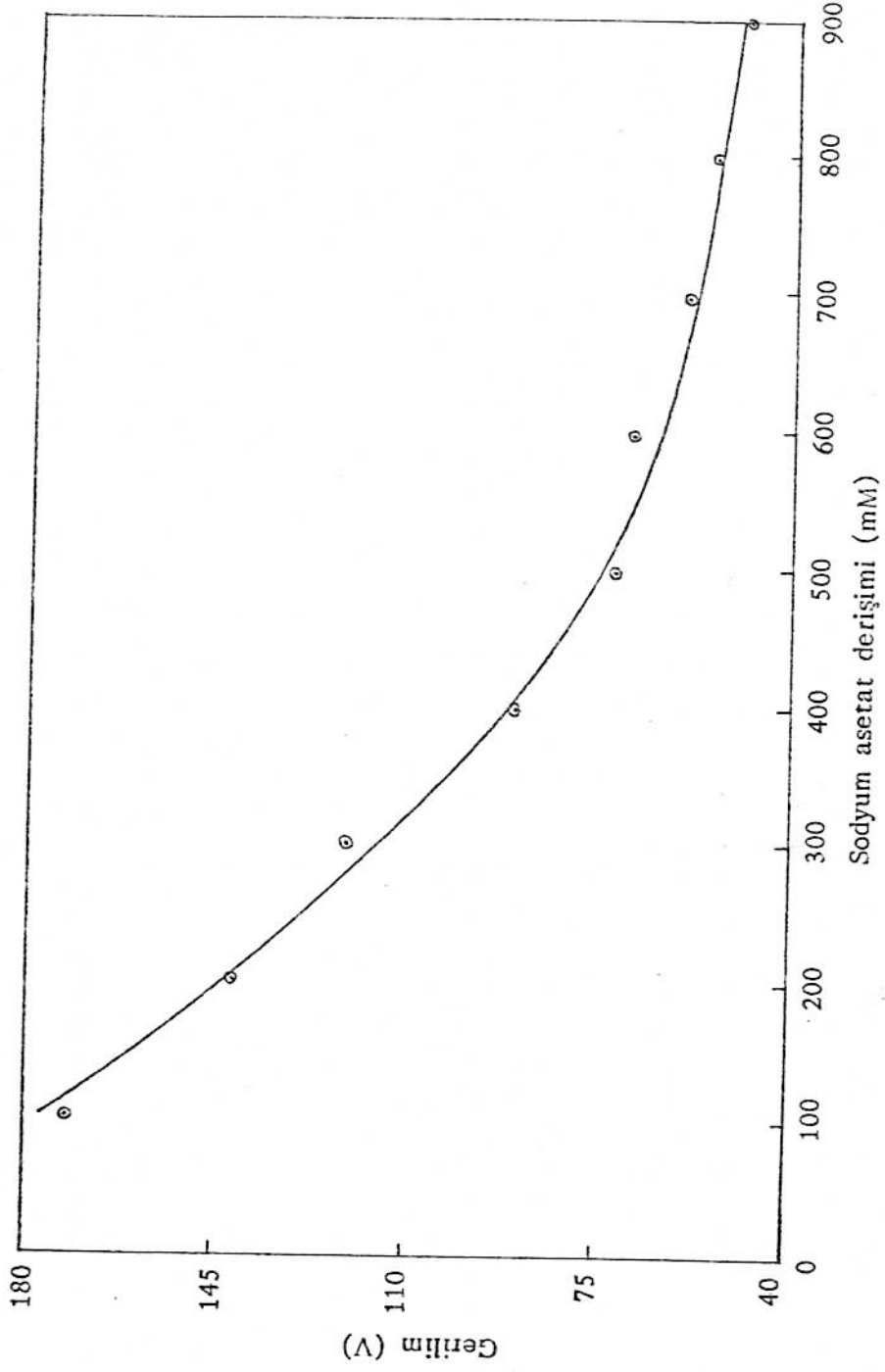
Şekil 6.4. Sodyum asetat derişiminin akım-gerilim eğrilerine etkisi (25 °C, 100 mM kobalt(II) asetat, %10 su)
a-100 mM NaOAc, b-300 mM NaOAc, c-500 mM NaOAc



Şekil 6.5. Su oranının akım-gerilim eğrilerine etkisi (25 °C, 100 mM kobalt(II) asetat)

a-300 mM NaOAc, %5 su; b-500 mM NaOAc, %5 su

c-300 mM NaOAc, %10 su; d-500 mM NaOAc, %10 su



Şekil 6.6. Karbondioksit çıkışının hücre gerilimine ve sodyum asetat derişimine bağımlılığı

VI.3. Kobalt(III) Asetat Elektrosentezi Üzerindeki Çalışmalar

Bu bölümde sırasıyla simpleks optimizasyon sonuçları ve her defasında tek etken deney sonuçları verilerek tartışılmış, ve ortak değerlendirmelere yer verilmiştir.

VI.3.1. Simpleks optimizasyonu deney sonuçları

Çizelge 5.1'de, ilk simpleksi oluşturmak üzere yapılması gereken yedi deneyin koşulları verilmiştir. Bu koşullarda yapılan elektrolizlerle, koşulları simpleks algoritmasına göre belirlenen ve her biri bir simpleks adımı oluşturan sonraki elektrolizlerde elde edilen sonuçlar deney koşulları ile birlikte Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Optimizasyon boyunca dönüşüm oranlarında sağlanan değişimler Şekil 6.7'de görülmektedir. İlk yedi elektrolizin koşulları, Bölüm V.3.6'da açıklanan yonteye göre keyfi olarak belirlendiğinden ve bu deneyler sonunda henüz bir simpleks adımı gerçekleşmediğinden, dönüşüm oranlarında bir artış görülmemektedir. Buna karşılık ilk simpleks adımından 18. simpleks adımına kadar dönüşüm oranlarında iki istisna ile sürekli bir artış gözlenmiştir. Öte yandan 21. elektrolizde %68'e ulaşan dönüşüm oranında, bundan sonraki 15 elektrolizle yalnızca %4'lük bir artış sağlanabilmesi, daha fazla deney ile kayda değer bir artış sağlanamayacağı izlenimini vermektedir. Gerçekten de, yakınsamaların izlenmesi için çizilen yanıt başına standart sapma grafiğinden (Şekil 6.8) görüldüğü gibi sapmalarda gözlenen değişimler 23. deneye kadar artarak bir maksimuma ulaşmış, daha sonra 36. deneye kadar hızlı bir düşüş göstermiştir. Son dört deneyde ise standart sapmalarda önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

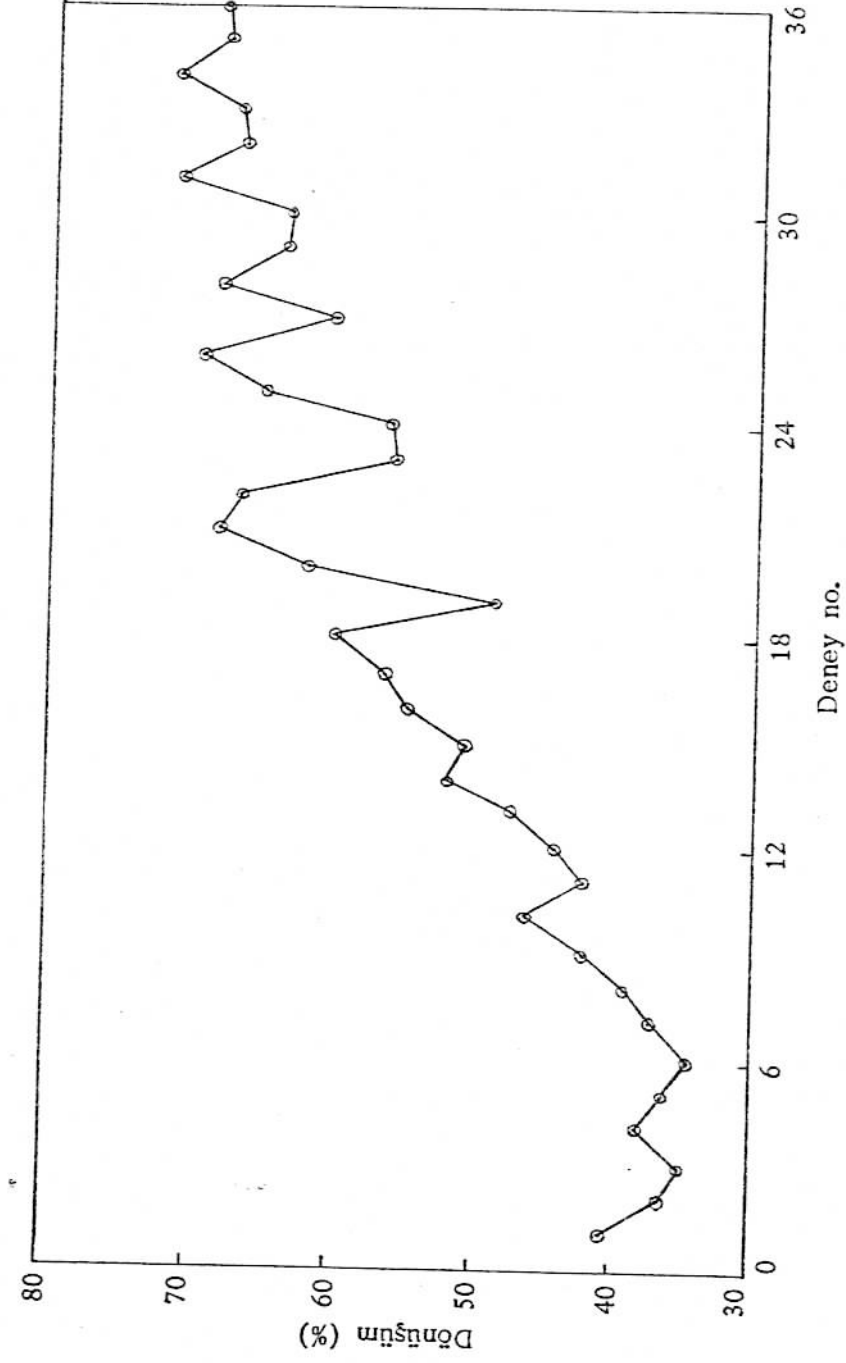
Öte yandan optimizasyon boyunca değişken düzeylerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, optimuma doğru ilerlemede hangi değişkenlerin daha etkin olduğu hakkında da bir fikir vermektedir. Örneğin, hücre geriliminde op-

