

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA DESTEKLİ PROSESLERİN
KİNETİK-MEKANİSTİK-TERMODİNAMİK
MODELLENMESİ VE ANALİZİ

Başak TEMUR ERGAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA DESTEKLİ PROSESLERİN
KİNETİK-MEKANİSTİK-TERMODİNAMİK
MODELLENMESİ VE ANALİZİ

Başak TEMUR ERGAN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE
2013



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.01.2013.....tarih ve 2013/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/02/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Başak TEMUR ERGAN'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL

ÜYE

: Prof. Dr. Veli DENİZ (K.O.Ü.)

ÜYE

: Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (İ.Ü.)

ÜYE

: Prof. Dr. Mualla ÖNER (Y.T.Ü.)

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: MİKRODALGA DESTEKLİ PROSESLERİN KİNETİK-MEKANİSTİK- TERMODİNAMİK MODELLENMESİ VE ANALİZİ

YAZAR ADI: BAŞAK TEMUR ERGAN

Günümüzde, proses endüstrisinde ürün kalitesini geliştirmek, reaksiyon süresini ve enerji tüketimini azaltmak için geleneksel enerjilerin dışında farklı enerji kaynaklarının kullanılması yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu bağlamda mikrodalga (MW) enerjisi kimyasal ve fiziksel olayları hızlandırmak için umut verici, alternatif bir enerji kaynağıdır. MW enerjisi, klasik (termal) ısıtmaya göre; reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, ısıtma seçiciliği ve enerji tasarrufu gibi birçok avantaja sahiptir. MW kullanımının çalışmalarda sıralanan bu avantajlarına rağmen, özellikle iki husus henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. İlki, enerji aktarımı açısından farklı iki yöntem olan MW enerji ve klasik enerji arasında reaksiyon kinetiği ve mekanizması açısından farklar, bütünüyle eşit şartlarda yürütülen deneylerle tam olarak ortaya konulmamıştır. İkincisi, MW enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkisinin kaynağı net olarak aydınlatılamamış ve teoriksel olarak açıklanamamıştır. MW etkileri üzerine yapılan kinetik çalışmalarda rapor edilen çelişkili deney sonuçlarının, doğru ve hassas kontrol edilemeyen sıcaklık, konsantrasyon, güç gibi proses değişkenlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu düşünceye göre, tez çalışmasında, hassas kinetik hesaplamalar yapmak amacıyla, sıcaklık, konsantrasyon ve MW gücü ölçümlerinin doğru bir şekilde izlendiği on-line bir MW reaktör sistemi kuruldu. Bu sistemde, uygulanan izotermal kinetik plan için, MW gücü ve sıcaklık birincil proses değişkenleri olarak seçildi. Reaksiyon ortamının sürekli MW ışığına maruz kalması istendiğinden, MW gücü sistemde sürekli olarak uygulandı. Reaksiyon süresi boyunca hem sabit sıcaklık hem de sabit MW gücünü sağlamak için reaksiyon sırasında termal enerjinin reaktörden sabit bir hızda geri çekilmesi esasına dayalı, basit fakat etkili bir teknik uygulandı. Çalışma sonunda MW prosesi, klasik yöntem ile; reaksiyon hızı, kinetik

parametreler, Arrhenius parametreleri ve reaksiyon mekanizması-mertebeşi gibi yönlerden kıyaslanarak, proses değişkenleriyle kinetik parametreler arasında Arrhenius denklemi tipinde matematiksel modeller türetilmiştir. Daha sonra hem türetilen matematiksel modellerin hem de kinetik verilerin doğrulanması ve test edilmesi için ileri istatistiksel analizler yapıldı.

Tez kapsamında, kurulan on-line MW reaktör sisteminde incelenmek üzere basit 1. mertebe kinetiğe sahip iki model reaksiyon seçildi. Seçilen ilk model reaksiyon, potasyum persülfatın sulu ortamda, ikinci model reaksiyon, 2,2'-Azobis (izobutironitril) (AIBN)'nin n-butanol, 2-propanol, izobutanol, dimetilsülfoksit, asetonitril ve 1,4-dioksan gibi farklı 6 çözücündeki radikalik bozunma reaksiyonudur. Sabit ve farklı MW güçlerinde yapılan bu reaksiyonlar, aynı sıcaklıktaki termal çalışmaya göre, MW gücüne bağlı olarak daha yüksek bozunma hız sabitleri ve farklı Arrhenius sabitlerinin varlığını ortaya koymuştur. Buna ek olarak, çalışmada çözücünün ϵ'' veya $\tan\delta$ özellikleri yerine Hansen çözünürlük parametreleri (HSP) esaslı bir çözücü özelliği (S) öne sürüldü ve kimyasal reaksiyonlardaki MW etkisinin doğasını aydınlatmak için çözücü özellikleri (ϵ'' , $\tan\delta$ veya S) ve MW gücü ile reaksiyon hız sabitleri arasındaki ilişki araştırıldı. Sonuçlardan yola çıkarak literatürlerden farklı olarak, reaktan molekülleri ve bu molekülleri saran çözücü moleküllerinin MW enerjisini rekabetli absorpsiyonu ile ifade edilen mikrodalganın çözücü tarafından perdelenme etkisi (kafes etkisi) adı altında yeni bir MW etkisi önerildi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: KINETICAL-MECHANICAL-THERMODYNAMICAL MODELLING AND ANALYSIS OF MICROWAVE-ASSISTED PROCESSES

AUTHOR NAME: BAŞAK TEMUR ERGAN

Today, the use of non-traditional energy sources is being investigated intensively to reduce the processing time and energy consumption and to improve the product quality in process industries. In this respect, microwave (MW) energy is a promising alternative energy source to accelerate chemical and physical phenomena. MW energy has several advantages over conventional heating such as instantaneous and rapid bulk heating, selective heating and energy saving. Although studies have listed several advantages of using MW heating, especially two issues have not been completely elucidated. Firstly, kinetic and mechanism differences of reaction between MW and conventional energy which are two different methods in terms of energy transfer have not been revealed in full with experiments carried out in completely equal conditions. Secondly, source of MW effect on the chemical reactions has not been clearly elucidated and explained theoretically. Contradictory experimental results reported in kinetic studies on MW effect are thought due to process variables (such as temperature, concentration, power) that can not be accurately and precisely controlled.

According to this view, In this thesis study, for precise kinetic calculations, an on-line MW reactor system was set up allowing accurate temperature, concentration and MW power measurements. In this system, MW power and temperature were selected as primary process variables for the isothermal kinetic plan. MW power was applied continuously to ensure a permanent exposure of the reaction medium to MW irradiation. To accomplish both constant temperature and constant MW power supply during the reaction time, a simple but efficient technique was applied during the reaction by withdrawing thermal energy at constant rate from the reactor. Finally, MW process is compared with the conventional method in terms of reaction rate,

kinetic parameters, such as the Arrhenius parameters, order of reaction and reaction mechanism. Then, Arrhenius-type mathematical models were derived between the kinetic parameters and process variables. Extensive statistical analysis was conducted to test and validate both the kinetic data and the mathematical models.

In this thesis, two model reactions with simple (first-order) kinetics were chosen for review in the MW online system. Selected the first model reaction is radical decomposition reaction of potassium persulfate in an aqueous medium and selected the second model reaction is radical decomposition reactions of 2,2'-Azobis (isobutyronitrile) (AIBN) in 6 different solvent such as n-butanol, 2-propanol, isobutanol, dimethylsulfoxide, acetonitrile, 1,4-dioxane. These reactions conducted constant and different MW power revealed that the rate constant was higher than the rate constant and the existence of different Arrhenius constants of conventional heated system at the same temperature, depending on the MW power. In addition that, A solvent property (S) (instead of ϵ'' or $\tan\delta$) based on the Hansen solubility parameters (HSP) was suggested. Furthermore, the relationship between solvent properties (ϵ'' , $\tan\delta$ or S), MW power and the rate constants was investigated to elucidate the nature of MW effect on chemical reactions. Based on the results, a new MW effect was proposed based on the competitive adsorption of MW energy by reactant molecules and surrounding solvent molecules as solvent cage effect unlike literatures.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, doktora eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni her zaman destekleyen, yol gösteren, çalışma azmi ve başarısıyla bizlere ışık tutan değerli hocam sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na ,

Doktora tez ilerleme dönemi boyunca fikir ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli jüri hocalarım sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL ve sayın Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ' e,

Hayatımın her döneminde maddi, manevi her türlü desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen babam Alişan TEMUR, annem Fecriye TEMUR'a

Doktora eğitimim süresince maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşim A. Serdar ERGAN'a ve biricik kızım Ezgi ERGAN'a

Her zaman bilgilerini benimle paylaşan ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Öznur KAYHAN, Araş. Gör. Hikmet OKKAY, Yrd. Doç. Dr.Uğur CENGİZ, Yrd. Doç. Dr. C.Elif ÖZEN CANSOY, Proje Asis. Nevin ATALAY GENGEÇ, Araş. Gör. Ömür ARAS, Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR, Araş. Gör. Merve DANDAN DOĞANCI ve Araş. Gör. Ebubekir Sıddık AYDIN'a

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim ve ismini yazamadığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma ve sevdiklerime teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. MİKRODALGA	4
2.1.Mikrodalga Teorisi	4
2.2. Mikrodalga ile Molekülde Meydana Gelen Moleküler Geçiş Türleri	5
2.3. Mikrodalga Cihazı	7
2.3.1.Magnetron	7
2.3.2. Dalga Kılavuzu	9
2.3.3. Mod Karıştırıcısı	9
2.3.4. Fırın Boşluğu (Kavite)	9
2.3.5. Faraday Kafesi	10
2.4. Mikrodalga Reaktörler	11
2.4.1. Çalışma Prensibine göre MW Reaktörler	11
2.4.1.1. Sürekli MW Reaktörler (CMR)	11
2.4.1.2. Kesikli MW Reaktörler (MBR)	12
2.4.2. Mikrodalğanın Reaksiyon Karışım İçine Gelmesine Göre MW Reaktörler	13
2.4.2.1. Çok Modlu (Multimode) MW Reaktörler	13
2.4.2.1. Tek Modlu (Monomode) MW Reaktörler	13
2.5. Mikrodalğanın Kullanım Alanları	14
2.5.1. Mikrodalğanın Bilimsel Alanlardaki Kullanımı	15
2.5.2.Mikrodalğanın Endüstriyel Alanlardaki Kullanımı	16
3. MİKRODALGA KİMYASI	18
3.1. Mikrodalga ile Madde Etkileşimi	18

3.2. Maddenin Dielektrik Özelliklerinin Önemi	19
3.3. Mikrodalga Isıtma Mekanizmaları	21
3.3.1. Dipol Dönme ve Dielektrik Isıtma	24
3.3.2. İletimsel Isıtma	25
3.4. Mikrodalga Enerjisinin Isı Enerjisine Dönüşümü	25
3.5. Mikrodalga Ortamında Sıcaklık Ölçümleri	27
3.5.1. Fluroptik (FO) Sıcaklık sensörleri	28
3.5.2. İnfrared (IR) sensörler	29
4. KİMYASAL REAKSİYONLARDA BAHSİ GEÇEN MİKRODALGA ETKİLERİ	31
4.1. Termal Mikrodalga Etkileri	32
4.1.1. Aşırı Isınma (Super Heating) Etkisi	32
4.1.2. Sıcak Nokta (Hot-point veya Hot-spot) Etkisi	34
4.2. Termal Olmayan Mikrodalga Etkileri	35
4.2.1. Kinetik Etki (Spesifik Etki)	35
4.2.2. Çözücünün Mikrodalga Enerjisini Perdeleme Etkisi (Kafes Etkisi)	39
5. MİKRODALGA-ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞİMİ	40
5.1. Mikrodalga-Çözücü Etkileşimine Hansen Yaklaşımı	40
6. RADİKALİK BOZUNMA REAKSİYONLARI	45
6.1. Potasyum Persülfat	45
6.2. AIBN (2,2'-Azobis (izobutironitril))	49
7. MW-DESTEKLİ KİNETİK ÇALIŞMALAR	54
8. MATERYAL ve METOD	60
8.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasallar	60
8.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar	60
8.2.1. Mikrodalga Cihazı	60
8.2.2. UV-Visible Spektrofotometresi	61
8.2.3. Dielektrik Spektroskopi Cihazı ve Sıcaklık Kontrol Ünitesi	64
9. DENEYSEL BÖLÜM	66
9.1. Genel İşlemler	66
9.2. On-line Reaksiyon Sisteminin Kurulumu	66
9.3. Uygulanan Mikrodalga Gücünün Hesaplanması	70

9.4. Sıcaklık Ölçümü	73
9.5. İzotermal Deney Şartlarının Sağlanması	75
9.6. Sistemde Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi	76
9.7. $K_2S_2O_8$ Reaksiyon Kinetiğinin On-line Takibi	77
9.8. $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonu Deneysel Prosedürü	81
9.9. AIBN Reaksiyon Kinetiğinin On-line Takibi	83
9.10. AIBN Bozunma Reaksiyonları İçin Çözücü Seçimi	83
9.11. AIBN Bozunma Reaksiyonu Deneysel Prosedürü	87
10. BULGULAR VE TARTIŞMA	90
10.1. $K_2S_2O_8$ 'in Bozunma Reaksiyonları	90
10.1.1. Termal Yöntem	91
10.1.2. Deneysel Hatanın Tahmini	92
10.1.3. Matematiksel Model İçin Ön Veri Analizi	92
10.1.4. Matematiksel Modelleme	97
10.2. AIBN'nin n-butanoldeki Bozunma Reaksiyonları	102
10.2.1. Termal Yöntem	103
10.2.2. MW Yöntemi	104
10.2.3. Matematiksel Modelleme	106
10.2.4. Dielektrik Özelliklerin Reaksiyon Kinetiğine Etkisi	107
10.2.5. Model Geliştirme	109
10.3. AIBN Bozunma Kinetiğine Çözücü Tipinin Etkisi	115
10.3.1. Çözücü Tipinin Termal AIBN Reaksiyonuna Etkisi	116
10.3.2. Çözücü Tipinin MW- Destekli AIBN Reaksiyonuna Etkisi	117
10.3.3. Çözücü Tipinin Etkisine Hansen Yaklaşımı	120
11. SONUÇLAR	127
11.1. $K_2S_2O_8$ Çalışmasının Sonuçları	127
11.2. AIBN Çalışmasının Sonuçları	128
12. ÖNERİLER	130
KAYNAKLAR DİZİNİ	132
ÖZGEÇMİŞ	145
EKLER	148
EK-1. Mikrodalga-Destekli $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonu Deneysel Dataları	
EK-2. Termal $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonunun Deneysel Dataları	

EK-3. $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonu için Matematiksel Modelleme Dataları

EK-4. AIBN Bozunma Reaksiyonunun Farklı Çözücülerdeki Mikrodalga ve Termal Dataları

EK-5. Tez Kapsamında Kullanılan İstatistiksel Kavramlar ve Doktora Tez Kapsamında Yapılan Yayınlar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
A	Absorbans	-
CA ₀	Başlangıç konsantrasyonu	mM
ϵ_1, ϵ_2	Molar absorptivite	dm ³ /mol cm
λ	Dalga boyu	nm
$\lambda_{\max}$	Maksimum absorbansın olduğu dalga boyu	nm
ν	Frekans	hertz (s ⁻¹)
μ	Dipol moment	Debye
E _a	Aktivasyon enerjisi	kJmol ⁻¹
k ₀	Frekans faktörü	s ⁻¹
T	Sıcaklık	°C veya K
R	İdeal gaz sabiti = 8.314	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
k	1.mertebe hız sabiti	s ⁻¹
P	Absorblanan mikrodalga gücü	kWdm ⁻³
P _{nom}	Nominal mikrodalga gücü	kWdm ⁻³
p	Mikrodalga gücü için düzeltme faktörü	-
t	Reaksiyon süresi (kalış süresi)	dak
α	Reaksiyon süresi için düzeltme faktörü	-
X _A	Reaksiyon dönüşümü	-
ϵ	Bağıl geçirgenlik (Permitivite)	-
ϵ^*	Kompleks permitivite	-
ϵ'	Dielektrik sabiti	-
ϵ''	Dielektrik kayıp faktörü	-
tan δ	Tanjant kayıp faktörü	-
D _p	Mikrodalganın dalma derinliği (penetrasyonu)	-
R ²	Doğrulama katsayısı	-
e _r	Relatif hata	-
s	Standart sapma	-
$\delta_p, \delta_d, \delta_h$	Hansen üçlü çözünürlük parametreleri	-
V	Molar hacim	mol dm ⁻³

K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum Persülfat	-
AIBN	2,2'-Azobis(izobutironitril)	-
TMSN	Tetrametilsüksinonitril	-
IPA	2-propanol	-
IBU	İzobutanol	-
NBU	n-butanol	-
DMSO	Dimetil sülfoksit	-
ACN	Asetonitril	-
DIOX	1,4-dioksan	-
UV-vis	Ultraviyole-visible	-
FO	Flouroptik sensör	-
IR	Infrared sensör	-
MW	Mikrodalga	-
mw	Mikrodalga yöntemi	-
th	Termal (klasik) yöntem	-

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik spektrum.	4
2.2. Elektromanyetik dalga.	5
2.3. Elektromanyetik dalga ile moleküldeki geçişler.	6
2.4. Magnetronun içyapısı ve çalışma şekli.	8
2.5. Laboratuvar tipi çift magnetronlu MW cihazı.	8
2.6. Mikrodalga fırın ve bölümleri.	10
2.7. Sürekli MW reaktörünün (CMR) şematik diyagramı.	11
2.8. Çok modlu (Multimode) MW reaktör.	13
2.9. Tek modlu (Monomode) MW reaktör.	14
3.1. Faz diyagramları a) ideal dielektrik (enerjinin kaybolmadan transfer olması) b) Faz farkının olduğu durumdaki dielektrik (enerjinin ısı olarak kaybolması) c) Isı olarak kaybolan enerjinin ölçüsü ($\tan\delta$).	20
3.2. a) MW ısıtma prosesi ve dalma derinliği b) Termal ısıtma prosesi.	22
3.3. MW ısıtmadaki ısı dağılımı.	23
3.4. Termal yöntemdeki ısı dağılımı.	23
3.5. Dipol dönme ve dielektrik ısıtma.	24
3.6. İyonik iletim ile MW ısıtma.	25
3.7. FO sensörün sıcaklık gecikmesi.	29
3.8. FO sensörün cevap süresi.	29
5.1. Çözücülerin ulaşılan sıcaklık - $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ilişkisi.	43
6.1. AIBN'nin rapor edilen bozunma ana ürün ve yan ürünleri.	51
8.1. Çalışmalarda kullanılan MW cihazı.	61
8.2. Çalışmalarda kullanılan UV-vis cihazı.	66
8.3. Işığın geçişi.	63
8.4. Absorbans eğrisi.	63
8.5. Dielektrik spektroskopisi cihazı ve sıcaklık kontrol ünitesi.	64
9.1. On-line MW deney düzeneğinin akış şeması.	68
9.2. On-line MW deney düzeneğinin fotoğrafı.	69

9.3.	On-line termal (klasik) deney düzeneğinin fotoğrafı.	69
9.4.	Akış hücresi ve giriş-çıkış bağlantısı.	70
9.5.	Yük eğrisi.	72
9.6.	Düzeltilme faktörünün (p) a) Çözücü miktarına, b) P_{nom} değerine göre değişimi.	73
9.7.	Kapiler cam kılıflı FO sensör.	74
9.8.	Hassasiyeti ayarlanan IR sensör.	74
9.9.	Sistemden çekilen Q enerjisi ile verilen P enerjisi arasındaki ilişki.	76
9.10.	$S_2O_8^{2-}$ (2mM) ve SO_4^{2-} (4mM) iyonlarının absorbans eğrisi.	78
9.11.	$S_2O_8^{2-}$ iyonlarının farklı dalga boylarındaki kalibrasyon eğrisi.	78
9.12.	$S_2O_8^{2-}$ iyonlarının 215 nm'deki lineer kalibrasyon eğrisi.	79
9.13.	SO_4^{2-} iyonlarını 215 nm'deki kalibrasyon eğrisi	79
9.14.	MW-destekli $K_2S_2O_8$ bozunması deneyi sırasında 215 nm'de kaydedilen tipik bir A-t grafiği	82
9.15.	a) AIBN n-butanoldeki çözeltisinin (50mM) absorbans eğrisi b) 347 nm'deki lineer kalibrasyon eğrisi.	83
9.16.	AIBN'nin n-butanolde ve 347 nm'de kaydedilen tipik bir A-t grafiği.	89
10.1.	$K_2S_2O_8$ 'ın tipik birinci mertebe kinetik eğrisi.	90
10.2.	$K_2S_2O_8$ bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği.	91
10.3.	P'nin farklı sıcaklıklarda k_{mw} / k_{th} oranı üzerine etkisi.	94
10.4.	MW datalarının modellenmesi için ön veri analiz grafikleri.	96
10.5.	Model 3'e göre hesaplan k ile deneysel k değerleri arasındaki uyum grafiği.	99
10.6.	res ile a) deneysel k, b) Sıcaklık c) P arasındaki değişim.	100
10.7.	res-olasılık (probability) grafiği.	101
10.8.	Model 3'e $E_{a,mw} / E_{a,th} - P$ ve $k_{0,mw} / k_{0,th} - P$ profilleri.	101
10.9.	k-P-T yüzeyi.	102
10.10.	MW-destekli AIBN'nin n-butanoldeki reaksiyonu için tipik 1. mertebe kinetik eğri.	103
10.11.	AIBN bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği.	104

10.12.	AIBN bozunma reaksiyonunda P'nin Arrhenius parametrelerine etkisi.	105
10.13.	AIBN bozunma reaksiyonunda MW gücünün farklı sıcaklıklarda hız sabitine etkisi.	106
10.14.	n-butanolün ϵ'' -T ve $\tan\delta$ -T grafikleri	107
10.15.	k_{mw} / k_{th} oranının n-butanolün ϵ'' ve $\tan \delta$ değerleri ile değişimi.	108
10.16.	Saf AIBN'nin 2.45 GHz'deki ϵ'' -T grafiği.	109
10.17.	Çözücünün perdeleme (kafes) etkisi altındaki AIBN reaksiyon şeması.	115
10.18.	MW-destekli AIBN bozunma reaksiyonun farklı çözücülerdeki 1. mertebe kinetik eğrileri (80.7°C).	118
10.19.	Çözücülerin S- T profili.	123
10.20.	NBU'ün reaksiyon sıcaklıklarındaki S- ϵ'' ve S- $\tan\delta$ lineer profili.	123
10.21.	MW-destekli AIBN'nin bozunma reaksiyonunda n-butanolün a) S, b) T değerlerinin k_{mw} / k_{th} oranı üzerine etkisi.	124
10.22.	Çözücülerin $(k_{mw}/k_{th})^{-1}$ ile $S / c_p T^2$ eğrisi [1: IPA, 2: IBU, 3: NBU, 4: DMSO, 5: ACN, 6: DIOX]	125

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Mikrodalganın uygulama alanları.	14
4.1. Bazı çözücülerin gecikmiş kaynama noktaları.	33
5.1. 1 dakika MW enerjisi altındaki çözücülerin ulaştığı sıcaklıklar.	42
6.1. $K_2S_2O_8$ 'ın MW ve Termal yöntemle rapor edilen bozunma hız sabitleri.	47
6.2. $K_2S_2O_8$ 'ın diğer çalışmalarda rapor edilen MW ve termal bozunma hız sabitleri.	48
6.3. $K_2S_2O_8$ 'ın rapor edilen Arrhenius parametreleri.	48
8.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	60
8.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	65
9.1. Çözücü ölü hacimleri ve reaksiyon süresi için düzeltme katsayıları.	77
9.2. $S_2O_8^{2-}$ ve SO_4^{2-} iyonlarının 215 nm'deki CA_0 -A verileri.	79
9.3. AIBN bozunma reaksiyonu için seçilen çözücüler ve oda sıcaklığındaki özellikleri.	85
9.4. NBU için uygulanan deneysel plan.	89
9.5. IPA, IBU, DMSO, ACN, DIOX için uygulanan deneysel plan.	88
10.1. $K_2S_2O_8$ bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius parametreleri.	91
10.2. Deneysel hata datası.	92
10.3. $f(P)$ ve $g(P)$ için uygulanan model tipleri.	98
10.4. AIBN bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius parametreleri.	104
10.5. AIBN bozunma reaksiyonunun MW Arrhenius parametreleri.	105
10.6. Δk_0 ve ΔE fonksiyonları için model tipleri ve ϵ_s'' , ϵ_A'' , T, P değişkenleri.	113
10.7. Reaksiyon sıcaklıklarında çözücülere göre değişen termal hız sabitleri	117
10.8. Literatürlerden alınan 25°C'deki Hansen çözünürlük parametreleri ve çözücü özellikleri	120
10.9. Çözücülerin c_p katsayıları.	121
10.10. MW hız sabitleri, S_2 ve c_{p2} değerleri.	122

1.GİRİŞ

Günümüzde, ürün kalitesini geliştirmek, reaksiyon süresini ve enerji tüketimini azaltmak için klasik enerjilerin dışında mikrodalga (MW) ve Ultrases (US) enerjisi gibi farklı enerji kaynaklarının kullanılması yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu kapsamda MW enerjisi evsel, bilimsel ve endüstriyel amaçlarla materyallerin ısıtılmasında alternatif bir enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

İkinci dünya savaşı sırasında radar olarak kullanılmak amacıyla tasarlanan MW üretici (magnetron), 1947 yılından sonra evsel MW cihazlarında kullanılmaya başlanmıştır. Yaklaşık 20 yıl sonra ise, MW enerjisinin kimyasal reaksiyonları hızlandırdığı saptanmış ve bu alanda 1986 yılında yayınlanan ilk makalede Gedye ve arkadaşları, 4-siyanofenil iyonları ve siyanobenzilin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunun MW enerjisi altında 1240 kat daha hızlı gerçekleştiğini bulmuştur [Gedye et al.,1986]. Ancak bilimsel araştırmalarda kullanılan evsel MW cihazlarında bazı kontrol problemlerinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle alınan verilerin güvenilirliği tartışmalıdır. Günümüzde ise artık ileri kontrol tekniklerini uygulayan, sıcaklık, basınç ve süre gibi proses değişkenlerini hassas bir şekilde ölçen ve kontrol edebilen gelişmiş laboratuvar tipi MW cihazları kullanılmaktadır. Bugün gelişmiş bu MW cihazlarında yapılmış organik sentez, polimerizasyon gibi laboratuvar ölçekli kimyasal reaksiyonların yanında fiziksel işlemlerle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur [Hedreul et al., 1998; He et al., 2001; Zhu et al., 2003; Bao and Zhang, 2004; Li et al., 2007; Costa et al., 2009; Lin et al., 2009; Hernandez-Meza et al., 2009]. Yayınlanan bu çalışmalarda klasik (termal) yöntemle sağlanamayacak önemli gelişmeler rapor edilmiştir. Bu gelişmeleri; reaksiyon karışımının ani ve hızlı ısıtılması, yumuşak reaksiyon şartlarında yüksek verim, ısı homojenliği, ısıtma seçiciliği (materyallerin dielektrik özelliklerine göre MW ışınını daha güçlü absorblamasından kaynaklanan etki) ve kısa reaksiyon süresi gibi birçok avantajla özetleyebiliriz. Buna ek olarak, klasik yöntemle gerçekleştirilemeyen bazı reaksiyonların (özellikle viskoz reaksiyonların) MW enerjisi altında başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi de MW prosesinin avantajları arasındadır. MW enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki bu avantajları, bazı makalelerde aşırı ısınma ile

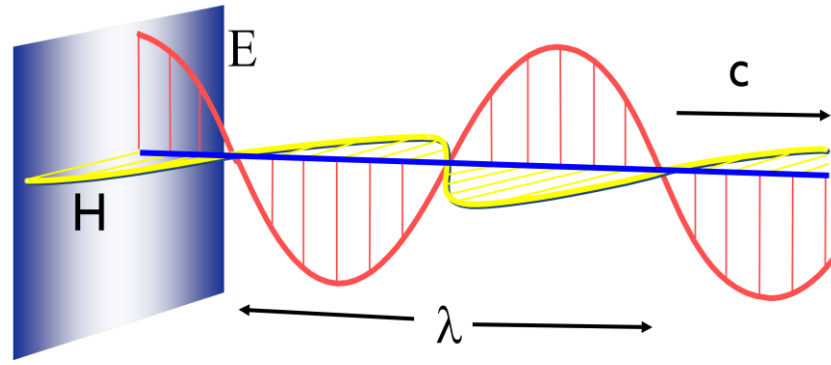
ortaya çıkan ve US enerjisi ile yapılan çalışmalarda da gözlenen “sıcak noktalar” hipotezi çerçevesinde “termal etki” ye bağlanmaktadır [Baghurst et al., 1992; Laurent et al., 1992; Lewis et al., 1992; Berlan, 1995; Price and Suslick, 1999; Kabza et al., 2000; Clark et al., 2000; Lidstrom et al., 2001; Strauss, 2002; Nuchter et al., 2004; Hoz et al., 2005; Kappe, 2008; Costa et al., 2009]. Bununla birlikte, bu konu henüz tam olarak netlik kazanmamış olup birçok araştırmacı tarafından termal olmayan “spesifik MW etkisi” ortaya atılmıştır [Perreux and Loupy, 2001; Kuhnert, 2002; Hoz et al., 2000]. Ancak bu hipotez de henüz deneysel çalışmalarla tam olarak ispatlanamamış ve kaynağı teorik olarak açıklanamamıştır [Kuşlu, 2001; Ergan and Bayramoğlu, 2011].

Klasik termodinamik ve atomik teoriye göre, MW fotonlarının enerjisi bir kimyasal bağı kıramayacak kadar düşüktür. Bu nedenle, kimyasal reaksiyon sırasında MW enerjisi, yalnız dipol momentli moleküller üzerinde dönme ve titreşme gibi bir takım hareketlere neden olur. Oluşan bu hareketler MW enerjisini, termal enerjiye tersinmez olarak dönüştürmektedir [Gabriel et al., 1998; Sanghi, 2000]. Ancak sadece oluşan bu hareketlerin bazı reaksiyonlarda bu denli nasıl faydalı olduğu, klasik termodinamik yaklaşımlarla açıklanamamaktadır. Bu nedenle, birçok araştırmacı tarafından hala merak konusudur ve bu alanda farklı yaklaşımlar ve hipotezler ortaya atılmıştır. Özellikle MW’nin termal ve termal olmayan (spesifik veya non-termal) etkileri veya son yıllarda ortaya atılan kinetik etki, aşırı ısınma etkisi ve sıcak noktalar hipotezi en yaygın MW yaklaşımlardır.

Raner ve çalışma arkadaşlarının 1992 yılındaki çalışmalarında, MW ile klasik yöntemi kinetik açıdan ilk defa kıyaslamış ve termal olmayan etkinin aslında kinetik etki olduğunu rapor etmişlerdir [Raner and Strauss, 1992 ; Raner et al., 1993]. 1992 yılından sonraki yapılan kinetik çalışmalarda bazı yazarlar klasik ile MW yöntemi arasında kinetik açıdan hiçbir fark bulamazken, [Berlan, 1995; Galema, 1997; Lidstrom et al., 2001] bazı yazarlar ise MW’nin kinetik bir etkisinin olabileceğini savunarak, Arrhenius parametrelerin (k_0 ve E_a) değerlerini klasik yöntemden farklı bulmuşlardır [Lewis et al., 1992; Binner et al., 1995; Shibata et al., 1996; Kuşlu and Bayramoğlu, 2002; Bao and Zhang, 2004; Adnadevic et al., 2008; Costa et al., 2009]. Kinetik çalışmalar içinde yine bazı yazarlar MW’nin reaksiyonların mertebesini ve

mekanizmasını değiştirdiğini savunmuşlardır [Wragg et al., 2009]. MW enerjisi altında reaksiyonların hızındaki önemli artışlar ve kinetik parametrelerindeki bu farklılıklar MW'nin spesifik etkisi veya kinetik etkisiyle ile açıklanmaya çalışılmıştır. Ancak kinetik parametrelerde ortaya çıkan bu görüş ayrılıkları, bazı yazarlar tarafından yetersiz sıcaklık kontrolüyle [Jahngen et al., 1990; Strauss, 2002; Garbacia et al., 2003; Nuchter et al., 2004; Stadler et al., 2002; Hosseini et al., 2007] veya güvenilir olmayan kinetik dataların varlığı ile açıklanmıştır [Ergan and Bayramoğlu, 2011].

Tez çalışmasının amacını, şimdiye kadar olan çalışmalardaki MW etkisi üzerine olan ve yukarıda bahsi geçen görüş ayrılıkları oluşturmuştur. Bunun için tez çalışmasında, öncelikle MW etkisinin doğasını aydınlatmak için, tam sıcaklık ve güç kontrolünün yapıldığı izotermal bir reaksiyon sistemin kurulumu ve kurulan bu sistemde seçilen model reaksiyonlar için güvenilir kinetik dataların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, MW'nin reaksiyon kinetiği üzerine etkisini tam olarak görebilmek için basit 1.mertebe hız denklemine sahip model reaksiyonlar seçilmiştir. Tez çalışması kapsamında, seçilen bu model reaksiyonlar, serbest radikal polimerizasyonu için önemli başlatıcılardan potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) sulu ortamda ve 2,2'-Azobis (izobutironitril) (AIBN)'nin n-butanol, izopropilalkol, izobutanol asetonitril, demilsülfoksit, 1,4-dioksan gibi çözücülerdeki bozunma reaksiyonudur. Radikalik özellikte olan bu model reaksiyonlar, on-line analiz yapabilen bir MW reaktör sisteminde, sürekli-sabit MW gücü altında ve izotermal çalışma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygulanan MW prosesi, termal yöntem ile, kinetik parametreler ve reaksiyon mekanizması-mertebesi gibi yönlerden kıyaslanmıştır. Buna ek olarak MW ışığı altında farklı çözücü ortamında yapılan reaksiyonlarda çözücünün ve MW gücünün reaksiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Daha sonra hız sabiti (k) ve proses değişkenleri (sıcaklık, MW gücü, çözücü özellikleri) arasında Arrhenius denklemi esas alınarak matematiksel modeller oluşturulmuş ve oluşturulan modellerin test edilmesi ve doğrulanması için ileri istatistik analizler yapılmıştır.



Şekil 2.2. Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik alanın madde ile etkileşmesinde elektrik bileşenin rolü daha önemli olup, manyetik bileşenin etkisi daha çok manyetik özelliği olan maddelerde zayıf bir etki halinde göz önüne alınmaktadır. Şekil 2.2’de gösterilen c , ışık hızını, ifade etmektedir. Dalgaların hızı, geçtikleri ortama göre değişirken frekansı ortama göre değişmemektedir.

2.2. Mikrodalga ile Molekülde Meydana Gelen Moleküler Geçiş Türleri

Elektromanyetik dalgaların enerjisi (E_n) frekans (ν) ile doğru orantılıdır ($E_n = h \cdot \nu$). Frekansı büyük yani enerjileri yüksek elektromanyetik dalgalar madde üzerinde elektronik geçişlere neden olurken, dalga boyları büyük enerjileri düşük mikrodalgalar, madde ile etkileştiğinde sadece moleküler geçişlerden bazılarına (dönme ve titreşme) neden olur. MW frekansında moleküldeki bu basit geçişler molekülün bir dipol momenti (μ) olması ya da molekülün iyonik olması halinde gerçekleşebilir. Dipol momenti ya da indüklenmiş dipol momenti sıfır olan moleküller, polar olsalar bile MW enerjisini absorblayamazlar (örneğin, Teflon).

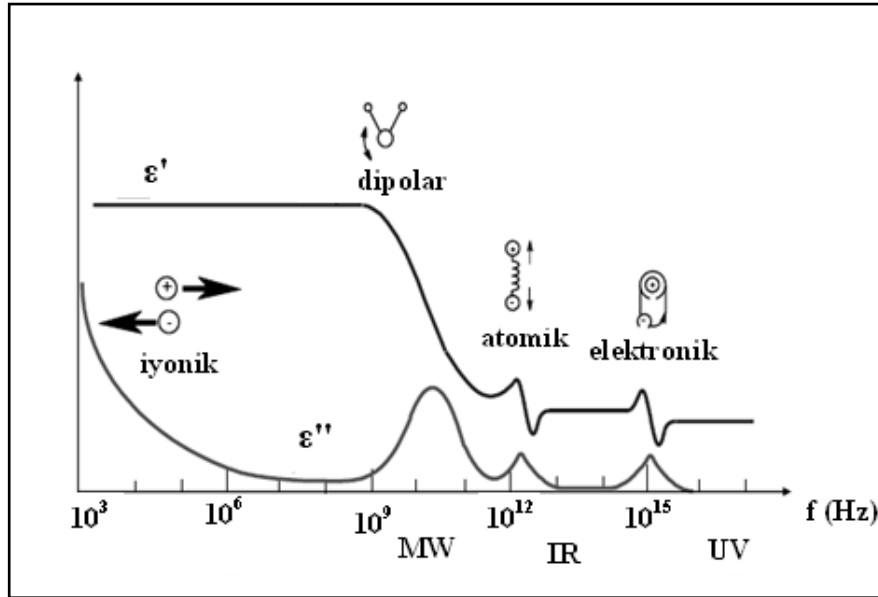
N adet çekirdekten oluşmuş bir molekül, elektromanyetik dalga ortamında 3 tür moleküler geçiş olmak üzere 3N yönde hareket ederler. Buna molekülün serbestlik derecesi denir. Bu 3 çeşit hareket şunlardır.

Öteleme: Molekülün bütünüyle ağırlık merkezinin değişmesi hareketidir. Bu tür moleküler geçiş MW ile sağlanamaz.

Dönme: Çizgisel moleküller için 2 değerleri için 3 çeşittir. Molekül elektromanyetik dalganın etkisiyle bütünüyle ağırlık merkezi etrafında döner. Burada dönme hareketini sağlayan frekansı $400\text{cm}^{-1} - 1\text{cm}^{-1}$ aralığında olan mikrodalgalar.

Titreşme: Molekülün kararlı durumlar arasındaki gerilmesi veya iç bağları arasındaki dönmesi hareketidir MW frekansında gözlenen bir geçiş türüdür. N atomlu çizgisel molekül için $3N-5$ adet, diğerleri için $3N-6$ adettir

Şekil 2.3’de MW frekansına bağlı olarak moleküldeki geçişler ve dipol etkiler gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Elektromanyetik dalga ile moleküldeki geçişler.

Şekil 2.3 görüldüğü gibi, Mikrodalganın dipol veya iyonik maddelerle etkileşmesinde gözlenen bu basit geçişler (veya hareketler) maddenin dielektrik özellikleriyle (ϵ' , ϵ'') yakından ilgilidir. Bir reaksiyon ortamına enerji aktarımı açısından, MW enerjisi uygulamasının termal (klasik) uygulama yöntemine göre avantajlarını açıklama konusunda, madde üzerindeki bu basit geçişler çoğu zaman

yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle çalışmalarda kimyasal reaksiyonlardaki MW etkileri yoğun olarak araştırılmaktadır.

2.3. Mikrodalga Cihazı

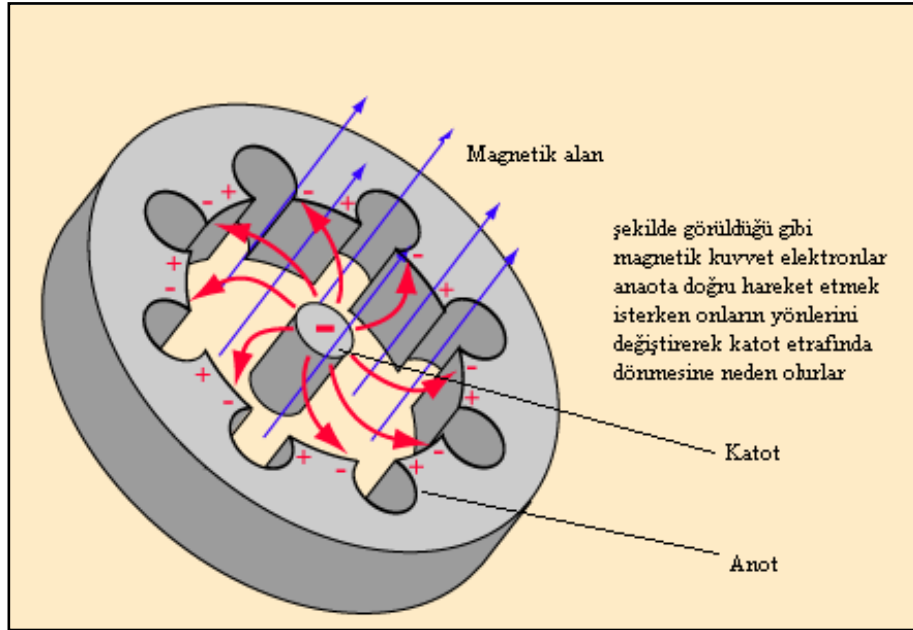
Bir MW cihazı; MW üretici (magnetron), dalga kılavuzu (wave guide), mod karıştırıcısı (mode stirrer), örneğin konulduğu fırın boşluğu, kavite (cavity) ve Faraday kafesi adı verilen kısımlardan oluşur.

2.3.1. Magnetron

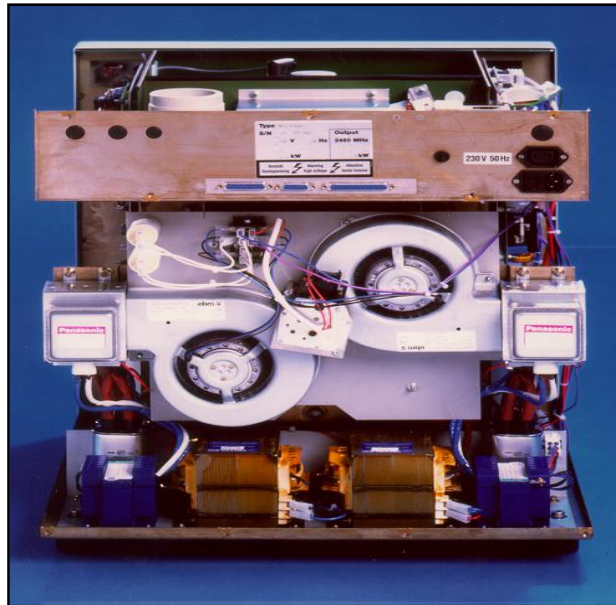
MW enerjisi, bir güç kaynağınca yüksek voltajlara çevrilmiş elektrik enerjisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüksek voltajdaki enerji, MW güç tüpüne veya jeneratörüne uygulanır. En yaygın güç tüpü magnetronudur. Magnetron, 60 Hz'lik elektrik enerjisini, MW enerjiye çeviren bir vakum tüpüdür ve enerjisini, fırın, dalga kılavuzu veya ısıtılacak maddeyi içeren başka bir cihaza yayar. Klasik MW fırınlarında kullanılan magnetronlar kilowatt seviyesinde enerji üretirken, endüstride kullanılan magnetronlar megawatt seviyesinde enerji üretebilirler [Stephen, 1997]. Şekil 2.4'de bir magnetronun iç yapısı ve çalışma şekli, şekil 2.5'de ise laboratuvar tipi MW reaktör içerisinde, çift magnetronun yerleştirilme biçimi gösterilmiştir.

Magnetronun MW üretme prosesi ise şöyledir: Bir anottan ve direkt ısınan bir katottan oluşan magnetron ısındığında, katottaki elektronlar serbest kalarak anoda doğru hareket ederler. Anot ise her biri ayarlı devrelerden oluşan çok sayıda küçük oyuktan meydana gelir. Bu oyukların her biri bir elektrik devresi (kapasitör) gibi rol oynar. Bu yüzden anot, belirli frekanslarda osilasyon yapan devre serilerinden oluşmuştur. Böylece anot sayesinde çok güçlü bir manyetik alan meydana gelir. Bu manyetik alan, katottan anoda doğru gelen elektronların yönünü değiştirir. Yönü değişen (sapan) elektronlar oyuklardan geçerken oyuklar arasında mikrodalgalar oluştururlar. Oluşan elektromanyetik enerji, metalden yapılmış ve dikdörtgen şeklinde bir kanal olan dalga kılavuzuna gönderilir. Dalga kılavuzunun yansıtıcı

duvarları sayesinde, magnetrondan gelen mikrodalgalar, ısınmanın gerçekleşeceği fırın boşluğuna (kaviteye) gönderilir. Dalga kılavuzunun MW kaviteye açılan bölümündeki döner pervane sistemi sayesinde mikrodalgaların fırın boşluğu içinde her yöne homojen şekilde dağıtılması sağlanır [Mingos and Baghurst, 1991]. 1200 W'lık elektrik gücünün 600 W'ı magnetronda kullanılırken kalanı ise ısıtmada kullanılır.



Şekil 2.4. Magnetronun içyapısı ve çalışma şekli.



Şekil 2.5. Laboratuar tipi çift magnetronlu MW cihazı.

2.3.2. Dalga Kılavuzu

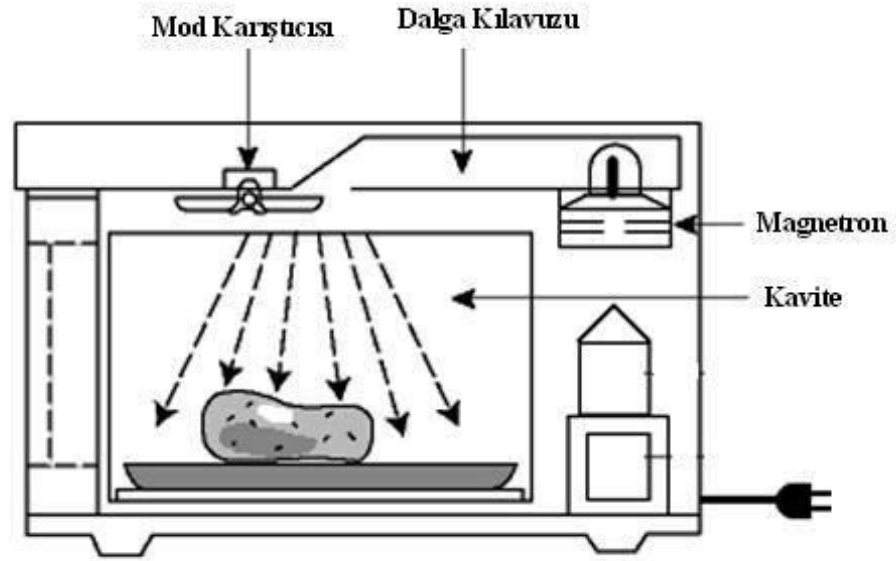
Mikrodalgalar magnetronda üretildikten sonra bu dalgaların cihaz içine verilmesi ve ısıtılacak maddeye yönlendirilmesi gereklidir. Yüksek güçte çalışıldığında akım yoğunluğu yüksek olduğu için iletim kayıpları meydana gelebilir. Bunu önlemek için dalga kılavuzu denilen, kesit alanları büyük olan içi boş tüpler kullanılmaktadır. Optik dalga kılavuzlarında olduğu gibi MW dalga kılavuzlarında da mikrodalgaları yaymak için dalga kılavuzları yüksek yansıtma özelliğine sahip olmalıdır [Schubert and Reiger, 2005].

2.3.3. Mod Karıştırıcısı

Çok modlu MW cihazlarında görülen bir sistemdir. Magnetron tarafından üretilen mikrodalgalar arasında faz farkı olabilir. Dalga kılavuzunda ilerleyen elektromanyetik dalgaların tepe noktalarının farklı yerde olduğu her dalga farklı fazdadır denebilir. Karıştırıcılar genellikle fan biçiminde bir şekle sahip olup numuneye gönderilen farklı fazlardaki MW enerjisini kavite içerisine eşit dağıtmak amacıyla kullanılır.

2.3.4. Fırın Boşluğu (Kavite)

Kavite, işlem görececek numunenin bulunduğu yerdir. Mikrodalgalar dalga kılavuzundan geçerek mod karıştırıcı tarafından düzgün enerji dağılımı ile buraya gelirler. Kavitede her noktada MW enerji seviyesi eşit olmalıdır. Yukarıda bahsi geçen cihaz bölümleri şekil 2.6'da bir MW fırın üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Mikrodalga fırını ve bölümleri.

2.3.5. Faraday Kafesi

Faraday kafesi, bir MW cihazının camında bulunan, elektriksel iletkenliği yüksek, metalden yapılmış özel petekli bir koruma camıdır. Tam korumanın sağlanması için bu petekli camın petek büyüklüğü, MW dalgalarının dalga boyundan küçük olmalıdır. Böylece dışarıya MW kaçağı önlenir. 1836 yılında İngiliz fizikçi Michael Faraday'ın buluşu olduğu için “Faraday kafesi” diye adlandırılmıştır.

Faraday Kafesinin çalışma ilkesi ise şu şekildedir; iletken malzemeleri oluşturan atomların en dış yörüngelerindeki değerlik (valens) elektronları, atomlarından kolayca ayrılarak hareket etme yeteneğine sahiptir. Dolayısıyla, kapalı bir yüzeye sahip olan iletken bir cisim elektrik alanı içerisine yerleştirildiğinde bu elektronlar, iletkenin içerisindeki elektrik alan sıfırlanıncaya kadar hareket eder ve bir “yeniden dağılım” a uğrarlar. Elektrik alanın sıfırlanmasıyla birlikte, hareket etmelerinin gerekçesi ortadan kalkmış olur. Faraday kafesi bu ilkeye göre çalışır ve içindeki nesneleri elektrik alanlara karşı korur. Kafesin işlerliği için iletkenlerin iyi topraklanmış olması gerekir. MW reaktörlerinde ise Faraday kafesi, dışarıya elektromanyetik dalga kaçağını önlemek için kullanılmaktadır.

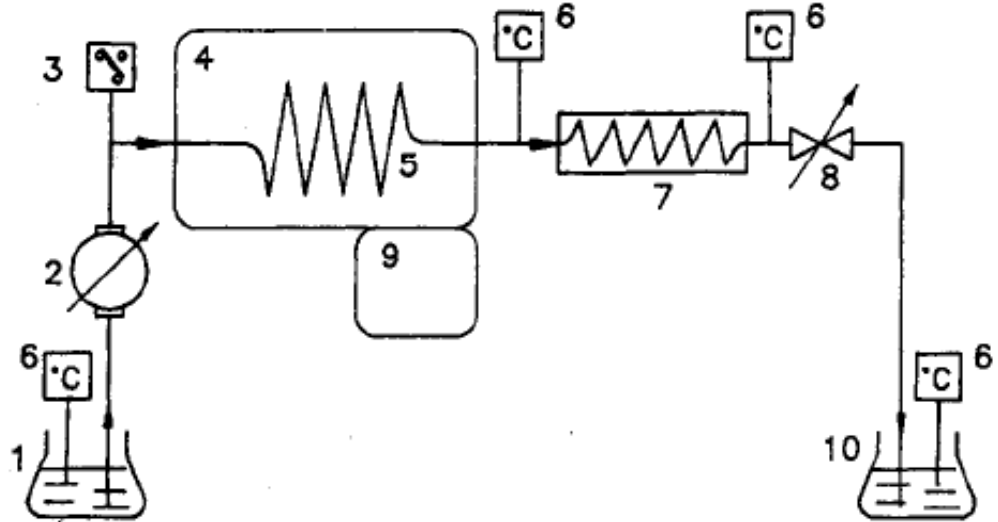
2.4. Mikrodalga Reaktörler

MW reaktörlerini, çalışma prensibine göre ve mikrodalga'nın kavite içindeki reaksiyon karışımı üzerine gelmesine göre iki kısımda inceleyebiliriz.

2.4.1. Çalışma Prensibine Göre MW Reaktörler

2.4.1.1. Sürekli MW Reaktörler (CMR)

İlk örnek üretim, Gedye ve Giguere tarafından 1986 yılında yapılmıştır ve üretilen bu reaktör organik çözücülerle çalışma yapılması amacıyla tasarlanan ilk reaktör tipidir [Raner and Strauss,1992; Cablewski et al.,1994]. Şekil 2.7.'de şematik olarak gösterildiği gibi CMR reaktörler, MW kavite bölmesi, bir reaksiyon kabı (vessel), bu kaviteye MW transfer eden ve inert materyalden oluşmuş bir transfer bölmesi, reaksiyon karışımının dolaştığı kanallar ve bu kanala karışımı pompalayan bir pompadan oluşur.



Şekil 2.7. Sürekli MW reaktörünün (CMR) şematik diyagramı.

Şekil 2.7.'de; 1: Reaksiyon karışımının olduğu reaksiyon kabı (vessel) 2: Pompa 3: Basınç dönüştürücüsü 4: MW kavite 5: Reaksiyon kanalı 6: Sıcaklık

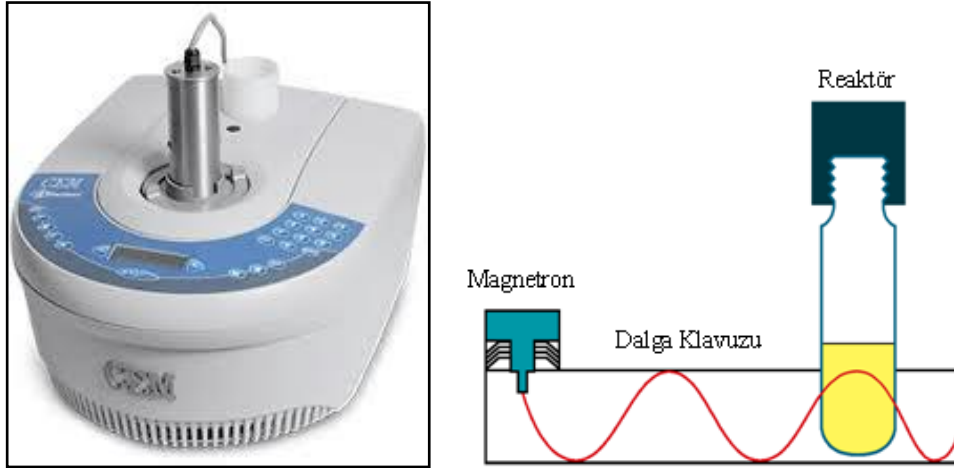
sensörü 7: Isı değiştirici 8: Basınç kontrol valfi 9: Kontrol paneli 10: Ürün olarak gösterilmiştir.

şekil 2.7’de gösterilen CMR sistemlerinde feedback mikroişlemci proses kontrol sistemi bulunmaktadır. Sıcaklık kontrol sistemi, akış hızı ve soğutma kontrolü için güvenli ölçüm yaparak, sıcaklığın 10°C kadar artması, sızıntı, kopma, durma, gibi durumlarda sistemin kendini kapatmasını sağlar. Bu reaktörde yapılan çalışmalarda genellikle akış hızı 100 ml dak⁻¹ olup reaksiyon karışımının kavite içinde kalma zamanı (residence time) 2 ile 10 dakika arasındadır [Braun et al., 1998]. Akıştaki basınç değişimi, basınç kontrol paneli sayesinde okunarak akış hızı ile MW gücü arasında esnek proses sağlanır.

2.4.1.2. Kesikli MW Reaktörler (MBR)

Bu reaktör tipi genellikle kinetik veya sentez çalışmaları için tasarlanmıştır [Raner et al., 1995]. Genellikle 200 ml kapasiteye sahip 260°C sıcaklığa kadar çıkabilen bir vessel bulunduran ve 10 Mpa’a kadar basınçta çalışabilen reaktörlerdir. Reaktör içinde kontrol sistemi bilgisayarlı, absorbe edilen ve yansıyan MW gücünü kontrol eden, sıcaklık, basınç gibi parametrelerin direkt ölçümünü yapan ve bir karıştırma özelliği bulunduran sistemlerdir.

MBR, CMR’den farklı olarak atmosferik şartlarda çalışabildiği gibi düşük kapasitede çalışma imkânı sağlayan kesikli reaktörlerdir. Burada soğutma, reaksiyon kabının dışında olur ve genellikle hızlı ilaç sentezi için tasarlanmış reaktörlerdir. Asidik ve bazik gibi koroziif etkisi olan kimyasallarla çalışmak bu reaktörlerde kanal ve pompa gibi koroziif maddelerden etkilenecek kısımları olmadığı için daha elverişlidir. MBR’de sentez çalışmalarının yanında yumuşatma çözündürme, sindirme (digestion) gibi işlemlerde yapılabilir.



Şekil 2.9. Tek modlu (Monomode) MW reaktör.

2.5. Mikrodalganın Kullanım Alanları

II. Dünya savaşından sonra radar olarak kullanım alanları hızla genişleyen mikrodalgalar artık sadece radar olarak değil ısıtma ve iletişim araçlarında da kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de mikrodalgaların uygulama alanları özetlenmiştir. Mikrodalgalar endüstriyel olarak; metalurji endüstrisi, gıda sektörü, tekstil, plastik ve lastik endüstrisi, beton, cam ve seramik endüstrilerinde ısıtma, kurutma, buharlaştırma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme, indirgeme, öğütme öncesi işleme, temperleme ve liçing gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Mikrodalgaların bilimsel uygulama alanı olarak daha çok analitik kimya, organik sentez, çözme, polimerizasyon, katalizör, ilaç vs gibi alanlar sayılabilir.

Çizelge 2.1. Mikrodalganın uygulama alanları.

• Isıtma	• İletişim
• Radar	• Navigasyon
• Elektronik savaş	• Medikal
• Bilimsel	• Endüstriyel
• Güç iletimi	• Hava kontrol

Çizelge 2.1'deki MW kullanım alanlarından burada bizi ilgilendiren mikrodalga'nın başta bilimsel olmak üzere endüstriyel alanlardaki kullanımınıdır.

2.5.1. Mikrodalga'nın Bilimsel Alanlardaki Kullanımı

Yaklaşık yarım yüzyıldır süregelen bilimsel araştırmalar sonucunda, MW kullanımı insan hayatına teknolojik ekipmanlar sayesinde yaygın bir biçimde girmiştir. Bu ekipmanlardan televizyon, radyo, telsiz, telefon ve uydu haberleşme alanında, MW radarı askeri ve sivil güvenlik alanda, MW teleskopu, astronomi alanında, MW osiloskopu tıpta, MW fırını gıda ve çevre teknolojisi alanında ve diğer birçok gelişmiş MW aleti bilimsel araştırmalarda kullanılmaktadır.

Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde ise daha çok mikrodalga'nın kimya, teknolojisindeki kullanımı üzerine çalışılmıştır. Klasik ısıtma ile MW ısıtmanın verim, süre ve homojen dağılım, kinetik açılarından karşılaştırılması, sentez ve üretimin MW ile yapılması amaçlanmıştır. Sonuçta bu çalışmalarda MW ısıtmanın daha verimli bir şekilde, kısa sürede homojen bir ısıtma sağladığı gözlenmiştir.

Analitik kimya alanındaki MW çalışmalarında; numune çözündürme, çözücü ekstraksiyonu, numune kurutma, nem ölçümü, çözücü desorbsiyonu - absorpsiyonu, numune temizleme, analitik numunelerin analize hazırlanması konularına ve ayrıca bazı katalizörler hazırlanırken mikrodalgaların kullanılması sonucu ortaya çıkan etkilere yer verilmiştir.

Organik kimya alanındaki MW çalışmaları, mikrodalga'nın en yaygın kullanıldığı kimya alanıdır. Organik kimya araştırmalarında mikrodalga'nın en çok uygulandığı reaksiyonlar; Diels-Alder, Ene, Heck, Suzuki, Mannich, Siklokatılma reaksiyonları, β -Laktam hidrojenlenmesi, hidroliz, dehidrasyon, esterleşme, yükseltgenme-indirgenme, kondenzasyon, halkalanma vb reaksiyonlarıdır. Ayrıca MW, organik kimyada en çok ilaç geliştirmede kullanılmaktadır.

Bunların dışında biyoteknoloji, fizik, polimerizasyon gibi diğer bilimsel alanlardaki araştırmalarda da MW enerjisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.2. Mikrodalğanın Endüstriyel Alanlardaki Kullanımı

Mikrodalğanın endüstri uygulamaları ise daha yavaş olmakla birlikte araştırmalar devam etmekte ve kullanımı artmaktadır. MW teknolojisinin endüstriyel uygulamaları kömüre MW ile muamele edilerek organik kükürt ve diğer potansiyel kirleticilerin giderilmesi ile başlanmıştır. Mikrodalğanın son yıllardaki endüstriyel olarak kullanımı ise aşağıda özetlenmiştir.

Son kurutma: Mikrodalgalar, klasik ısıtmadan çok daha iyi olarak, ürünün içinde kalan son nemi alabilir ve bu işlem çok daha çabuk gerçekleşir. % 3 nem içeren bazı materyaller MW ile çok kısa sürede kurutulabilir. Mikrodalgaya özgü bir özellik olan bazı moleküllerin ısıtılması, diğerlerinin ise etkilenmemesi prensibi (ısıtma seçiciliği özelliği) materyallerdeki son nemi rahatlıkla almayı sağlar. Bu özellik, herhangi bir yüzdedeki nemin alınmasının materyalde bozulmayla sonuçlanabileceği kuru kimyasal proseslerinde çok önemlidir.

Asfaltların %100 geri kazanımı: MW ile eski asfaltlar yenilenebilir veya yenilerinin yapımında kullanılabilir. Asfalt 20 cm derinliğe kadar kavrulmadan veya kaynatarak buharlaşmadan ısınır. Sonra tekrar karıştırılır, yayılır ve yenilenir. Yükleme ve taşıma gerekliliği, yeniden kullanım tesisinin masrafı, orijinal materyale yalnızca % 30-60 malzeme eklenerek elimine edilebilir.

Temperleme: Gıda işlenmesinde blok halinde donmuş et, çok rastlanan bir materyaldir. Et, buz kristallerinin hala var olduğu ancak blokların ayrılabilirdiği bir noktaya kadar ısıtılabilir. Günde 90 kg. et işlendiğini varsayalım. Eski yöntemle, temperlemeye 3-4 gün önceden başlanır çünkü bu işlem 3-4 gün gerektirir. Gereken alan ve dondurucu ihtiyaçları büyüktür. Doğrama sırasında bile et 15-20°C de soğutulmuş odalarda tutulmalıdır. Bu süreç, çok masraflıdır. Mikrodalgalar aynı eti 6

dakikada ısıtma ile temperler ve yaklaşık 1 saat içinde de bir konveyör yardımıyla kullanıma hazırlar. Böylece zaman ve döküm masrafı azalır.

Bakterileri azaltma: Fazla ısınmaya gerek kalmadan sterilizasyon ve pastörizasyon ısılarına hızla erişilir. Klasik ısıtmada nemli ürünler saatlerce ılık ve nemli bir atmosferde bekletilirken, bakteri üremesi sonucu oluşan toksinlerin yayılması önlenemez. Bir gıda işleme tesisi, klasik ısıtıcıdan mikrodalgaya geçtikten sonra mikrobiyolojik sayımda bakterilerin % 99.9 oranında düştüğü belirtilmiştir. Bu durum, raf ömrünü de artırır.

Tank ısıtıcısı olarak: Son yıllarda sıvı tanklarını ısıtmak için tankları etrafında sarmal MW ısıtıcıları kullanılmaktadır. Bu, büyük boyutlardaki ısıtıcıların neden olabileceği, sıvının kalitesini bozan (kazanlarda çürüme, aşınma, paslanma gibi) oluşumları engeller. Diğer yararları ise enerji verimi, hızlı ısıtma, hassas kontrol, daha uzun ömür ve az bakımdır.

Metalurji Endüstrisinde; Mineral ve inorganik ürünlerin ısıtılarak mineral davranışlarının iyileştirilmesinde, karbotermik indirgeme, Seramik ve kompozit maddelerin sinterleme proseslerinde MW ısıtmanın klasik ısıtmaya göre üstünlükleri oldukça fazladır. Örneğin, MW enerjisi ile alüminanın sinterleme işleminde işlem süresinin düştüğü ve aktivasyon enerjisinin % 70 oranında azaldığı rapor edilmiştir [Langa et al.,1996].

Tekstil Endüstrisinde; Diğer endüstri dallarında olduğu gibi tekstil endüstrisinde de kullanılan kimyasalların, tüketilen suyun ve enerjinin oluşturduğu atıklar çevre kirliliğinin artmasında büyük bir rol oynamaktadır. Kimyasal ve enerji tüketiminde tasarruf imkânlarının değerlendirilmesi açısından MW büyük öneme sahiptir. Bu amaçla MW enerjisi tekstil endüstrisinde daha çok reaktif baskıların uygulanmasında kullanılmaktadır. Baskı sonrasında kurutma işleminin olmaması ve baskının kalitesinin artması MW uygulamasının tekstil endüstrisindeki avantajları arasındadır.

3. MİKRODALGA KİMYASI

3.1. Mikrodalga ile Madde Etkileşimi

Elektromanyetik yönden, maddeler 3 grupta toplanır. Bunlar iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenlerdir.

Eğer bir iletken (metal) yüksek frekanslı bir elektromanyetik alan içine konulursa elektromanyetik dalga, iletken madde içine nüfuz edemez ve metal üzerinde bir akım oluşur. Dolayısıyla metal üzerine gelen MW yansır. Elektromanyetik dalga ile metaller arasındaki bu etkileşim endüstride demire su vermede, kaynakçılıkta ve lehimcilikte kullanılmaktadır.

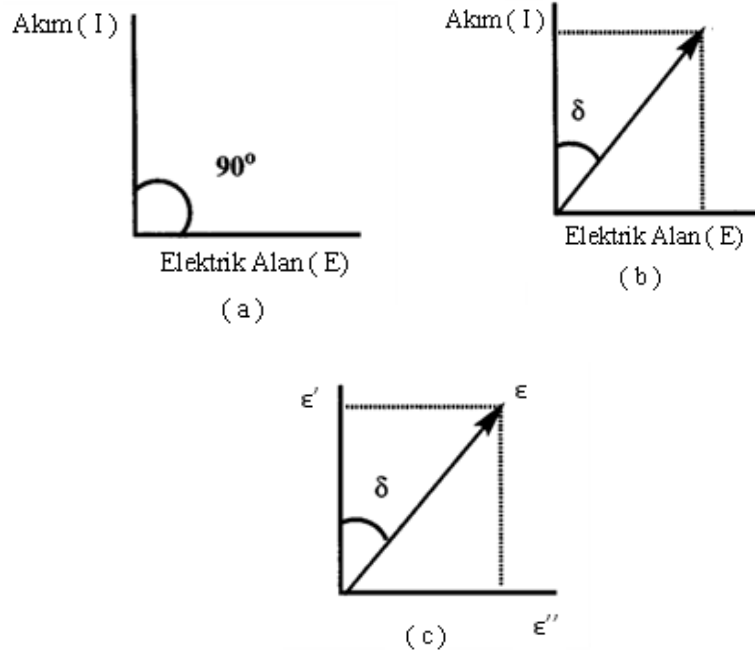
Eğer madde yalıtkan ise fakat yalıtkanlığı sıfır değilse, yani zayıf bir iletkenliğe sahipse ve sıcaklıkla iletkenliği artıyorsa böyle maddelere yarı iletken maddeler denir. Örneğin, silisyum, germanyum gibi yarı iletkenlerin elektromanyetik alan içinde sıcaklıklarını ve iletkenlikleri artırılarak elektronikte kullanabilme özelliği kazandırılır.

Eğer madde tam yalıtkan (hava, polietilen vb) ise elektromanyetik dalgalar madde içinde zayıflamadan yayılırlar. Elektromanyetik alanın elektrik bileşeninin etkisiyle yalıtkan molekülleri içindeki “+” ve “-” yükler farklı yönlere yönelirler ve böylece yalıtkan madde dipol özellik kazanır. Bu arada farklı yönlere yönelen “+” ve “-” yükler arasında sürekli bir salınım oluşur yani “-” yükler molekülün iki ucu arasında gidip gelirler. Enerjinin korunumu kanununa göre bu salınımların devam etmesi için elektronlar, elektromanyetik enerjiden aldığı enerjiyi ısı olarak açığa çıkarırlar yani kaybederler. Bu nedenle bir yalıtkanın elektromanyetik alan içinde kayıplı olduğu söylenir. Bu kayıplar yalıtkanın yapısına bağlı olan dielektrik kayıplarıdır. Kısaca MW enerjisi altında, bir madde ne kadar yalıtkanse ve ne kadar polarsa yani dipol momentini ne kadar büyükse o kadar dielektrik kayıplıdır ve etkin bir ısıtma sağlanır.

3.2. Maddenin Dielektrik Özelliklerinin Önemi

Maddenin 3 adet dielektrik özelliği vardır. Bunlar bir maddenin elektriksel alanla etkileşimini gösteren permittivity, bir maddenin manyetik alanla etkileşimini gösteren permeability ve bir maddenin elektriksel akıma karşı direncini gösteren resistivity özellikleridir. Burada bizi ilgilendiren dielektrik özellik, maddenin elektriksel alanla etkileşimini gösteren bağıl geçirgenlik (permittivite , ϵ) özelliğidir. Bu özellik, boyutu ne olursa olsun bir materyalin enerjiyi depolama özelliğini gösterir. Permittivite, 3.1 nolu denklemde ifade edildiği gibi gerçek kısım (dielektrik sabiti, ϵ') ve sanal kısım (dielektrik kayıp faktörü, ϵ'') olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Dielektrik sabiti (ϵ') maddenin elektriksel alanda veya elektrik enerjisi ile molekülün polarize olma yeteneği, dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') gönderilen MW enerjisinin bir miktarının madde üzerinde ısı enerjisi vererek kaybı olarak tanımlanabilir. Sanal kısım ile gerçek kısmın oranı ise kayıp açısının (δ) tanjant değerini ($\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$) vermektedir. $\tan\delta$, maddenin MW enerjisini ısı enerjisine dönüştürebilme faktörünün bir ölçüsüdür. Şekil 3.1b ve 3.1c'de gösterilen faz diyagramlarında kayıp açısı (δ), maddelerde hem dielektrik fonksiyon hem de iletken olarak rol oynar. Bu açının sinüs değeri ise akım bileşenini göstermektedir [Gabriel et al., 1998; Lou et al., 1997]. Şekil 3.1a'daki faz diyagramında ise enerjinin ısıya dönüşmeden transfer olduğu ideal şartlar gösterilmiştir.

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (3.1)$$



Şekil 3.1. Faz diyagramları a) ideal dielektrik (enerjinin kaybolmadan transfer olması) b) Faz farkının olduğu durumdaki dielektrik (enerjinin ısı olarak kaybolması) c) Isı olarak kaybolan enerjinin ölçüsü ($\tan\delta$).

MW dielektrik ısıtma prosesi, büyük bir oranda maddenin dielektrik kayıp faktörüne (ϵ'') veya $\tan\delta$ değerine bağlıdır. Bu nedenle sadece $\tan\delta$ veya ϵ'' değeri yüksek olan maddeler MW enerjisini absorblar ve ısınırlar. Bazen bir maddenin dipol momentleri yüksek olsa dahi eğer $\tan\delta$ veya ϵ'' değeri düşükse MW enerjisini absorblayamaz (örneğin, Asetonitril). Buna göre, bir reaksiyon karışımında $\tan\delta$ değeri yüksek olan bir bileşen (reaktan veya çözücü) olmalıdır ya da reaksiyon karışımı iyonik olmalıdır. Bu nedenle reaksiyonda kullanılacak reaktanları belirlerken $\tan\delta$ ve/veya ϵ'' değeri dikkate alınmalıdır. Ancak bahsi geçen tüm dielektrik özellikler sabit değildir; frekans, sıcaklık, karışım, basınç ve moleküler yapıya göre değişiklik gösterir. Bu durum MW çalışmalarında göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir. Çalışmalarda mikrodalganın genelde tek frekansı kullanıldığından (yasal olarak izin verilen 2450 MHz) dielektrik özelliklerin frekans ile değişimi düşünülmez. Diğer kimyasal özellikler de sabit tutulduğunda dielektrik davranışa etki eden tek değişkenin sıcaklık olduğunu düşünebiliriz. Ancak maddelerin belli sıcaklıktaki dipol moment değerleri (μ) ile dielektrik sabiti (ϵ') değerleri kaynaklarda kolay bulunurken, sıcaklığa bağlı saf maddelerin ϵ'' ve $\tan\delta$ değerleri ile özellikle karışımların farklı sıcaklıklardaki bu değerlerini bulmak için yarı deneysel bağıntılar veya özel pahalı cihazlarda zahmetli deneysel ölçümler gerekmektedir, dolayısıyla

ayrı bir araştırma konusudur. Bunun yanında sadece belirli sayıda maddenin deneysel dielektrik özellikleri ölçülmüş ve rapor edilmiştir.

MW uygulamalarında enerji büyüklüğünün yanı sıra mikrodalgaın taşıdığı enerjiyi madde içine vermesi için bir dalma derinliği (penetrasyon) tanımlanmıştır. Elektromanyetik dalgalar bir ortam içinde yayılırken ısıya dönüşerek zayıflarlar. Bunun için dalma derinliği tanımlanacak olursa bir maddenin yüzeyine gelen elektriksel alan şiddetinin 0.368'e ($\approx$ % 37 sini kaybetmesi) kadar düşmesi için elde edilen derinlik diyebiliriz. λ , mikrodalgaın dalga boyu (12.25cm) olmak üzere bu derinlik (D_p) 3.2 nolu denklem ile ifade edilebilir [Kuşlu, 2001, Nakamura et al, 2010]. Ayrıca penetrasyonun frekansın kareköküyle ters orantılı olduğu da bilinmektedir [Kingston and Haswell, 1997]. Bu bilgi bazı gıda teknolojisi çalışmalarında uygun frekans tespiti yapılmasını sağlamaktadır.

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\epsilon'} \tan\delta} \quad (3.2)$$

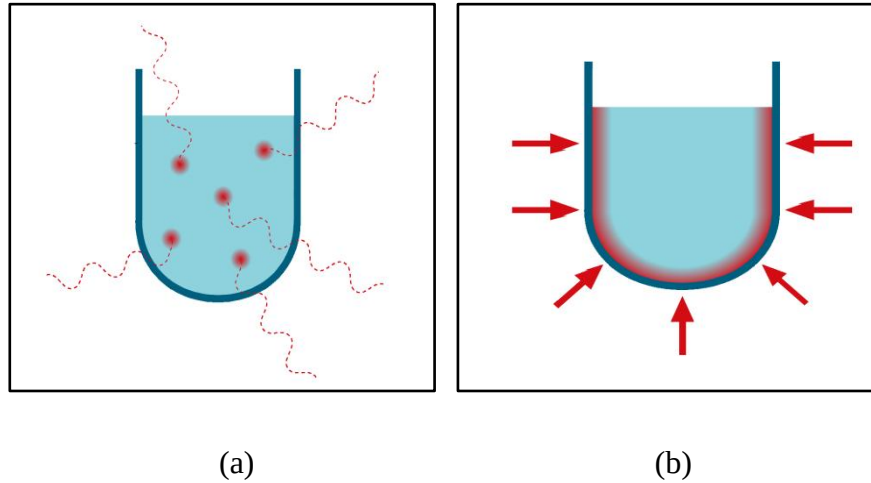
Bir cisim MW enerjisine maruz kaldığında, enerji o cismin $\tan\delta$ faktörüne bağlı olarak tutulmaktadır. Nüfuz etme olayı, MW enerjisine karşı saydam olan malzemelerde sonsuz, metaller gibi yansıtıcı maddeler için ise, sıfır olarak tanımlanmaktadır. Bir cismin $\tan\delta$ değeri ne kadar büyükse MW enerjisinin nüfuz etmesi o kadar zordur. Eğer bir cismin $\tan\delta$ düşük ise, MW ısı üretimi olmadan (kaybolmadan) örneğin içine nüfuz eder ve bu durumda sıcaklık artışı örneğin spesifik ısı (c_p) gibi karakteristik özelliklerine göre artış gösterir. Bununla birlikte, örneğin ısıtılması ise mikrodalgaın dalma derinliğini bir miktar düşürür [Nakamura et al, 2010].

3.3. Mikrodalgaın Isıtma Mekanizmaları

Bir ürünü ısıtmanın en bilinen yolu, termal yani dışarıdan içeriye yavaş yavaş hareket eden ısıyı uygulamaktır (kondüksiyonla ısıtma). Bu ısıtma sistemi, düşen domino taşları gibidir. Isı, molekülden moleküle geçerek içe doğru hareket eder.

Ancak ısı'nın içeriye doğru hareketi uzun zaman alabilir ve maddeyi yalnızca yüzeyden ısıtmanın bazı dezavantajları olabilir. Örneğin, maddenin iç kısmı istenen sıcaklığa getirilmek istenirken, dışı daha yüksek sıcaklığa ulaşabilir. Bu da, istenmeyen durumların oluşmasına neden olabilir.

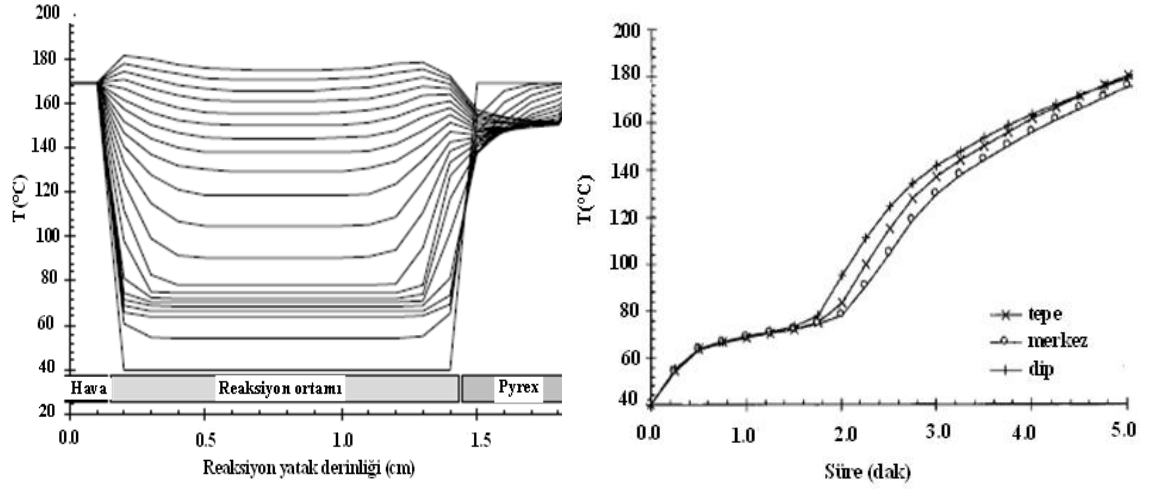
Isıtmanın başka bir yolu olan MW ısıtma, elektromanyetik dalga sinyallerinin enerjilerini kullanır. MW sisteminde ısı, maddenin dışından içeriye doğru ilerlemez. Mikrodalgalar maddenin içinden geçerken molekülleri, mıknatıs etkisi yaratıp mikrodalganın elektriksel alanına göre düzenlemeye çalışırlar. Bu alan, saniyede milyon kez tersine döndüğü için moleküller sıralı formdan rastgele dizili forma geçerken üretilen enerji, ısıya dönüşür. Yani madde kendisini ısıtır. Sonuç, neredeyse anında ısınmadır belki saatler yerine dakikalar veya saniyeler içinde. Bu nedenle tam olarak kontrol edilen MW sistemlerinde, mikrodalganın dalma derinliğinden (penetrasyonundan) dolayı maddenin dışından fazla ısınması mümkün değildir. Bazı durumlarda, ısıtılmak istenen maddenin dış kısmı soğuk kaldığı için içeriden dışarıya doğru ısınıyor gibi düşünülür. Şekil 3.2a ve 3.3b’de sırasıyla MW ısıtma prosesi ile termal (klasik) ısıtma prosesinin farkı ve mikrodalganın dalma derinliği (penetrasyonu) gösterilmiştir.



Şekil 3.2. a) MW ısıtma prosesi ve dalma derinliği b) Termal ısıtma prosesi.

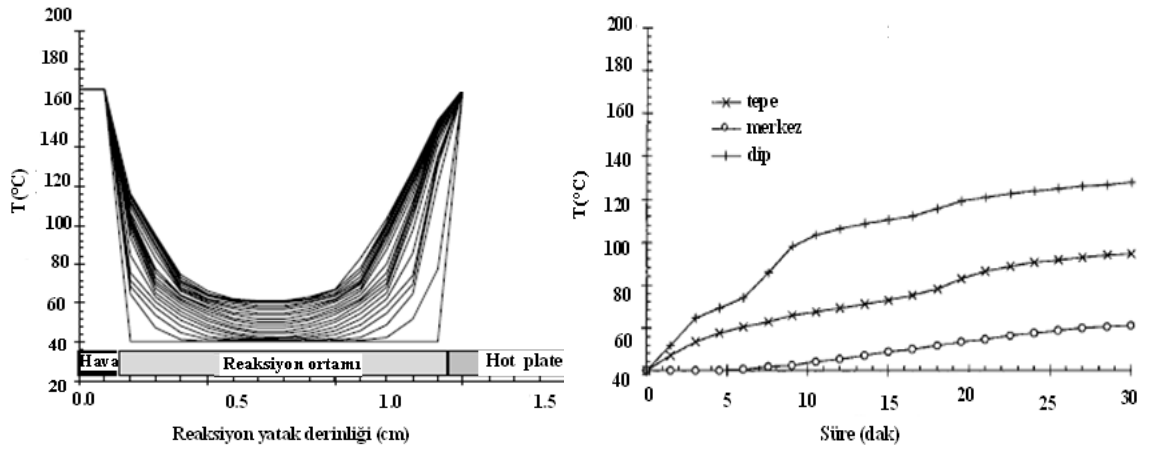
MW ısıtma hızı $\tan\delta$ değerine, reaksiyon karışımının miktarına ve ortamın ısı kapasitesine bağlıdır. Reaksiyon karışımının hacminin artması neticesinde, gelen mikrodalgalar absorblanır ve MW'nin penetrasyonu $\tan\delta$ ile ilişkili olur.

Mikrodalganın ısıtma mekanizması ile ilgili bir çalışmada; 170°C'ye çıkarılan bir reaksiyon karışımındaki homojen ısı dağılımı, 5 dakika boyunca her 15 saniyede bir ölçülerek şekil 3.3'deki grafik oluşturulmuştur. Aynı şekilde termal yöntemle, karıştırma olmadan bir ısıtıcı üzerinde yapılan reaksiyon için belirlenen sıcaklık dağılım grafiği ise şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. MW ısıtmadaki ısı dağılımı.

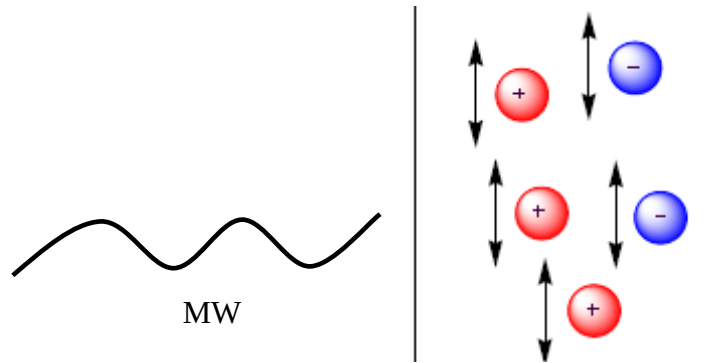
Şekil 3.3'deki grafik incelendiğinde MW ile ısıtmada penetrasyondan kaynaklanan homojen ısı dağılımı net olarak gözlenmektedir [Esveld et al., 2000].



Şekil 3.4. Termal yöntemdeki ısı dağılımı.

3.3.2. İletimsel Isıtma

Bir diğer MW ısıtma formu, enerjiyi depolayan parçacıkların (iyon ya da elektronların) kondüksiyonla neden olduğu ısıtma formudur. Bu parçacıklar mikrodalgaların değişen elektrik alanı ile etkileşerek, elektrik alan doğrultusunda çözeltide baştanbaşa hareket ederler. Sonuçta sürtünme kayıpları ile ısı oluşturulur [Liu, 2002]. Sürtünme kayıpları, kinetik enerjiyi ısıya dönüştürecek iyonların büyüklüğüne, yüküne, iletkenliğine ve iyonların çözücü ile etkileşimine (ortamın solvasyon kapasitesine) bağlıdır. Ayrıca bir iyonik çözeltinin mikrodalgada ısınma hızı ve etkinliği çözeltideki iyonların konsantrasyonundan da etkilenir. Bunun yanında maddenin sıcaklığı da iyonik iletimi etkiler. İyonik çözeltiler ısıtıldığında çok daha güçlü absorpsiyon yaparlar. Çünkü sıcaklık arttıkça enerji transferi çok daha etkin hale gelmektedir [Ferguson, 2000]. Şekil 3.6'da iyonik iletim ile oluşan MW ısıtma gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.6. İyonik iletim ile MW ısıtma.