Çizelge 6.1. Simpleks optimizasyonu deney sonuçları

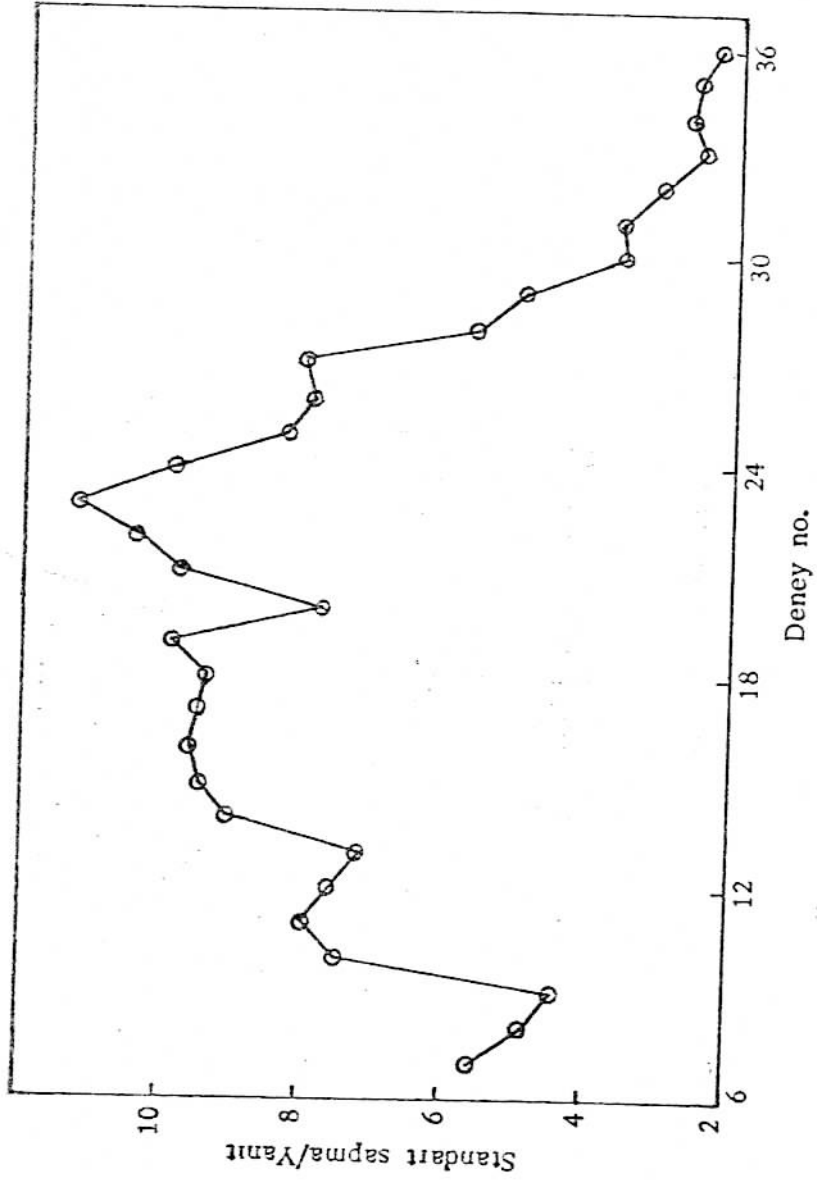
Deney no.	Simpleks algoritmasına göre elektroliz koşulları										SONUÇLAR						
	Toplam hücre gerilimi (V)	Kobalt(II) asetat derişimi (mM)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su yüzdesi	Sıcaklık (°C)	MBS	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Elektroliz süresi (dk)	Kobalt(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi	Hacim zaman verimi (mol/m ³ ·st)	Enerji tüketimi (kW·st/kg)				
1	115	125	325	8,5	40	1,150	29,7	242	50,6	40,5	35,2	12,6	37,1				
2	141	125	325	8,5	40	1,150	45,9	154	45,6	36,5	31,8	17,8	50,4				
3	128	151	325	8,5	40	1,150	37,1	232	52,6	34,9	30,3	13,6	48,0				
4	128	134	415	8,5	40	1,150	43,8	175	51,0	38,0	33,1	17,5	44,0				
5	128	134	347	9,5	40	1,150	40,6	190	48,7	36,3	31,6	15,4	46,0				
6	128	134	347	8,5	46	1,150	42,3	180	46,0	34,3	29,8	15,3	48,7				
7	128	134	347	8,5	41	1,410	39,8	238	49,3	36,8	26,1	12,4	55,7				
8	128	134	348	9	34	1,237	36,5	228	52,1	38,9	31,5	13,7	46,2				
9	128	111	377	9	38	1,265	40,9	172	46,5	41,8	33,1	16,2	44,0				
10	128	91	404	9	38	1,323	42,5	141	41,8	46,0	34,8	17,8	41,8				
11	128	114	374	8	38	1,323	39,1	193	48,2	42,3	31,9	15,0	45,5				
12	111	119	413	8,5	37	1,381	30,9	266	52,6	44,2	32,0	11,9	39,4				
13	118	105	413	8,5	35	1,112	34,0	172	49,1	46,8	42,1	17,1	31,9				
14	113	91	445	8,5	31	0,962	30,5	144	46,8	51,4	53,4	19,5	24,0				
15	113	91	355	8,5	33	1,309	27,0	219	46,0	50,6	38,7	12,6	33,2				
16	108	76	424	8	38	1,246	29,8	160	41,6	54,7	43,9	15,6	27,9				
17	119	69	480	8,5	32	1,365	36,4	130	39,0	56,5	41,4	18,0	32,7				
18	103	65	466	9	32	1,206	26,5	146	38,9	59,9	49,7	16,0	23,6				

Çizelge 6.1'in devamı

Deney no.	Simpleks algoritmasına göre elektroliz koşulları										SONUÇLAR						
	Toplam hücre gerilimi (V)	Kobalt(II) asetat derişimi (mM)	Sodyum asetat derişimi (mM)	Su yüzdesi	Sıcaklık (C)	MBRS	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Elektroliz süresi (dk)	Kobalt(III) asetat derişimi (mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi	Hacim zaman verimi (mol/m ³ st)	Enerji tüketimi (kw st/kg)				
19	112	100	421	8,5	36	1,308	31,3	209	48,5	48,5	37,1	13,9	34,3				
20	95	73	460	8	29	1,142	20,8	201	44,8	44,8	53,8	13,4	20,1				
21	78	64	487	7,5	25	1,052	13,7	240	43,4	43,4	64,6	10,9	13,7				
22	99	52	465	8	28	1,072	22,0	126	34,7	34,7	62,2	16,5	18,1				
23	108	80	408	8,5	32	1,230	26,5	185	44,2	44,2	45,0	14,4	27,3				
24	108	79	450	8,5	31	1,079	27,8	153	44,2	44,2	51,8	17,3	23,7				
25	97	60	495	8,5	22	1,088	20,1	163	38,9	38,9	59,7	14,3	18,5				
26	93	50	540	8	25	1,057	20,3	130	34,8	34,8	65,8	16,1	16,1				
27	103	70	469	8,5	29	1,109	25,3	155	42,1	42,1	54,2	16,3	21,6				
28	72	51	494	8	22	0,830	12,2	174	34,7	34,7	82,1	12,0	10,0				
29	97	61	479	8,5	29	1,120	22,5	151	38,9	38,9	56,9	15,5	19,4				
30	96	63	481	8,5	27	1,073	21,5	158	40,0	40,0	59,2	15,2	18,4				
31	83	50	506	7,5	23	1,000	15,5	165	35,7	35,7	71,3	13,0	13,2				
32	92	58	488	8	27	1,068	19,6	158	38,6	38,6	62,3	14,7	16,8				
33	92	57	496	8	24	1,050	18,8	161	38,3	38,3	64,0	14,3	16,3				
34	80	50	508	7,5	22	0,952	14,0	169	35,8	35,8	75,2	12,7	12,1				
35	91	53	485	8	26	1,031	18,5	146	35,9	35,9	65,8	14,8	15,7				
36	87	55	500	8	24	1,019	17,0	165	37,6	37,6	67,1	13,7	14,7				



Şekil 6.7. Co(II)-Co(III) dönüşüm oranının optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 6.8. Yanıt başına standart sapmanın optimizasyon boyunca değişimi

timizasyon boyunca belirgin bir düşüş görülmektedir. Diğer bir deyişle hücre geriliminin 130 voltlardan 70-90 voltlara düşmesi sırasında dönüşüm oranı da %35'lerden %70'lere yükselmiştir. Bu sonuç, beklendiği üzere hücre geriliminin önemli bir değişken olduğunu ortaya koymaktadır. Optimum koşullar için hücre geriliminin 80 volt dolayında bulunması gerektiği, yüksek gerilimlerde Kolbe tepkimesinin, kobalt(III) veriminin düşmesine sebep olduğu söylenebilir (Şekil 6.9).

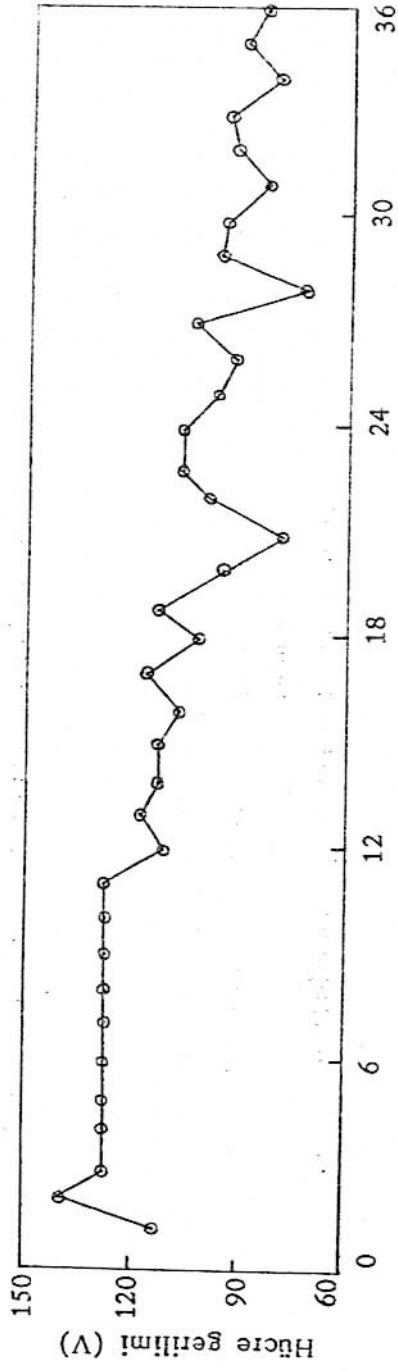
Kobalt(II) asetat derişiminin dönüşüm üzerinde en az hücre gerilimi kadar etkili olduğu Şekil 6.10'dan anlaşılmaktadır. En yüksek dönüşüm oranları, en düşük kobalt(II) asetat derişimlerinde gerçekleşmiştir.

Optimizasyon boyunca aynı bir yönde belirgin değişme gösteren değişkenlerden biri de sodyum asetat derişimidir (Şekil 6.11). Optimizasyon boyunca dönüşüm oranına paralel olarak sodyum asetat derişimi de 325 mM'dan 500 mM'a yükselmiştir.

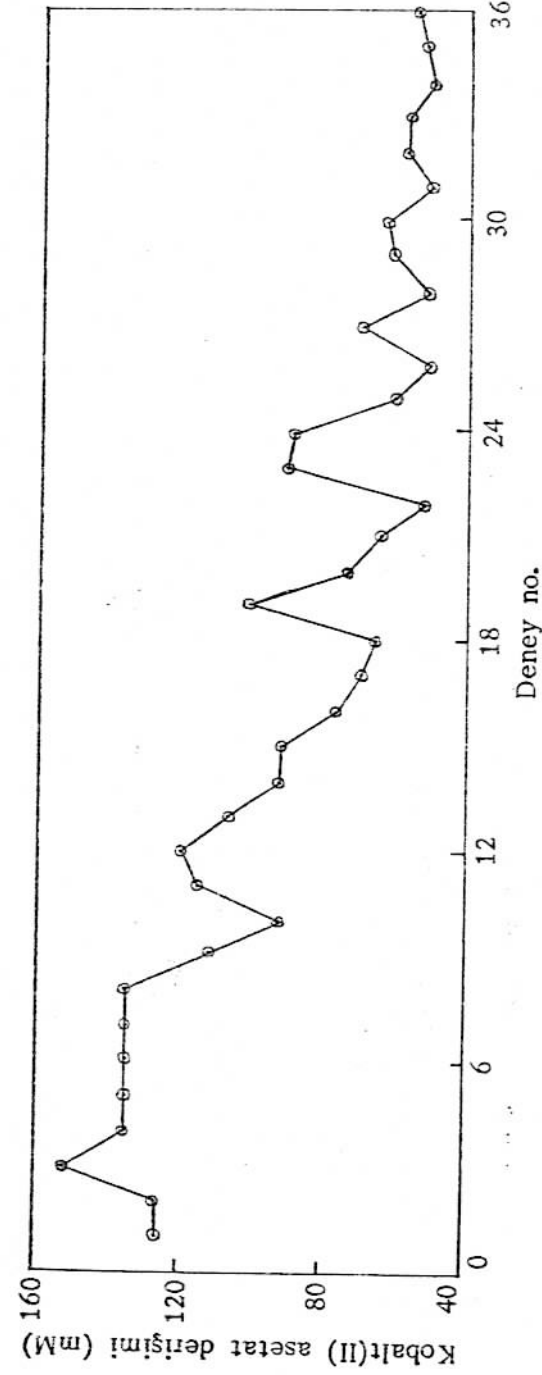
Şekil 6.13'den yüksek sıcaklığın dönüşüm oranını olumsuz yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Su oranının ve mol başına Faraday sayısının optimizasyon boyunca gösterdikleri değişmeler (Şekil 6.12 ve Şekil 6.14), bu değişkenlerin dönüşüm oranı üzerindeki etkileri hakkında yeterli bilgi vermemektedirler. Bu değişkenlerin dönüşüm oranı üzerinde diğerleri kadar etkili olmadığı düşünülebilir.