3.4. Mikrodalga Enerjisinin Isı Enerjisine Dönüşümü

MW enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesini matematiksel olarak ilk ifade eden bağıntı 1982'de Metaxas ve Meredith tarafından rapor edilmiştir [Metaxas and Meredith, 1982]. Daha sonra Dibben ve Metaxas materyalin dielektrik ve termal özelliklerine bağlı olarak MW enerjisinin termal enerjiye etkili dönüşümünü gösteren 3.3'deki bağıntıyı geliştirmişlerdir [Dibben and Metaxas, 1994; Gabriel et al., 1998; Nakamura et al., 2010].

$$P = \sigma E^2 = (\omega \epsilon_0 \epsilon'') E^2 = (\omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta) E^2 = Q = \rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

Burada; P birim hacim başına verilen MW gücü, Q birim hacim başına oluşan ısı, ρ yoğunluk, c_p ise spesifik ısı kapasitesidir. σ materyalin iletkenliği, E örnek içindeki elektriksel alan, ω elektromanyetik ışığın açısal frekansıdır ve $\omega = 2\pi\gamma$ ile ifade edilmiştir. ϵ_0 boşluğun permitivitesidir, 3.3 nolu eşitlikteki iletkenlik terimi (σ) yerine aşağıda 3.4 ve 3.4 nolu Debye eşitliklerinde verilen parametreleri kullanırsak P ifadesi, 3.6 nolu eşitlikteki haline dönüştürülür.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.5)$$

$$P = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} E^2 \quad (3.6)$$

3.4, 3.5, 3.6 nolu eşitliklerde gösterilen; τ durulma (relaksasyon) zamanıdır ve polar molekül içeren çözeltilerde moleküllerin dış elektriksel alanla aynı yönde dizilmesinde önemli bir rol oynar. Elektriksel alan kapatıldığında yani MW gücü kesildiğinde moleküller hemen eski haline dönemez ve rastgele hareket ederler bu rastgele hareketin süresi durulma zamanı olarak ölçülür. Durulma zamanı (τ) küresel moleküller için r, küre yarıçapı, η viskozite, T sıcaklık, k relaksasyon prosesinin hız sabiti olmak üzere Debye tarafından $\tau = 4\pi r^3 \eta / kT$ olarak ifade edilmiştir. ϵ_s statik elektriksel alandaki dielektrik sabiti, ϵ_∞ yüksek frekanstaki ($1/\tau$ karşılık gelen frekanstan daha büyük frekanslardaki) permitivitesidir. ϵ' değeri, ϵ_s ile ϵ_∞ değeri arasındaki orta değere azaldığında ϵ'' değeri maksimum değere ulaşır.

Isı kaybı ve difüzyon ihmal edilirse, MW ortamında t zamandaki sıcaklığın yükselme hızı (ΔT), 3.7 eşitliği ile ifade edilebilir.

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\sigma E^2}{\rho c_p} = \frac{(\omega \epsilon_0 \epsilon'') E^2}{\rho c_p} = \frac{(\omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta) E^2}{\rho c_p} \quad (3.7)$$

Pratikte, elektriksel alan şiddeti (E) MW cihazının kavite ölçülerine ve şekline bakılarak incelenmelidir. Ayrıca materyaldeki sabit olmayan alan şiddetinin değerini bulmak oldukça zordur. Buna ek olarak E değeri materyalin dielektrik özelliklerine oldukça bağlıdır. Bu nedenle E'nin numune ve kavite içindeki dağılımını bulmak için detaylı analiz yapmak gerekir [Gabriel et al., 1998]. Ancak son yıllardaki sentez amaçlı geliştirilen MW reaktörlerde E, ayrıntılı testlerden geçirilerek, kavite içerisinde uniform olarak dağılması sağlanmıştır.

3.5. Mikrodalga Ortamında Sıcaklık Ölçümleri

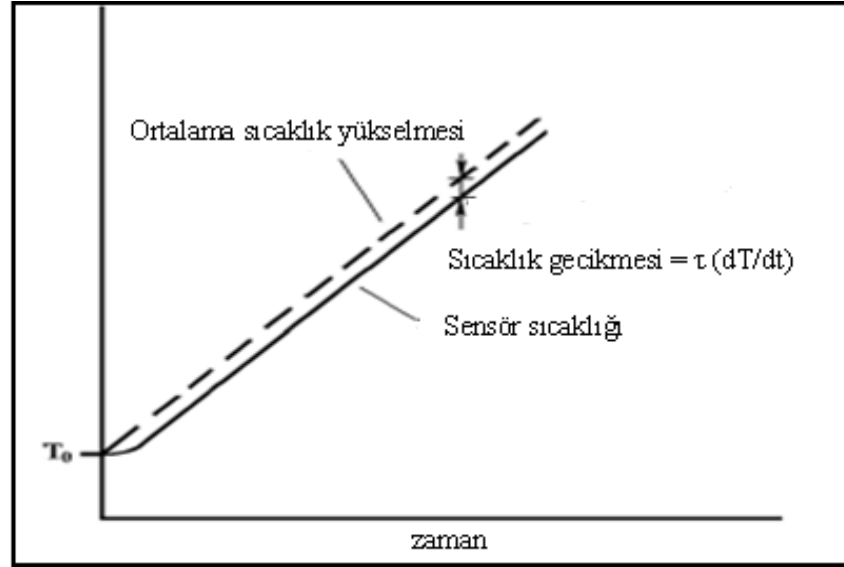
Kinetik çalışmalarda ve enerji hesaplamalarında doğru sıcaklık ölçümü oldukça önemlidir. Ancak MW sistemlerinde elektromanyetik alanda, sıcaklık dağılımını saptamak MW üzerine çalışan bilim adamları gibi MW reaktörleri tasarlayan mühendisler için de önemli bir problemdir [Xiaoqing and Kama, 2007]. Klasik sıcaklık sensörleri termo-elektrik etkilidirler ve elektromanyetik alanda yanlış değerler okurlar [Tang, 2010]. MW ortamı için yeterli donanıma sahip olmayan bu sensörler, MW ışığı altında dielektrik kaybına (ϵ'') paralel olarak ısınan materyallerin sıcaklığını ölçemezler [Kingston et al, 1997].

Önceleri MW sistemlerinde, klasik termometreler ile sıcaklık ölçümü yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için klasik termometrede yaygın olarak kullanılan civa veya alkol gibi sıvıların mikrodalgadan doğrudan etkilenmesinden dolayı ksilen gibi polar olmayan sıvılar denenmiş ve kalibrasyon çalışmaları yapılmış, fakat sıcaklık ölçümündeki gecikme engellenememiştir [Kingston et al, 1997]. Günümüzde ise MW sistemlerinde elektromanyetik alanla etkileşmeyen fluoroptik sensörler (FO) ile infrared (IR) sensörler kullanılmaktadır [Tang, 2010].

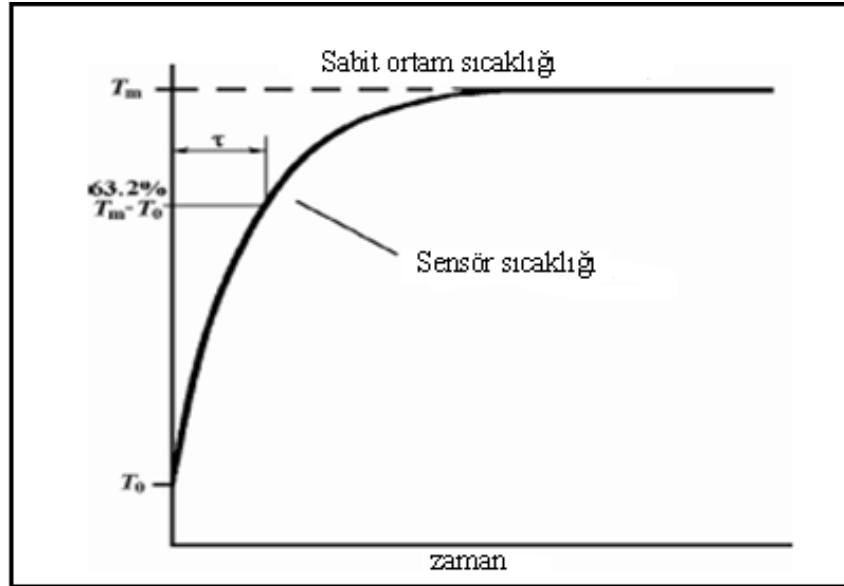
3.5.1. Fluoroptik (FO) Sıcaklık Sensörleri

FO sensörler elektromanyetik alanla etkileşmezler. Bu nedenle son yıllarda MW ve radyo frekansı ile ısıtma prosesi araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sensörler üç metot temel alınarak geliştirilmiştir. Bu metotlardan floresans olayının durulma zamanı temel alınarak geliştirilen FO sensörler, MW ısıtma proseslerinde en çok kullanılan sensörlerdir. Bu sensörlerde fosfor elementi bir silika dokusunun ucuna tutturulmuş ve ince tüp şeklindeki teflon kapsül içine yerleştirilmiştir [Tang, 2010]. Fosfor elementi bir ışık kaynağı (Ksenon lamba, ışık yayan tüp) tarafından uyarıldığında ve ışık kaynağı kapatıldığında floresansdaki durulma olayı gerçekleşir. Durulma zamanının bitiş hızı, fosfor elementinin sıcaklığına bağlıdır ve genellikle sensör daha düşük sıcaklıkta daha uzun durulma zamanına sahiptir. Durulma zamanı boyunca kaydedilen sinyaller fosfor elementinin sıcaklığına dönüştürülerek yansıtılır [Tang, 2010].

FO sensörler yüksek sıcaklıkların ölçümü için tasarlanmamıştır. Genellikle maksimum 140°C'ye kadar ölçüm yapabilmektedirler. Oldukça kırılgan bir yapıda, hassas sensörler olup cevap süreleri (response time, τ) 0.05-2 saniye arasında değişmektedir. MW ısıtma prosesleri oldukça hızlı prosesler olduğundan sensörün cevap süresi de hızlı olmalıdır. Ancak her sensör, üretici firma tarafından test edilmediğinden çalışmaya başlamadan önce mutlaka test edilmelidir. Buna göre; zamanla sıcaklık artış hızı $\dot{T} = dT/dt$ alınır, cevap süresi ; $\tau = \Delta T / \dot{T}$ şeklinde ifade edilebilir. $\dot{T} = dT/dt$ değeri şekil 3.7'deki grafikte gösterildiği gibi lineer sıcaklık artışı ile sensörün okuduğu sıcaklık artışı arasındaki farktan bulunur. Buradaki ΔT sıcaklık gecikmesidir. Bu değerin şekil 3.8'deki grafikte görüldüğü gibi % 63.2 sine tekabül eden cevap süresi (τ) maksimum 2 saniye olmalıdır [Tang, 2010].



Şekil 3.7. FO sensörün sıcaklık gecikmesi.



Şekil 3.8. FO sensörün cevap süresi.

3.5.2. İnfrared (IR) Sensörler

Sıcak cisimlerin yaydığı infrared (kızıl ötesi) ışık, bir sensör tarafından algılanır. Sıcaklık arttıkça cismin yaydığı ışık miktarı da artar. Bu sensör ile, ölçülen ışığa tekabül eden sıcaklık değeri okunur. IR sensörlerin hassasiyetleri $\pm 2^\circ\text{C}$ olup cevap süreleri FO sensörlerden daha fazladır. Ayrıca IR sensörler, yüzeyden transfer

olan ısınnn sıcaklık karşılığını ölçtükleri için, sensörün yüzeye olan uzaklığı, yüzeyin geometrisi ve rengi (şeffaf ya da renkli olması) sensörün hassasiyeti ile yakından ilgilidir. Bu nedenle reaksiyonda kullanılacak her reaksiyon kabı için IR sensör kalibre edilmeli ve MW kavite içinde sensörün sıcaklığı hassas bir şekilde ölçebileceği bir mesafeye konmalıdır.

4. KİMYASAL REAKSİYONLARDA BAHSİ GEÇEN MİKRODALGA ETKİLERİ

MW kullanılarak yapılan kimyasal reaksiyon proseslerinde ilk olarak reaksiyon süresinin kısalması, yan reaksiyonları azalması, gelişmiş seçicilik gibi birçok etki dikkati çekmiştir. Ancak reaksiyonlar için avantajlı olan bu etkilerin mekanizması hala tam olarak bilinmemektedir [Matsuzawa et al., 2012]. Mikrodalga'nın sadece termal etkisi ile açıklanamayan bu etkiler için termal olmayan (spesifik) bir etkinin varlığı MW çalışmalarında her zaman tartışmalı olmuştur.

Örneğin, Sun ve arkadaşları, adenosine triphosphate (ATP) hidroliz hızının MW şartlarında termal şartlardaki hidroliz hızına oranla 25 kat daha fazla olduğu rapor edilmiştir [Sun et al., 1988]. Bir sonraki yıl Jahngen ve arkadaşları ise benzer çalışmada reaksiyon hızının ısıtma metoduna değil sadece sıcaklığa bağlı olduğunu rapor etmiştir [Jahngen et al., 1990].

Mayo ve arkadaşları bir halka kapanma metatezi reaksiyonunda mikrodalga'nın reaksiyonu hızlandırıldığını rapor ederken [Mayo et al., 2002] daha sonra aynı reaksiyon için Garbacia ve arkadaşları termal ve MW ısıtma metodu arasında hiçbir fark olmadığını ve termal olmayan (spesifik) bir MW etkisinin söz konusu olmadığını rapor etmişlerdir [Garbacia et al., 2003]

Örnek verilen bu çalışmalarda da olduğu gibi önceleri MW çalışmalarında termal olan ve termal olamayan etkiler adı altında iki tür etkidten bahsedilirken, son yıllarda ise bu etkiler farklı kategorilere ayrılmıştır [Herrero et al., 2008]. Bugün bilimsel alanda kinetik etki, atmosferik basınçta süper veya aşırı ısınma (super heating) etkisi, sıcak nokta (hot spot veya hot point) etkisi oldukça tartışılan MW etkileridir. Bu etkilere ek olarak 2013 yılında yayınlanan 2. tez makalesinde ise ilk defa mikrodalga'nın ϵ'' değeri yüksek bir çözücü tarafından perdelenme (kafes) etkisi rapor edilmiştir [Ergan and Bayramoğlu, 2013].

Reaksiyonlarda bahsi geçen MW etkilerini aşağıdaki gibi sınıflandırarak açıklayabiliriz.

4.1. Termal Mikrodalga Etkileri

Mikrodalğanın termal etkisi, maddenin dielektrik özelliklerine bağlıdır ve 2 alt başlıkta incelenebilir.

4.1.1. Aşırı Isınma (Super Heating) Etkisi

Termal ısıtmaya göre çözücüler MW ışınlarıyla etkileştiğinde, atmosferik basınçta geleneksel kaynama noktalarından 13–25°C yukarısında kaynadıkları gözlenmiştir [Baghurst et al., 1992]. Bu artışa sebep olan etkiye “aşırı ısınma etkisi” adı verilmiştir. Aşırı ısınmanın, atmosferik basınçta çözelti ortamındaki reaksiyonlara eşlik eden hız artışlarının çoğundan sorumlu olduğuna inanılmaktadır [Strauss and Trainar, 1995]. Aşırı ısınma etkisi; reaktörün türüne, deneysel koşullara, cam yüzeyinin durumuna, çözücünün ıslatma özelliklerine, karıştırmaya ve MW gücüne bağlıdır [Perreux and Loupy, 2001]. Aşırı ısınma etkisinin ortaya çıkışı, kaynama için gerekli kabarcık oluşumu modeliyle açıklanmaya çalışılmıştır [Baghurst et al., 1992].

Termal ısıtmada ısı enerjisi, reaksiyon kabının duvarına iletilir. Geleneksel kaynama, kabarcıkların oluştuğu sıvı ile temas eden kabın iç yüzeyindeki oyukların ve çiziklerin varlığına bağlıdır. Sıvı tarafından oyuklar içinde hava kabarcıkları tutulmuştur. Hava kabarcığındaki basıncın artmasıyla kabarcık büyür. Kabarcığı zeminde tutan güçler bir kez yenilince, kabarcık oyuktan ayrılır ve kaynama meydana gelir. MW ısıtmada ise, kabın içindeki maddenin tümü MW enerjiyi absorblayarak ısınır. Ancak kabın çeperindeki kabarcık oluşumu, içerden dışarı doğru olan ısıtma (penetrasyondan dolayı) sebebiyle gecikir. Bu esnada sıvının sıcaklığı kaynama noktasının üzerine çıkar, fakat kaynama başlamaz. Bu şartlarda ortaya çıkan kaynama noktasına ise; gecikmiş kaynama noktası adı verilir. Tabi ki

burada su ve diğer çözücülerin yüksek kaynama noktalarını açıklarken çözücünün yüzeyi ıslatma yeteneği de göz önünde tutulmalıdır. Çizelge 4.1’de bazı organik çözücülerin 650 Watt kesintisiz MW enerjisi altındaki gecikmiş kaynama noktaları verilmiştir [Baghurst et al., 1992].

Çizelge 4.1. Bazı çözücülerin gecikmiş kaynama noktaları.

Çözücüler	Kn (°C)	Gecikmiş Kn. (°C)	Fark (°C)
Su	100	104	4
Etanol	79	103	24
Metanol	65	84	19
Diklorometan	40	55	15
THF	66	81	15
Propan-2-ol	82	100	18
Aseton	56	81	25
Butanol	118	132	14
1,2-Dimetoksietan	85	106	21
Diglym	162	175	13
Etil asetat	78	95	17
Asetik anhidrit	140	155	15
izo-Pentilalkol	130	149	19
Butan-2-on	80	97	17
Klorobenzen	132	150	18
Trikloroetilen	87	108	21
Dimetilformamit	153	170	17
Klorobutan	78	100	22
izo-Propileter	69	85	16

Çizelge 4.1'deki çoğu organik çözücü cam yüzeyini çok iyi ıslatır ve bu durum kabarcık tutma yeteneğini azaltır. Sonuç olarak bunların kabarcık oluşum merkezleri küçüktür ve bu nedenle mikrodalga ortamında gecikmiş kaynama noktaları yüksektir. Öte yandan suyun yüzey gerilimi büyüktür ve yüzeyleri daha az ıslatır. Bu sebeple kabarcık oluşumuna hazır çok sayıda merkeze sahiptir. Buda MW ortamında daha düşük gecikmiş kaynama noktasına neden olur. Gecikmiş kaynama noktasının yüksek olması çözücünün dielektrik kayıp (ϵ'') faktörünün yüksek olmasına bağlıdır ve bu tür çözücü ortamında yapılan reaksiyonlardaki hızın artışı aşırı ısınmaya bağlanmaktadır [Strauss and Trainar, 1995]. Ancak tüm bu açıklamalar, kaynama noktasında çalışılan reaksiyonların hızındaki artışı açıklarken daha düşük sıcaklıklarda yapılan reaksiyonların hızındaki artışı açıklayamamaktadır. Bu nedenle mikrodalga'nın başka bir termal etkisi olan sıcak nokta hipotezi ortaya atılmıştır [Baghurst et al., 1992; Laurent et al., 1992; Lewis et al., 1992; Berlan, 1995; Price and Suslick, 1999; Kabza et al., 2000; Clark et al., 2000; Lidstrom et al., 2001; Strauss, 2002; Nuchter et al., 2004; Hoz et al., 2005; Kappe, 2008; Costa et al., 2009].

4.1.2. Sıcak Nokta (Hot-point veya Hot-spot) Etkisi

Sıcak nokta hipotezi aşırı ısınmanın sebep olduğu termal MW etkisidir. Düşük sıcaklıklarda bile reaksiyon karışımında yerel olarak sürekli oluşup kaybolan sıcak noktaların olduğu varsayılmaktadır [Costa et al., 2009]. Bu noktalar karışımın karıştırılmasıyla bir miktar önlenbilse de yinede oluşan bu noktalarda reaksiyon hızının, sıcaklık yükselmesinden dolayı arttığı varsayılmaktadır. Ancak bu etki ile ilgili matematiksel bir yaklaşım olmadığı gibi sıcak noktaların sıcaklıklarının ölçülememesinden dolayı kanıtlanmamış bir varsayımdır.

Sıcak nokta hipotezi ile ilgili Berlan, Diels-Alder reaksiyonlarının aynı sıcaklıkta MW ısıtmada, termal ısıtmaya göre çok daha hızlı meydana geldiğini göstermiş ve spesifik bir MW etkisi olabileceğini rapor etmiştir. Ancak bir sonraki çalışmasında hız artışlarını spesifik bir etkiye değil, reaksiyon karışımında oluşan sıcak noktalara ve çözücünün kendi kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklığa

çıkmasına yani aşırı ısınmasına bağlamıştır [Chemat et al., 1994; Berlan et al., 1991; Berlan, 1995].

Baghurst ve arkadaşları, organometalik sentezde, MW ışığının reaksiyonu 6-40 kat hızlandırmasının nedenini çok sayıdaki iyonun sıcak noktalar oluşturmalarına bağlamıştır [Baghurst et al., 1992].

Stuerga ve arkadaşları da çalışmalarında yine sıcak noktalar hipotezini desteklemişlerdir. Bu amaçla naftalinin sülfonasyonunu incelemişler ve elde edile ürünlerin seçiciliğinin, uygulanan MW ışığına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir [Stuerga and Gillard, 1996].

4.2. Termal Olmayan Mikrodalga Etkileri

Termal olmayan MW etkilerinin varlığı ve kaynağının ne olduğu konusunda ortaya atılan teoriler oldukça fazladır. Örneğin; 560 watt MW gücü ile yapılan bazı organik ve inorganik reaksiyonların hızı, termal yöntemle aynı sıcaklıkta yapılan reaksiyonların hızından daha yüksek bulunmuştur [Xiaoqing and Kama, 2007]. Araştırmacılar bu artışın MW altında sıcaklığın yükselmesi ile sağlanamayacağını, mikrodalga'nın reaksiyonlar üzerindeki etkisinin oldukça karmaşık olduğunu ve genellikle bu etkinin karasız sistemlerde gözlemlendiğini rapor etmişlerdir [Xiaoqing and Kama, 2007]. Son yıllarda ise mikrodalga'nın termal olmayan etkileri kinetik etkiler adı altında incelenmeye başlanmıştır.

4.2.1. Kinetik Etki (Spesifik Etki)

Mikrodalgaların reaksiyonları nasıl hızlandığı konusunda çok farklı görüşlerin ortaya atılması sonucunda termal olmayan etkisinin ayrıntılı incelenmesi için son yıllarda hassas sıcaklık ölçümleriyle kinetik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda reaksiyon hızını etkileyen kinetik faktörler iki farklı

başlık altında özetlenmeye çalışılmıştır. Bunlar; sıcaklığa bağlı ve sıcaklıktan bağımsız kinetik değişimler şeklindedir.

Sıcaklığa bağlı kinetik değişimler için, reaksiyon hızını veren ve 4.1 nolu eşitlikte gösterilen Arrhenius denklemi tanımlanabilir. Arrhenius denkleminde önemli olan faktör, MW ortamında reaksiyon karışımındaki sıcaklık ölçümlerinin hassasiyetidir.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

Burada; k: Reaksiyon hız sabiti, k_0 : Reaksiyon için gereken uygun geometrili çarpışmaların frekansı (frekans faktörü), E_a : Aktivasyon enerjisi, R: İdeal gaz sabiti, T: Sıcaklıktır.

Birçok makalede Arrhenius eşitliğindeki aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (k_0) dipolar moleküllerin elektriksel alandaki dönmelerinden dolayı değiştiği söylenmektedir [Herrero et al., 2008].

Termal olmayan MW etkisi üzerine yapılan birçok çalışmada genellikle daha önce MW veya termal yöntemle çalışılmış reaksiyonlar model olarak seçilerek tekrar edilmiş ve daha hassas sıcaklık ölçümleri yapılmaya çalışılmıştır. Reaksiyon karışımının sıcaklığını ölçmek için FO sensörler ile birlikte farklı yönlerde eş zamanlı ölçen IR sensörleri aynı anda kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan sensörlerin cevap süreleri üzerine ayrıntılı çalışmalar yapılmış ve en kısa cevap süresi yakalanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan en çarpıcı çalışmalardan birisi, daha önce termal olmayan bir MW etkisinin görüldüğünü rapor eden ve aşağıda sıralanan dört adet kimyasal dönüşüm reaksiyonu üzerine yapılan tekrar çalışmasıdır.

1. 5-Metoksikarbonil-2-piron ve fenilasetilenin diels-Alder reaksiyonu
2. Benzil klorür ile trifenilfosfain *p*-ksilenin nükleofilik süstitüsüyonu
3. Triazol ile trikloroasetofenonun alkilasyonu

4. Metakrilik asit ile (R)-1-feniletilaminin amidasyonu

Yukarıdaki dört reaksiyonun önceki çalışmalarında, sıcaklık sensörlerinin cevap süresi dikkate alınarak bir çalışma yapılmadığı ve bu çalışmalarda kılıf içindeki FO sensörün cevap süresinin 13 saniye olduğu bulunmuştur [Herrero et al., 2008]. Bu, mikrodalgada yapılan kinetik çalışmalar için oldukça yüksek bir cevap süresidir. Bu nedenle çalışmalar, FO sensörün cevap süresini 1 saniyeye düşürerek tekrar edilmiştir. Ancak bu seferde tek modlu bir reaktörde sıcaklığın reaksiyon karışımının her noktasında (dip-orta-tepe) farklı profil göstermesi, sağlıklı kinetik yorumların yapılması için sorun olmuştur. Dip ile tepe arasında kaydedilen sıcaklık farkının 15-40°C arasında değiştiğini gösteren ölçümler sonucunda iç sıcaklık gradienti, saf organik çözücü için etkili bir manyetik karıştırma ile minimize (6°C) edilmiştir. Ancak çözücüsüz ortamda veya viskoz reaksiyon karışımları için karıştırma uygun bir çözüm olmamıştır. İkinci bir yöntem olarak reaksiyonlarda meydana gelen sıcaklık gradienti sorunu, etkin bir yöntem olmamasına karşın karıştırma olmadan bir yağ banyosunda ön ısıtma yapılarak aşılmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda, termal olmayan etkinin araştırılmasında FO ve IR sensörün doğru ölçüm yapmasının kritik faktör olduğuna karar verilmiştir. Tekrar çalışması yapılan bu model reaksiyonlarda kinetik etki ile ilgili bir kanıta rastlanmamıştır. Etkili karıştırma ile aynı şartlarda diğer yöntemlerden (metal veya yağ banyosu) dönüşüm ve ürün seçiciliği bakımından yeterli bir farklılık gözlenmemiştir. Gözlenen tek etki MW alanından bağımsız termal etki olduğu rapor edilmiştir [Herrero et al., 2008].

Hassas sıcaklık ölçümlerine rağmen sıcaklıktan bağımsız değişimlerde ise; reaksiyon hızındaki artış ve seçicilikteki değişimlerin kaynağı, bazı kimyacılar tarafından spesifik MW etkisi ile açıklanmaya çalışılmıştır [Hoz et al., 2000]. Ancak spesifik MW etkisinin varlığı hakkında tam bir görüş birliği sağlanamamıştır. Çünkü aynı sıcaklıkta termal koşullara göre mikrodalgada daha hızlı ilerleyen reaksiyonlar olduğu gibi, aynı sıcaklıkta hem mikrodalgada hem de termal koşullarda eşit hızlarda ilerleyen başka reaksiyonlarla da karşılaşılmıştır. Belki de spesifik MW etkisinin varlığına ait anlaşmazlıkların ana nedeni, MW teknolojisinin kimyaya uygulanması ile ilgili teknik güçlüklerde yatmaktadır. Çünkü MW koşullarında kinetik çalışmalar

yapmak basit bir iş değildir. Reaksiyon esnasında kavitedeki sıcaklığın ölçüm problemi ile birlikte uygulanan düzensiz MW gücü dağılımının doğru hesaplanamaması güvenilir olmayan kinetik data'lara sebep olmaktadır.

Bütün bu belirsizliklerle beraber spesifik MW etkilerin varlığını kanıtlamak için yapılan başka bir çalışmada, reaksiyon mekanizmaları dikkate alınarak MW etkilerine sebep olabilecek şartlar incelenmiştir [Perreux and Loupy, 2001]. Bu çalışmaya göre; kinetik açıdan spesifik MW etkisi, reaksiyonun ilerleyişi esnasında sistemin polaritesinin nasıl değiştiğine göre değerlendirilmelidir. Eğer temel halden geçiş haline doğru giderken polarite artıyorsa, böylesi polar mekanizmalar için spesifik MW etkileri gözlenebilir. Buna göre MW ısıtma ile geçiş halindeki polaritenin artmasıyla aktivasyon enerjisi düşer ve reaksiyon hızında bir artış meydana gelebilir [Perreux and Loupy, 2001]. Hammond prensibine göre reaksiyon koordinatı boyunca geçiş halinin durumu göz önüne alındığında; reaksiyon sadece küçük bir aktivasyon enerjisine sahipse, geçiş hali, temel hale benzer. Reaksiyonun ilerleyişi esnasında polarite, temel hal ile geçiş hali arasında çok az değiştiği için sadece zayıf MW etkileri gözlenir. Bunun aksine daha zor reaksiyonlar daha yüksek aktivasyon enerjisi demektir. Bu tür reaksiyonlarda geçiş haline daha geç ulaşılır ve sonuçta yapıdaki polaritenin reaksiyon ilerledikçe arttığı söylenebilir. Bu durumda da daha kuvvetli bir MW etkisi gözlenebilir [Perreux and Loupy, 2001].

Herrero ve arkadaşlarının 2008 yılında yayınladığı ve yukarıda bahsi geçen çalışma ile birlikte son yıllarda yayınlanan makalelerden çıkarılan en önemli sonuç MW ve termal yöntem ile yapılan reaksiyonların kıyaslanması için bütünüyle eşit şartlarda olması gerekliliğidir. Çünkü sürekli ve sabit MW gücü altında izotermal şartların sağlanması oldukça güçtür ve reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı absorblanan MW ile sürekli artar. Bu nedenle son yıllarda özellikle izotermal sistemlerin kurulması yönünde çalışmalar hız kazanmıştır [Ergan and Bayramoğlu, 2011; Matsuzawa et al., 2012].

4.2.2. Çözücünün Mikrodalga Enerjisini Perdeleme Etkisi (Kafes Etkisi)

Perreux ve çalışma arkadaşlarının 2001 yılında yaptığı çalışmada, reaksiyon hızındaki artış, geçiş halinin polaritesindeki artışa bağlanmıştır. Ancak geçiş halinin polaritesinin zamanla artması dielektrik kayıp faktöründe (ϵ'') zamanla artacağı anlamına gelmemektedir. (ϵ'') zamanla farklı değişim göstermesi reaksiyon hızının da buna bağlı olarak beklenenden farklı bir davranış sergilemesine neden olmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında, kayıp faktörü (ϵ'') yüksek bir çözücünün var olduğu bir ortamda farklı bir yaklaşım olan mikrodalga'nın çözücü tarafından perdelenme (kafes) etkisi ortaya atılmıştır [Ergan and Bayramoğlu, 2013].

Yapılan AIBN'nin bozunma reaksiyonlarında, reaksiyon karışımına ortamının polaritesini daha iyi bir yaklaşımla dielektrik kayıp faktörünü (ϵ'') artıran bir çözücü konmuştur. Yüksek ϵ'' değerine sahip bu çözücü tarafından sarılmış AIBN molekülleri, MW ışığını çözücünün büyük oranda absorbe etmesi nedeniyle daha az miktarda absorbe etmiş ve reaksiyon, ısınan çözücünün ilettiği ısı ile gerçekleştirilmiştir. Bu durum, çalışmada termal reaksiyon hızı ile yakın reaksiyon hızının görülmesine neden olmuştur. Çözücünün bulunduğu farklı reaksiyonlarda farklı MW etkilerinin ve reaksiyon hızlarının görülmesi mikrodalga'nın çözücü tarafından perdelenmesi etkisi ile açıklanmıştır [Ergan and Bayramoğlu, 2013].

5. MİKRODALGA-ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞİMİ

MW ile bir çözücünün etkileşimi oldukça karmaşıktır. Ayrıca bu etkileşim çözücünün dielektrik özelliklerine, dielektrik özellikler ise diğer parametreler sabit alındığında çözücünün sıcaklığına bağlıdır. Farklı çözücülerin MW ortamında karşılaştırılması için en iyi yöntem çözücülerin belirli sıcaklıklardaki dielektrik özelliklerinin (ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$) karşılaştırılmasıdır. Ancak çözücülerin dielektrik özelliklerinin, istenilen sıcaklıkta ve MW frekansında (2450 MHz) değerlerinin kaynaklarda bulunmaması ve ölçüm zorluğu nedeniyle Hansen ve çalışma arkadaşları MW ortamında çözücülerin başka bir özelliğini kullanabilmek için yeni bir yaklaşım ortaya atmışlardır [<http://hansen-solubility.com>, <http://pirika.com>].

5.1. Mikrodalga-Çözücü Etkileşimine Hansen Yaklaşımı

MW absorpsiyonu ile çözücü dielektrik özellikleri arasındaki güçlü ilişkinin anlaşılmasından sonra çalışmalarda, farklı dielektrik özelliklere sahip organik çözücülerle çalışılmış ve bazı çözücülerin farklı frekans ve sıcaklıklardaki mikrodalgayı absorbe etme hızları ölçülmüştür [Gabriel et al., 1998; Smith et al., 2010]. Ancak farklı sıcaklıklarda çözücülerin dielektrik özellikleri ile ilgili dataların kısıtlı olması ve ölçümün oldukça zahmetli ve pahalı bir donanım gerektirmesi, farklı sıcaklıklardaki dielektrik özellikler ile yapılan MW çalışmalarının ilerlemesini engellemiştir. Bu nedenle çözücülerin MW ortamında farklı bir özelliğinin araştırılması gereği doğmuştur. Bu amaçla Hansen ve çalışma arkadaşları 2010 yılında çözücülerin, Hansen üçlü çözünürlük parametrelerini (HSP : δ_p , δ_d , δ_h) kullanarak dielektrik özelliklerin tahmini için QSPR model üzerinde çalışmışlardır. Onlar; V , molar hacim olmak üzere “ $(2\delta_p + \delta_h)V\delta_d$ ” ifadesinin hidrojen bağ ağı yaptığı için DMF ve dimer oluşturduğu için formik asit hariç herhangi bir çözücü için MW absorblama yeteneğinin bir ölçüsü olduğunu önermişlerdir. Bu öneriye göre çözücüye ait “ $(2\delta_p + \delta_h)V\delta_d$ ” ifadesinin yine çözücünün $\tan\delta$ veya ϵ'' ile fonksiyonel olarak bir ilişkisi olması gerekmektedir [<http://hansen-solubility.com>, <http://pirika.com>].

Bilindiği gibi çözünürlük parametresi, düzenli çözeltilerin oluşumu için çözeltilerin birim hacminde meydana gelen iç enerji değişimidir. Hansen'e göre iç enerjideki toplam değişim yani ΔE_t her bir boyutun katkılarının toplamı olarak düşünülebilir (Eşitlik 5.1). Bu katkı boyutları hidrojen bağı (h), polar (p) ve dispersiyon (d) kuvvetleridir. 5.2 nolu eşitlikteki gibi her bir boyuttaki iç enerji değişiminin çözünün molar hacmine (V) bölünerek Hansen'nin üçlü çözünürlük parametreleri elde edilmiştir [Hansen and Beerbower, 1971; Koleske, 1995]. Ancak burada dikkat edilecek nokta tüm çözücüler için Hansen çözünürlük parametreleri standart 25°C'de belirlenmiş olmasıdır [Koleske, 1995; Birdi, 1997; Erbil, 2006].

$$\Delta E_t = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (5.1)$$

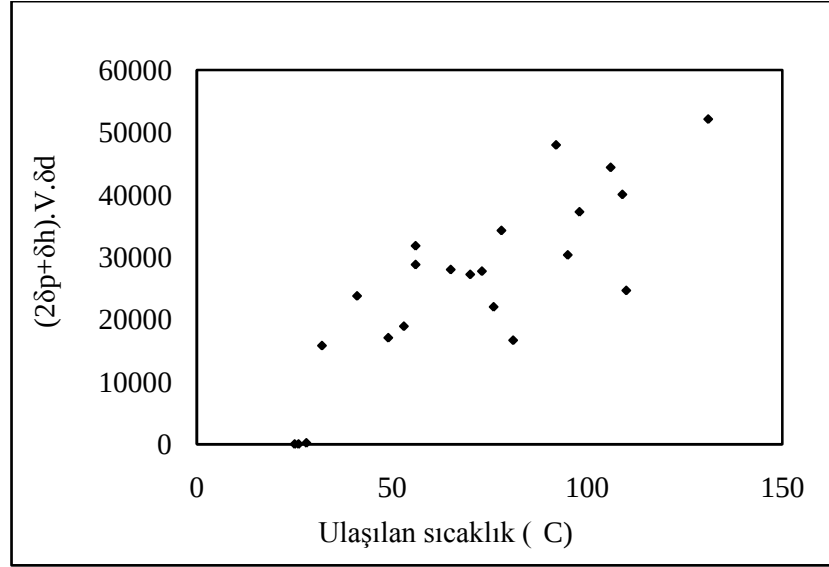
$$\delta = \frac{\Delta E_t}{V} = \frac{\Delta E_d}{V} + \frac{\Delta E_p}{V} + \frac{\Delta E_h}{V} = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2 \quad (5.2)$$

Burada; δd : moleküller arası dispersiyon bağlarından gelen enerji, δp : moleküller arası dipolar kuvvetlerden gelen enerji, δh : moleküller arası hidrojen bağlarından gelen enerjidir.

Spesifik olarak her molekül üçlü çözünürlük parametresine sahiptir ve bu parametrelerin değerleri $\text{Mpa}^{1/2}$ olarak ölçülebilir. Hansen, bir molekülün mikrodalgayı absorplamasında dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') gibi çözücünün özellikle δp teriminin önemli rol oynadığını düşünmüştür. Yaptığı çalışmada, 1 dakika boyunca birçok çözücüye sabit güçte MW enerjisi uygulayarak bu süre sonunda ulaştıkları sıcaklık değerlerini okumuştur. Çizelge 5.1'de Hansen'in yaptığı çalışma özetlenmiştir. Buna göre, 1 dakika sonunda her çözücünün ulaştığı sıcaklık ile çözücünün üçlü çözünürlük parametrelerinden ve molar hacimden oluşan “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” ifadesi arasında şekil 5.1'de gösterilen grafik çizilmiştir.

Çizelge 5.1. 1 dakika MW enerjisi altındaki çözücülerin ulaştığı sıcaklıklar.

Çözücü Adı	1 dak sonraki T (°C)	δd (25°C)	δp (25°C)	δh (25°C)	V (mol dm ⁻³)
Su	81	18.1	17.1	16.9	18.0
metanol	65	14.7	12.3	22.3	40.6
Etanol	78	15.8	8.8	19.4	58.6
1-Propanol	98	16.0	6.8	17.4	75.0
n-Butanol	109	16.0	5.7	15.8	92.0
1-Pentanol	106	15.9	5.9	13.9	108.6
1-Hekzanol	92	15.9	5.8	12.5	125.2
1-Klorobutan	76	16.2	5.5	2.0	104.5
1-Bromobutan	95	16.2	6.8	3.3	109.3
Asetik asit	110	14.5	8.0	13.5	57.6
Etil asetat	73	15.8	5.3	7.2	98.6
Diklorometan	41	17.0	7.3	7.1	64.4
Kloroform	49	17.8	3.1	5.7	80.5
Aseton	56	15.5	10.4	7.0	73.8
DMF	131	17.4	13.7	11.3	77.4
Etil eter	32	14.5	2.9	4.6	104.7
1,4-Dioksan	53	17.5	1.8	9.0	85.7
n-Butil amin	70	16.2	4.5	8.0	98.8
Tripropil amin	56	15.5	3.8	2.0	188.9
n-Hekzan	25	14.9	0.0	0.0	131.4
n-Heptan	26	15.3	0.0	0.0	147.0
Karbon tetraklorür	28	17.8	0.0	0.6	17.8



Şekil 5.1. Çözücülerin ulaşılan sıcaklık - $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ilişkisi.

Elde edilen sonuçlardan “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” ifadesinin tıpkı dielektrik kaybı (ϵ'') veya $\tan\delta$ değeri gibi MW absorpsiyonunun etkinliği ile yakından ilgili olduğu bulunmuştur [<http://hansen-solubility.com>]. Ancak tüm çözücüler için ϵ'' veya $\tan\delta$ değerlerinin bulunması zor olduğundan “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” ifadesi ile ϵ'' veya $\tan\delta$ arasında bir kıyaslama yapılmamıştır. Yalnızca ϵ' ile δp arasında kıyaslama yapılmış ve lineer bir ilişki bulunmuştur. Bu yaklaşımda eksik olan bir diğer faktör “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” ifadesindeki çözünürlük parametrelerinin ve molar hacim (V) değerlerinin de sıcaklıkla değişiyor olmasıdır. Bu nedenle tez çalışmasında “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” in reaksiyon sıcaklığındaki değerleri, literatürden alınan ve 5.3-5.5 eşitliklerinde gösterilen sıcaklığa bağlı diferansiyel bağıntılar kullanılarak hesaplanmıştır [Hansen and Beerbower, 1971; Koleske, 1995].

$$\frac{d(\delta d)}{dT} = -1.25 \delta d \quad (5.3)$$

$$\frac{d(\delta p)}{dT} = -0.5 \delta p \quad (5.4)$$

$$\frac{d(\delta h)}{dT} = -\delta h (0.00122 + 0.5 \delta) \quad (5.5)$$

Burada, $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ termal genişleme katsayısıdır [Mikhailov et al., 2005]. V, çözücü molar hacmi olmak üzere, 5.3-5.5 nolu eşitliklerin $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ve $T_2^\circ\text{C}$: reaksiyon sıcaklığı arasında integre edilmesinden elde edilen bağıntılar 5.6-5.8 nolu eşitliklerde verilmiştir.

$$\ln\left(\frac{\delta d_2}{\delta d_1}\right) = -1.25 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5.6)$$

$$\ln\left(\frac{\delta p_2}{\delta p_1}\right) = -0.5 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5.7)$$

$$\ln\left(\frac{\delta h_2}{\delta h_1}\right) = -0.00122 (T_2 - T_1) - 0.5 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5.8)$$

5.6-5.8 nolu eşitliklerdeki T_1 ve T_2 durumu için gösterilen molar hacim oranları $\emptyset = \left(1 - \frac{T_2}{T_c}\right)^{2/7} - \left(1 - \frac{T_1}{T_c}\right)^{2/7}$ olmak üzere $V_2 = V_1 [Z_c]^\emptyset$ eşitliği kullanılarak hesaplanabilir [Poling et al., 2000]. T_c , çözücünün kritik sıcaklığı (K), Z_c , çözücünün sıkıştırılabilirlik faktörü olmak üzere 5.6-5.8 nolu eşitlikler yeniden düzenlenilerek aşağıda verilen 5.9-5.11 nolu eşitlikler elde edilebilir.

$$\delta d_2 = \delta d_1 \cdot (Z_c)^{-1.25 \emptyset} \quad (5.9)$$

$$\delta p_2 = \delta p_1 \cdot (Z_c)^{-0.5 \emptyset} \quad (5.10)$$

$$\delta h_2 = \delta h_1 \cdot [e^{-0.00122(T_2 - T_1)} + (Z_c)^{-0.5 \emptyset}] \quad (5.11)$$

5.9 - 5.11 nolu eşitlikler ile istenilen sıcaklıklarda hesaplanan çözünürlük parametrelerinden “ $(2\delta p + \delta h)V\delta d$ ” ifadesi bulunmuş ve bu ifadeye tezde “S” parametresi adı verilmiştir. Böylece çözücüye ait S parametresi, çözücünün aynı sıcaklıktaki dielektrik özellikleri ($\tan\delta$, ϵ'') yerine kullanılmıştır.

6. RADİKALİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

6.1. Potasyum Persülfat

Potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) radikalik bozunma reaksiyonu 6.1 nolu eşitliğe göre olmaktadır. $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma kinetiği ilk, oksijensiz ve alkali bir çözelti ortamında araştırılmıştır. Çalışmada etilasetat varlığında ve yokluğunda $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma kinetiği incelenmiştir [Bartlett and Nozaki, 1948]. Daha sonra 1948 yılında Bartlett ve Cotman tarafından $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma mekanizması daha detaylı tartışılmıştır. Çalışmada $K_2S_2O_8$ 'ın sulu çözelti içinde, pH=8 ve 79.8°C'de yapılan termal bozunmasında reaksiyon hızının 1.mertebe kinetiğe sahip olduğu bulunmuştur [Bartlett and Cotman, 1949]. Çalışmada ayrıca dialkil peroksitlere benzer serbest radikal oluşumuna ilişkin bir kanıt rastlanmamıştır. Metanol varlığındaki bozunma reaksiyonunda ise bilinen reaksiyon mekanizması değişerek formaldehit üretimine paralel olarak reaksiyonun mertebesinin 1. mertebeden 1.5. mertebeye çıktığı gözlenmiştir.



1951 yılında Kolthoff ve Miller çalışmasında, $K_2S_2O_8$ 'ın sulu çözeltideki termal bozunma reaksiyonunu geniş bir pH aralığında ve 323-363 K sıcaklıklarında inceleyerek, reaksiyonun iki farklı olası mekanizmayla gerçekleşebileceğini rapor etmiştir. Birinci olası mekanizma; O-O bağının simetrik ayrışması ve oksijen çıkışıyla sülfat serbest radikallerinin oluşması, ikinci olası mekanizma ise asit katalizörlüğünde O-O bağının sülfürtetraoksit ve bisülfat oluşturmak üzere simetrik olmayan ayrışmasıdır. Buna göre bozunma hız denklemi 6.2 nolu eşitlikteki gibi tanımlanmış ve iyonik güç varlığında (50°C'de 0.4 iyonik güçte) k_1 ve k_2 hız sabitleri sırasıyla $6.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ ve $3.5 \times 10^{-3} s^{-1}$ olarak bulunurken aktivasyon enerjisi (E_a) ise katalizsiz reaksiyonda 33.5 kcal ($140 kJmol^{-1}$, pH=13) ve asit ile katalizlenen reaksiyonda 26 kcal ($108.7 kJmol^{-1}$, pH=1) bulunmuştur [Kolthoff and Miller, 1951].

Katalizlenmeyen reaksiyonda reaksiyon hızı iyonik güçten bağımsızken, katalizlenen reaksiyonda artan iyonik güçle reaksiyon hızı azalmaktadır.

$$-\frac{d S_2O_8^-}{dt} = k_1[S_2O_8^-] + k_2[S_2O_8^-][H^+] \quad (6.2)$$

1955 yılında Jurjenko ve arkadaşları alkali çözelti içinde stirenin polimerizasyonu çalışması sırasında artan polimerizasyon hızına karşı $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma hızının azaldığını asidik ortamda ise tam tersi bir durum olduğunu gözlemiştir. Bu çalışmaya göre $K_2S_2O_8$ 'ın asidik ve alkali şartlardaki aktivasyon enerjisi Kolthoff ve Miller'in çalışmasından biraz farklı olarak sırasıyla $134.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve 116 kJmol^{-1} olarak rapor edilmiştir [Jurjenko et al., 1955].

Daha sonraki yıllarda $K_2S_2O_8$ 'ın termal bozunma reaksiyonları daha farklı teknik ve reaksiyon şartlarında çalışılmıştır. US ve MW teknikleri bunlardan bazılarıdır. Ancak bu çalışmalarda teknik ve analiz yöntemlerinin farklı olması nedeniyle birbirinden farklı sonuçlar elde edilmiştir. Günümüze kadar olan $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma çalışmalarında doğru kinetik analiz yapabilmek için İyodometri, polarografi, inhibitory, elektrokimyasal ferrometrik, turbidimetrik, gasometrik, potentiometri ve kapiler elektrokroforez metotları gibi farklı analiz yöntemleri uygulanmıştır [Bartlett and Cotman, 1949; Bartlett and Nozaki, 1948; Kolthoff and Miller, 1951; Jurjenko et al., 1955; Price and Clifton, 1996; Santos et al., 1996; Beylerian et al., 2002; Zhu et al., 2003; Li et al., 2007; Costa et al., 2009]. MW ortamında güvenilir kinetik datalar elde etmek için kullanılan en son analiz yöntemi tez çalışmasında uygulanan 215 nm UV dalga boyunda persülfat konsantrasyonunun on-line analizidir [Ergan and Bayramoğlu, 2011]. Son yıllardaki persülfat çalışmalarında ortak olan sonuç $K_2S_2O_8$ 'ın pH'dan bağımsız olarak 1.mertebe bozunma reaksiyonuna sahip olmasıdır.

Costa ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı bir MW çalışmasında $K_2S_2O_8$ 'ın bozunma reaksiyonu izotermal şartlarda gerçekleştirilmiş ve oluşan sülfat iyonlarının ölçümü APHA-1998 standart metoduna göre yapılarak reaksiyon takip edilmiştir. Bu metotta sülfat iyonları, % 2'lik asetik asitli çözeltideki baryum klorür ile reaksiyona

sokularak eşit büyüklükteki kristallerden oluşan baryum sülfat süspansiyonu oluşturulmuş ve spektrofotometrede bulanıklık (türbidimetri) ölçülmüştür. Reaksiyonun 1. mertebe olmasından dolayı farklı sıcaklıklarda bozunma hız sabitleri (k) 6.3 nolu eşitliğe göre hesaplanmıştır. Termal çalışma, 1-boyunlu, sıcaklık kontrollü, 40 ml'lik ceketli bir cam balonda ve N₂ ortamında 60-70-75-80°C sıcaklıklarda, MW çalışması ise iki farklı MW ısıtma prosedürüne göre yapılmıştır. Birinci MW ısıtma prosedürü, sabit sıcaklıkta değişen güçle ısıtma, ikincisi sabit güçte kesikli verilen ısıtmadır. Bu çalışma sonunda termal ve MW yöntemi ile bulunan bozunma hız sabitleri (k_{th}, k_{mw}) ve bunların oranları k_{mw} / k_{th} Çizelge 6.1'de gösterilmiştir [Costa et al., 2009].

$$\ln \frac{[S_2O_8^{2-}]_{t=0}}{[S_2O_8^{2-}]} = k \cdot t \quad (6.3)$$

Çizelge 6.1. K₂S₂O₈'ın MW ve Termal yöntemle rapor edilen bozunma hız sabitleri

T(°C)	k _{mw} (s ⁻¹)	k _{th} (s ⁻¹)	k _{mw} / k _{th}
60	2.97 x 10 ⁻⁵	1.00 x 10 ⁻⁵	2.97
70	1.03 x 10 ⁻⁴	2.83 x 10 ⁻⁵	3.64
75	1.86 x 10 ⁻⁴	4.25 x 10 ⁻⁵	4.38
80	3.31 x 10 ⁻⁴	1.02 x 10 ⁻⁴	3.24

Çizelge 6.1'de MW hız sabitinin (k_{mw}) termal hız sabitinden (k_{th}) 2-4 kat daha yüksek olduğu, Ayrıca çizelge 6.1'deki değerlerin, çizelge 6.2'de verilen Zhu ve Li'nin rapor ettiği değerlerle ile uyum içinde olduğu gözlenmektedir [Zhu et al., 2003; Li et al., 2007]

Çizelge 6.2. $K_2S_2O_8$ 'ın diğer çalışmalarda rapor edilen MW ve termal bozunma hız sabitleri

T(°C)	$k_{mw} (s^{-1})$	$k_{th} (s^{-1})$	k_{mw} / k_{th}	Ref.
60	2.37×10^{-5}	8.03×10^{-6}	2.95	[Zhu et al.,2003]
68.5	8.05×10^{-5}	3.35×10^{-5}	2.40	[Zhu et al.,2003]
110	1.01×10^{-2}	2.11×10^{-3}	4.79	[Li et al., 2007]

Costa, çalışmasında dikkatli bir sıcaklık kontrolü yapıldığını rapor etmektedir. Bu nedenle çizelge 6.1'e göre hem termal hem de termal olmayan etkinin varlığı düşünülmüştür. Ancak bozunma hız sabiti, Arrhenius denklemindeki terimlere (k_0, E_a, T) bağlı olduğundan farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden E_a ve k_0 değerleri hesaplanmış ve Çizelge 6.3 oluşturularak termal olmayan MW etkisi araştırılmıştır [Costa et al., 2009].

Çizelge 6.3. $K_2S_2O_8$ 'ın rapor edilen Arrhenius parametreleri.

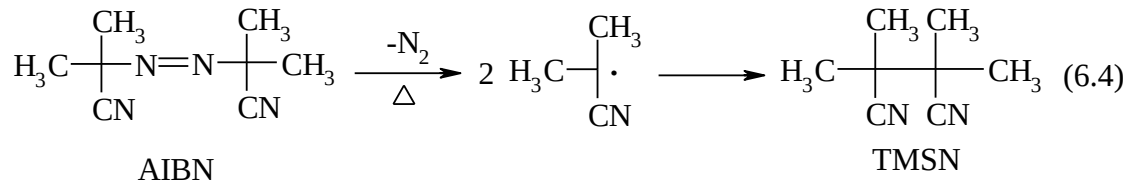
	$k_0 (s^{-1})$	$E_a (kJmol^{-1})$
MW	9.13×10^{13}	118
Termal	1.11×10^{12}	109

Çizelge 6.3'de MW yöntemi için bulunan k_0 ve E_a değerleri termal yöntemdeki değerlerden yüksektir. k_0 değerinin yüksek olması, mikrodalgada indüklenmiş moleküllerin hareketinin artması ile ve sıcak nokta hipotezi ile açıklanmıştır. Diğer organik kimya araştırmacıları ise reaksiyon hızının artmasını k_0 değerinin artmasına bağlamışlardır [Binner et al., 1995].

Bao ve Zang ise benzer bir çalışmada k_0 ve E_a değerlerini termal çalışmadan daha az bulmuşlardır [Bao and Zhang, 2004]. Bu çalışma onların makalesi ile çelişmektedir.

6.2. AIBN (2,2'-Azobis (izobutironitril))

AIBN suda çözünmeyen, metanol-etanolde ise çözünebilir ve toksik bir madde olup serbest radikal polimerizasyonların önemli bir başlatıcısıdır. AIBN, 6.4 nolu denkleme göre radikalik bozunmaya uğrar.



Yukarıdaki reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi azo bileşikler, daima C-N (zayıf bağ) bağlarının kırılması ile bozunur ve radikaller oluştururlar. Oluşan bu radikaller monomerin olmadığı ortamda polimerizasyon başlamayacağı için ana ürün olan tetrametilsüksinonitril (TMSN) ve bazı yan ürünlere (ketenimin, trisiyonaheksan, butironitril vs) dönüşürler. Bu oluşum sırasında N₂ inert gazı açığa çıkar.

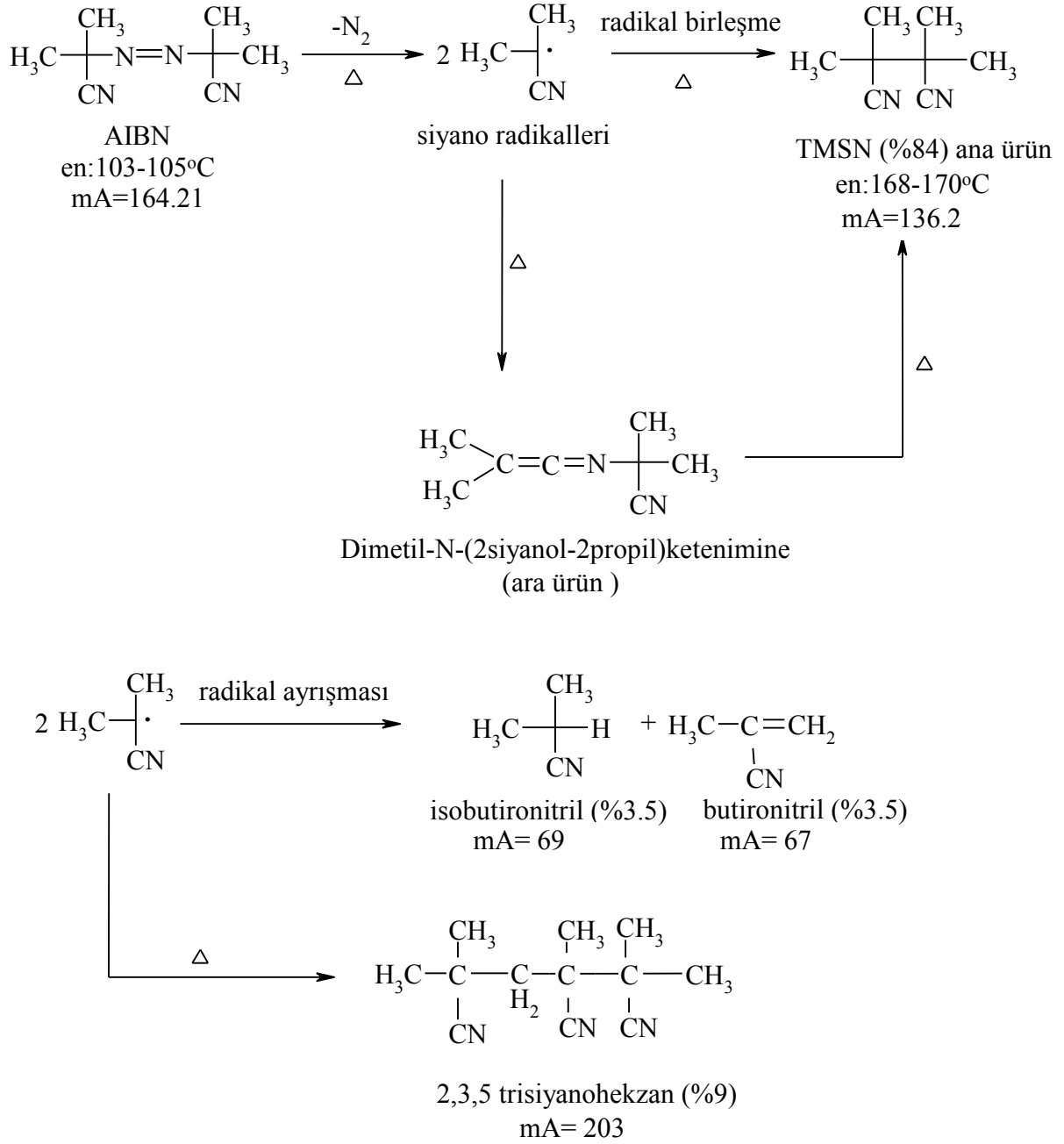
AIBN'nin termal bozunma reaksiyon mekanizması genellikle homolitik bölünme reaksiyonu olarak kabul edilir [Erben and Bywater, 1955; Hammond et al., 1955 ve 1959; Wu et al., 1960; Osugi et al., 1963]. Hammond ve çalışma arkadaşlarına göre, AIBN'nin bir çözücü içindeki termal bozunma reaksiyonu sırasında oluşan radikaller, çözücü tarafından kafes içine alınır. Daha sonra bu radikaller kafes içinden difüze olarak ya radikal polimerizasyonunu başlatırlar ya da monomerin olmadığı ortamda birleşip TMSN ana ürününü oluştururlar. Bu tür reaksiyonlar çözücünün kafes etkisi altında gerçekleştiği için kafes reaksiyonları adını almaktadır [Guan et al., 1993]. Ayrıca azo bileşikler cis ve trans olmak üzere iki formda bulunabilirler. Trans-azoalkanların termal bozunması sırasında çözücünün reaksiyon hızına etkisi cis-azoalkanlardan daha küçüktür.

AIBN'in ayrıntılı ilk termal bozunma reaksiyon kinetiği Erben ve VanHook ile onların çalışma arkadaşları tarafından polar olamayan çözücülerde

gerçekleştirilmiştir. Erben ve Bywater 1955 yılında toluende 70-105°C arası beş sıcaklıkta VanHook ve Tobolsky ise 1958 yılında 37-100°C arası beş sıcaklıkta, benzen ve toluen çözücülerinde kinetik bir çalışma yaparak AIBN için 6.5 nolu eşitlikteki Arrhenius denklemi oluşturmuşlardır [Erben and Bywater 1955; VanHook, and Tobolsky 1958]. Çalışmada reaksiyon kinetiği 360-370-380 nm dalga boylarında UV spektrometre tekniği kullanılarak AIBN'nin konsantrasyonunun azalmasıyla takip edilmiş ve elde edilen 1.mertebe hız denklemine göre hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabitleri monometrik, polarografik, volumetrik gibi bazı analiz tekniklerinden bulunan hız sabitleriyle kıyaslanmıştır [VanHook and Tobolsky, 1958]. Çalışmada ayrıca kullanılan çözücülerin AIBN'nin termal bozunma hız sabitine ihmal edilebilir bir etkisi olduğu da rapor edilmiştir.

Erben ve Bywater yaptıkları çalışmada, kinetik çalışmanın dışında AIBN bozunma reaksiyonu sırasındaki ürün ve yan ürünlerin de ayrıntılı analizlerini yaparak bozunma mekanizmasını ortaya koymuştur [Erben and Bywater 1955]. Buna göre AIBN'nin bozunmasında oluşabilen ürün ve yan ürünler oluşma yüzdeleriyle birlikte şekil 6.1'de gösterilmiştir.

$$k = 1.58 \times 10^{15} \exp \left(-\frac{30.8 \text{ kcal}}{RT} \right) \quad (6.5)$$



Şekil 6.1. AIBN'nin rapor edilen bozunma ana ürün ve yan ürünleri.

Yine farklı yazarlar tarafından AIBN'nin 36 farklı çözücünde termal bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışmada çözücünün reaksiyon hız sabitini 2-4 kat arasında değiştirdiği rapor edilmiştir [Moroni,1967; Yamamoto et al., 1968; Kulkarni et al., 1980]. Ancak hız sabitlerinin olmasa da Arrhenius parametrelerinin polariteye bağlı olarak çözücünden etkilendiği bazı makalelerde rapor edilmiştir [Erben and Bywater 1955]

AIBN'nin bozunma kinetiği 1949-1955 yıllarında polar olmayan çözücülerde yoğun olarak araştırılmışken daha sonraki yıllarda AIBN ve türevlerinin polar çözücülerde, süper kritik CO₂ ortamında, farklı çözücü karışımlarında ve farklı katalizör varlığında termal bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve kinetik araştırmaları yapılmıştır [Baysal et al.,1990; Lorimer et al., 1991; Krstina et al., 1993; Guan et al., 1993; Morris et al., 2000; Tabka et al., 2000; Li et al., 2002; Xu et al., 2006; Costa et al., 2010]. MW ortamında ise AIBN'nin suda çözünen bazı türevlerinin bozunma reaksiyonları incelenmiştir [Costa, et al., 2010]. Costa'nın 2010 yılındaki bu çalışmasına göre kullanılan katyonik azo başlatıcısının (2,2'-azobis (2-metilpropionamid) dihidroklorür, V50) bozunma reaksiyonu MW ve termal yöntemle gerçekleştirilmiş ve çalışmada bozunma hız sabiti termal yöntemle göre sıcaklığa bağlı olarak 3 ile 5 kat arasında daha yüksek bulunmuştur. Hız sabitindeki bu fark daha önce bahsedilen mikrodalganın iyonik iletim ısıtma mekanizması ve mikrodalganın termal olmayan etkisiyle açıklanmıştır.

Zhendong ve arkadaşlarının 2012 yılında kabul edilen MW ortamında yaptıkları serbest radikal polimerizasyon çalışmasında, AIBN'nin toluen ile dielektrik özellikleri benzer olan butilakrilat varlığında bozunma reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyonun MW şartlarında daha hızlı olduğu rapor edilmiştir. Ancak çalışmada MW ortamında izotermal şartlarda bozunma reaksiyonunun zorluğundan dolayı yapılamamış olması çalışmanın eksik yanı olarak rapor edilmiş ve AIBN bozunma reaksiyonu üzerine mikrodalganın etkisinin tam aydınlatılmadığı vurgulanmıştır [Zhendong et al., 2013]. AIBN ile yapılan tez çalışmasında ise, Zhendong makalesinde eksik olduğu bahsedilen bu etki, izotermal şartlarda aydınlatılmaya çalışılmıştır [Ergan and Bayramoğlu, 2013].

Kwak ve arkadaşları MW etkisini aydınlatmak için yaptıkları bir radikal kopolimerizasyon çalışmasında AIBN'nin 70°C'de DMSO çözücüsü içinde bozunma reaksiyonunu da incelemişleridir. Çalışmada AIBN, bir NMR tüpünde bozundurulurken reaksiyon dönüşümü ¹H NMR'ında metil pikinin azalması ile takip edilmiştir. Sıcaklık ise DTRV (Temperature controlled reaction vessel) deneysel sistemi sayesinde kontrol edilmiştir. Metil pikinden hesaplanan bozunma hız sabiti ($3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) daha önce aynı sıcaklıkta rapor edilen toluen ($4.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ve

benzende ki ($3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) değerine çok yakın bulunmuştur. Bu nedenle çalışmada başlatıcı prosesi için bizim tez çalışmamızdan farklı olarak herhangi bir MW etkisinin olmadığını rapor edilmiştir [Kwak et al., 2012]

7. MW-DESTEKLİ KİNETİK ÇALIŞMALAR

1986 yılında MW destekli organik reaksiyonlar uygulanmaya başlandığından beri ana tartışma konusu “reaksiyon sonuçlarını neyin değiştirdiği” üzerinde yoğunlaşmıştır. Reaksiyon sonuçlarının değişimi MW tarafından oluşturulan ısıнын bir etkisi mi yoksa MW ısıtma için spesifik bir etkimi söz konusu? Bu ayırımı yapabilmek için literatürde, organik kimya, sentez kimyası, ilaç kimyası, biyokimya ve gıda teknolojisi gibi alanlarda sayısız MW destekli reaksiyon çalışmaları mevcuttur.

Pek çok örnekte, spesifik MW etkisi termal etkiye bir katkı yapmaktadır. MW ısıtması çok hızlıdır ve diğer ısıtma teknikleriyle kolaylıkla ulaşılamayacak yüksek bir ısı profiline sahiptir. Bu nedenle MW kullanılarak gerçekleştirilen organik reaksiyonların sonuçları son sıcaklık aynı olsa bile termal yöntemin sonuçlarından farklıdır [Loupy et al., 1996; Perreux and Loupy, 2001; Loupy, 2004; Perreux and Loupy, 2006].

Birçok kinetik çalışmada MW destekli reaksiyon gerçekleştirilirken, sıcaklık ölçümü kontrol edilemeyebileceği rapor edilmiştir. Sıcaklık ölçümündeki bu hatalar evlerde kullanılan MW fırınlarında, tek modlu MW cihazlarında, katı bir destek üzerinde veya küçük deney kaplarında yapılan reaksiyonlarda sıklıkla meydana gelir. Böyle bir durumda spesifik MW etkisi var olsa bile bunu gözlemek mümkün olmayabilir [Loupy, 2004]. Bu nedenle doğru sıcaklık kontrolünün yapıldığı MW destekli çalışmaların yapılması ve güvenilir kinetik dataların elde edilmesi önemlidir. Bu bilinçle ve amaçla yapılan çalışmaların sayısı özellikle 2000 yılından itibaren artış göstermiştir. Bu nedenle 2000 yılından sonraki MW destekli kinetik çalışmaların üzerinde durarak bu çalışmaları şöyle özetleyebiliriz:

Carta ve Loddò, 2002 ve 2004 yıllarında fenil asetatın hidrolizine MW gücünün ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Çalışmada 25,30,35,40 ve 45°C sıcaklıklar için 500 ve 1000 mW değerinde MW gücü uygulanırken, 35°C için biraz daha ileri bir çalışma yapılarak 50,100,200,300 ve 400 mW değerlerinde MW

güçlerini 2 saat boyunca uygulamışlardır. Elde edilen kinetik sonuçlar, katalizörlü ve mikrodalgasız yöntemlerle kıyaslanmış ve mikrodalga'nın katalitik etkisinin varlığı araştırılmıştır. İzotermal şartlarda yapılan bu reaksiyonda, reaksiyon karışımının sıcaklığı MW ışığına karşı şeffaf olan karbontetraklorür (CCl_4) devridaimi ile sabit tutulurken reaksiyon karışımı için fenil asetatın çözünmediği dioksan ana çözücüsü (asetik asit ve sodyum asetatla birlikte, pH=5 olan) kullanılmıştır. İzotermal şartlarda yapılan bu çalışma, mikrodalga'nın aşırı ısınma etkisini ortadan kaldırmıştır. Çalışmada sodyum asetat, katalitik etkisinden dolayı farklı konstanrasyonlarda eklenerek denemeler yapılmış ve her deneme 3 kez tekrar edilmiştir. Analiz, UV spektrometrede 258 ve 279.5 nm dalga boyunda fenilasetatın konsantrasyonundaki azalmanın 10 dakikada bir takibi ile yapılmıştır. Çalışma sonunda 500mW değerindeki MW gücü için aktivasyon enerjisi 71.348 Jmol^{-1} , 1000 mW değerindeki MW gücü için 69.666 Jmol^{-1} bulunurken aynı çalışmanın 2001 yılında 0.06 moldm^{-3} sodyum asetat katalizörlüğündeki termal çalışmasında 76.610 Jmol^{-1} aktivasyon enerjisi rapor edilmiştir [Carta and Dernini, 2001]. Elde edilen bu değerler MW ortamında sodyum asetat katalizörüne gerek kalmadığını söylemektedir. Katalitik etkinin yerini bu çalışmada MW etkisi almıştır. Çalışmada ayrıca reaksiyonun mekanizması ve mertebesi değişmemiştir [Carta and Loddo, 2002 ve 2004].

Kubrakova ve Khamizov 2005 yılında, MW ısıtmada etkili olan kinetik parametrelerin neler olduğunu belirlemek için MW ortamında oksalik asit ve aminoasit fenilalanin ve tiyoptophan gibi bazı organik bileşiklerin % 56'lık nitrik asitle bozunma reaksiyonlarını incelemişlerdir. Çalışmada uniform ısı ve basınç dağılımına sahip, izotermal olmayan kapalı bir sistemde yapılan bu reaksiyonların kinetik modellemeleri yapılmıştır. Aktivasyon enerjisinin tanımlanmasında kullanılan bu modeller, çalışmada kullanılan aparatların matematiksel ifadesi ile oluşturulmuştur. Çalışma sonunda hesaplanan aktivasyon enerjileri üç organik bileşik için sırasıyla 50.1, 32, 120 kJmol^{-1} bulunmuştur. Bulunan bu değerler aynı bileşiklerin termal yöntemle daha önce rapor edilmiş değerleriyle (sırasıyla 50, 29.8, 120 kJmol^{-1}) kıyaslanmış ve belirgin bir fark gözlenmemiştir [Kubrakova and Khamizov, 2005].

Adnadevic ve arkadaşları, fullerenin (C_{60}) fullerole [$C_{60}(OH)_{24}$] dönüşümünün izotermal kinetiğini, benzende ve faz transfer katalizörü olarak cetil trimetil amonyum bromid (CTAB) varlığında termal ve MW şartlarında araştırmışlardır. Reaksiyon, termal yöntem ile 20, 25, 30, 35 ve 40°C’de, MW reaktörde 20, 25, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce reaksiyon karışımı $\pm 0.2^\circ\text{C}$ sıcaklığına soğutulmuş ve sıcaklık çalışmada bir termometre vasıtasıyla hızlı daldırma yöntemi ile ölçülmüştür. Çalışmada analiz yöntemleri olarak spektrofotometre (UV-vis), elemental analiz ve IR analizi kullanılmış ve dönüşüm için UV-vis cihazındaki iki karakteristik dalga boyundaki ($\lambda_1 = 538 \text{ nm}$ ve $\lambda_2 = 592 \text{ nm}$) absorbans azalması takip edilmiştir. X_A , dönüşüm t, zaman olmak üzere MW ve termal yöntem için farklı sıcaklıklarda X_A -t grafikleri çizilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çizilen bu grafiklerdeki dönüşüm eğrilerinde gözlenen üç bölge mevcuttur. Bu bölgeler lineer, non-lineer, doymuş bölge olarak isimlendirilmiş ve kinetik parametreler her bölge için ayrı ayrı incelenmiştir. Bu kinetik parametrelere göre termal yöntemde hem doymuş hem de lineer bölgenin aktivasyon enerjisi (E_a) eşittir. Ancak frekans faktörü (k_0) ise oldukça farklı çıkmıştır. MW şartlarında ise tam tersi bir durum söz konusudur; doymuş ve lineer bölge için aktivasyon enerjisi oldukça farklı iken frekans faktörü bu iki bölge için eşit ve termal yöntemle bulunan değerden daha düşüktür. Çalışmada dönüşümün en yüksek olduğu bölge olan lineer bölge için model uydurma metodu kullanılarak kinetik model oluşturulmuştur. Çalışmaya göre hem MW yöntemi hem de termal yöntem için en uygun kinetik model, reaksiyonun 1. mertebe olduğunu gösteren “ $-\ln(1 - X_A) = k t$ ” kinetik modelidir. Dolayısıyla MW, lineer bölgede reaksiyon mertebesini yani mekanizmasını değiştirmemiştir. Reaksiyon hızı ise MW varlığında 2-4 kat artmıştır. Bu sonuçlar ile makalede spesifik bir etkinin varlığı rapor edilmiştir [Adnadevic et al., 2008].

Wragg ve arkadaşları, mikroporözlü alüminyum fosfat sentezinin (Framework synthesis) kinetik çalışmasında, ısıtma tipine göre hız sabitinde farklılıklar gözlemiştir. MW ısıtmada hız sabiti, termal ısıtma prosesine göre 10 kat büyük çıkmıştır. Bunun yanında ilginç olan, reaksiyon mertebesinin de MW yönteminde değişiyor olmasıdır. Çalışmada ticari monomode bir MW cihazı kullanılmıştır ve sıcaklık ölçümleri FO sensör ile yapılmıştır. Reaksiyon, ısıtma hızı $60^\circ\text{C} \text{ dak}^{-1}$ ile

180°C de gerçekleştirilmiştir. Analiz, x-ray cihazında kesikli ölçümlerle yapılmıştır. İyonik şartlarda termal ve MW yöntemiyle yapılan bu çalışmada “ $-\ln(1 - X_A) = (k t)^n$ ” denkleminde “ $\ln[-\ln(1 - X_A)] = n \ln(t) + n \ln k$ ” denklemi elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemden MW ve termal yöntemler için reaksiyon mertebesi (n) hesaplanmıştır. Çalışmada reaksiyon mertebesi MW için 5.60 bulunurken termal yöntem için 1.63 bulunmuştur [Wragg et al., 2009].

Bu makaleler dışında 2000 yılından sonra yapılan birçok kinetik çalışmada MW'nin reaksiyonlardaki etkileriyle ilgili yine aynı tür çelişkili hipotezler rapor edilmiştir [Lidstrom et al., 2001; Strauss, 2002; Stadler et al., 2002; Kuşlu and Bayramoğlu, 2002; Bao and Zhang, 2004; Nuchter et al., 2004; Li et al., 2007; Jovanovic and Adnadjevic, 2007; Hosseini et al., 2007; Herrero et al., 2008; Lin, 2009; Hernandez-Meza et al., 2009; Costa et al., 2009; Shuang Chen et al., 2011].

2000 yılı sonrası kinetik çalışmalarının genel sonuçları özetlersek:

1. İncelenen birçok çalışmaya göre MW ile ısıtma, reaksiyon mekanizmasını ve mertebesini değiştirmemiştir.
2. Birçok çalışmada reaksiyon hızının, termal yöntemle kıyasla arttığı bulunmuş ve bir “spesifik mikrodalga” etkisinden bahsedilmektedir. Özellikle uzun reaksiyon süresine sahip reaksiyonlarda bu etkinin varlığı üzerinde daha fazla durulmaktadır.
3. MW destekli reaksiyonlarının kinetiğini inceleyen bazı çalışmalarda reaksiyon hızındaki artış, kinetik parametrelerindeki değişimlere dayandırılıp mikrodalga'nın spesifik etkisi veya kinetik etkisiyle açıklanmaya çalışılırken bazı çalışmalarda ise reaksiyon hızındaki artış, kinetik parametrelerinin değişmesine değil aşırı ısınma teorisine veya sıcak noktalar hipotezine bağlanmıştır. Aşırı ısınma teorisini savunan makaleler, diğer makalelerde hassas sıcaklık ölçümünün yapılmadığını ileri sürmektedir.

MW ile bu tür kimyasal sentez ve reaksiyonların endüstriyel uygulamasının olabileceği ise belirsizdir. Bunun nedeni MW teknolojisinin ekonomik açıdan termal

yöntemden daha avantajlı olup olmadığı henüz araştırılan bir konudur ve ayrıntılı enerji-maliyet çalışmaları yoktur. Ancak makalelerde yüksek ısıtma gerektiren termal proseslerde uygulanabileceği görüşü yaygındır.

Kimya mühendisliği alanında mikrodalganın etkilerini, verilen güç ve harcanan enerji analiziyle açıklamaya çalışan yayın sayısı yok denecek kadar azdır. Özellikle aşırı ısınma teorisinin açıklanmasında enerji-güç çalışmalarının gerekli olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında enerji hesapları, uygulanacak MW yönteminin termal yöneme göre varsa enerjistik avantajlarını ortaya koyacaktır.

Bu alanda yapılan çalışmalardan biri gıda bilimindedir. Çalışma birkaç tane evsel MW fırını kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada fırınların gücü ile tekrar ısıtılan ürün üzerindeki potansiyel etki araştırılmıştır. Fırınların maksimum güç aralığı 800-1000 watt, kavite hacimleri 14.8–32 litre arasındadır. Bütün fırınların IEC/EN 60705 standartına göre güç testleri yapılmıştır [IEC/EN 60705,2006]. Teste göre hesaplanan P değerleri ile MW fırınının verdiği maksimum güç değeri kıyaslanmıştır. Buradaki amaç tekrar ısıtılan ürünlerde kalitenin bozulmaması için maksimum ısıtma süresinin hesaplanmasıdır. Ancak çalışma hassas sıcaklık sensörleri ile detaylı yapılmamıştır. Bu çalışma, sadece araştırmacı için potansiyel bir etkinin farkında olunması gerektiğini göstermiştir [Swain et al., 2006].

Diğer bir çalışma, model reaksiyonlar seçilerek mol başına harcanan enerji ve verimin kıyaslanması çalışmasıdır. Çalışmada yağ banyosu (termal), Sc-CO₂ şartlar ve MW yöntemlerinin sonuçları kıyaslanmıştır. Buna göre seçilen model reaksiyonlar; Aşağıda sıralanan iki farklı Suzuki kenetlenme reaksiyonu, Friedel-Crafts ve Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonudur.

1. Fenil boronik asit ve bromotoluenin Suzuki kenetlenme reaksiyonu (Pd(II) katalizörlü)
2. Siklopentiloksibenzen boronik asit ve 2-kloro-5-nitropiridin heterojen katalizörlüğünde Suzuki kenetlenme reaksiyonu
3. Friedel-Crafts (metil silikatın alkilasyonu)

4. Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu

1 nolu reaksiyonun farklı reaksiyon şartlarındaki sonuçlarına göre en yüksek verim ve mol başına en az enerji tüketimi MW şartlarında gözlenmiştir. Enerji tüketimi ortamdaki çözücü için harcanan değer çıkarılarak hesaplanmıştır. Diğer reaksiyonlarında termal ve MW reaktördeki harcanan enerji değerlerine göre yine elde edilen verim başına en az tüketilen enerji MW şartlarında gözlenmiştir [Gronnow et al., 2005].

8. MATERİYAL ve METOD

8.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, üretici firmaları, özellikleri ve katalog numaraları çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog no	Özelliği
2,2'-Azobis(izobutironitril)	Acros Org.	105151	Sentez için % 98
Potasyum persülfat	Merck Ltd.	105091	Analiz için %99
Su	Destile	-	-
n-butanol	Merck Ltd.	8.22262	Analiz için % 99
2-propanol	Merck Ltd.	107022	Analiz için % 99.5
Isobutanol	Merck Ltd.	1.00985	Analiz için % 98.5
Dimetilsülfoksit	Merck Ltd.	8.02912	Analiz için % 99
Asetonitril	Merck Ltd.	1.00030	HPLC için % 99.9
1,4-dioxan	Merck Ltd.	1.03115	Analiz için % 99

8.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar

8.2.1. Mikrodalga Cihazı

Çalışmada; sentez için özel olarak tasarlanmış, kavite hacmi 44.73 dm³, kavite ölçüleri 3.5 x 3.3 x 3.7 dm olan Milestone marka multimode MW cihazı kullanılmıştır. Cihazın MW kaynağı 2450 MHz sabit frekanstadır ve magnetronu 1000 watt’a kadar değişen miktarlarda güç üretir. Cihazın bu özelliği farklı güç

seviyelerinde çalışmayı sağlarken, MW cihazına bağlı görüntü ve kontrol panelinin hafıza kartı ile çalışmada elde edilen tüm veriler bilgisayar ortamına aktarılabilir. Çalışmada kullanılan MW cihazı şekil 8.1’de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Çalışmalarda kullanılan mikrodalga cihazı.

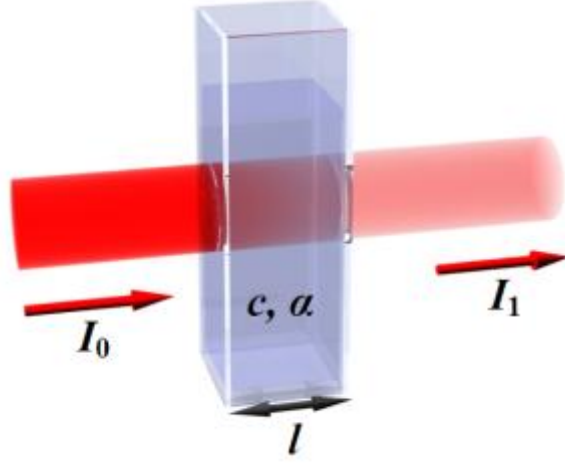
8.2.2. UV-Visible Spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektrometredeki analiz, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki şiddetinin azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorblamanın arttığını gösterir. Numunenin konsantrasyonu, belirli bir dalga boyundaki absorpsiyon değerinin Lambert-Beer yasasına uygulanmasıyla bulunur. UV-Vis spektroskopi cihazı genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül, UV veya görünür bölgedeki dalga boyları absorblar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorblarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorblama bantlarından oluşmaktadır. Şekil 8.2’de gösterilen ve tez çalışmasında analiz için kullanılan UV-Vis cihazının dalga boyu aralığı 190-1100 nm arasında, bant aralığı 0.5, 1, 2, 2, 4 nm de değiştirilebilir özelliktedir. Perkin Elmer marka lamda-35 model cihazda ışık kaynağı olarak döteryum ve tungsten lambalar kullanılmaktadır.



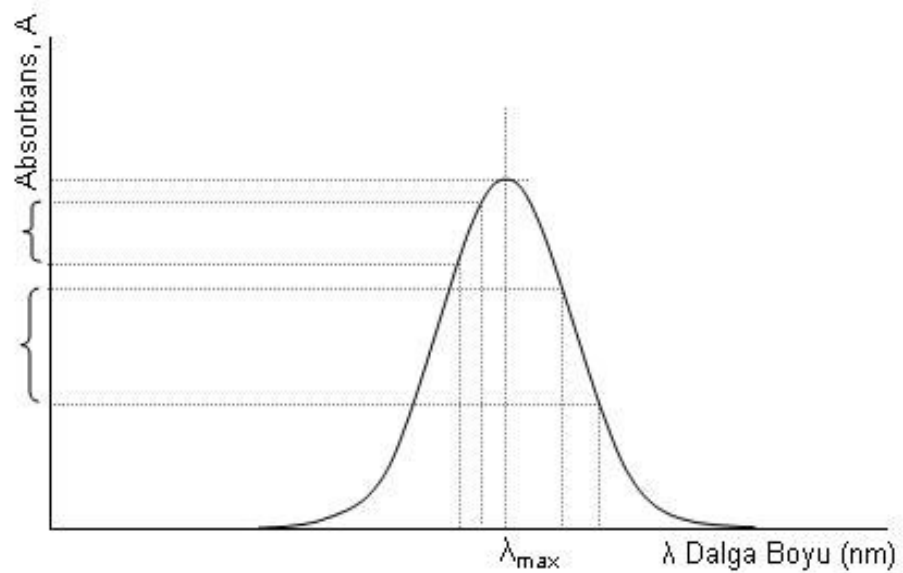
Şekil 8.2. Çalışmalarda kullanılan UV-vis cihazı.