Yukarıda bahsedilen standart sapmaların bir minimum düzeye inmiş ve değişimlerinin de pratikçe sona ermiş olması, simpleks deneylerinin sonlandırılmasına esas oluşturmuştur. 36 deney içinde en yüksek dönüşüm oranınının 34. deneyde gerçekleştiği görülmüştür. Buna göre optimum koşullar aşağıdaki gibidir :

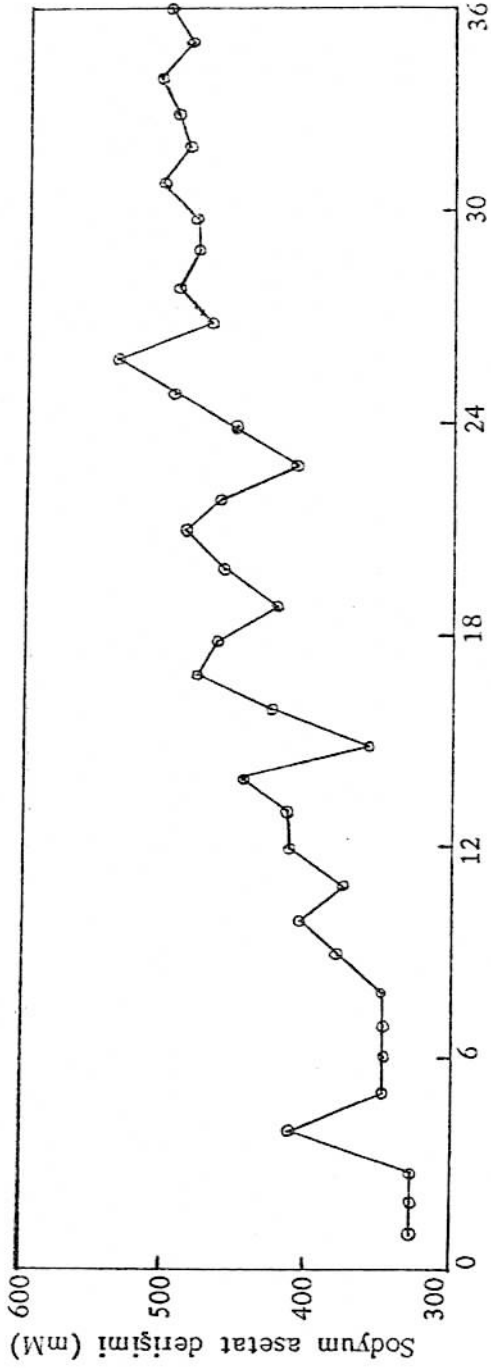
Toplam hücre gerilimi	: 80 volt
Kobalt(II) asetat derişimi	: 50 mM
Sodyum asetat derişimi	: 508 mM
Su yüzdesi	: 7,5
Sıcaklık	: 22 °C
Mol başına Faraday sayısı	: 0,952
<hr/>	
Dönüşüm yüzdesi	: 71,6



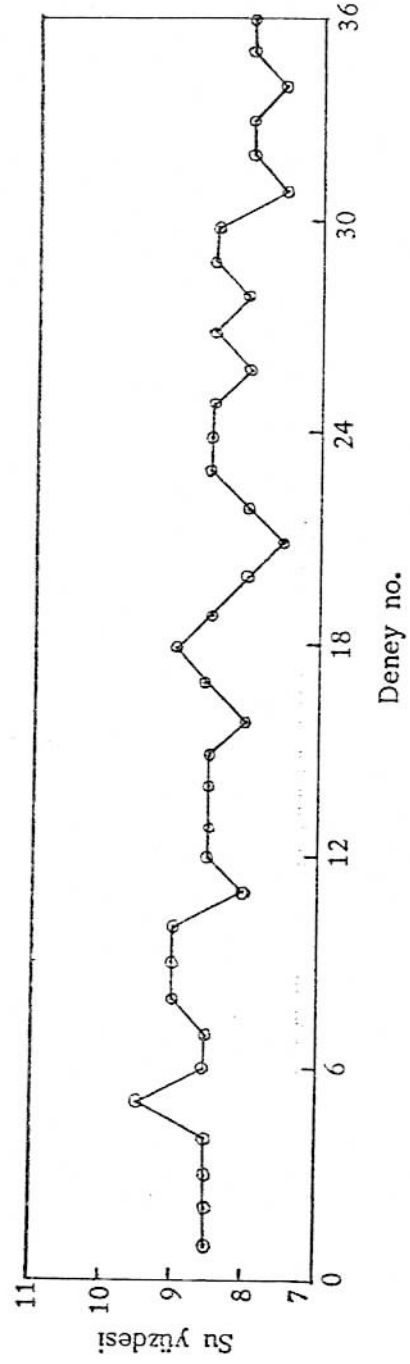
Şekil 6.9. Hücre geriliminin optimizasyon boyunca değişimi



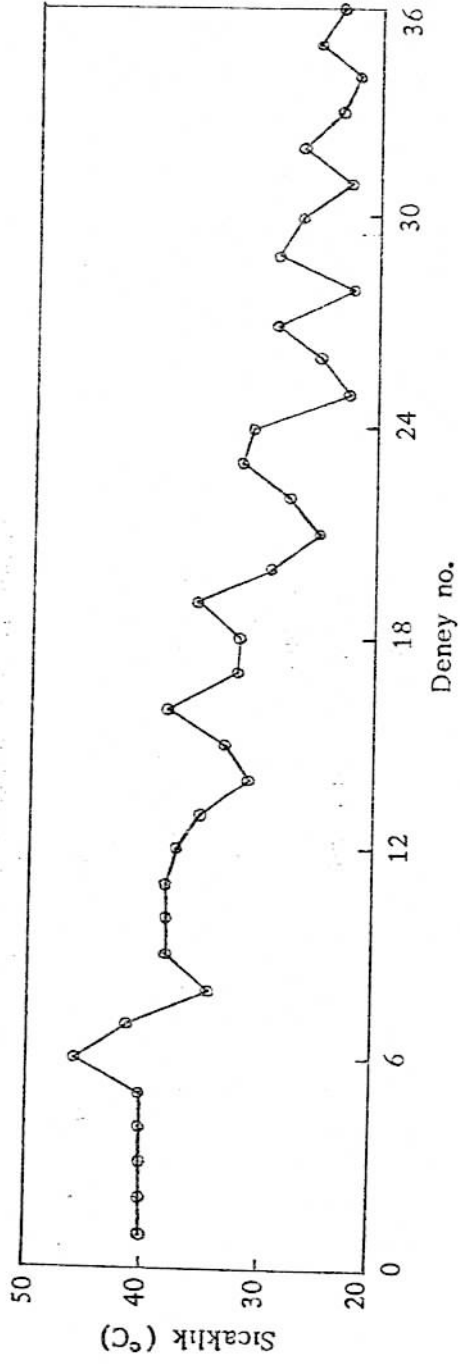
Şekil 6.10. Kobalt(II) asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



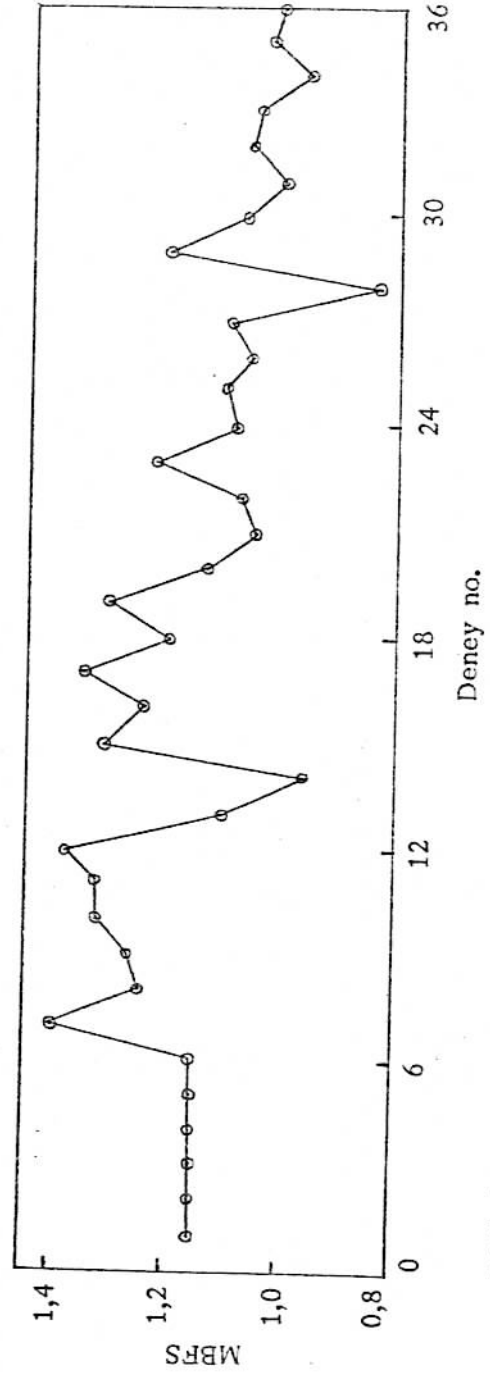
şekil 6.11. Sodyum asetat derişiminin optimizasyon boyunca değişimi



şekil 6.12. Su yüzdesinin optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 6.13. Sıcaklığın optimizasyon boyunca değişimi



Şekil 6.14. Mol başına Faraday sayısının optimizasyon boyunca değişimi

Öte yandan optimizasyon boyunca kobalt(II) asetat derişiminin ve sıcaklığın, çalışma aralıkları için seçilen değerlerinin alt sınırına ulaştığı, sodyum asetat derişiminin ise seçilen üst sınıra doğru yaklaştığı dikkate alınca, bu sınırların dışında daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşma olasılığının bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu durumu araştırmak ve etkenlerin dönüşüm oranı üzerindeki etkilerini daha net bir şekilde görebilmek için her defasında tek etken yöntemiyle deneyler yapılmasına karar verilmiştir. Simpleks deney sonuçları, daha yüksek dönüşüm oranları sağlaması muhtemel olan koşulların yönünü açık olarak gösterdiğinden, optimizasyona simpleks yöntemiyle (çalışma aralıklarını genişleterek) devam etme gereği duyulmamıştır.

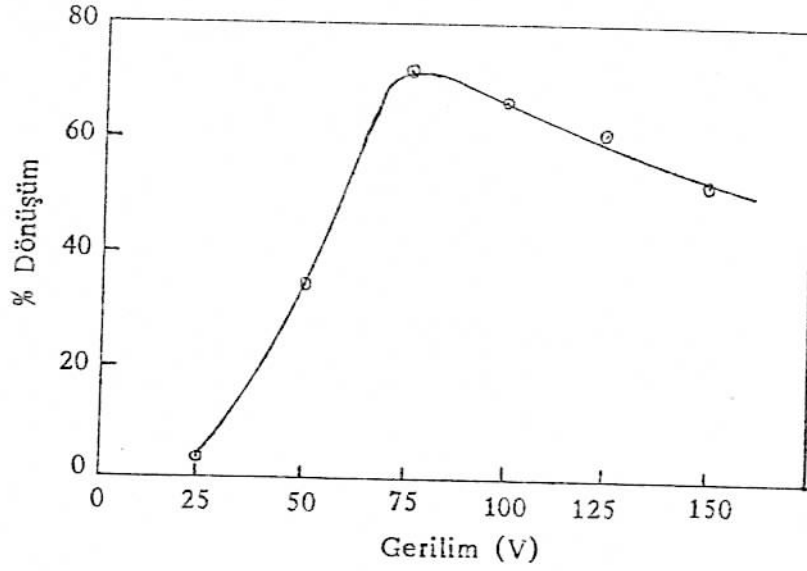
VI.3.2. Her defasında tek etken deney sonuçları

Elektroliz koşulları ve bu elektrolizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de toplanmıştır. Değişken olarak seçilen dört etkenin ayrı ayrı dönüşüm oranı üzerindeki etkileri Şekil 6.15-6.18'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Dönüşüm oranının sıcaklık ve kobalt(II) asetat derişimi ile azalması, sodyum asetat derişimi ile artması ve 75 voltun üzerinde gerilim ile azalması, simpleks deneylerinden çıkarılan ilgili sonuçları doğrulamaktadır. Ayrıca 500 mM'ın üzerindeki sodyum asetat derişimlerinde dönüşüm oranının yükselmeye devam ettiği ancak katkısının giderek azaldığı anlaşılmış bulunmaktadır. Benzer şekilde, artan kobalt(II) asetat derişimlerinin dönüşüm üzerindeki olumsuz etkisi de giderek azalmaktadır. Sıcaklığın olumsuz etkisi ise tam tersine giderek artmaktadır. Grafiğinde belirgin bir tepe özelliği görülen tek değişken, hücre gerilimi olmuştur. Dönüşüm oranı 75 volta kadar gerilimle hızla yükselmekte, daha sonra yavaş bir şekilde düşmektedir. Bu davranışlar, aşağıdaki kesimde diğer sonuçlarla birlikte tartışılacaktır.