Lambert-Beer yasası ve Konsantrasyon Hesabı: Şekil 8.3 de gösterildiği gibi; Lambert-Beer yasası, ışığın bir madde içindeki geçişi (transmisyonu) olan T ile absorpsiyon katsayısı “ a ” ve ışığın madde içinde kat ettiği uzaklık ℓ 'nin çarpımı arasında logaritmik bir ilişki olduğunu ifade eder. Absorpsiyon katsayısı ise, absorptör maddenin molar absorptivitesi (ϵ_1) ile malzeme içindeki absorptör cisimleri konsantrasyonu c 'nin çarpımıdır. Lambert-Beer yasası denklem olarak $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-a\ell} = 10^{-\epsilon_1 \ell c}$ şeklinde ifade edilebilir. Burada I_0 ve I , sırasıyla, gelen ve geçen ışığın şiddetidir. Bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, absorbe olan ışık miktarı (A) ise doğru orantılıdır ve $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$ ya da kısaca $A = \epsilon_1 \cdot \ell \cdot c$ şeklinde ifade edilir.



Şekil 8.3. Işığın geçişi.

Lambert-Beer yasasını uygulamadan önce bir bileşiğin hangi dalga boyunda absorpsiyon yaptığını bulmak için absorpsiyon eğrisini saptamak gerekir. Bunun için söz konusu bileşiğin değişik dalga boylarındaki uygun aralıklarla absorpsiyonu y eksenine, dalga boyunu ise x eksenine işaretleyerek bir eğri elde edilir. Bu eğriye absorbans eğrisi denir. Kantitatif ölçümlerde maksimum absorbansın alındığı dalga boyu ($\lambda_{\max}$) ölçüm için kullanılır. $\lambda_{\max}$ değerinin dışında bir dalga boyunda çalışılması absorpsiyonun az olmasına yol açar. Şekil 8.4’de gösterilen absorbans eğrisinin sağında veya solundaki λ değerlerinde analizin yapılması $\lambda_{\max}$ değeri yakınlarındaki oynamalardan daha çok absorbansa yansıtacağı grafik üzerinde görülmektedir.



Şekil 8.4. Absorbans eğrisi

8.2.3. Dielektrik Spektroskopi Cihazı ve Sıcaklık Kontrol Ünitesi

Çalışmada yüksek basınç altında tablet haline getirilen AIBN bileşiğinin, 2450 MHz’de ve farklı sıcaklıklarda dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörlerini ölçmek için kullanılan dielektrik spektroskopi cihazı ve sıcaklık kontrol ünitesi şekil 8.5’de gösterilmiştir. Novocontrol marka cihazın frekansı 1MHz ile 3GHz, sıcaklık kontrol aralığı -100°C ile 250°C arasındadır. Maksimum ısıtma ve soğutma hızı $10^{\circ}\text{C} \text{ dak}^{-1}$ ’dir ve soğutma, cihaza bağlı bir devar kabındaki sıvı azot ile sağlanmaktadır. Cihaz bilgisayar kontrollü olup, kontrol IEEE-48 ile sağlanmaktadır.



Şekil 8.5. Dielektrik spektroskopi cihazı ve sıcaklık kontrol ünitesi.

Tez çalışmasında kullanılan diğer cihazlar, modelleri ve üretici firmaları çizelge 8.2’de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 8.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Üretici Firma,Ülke
Mikrodalga Cihazı	Start-S	Milestone.S.r.l., İtalya
UV-Visible Spektrometre	Lamda 35	Perkin Elmer, Amerika
Dielektrik Spektroskopisi	Concept 71	Novocontrol Tech., Almanya
Destile Su Cihazı	2008 model	GFL, Almanya
Cam Reaktör	Pyrex 3 boyunlu	Borucam, Türkiye
Akış Hücresi (Flow cell)	Quartz	El yapımı
Peristaltik Pompa	Pump drive 5201	Heidolph, Almanya
Soğutma Banyosu	Julabo	Labortechnik, Almanya
FO Sensör	ATC-FO-300008	MLS GmbH, Almanya
IR Sensör	IRTC-500	Milestone.S.r.l., İtalya
Termocupl-1	Testo-915-1	Omni Instrument, Almanya
Termocupl-2	Pt-100	Julabo, Labortechnik, Almanya

9. DENEYSEL BÖLÜM

9.1. Genel İşlemler

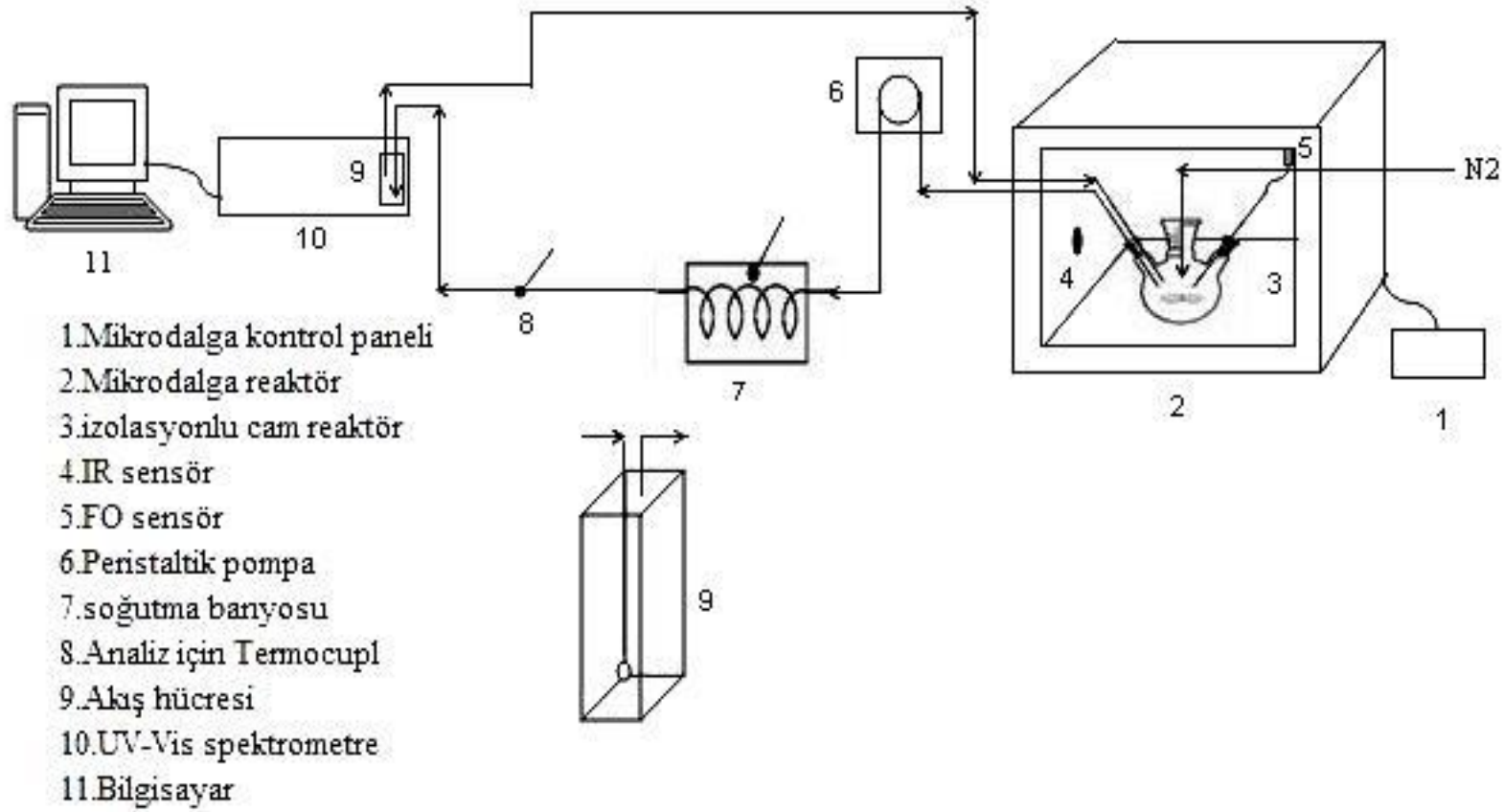
Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin ve reaksiyonun, havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile azot (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Deneylerde kullanılan su, destile su cihazında destillenerek, diğer çözücüler ise saf olarak alındığı gibi kullanıldı. Deneyler süresince kullanılan tüm sıcaklık sensörleri ve termokupllar kalibreli bir başka termokupl (Testo-915-1) ile her denemeden önce test edildi.

9.2. On-line Reaksiyon Sisteminin Kurulumu

Tez çalışması için analiz cihazından reaktöre devridaim yapan bir deney sistemi kuruldu. Kurulan on-line MW reaksiyon sisteminin akış şeması ve sistem aparatları şekil 9.1’de, fotoğrafı ise şekil 9.2’de görülmektedir. Sistemde MW kavite dışında kalan ve teflon kapiler hortumlar kullanılarak yapılan bağlantı hatları, ölü hacmin artmaması için mümkün olduğu kadar kısa tutulmaya çalışıldı. Aynı sistem daha sonra termal (klasik) yöntem için 9.3’de fotoğrafı gösterilen şekilde tekrar dizayn edildi.

Sisteme, analiz cihazı olarak UV-vis spektrofotometre cihazı eklendi. Şimdiye kadar olan MW literatür çalışmalarında genellikle numune ölçümü kesikli yapılmıştır ve izotermal çalışma sırasında sıcaklığın sabit kalması için MW enerjisi, aç-kapa (on-off) kontrol sistemi ile kontrol edilmiştir, böylece ortama kesikli verilen MW enerjisinin, reaksiyon üzerindeki termal olmayan etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. Bu yaklaşımın doğru olmadığı düşüncesiyle, izotermal çalışma için kurulan sistemde, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, reaksiyon çözeltisinin devridaim yapılması ile bir yandan on-line analiz yapılırken diğer yandan sistem dışına soğutma ile (kontrollü ısı transferi yapılarak) alınan enerjiyi karşılamak üzere MW enerjisinin sürekli uygulanması sağlanmıştır. Daha sonra, kurulan bu deney sistemi, bütün

reaksiyonlar ve deney şartları için revize edilmiştir. Tüm çalışmalarda, reaksiyonlara başlamadan önce kurulan bu sistemin ayrıntılı kalibrasyon çalışmaları yapılarak belirli akış hızları ve ölçüm hızları belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 9.1. On-line MW deney düzeneğinin akış şeması



Şekil 9.2. On-line MW deney düzeneğinin fotoğrafı.



Şekil 9.3. On-line termal (klasik) deney düzeneğinin fotoğrafı.

Şekil 9.1’de 9 nolu aparat olarak gösterilen ve UV-Vis spektrofotometre cihazının içinde yer alan on-line ölçüm küveti (akış hücresi) ışık yolu (ℓ) 1 cm olan kuartz küvete teflon bir kapak ve çelik malzemeden giriş-çıkış hattı takılarak yapıldı.

Buna ek olarak giriş hattı hücrenin dibine batırılarak analiz karışımının, ölçümden önce tam karışması sağlanırken, UV-vis ışığının bu giriş-çıkış hatlarından etkilenmesi önleildi. Tasarlanan bu akış hücresi ve giriş-çıkış bağlantılarının fotoğrafları şekil 9.4’de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 9.4. Akış hücresi ve giriş-çıkış bağlantısı

9.3. Uygulanan Mikrodalga Gücünün Hesaplanması

Çalışmalarda, MW cihazının performansını test etmek ve güç hesabını yapmak için Uluslararası Elektroteknik Komisyonunun (International Electrotechnical Commission, IEC) EN 60705 nolu standartları kullanıldı [IEC/EN 60705, 2006]. IEC/EN 60705 standartlarına göre, ilk olarak, 1000 ml’lik cam bir balon boşken tartıldı. Daha sonra, balona sıcaklığı $10 (\pm 0.5) ^\circ\text{C}$ olan 1000 g destile su dolduruldu. Balon MW kavite içine yerleştirilerek maksimum güç olan sabit 1000 watt ile 60 saniye ısıtıldı. Uniform ısı dağılımı için ısıtma periyodu boyunca su, manyetik karıştırıcı ile 160 rpm (% 40) hızında karıştırıldı. 60 saniye sonunda suyun sıcaklığı yaklaşık oda sıcaklığına (25°C) ulaştı. Oda sıcaklığına ulaşan suyun sıcaklığı flüoroptik (FO) sensör ölçüldü ve sıcaklık daha önceden kalibre edilmiş Testo–915–1 termokupl ile hızlı daldırma metodu kullanılarak doğrulandı. Bu testi takiben yine başlangıç sıcaklığı $10 (\pm 0.5) ^\circ\text{C}$ olan 50–900 g arasında, farklı miktarlardaki su ile aynı deneme tekrarlandı. Ancak IEC standartlarına göre suyun sıcaklığının oda sıcaklığı geçmemesi gerektiğinden, MW gücünün nominal değeri (P_{nom}) yani uygulanan güç miktarı kullanılan su miktarına göre ayarlandı. Örneğin, 200 g su için 200 watt güç verildi. Tüm testlerde mevcut güç (P) yani absorblanan güç miktarı,

literatürlerde bahsi geçen 9.1 nolu eşitliğe göre hesaplandı [Swain et al., 2006; Soltysiak et al., 2008].

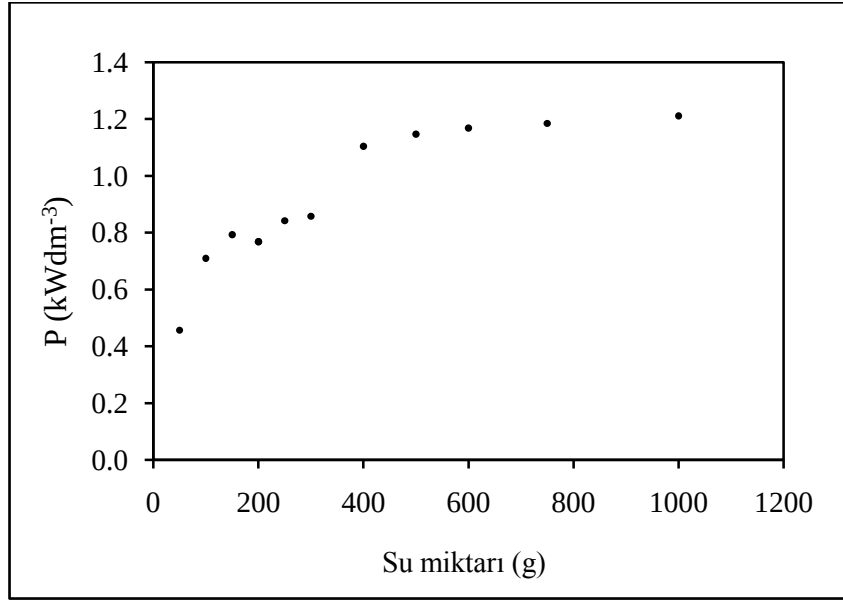
$$P = \frac{c_{pw} m_w (T_2 - T_1) + c_{pc} m_c (T_2 - T_1) + c_{pm} m_m (T_2 - T_1)}{t} \quad (9.1)$$

Burada; m_w : su miktarı (g), c_{pw} : suyun spesifik ısısı = $4.187 \text{ Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$, m_c : balon kabın kütlesi (g), c_{pc} : balon kabın spesifik ısısı = $0.75 \text{ Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$, m_m : manyetik balığın kütlesi (g), c_{pm} : manyetik balığın spesifik ısısı = $0.465 \text{ Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$, t : ısıtma zamanı = 60 s, T_1 : suyun başlangıç sıcaklığı ($10 \pm 0.5 \text{ °C}$), T_2 : suyun son sıcaklığı (yaklaşık oda sıcaklığı 25°C) olarak gösterilmiştir.

Deneyisel testler sonunda MW reaktörde, nominal değeri 50 ile 400 watt arasında olan mevcut güç (P), kendi nominal değerinden daha düşük bulunurken, nominal değeri 400 ile 1000 watt arasında olan mevcut güç (P) ise kendi nominal değerinden daha yüksek bulunmuştur. Hesaplanan MW gücü (P) ve su miktarı arasında çizilen eğrilere daha önceki çalışmalarda yük eğrileri (load curves) denilmiştir [Soltysiak et al., 2008]. Bu eğriler, MW reaktörün performansının bir ölçüsü olarak bilinmektedir. Bu nedenle yapılan testler için şekil 9.5’de gösterilen yük eğrisi çizilmiştir. Aslında MW reaktör için, bu testler üretici firma tarafından aynı IEC standartı kullanarak yapılmış ve MW reaktör, bu testin yapıldığına dair bir test raporu ile gönderilmiştir. Ancak test raporunda yalnız 1000 g su için test yapılarak hesaplanan gücün, kendi nominal değerinin % 90’nına eşit veya yüksek olması gerektiği vurgulanmıştır. Buna göre test raporunda; $T_1 = 9.4\text{°C}$, $T_2 = 26.5\text{°C}$ olmak üzere 1000 g su için 1000 watt nominal değere karşılık, mevcut güç 1197 watt hesaplanmış ve MW reaktör, performans testini geçmiştir. Ancak 1000 wattan ve 1000 g su miktarından düşük miktardaki çalışma şartlarında, test raporundaki ifadeden sapmalar gözlenmiştir. Bizim nominal değeri 400-1000 watt arasındaki P değerlerimiz, test raporu ile uyumlu iken nominal değeri 50–400 watt arasında P değerlerimiz, test raporu ile uyum göstermemektedir. Bunun için MW çalışmalarında, kullanılan çözücü miktarına göre (200 g) bir güç düzeltme faktörünün kullanılması gerektiği saptanmıştır. Yapılan reaksiyonlarda, MW

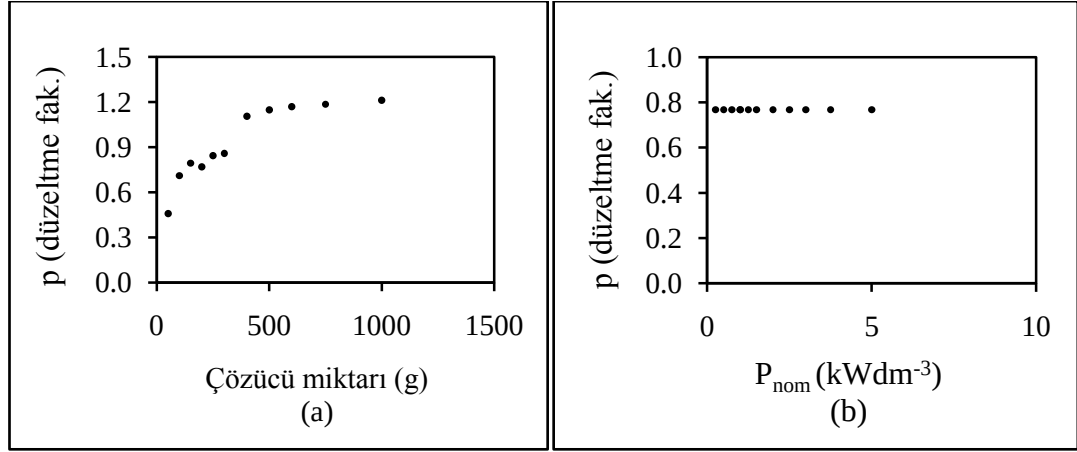
reaktörden alınan nominal güç değerleri, 9.2 nolu denkleme göre bir düzeltme katsayısı (p) ile çarpılarak reaksiyonlardaki mevcut güç miktarı bulunmuştur.

$$p = P/P_{\text{nom}} \quad (9.2)$$



Şekil 9.5. Yük eğrisi.

Yapılan MW performans testi sonunda p katsayısı, şekil 9.5'deki yük eğrisinden, 200 g su için 0.768 bulunmuştur. Tez çalışmasında kullanılan diğer çözücüler içinde p katsayısı yaklaşık aynı bulunmuştur. Şekil 9.6a ve şekil 9.6b'de p katsayısının sadece çözücü miktarının bir fonksiyonu olduğu, uygulanan P_{nom} değerine bağlı olmadığı deneysel olarak gösterilmiştir. Bu durum, reaksiyonlardaki mevcut P gücünün çözücü miktarına göre düzeltilmesi ve yeniden hesaplanması gerektiğini göstermiştir.

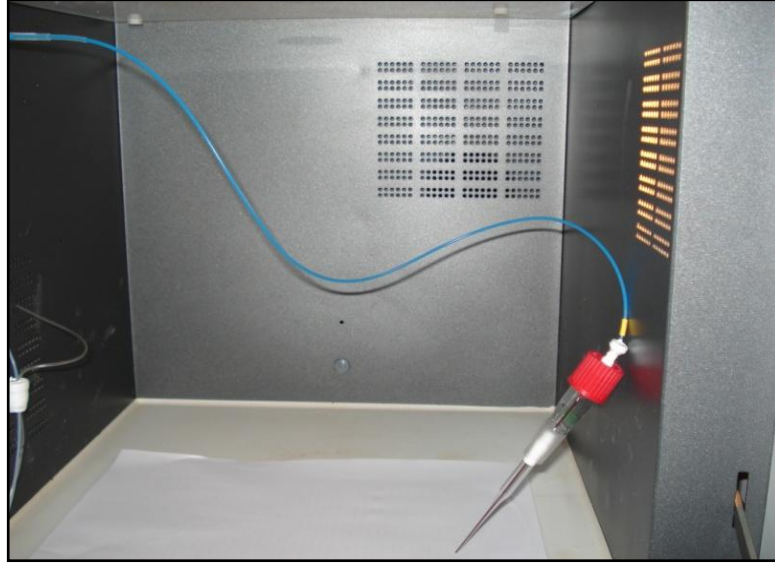


Şekil 9.6. Düzeltme faktörünün (p) a) Çözücü miktarına, b) P_{nom} değerine göre değişimi.

9.4. Sıcaklık Ölçümü

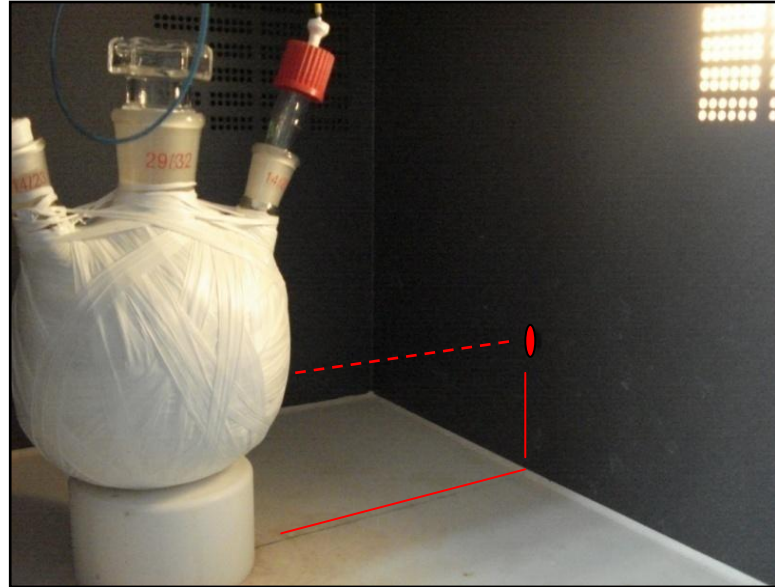
Sıcaklık, tez çalışmasında MW cihazındaki iki adet sensör (FO ve IR) ile eş zamanlı olarak takip edilmiştir. FO sensör ile reaksiyon sıcaklığı ölçülürken, IR sensör ile reaksiyon balonundan transfer olan ısıнын sıcaklık karşılığı ölçülerek MW cihazı içindeki kontrolsüz ısı transferi önlenmiştir. Isı transferinin sadece kontrollü olarak devridaim hattında olması sağlanmıştır.

FO Sensör: MW çalışmalarında, hassasiyeti ± 0.2 °C cevap süresi 0.05-2 s olan FO sensör, kılıflı olarak kullanılmıştır. Kılıf, şekil 9.7’da gösterilen, sensörü tamamen saran kapiler camdan yapılmış ve yapılan testlerle kılıfın, sensörün cevap süresini ve hassasiyetini etkilememesi sağlanmıştır. Ölçümlerde FO sensörden alınan sıcaklık değerleri, kalibreli Testo-915-1 termokupl ile göre her denemeden önce test edilmiştir.



Şekil 9.7. Kapiler cam kılıflı FO sensör.

IR Sensör: MW çalışmalarında kullanılan IR sensör, MW ışığından etkilenmeyen malzeme olan teflon ve cam yünü ile izole edilmiş cam reaktöre göre kalibre edilmiştir. Hassasiyeti, yüzeyin rengine, geometrisine ve mesafesine göre değişen IR sensörler, şekil 9.8’de gösterildiği gibi mesafe ile ve PID katsayıları ile hassasiyeti $\pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Hassasiyeti ayarlanan IR sensör ile reaktörün dış yüzey sıcaklığı ölçülerek reaksiyon süresi boyunca sıcaklığının $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ sapma ile sabit kalması sağlanmıştır.



Şekil 9.8. Hassasiyeti ayarlanan IR sensör.

Termal denemelerde ise reaksiyon karışımının sıcaklığı, bir rijitli ve kalibreli Testo-915-1 termokupl ile ölçülmüştür. Her çalışma metodu için, reaksiyon karışımının, akış hücresine giriş sıcaklığı ise başka bir termokupl olan Pt-100 ile ölçülmüş ve analiz karışımının sıcaklığı, spiralli bir soğutma banyosu sayesinde oda sıcaklığında sabit tutulmuştur.

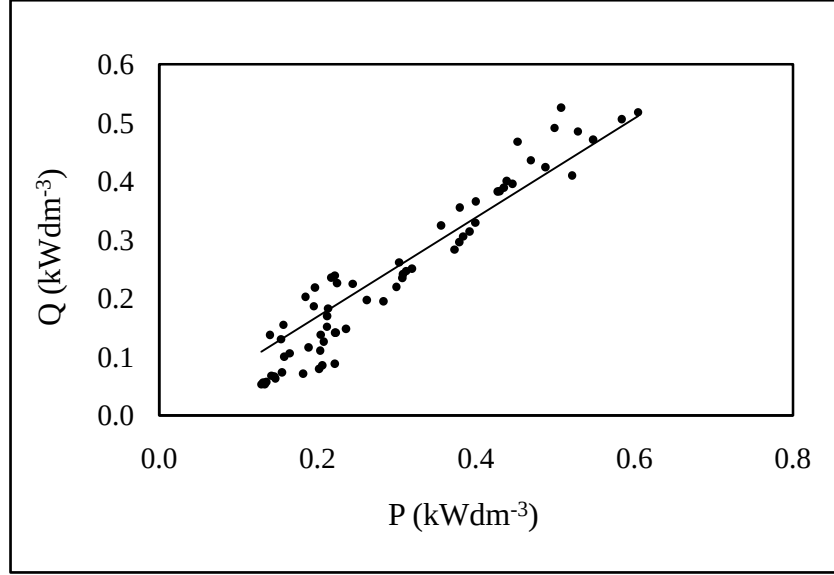
9.5. İzotermal Deney Şartlarının Sağlanması

Denemelerde, izotermal şartlarda çalışma yapmak isterken, aynı zamanda mikrodalganın kimyasal reaksiyonlardaki spesifik etkisini de görebilmek için, reaksiyon ortamında sürekli MW gücünün var olması istendi. Aslında, sistemde sabit sıcaklığa karşı sürekli ve sabit güç sağlanması birbirine ters iki durumdur. Sürekli MW enerjisi reaksiyon karışımının sıcaklığını non-lineer olarak artırmaktadır. Bu nedenle; hem on-line analiz yaparak çok sayıda güvenilir kinetik data elde etmek hem de reaksiyon ortamında sabit MW gücü altında izotermal şartların sağlanması amacıyla kurulan on-line deney sisteminde, aynı zamanda reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarının çözelti ile dışarı çekilmesi amaçlandı ve sistemden çekilen çözeltinin, analizden sonra soğuyarak tekrar sisteme gelmesi ile kaybolan enerji miktarı, MW enerjisi olarak sürekli sisteme geri verildi. Ayrıca farklı devretme debisi ile enerjinin dışarıya çekilim hızı (debi) değiştirilerek farklı miktarda MW enerjisinin reaksiyon ortamına verilmesi sağlandı.

Debiye bağlı olarak sistemden çekilen enerji miktarı (Q), 9.3 nolu denklem kullanılarak kWdm^{-3} cinsinden hesaplanırken, diğer taraftan sistemin kullandığı MW gücü (P), 9.2 nolu denklem ile düzeltme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre, farklı debilerle çekilen ısı enerjisi (Q) ile verilen MW enerjisi (P) arasındaki lineer ilişki şekil 9.9'da gösterilmiştir. Şekil 9.9'daki datalar bize % 5 hata içinde MW enerjisinin reaksiyon ortamında sabit kaldığını gösterirken, sistemde ayrıca reaksiyon sıcaklığı $\pm 0.2^\circ\text{C}$ sapma ile sabit tutulmuştur.

$$Q = q \cdot \rho \cdot c_p \frac{(T - T_b)}{200} \quad (\text{kWdm}^{-3}) \quad (9.3)$$

Burada; Q : çekilen ısı miktarı (kWdm^{-3}), q : akış hızı, debi ($\text{cm}^3\text{dak}^{-1}$), ρ : yoğunluk (g cm^{-3}), c_p : çözücünün spesifik ısı kapasitesi ($\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$), T : reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$), T_b : soğutma banyosu sıcaklığı (25°C) olarak gösterilmiştir.



Şekil 9.9. Sistemden çekilen Q enerjisi ile verilen P enerjisi arasındaki ilişki.

9.6. Sistemde Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Şekil 9.1’de gösterilen MW on-line deney sistemine göre, kapiler hat ve akış hücresinin sahip olduğu hacim, MW kavite dışında kalmaktadır. Dolayısıyla ölü hacim olarak adlandırılabilir. 3.5 ml akış hücresi ve su için 3.5 ml hatlardaki hacim olmak üzere yaklaşık 7 ml ölü hacim, reaksiyon süresinde bir düzetmenin olmasına neden olmuştur. Buna göre UV-vis cihazından direkt alınan zaman dataları, 200 ml reaksiyon hacmi için 0.965 gibi bir katsayı ile çarpılarak reaktördeki (MW kavite içindeki) kalış süresi 9.4 nolu denkleme göre hesaplanmıştır. Tez çalışmasında bu katsayı her çözücü ayrı ayrı hesaplanmış ve çizelge 9.1’de gösterilmiştir.

$$t = [(200 - 7)/200] t_c = 0.965 t_c \quad (9.4)$$

Burada; t_c : UV-vis cihazından direkt alınan zaman verisi, t : kalış veya reaksiyon süresidir.

Çizelge 9.1. Çözücü ölü hacimleri ve reaksiyon süresi için düzeltme katsayıları.

Çözücü	Çözücü sembolü	Ölü Hacim (ml)	Düzeltilme Katsayısı
Su	H ₂ O	7.0	0.965
2-propanol	IPA	11.0	0.945
İsobutanol	IBU	8.2	0.959
n-butanol	NBU	8.4	0.958
Dimetilsülfoksit	DMSO	8.6	0.957
Asetonitril	ACN	8.6	0.957
1,4-Dioxan	DIOX	8.0	0.960

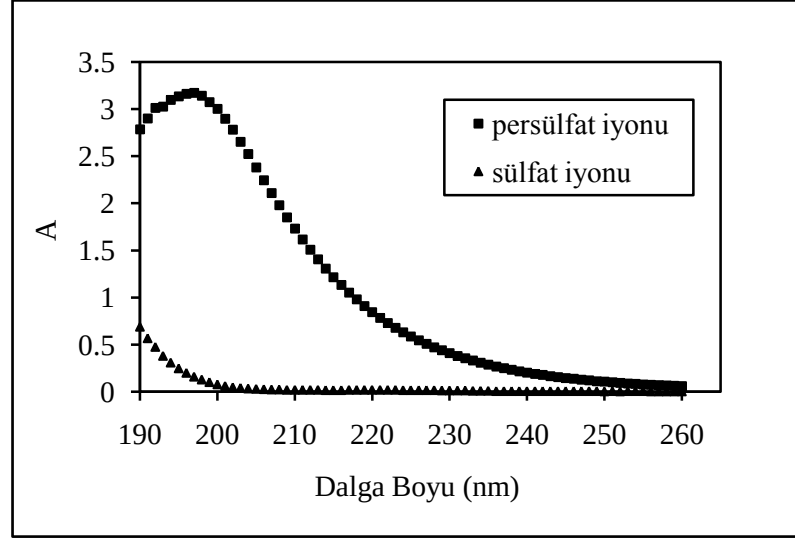
9.7. K₂S₂O₈ Bozunma Reaksiyon Kinetiğinin On-line Takibi

Analitik saflıktaki K₂S₂O₈'ın 9.5 nolu denklem ile gösterilen radikalik bozunma reaksiyonu on-line MW reaksiyon sisteminde destile su kullanılarak, izotermal şartlarda gerçekleştirildi.

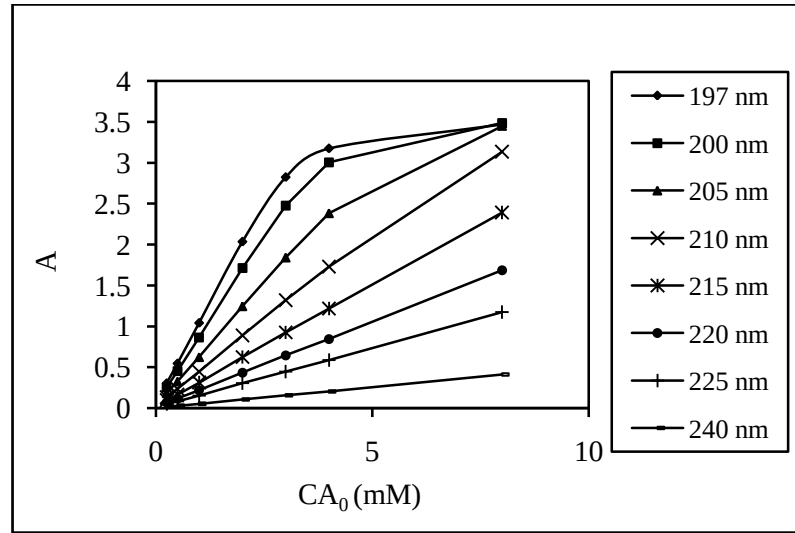


Deneylere başlamadan önce; 9.5 nolu eşitlikteki stokiometrik oran göz önüne alınarak potasyum sülfat (K₂SO₄) ve potasyum persülfat (K₂S₂O₈)'ın sırasıyla 4 mM ve 2 mM konsantrasyonda sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbansları UV-Vis cihazında 190–260 nm dalga boyu arasında taratıldı. Tarama sonunda S₂O₈²⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarına ait, absorbans ve dalga boyu arasında bir absorbans eğrisi çizildi. Çizilen bu eğri şekil 9.10'da gösterilmiştir. Bu eğri göre, 197–240 nm arasında belirlenen sekiz farklı dalga boyunda, K₂SO₄ ve K₂S₂O₈'ın destile suda hazırlanan 0.25–8 mM arası yedi farklı konsantrasyondaki çözeltilerinin absorbansları ölçüldü. Her dalga boyunda alınan ölçüm datalarından, başlangıç konsantrasyonu (CA₀) ile absorbans (A) değerleri arasında şekil 9.11'da gösterilen kalibrasyon eğrileri çizildi. Bu eğrilerden S₂O₈²⁻ iyonlarının maksimum absorbans,

bozunma ürünü olan SO_4^{2-} iyonlarının ise minimum absorbans verdiği 215 nm dalga boyu, analiz için en uygun dalga boyu (λ_{max}) seçildi. Çizelge 9.2’de 215 nm dalga boyundaki $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ve SO_4^{2-} iyonlarına ait CA_0 -A dataları verilmiştir. Bu datalara göre şekil 9.12’de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iyonunun, R^2 değeri 0.9994 mertebesinde olan lineer kalibrasyon eğrisi ile şekil 9.13’de SO_4^{2-} iyonlarına ait kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.



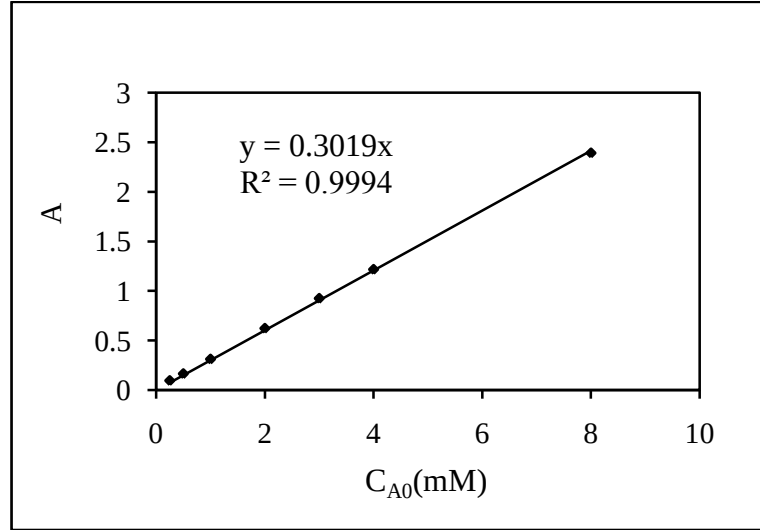
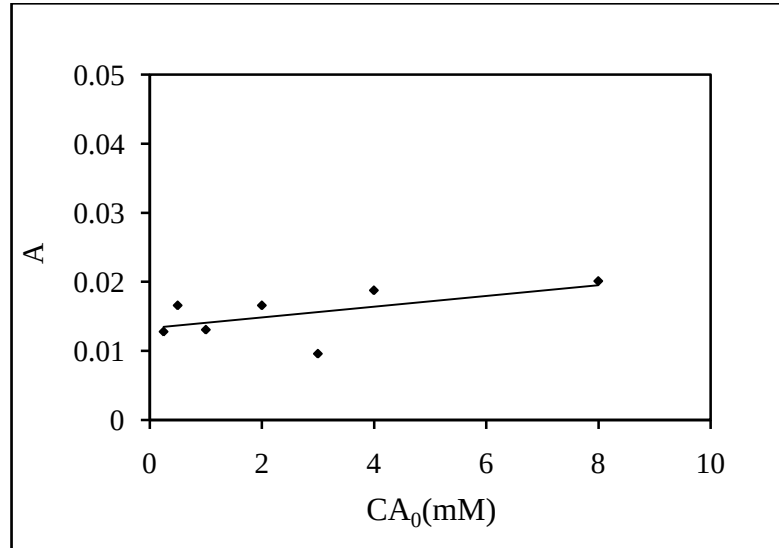
Şekil 9.10. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2mM) ve SO_4^{2-} (4mM) iyonlarının absorbans eğrisi.



Şekil 9.11. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iyonlarının farklı dalga boylarındaki kalibrasyon eğrisi.

Çizelge 9.2. $S_2O_8^{2-}$ -ve SO_4^{2-} iyonlarının 215 nm'deki CA_0 -A verileri

CA_0 (mM)	0.25	0.5	1	2	3	4	8
A ($S_2O_8^{2-}$)	0.0975	0.167	0.3141	0.6247	0.9266	1.2188	2.3931
A (SO_4^{2-})	0.0128	0.0166	0.0131	0.0166	0.0096	0.0188	0.0201

**Şekil 9.12.** $S_2O_8^{2-}$ iyonlarının 215 nm'deki lineer kalibrasyon eğrisi.**Şekil 9.13.** SO_4^{2-} iyonlarını 215 nm'deki kalibrasyon eğrisi.

Şekil 9.12 ve 9.13'deki bu grafiklerden 215 nm dalga boyunun $S_2O_8^{2-}$ iyonlarının reaksiyon süresi boyunca dönüşümün takip edilebileceği en uygun

dalga boyu ($\lambda_{\max}$), 4mM konsantrasyona karşılık gelen 1.2188 başlangıç absorbansında (A_0) “2” sayısının altında en yüksek değer olması bakımından en uygun A_0 olduğunu net olarak görülmektedir. Ayrıca çizelge 9.2’den $S_2O_8^{2-}$ ve SO_4^{2-} iyonlarının molar absorpsiyon katsayıları (sırasıyla $\varepsilon_1, \varepsilon_2$), Lambert-beer kanunu uygulanarak ($\varepsilon_1, \varepsilon_2 = A/c \cdot \ell$; A : Absorbans, c : örnek konsantrasyonu, mol dm^{-3} , ℓ : ışık yolu uzunluğu, cm) hesaplanmıştır. Dolayısıyla, $S_2O_8^{2-}$ iyonları için $\varepsilon_1 = 0.3019$ bulunurken SO_4^{2-} iyonları için $\varepsilon_2 = 0.0030$ bulunmuştur. ε_2 değeri, ε_1 değerine oranla oldukça küçük olmasına rağmen yinede dönüşüm (X_A) hesaplarında dikkate alınmıştır ve hesaplanan X_A için 9.6 nolu denklemde gösterilen 1.02 gibi bir düzeltme faktörü belirlenmiştir. Belirlenen bu katsayı, 9.7 nolu denklemde gösterildiği gibi hesaplanan X_A değeri ile çarpılmıştır.

$$\frac{1}{(1 - \frac{2 \varepsilon_2}{\varepsilon_1})} = 1.02 \quad (9.6)$$

$$X_A = 1.02 \left(1 - \frac{A}{A_0} \right) \quad (9.7)$$

Burada, A ve A_0 sırasıyla reaksiyon başında ve t zamanındaki $K_2S_2O_8$ ’ın absorbansları yani molar konsantrasyonlarıdır. Tez çalışmasında 215 nm’de geliştirilen bu direkt analiz metodu, birçok çalışmada şuana kadar uygulanan metotlardan (iyodometrik, polarografik, inhibitory, elektrokimyasal ferrometrik, turbidimetrik, gazometrik, potentiometrik ve kapiler elektrokroforez metot vs) daha kolay ve basit bir metottur. Çünkü daha önce uygulanan bu metotlar, oldukça zahmetli olup on-line analiz için uygun metotlar değildir. Bundan dolayı, önceki çalışmalarda az sayıda numune ile kesikli ölçümler yapılmıştır [Bartlett and Nozaki, 1948; Bartlett and Cotman, 1949; Kolthoff and Miller, 1951; Jurjenko et al., 1955; Price and Suslick, 1996; Santos et al., 1996; Beylerian et al., 2002; Zhu et al., 2003; Li et al., 2007; Costa et al., 2009].

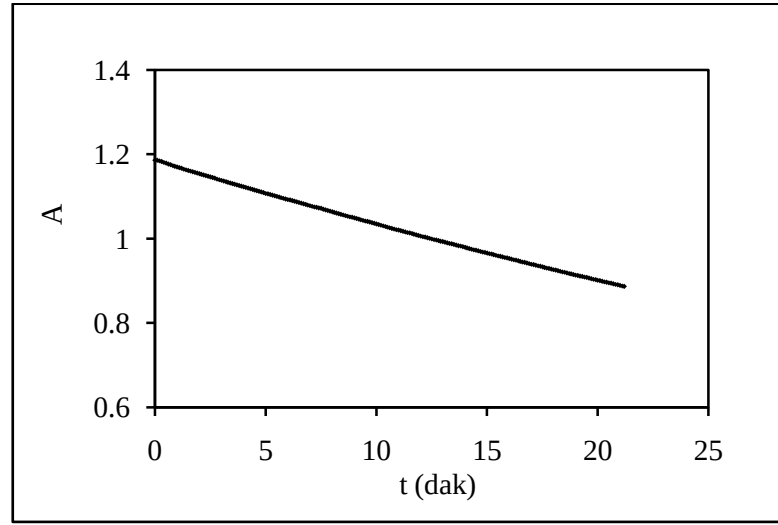
9.8. K₂S₂O₈ Bozunma Reaksiyonunun Deneysel Prosedürü

3 boyunlu cam bir reaksiyon balonu, MW ile etkileşmeyen teflon ve cam yünü ile 1.25 cm kalınlığında izole edildikten sonra MW cihazı içine, IR sensörün dış yüzey sıcaklığını yüksek hassasiyetle okuyabileceği bir noktaya yerleştirildi. Çalışmada reaksiyon karışımı, uniform olmayan ısı dağılımını önlemek için MW cihazı içinde manyetik karıştırıcı ile 160 rpm hızında karıştırıldı. Daha sonra destillenerek hazırlanan, oda sıcaklığındaki 200 ml suyun 10 ml'si ile 0.8 mmol K₂S₂O₈ cam reaktör içine eklendi ve karışım, persülfatın tamamen çözünmesi için oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. Arta kalan 190 ml su ise bir ısıtıcı üzerinde istenilen sıcaklığa gelinceye kadar ısıtıldı. Isıtılan su hiç soğutulmadan reaksiyon balonuna, çözünmüş olan K₂S₂O₈ üzerine eklendi ve hemen devridaim pompası çalıştırılarak istenilen debide devridaim başlatıldı. Buna ek olarak, sıcak suyun eklenmesiyle elde edilen 200 ml, 4 mM konsantrasyonundaki K₂S₂O₈ çözeltisinden azot gazı geçirilerek kapalı deney sisteminde inert atmosfer sağlandı. Spektrometrenin akış hücresi tam olarak dolduğunda, azot gazı kapatılarak UV-vis spektrofotometre ve MW cihazı çalıştırıldı.

Persülfat bozunma reaksiyonu, sabit konsantrasyonda (4mM) ve 70–95°C arası sıcaklıklarda izotermal olarak gerçekleştirildi. Çalışmada uygulanan akış debisine bağlı olarak her bir deneme için 0.1-0.75 kWdm⁻³ arasında sabit ve sürekli MW gücü uygulandı. Daha düşük sıcaklık ve güç değerlerinde güvenilirliği düşük gürültülü kinetik data lar elde edildiği ve daha yüksek güç değerlerinde çalışmak ise proses kontrol problemlerine neden olduğu için denemelerde uygulanan güç aralığı, reaksiyon sistemi ve MW cihazının teknik imkanları göz önüne alınarak belirlendi.

Reaktörden spektrometrenin akış hücresine 3 ile 35 cm³dak⁻¹ arası debiler ile gönderilen ve reaktöre geri beslenen çözeltinin absorban s 6 saniye aralıkla on-line olarak ölçüldü. Yapılan denemelerin her birinde 20 dakika boyunca ortalama 200 adet absorban s-zaman verisi ile bozunma hız sabitleri (k), 0.9999 mertebelerinde R² değerleri ile hesaplandı. Denemelerde UV-vis cihazının, 215 nm ve 85.8°C'de 20 dakika boyunca 6 saniye aralıklarla kaydettiği tipik deneysel absorban s (A) - zaman

(t) grafiği Şekil 9.14’de gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi deneyler bize, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunun deney sırasında zamanla lineer azaldığını göstermiştir.



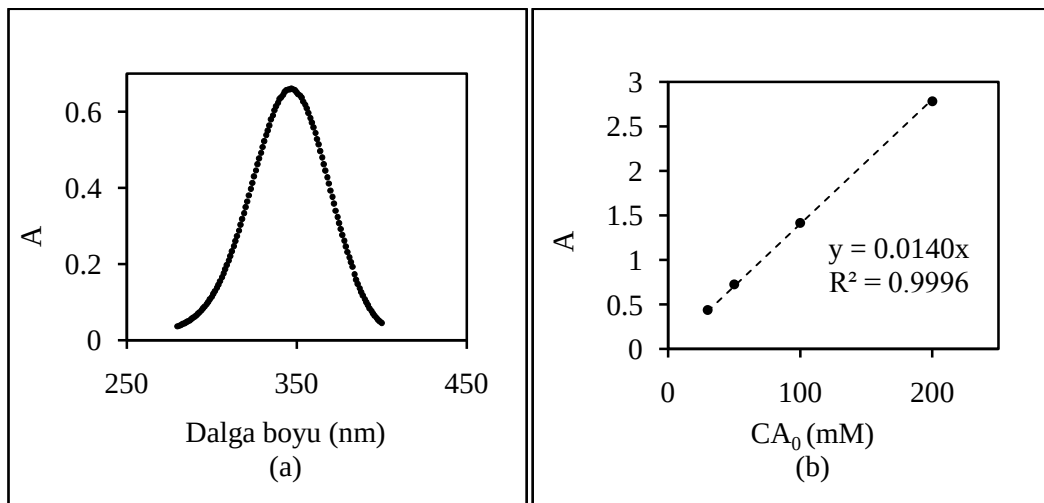
Şekil 9.14. MW-destekli $K_2S_2O_8$ bozunması deneyi sırasında 215 nm’de kaydedilen tipik bir A-t grafiği.

MW-destekli persülfat çalışmasında full faktöriyel deney tasarımına göre P ve T değişkenleri 8 seviyede incelenerek (8^2) 64 adet deney yapılamasına karar verildi. Ancak, hata homejenliğinin testi ve oluşturulacak yarı deneysel modelin kalitesini artırmak için belirtilen çalışma aralıklarında ek ve tekrar denemeleriyle birlikte toplam 86 adet deney yapıldı. Yapılan bu deneylere ait  alıŐma Şartları ve hesaplanan k değerleri ek-1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Ancak burada vurgulanması bir gereken bir nokta, her bir deneme için bulunan T ve P değerlerinin deney sırasında planlanan değerlerinden bir miktar sapma göstermiş olduğudur.

Kinetik  alıŐma aynı Şartlarda 58-85 C arasındaki 8 sıcaklıkta termal olarak tekrar edildi. Termal yöntemde devridaim debisi $9.5 \text{ cm}^3\text{dak}^{-1}$ olarak sabit tutuldu. Termal 8 denemeye ait  alıŐma Şartları ve deney dataları ise ek-2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

9.9. AIBN Reaksiyon Kinetiğinin On-line Takibi

AIBN deneylerine başlamadan önce; AIBN'nin n-butanol'da, 50 mM konsantrasyonda çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti UV-Vis spektrofotometre cihazında 250-400 nm dalga boyu arasında taratıldı. Tarama sonunda AIBN'nin, absorbans (A) ve dalga boyu (nm) arasında absorbans eğrisi çizildi. Çizilen bu eğri şekil 9.15a'da gösterilmiştir. Buna göre 250-400 nm arasında belirlenen dört farklı dalga boyunda (347, 360, 370, 380 nm) ve dört farklı konsantrasyondaki (30, 50, 100, 200 mM) AIBN çözeltilerinin absorbansları ölçüldü. Her dalga boyunda alınan ölçüm datalarından CA_0 ile A değerleri arasında kalibrasyon eğrileri çizildi. Bu eğrilerden 347 nm dalga boyu, analiz için en uygun dalga boyu (λ_{max}) 50 mM ise en uygun başlangıç konsantrasyonu seçildi. Şekil 9.15b'de AIBN çözeltisinin 347 nm dalga boyunda R^2 değeri 0,9996 mertebesinde olan lineer kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 9.15. a) AIBN n-butanoldeki çözeltisinin (50mM) absorbans eğrisi b) 347 nm'deki lineer kalibrasyon eğrisi.

9.10. AIBN Bozunma Reaksiyonları İçin Çözücü Seçimi

Çözücüler sıklıkla serbest radikal reaksiyonlarında bir reaktan olarak rol oynarlar. Reaksiyon ürünlerinde çözücünden gelen fonksiyonel grupların bulunması bunun bir kanıtıdır. Çözücülerin bu etkisi göz önüne alınarak, tez çalışmasında

1.mertebe hız denklemine sahip AIBN'nin radikalik bozunma reaksiyonunun kinetiği, farklı altı çözücünde incelendi. Seçilen çözücüler ve bu çözücülerin literatürlerden alınan oda sıcaklığındaki özellikleri çizelge 9.3'de gösterilmiştir [Gabriel et al., 1998; Kingston and Haswell, 1997; Gregory, 2009; Nakamura et al., 2010]. Çizelge 9.3'de görüldüğü gibi çalışmada çözücüler, dipol moment, kaynama noktası, dielektrik özellikler ve H-bağı bulunup bulunmaması gibi özellikler temel alınarak seçilmiştir.

Çözücülerin bu özelliklerine ek olarak, çözücüye göre değişim gösteren mikrodalganın dalma derinliği (penetrasyonu), MW reaksiyonlarında önemli bir özelliktir. Bu nedenle çözücülerin D_p değerleri 3.2 nolu denkleme göre oda sıcaklığında hesaplanarak çizelge 9.3'de gösterilmiştir. Buna göre tüm çözücülerin D_p değerlerinin mikrodalganın reaksiyon karışımının içine nüfuz etmesini engelleyecek kadar küçük olmadığı görülmektedir.

Çizelge 9.3. AIBN bozunma reaksiyonu için seçilen çözücüler ve oda sıcaklığındaki özellikleri.

Sembol	Çözücü	Çözücünün doğası	k.n.(°C)	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ''	$\mu(\text{debye})$	$D_p(\text{mm})$
IPA	2-propanol	protik/polar	82.5	18.3	0.799	14.62	1.66	5.7
IBU	isobutanol	protik/polar	108.0	15.8	0.522	8.25	1.80	9.4
NBU	n-butanol	protik/polar	117.2	17.1	0.571	9.76	1.66	8.3
DMSO	dimetilsülfoksit	aprotik/polar	189.0	46.7	0.825	37.13	3.96	3.4
ACN	asetonitril	aprotik/polar	82.0	37.5	0.062	2.33	3.92	51.4
DIOX	1,4-dioksan	non-polar	101.0	2.3	<0.025	0.01	0.45	514.4
H ₂ O*	Su	protik/polar	100.0	80.4	0.123	9.89	1.84	17.7

* Kıyaslamak amacıyla verilmiştir.

Çözücüler genellikle dipol momentlerine göre polar veya non-polar olarak sınıflandırıldığı gibi, H^+ verici grup içermesine göre protik veya aprotik olarak da ifade edilir. Aprotik çözücüler dipol gruplar içermesinden dolayı polardır ancak proton verici gruplar içermezler ve H-bağı yapamazlar (örneğin; aseton, asetonitril, DMSO, DMF vb). Protik çözücüler ise hem polardır hemde içerdikleri proton verici gruplar ile H-bağı yapabilirler (örneğin; su ve alkoller). Başka bir ifadeyle, polar çözümlerde δ_p daha yüksek bir değere sahipken protik çözümlerde δ_h değeri daha yüksektir [Hansen and Beerbower, 1971; Wypych, 2000]. Bu açıklamadan yola çıkarak; Çizelge 9.3'deki çözümlerden alkoller (IPA, IBU, NBU) MW ortamında yapılarındaki hidrojen bağlarından ve dielektrik özelliklerinden dolayı suya benzerler ayrıca dipol momentleri de suyunki kadar yüksektir [Gabriel et al., 1998]. Alifatik nitriller (örneğin, ACN), su veya alkoller kadar olmasa da MW ortamında kullanılabilecek çözümlerdir. DMSO ise yüksek $\tan\delta$ değerine sahiptir ve bu özelliğinden dolayı MW ortamında yaygın kullanılan çözümlerden biridir. Burada ACN daha yüksek δ_p değerinden dolayı DMSO gibi aprotik bir çözümlü olup DMSO'den daha polar bir yapıdadır [Hansen and Beerbower, 1971]. Seçilen DIOX ise çok düşük $\tan\delta$ ve ϵ'' değerinden dolayı tolüen ve ksilen gibi MW ortamında tercih edilemeyen bir çözümlüdür. Bununla birlikte, tez çalışmasında DIOX, tolüen ve ksilen kadar korozif etkiye sahip olmaması ve MW ortamında var olduğu düşünülen çözümlünün kafes etkisini araştırmak için tercih edilmiştir. Ancak DIOX, MW ışığını düşük $\tan\delta$ ve yüksek penetrasyon değerinden dolayı neredeyse hiç absorblayamadığından, denemelerde MW ışığını absorblaması için % 25 karbon dolgulu özel bir magnet olan weflonTM magnet kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu magnetin kullanılması DIOX ortamındaki kinetik dataların, kendi termal çalışma datalarına yaklaşmasına neden olmuştur.

Tez çalışmasında, diğer çözümlerden farklı olarak n-butanolün, reaksiyon sıcaklıklarındaki dielektrik datalarının literatürde bulunması ve yüksek dielektrik kayıp faktör (ϵ'') değerine sahip olması nedeniyle bu çözümlü için daha ileri kinetik çalışması yapılmasına karar verilmiştir.

9.11. AIBN Bozunma Reaksiyonunun Deneysel Prosedürü

AIBN çalışmalarında, enerji kayıplarının en aza indirgenmesi için yine MW enerjisini absorblamayan teflon ve cam yünü izole edilen 250 ml'lik üç boyunlu cam reaktör kullanılmıştır. Deneyler, beş çözücü (IPA, IBU, DMSO, ACN, DIOX) için sabit başlangıç konsantrasyonunda ($CA_0 = 50\text{mM}$), 74.8–78.8–80.7°C olmak üzere 3 sıcaklıkta ve iki MW güç seviyesinde ($P = 0.1, 0.2 \text{ kWdm}^{-3}$) izotermal olarak gerçekleştirilirken, n-butanol için 75-100 °C arası altı sıcaklıkta ve dört MW güç seviyesinde ($P = 0.15, 0.175, 0.2, 0.25 \text{ kWdm}^{-3}$) gerçekleştirilmiştir. n-butanol ve diğer beş çözücüye ait deneysel plan sırasıyla çizelge 9.4 ve 9.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.4. n-butanol için uygulanan deneysel plan.

P (kWdm ⁻³)	75 (°C)	80 (°C)	85 (°C)	90 (°C)	95 (°C)	100 (°C)
0	√	√	√	√	√	√
0.15	√	√	√	√	√	√
0.175	√	√	√	√	√	√
0.2	√	√	√	√	√	√
0.25				√	√	√

Çizelge 9.4'de görüldüğü gibi $P = 0.25$ 'den daha yüksek güç ve 75-85°C gibi düşük sıcaklıklarda proses kontrol problemleri yaşanırken, $P=0.15-0.05$ arası düşük güçlerde ise güvenilir olmayan gürültülü kinetik datalar elde edilmiştir. Bu nedenle çizelge 9.4'de gösterilen deneysel plan, güvenilir kinetik dataların alınabildiği aralıkta sınırlandırılmıştır.

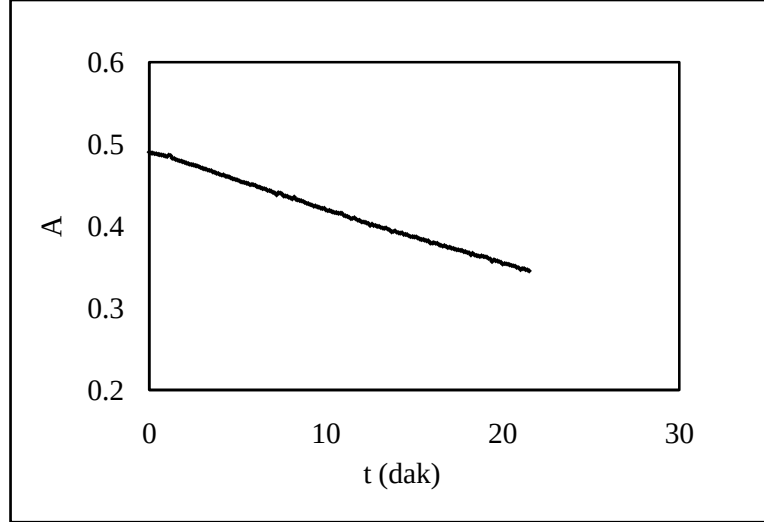
Çizelge 9.5. IPA, IBU, DMSO, ACN, DIOX için uygulanan deneysel plan.

Deney sayısı	T(°C)	P (kWdm ⁻³)
1	74.8	0
2	74.8	0.2
3	80.7	0
4	80.7	0.2
5	78.8	0
6	78.8	0
7	78.8	0.1
8	78.8	0.1

Çizelge 9.4 ve 9.5’de $P = 0$ ile gösterilen deneyler, termal denemelerdir. Denemelerde, 1.64 g (10 mmol) tartılan AIBN, 200 ml çözücüye eklendi ve 20 °C’de 30 dakika karıştırılarak AIBN’nin iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra ACN ve DIOX çözeltileri hariç (DIOX ve ACN’de çözünme iyi olduğundan) diğer çözeltiler berrak bir çözelti elde etmek amacıyla kaba süzgeç kâğıdından süzüldü. Elde edilen AIBN çözeltisi, izole cam reaktör içine konuldu ve MW reaktör içine yerleştirilen çözeltiden oda sıcaklığında 2 dakika boyunca azot gazı geçirilerek kapalı deney sisteminde inert atmosfer sağlandı. Daha sonra MW cihazı çalıştırılarak çözelti, 2 dakikada hızla istenilen sıcaklığa getirildi. Çözelti istenilen sıcaklığa geldiğinde devridaim pompası çalıştırılarak belirli debilerle devridaim başlatıldı. Sistemin dengeye gelmesi ve akış hücresinin tamamen dolmasından sonra (MW cihazının çalıştırılmasından toplam 4 dakika sonra) UV-vis spektrometre cihazı analiz için çalıştırıldı. MW yönteminde, uygulanan akış hızına (debiye) bağlı olarak her bir deneme için farklı miktarlarda, sürekli MW enerjisi uygulandı.

Kurulan deney düzeneğinde, reaktörden spektrometrenin akış hücresine farklı debiler ile gönderilen ve reaktöre geri beslenen çözeltinin absorbanı 6 saniye aralıklarla 347 nm’de on-line olarak ölçüldü. Devridaim hattı ve 160 rpm hızındaki manyetik karıştıma sayesinde P ve T denemenin başladığı andan itibaren reaksiyon süresi boyunca yaklaşık sabit (± 0.2) ve sürekli uygulanmıştır. Şekil 9.16’de 85°C’de ve n-butanol’deki deneme sırasında UV-vis spektrometre cihazının 347 nm’de 20 dakika boyunca 6 saniye aralıklarla kaydettiği tipik bir deneysel Absorbans - zaman

grafiği görülmektedir. Bu grafik bize AIBN'nin deney sırasında konsantrasyonunun zamanla lineer azaldığını gösterirken aynı zamanda bozunma hızının 1.mertebe hız denkleminde uygun olduğu tahminini yapmamızı da sağlamaktadır.



Şekil 9.16. AIBN'nin n-butanolda ve 347 nm'de kaydedilen tipik bir A-t grafiği.

Kinetik çalışma aynı şartlarda bir yağ banyosu içindeki üç boyunlu bir cam reaktörde termal yöntemle tekrar edildi. Bunun için yine 10 mmol AIBN, 200 ml çözücüye eklendi. Oda sıcaklığında elde edilen berrak AIBN çözeltisi, istenilen sıcaklığa getirildikten sonra yağ banyosundaki sıcak 3 boyunlu reaktöre konuldu. Reaktördeki çözeltiye bir taraftan azot gazı verilirken bir taraftan da devridaim pompası çalıştırılarak sabit debiyle devridaim başlatıldı. Sistemin dengeye gelmesi ve akış hücresinin tamamen dolmasından sonra (toplam 2 dakika sonra) UV-vis spektrometre cihazı analiz için çalıştırıldı. AIBN'nin, MW ve termal denemelerine ait deneysel dataları ve çalışma şartları ek-4 da ayrıntılı olarak verilmiştir.

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

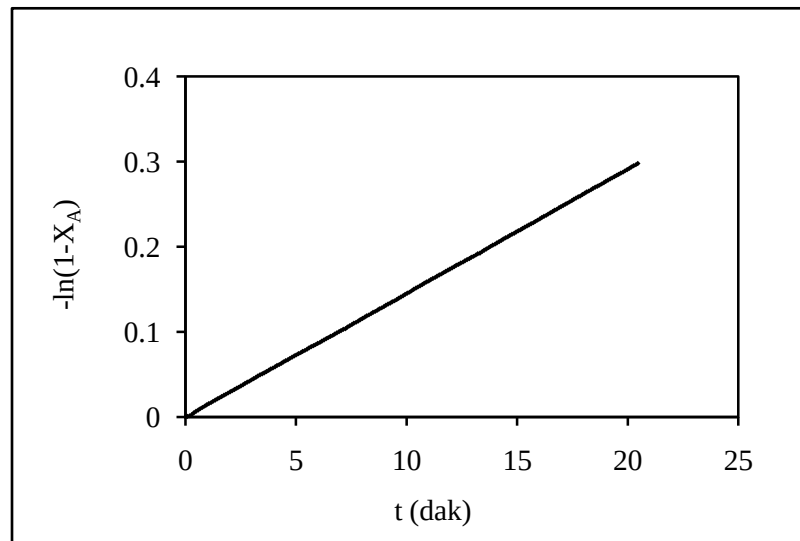
10.1. K₂S₂O₈'in Bozunma Reaksiyonları

Yapılan literatür çalışmalarının tümünde, K₂S₂O₈'ın sulu çözeltideki termal bozunma reaksiyonu 1. mertebe hız denkleminde sahiptir. Denemelerde elde edilen verilerden literatür bilgileri ile uyumlu olarak her iki çalışma şekli için (MW ve termal) reaksiyonun 1.mertebe hız denkleminde sahip olduğu bulunmuştur. Buradan yola çıkarak denemelerde persülfat konsantrasyonunun zamanla değişimi 10.1 nolu denklem ile gösterilmiştir.

$$-\ln(1 - X_A) = k t \quad (10.1)$$

Burada; k: hız sabiti (s⁻¹), t: reaksiyon süresi (kalış süresi) (s) dir.

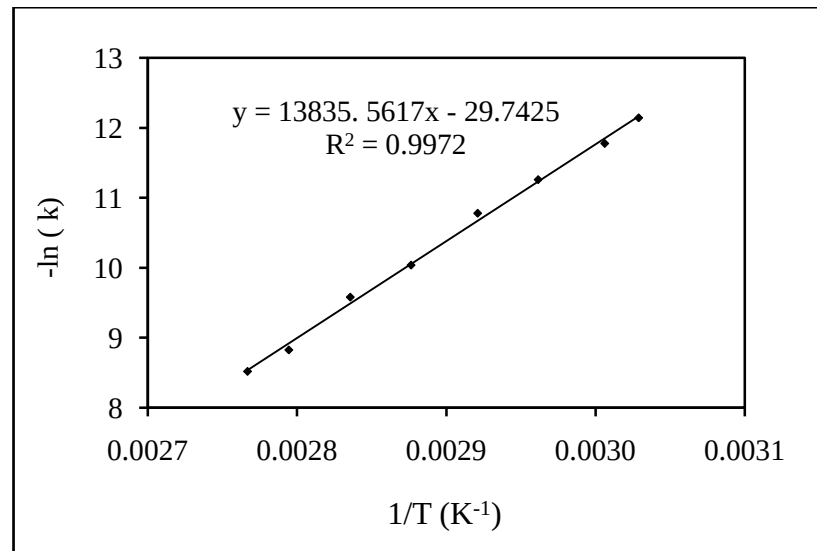
10.1 nolu denkleme göre, K₂S₂O₈'ın bozunma denemelerinden sıcaklığın 85.8°C, MW gücünün 0.197 kWdm⁻³ olduğu reaksiyon şartları için hesaplanan 1. mertebe hız denkleminde ait kinetik eğri şekil 10.1'de örnek olarak gösterilmiştir. Tüm denemeler için bu eğriler ayrı ayrı çizilerek, eğrilerin eğimlerinden hız sabitlerinin (k) sayısal değerleri yüksek R² değerleri ile hesaplanmıştır.



Şekil 10.1. K₂S₂O₈'in tipik birinci mertebe kinetik eğrisi.

10.1.1. Termal Yöntem

Termal reaksiyonun yapıldığı 8 sıcaklık değeri için hesaplanan k değerlerinden Arrhenius denkleminde göre şekil 10.2’de gösterilen Arrhenius grafiği çizildi. Termal çalışmada; Lineer regresyon analizi, % 95 doğrulukla ve 6.1 kJmol^{-1} standart sapma ile aktivasyon enerjisinin (E_a) 108.9 ile 121.1 kJmol^{-1} aralığında, frekans faktöre ait eğimin ($\ln k_0$) ise $31.8636 - 27.6215$ aralığında olduğunu göstermiştir. Bu eğim aralığından frekans faktörü (k_0) $0.99 - 68.9 \times 10^{12}$ aralığında hesaplanmıştır. Hesaplanan E_a ve k_0 değerleri ile literatürde rapor edilen E_a ve k_0 değerleri birlikte kıyaslanması için çizelge 10.1’de verilmiştir.



Şekil 10.2. $K_2S_2O_8$ bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği.

Çizelge 10.1. $K_2S_2O_8$ bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius parametreleri.

	Arrhenius Parametreleri		
	$E_a (\text{kJmol}^{-1})$	Analiz Metodu	$k_0 \times 10^{12} (\text{s}^{-1})$
Bu çalışma	115	On-line	8.26
[Costa et al., 2009]	109	Türbidimetrik	1.11

Çizelge 10.1’e göre, aynı çalışma şartlarındaki E_a , 2009 yılına ait literatürde daha düşük rapor edilmiştir [Costa et al., 2009]. Bunun nedeni kullanılan deney

sistemi, analiz yöntemi ve doğruluğu düşük, sınırlı sayıdaki dönüşüm datasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

10.1.2. Deneysel Hatanın Tahmini

Deneysel hız sabitinin standart sapmasının (s) tahmini için ve ayrıca hata homojenliğini test etmek için farklı proses şartlarındaki bazı denemeler 3 kez tekrar edildi. Tekrar denemeleri sonunda bulunan s ve relatif hata (e_r) değerleri ile bu denemelere ait P , T ve R^2 değerleri çizelge 10.2’de verilmiştir. Varyansların homojenliğini test ederken, varyansların tek yönlü analizini (ANOVA) yapmak için F dağılımı kullanan, Levene testi uygulandı [Levene, 1960]. Bu teste göre, F istatistiği ile ilişkili olasılık (probability) 0.3864 olarak bulunmuştur yani kabul edilen varyans homejenliği 0.05 seviyesindedir. Bu amaç için uygulanan bir diğer test Brown-Forsythe testidir [Brown and Forsythe, 1974]. Bu teste göre ise F istatistiği ile ilişkili olasılık 0.2622 olarak, kabul edilebilen varyans homejenliği değerinde bulunmuştur. İstatistiksel testler sonucunda; deneysel hata, standart sapmanın (s ’ in) ortalama değeri olan $0.3 \cdot 10^{-5}$ olarak tahmin edilmiştir. Bahsi geçen bu istatistiksel kavramlar ise ek-5’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

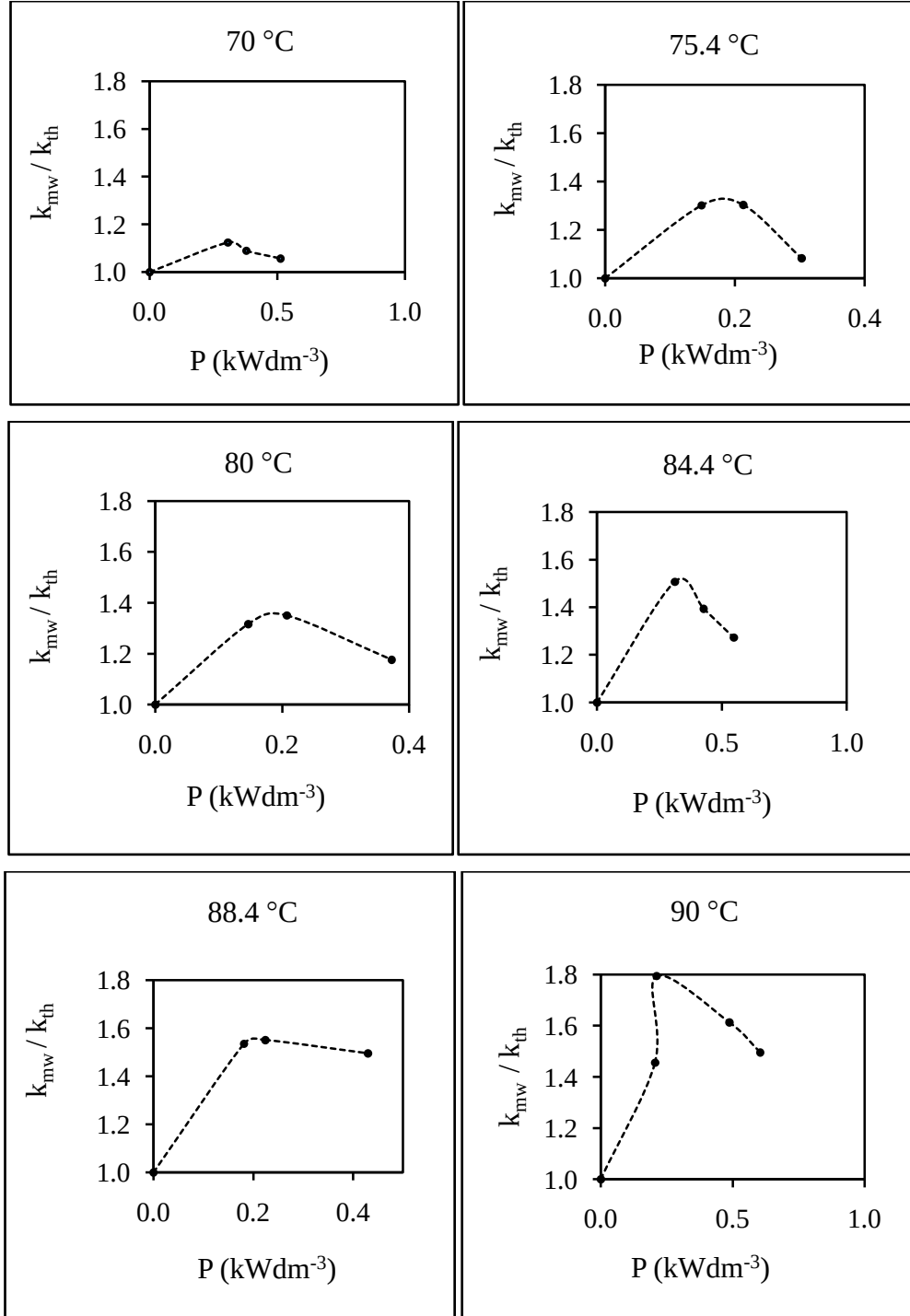
Çizelge 10.2. Deneysel hata datası.

$T(^{\circ}\text{C})$	$P (\text{kWdm}^{-3})$	$k \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$	$s \times 10^{-5}$	% relatif hata (e_r)	R^2
77.2	0.569	0.751	0.3	3.8	0.9996
86.9	0.684	2.774	0.9	3.2	0.9996
86.8	0.746	2.596	0.5	2.1	0.9996
88.4	0.228	3.058	0.7	2.4	0.9993

10.1.3. Matematiksel Model İçin Ön Veri Analizi

Denemelerde MW gücünün reaksiyon kinetiğine etkisinin görülmesi üzerine, sistemde sabit sıcaklık kadar sabit ve kesintisiz MW gücü sağlanmaya çalışılarak, sıcaklıktan bağımsız olarak MW gücüne karşı hız sabitinin değişimi incelendi. Bu noktada, MW ve termal yonteme ait hız sabitlerinin oranının (k_{mw} / k_{th}), MW

enerjisinin reaksiyon kinetiği üzerine etkisini daha açık olarak yansıttığına karar verildi. 70 °C'den düşük sıcaklıklarda bu oran neredeyse 1 iken, sıcaklık artıkça oranın sayısal değerinin arttığı görüldü. Bu çalışmada en yüksek oran 92.3°C 'de yapılan reaksiyonda 1.8 olarak elde edilmiştir. Farklı güç ve sıcaklıkta yapılan MW denemelerinden elde edilen hız sabitleri oranları ile proses değişkenleri (P ve T) arasındaki ilişki şekil 10.3'deki grafiklerde gösterilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi, hız sabitinin MW gücüne bağımlılığı belirgin bir boyuttadır. Bu nedenle, başlangıç için hem E_a hem de k_0 , MW gücünün bir fonksiyonu olarak düşünülmüştür. Oldukça tartışılan bu konuda henüz geçerli bir teorik modelin olmaması nedeniyle şekil 10.3'deki grafiklerden çıkarılan sonuçlar ve yorumlar doğrultusunda deneysel bir model oluşturmak için ilk önce bir ön veri analizi yapılmıştır.



Şekil 10.3. P 'nin farklı sıcaklıklarda k_{mw}/k_{th} oranı üzerine etkisi.

Ön veri analizinde düşünülen olasılıklar ve bu olasılıkların denklemlerle ispatı aşağıda sıralanmıştır:

Eğer her iki yöntemin hız sabiti (k_{mw} , k_{th}) için de Arrhenius tipinde bir model düşünecek olursak; 10.2 nolu denklemi yazabiliriz.

$$k_{mw}/k_{th} = (k_{0,mw}/k_{0,th}) \exp [(E_{a,th} - E_{a,mw})/RT] \quad (10.2)$$

Burada P'nin Arrhenius parametreleri üzerindeki etkisini test etmek için değişik durumları analiz edilebiliriz;

$k_{0,mw}$, P'den bağımsız ve $k_{0,mw} = k_{0,th}$ ise 10.2 nolu denklem düzenlenerek 10.3 nolu denklem elde edilir.

$$T \ln(k_{mw}/k_{th}) = (E_{a,th} - E_{a,mw})/R \quad (10.3)$$

10.3 nolu denkleme göre $T \ln(k_{mw}/k_{th})$ ile P arasında çizilen grafik şekil 10.4a'da gösterilmiştir. $T \ln(k_{mw}/k_{th})$ 'nin P'nin bir fonksiyonu olup olmadığına veya P'den bağımsız olduğuna şekil 10.4a'ya göre karar verilmelidir. Buna göre, $k_{0,mw}$ 'ın P'den bağımsız olması için şekil 10.4a'da gösterilen deneysel verilerin dağılımının yatay bir çizgi olması beklenmelidir. Ancak yatay bir çizgi gözlenmediği gibi verilerin dağılımı bir fonksiyon oluşturulabilecek kadar da düzenli değildir. Oldukça karmaşık bir dağılım olması bu varsayımın geçersiz olduğunu göstermektedir. Yani bu durumda $k_{0,mw}$, P'den bağımsız değildir.

$k_{0,mw}$, P'den bağımsız fakat $k_{0,mw} \neq k_{0,th}$ ise 10.2 nolu denklem 10.4 nolu denklem halinde düzenlenebilir.

$$\ln(k_{mw}/k_{th}) = \ln(k_{0,mw}/k_{0,th}) - (E_{a,th} - E_{a,mw})/RT \quad (10.4)$$

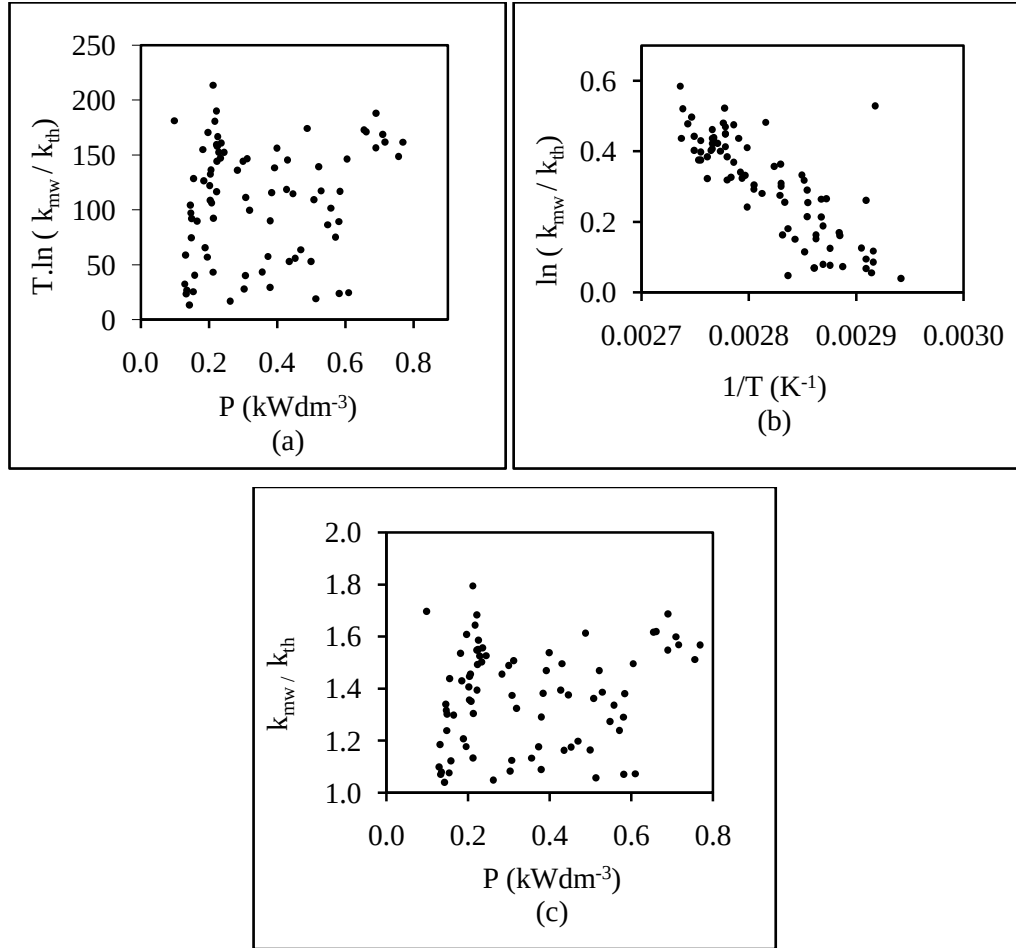
10.4 nolu denkleme göre $\ln(k_{mw}/k_{th})$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik şekil 10.4b'da gösterilmiştir. Şekil 10.4b'ye baktığımızda grafikteki verilerin dağılımı bize $E_{a,mw}$ ve $k_{0,mw}$ 'nin bu Arrhenius eğrisinden hesaplanabileceğini göstermektedir.

Şekil 10.4a ve 10.4b'deki verilerin dağılımı, $k_{0,mw}$ 'ın P'den bağımsız olduğu hipotezini reddeder. Bu durumda, E_a için de benzer bir yaklaşım önerilebilir.

$E_{a,mw}$ P'den bağımsız ve $E_{a,mw} = E_{a,th}$ ise 10.5 nolu denklem yazılabilir.

$$k_{mw}/k_{th} = k_{0,mw}/k_{0,th} = f(P) \quad (10.5)$$

10.5 nolu denkleme göre k_{mw}/k_{th} ile P arasında çizilen grafik şekil 10.4c'de gösterilmiştir. Burada düzgün veri dağılımı ile bir eğri oluşturacak biçimde bir grafiğin elde edilmesi $k_{0,mw}$ 'ın P'nin bir fonksiyonu olmadığını gösterecekti. Ancak şekil 10.4c'de yine deneysel verilerin dağılımının bir eğri oluşturulabilecek kadar düzenli olmadığı görülmektedir. Bu bize $E_{a,mw}$ 'ın P'den bağımsız olduğu hipotezinin geçersiz olduğunu göstermektedir.



Şekil 10.4. MW datalarının modellenmesi için ön veri analiz grafikleri.

Bu ön veri analizi bize $E_{a,mw}$ ve $k_{0,mw}$ 'ın P 'nin bir fonksiyonu olabileceğini göstermiştir. Bu nedenle, hız denkleminin P ve T ye bağlı matematiksel modeli için Arrhenius tipi bir model olan 10.6 nolu denklem düşünülmüştür. Daha sonra bu denklemde gösterilen $f(P)$ ve $g(P)$ fonksiyonları ayrı ayrı modellenmeye çalışılmıştır.

$$k = f(P) \exp (-g(P)/T) \quad (10.6)$$

10.1.4. Matematiksel Modelleme

10.6 nolu denklemde gösterilen $f(P)$ ve $g(P)$ için birçok formda fonksiyon öngörülebilir. Ancak “en basit olanı en iyidir” mantığından yola çıkarak lineer, kuadratik ve kübik polinom fonksiyonlar denenmiştir. Data sayısının fazla olması nedeniyle yüksek mertebeden polinom fonksiyonların denenmesinde bir sakınca görülmemiştir. Ancak ön regresyon çalışmaları bazı yüksek dereceli modellerin negatif k_0 değerleri gibi fiziksel olarak imkânsız kinetik parametreleri tahmin ettiğini göstermiştir. Bu nedenle $f(P)$ ve $g(P)$ fonksiyonları için önerilen modeller üç polinomik fonksiyon (lineer, kuadratik, kübik) ile sınırlandırılmıştır. Daha sonra elde edilen modellere MATLAB progındaki Levenberg-Marquardt metodu [Levenberg, 1944; Marquardt, 1963] uygulanarak non-lineer regresyon analizi yapılmıştır ve 10.7 nolu denklemde gösterilen hataların kareleri toplamı, SSE (sum of squared errors) standardı amaç fonksiyonu olarak minimize edilmiştir.

$$SSE = \sum e^2 \quad (10.7)$$

Burada “e” (modeling error or residual) deneysel ve model ile hesaplanan k değerleri arasındaki farktır. Buna ek olarak, non-lineer regresyonda şu seçenekler izlenmiştir:

1. Amaç fonksiyonu için durma (termination) toleransı: 10^{-20} ,
2. Maksimum fonksiyon değerlendirme sayısı: 10^4 ,
3. Maksimum iterasyon sayısı: 10^4

Başlangıçta, regresyon, T (K) gibi bağımsız değişken kullanılarak yapılmıştır. Ancak T (K) değişkeni için T'den $10^3/T$ (K^{-1})'ye dönüşüm daha faydalı bulunmuştur. Diğer taraftan, regresyonda bağımlı değişken k'ın logaritmik dönüşümü de aynı şekilde faydalı olmuştur.