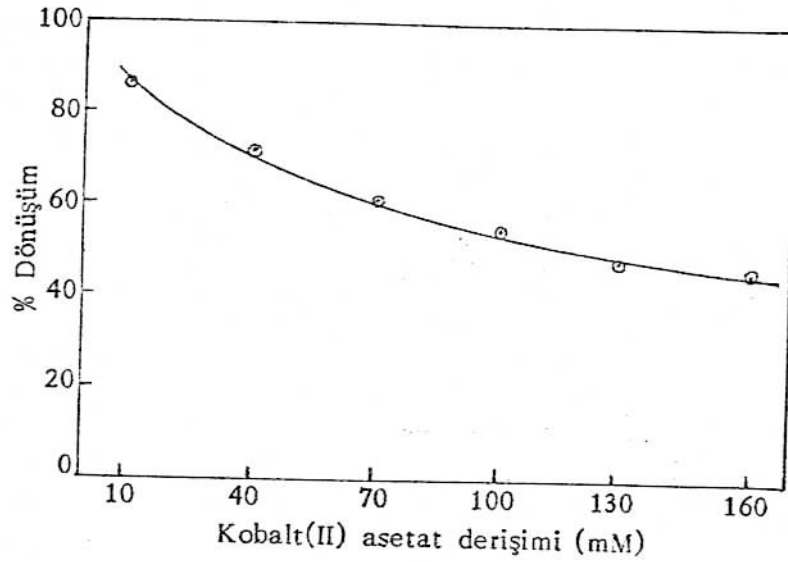
10 mM Kobalt(II) asetat derişimi ile çalışılan yedinci deneyde %87,6

Çizelge 6.2. Her defasında tek etken deney sonuçları

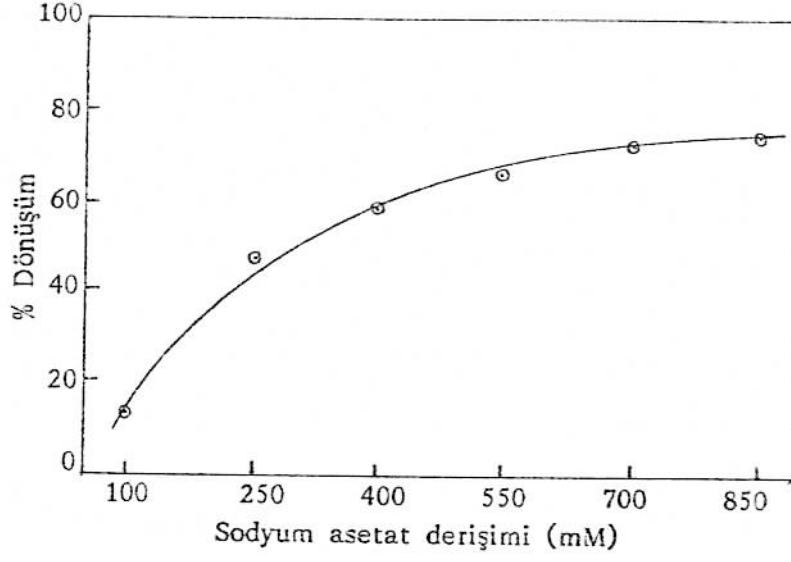
Deney no.	ELEKTROLİZ KOŞULLARI						SONUÇLAR						
	Toplam hücre gerilimi (V)	Kobalt(II) asetat derişimi(mM)	Sodyum asetat derişimi(mM)	Su yüzdesi	Sıcaklık (°C)	MBFS	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Elektroliz süresi (dk)	Kobalt(III) asetat derişimi(mM)	Dönüşüm yüzdesi	Akım verimi	Hacim zaman verimi (mol/m ³ · st)	Enerji tüketimi (kW · st/kg)
1	25	50	500	7,5	22	1	3,7	681	1,6	3,3	3,3	0,2	86,4
2	50	50	500	7,5	22	1	7,8	316	16,7	33,4	33,4	3,3	17,0
3	75	50	500	7,5	22	1	12,7	197	35,3	70,6	70,6	10,7	12,1
4	100	50	500	7,5	22	1	20,3	122	33,3	66,6	66,6	16,3	17,1
5	125	50	500	7,5	22	1	32,2	77	31,4	62,9	62,9	24,5	22,6
6	150	50	500	7,5	22	1	49,6	50	26,6	53,2	53,2	31,7	32,0
7	80	10	500	7,5	22	1	13,9	36	8,8	87,6	87,6	14,6	10,4
8	80	40	500	7,5	22	1	14,0	141	29,4	73,5	73,5	12,3	12,4
9	80	70	500	7,5	22	1	14,0	252	44,2	63,2	63,2	10,6	14,4
10	80	100	500	7,5	22	1	14,2	354	57,3	57,3	57,3	9,6	15,9
11	80	130	500	7,5	22	1	14,3	467	62,2	47,9	47,9	8,0	19,0
12	80	160	500	7,5	22	1	14,2	569	71,9	44,9	44,9	7,5	20,2
13	80	50	100	7,5	22	1	4,4	566	23,8	47,5	47,5	2,5	19,1
14	80	50	250	7,5	22	1	8,9	277	32,1	64,1	64,1	6,8	14,2
15	80	50	400	7,5	22	1	12,1	203	34,5	69,0	69,0	10,1	13,2
16	80	50	550	7,5	22	1	14,7	170	36,8	73,6	73,6	13,0	12,4
17	80	50	700	7,5	22	1	16,3	152	37,9	75,8	75,8	15,0	12,0
18	80	50	850	7,5	22	1	17,9	138	39,1	78,2	78,2	16,5	11,6
19	80	50	500	7,5	20	1	13,3	186	35,3	70,5	70,5	11,4	12,9
20	80	50	500	7,5	25	1	14,8	169	35,8	71,4	71,4	12,7	12,7
21	80	50	500	7,5	30	1	16,1	154	35,5	71,1	71,1	13,9	12,8
22	80	50	500	7,5	40	1	19,2	130	33,3	66,7	66,7	15,4	13,6
23	80	50	500	7,5	50	1	22,3	113	27,6	55,2	55,2	14,7	16,5
24	80	10	1000	7,5	22	1	18,0	29	9,0	89,7	89,7	19,4	10,1
25	80	10	1000	7,5	22	1	17,8	30	9,1	90,8	90,8	19,6	10,0



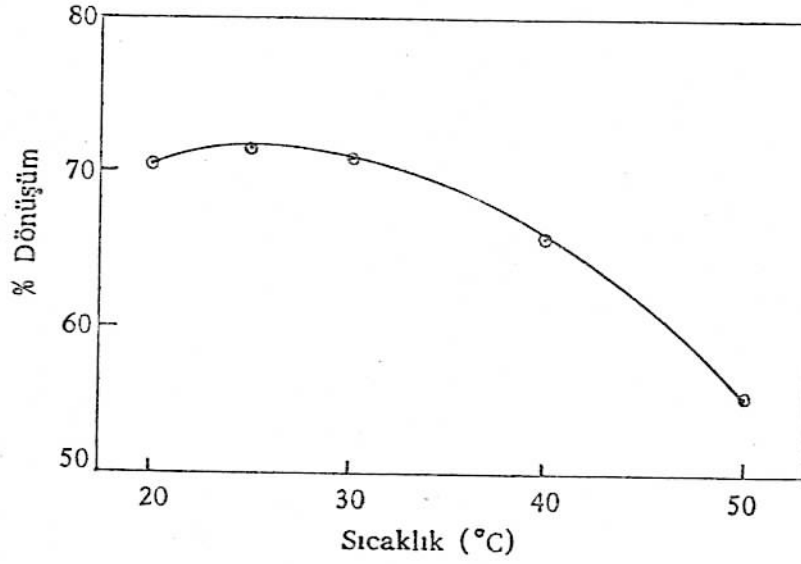
Şekil 6.15. Hücre geriliminin dönüşüm oranına etkisi. Kobalt(II) asetat derişimi 50 mM, sodyum asetat derişimi 500 mM, su yüzdesi 7,5 ; sıcaklık 22 °C, MBFS 1



Şekil 6.16. Kobalt(II) asetat derişiminin dönüşüm oranına etkisi. Hücre gerilimi 80 V, sodyum asetat derişimi 500 mM, su yüzdesi 7,5 ; sıcaklık 22°C, MBFS 1



Şekil 6.17. Sodyum asetat derişiminin dönüşüm oranına etkisi. Hücre gerilimi 80 V, kobalt(II) asetat derişimi 50 mM, su yüzdesi 7,5 ; sıcaklık 22°C, MBFS 1



Şekil 6.18. Sıcaklığın dönüşüm oranına etkisi. Hücre gerilimi 80 V, kobalt(II) asetat derişimi 50 mM, sodyum asetat derişimi 500 mM, su yüzdesi 7,5 ; MBFS 1

dönüşüm oranına ulaşılması, ve bu deneyde sodyum asetat derişiminin yeterince yüksek olmaması göz önüne alınarak aynı kobalt(II) derişiminde fakat 1 M sodyum asetat kullanarak iki elektroliz daha yapılmış ve sırasıyla %89,7 ve %90,8 dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır.

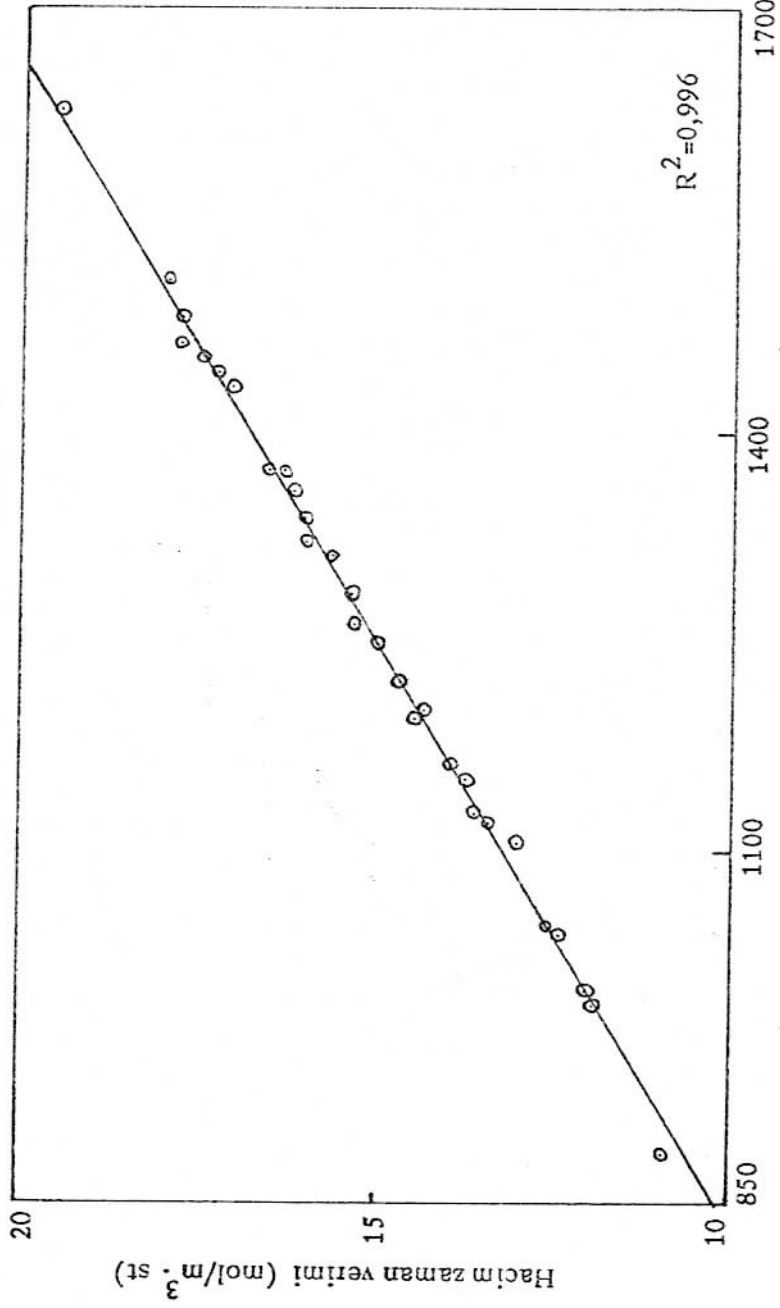
VI.3.3. Optimizasyon deneylerinin ortak sonuçları ve tartışması

Her ne kadar bu optimizasyon çalışmasında yanıt fonksiyonu olarak dönüşüm oranı seçilmişse de önceki bölümlerde belirtildiği üzere akım verimi, hacim zaman verimi ve enerji tüketimi gibi ölçütlerin de bir elektrosentez açısından önemleri büyüktür. Bu nedenle dönüşüm oranının yükseltilmesinde sağlanan başarının yanı sıra bu özelliklerin durumunun da incelenmesi ve değerlendirilmesi gerekir. Aşağıda bu tartışmaya yer verilmiştir.

Simpleks optimizasyonu deney sonuçlarının verildiği Çizelge 6.1 incelendiğinde, en yüksek dönüşüm oranının gerçekleştiği 34. deneyde hacim zaman veriminin, en yüksek değerinden (14. deney) hayli küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, hacim zaman veriminin, akım verimi ile akım yoğunluğu çarpımına bağlı olması ile ilgilidir. Çünkü akım yoğunluğu toplu tepkime hızının ölçüsü olurken akım verimi de ürün oluşumunun toplam faradaysal tepkimeler içindeki payını temsil etmektedir. Bu çalışmada elde edilen hacim zaman verimleri ile akım verimleri ve akım yoğunlukları arasındaki deneysel bağıntıyı çıkarmak üzere 36 elektrolizde elde edilen hacim zaman verimleri, akım verimi ile akım yoğunlukları çarpımına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.19). Elde edilen doğrunun eğimi $1,21 \cdot 10^{-2}$, kayması ise $8,6 \cdot 10^{-4}$ olarak bulunduğundan, söz konusu bağıntı

$$HZV = 1,21 \cdot 10^{-2} \cdot j \cdot AV \quad (1)$$

olarak elde edilmiştir. Hücre tasarımı ile sınırlanan bir akım yoğunluğunda erişilebilecek en yüksek hacim zaman verimi bu bağıntı yardımıyla akım verimine bağlı olarak hesaplanabilir.