En iyi modelin seçimi için kullanılan çeşitli istatistik terimleri:

1. R^2_{adj} (Adjusted correlation coefficient): Çoklu doğrulama (korelasyon) katsayısı, model parametrelerinin sayısını dikkate alır
2. R^2_{pred} (predicted correlation coefficient): Tahmini doğrulama (korelasyon) katsayısı, modelin tahmin yeteneği yansıtmaktadır
3. s_1 (standard deviation of the residuals): Artıkların standart sapması
4. s_2 (standart deviation of the studentized residuals): Standart sapma-2
5. r (Number of outliers): Sapan data sayısı

İstatistiksel olarak, R^2_{adj} ve R^2_{pred} değerlerinin yüksek ve birbirine yakın değerler olması, s_1 , s_2 ve r sayısının minimum değerde olması önemlidir.

Bu istatistik terimlerine göre yapılan regresyon analiz sonuçları, karşılaştırmalı olarak çizelge 10.3'de verilmiştir. Farklı başlama noktaları kullanılmasına rağmen yakınsama vermeyen modeller örneğin; f(P) = kuadratik, g(P) = lineer veya f(P) = lineer, g(P) = lineer olduğu modeller çizelge 10.3'de gösterilmemiştir.

Çizelge 10.3. f(P) ve g(P) için uygulanan model tipleri

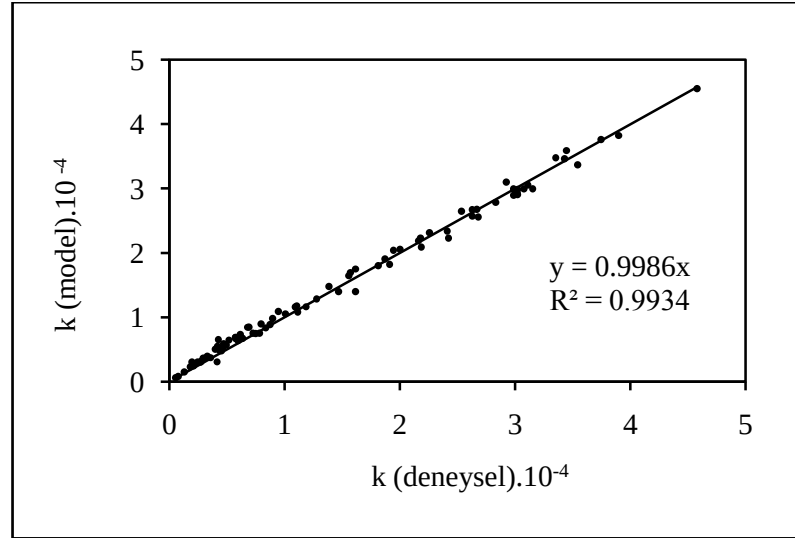
Polinom derecesi					s x10 ⁻⁵			
Model		Parametre						
No	f(P)	g(P)	sayısı	R ² _{adj}	R ² _{pred}	s ₁	s ₂	r
1	lineer	kuadratik	3	0.9966	0.9965	1.09	1.30	2
2	kuadratik	kuadratik	4	0.9966	0.9964	1.10	1.33	1
3	kuadratik	kübik	5	0.9975	0.9973	0.94	1.03	1
4	kübik	kuadratik	5	0.9973	0.9970	0.97	1.01	1
5	kübik	kübik	6	0.9974	0.9970	0.96	1.05	4

Çizelge 10.3'deki modellerden koyu renkle işaretlenen $f(P)$ 'in kuadratik, $g(P)$ 'in kübik bir fonksiyon ile ifade edildiği 3 nolu model, tüm istatistik kıstaslar değerlendirildiğinde en iyi model olarak seçilmiştir. Bu model için bulunan model parametreleri ile birlikte $f(P)$ ve $g(P)$ fonksiyonları 10.8 ve 10.9 nolu eşitliklerdeki gibi tanımlanmıştır.

$$f(P) = k_{0,mw}(s^{-1}) = (8.26 + 88 P + 1362 P^2) \times 10^{12} \quad (10.8)$$

$$g(P) R = E_{a,mw}(kJ mol^{-1}) = 115.0 + 33.85 P + 30.81 P^2 + 10.49 P^3 \quad (10.9)$$

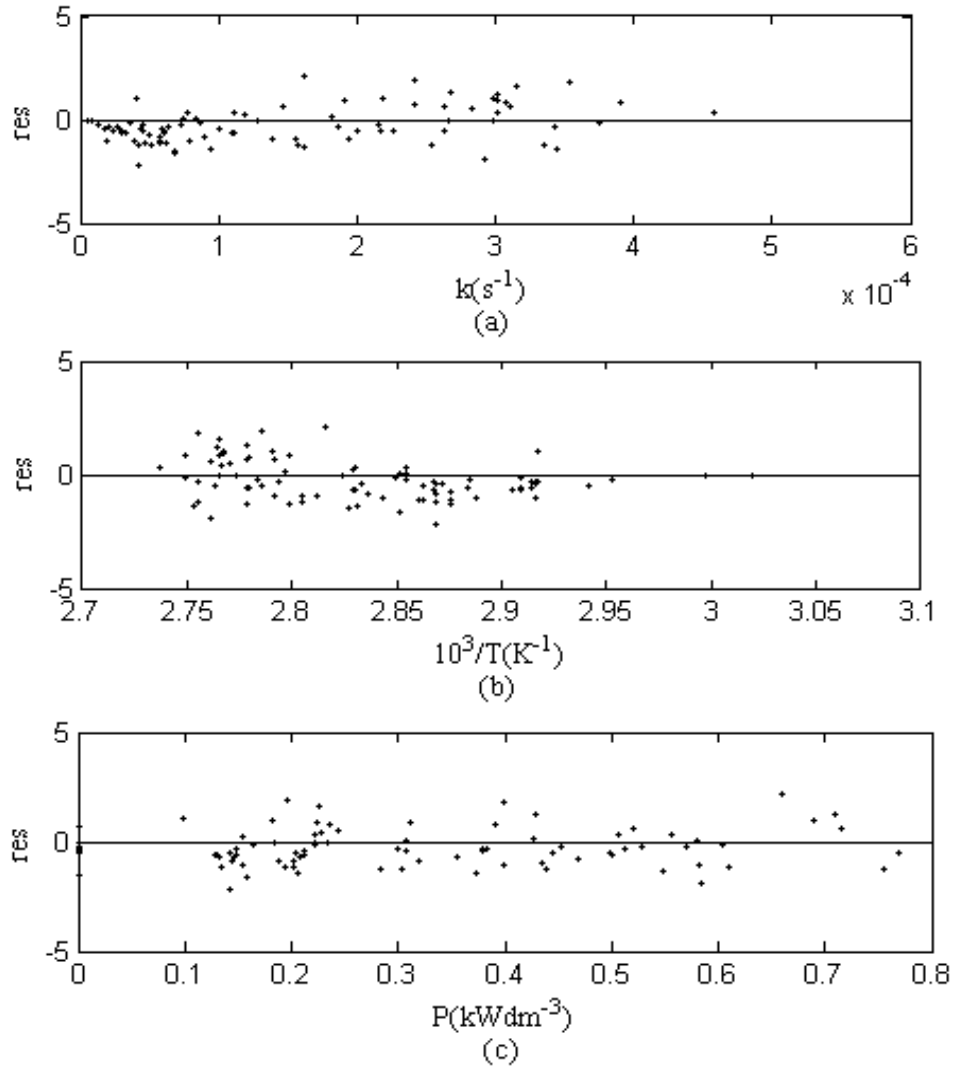
Daha sonra, 3 nolu modelin geçerliliğini daha ileri seviyede test etmek için, deneysel k ve modelden hesaplanan k değerleri kıyaslanmıştır. Buna göre k değerleri arasındaki uyum grafiği şekil 10.5'de gösterilmiştir. Grafikteki uyum $0.9934 R^2$ mertebesinde olup doğrunun eğimi 0.9986 'dır.



Şekil 10.5. Model 3'e göre hesaplan k ile deneysel k değerleri arasındaki uyum grafiği.

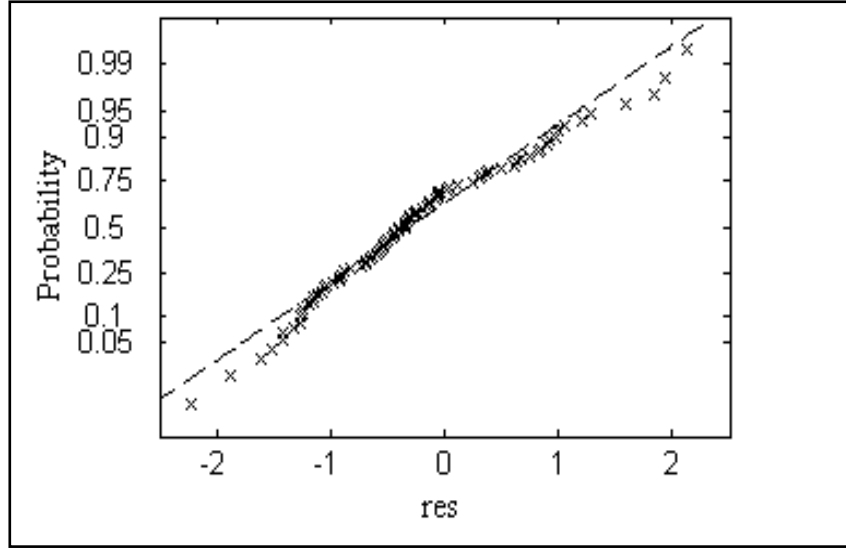
Modelin uyumundan sonra kalıntıların normalize testinin (test the normality of the residuals) yapılması ve sapan değerlerin belirlenmesi için kalıntı analizi (residual analysis) yapılmıştır. Yapılan kalıntı analizi sonucu grafiksel olarak şekil 10.6'da gösterilmiştir. Şekil 10.6'da, artıklar (studentized residuals, res) ile modelin bağımlı ve bağımsız değişkenleri (k , T , P) arasındaki değişim görülmektedir. Ayrıca şekil

10.6 ayrıntılı incelendiğinde, kalıntı değerleri (residual values) ile model değişkenleri arasında rastgele (randomly) bir dağılım olduğu görülür.



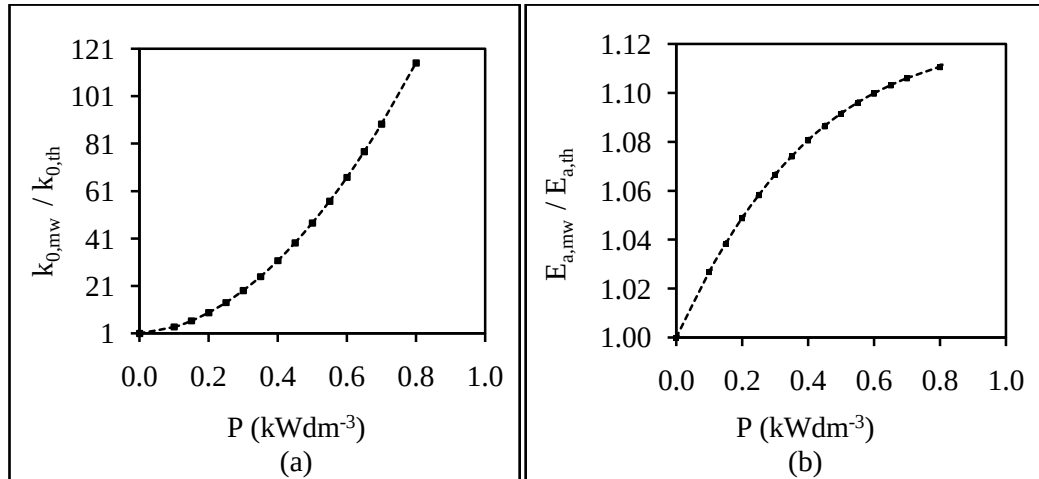
Şekil 10.6. res ile a) deneysel k , b) Sıcaklık c) P arasındaki değişim.

Şekil 10.7’de ise kalıntıların normalize testi (test the normality of the residuals) sonucu gösterilmiştir. Normal olasılık grafiğinde, noktalar bir doğruyu oluşturmaktadır ve doğrusal bir desen göstermektedir. Bu nedenle kalıntıların normal dağılım gösterdiği rahatlıkla söylenebilir. Tüm bu dağılım grafiklerine ek olarak, verilerin dağılımının normalize testi amacıyla MATLAB programındaki “Lilliefors” ve “Jarque-Bera” testleri uygulanarak dataların normal dağılım gösterdiği kanıtlanmıştır [Bera and Jarque, 1981; Chakravarti et al., 1967]



Şekil 10.7. res-olasılık (probability) grafiği.

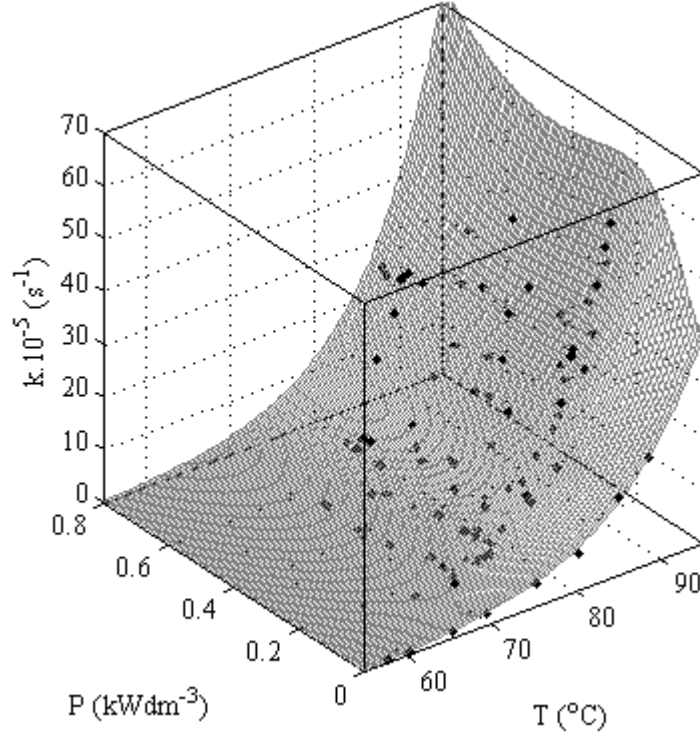
Tüm bu istatistik çalışmalar sonunda en iyi model olarak seçilen 3 numaralı modele göre hesaplanan kinetik parametrelerin P 'ye bağlı değişimleri incelenmiş ve bu değişim, şekil 10.8a ve 10.8b'deki grafiklerle gösterilmiştir. Bu grafiklerde şaşırtıcı bir biçimde gözlenen sonuç, $P=0.75 \text{ kWdm}^{-3}$ gücü varlığında hesaplanan E_a 'nın, termal karşılığına göre % 12 civarında artış göstermiş olduğudur.



Şekil 10.8. Model 3'e $E_{a,mw} / E_{a,th} - P$ ve $k_{0,mw} / k_{0,th} - P$ profilleri.

Ayrıca şekil 10.9'de model 3 için 10.8 ve 10.9 nolu eşitliklerine ait üç boyutlu (3D) grafik görülmektedir. Şekil 10.9'deki 3D grafiğinde matematiksel model için

kullanılan deneysel data noktaları gösterilmiştir. Matematiksel modelin oluşturulmasında kullanılan deneysel data noktaları 87 adettir ve ek-3’de çizelge halinde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 10.9. k-P-T yüzeyi

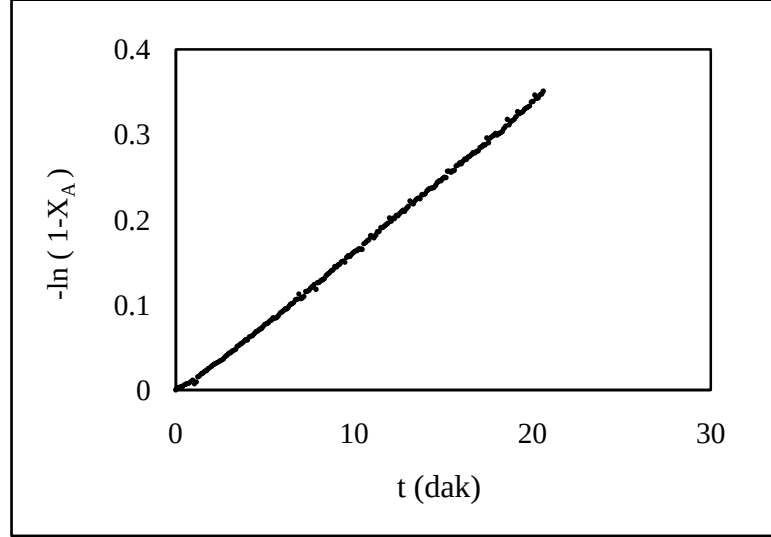
10.2. AIBN’nin n-butanoldeki Bozunma Reaksiyonları

Yapılan denemelerin her birinde 10-20 dakika boyunca ortalama 100-200 adet A-t verisi toplandı. Toplanan veriler 1.mertebe hız denkleminde (Eşitlik 10.10 ve 10.11) göre hesaplanarak, şekil 10.10’de gösterildiği gibi her deneme için “- ln (1- X_A)” ile t arasında 1. mertebe kinetik eğrileri çizildi. Daha sonra çizilen bu eğrilerin eğimlerinden bozunma hız sabitleri (k) yüksek R² değerleri ile hesaplandı.

$$-\ln(1 - X_A) = k t = \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad (10.10)$$

$$X_A = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \right) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \quad (10.11)$$

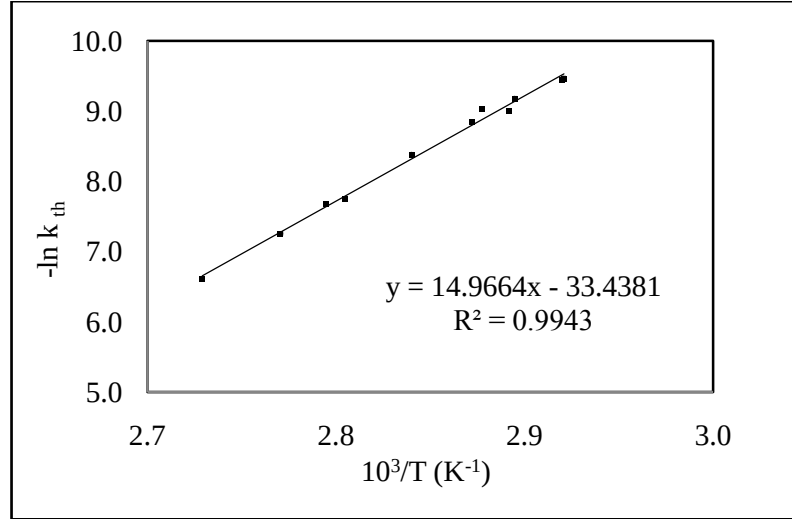
Burada, X_A : Reaksiyon dönüşümü (AIBN'nin konsantrasyonundaki azalma), k : hız sabiti (s^{-1}), t : zaman (dak), A_0 ve A sırasıyla reaksiyonun başında ve t zaman sonraki başlatıcının molar konsantrasyondur (yani 347 nm'deki absorbansıdır).



Şekil 10.10. MW-destekli AIBN'nin n-butanoldeki reaksiyonu için tipik 1.mertebe kinetik eğri

10.2.1. Termal Yöntem

75-100°C arasında 11 farklı sıcaklıkta yapılan termal çalışma sonunda bulunan “- lnk ” değerleri ile T arasında şekil 10.11’de gösterilen Arrhenius grafiği çizilerek termal yöneme ait E_a ve k_0 parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu Arrhenius parametreleri daha önceki çalışmalarla kıyaslamalı olarak çizelge 10.4’de verilmiştir.



Şekil 10.11. AIBN bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius grafiği.

Çizelge 10.4. AIBN bozunma reaksiyonunun termal Arrhenius parametreleri.

	Arrhenius Parametreleri		
	E_a (kJ mol ⁻¹)	$k_0 \times 10^{14}$ (s ⁻¹)	Çözücü
Tez çalışması	124.4	3.33	n-butanol
[Erben and Bywater, 1955]	130.1	26.7	toluen
[VanHook and Tobolsky, 1958]	128.9	15.8	benzen

Çizelge 10.4’de görülen Arrhenius parametrelerindeki bu farklılıklar, kullanılan çözücünün polaritelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Erben ve Bywater analizde 340-380 nm arasında dalga boylarını kullanırken bu çalışmada analiz için 347 nm olan tek dalga boyu tercih edilmiştir.

10.2.2. MW Yöntemi

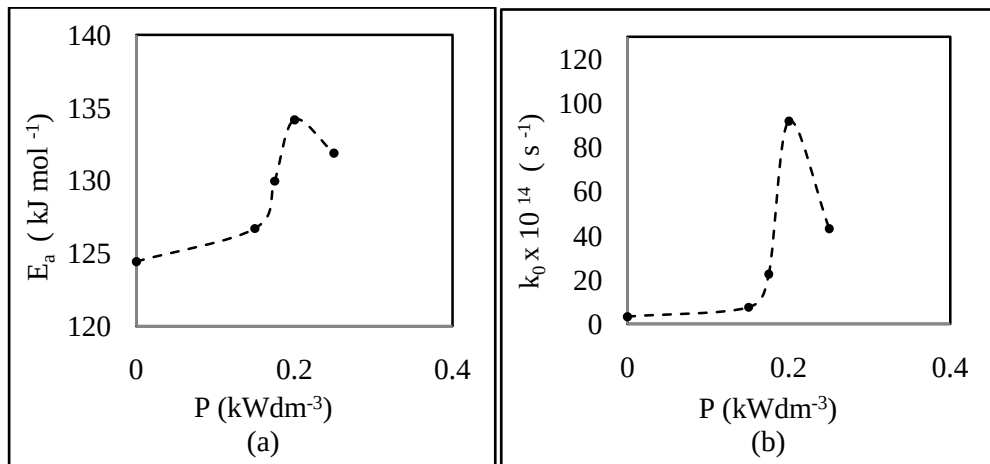
AIBN’nin MW yönteminde, tekrar denemeleriyle birlikte 0.15-0.25 kWdm⁻³ arası dört farklı güç değerinde ve 75-100°C arası sıcaklıklarda toplam 42 bozunma reaksiyonu yapılmıştır. Bu denemelere ait veriler ve çalışma şartları ek-4’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Çalışmada, her güç değeri için ayrı ayrı çizilen Arrhenius grafiklerinin eğimlerinden E_a ve k_0 parametrelerinin sayısal değerleri hesaplanmış ve

hesaplanan bu değerlerin termal yöntemden farkı kıyaslamak amacıyla çizelge 10.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.5. AIBN bozunma reaksiyonunun MW Arrhenius parametreleri

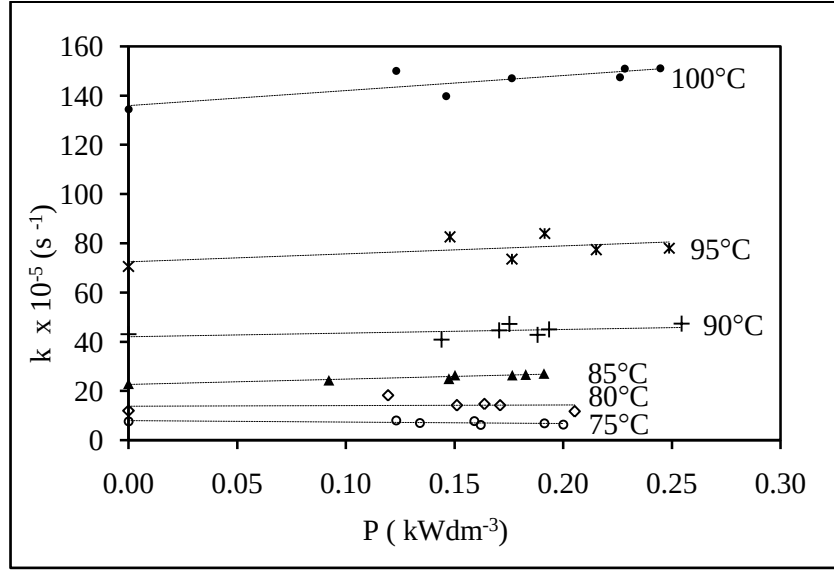
Arrhenius Parametreleri					
P (kWdm ⁻³)	E _a (kJ mol ⁻¹)	k ₀ x 10 ¹⁴ (s ⁻¹)	R ²	k _{0,mw} /k _{0,th}	E _{a,mw} /E _{a,th}
0 (termal)	124.4	3.33	0.9943	1.00	1.00
0.150	126.7	7.57	0.9919	2.28	1.02
0.175	130.0	22.55	0.9953	6.78	1.04
0.200	134.2	91.78	0.9982	27.60	1.08
0.250	131.9	43.14	0.9971	12.97	1.06

Çizelge 10.5 incelendiğinde, E_a ve k₀ değerlerinin artan MW gücü ile arttığı ve P = 0.2 kWdm⁻³ güç yoğunluğunda maksimum değere ulaştığı ve bu değerden sonra ise düşmeye başladığı görülmektedir. Şekil 10.12 a ve b’deki. P - E_a ve P- k₀ grafiklerinde bu durum daha net gözlenmektedir. Benzer durum, bir önceki K₂S₂O₈’ın MW-destekli radikal bozunma reaksiyonunda, hız sabiti oranları ile P arasında gözlenmişti (bkz. şekil 10.3). MW gücünün Arrhenius parametrelerine bu tarz bir etkisi, literatürlerde bahsi geçen MW’nin termal olmayan yada diğer bir ifadeyle spesifik etkisini düşündürmektedir.



Şekil 10.12. AIBN bozunma reaksiyonunda P’nin Arrhenius parametrelerine etkisi.

Şekil 10.12'deki Arrhenius parametrelerinin, MW gücü ile değişimi, reaksiyon sırasında uygulanan P'nin k üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bunu en iyi P ile k arasında çizilen ve şekil 10.13'de gösterilen grafikten görebiliriz. Şekil 10.13'de artan sıcaklıkla k ile P arasındaki ilişkinin lineer olarak arttığı ve özellikle 95-100°C gibi yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara oranla k-P arasındaki ilişkinin daha lineer olduğu gözlenmektedir.



Şekil 10.13. AIBN bozunma reaksiyonunda MW gücünün farklı sıcaklıklarda hız sabitine etkisi.

10.2.3. Matematiksel Modelleme

Yukarıdaki bulgulara ek olarak K₂S₂O₈ çalışmasında yapılan ve k_{0,mw} ile E_{a,mw} değerlerinin P'nin bir fonksiyonu olduğunu ispatlayan ön veri analizi bu çalışmada da uygulanmıştır. Bu bölümde oluşturulacak deneysel modelin hem termal hemde MW yöntemini kapsamı için 10.12a ve 10.12b eşitliklerinde gösterilen Δk₀ ve ΔE Arrhenius aşırı değerleri tanımlanmıştır.

$$k_{0,mw} = k_{0,th} + \Delta k_0 \quad (10.12a)$$

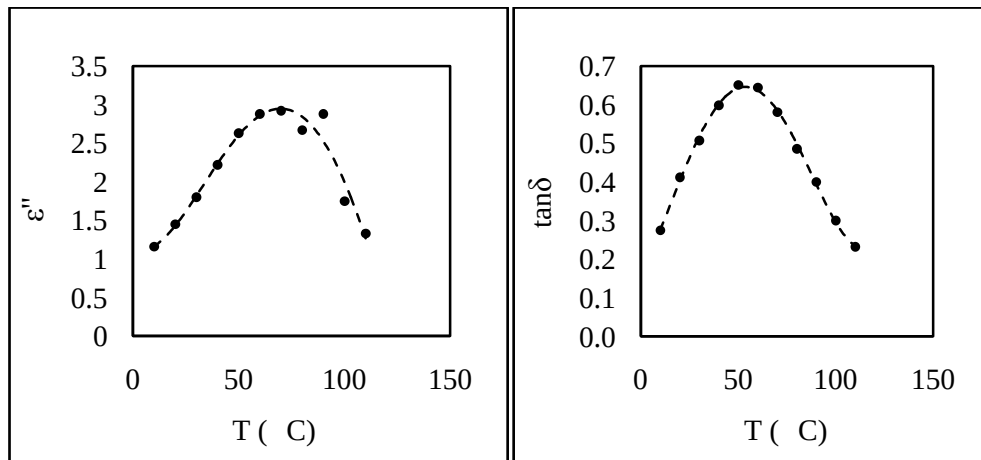
$$E_{a,mw} = E_{a,th} + \Delta E \quad (10.12b)$$

Geliştirilecek matematiksel modelin genel ve uygulanabilir olması için, hem P, T değişkenleri hemde bağımlı değişken olarak seçilen reaksiyondaki bileşenlerin dielektrik özelliklerinin (ϵ'')'de modele etkisi araştırılmıştır.

Matematiksel modellemeye başlamadan önce tanımlanan $\Delta k_0 = f(\epsilon'', T, P)$ ve $\Delta E = g(\epsilon'', T, P)$ için persülfat çalışmasında olduğu gibi çeşitli polinomik fonksiyonlar denenerek non-linear regresyon analizi ve detaylı istatistiksel analiz yapıldı. Daha sonra çözücünün (ϵ_s'') ve AIBN'nin (ϵ_A'') dielektrik kayıp faktörünün reaksiyon kinetiğine etkisi araştırılarak Δk_0 , ΔE için geliştirilecek modelde yer alıp alamayacağı incelendi.

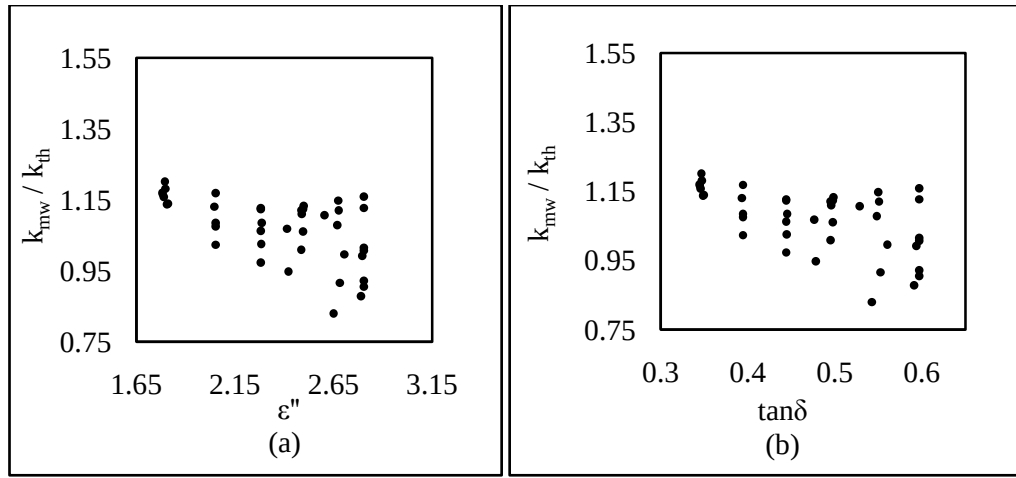
10.2.4. Dielektrik Özelliklerin Reaksiyon Kinetiğine Etkisi

Gabriel ve çalışma arkadaşları, 1998'de n-butanolün 2450 MHz MW frekansında 10-150°C arasındaki sıcaklıklarda dielektrik özelliklerinin (ϵ'' , $\tan \delta$) ölçümlerini yapmıştır [Gabriel et al., 1998]. Yapılan bu ölçümlerden ϵ'' , $\tan \delta$ parametrelerinin sıcaklıkla değişimi şekil 10.14'de grafik haline getirilip, reaksiyon sıcaklıklarındaki değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra, n-butanolün 42 denemede ki reaksiyon sıcaklığı için hesaplanan ϵ'' , $\tan \delta$ değerleri ile deneysel olarak bulunan k_{mw} / k_{th} oranları arasındaki ilişki şekil 10.15a ve 10.15b grafikleri çizilerek incelenmiştir.



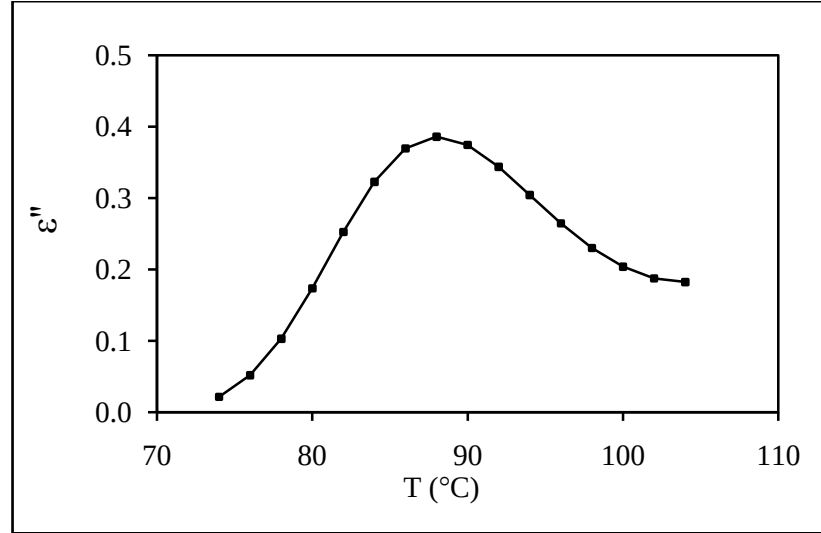
Şekil 10.14. n-butanolün ϵ'' -T ve $\tan \delta$ -T grafikleri

Şekil 10.14'deki ϵ'' -T ve $\tan\delta$ -T grafiklerinde dikkat çekici olan ϵ'' ve/veya $\tan\delta$ değerinin reaksiyon sıcaklık aralığında (75-100°C) hızla düşme eğiliminde olmasıdır. Bu, artan sıcaklıkla birlikte daha az enerjinin n-butanol tarafından termal enerjiye dönüştürülmesi anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, şekil 10.15a ve 10.15b incelendiğinde, k_{mw}/k_{th} oranının, n-butanolün artan ϵ'' , $\tan\delta$ değerleri ile artan bir eğilim izlemesi beklenirken, beklenenin aksine azalan bir eğilim izlediğinin gözlenmesi, MW ışığının çözücü tarafından perdelendiğini hipotezini akla getirmiştir.



Şekil 10.15. k_{mw}/k_{th} oranının n-butanolün ϵ'' ve $\tan\delta$ değerleri ile değişimi.

Çalışmada ayrıca, saf AIBN'nin katı pellet halinde, dielektrik spektroskopi cihazında istenilen reaksiyon sıcaklıklarında dielektrik kayıp faktör değerleri (ϵ'') ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonunda saf AIBN için şekil 10.16'de gösterilen ϵ'' -T grafiği çizilerek, çizilen bu grafikten istenilen sıcaklıklardaki AIBN'nin ϵ'' değeri elde edilmiştir.



Şekil 10.16. Saf AIBN'nin 2.45 GHz'deki ϵ'' -T grafiği.

Şekil 10.16'deki ϵ'' -T grafiği incelendiğinde ϵ'' değerinin 75-100 °C arası sıcaklıklardaki düşme eğilimi, n-butanole kıyasla daha yavaştır. Bu bize çözücünün düşük sıcaklıklarda AIBN moleküllerinden daha fazla, yüksek sıcaklıklarda ise daha az MW ışığını absorbladığını düşündürmektedir. Bununla ilgili AIBN'nin özellikle 75 °C'ye kadar MW ışığına karşı geçirgen olma özelliği zaten daha önce rapor edilmiştir. Rapor edilen bu çalışmaya göre AIBN molekülleri sadece 85-95°C arası sıcaklıklarda maksimum MW absorpsiyonu yapmaktadır [Estel et al., 2003; Smith et al., 2010].

10.2.5. Model Geliştirme

n-butanol ve AIBN için yapılan bu dielektrik çalışma sonunda f ve g fonksiyonu için T, P proses değişkenlerinin yanı sıra ϵ_A'' , ϵ_s'' (sırasıyla AIBN ve çözücünün dielektrik kayıp faktörü) gibi moleküler değişkenlerinde model değişkeni olarak kabul edilmesine karar verildi. Böylece, $\Delta k_0 = f(T, P, \epsilon_A'', \epsilon_s'')$ ve $\Delta E = f(T, P, \epsilon_A'', \epsilon_s'')$ şeklinde tanımlanarak bu değişkenlerin bir kısmının olduğu veya olmadığı, additif olan veya olmayan birinci, ikinci ve üçüncü dereceden çok sayıda matematiksel modeller denenmiştir. Denenen modeller için standart sapma (s), yüzde relatif hata (% e_r) ve bunun maksimum değeri, çoklu doğrulama katsayısı (R^2_{adj}), modelin tahmin yeteneğini gösteren doğrulama katsayısı (R^2_{pred}) gibi istatistiksel

terimler kullanılarak non lineer regresyon ve detaylı istatistiksel analiz yapılmıştır. Bu çalışmada en yakın istatistiksel sonuç veren 6 modelin seçimi aşağıda özet olarak anlatılmıştır.

Model 1. $\Delta k_0 = f(\epsilon_s'', \epsilon_A'')$ ve $\Delta E = g(\epsilon_s'', \epsilon_A'')$ şeklinde tanımlanmış ve model 1’de her iki fonksiyon içinde additif tipi birçok model denenmiştir. Model 1 için genel bir denklem 10.10 nolu eşitlikte verilmiştir. Model değişkenlerinden $(\epsilon_s'', \epsilon_A'')$ birinin varlığında, yokluğunda veya her iki değişkenin de varlığında denenilen tüm varyasyonlarda R^2_{adj} ve R^2_{pred} istatistik değerleri 0.9994-0.9993 arasında birbirine çok yakın çıkmıştır. Standart sapma (s) 2.0×10^{-5} - 2.19×10^{-5} arasında bulunmuş ve değerlerin çok yakın olması % yüzde relatif hatanın (% e_r) ve % maksimum relatif hata (% max e_r) değerlerinin en iyi model 1’in seçiminde belirleyici olması düşünülmüştür. Bu istatistik çalışma sonunda her iki değişkeninde $(\epsilon_s'', \epsilon_A'')$ modelde olduğu fonksiyon, en iyi model 1 olarak seçilmiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \epsilon_s'' + a_2 \epsilon_A'' \quad (10.10)$$

Model 2. $\Delta k_0 = f(\epsilon_s'', \epsilon_A'', P)$ ve $\Delta E = g(\epsilon_s'', \epsilon_A'', P)$ şeklinde tanımlanmıştır. Üç değişkenin olduğu model 2’deki her iki fonksiyon içinde için yine additif tipi modeller denenmiştir. Model 2’ye ait genel bir denklem 10.11 nolu eşitlikte verilmiştir. Yapılan istatistik çalışma sonucu en az % e_r ile en az % max e_r değerine sahip ve her üç değişkeninde $(\epsilon_s'', \epsilon_A'', P)$ modelde var olduğu model 2 denklemi en iyi model olarak seçilmiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \epsilon_s'' + a_2 \epsilon_A'' + a_3 P \quad (10.11)$$

Model 3 . $\Delta k_0 = f(\epsilon_s'', \epsilon_A'', P)$ ve $\Delta E = g(\epsilon_s'', \epsilon_A'', P)$ şeklinde tanımlanmıştır ve üç değişkenin olduğu model 3’deki her iki fonksiyon içinde için product tipi modeller denenmiştir. Model 3’e ait genel bir denklem 10.12 nolu eşitlikte verilmiştir. Model 2’ye benzer şekilde en iyi model 3, her üç değişkeninde modelde bulunduğu, en düşük standar sapma (s), en az % e_r ile en az % max e_r değerlerine göre seçilmiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = a_0 + (a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'') P \quad (10.12)$$

Model 4. $\Delta k_0 = f(P)$ ve $\Delta E = g(P)$ şeklinde tanımlanan ve sadece P' nin model değişkeni olarak kabul edildiği model 4'de her iki fonksiyon için birinci, ikinci, üçüncü dereceden modeller denenmiştir. Model 4'e ait genel bir denklem 10.13 nolu eşitlikte verilmiştir. Model 4 için Δk_0 ve ΔE 'nin 2.dereceden olduğu ve en düşük s değerine sahip olan model 4 en iyi model 4 olarak seçilmiştir. Burada Δk_0 'ın ikinci ve ΔE 'nin birinci dereceden olduğu model, en az % e_r ile en az % max e_r değeri vermesine rağmen standart sapmasının daha yüksek olması sebebiyle seçilmemiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 P + a_2 P^2 + \dots \quad (10.13)$$

Model 5 . $\Delta k_0 = f(T)$ ve $\Delta E = g(T)$ olarak tanımlanan ve sadece T'nin model değişkeni olarak varsayıldığı model 5'de her iki fonksiyon için birinci, ikinci dereceden modeller denenmiştir. Model 5'e ait genel bir denklem 10.14 nolu eşitlikte verilmiştir. Burada Δk_0 'ın ikinci. ΔE 'nin birinci dereceden olduğu model 5 en az % e_r ve en az s değerine göre en iyi model olarak seçilmiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (10.14)$$

Model 6. $\Delta k_0 = f(T, P)$ ve $\Delta E = g(T, P)$ şeklinde tanımlanmıştır. Persülfat çalışması gibi sadece P ve T'nin değişken olduğu model 6'da her iki fonksiyon için lineer ve kuadratik polinomik modeller denenmiştir. Model 6'e ait genel bir denklem 10.15 nolu eşitlikte verilmiştir. İstatistik çalışma sonunda en düşük s değeri ile $\Delta k_0 = f(T, P)$ ve $\Delta E = g(T, P)$ 'in kuadratik polinom olduğu model 6 en iyi model 6 olarak seçilmiştir.

$$\Delta k_0, \Delta E = (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots) P \quad (10.15)$$

Yukarıda bahsi geçen en iyi 6 model istatistiksel değerleri ile birlikte çizelge 10.6'da özetlenmiştir. Özetlenen bu modeller arasında model 6, en düşük s ve en yüksek R^2_{adj} ile R^2_{pred} değerine sahiptir. Bu nedenle istatistiksel olarak en iyi model gibi görünmektedir. Fakat diğer taraftan, en iyi model gibi görünen, s değeri küçük olan ve en düşük R^2_{pred} değerine sahip 5 nolu model, hız sabitine bağlı tüm P değerlerinde iyi tahmin yapamaz. Model 2 ise istatistiksel değerler bakımından model 5 ve 6'dan daha zayıftır fakat Arrhenius parametreler üzerindeki dielektrik kayıp faktörlerinin etkisini göstermesi açısından daha kullanışlıdır.