Şekil 6.19. Hacim zaman verimi ile akım yoğunluğu ve akım verimi arasındaki ilişki

Öte yandan akım veriminin en yüksek olduğu koşullarla (28. deney) akım yoğunluğunun en yüksek olduğu koşulların (2. deney) farklı olması nedeniyle hacim zaman verimi açısından, bu ikisinin çarpımını maksimize edecek koşulların belirlenmesi gerekir. Bunun için akım yoğunluğunu belirleyen etkenlerin, akım verimi üzerindeki etkileri de göz önüne alınarak optimum düzeyleri belirlenmelidir. Akım yoğunluğunun çözelti iletkenliğine ve hücreye uygulanan gerilime bağlı olduğu açıktır. O halde akım yoğunluğunu belirleyen etkenler, hücre geriliminin yanı sıra, çözelti iletkenliğini belirleyen etkenler olmalıdır. Bunlar da beklendiği ve akım-gerilim deney sonuçları ile doğrulandığı üzere, sodyum asetat derişimi, su oranı ve sıcaklıktır. Sıcaklık, çözelti viskozitesini düşürerek iletkenliği artırdığı halde dönüşüm oranı üzerinde özellikle 40 °C'den sonra olumsuz etki yapmaktadır. Bu yüzden sıcaklığın 20-30 °C'nin üzerine çıkarılmaması daha uygun olur. Diğer taraftan, hücreye uygulanan gerilimin artırılması, akım yoğunluğunun daima artmasına neden olduğu halde akım verimi üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Bu etki Şekil 6.15'de açıkça görülmektedir. Ancak akım yoğunluğunun gerilimle hızla yükselmesine karşın akım verimlerinde gerilim artışından ileri gelen düşüş, 75 volttan 150 volta kadar %25 düzeyini geçmemektedir. Bunun sonucu olarak, yüksek hacim zaman verimlerine ulaşmak için gerilim, akım verimini düşürmesine rağmen yüksek olmalıdır.

Sodyum asetat derişiminin artırılması ise hem akım yoğunluğunun hem de akım veriminin artmasını sağladığından (Şekil 6.17) hacim zaman verimini daima yükseltmektedir.

Akım yoğunluğu üzerinde etkisi olan üçüncü etkenin su oranı olduğu belirtilmişti. Ancak bunun akım verimi üzerindeki etkisi mevcut deney sonuçlarına göre açık olmadığından, optimizasyon deneyleri sonucunda bulunan %7,5 düzeyinde tutulması yerinde olacaktır. Akım yoğunluğu üzerinde etkisi bulunmayan kobalt(II) asetat derişiminin düşürülmesi ile akım veriminin yükseldiği de Şekil 6.16'dan anlaşılmaktadır. Sonuç olarak hacim zaman verimi, hücre gerili-

minin ve sodyum asetat derişiminin artırılması ve kobalt(II) asetat derişiminin azaltılması suretiyle maksimize edilebilir.

Prosesin ekonomisi yönünden önemli olan enerji tüketimi ise yalnızca hücre gerilimi ve akım verimine bağılı olup bunlardan ilki ile doğru, ikincisi ile ters orantılı olarak değişir. Bu yüzden en yüksek hacim verimi için yukarıda önerilen koşullarda enerji tüketimi de yüksek olacaktır. Üretim düzeyindeki bir proseste bu ikisi arasındaki optimum denge, yanıt fonksiyonu olarak bir ekonomi ölçütünün kullanılmasıyla yapılacak bir optimizasyonla belirlenebilir. Bu çalışmada en düşük enerji tüketimi, en yüksek akım verimine (%90,8) ulaşılan tek etken deneylerinin 25.sinde gerçekleşmiştir.

Akım verimine gelince, bunu sınırlayan olay, sodyum asetatın Kolbe tepkimesidir. Bu tepkimenin sodyum asetat derişimine ve uygulanan gerilime bağılı olarak hangi koşullarda başladığını belirlemek üzere karbon dioksit çıkışının doygun bir baryum hidroksit çözeltisi yardımıyla izlenmesi sonucunda elde edilen veriler Şekil 6.6'da görülmektedir. Buna göre Kolbe tepkimesinin artan sodyum asetat derişimlerinde giderek daha düşük gerilimlerde başladığı, 600 mM'dan yüksek sodyum asetat derişimlerinde ise kobalt(II) asetatın yükseltgenmesi için gerekli minimum gerilim olan 60-65 volttan daha düşük gerilimlerde gerçekleşebildiği anlaşılmaktadır. Şekil 6.17'de akım veriminin 500-600 mM sodyum asetat derişimlerine kadar hızla yükselmesi ve 600 mM'dan sonra akım verimindeki artışların sifıra yaklaşması da yukarıdaki çıkarımı doğrulamaktadır. Akım veriminin bu noktadan sonra azalmamasının muhtemel bir nedeni, asetat iyonu derişiminin $\text{Co(OAc)}_2 + \text{OAc}^- \rightarrow \text{Co(OAc)}_3 + e$ tepkime dengesini sağ tarafın lehine etkilemesi olabilir.

Optimizasyon deneyleri, en yüksek dönüşüm oranını gerçekleştirecek olan koşulların ortaya çıkarılması amacıyla yönelik olarak yapıldığından, dönüşümün kobalt(II) asetat derişimi ile azalma nedenini açıklayacak veriler mev-

cut değildir. Ancak kuramsal bir yaklaşımla, elektron aktarım hızının elektrot yüzeylerindeki adsorpsiyon veya desorpsiyon olayları ile denetlendiği düşünülebilir. Bu durumda çözeltide yüksek derişimde bulunan kobalt(II) asetat moleküllerinin önemli bir kısmı, elektroliz süresi içinde elektrotlarda yükseltgenme olanağı bulamayacaklar, böylece dönüşüm ve akım verimi beklenenden daha düşük olabilecektir.

Son olarak gerilimin dönüşüm üzerindeki etkisi termodinamik ve kinetik yaklaşımlarla açıklanabilir. 60-65 Voltun altındaki gerilimlerde kobalt(II) asetatın yükseltgenmesi için yeterli serbest enerji değişimi sağlanamadığından ($\Delta G^0 = nFE^0$) tepkime gerçekleşmemektedir. Öte yandan elektroliz, diyaframsız bir hücrede yapıldığından ve gerilimin artırılması ile katot potansiyelleri de daha negatif değerlere ulaştığından, anotlarda oluşan kobalt(III) asetat moleküllerinin katotlarda kobalt(II) asetata indirgenme eğilimi de artmaktadır. 80 Voltluk hücre geriliminden sonra dönüşümde gözlenen yavaş düşüşlerin bir başka potansiyel nedeni de elektrot yüzey karakteristiklerinin, tepkime hızını azaltacak yönde değişebilmesidir.

VII. SONUÇ VE ÖNERİLER

Optimizasyon deney sonuçları, iki kutuplu dolgulu hücrede kobalt(III) asetat sentezinin yüksek dönüşümle gerçekleştirilebildiğini ortaya koymuştur. Erişilen dönüşüm oranı (%91), şimdiye kadar elde edilen en yüksek dönüşüm oranlarından biridir. Öte yandan literatürde, bu alandaki en yüksek dönüşüm oranının %98 olduğu görülmektedir (Bakır 1983). İki çalışmada elde edilen sonuçların bütün olarak karşılaştırılmasından aşağıdaki çıkarımlara ulaşılabilir :

1. Bakır'ın çalışması diyaframlı, bu çalışma ise diyaframsız bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Ölçek büyütmede diyaframlı hücrenin getirebileceği sorunlar malumdur.

2. Bakır'ın çalışmasında %98 dönüşüm, $2,9 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, bu çalışmada ise %91 dönüşüm, 18 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Diğer bir deyişle dönüşüm oranında %7'lik bir düşüşe karşılık akım yoğunluğunda 6 kat artış sağlanmıştır. Bundan dolayı, endüstriyel ölçekteki bir kobalt(III) asetat elektrosentezinin iki kutuplu dolgulu hücrede başarılı olma şansı daha fazladır.

Nitekim bu çalışmada %91 dönüşümün sağlandığı koşullarda, diğer performans ölçütleri de tatminkar düzeylerde gerçekleşmiştir. Örneğin, yapılan toplam 61 elektroliz içinde akım verimi en yüksek, enerji tüketimi en düşük, hacim zaman verimi ise üçüncü büyük düzeydedir.

Sonuç olarak optimizasyondan beklenen yarar sağlanmış bulunmaktadır. Ancak proses yine de ölçek büyütme aşamasında değildir. Akım yoğunluğunu, dolayısıyla hacim zaman verimini daha da artırabilmek için hücre tasarımına ağırlık verilmelidir. Bu konuda, tabaka sayısının artırılması veya tabaka kalınlıklarının azaltılması gibi değişikliklerin proses üzerindeki etkileri incelenebilir. Ayrıca, bu çalışmada belirlenen önemli değişkenlere elektrolit akış hızı ve devir parametrelerini de ekleyerek sentezin sürekli proses için optimizasyonu çalışmaya değer görülmektedir.

KAYNAKLAR

- ABERG, E.R. ve GUSTAVSSON, A.G.T., "Design and evaluation of modified simplex methods", Anal. Chim. Acta **144** (1982) 39-53
- ALKIRE, R., SOON, S. ve STADTHERR, M., "Optimization of electrolytic cells", J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1105-1111
- ALKIRE, R., "Modeling electrochemical systems", AIChE Symp. Ser. **204** (1981) 121-128
- ALKIRE, R. ve STADTHERR, M., "Optimization of electrolytic cells and processes", AIChE Symp. Ser. **229** (1983) 135-141
- BAASEL, W.D., "Exploring response surfaces to establish optimum conditions", Chem. Eng. Oct. (1965) 147-152
- BAIZER, M.M. ve LUND, H., Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, 1983
- BAIZER, M.M., "Recent developments in organic synthesis by electrolysis", Tetrahedron **40** (1984) 935-969
- BAKIR, Ü., "Kobalt(III) asetatın elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve bazı organik yükseltgemelerde kullanılması", Doktora Tezi, Ankara, 1983
- BALASHOVA, N.A. ve KAZARINOV, V.E., "Use of the radioactive-tracer method for the investigation of the electric double-layer structure", Electroanalytical Chemistry", vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1969
- BARD, A.J. ve FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods, Wiley, New York, 1985
- BETTERIDGE, D., WADE, A.P. ve HOWARD, A.G., "Reflections on the modified simplex-Pt.I", Talanta **32** (1985) 709-722
- BETTERIDGE, D., WADE, A.P. ve HOWARD, A.G., "Reflections on the modified simplex-Pt.II", Talanta **32** (1985) 723-734

- BEWICK, A., COE, D., MELLOR, J.M. ve PEKEL, A.T., "Electrochemical generation and use of cobalt(III) acetate", Synth. Comm. 11(2) (1981) 133-137
- BOCKRIS, J.O.M. ve DRAZIC, D.M., Electrochemical Science, Taylor and Francis, New York 1972
- BOUSSOULENGAS, A.V., EHDIAIE, S. ve JANSSEN, R.E.W., "The production of propylene oxide in a bipolar trickle tower", Chemistry and Industry 6 (1979) 670-672
- BOX, M.J., "A comparison of several current optimization methods, and the use of transformations in constrained problems", Computer J. 9 (1966) 66-77
- BRICKER, C.E. ve LOEFFLER, L.J., "Cobalt(III) oxidimetry", Anal. Chem. 27 (1955) 1419-1423
- BUNDAY, B.D., Basic Optimisation Methods, Edward Arnold, London, 1985
- BURNETT, J.C. ve DANLY, D.E., "Current bypass in electrochemical cell assemblies", AIChE Symp. Ser. 75 (1979) 8-13
- CLARKE, R., KUHN, A. ve OKOH, E., "Indirect electrochemical processes", Chem. Brit. 11 (1975) 59-64
- CLARKE, R.L. ve WASSON, A.R., "Operational and effluent treatment problems", AIChE Symp. Ser. 229 (1983) 85-91
- COMNINELLIS, Ch., GRIESSEN, Ch. ve PLATTNER, E., "Current efficiency losses in indirect electrochemical processing", J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 72-76
- COTTON and WILKINSON, Advanced Inorg. Chem., Interscience, New York, 1966
- DEMING, S.N. ve MORGAN, S.L., "Simplex optimization of variables in analytical chemistry", Anal. Chem. 45 (1973) 278A-283A
- DESSAU, R.M. ve HEIBA, E.I., "Oxidation by metal salts. XIII Oxidation of arylcarboxylic acids by cobaltic acetate", J. Org. Chem. 40 (1975) 3647-3649

- EBERSON, L. ve NYBERG, K., "Structure and mechanism in organic electro-chemistry", Advances in Physical Organic Chemistry, vol.12, Gold ve Bethell (Eds.), Academic Press, New York, 1976
- EBERSON, L. ve NYBERG, K., "Synthetic uses of anodic substitution reactions", Tetrahedron 32 (1976) 2185-2206
- FLEISCHMANN, M. ve IBRISAGIC, Z., "Examination of flow models for bipolar trickle reactors", J. Appl. Electrochem. 10 (1980) 157-168
- FLEISCHMANN, M. ve IBRISAGIC, Z., "Performance of bipolar trickle reactors", J. Appl. Electrochem. 10 (1980) 169-172
- FLEISCHMANN, M. ve PLETCHER, D., "Physical parameters for the control of organic electrode processes", Advances in Physical Organic Chemistry, vol.10, Gold ve Bethell (Eds.), Academic Press, New York, 1973
- FLEISCHMANN, M. ve PLETCHER, D., "Industrial electrosyntheses", Chem. Brit. 11 (1975) 50-54
- FLETCHER, R. ve POWELL, M.J.D., "A rapidly convergent descent method for minimization"; Computer J. 6 (1963) 163-168
- FORD, J.M., "Economic evaluation of an electrochemical process", AIChE Symp. Ser. 229 (1983) 37-45
- FRY, A.J., Synthetic Organic Electrochemistry, Harper and Row, New York, 1972
- GILEADI, E., KIROWA-EISNER, E. ve PENCINER, J., Interfacial Electrochemistry, Addison Wesley, London, 1975
- GOODRIDGE, F., "A chemical engineer's perspective of cell design and scale up", Electrochemistry in Industry, U. Landau, E. Yeager ve D. Kortan (Eds.), Plenum, New York, 1982
- GOODRIDGE, F., KING, C.J.H. ve WRIGHT, A.R., "The behaviour of bipolar packed-bed electrodes", Electrochim. Acta 22 (1977) 347-352

- GREEF, R., PEAT, R., PETER, L.M., PLETCHER, D. ve ROBINSON, J., Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, New York, 1985
- HANOTIER, J., HANOTIER-BRIDOUX, M. ve de RADZITZKY, P., "Effect of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid", J.C.S. Perkin II (1973) 381-386
- HANOTIER, J. ve HANOTIER-BRIDOUX, M., "Kinetics of the oxidation of ethylbenzene by cobaltic acetate in acetic acid", J. Chem. Soc. (1973) 1035-1039
- HAY, A.S., EUSTANCE, J.W. ve BLANCHARD, H.S., "Catalytic oxidation of hydrocarbons. Initiation by ozone", J. Chem. Soc. 25 (1960) 616-617
- HEIBA, E.I., DESSAU, R.M. ve KOEHL, W.J. Jr., "Oxidation by metal salts. V. Cobaltic acetate oxidation of alkylbenzenes", J. Amer. Chem. Soc. 91:24 (1969) 6830-6837
- HICKS, C.R., Fundamental Concepts in the Design of Experiments, Holt-Saunders, New York, 1982
- HIRANO, M., KITAMURA, E. ve MORIMOTO, T., "Oxidation by cobalt(III) acetate. Part 2. Oxidation of styrene in acetic acid", J.C.S. Perkin II (1980) 569-573
- IBL, N., KRAMER, K., PONTO, L. ve ROBERTSON, P., "Prospects for the indirect electrolytic oxidation of organics", AIChE Symp. Ser. 185 (1979) 45-50
- JANSSON, R., "Organic electrosynthesis", Chem. Eng. News Nov. 19 (1984) 43-57
- JANSSON, R.E.W., "Design procedures in cell and process engineering", AIChE Symp. Ser. 229 (1983) 92-99
- JANSSON, R.E.W. ve FLEISCHMANN, M., "Effect of cell design on selectivity and conversion in electroorganic processes", AIChE Symp. Ser. 185 (1979) 45-50

- JENSSON, V.G. ve JEFFREYS, G.V., Mathematical Methods in Chemical Engineering, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1977
- JONES, G.H., "p-Xylene autoxidation studies. Oxidation of Cobalt(II) and Manganese(II) acetates by peracids", J.C.S. Chem Comm. (1979) 536-537
- JONES, G.H., "A kinetic and mechanistic study of the redox chemistry of cobalt acetate in aqueous acetic acid", J. Chem. Research(M) (1981) 2801-2866
- KAFAROV, V., Cybernetic Methods in Chemistry and Chemical Engineering, MIR Publishers, Moscow, 1976
- KAMIYA, Y. ve KASHIMA, M., "The autoxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed with cobaltic acetate in acetic acid solution", J. Catalysis 23 (1972) 326-323
- KEATING, K.B. ve SUTLIC, V.D., "The cost of electrochemical cells", AIChE Symp. Ser. 185 (1979) 76-88
- KELLER, R., "Economic optimization of industrial electrochemical processes", AIChE Symp. Ser. 204 (1981) 15-22
- KING, C.J.H., "Interactions of electrolysis cell and recovery operations", AIChE Symp. Ser. 229 (1983) 79-84
- KING, C.J.H., "Comments on the design of electrochemical cells", AIChE Symp. Ser. 204 (1981) 46-59
- KOCHI, J.K., TANG, R.T. ve BERNATH, T., "Mechanisms of aromatic substitution. Role of cation radicals in the oxidative substitution of arenes by Cobalt(III)", J. Amer. Chem. Soc. 95:21 (1973) 7114-7123
- KOUBEK, E. ve EDWARDS, J.O., "The formation of cobaltic acetate in the catalytic decomposition of peroxyacetic acid", J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 1401-1408
- KUHN, A.T., Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, Amsterdam, 1971

- KUSAKABE, K., MOROOKA, S. ve KATO, Y., "Current paths and electrolysis efficiency in bipolar packed-bed electrodes", J. Chem. Eng. Jap. **15** (1982) 45-50
- KUSAKABE, K., KIMURA, T., MOROOKA, S. ve KATO, Y., "Recirculating feed operation of bipolar packed-bed and trickle-bed electrode cells equipped with mesh spacers", J. Appl. Electrochem. **17** (1987) 724-730
- LANDE, S.S., FALK, C.O. ve KOCHI, J.K., "Cobalt(III) acetate from the ozonation of cobaltous acetate", J. Inorg. Nucl. Chem. **33** (1971) 4101-4109
- LONG, D.E., "Simplex optimization of the response from chemical systems", Anal. Chim. Acta **46** (1969) 193-206
- MILLER, J.C. ve MILLER, J.N., Statistics for Analytical Chemistry 2nd. Ed., Ellis Horwood, Chichester, 1988
- MORGAN, S.L. ve DEMING, S.N., "Simplex optimization of analytical chemical methods", Anal. Chem. **46** (1974) 1170-1181
- MORIMOTO, T. ve OGATA, Y., "Kinetics of the autoxidation of toluene catalysed by cobaltic acetate", J. Chem. Soc. (B) (1967) 62-66
- NELDER, J.A. ve MEAD, R., "A simplex method for function minimisation", Computer J. **7** (1965) 308-313
- NICHOLSON, R.S. ve SHAIN, I., "Theory of stationary electrode polarography", Anal. Chem. **36** (1964) 706-723
- NOHE, H., "Comparasion of conventional and electroorganic processes", AIChE Symp. Ser. **185** (1979) 69-75
- OLOMAN, C., "Reactor design in electroorganic sythesis", AIChE Symp. Ser. **229** (1983) 13-24
- ONOPCHENKO, A. ve SCHULZ, J.G.D., "Oxidation of n-butane with cobalt salts and oxygen via electron transfer", J. Org. Chem. **38** (1973) 909-912

- ONOPCHENKO, A. ve SCHULZ, J.G.D., "Electron transfer with aliphatic substrates with cobalt(III) and manganese(III) ions alone in the presence of oxygen", J. Org. Chem. 40 (1975) 3338-3343
- PLETCHER, D., Lecture Notes for the Course: Advanced Instrumental Methods in Electrode Kinetics, University of Southampton, 1975
- POWELL, M.J.D., "An efficient method of finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives", Computer J. 7 (1964) 155-162
- POWELL, M.J.D., "A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives", Computer J. 7 (1965) 303-308
- RIFI, M.R. ve Covitz, H., Introduction to Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, 1974
- ROSSEINSKY, D.R. ve HIGGINSON, W.C.E., "Kinetic studies of the oxidation of metal ions by cobalt(III) in solution in aqueous perchloric acid", J. Chem. Soc. 31 (1960) 31-36
- ROSS, S.D., FINKELSTEIN, M. ve RUDD, E.J., Anodic Oxidation, Academic Press, New York, 1975
- ROUTH, M.W., SWARTZ, P.A. ve DENTON, M.B., "Performance of the super modified simplex", Anal. Chem. 49 (1977) 1422-1428
- RYAN, P.B., BARR, R.L. ve TODD, H.D., "Simplex techniques for nonlinear optimization", Anal. Chem. 52 (1980) 1460-1467
- SAVINELL, R.F., "Some aspects of electrochemical reactor design", AIChE Symp. Ser. 229 (1983) 13-24
- SAWYER, D.T. ve ROBERTS, J.L. Jr., Experimental Electrochemistry for Chemists, Wiley, New York, 1974
- SCOTT, E.J.Y. ve CHESTER, A.W., "Kinetics of the cobalt-catalyzed autoxidation of toluene in acetic acid. The role of cobalt", J. Phys. Chem. 76 (1972) 1520-1524

- SHARP, J.A. ve WHITE, A.G., "Cobaltic acetate. Part I", J. Chem. Soc. (1952) 110-116
- SHARP, J.A., "Reactions of the cobaltic ion. Part VI. Decomposition of hydroperoxides in aqueous solution and in glacial acetic acid", J. Chem. Soc. (1957) 2026-2030
- SHARP, J.A., "Reactions of the cobaltic ion. Part VII. The stability and reactivity of cobaltic acetate", J. Chem. Soc. (1957) 2030-2033
- SHAVERS, C.L., PARSONS, M.L. ve DEMING, S.N., "Simplex optimization of analytical chemical methods", J. Chem. Educ. 56 (1979) 307-309
- SHONO, T., "Electroorganic chemistry in organic synthesis: Oxidation using mediators", Tetrahedron 40 (1984) 841-850
- TOMILOV, A.P., MAIRANOVSKII, S.G., FIOSHIN, M.Ya. ve SMIRNOV, V.A., Electrochemistry of Organic Compounds, Halsted Press, New York, 1972
- TORII, S., Electroorganic Syntheses, Part I: Oxidations, Kodansha, Tokyo, 1985
- van der WIEL, P.F.A., "Improvement of the super-modified simplex optimization procedure", Anal. Chim. Acta 122 (1980) 421-433
- VOGEL, A.I., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd. Ed., Longmans, London, 1961
- WEINBERG, N.L., Technique of Electroorganic Synthesis, Techniques of chemistry, vol.5, Part I, Wiley, New York, 1984
- WEINBERG, N.L., "An organic chemist's approach to electroorganic synthesis", Chemtech. March (1974) 184-189
- WEINBERG, N.L. ve TILAK, B.V., Techniques of Electroorganic Synthesis, Techniques of chemistry, vol.V., Part III, Wiley, New York, 1982
- WHITE, R.E., Electrochemical Cell Design, Plenum, New York, 1984
- YETER, F.B., "Mangan(III) asetat, kobalt(III) asetat ve benzeri asetatların elektrokimyasal sentezleri ve bu sentezlerin optimize edilmesi", Doktora Tezi, Ankara, 1986
- YOSHIDA, K., Electrooxidation in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1984

EK-A. ENDÜSTRİDE UYGULANAN ELEKTROKİMYASAL İNORGANİK
PROSESLER

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

EK-B. ÖNEMLİ ORGANİK ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

More than 100 electro-organic processes have reached bench scale or beyond							
Product	Reactant	Status ^a	Developer	Product	Reactant	Status ^a	Developer
<i>N,O</i> -Acetals of <i>N</i> -ethylcarboxamides	<i>N</i> -Ethylcarboxamides	P	Hoechst	Carbamates	Ethyl oxalate	B	Royal Dutch/Shell
Acetylene dicarboxylic acid	2-Butyne-1,4-diol	P or C	BASF	<i>p</i> -Carbomethoxybenzyl alcohol	Dimethyl terephthalate	P	Hoechst
Adiponitrile	Acrylonitrile	C	Monsanto, Asahi Chemical, Rhône-Poulenc	Chloral	Ethanol	P or C	Schering AG
<i>o</i> -Alkyl acetanilides	Benzylidene sulfide, sulfoxide, or sulfone	P	Monsanto	1,4-Cyclohexadiene	Benzene	P	Exxon
Aminobenzoic acids	Nitrotoluenes	B or P	Electricité de France	Diacetone-2-keto-L-gulonic acid	Diacetone-sorbitose	P	Hoffmann-La Roche
<i>o</i> -Aminobenzyl alcohol	Anthranilic acid	P or C	BASF	Dialdehyde starch	Starch	P or C	Miles Laboratories, Hexcel, India
<i>p</i> -Aminobenzoic acid	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	C	India	2,4-Diaminophenol	<i>m</i> -Dinitrobenzene	C	India
Aminocapronitrile	Adiponitrile	P	U.S.S.R.	Dianisidine	<i>o</i> -Nitroanisole	C	India
3-Amino- <i>p</i> -cresol	3-Nitro- <i>p</i> -cresol	P or C	India	2,2'-Dichlorodrazobenzene	<i>o</i> -Chloronitrobenzene	B	India
1-Amino-4-methoxynaphthalenes	Nitronaphthalenes	P	BASF	3,8-Dichloropicolinic acid	Tetrachloropicolinic acid	P	Dow Chemical
3-Aminomethylpyridine	3-Cyanopyridine	P or C	India, U.S.S.R.	1,4-Dihydronaphthyl ethers	Naphthyl ethers	P	Hoechst
<i>o</i> -Aminophenol	<i>o</i> -Nitrophenol	P or C	India	2,3-Dihydroxy-2,3-bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dimethylbutane	<i>p</i> -Hydroxypropionophenone	P	Scraper
<i>p</i> -Aminophenol	<i>p</i> -Nitrophenol	C	India	Dihydrophthalic acid	Phthalic anhydride	C	BASF
<i>p</i> -Aminophenol	Nitrobenzene	P or C	Bayer, Miles Laboratories, CJB Developments, Japan Holiday, India	<i>m</i> -Dimethylaminobenzyl alcohol	<i>m</i> -Dimethylaminobenzoic acid	P or C	BASF
Aminoguanidine salts	Nitroguanidine	C	India	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl-tetrachloroindole	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl-tetrachlorophthalimide	P or C	Ciba-Geigy
Aniline sulfate	Nitrobenzene	C	India	2,5-Dimethoxydihydrofuran	Furan	C	BASF
<i>p</i> -Anisidine	Nitrobenzene	P or C	BASF	Dimethyl sulfoxide	Dimethyl sulfide	C	Glanzstoff, Akzo, Petroles d'Aquitaine, Japan
Anthraquinone	Anthracene	C	Holliday	Dodecanedicarboxylic acid		C	
Aromatic acids and aldehydes	Xylenes, cumenes, etc.	P	Electricity Council Research Center	Ethane tetracarboxylate	Malonic diester	B	Monsanto
Benzaldehyde	Toluene	P or C	Eidgenössische Technische Hochschule, Zurich, India	α -Ethylidindole	α -Ethylindole	P or C	BASF
Benzidines	Nitrobenzenes	C	India	Ethylene glycol	Formaldehyde	B or P	Electrosynthesis Co.
Bromoform	Ethanol	C	India	Fluorinated carboxylic acids	Alkanolic acid fluorides	C	3M, Dai Nippon
4- <i>tert</i> -Butoxybenzaldehyde	4- <i>tert</i> -Butoxytoluene	P or C	BASF	Fluorinated methanesulfonic acids	bis-Fluorosulfonyl methane	C	3M
4- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyde	4- <i>tert</i> -Butyltoluene	P or C	BASF, Hoffmann-La Roche, Sandoz, India, Chafaro Rotterdam, Poland				
Calcium gluconate/lactobionate	Glucose/lactose	C	Sandoz, India, Chafaro Rotterdam, Poland				

^a B = significant bench-scale development, P = pilot-plant development, C = commercial process. Note: Developments in India are by the Indian Central Electrochemical Research Institute.

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

EK-C. İNDİREKT ELEKTROSENTEZ ÖRNEKLERİ*

Redoks tepkimesi	Redoks potansiyeli(V)	İndirekt tepkime örnekleri	Kaynaklar
$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$	1,61	Antrasenin antrakinona, polimetilbenzenlerin karboksilik asitlere yükseltgenmesi, sakkarin sentezi	Shirai vd 1957 Dalrymple vd 1976 Lowe 1922
$Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$	1,51	Toluenin benzaldehite yükseltgenmesi	Cominellis vd 1985 Ramaswamy vd 1963
$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	1,81	Çizelge 3.1'de verilen tepkimeler	
$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+$	1,25	Propilenen asetona yükseltgenmesi	Shepelin 1975 Goodridge ve King 1970
$Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd$	0,83	Olefinlerin karbonil bileşiklerine yükseltgenmesi	Klass 1964 Shepelin 1975
$OsO_4 + 8H^+ + 8e \rightarrow Os + 4H_2O$	0,85	Asetilenin okzalik asite, olefinlerin 1,2-glikollere yükseltgenmesi	Mayell 1971 Shepelin 1975
$2AgO + H_2O + 2e \rightarrow Ag_2O + 2OH^-$	0,60	Alifatik aminlerin nitrillere yükseltgenmesi	Hampson vd 1972 Shepelin 1975
$2Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg_2^{2+}$	0,90	Propilenin akroleine yükseltgenmesi	Fleischmann ve Pletcher 1969
$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$	0,16	Aromatik halkaların O_2 yanında hidroksillenmesi	Wright vd 1969 Rance ve Coulson 1969
$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$	0,15	Nitrobenzenin aminofenole indirgenmesi	Rance ve Coulson 1969
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	Antrasenin antrakinona, naftalinin naftakinona yükseltgenmesi	Clarke vd 1975

* Alfabetik dizinde yer almayan kaynaklar Baizer'den alınmıştır (1983).

EK-C'nin devamı

Redoks tepkimesi	Redoks potansiyeli(V)	İndirekt tepkime örnekleri	Kaynaklar
$I_2 + 2e \longrightarrow 2I^-$	0,535	Etil asetatın oksidatif dimerleşmesi	Weinberg 1974
$IO_4^- + 2H^+ + 2e \longrightarrow IO_3^- + H_2O$	1,70	Dialdehit nişasta prosesi	Tomilov 1972
$Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$	1,09	Furanların alkoksilasyonu	Weinberg 1979 Boussoulengas vd 1979
$Ti^{3+} + e \longrightarrow Ti^{2+}$	-2,0	Hidroksilaminlerin ve sülfoksitle- rin indirgenmesi	Lund ve Ferrocio 1976 Christofis vd 1978
$Ti^{2+} + e \longrightarrow Ti$	-1,63	Asetilenin etilene, aromatik ve polietilenik ketonların pinakolle- re indirgenmesi ; karbon-halojen bağlarının koparılması	Barker ve Kennedy 1947 Pouillen vd 1977 Sopher ve Utley 1979 Wellmann ve Steckan 1978
$Cr^{3+} + e \longrightarrow Cr^{2+}$	-0,41	Nitroaromatiklerin anilinlere, ki- nonun hidrokinaona indirgenmesi	Tomilov 1972
$TiO_2^{2+} + 2H^+ + e \longrightarrow Ti^{3+}$	0,10	Benzenin benzokinona yükseltgen- mesi	Weinberg 1974
$Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	Aromatiklerin yükseltgenmesi	Tomilov 1972
$MnO_4^- + e \longrightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	Aromatiklerin yükseltgenmesi	Tomilov 1972
$VO_2^+ + 2H^+ + e \longrightarrow VO^{2+} + H_2O$	1,00	Hidrokinonun kinona, asetilenin asetaldehite yükseltgenmesi, organik halojenürlerin indirgen- mesi	Tomilov 1972 Weinberg 1974
$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$	0,77		

EK-D. BAŞLANGIÇ SİMPLKSİ İÇİN KATSAYILAR ÇİZELGESİ

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

EK-E. DEĞİŞKEN ADIMLI SİMPLKS HESAP ÇİZELGESİ ÖRNEĞİ

AŞAMA NO: 1KÖŞE NO : 1-7

TARİH _____

	KÖŞE NO.	D1	D2	D3	D4	D5	D6	YANIT	RÜTBE	KAG KEZ KORUN-DUĞU
SİMPLKS KÖŞELERİNİN KOORDİNATLARI	1	0	0	0	0	0	0	40	-	0
	2	1	0	0	0	0	0	30	-	0
	3	0,5	0,866	0	0	0	0	70	B	0
	4	0,5	0,2887	0,8165	0	0	0	25	N	0
	5	0,5	0,2887	0,2041	0,7906	0	0	60	-	0
	6	0,5	0,2887	0,2041	0,1581	0,7746	0	15	W	0
	7	0,5	0,2887	0,2041	0,1581	0,1291	0,7638	35	-	0
$\sum (i \neq w)$		3,0	1,732	1,225	0,949	0,129	0,764			
$\bar{P} = \frac{\sum}{n}$		0,5	0,289	0,204	0,158	0,022	0,127			
$\bar{P} - D_w$		0	0	0	0	-0,753	0,127			
$\frac{1}{2}(\bar{P} - D_w)$		0	0	0	0	-0,377	0,064			
$D_R = \bar{P} + (\bar{P} - D_w)$		0,5	0,289	0,204	0,158	-0,355	0,254			Köşe no: _____
$D_{C_R} = \bar{P} + \frac{1}{2}(\bar{P} - D_w)$										Köşe no: _____
$D_w = \bar{P} - \frac{1}{2}(\bar{P} - D_w)$		0,5	0,289	0,204	0,158	0,399	0,063			Köşe no: <u>8</u>
$D_E = D_R + (\bar{P} - D_w)$										Köşe no: _____

Adım büyüklüğü %100, değişken değerleri normalize, ve yanıtlar keyfidir.

EK-F. SİMPLİKS OPTİMİZASYON PROGRAMI

```

100  BASLAMA=1:YDR=0:SIFRES='XYZ':CLS
110  PAPER #1,0:BORDER #1,1,7:CLS:CLS #0:ISARET=0:IMAX=50:PRINT
120  DIM AS(20,24),RANGE(20),R(IMAX),RM(IMAX),T(20),ORTA(20),
      ORANK(IMAX),RANK(IMAX),EK(20),KONT(20),SAY(IMAX),ESKISAY(IMAX),
      ALT(20),UST(20)
130  INPUT 'BAGIMSIZ DEGİSKEN SAYISI ?';TO 34,'>';K\\' ILK ADIM
      BUYUKLUGU ? [% OLARAK]'; TO 34,'>';SS
140  PRINT:INPUT'DENEYLE(>D)/SIMULASYONLA(>S)?':TO 34, '>';GS
150  DIM XN(IMAX,K):DIM X(IMAX,K)
160  PRINT:FOR H=1 TO K:EK(H)=.5:NEXT H
170  FOR C=1 TO K
180  INPUT ' ';C=0;'.DEGISKENİNİN ADI ?.....>';AS(C)
190  NEXT C
200  PRINT:IF GS='D' OR GS='d' THEN
210  FOR COL=1 TO K
220  INPUT ' '&AS(COL)& ' ';'AYARLANABİLİRLİĞİ';FILLŞ('.',
      24-LEN(AS(COL)));TO 42.':';KONT(COL)
230  NEXT COL
240  END IF
250  CLS
260  UNDER 1:PRINT'DEGİSKEN DÜZEYLERİNİN ALT VE UST SINIRLARI ':'UNDER
      0
270  PRINT
280  FOR C=1 TO K
290  INPUT ' '&AS(C)& ' ';'ALT SINIRI ';FILLŞ('.',25-LEN(AS(C)));TO 36,
      '>';ALT(C)
300  INPUT ' '&AS(C)& ' ';'UST SINIRI';FILLŞ('.',25-LEN(AS(C))); TO 36,
      '>';UST(C)

```

```
310 RANGE(C)=UST(C)-ALT(C)
320 PRINT
330 NEXT C
340 INPUT 'BEKLELEN EN IYI YANIT .....>';RMAX
350 KATSAYILARI_OKU:CLS:BORDER #1,1,7
360 FOR ROW=BASLAMA TO K+BASLAMA
370 FOR COL=1 TO K
380 XN(ROW,COL)=1E-2*SS*TABLE(ROW,COL)+EK(COL)
390 IF XN(ROW,COL)<0 OR XN(ROW,COL)>1 THEN EK(COL)=EK(COL)/2:GO TO
    380
400 X(ROW,COL)=ALT(COL)-RANGE(COL)*XN(ROW,COL)
410 IF GS='D' OR GS='d' THEN
420 V=INT(X(ROW,COL)/KONT(COL))
430 IF X(ROW,COL)/KONT(COL)=V THEN GO TO 520
440 IF ABS(V*KONT(COL)-X(ROW,COL))<ABS((V+1)*KONT(COL)-X(ROW,COL))
    THEN
450 X(ROW,COL)=V*KONT(COL)
460 XN(ROW,COL)=(X(ROW,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
470 GO TO 520
480 END IF
490 X(ROW,COL)=(V+1)*KONT(COL)
500 XN(ROW,COL)=(X(ROW,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
510 END IF
520 NEXT COL
530 NEXT ROW
540 RGMAX=1E-12
550 CLS:OPEN #4,CON_210X200A281X16
```

```
560 INK #4,7:PAPER #4,2:BORDER #4,1,7:CLS #4:ISARET=1
570 PRINT #4:PRINT #4
580 FOR I=BASLAMA TO K+BASLAMA
590 DUZEY_BILDIR
600 IF GS='S' OR GS='s' THEN YANIT_HESAPLA:GO TO 620
610 YANIT_SOR
620 NEXT I
630 I=K-1:SIRAYA_KOY
640 FAKTOR=1:NEW_VERTEX
650 FOR COL=1 TO K
660 IF XN(I,COL)<0 OR XN(I,COL)>1 THEN I=I-1:GO TO 640
670 NEXT COL
680 DI=DI-1:DUZEY_BILDIR
690 IF GS='D' OR GS='d' THEN YANIT_SOR:GO TO 710
700 IF GS='S' OR GS='s' THEN YANIT_HESAPLA
710 IF R(I)<R(ORANK(K-1)) THEN GO TO 820
720 FAKTOR=2:NEW_VERTEX
730 FOR COL=1 TO K
740 IF XN(I,COL)<0 OR XN(I,COL)>1 THEN I=I-1:RM(1)=R(I):SIRAYA_KOY:GO
    TO 640
750 NEXT COL
760 DUZEY_BILDIR
770 IF GS='d' OR GS='D' THEN YANIT_SOR:GO TO 790
780 YANIT_HESAPLA
790 IF R(I)<R(I-1) THEN RM(1)=R(I-1):SIRAYA_KOY:GO TO 640
800 RM(1)=R(I)
810 SIRAYA_KOY:GO TO 640
820 IF R(I)>R(ORANK(2)) THEN RM(1)=R(I):SIRAYA_KOY:GO TO 640
```

```

830 IF R(I)>R(ORANK(I)) THEN GO TO 930
840 FAKTOR=-.5:NEW_VERTEX:DI=DI+1:DUZEY_BILDIR
850 IF GS='D' OR GS='d' THEN ANIT_SOR:GOP TO 870
860 YANIT_HESAPLA
870 IF R(I)<R(ORANK(I)) THEN
880 IF NOEX>=K THEN PRINT #4:PRINT #4,' %';SS;'ADIM BUYUKLUGU ILE BU
      BOLGEDE ';R(ORANK(K+1));'"DEN DAHA IYI BIR YANIT SAGLANAMIYOR."\\'
      ADIM BUYUKLUGUNU VE/VEYA ILK SIMPLEKSIN KONUMUNU DEGISTIRINIZ.':
      STOP
890 YENIDEN_OKU:POCK=ORANK(I):RANK(1)=ORANK(2):RANK(2)=POCK:W=RANK(1)
900 NOEX=NOEX+1:GO TO 640
910 END IF
920 RM(I)=R(I):SIRAYA_KOY:GO TO 640
930 FAKTOR=.5:NEW_VERTEX:DUZEY_BILDIR
940 IF GS='D' OR GS='d' THEN YANIT_SOR:GO TO 960
950 YANIT_HESAPLA
960 IF R(I)>R(I-1) THEN RM(I)=R(I):SIRAYA_KOY:GO TO 640
970 RM(I)=R(I-1):SIRAYA_KOY:GO TO 870
980 DEFine PROCEDURE SIRAYA_KOY
990 CLS #0
1000 FOR H=1 TO K
1010 FOR U=H+1 TO K+1
1020 IF RM(U)<RM(H) THEN LET CEP=RM(H):RM(H)=RM(U):RM(U)=CEP
1030 NEXT U
1040 NEXT H
1050 FOR F=1 TO K+1
1060 FOR P=1 TO I

```

```

1310 DEFine PROCedure NEW_VERTEX
1320 I=I+1
1330 IF I=IMAX+1 THEN SIFRES=' OPTIMUM KOSULLARIN BILDIRIMI':CLS #4:
    LISTE MAKSIMUM,MAKSIMUM:SIFRES='XYZ':STOP
1340 FOR COL=1 TO K
1350 T(COL)=0
1360 FOR ROW=2 TO K+1
1370 T(COL)=T(COL)+XN(RANK(ROW),COL)
1380 NEXT ROW
1390 ORTA(COL)=T(COL)/K
1400 XN(I,COL)=ORTA(COL)-(FAKTOR)*(ORTA(COL)-XN(W,COL))
1410 X(I,COL)=ALY(COL)+RANGE(COL)*XN(I,COL)
1420 IF GS='D' OR GS='d' THEN
1430 V=INT(X(I,COL)/KONT(COL))
1440 IF X(I,COL)/KONT(COL)=V THEN GO TO 1480
1450 IF ABS(V*KONT(COL)-X(I,COL))<ABS((V+1)*KONT(COL)-X(I,COL)) THEN X
    (I,COL)=V*KONT(COL):XN(I,COL)=(X(I,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL):GO T
    O 1450
1460 X(I,COL)=(V+1)*KONT(COL):XN(I,COL)=(X(I,COL)-ALT(COL))/RANGE(COL)
1470 END IF
1480 NEXT COL
1490 END DEFine
1500 DEFine PROCedure YANIT_SOR
1510 PRINT #4
1520 CSIZE ,#4,0,0:PRINT #4
1530 INPUT #4,' YANIT :':R(I)
1540 RM(I)=R(I)
1550 IF R(I)>RGMAX THEN RGMAX=R(I):MAKSIMUM=I:AT 18,8:PRINT 'RMAX=';

```

```

      INT(100*(RGMAX+5E-3))/100;TO 23,' ';I;'.DENEMEDE]'
1560 XGRAF=I*87/IMAX:YGRAF=R(I)*100/RMAX
1570 POINT XGRAF,YGRAF:CIRCLE XGRAF,YGRAF,1,5
1580 LINE (I-1)*87/IMAX,R(I-1)*100/RMAX TO I*87/IMAX,R(I)*100/RMAX
1590 END DEFine
1600 DEFine PROCedure DUZEY_BILDIR
1610 PRINT #4
1620 IF GS='D' OR GS='d' THEN UNDER #4,1:PRINT #4,' ';I;'.DENEME ICIN
      ETKEN DUZEYLERI:':UNDER #4,0:GO TO 1640
1630 UNDER #4,1:PRINT #4,' ';I;'.ITERASYONDA DEGISKEN DEGERLERI':UNDER
      #4,0
1640 FOR COL=1 TO K
1650 X(I,COL)=ALT(COL)+RANGE(COL)*XN(I,COL)
1660 PRINT #4,' '&AS(COL);FILLS(' ',22-LEN(AS(COL)));TO 22,' ':X(I,COL)
1670 NEXT COL
1680 END DEFine
1690 DEFine PROCedure YANIT_HESAPLA
1700 REMark FONKSIYON SATIRI
1710 RM(I)=R(I)
1720 IF R(I)>RGMAX THEN RGMAX=R(I):MAKSIMUM=I:AT 17,28:PRINT "      ":AT
      17,21:PRINT 'RMAX=';RGMAX:AT 18,18:PRINT '%';INT(10*(100*RGMAX/RM
      AX+5E-2))/10;TO 24,',':TO 27,I;'.DENEMEDE]'
1730 XGRAF=I*87/IMAX:YGRAF=R(I)*100/RMAX
1740 POINT XGRAF,YGRAF:CIRCLE XGRAF,YGRAF,1,5
1750 LINE (I-1)*87/IMAX,R(I-1)*100/RMAX TO I*87/IMAX,R(I)*100/RMAX
1760 END DEFine
1770 YENIDEN_OKU

```



```
1750 FOR V=I-K-DI TO I-DI
1790 RANK(V)=ORANK*V)
1800 NEXT V
1810 END DEFine
1820 DEFine PROCedure OPTIMUM
1830 SIFREŞ='OPTIMUM KOSULLARIN BILDIRIMI '
1840 CLS #4
1850 LISTE MAKSIMUM,MAKSIMUM
1860 SIFREŞ='XYZ'
1870 END DEFine
1880 DEFine PROCedure KATSAYILARI_OKU
1890 FOR ROW=1 TO K+1
1900 FOR COL=1 TO K
1910 READ TABLE(ROW,COL)
1920 NEXT COL
1930 NEXT ROW
1940 END DEFine
1950 DATA "KATSAYILAR..."
```

EK-G. OPTİMİZASYON PROGRAMININ SINANMASI

EK-F'de listesi verilmiş olan simpleks programının etkinliği, ilgili literatürde çeşitli optimizasyon tekniklerinin sınanmasında kullanılan standart test fonksiyonlarından üçü üzerinde denenmiş ve bulgular, iki araştırma grubunun sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Çizelge G.1). Kullanılan fonksiyonlar, minimumları ve değişken değerleri için seçilen aralıklar aşağıdaki gibidir :

1. İki boyutlu parabolid : $R = X^2 + Y^2$

Minimum : $X=0 ; Y=0 ; R=0$

Aralıklar : $-1000 \leq X \leq 1000 ; -1000 \leq Y \leq 1000$

2. Beş boyutlu paraboloid : $R = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 + X_4^2 + X_5^2$

Minimum : $X_1=0 ; X_2=0 ; X_3=0 ; X_4=0 ; X_5=0 ; R=0$

Aralıklar : $-5 \leq X_i \leq 5 \quad (1 \leq i \leq 5)$

3. Rosenbrock fonksiyonu : $R = 100 (Y - X^2)^2 + (1 - X)^2$

Minimum : $X=1 ; Y=1 ; R=0$

Aralıklar : $-25 \leq X \leq 25 ; -25 \leq Y \leq 25$

Çizelge G.1. Simpleks programının performansı.

Fonk. No.	İAB(%)	RTOL	Hazırlanan program		Ryan vd 1980		Aberg ve G. 1982	
			OIS	BSS	OIS	BSS	OIS	BSS
1	5	10^{-4}	75	6	78	8	74	7
1	10	10^{-4}	75	8	76	5	72	5
1	20	10^{-4}	74	6	76	5	72	3
2	5	$2 \cdot 10^{-3}$	134	29	148	20	-	-
2	10	$2 \cdot 10^{-3}$	136	30	123	18	-	-
2	20	$2 \cdot 10^{-3}$	125	27	110	16	-	-
3	5	10^{-5}	135	35	331	103	175	40
3	10	10^{-5}	145	31	267	104	162	39
3	20	10^{-5}	138	30	291	105	154	38

Çizelgede verilmiş olan iterasyon sayıları, her adım büyüklüğünde yapılan 100 adet optimizasyonda elde edilen değerlerinin ortalamasıdır. Her adım büyüklüğünde çok sayıda optimizasyon yapılmasının nedeni, öngörülen bir yakınsama sınırı için gerekli olan iterasyon sayısının, ilk simpleksteki etken düzeylerine bağlı olarak değişebilmesidir. Bu nedenle 100 optimizasyonun her biri, bilgisayarın rastgele sayı üretme fonksiyonu yardımıyla, ilk simpleksin farklı değişken değerleri ile yapılmıştır. İterasyonların sonlandırılması için iki farklı yakınsama ölçütü kullanılmıştır. Bu ölçütlerden biri, her simpleksin tüm köşelerinde elde edilen yanıtların (burada R) standart sapması, diğeri ise her simpleksin tüm köşelerinde elde edilen yanıtların, simpleksin orta noktasındaki yanıttan sapmalarının kök kare ortalamasıdır.

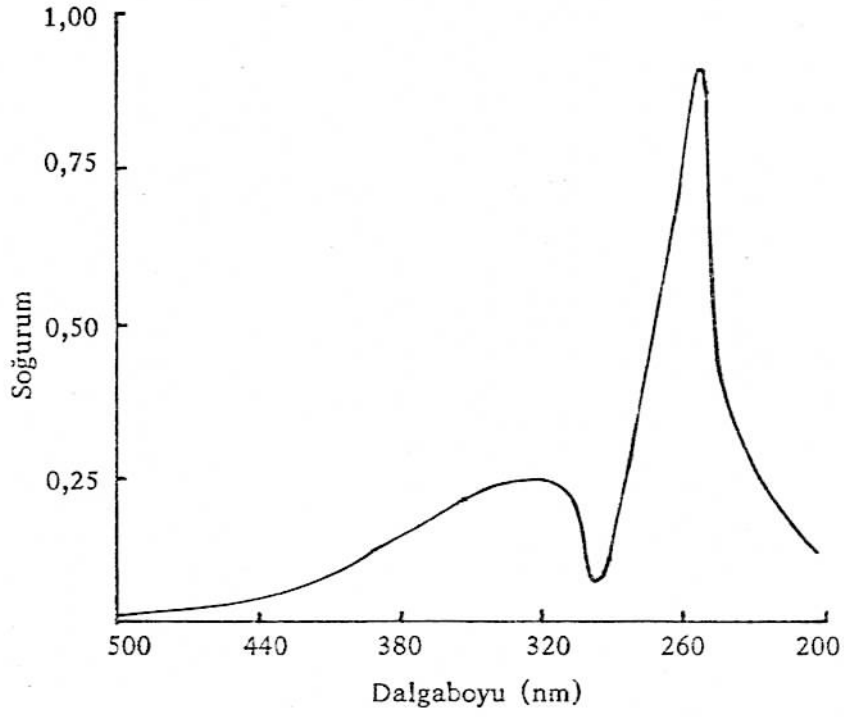
$$\text{Standart sapma} = \left[\frac{N \sum R^2 - (\sum R)^2}{N(N-1)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{Kök kare ortalaması} = \left[\frac{\sum (R - R_o)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (2)$$

İterasyonlar için sonlandırma koşulu, herhangi bir simpleks adımında hem standart sapmanın hem de kök kare ortalamasının, öngörölmüş olan RTOL değerinden küçük olmasıdır. Zira bu iki koşulun sağlanması, simplekslerin optimuma doğru ilerleme hızının (yakınsamanın) ihmal edilebilecek bir düzeye erişmiş olması anlamına gelmektedir.

Çizelge G.1'deki ortalama iterasyon sayılarının karşılaştırılmasından, bu çalışma için hazırlanan programın, her üç fonksiyonda da adı geçen araştırmacıların sonuçlarıyla eş değerde ya da daha iyi sonuç verdiği görölmektedir.

EK-H. KOBALT(III) ASETATIN UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTRUMU



Asetik asitte 0,25 mM kobalt(III) asetat