Özetle, 80°C gibi düşük sıcaklıklarda P , ϵ_A'' , ϵ_s'' ve dolaylı olarak T değişkenlerinin modelde olduğu model 2, deneysel datalar ile model 6'ya oranla daha uyumludur. Ancak yüksek sıcaklıklarda (90-100°C) her iki modelde deneysel hız sabitini yakın doğrulukta tahmin eder. Buna ek olarak, model 2 negatif ϵ_s'' pozitif ϵ_A'' parametrelerine sahiptir. Bu durum moleküler seviyede çözücünün perdeleme veya diğer bir ifadeyle kafes etkisi ile açıklanabilir.

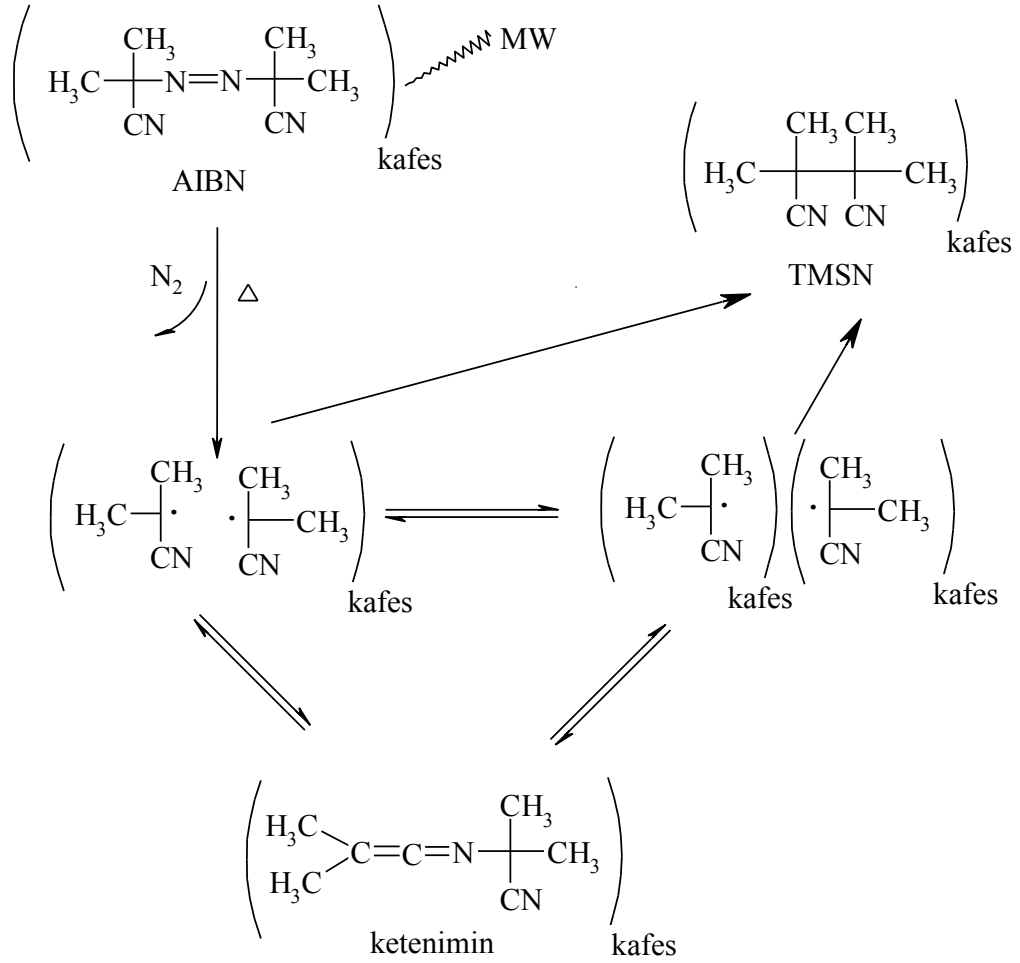
Çizelge 10.6. Δk_0 ve ΔE fonksiyonları için model tipleri ve ε_s'' , ε_A'' , T, P değişkenleri.

Model no	Model Denklemi	Δk_0				ΔE				$s.10^{-5}$	R^2_{adj}	R^2_{pred}	% e_r	% max e_r
		T	ε_s''	ε_A''	P	T	ε_s''	ε_A''	P					
1	$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A''$	-	✓	✓	-	-	✓	✓	-	2.00	0.9994	0.9993	3.25	9.87
2	$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'' + a_3 P$	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	1.89	0.9994	0.9994	2.78	7.16
3	$\Delta k_0, \Delta E = a_0 + (a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'') P$	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	1.91	0.9994	0.9993	3.61	13.79
4	$\Delta k_0, \Delta E = a_1 P + a_2 P^2 + \dots$	-	-	-	✓	-	-	-	✓	1.89	0.9994	0.9993	3.84	13.58
5	$\Delta k_0, \Delta E = a_1 T + a_2 T^2 + \dots$	✓	-	-	-	✓	-	-	-	1.68	0.9996	0.9992	2.76	9.43
6	$\Delta k_0, \Delta E = (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots) P$	✓	-	-	✓	✓	-	-	✓	1.41	0.9997	0.9996	2.78	12.13

Koyu yazılan modeller, farklı sıcaklıklardaki en iyi modelleri, “✓” işaretler o değişkenin modelde bulunduğunu “-” işaretler bulunmadığını göstermektedir.

Çözücünün perdeleme etkisi veya diğer bir ifade ile kafes etkisi ise şöyle açıklanabilir: Radikal başlatıcıların bozunma reaksiyonlarında, reaktan molekülleri veya bir radikal çifti hem başlangıçta hemde komşu duruma geldiğinde, çözücünün kafes etkisiyle etrafları sarılır. Etrafı sarılan reaktan molekülleri, çözücü içinde istatistiksel olarak dağılım gösterirler. Kafes içindeki difüzyonun aktivasyon enerjisi nedeniyle oluşan çarpışmalar ve yeniden düzenlenme olayları reaksiyonun ilerlemesine neden olur. Bu reaksiyon türüne kafes reaksiyonu denilmektedir. Kafes etkileri, reaksiyonu yavaşlatarak serbest radikallerden oluşan TMSN verimini düşürebilirler. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada; AIBN butanethiol içinde bozunmaya uğratılmış ve 81 cmol mol^{-1} TMSN elde edildiği gözlenmiştir. Bunun anlamı, bu reaksiyon şartlarında yalnız 81 cmol mol^{-1} AIBN molekülü serbest radikal üretiminde etkilidir ve 19 cmol mol^{-1} mol başlatıcı çözücünün kafes etkisi nedeniyle kayıp olmuştur [Reichardt, 2003].

Çözücünün kafes etkisi sadece azoalkanların termal bozunma reaksiyonlarında değil aynı anda iki radikal üreten peroksit gibi diğer bileşiklerin termal bozunmalarında da gözlenmektedir [Ruchardt and Grundmaier, 1975; Reichardt, 2003]. MW ortamında ise, AIBN ve radikallerin etrafını saran ve dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') büyük olan bir çözücü, MW ışığını kendi absorblayarak, ışığın kafes içindeki AIBN molekülleri tarafından absorbe olmasını engeller. Bu etki çözücünün artan ϵ'' değeri ile artar ve azalan ϵ'' değeri ile azalır. Sonuçta, gözlenen kafes etkisi n-butanolün olduğu ortamda ve düşük sıcaklıklarda yapılan MW-destekli AIBN bozunma reaksiyonlarında beklenenden daha fazla olur ve bu da artması beklenen reaksiyon hızını yavaşlatır. Şekil 10.17'de AIBN molekülleri için çözücünün perdeleme veya kafes etkisi şematik olarak gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 10.17. Çözücünün perdeleme (kafes) etkisi altındaki AIBN reaksiyon şeması.

10.3. AIBN Bozunma Kinetiğine Çözücü Tipinin Etkisi

Bu çalışmada, aynı reaksiyon sisteminde ve izotermal şartlarda, MW-destekli AIBN bozunma reaksiyonu üzerine çözücü tipinin etkisi araştırılmış ve kullanılan çözücülerin dielektrik özellikleri (ϵ'' , $\tan\delta$) yapısal değişkenler, P ve T proses değişkenleri olarak seçilmiştir. MW varlığında çözücü-reaksiyon kinetiği arasındaki ilişkinin kurulabilmesi için çözücülerin çalışılan reaksiyon sıcaklıklarında ve MW frekansındaki (2450 MHz) dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') veya $\tan\delta$ gibi dielektrik özelliklerinin sayısal değerlerine ihtiyaç vardır. Ancak ulaşılabilir kaynaklarda çözücülerin sıcaklığa bağlı ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ verileri bulunmamaktadır. Ayrıca bu parametreleri her çözücü için farklı sıcaklıklarda ölçmek ise oldukça zahmetlidir ve ayrı bir araştırma konusu olup pahalı özel ekipmanlar gerektirir. Bu nedenle tez

çalışmasının bu bölümünde, Hansen çözünürlük parametrelerini içeren ve 5. bölümde nasıl hesaplandığı ayrıntılı olarak anlatılan S ifadesi, yeni bir çözücü özelliği olarak, dielektrik özellikler yerine kullanılmış ve MW ortamında çözücünün S özelliği ile reaksiyon kinetiği arasındaki ilişki araştırılmıştır.

10.3.1. Çözücü Tipinin Termal AIBN Reaksiyonuna Etkisi

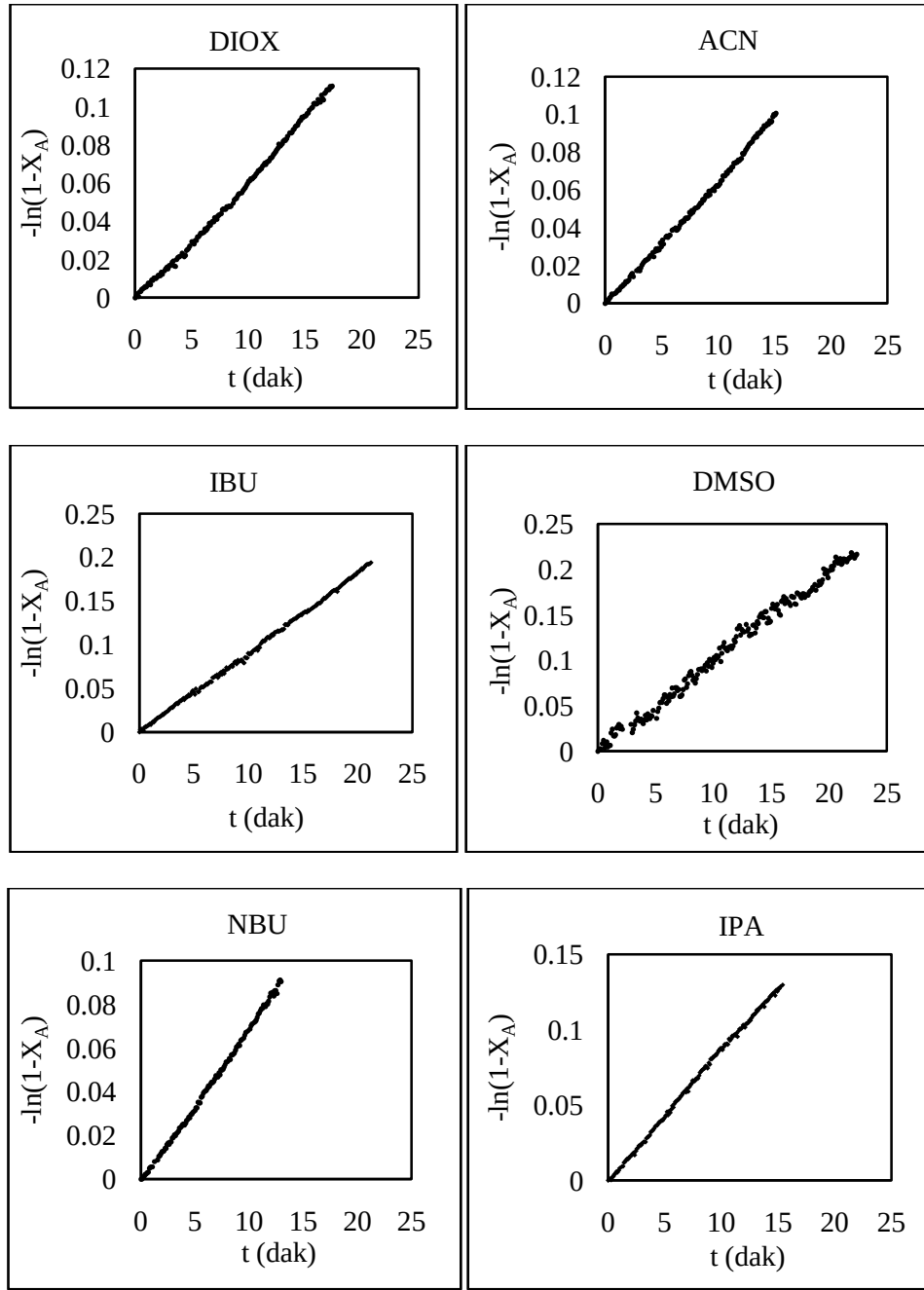
Termal denemelerde elde edilen datalardan birinci mertebe hız denkleminde göre her çözücü için üç farklı reaksiyon sıcaklığında (74.8, 78.8, 80.7°C) termal hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler ve aralarındaki oran ($k_{th, \text{çözücü}} / k_{th, ACN}$) büyükten küçüğe doğru sıralı olarak çizelge 10.7’de verilmiştir. Çizelge 10.7’de görüldüğü gibi, farklı çözücülerdeki hız sabitleri literatürlerdeki değerleri ile uyumlu olarak 1-2.5 faktör arasında değişmiştir [Erben and Bywater, 1955; VanHook and Tobolsky, 1958; Moroni, 1967; Yamamoto et al., 1968; Kulkarni et al., 1980]. Ayrıca sıcaklığa bakılmaksızın ACN için bulunan reaksiyon hız sabiti, çözücünün yüksek polaritesinden dolayı en düşük değerdedir. Çizelge 10.7 incelendiğinde alkoller arasındaki küçük değişiklik dışında çözücülerin hız sabiti sıralaması her sıcaklıkta aynıdır. Termal hız sabitlerindeki bu farklılık bir önceki bölümde bahsi geçen kafes reaksiyonlarıyla açıklanabildiği gibi çözücünün reaktan olarak rol oynamasıyla da açıklanmıştır [Reichardt, 2003].

Çizelge 10.7. Reaksiyon sıcaklıklarında çözücülere göre değişen termal hız sabitleri

T(°C)	Çözücü	$k_{th} \times 10^{-4} (s^{-1})$	R^2	$k_{th, \text{çözücü}} / k_{th, \text{ACN}}$
74.8	DMSO	1.115	0.9771	2.5
	NBU	0.776	0.9967	1.8
	IBU	0.762	0.9968	1.7
	IPA	0.740	0.9901	1.7
	DIOX	0.512	0.9944	1.2
	ACN	0.441	0.9930	1.0
78.8	DMSO	1.420	0.9857	1.9
	IBU	1.114	0.9966	1.5
	IPA	1.083	0.9984	1.5
	NBU	1.034	0.9926	1.4
	DIOX	0.883	0.9989	1.2
	ACN	0.738	0.9969	1.0
80.7	DMSO	1.615	0.9722	1.8
	NBU	1.436	0.9970	1.6
	IBU	1.350	0.9958	1.5
	IPA	1.338	0.9980	1.5
	DIOX	0.960	0.9990	1.1
	ACN	0.892	0.9974	1.0

10.3.2. Çözücü Tipinin MW- Destekli AIBN Reaksiyonuna Etkisi

MW yönetimi ile yapılan, AIBN bozunma reaksiyonlarının kinetiği seçilen çözücü türüne bakılmaksızın 1.mertebe hız denkleminde sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen datalardan birinci mertebe hız denkleminde göre her çözücü için üç farklı reaksiyon sıcaklığında (74.8, 78.8, 80.7°C) termal hız sabitleri 0.999'dan daha yüksek R^2 değerleri ile hesaplanmıştır. Örnek olarak şekil 10.18'de 80.7°C'de her çözücü için çizilen 1.mertebe kinetik eğriler gösterilmiştir.



Şekil 10.18. MW-destekli AIBN bozunma reaksiyonunun farklı çözücülerdeki 1.mertebe kinetik eğrileri (80.7°C).

MW-destekli AIBN'nin n-butanoldeki bozunma reaksiyonunda, oluşturulan yarı deneysel matematiksel modeller ve detaylı istatistiksel analiz çalışmasıyla, hız sabitlerinin MW gücüne (P) bağlı olduğuna kadar çözücünün ve AIBN'nin dielektrik kayıp faktörüne (ϵ'')' de bağlı olduğu bulunmuştu. 2013 yılında rapor edilen bu çalışmaya göre n-butanolün ϵ'' ve/veya $\tan\delta$ değeri reaksiyon sıcaklık aralığında (74.8-80.7°C) hızla düşme eğilimindedir (bkz. şekil 10.14). Aynı durum diğer alkoller içinde geçerlidir. Çünkü saf çözücülerin dielektrik özellikleri uygulanan dış

elektiriksel alandaki moleküler polarizasyon prosesine bağlıdır. Bilindiği gibi uygulanan bu dış elektiriksel alan ise bir relaksasyon (durulma) veya rezonans frekansına sahiptir. Dielektrik relaksasyon dış elektiriksel alan kaldırılığında polarizasyonun belli bir süre içinde kaybolması olarak tanımlanabilir. Bu süreye relaksasyon süresi denir. MW ortamındaki dielektrik relaksasyonda çözücünün ϵ' ve ϵ'' değerlerine bağlı olarak dipol polarizasyon daha baskındır [Smyth, 1955]. Alifatik alkollerin relaksasyon süresi artan sıcaklıkla azalırken, DIOX ve ACN'ın relaksasyon süresi, zayıf H-bağlarından dolayı alifatik alkollerden daha kısadır ve sıcaklıkla daha da azalır. Bu azalan dielektrik özellikler MW ortamında çözücünün MW enerjisini perdeleme özelliğini azaltacaktır. Dolayısıyla bu özcülerdeki reaksiyon hızı alkollerle yapılan reaksiyonlardan daha hızlı olması beklenir. DMSO ise yüksek dielektrik kayıp faktörüne sahiptir ve bu özelliğinden dolayı MW'nin perdelenmesi yaklaşımına göre bu çözücüde yapılan reaksiyon diğer çözücülerden daha yavaş hıza sahip olmalıdır.

Diğer taraftan saf AIBN'nin MW frekansındaki dielektrik kayıp faktörü reaksiyon sıcaklıklarında (74.8-80.7°C) ancak 0 ile 0.1 arasında değişir (bkz. şekil 10.16) Bu nedenle, bu çalışmada değişken olarak reaksiyon kinetiğine etkisi ihmal edilmiştir.

Buna ek olarak, MW enerjisinin ısı enerjisine dönüşümü, matematiksel olarak 3. bölümde 3.4 ve 3.7 denklemleri ile ifade edilmişti. Bu denklemleri yeniden düzenlersek, 10.16'nolu eşitliğini elde ederiz.

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta E^2 V}{c_p} \quad (10.16)$$

Burada, V: molar hacimdir. Diğer taraftan Arrhenius denkleminin ($k = k_0 e^{-E_a/RT}$) türevini alırsak 10.17 eşitliği ve 10.17 ile 10.16 nolu eşitlikleri birleştirirsek 10.18 nolu eşitliği elde ederiz.

$$\frac{\Delta k}{\Delta T} = k \frac{E_a}{RT^2} \quad (10.17)$$

$$\frac{\Delta k}{(\epsilon' \tan \delta V / c_p)(\omega \epsilon_0 E^2)t} = k \frac{E_a}{RT^2} \quad (10.18)$$

10.18 nolu eşitliği yeniden düzenlediğimizde 10.19 nolu denklem elde edilir.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{k_{mw}}{k_{th}} - 1 = \frac{\epsilon'' V t}{c_p T^2} \frac{E_a}{R} (\omega \epsilon_0 E^2) \quad (10.19)$$

Çıkarılan 10.19 nolu eşitlikte görüldüğü gibi, reaksiyon kinetiğine çözücünün etkisini görebilmek için çözücünün reaksiyon sıcaklıklarındaki ϵ'' ve c_p değerleri gereklidir. Bu etkiyi görebilmek için çalışmada, molar hacmide içinde bulunduran ve ϵ'' veya $\tan \delta$ değeri yerine kullanılan, HSP bazlı yeni bir çözücü özelliği tanımlanmıştır.

10.3.3. Çözücü Tipinin Etkisine Hansen Yaklaşımı

Tez çalışmasında, seçilen çözücüler için, $S = (2\delta p + \delta h)V\delta d$ parametresinin reaksiyon sıcaklığındaki değerleri (S_2), 5.3-5.11 nolu eşitliklerde verilen sıcaklığa bağlı diferansiyel bağıntılar kullanılarak hesaplandı. Bunun için literatürden alınan ve çizelge 10.8'de gösterilen 25°C'deki çözücü özellikleri kullanıldı [Koleske, 1995; Birdi, 1997; Erbil, 2006; Poling et al., 2000].

Çizelge 10.8. Literatürlerden alınan 25°C'deki Hansen çözünürlük parametreleri ve çözücü özellikleri

Çözücü	δd_1	δp_1	δh_1	V_1 (mol dm^{-3})	T_c (K)	Z_c	S_1
IPA	15.8	6.1	16.4	76.8	508.30	0.248	34704
IBU	15.1	5.7	15.9	92.8	547.78	0.258	38255
NBU	16.0	5.7	15.8	91.5	563.05	0.260	39821
DMSO	18.4	16.4	10.2	71.3	720.00	0.215	56413
ACN	15.3	18.0	6.1	52.6	545.50	0.185	33881
DIOX	19.0	1.8	7.4	85.7	587.00	0.255	17911

1 alt indeksi : 25°C'deki değerleri göstermektedir.

Diğer taraftan çözücülerin reaksiyon sıcaklığındaki spesifik ısı kapasitesinin sayısal değerleri (c_{p2}) literatür ve handbooklardan faydalanılarak hesaplandı [Weissberger, 1986; Poling et al., 2000]. Hesaplamada kullanılan denklem 10.20'de ve denklem katsayıları ($a_0, a_1, \dots$) çizelge 10.9'da verilmiştir.

$$\frac{c_{p2}}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (10.20)$$

Çizelge 10.9. Çözücülerin c_p katsayıları

Çözücü	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
NBU	4.467	1.640×10^{-2}	6.688×10^{-5}	-9.690×10^{-8}	3.864×10^{-11}
DIOX	3.730	1.851×10^{-3}	1.178×10^{-4}	-1.560×10^{-7}	6.177×10^{-11}
IPA	3.334	1.885×10^{-2}	3.644×10^{-5}	-6.115×10^{-8}	2.543×10^{-11}
DMSO	3.489	2.815×10^{-2}	-1.141×10^{-5}	1.545×10^{-8}	-
IBU	4.467	1.640×10^{-2}	6.688×10^{-5}	-9.690×10^{-8}	3.864×10^{-11}
ACN	2.523	1.404×10^{-2}	-4.677×10^{-6}	1.545×10^{-8}	-

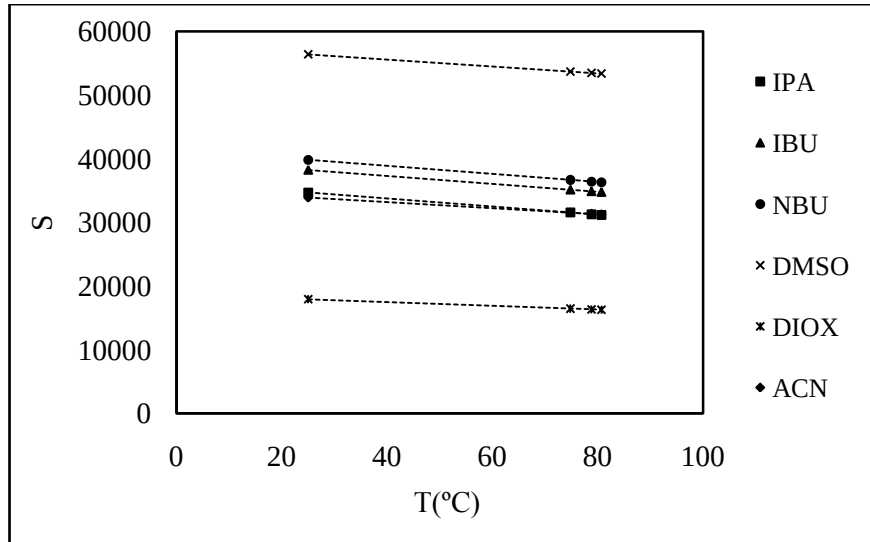
Çizelge 10.10'da ise MW reaksiyon hız sabitleri ve hız sabiti oranları, hesaplanan c_{p2} ve S_2 değerleri sıralı olarak verilmiştir.

Çizelge 10.10. MW hız sabitleri, S_2 ve c_{p2} değerleri

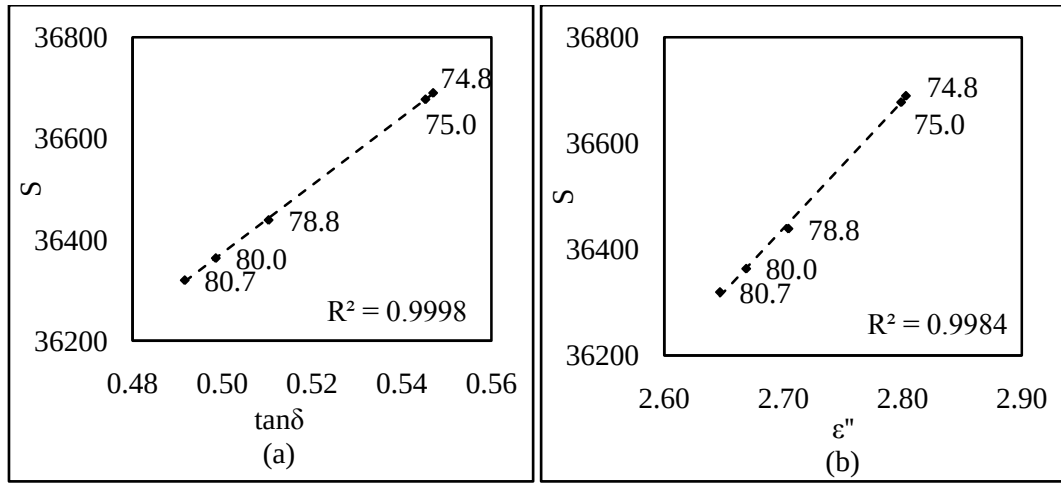
T(°C)	Çözücü	$k_{mw} \times 10^{-4}(s^{-1})$	R^2	k_{mw}/k_{th}	$c_{p2} (kJmol^{-1}K^{-1})$	S_2
74.8	ACN	0.652	0.9828	1.48	0.062	31547
	DIOX	0.701	0.9928	1.37	0.108	16460
	IBU	0.892	0.9916	1.17	0.122	35140
	IPA	0.827	0.9884	1.12	0.101	31565
	NBU	0.805	0.9973	1.04	0.123	36690
	DMSO	0.602	0.9775	0.54	0.104	53717
78.8	ACN	1.060	0.9984	1.44	0.063	31352
	DIOX	1.017	0.9907	1.15	0.109	16345
	NBU	1.128	0.9977	1.09	0.124	36439
	IPA	1.126	0.9992	1.04	0.101	31310
	IBU	1.126	0.9909	1.01	0.124	34889
	DMSO	1.219	0.9831	0.86	0.105	53500
80.7	ACN	1.079	0.9975	1.21	0.063	31259
	DIOX	1.144	0.9983	1.19	0.11	16290
	IBU	1.511	0.9991	1.12	0.124	34770
	IPA	1.502	0.9985	1.12	0.102	31188
	NBU	1.416	0.9977	0.99	0.124	36320
	DMSO	1.319	0.975	0.82	0.106	53397

2 alt indeksi: reaksiyon sıcaklığındaki değerleri göstermektedir.

Çizelge 10.10'e göre S ile T arasında şekil 10.19'daki grafik çizilmiştir. Çizilen bu grafikten S ile T arasında lineer bir ilişki olduğu görülmektedir. Ayrıca S ile çözücünün ε'' veya $\tan\delta$ arasındaki ilişki ise sırasıyla şekil 10.20a ve 10.20b'deki grafiklerde NBU için gösterilmiştir.

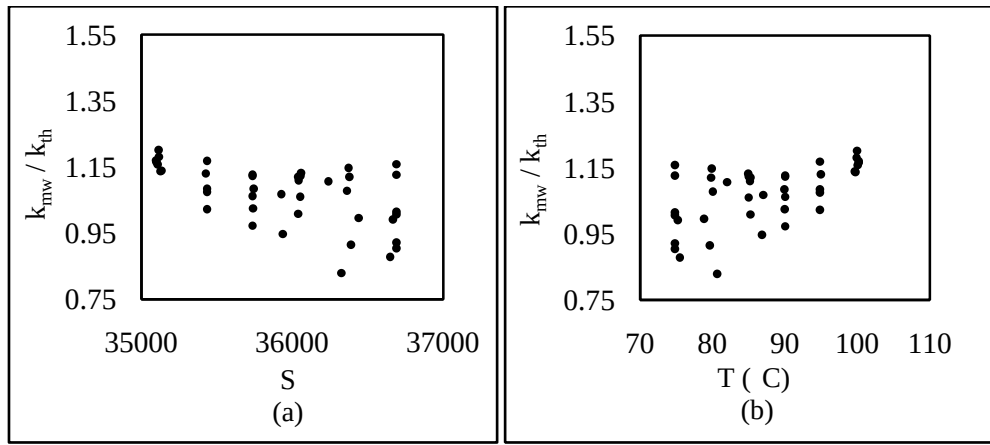


Şekil 10.19. Çözücülerin S- T profili



Şekil 10.20. NBU'ün reaksiyon sıcaklıklarındaki S- ϵ'' ve S- $\tan\delta$ lineer profili

Deneyler ve 10.19-10.20 nolu şekiller, S'in sıcaklığa bağlı olduğu kadar çözücünün $\tan\delta$ ve ε'' değerlerine de bağlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, S'in reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi $\tan\delta$ ve ε'' değerlerinin etkisine benzemektedir. Bu benzer etkiyi göstermek için S değerleri, NBU ortamında yapılan 42 MW denemesindeki sıcaklık değerleri için hesaplanarak, S ile k_{mw} / k_{th} arasındaki ilişki incelenmiştir. Bunun için çizilen şekil 10.21a'daki grafiğin, şekil 10.15'deki grafiklerle aynı eğilime sahip olduğunu söyleyebiliriz. k_{mw} / k_{th} oranının, artan S ve T değerleri ile artan bir eğilim izlemesi beklenirken, şekil 10.21a'da görüldüğü gibi beklenin aksine artan S değerleri ile azalan bir eğilim izlemiştir.



Şekil 10.21. MW-destekli AIBN'nin bozunma reaksiyonunda n-butanolun a) S, b) T değerlerinin k_{mw} / k_{th} oranı üzerine etkisi.

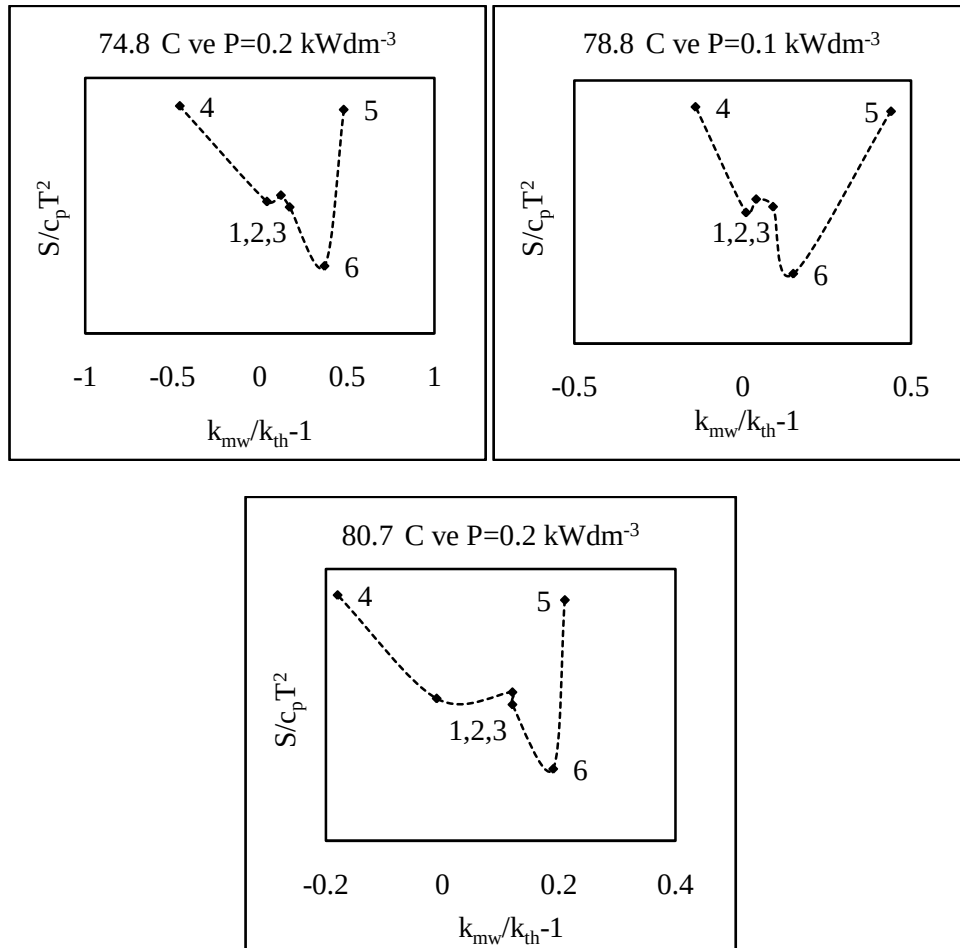
Şekil 10.21'deki bu durum aslında çözücünün, reaktan olan AIBN'den daha fazla MW enerjisini absorblaması, diğer bir ifadeyle çözücünün MW enerjisini perdeleme etkisiyle ile açıklanmıştı. AIBN moleküllerini saran çözücü molekülleri, bir perdeleme etkisi yaratarak MW enerjisini absorblar ve bu enerjiyi daha az absorlayan AIBN, bozunma reaksiyonun yavaşlamasına neden olur. Ancak S için bir optimum nokta olduğu düşünülmektedir. Bunun için daha önce çıkarılan 10.19 nolu eşitlik S'e göre yeniden düzenlenirse 10.21 eşitliği elde edilir.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{k_{mw}}{k_{th}} - 1 = \frac{S t}{c_p T^2} \frac{E_a}{R} (\omega \varepsilon_0 E^2) \quad (10.21)$$

Burada, E_a , çözücüye göre sabit kabul edilirse ve aynı zamanda eğer hem termal hemde MW yöntemi için değişmiyorsa, Bu durumda 10.21 nolu denklemi, 10.22 nolu eşitlikteki gibi gösterebiliriz.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{k_{mw}}{k_{th}} - 1 = \frac{S}{c_p T^2} \text{ (sabit)} \quad (10.22)$$

Bu eşitliğe göre farklı MW güçlerinde, $S/c_p T^2$ ile $k_{mw}/k_{th}-1$ değerleri arasında çizilen eğri, $y = mx$ türünde lineer artan bir eğri olmalıdır. Ancak, şekil 10.22’de, alkollerdeki küçük sapmalar ihmal edildiği takdirde minimum noktalı polinomik eğilim gösteren bir eğri sözkonusudur. Bu bize E_a ’nın her iki yöntem için sabit olmadığını göstermektedir.



Şekil 10.22. Çözücülerin $(k_{mw}/k_{th}) - 1$ ile $S/c_p T^2$ eğrisi [1: IPA, 2: IBU, 3: NBU, 4: DMSO, 5: ACN, 6: DIOX]

AIBN'nin farklı çözülerdeki bozunma reaksiyon denemeleri ve yapılan S yaklaşımı çözücünün MW enerjisini perdelediğini göstermiştir. Bu yaklaşıma göre maksimum reaksiyon hızı ACN ve DIOX'da minumum reaksiyon hızı ise DMSO'de gözlenmesi gerekmektedir. Şekil 10.22, weflon magnet kullanımından kaynaklanan küçük sapmalar haricinde bu yaklaşımı doğrulamaktadır.

11. SONUÇLAR

Kimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine MW'nin spesifik etkisini araştırmak için şimdiye kadar olan MW çalışmalarından farklı bir deneysel sistem tasarlandı. Bu sistemin karakteristik özellikleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Reaksiyon dönüşümü ve mertebesi on-line spektroskopik yöntemle izlendi.
2. Reaksiyon sıcaklığı, hassasiyeti yüksek FO ve IR sensör kullanılarak on-line izlendi ve kontrol edildi.
3. Çok sayıda elde edilen kinetik datalar (100-200 adet) ile daha güvenilir hız sabitleri hesaplandı.

Buna ek olarak tasarlanan deney sisteminde, reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarı, çözelti ile dışarı çekilerek kontrollü ısı transferi yapıldı. Bu şekilde sıcaklığın, sabit ve sürekli verilen MW gücünden etkilenmesi önlendi. Tez çalışması için tasarlanan bu deneysel sistem sayesinde sabit ve sürekli MW gücü altında sağlanması zor olan tam izotermal şartlar sağlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi.

11.1. $K_2S_2O_8$ Çalışmasının Sonuçları

Deneyler, MW enerjisinin $K_2S_2O_8$ 'ın sulu çözeltideki bozunma hızını etkilediğini göstermiştir. Reaksiyon mertebesi ve mekanizması değişmezken hız sabiti, MW enerjisi ile bir miktar artış göstermiştir. Ancak hız sabitinin bu artışı daha önce rapor edilen makale [Costa et al., 2009] ile kıyaslandığında 3-4 kat değil maksimum 1.8 kattır. Bu sonuçlar MW enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerinde spesifik bir etkisi olduğunu kanıtlamasa da bu etkinin varlığını destekleyici niteliktedir.

MW enerji miktarının, Arrhenius denklemindeki sıcaklık kadar hız sabitinin bir fonksiyonu olduğu düşünülmüştür. Kinetik dataların detaylı analizi, MW enerjisinin

frekans faktör ve aktivasyon enerjisinin bir fonksiyonu olduğunu ortaya koymuştur. Arrhenius parametreleri için polinom tipi fonksiyonlar kullanılarak oluşturulan matematiksel modelde, sıcaklık ve MW enerjisi, model değişkenleri olarak kullanılmıştır. Modeli doğrulamak için uygulanan non-lineer regresyon ve detaylı istatistik analiz sonucunda artan MW enerjisine bağlı olarak Arrhenius parametrelerin de arttığı gözlenmiştir.

11.2. AIBN Çalışmasının Sonuçları

Deneyler sonunda her iki ısıtma (termal ve MW) yöntemi için bulunan kinetik parametrelerin farklı olduğu ve MW ısıtmada bulunan $E_{a,mw}$ ve $k_{0,mw}$ değerlerinin termal karşılıklarına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Reaksiyon mertebesi ve mekanizması $K_2S_2O_8$ 'ın sulu çözeltideki bozunma reaksiyonunda olduğu gibi değişmemiştir.

AIBN'nin n-butanoldeki çalışmasında, AIBN'nin n-butanol ortamında bozunma reaksiyonu detaylı olarak incelenerek, MW gücü ve çözücü-reaktan dielektrik özelliklerinin bozunma reaksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen kinetik verilere göre, aynı sıcaklıkta MW hız sabitlerinin (k_{mw}) MW gücüne bağlı olarak termal hız sabitlerine (k_{th}) göre daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, k_{mw} 'nin P'ye bağımlılığı artan sıcaklıkla daha güçlü artmıştır.

MW etkilerinin doğasını aydınlatmak için, Arrhenius denkleminde yola çıkarak aktivasyon enerji ve frekans faktörü için aşırı ifadeler (ΔE , Δk_0) tanımlanmıştır. Bu ifadelerin matematiksel modeli için, T ve P'nin yanı sıra çözücünün ϵ'' ve AIBN'nin ϵ'' değerlerinin de değişken olduğu çok sayıda model varyasyonları denenmiştir. Denenen bu modellerin doğrulanması için non-lineer regresyon ve detaylı istatistiksel analiz yapılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında farklı modellerin en iyi model olduğuna karar verilmiştir. Bu model çalışmaları, reaksiyon hızının ortamın P ve T'si kadar çözücü ve reaktanın, MW enerjisini absorblama yeteneğine de bağlı olduğunu göstermiştir. Çalışma sonunda, reaktan

moleküllerini saran çözücü moleküllerinin MW'yi daha çok absorblaması ve bunun sonucunda reaksiyonu yavaşlatması sebebiyle yeni bir MW etkisi olan “mikrodalganın perdelenmesi” diğer bir ifadeyle çözücünün olduğu MW ortamında artan kafes etkisi ortaya atılmıştır.

Daha sonra AIBN bozunma reaksiyonu için izopropilalkol, izobutanol, asetonitril, dimetilsülfoksit ve 1,4-dioksan gibi farklı özelliklere sahip çözücüler kullanılarak MW-çözücü-reaksiyon kinetiği ilişkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak, reaksiyon sıcaklıklarında ölçümü oldukça zor olan çözücü dielektrik özellikleri yerine çözücünün farklı bir özelliği olan ve Hansen çözünürlük parametrelerinden oluşan S ifadesi kullanılmıştır. Daha sonra çalışmada reaksiyon sıcaklıklarında (74.8-80.7°C) her çözücü için hesaplanan S değerleri ile hız sabitleri oranı (k_{mw} / k_{th}) arasındaki ilişki incelenmiştir. Buna göre artan S değerlerine karşılık k_{mw} / k_{th} oranının, artan ϵ'' ve $\tan\delta$ değerlerinde görüldüğü gibi, fakat beklenin aksine azalan bir eğilim izlediği gözlenmiştir. Bu etki de bir önceki model çalışmasındaki gibi çözücünün perdeleme (kafes) etkisi ile açıklanmaya çalışılmıştır.

12. ÖNERİLER

Birçok literatür çalışması incelendiğinde, MW enerjisinin klasik enerjilere göre önemli avantajlarının olduğu açıkça görülebilir. Enerjinin doğrudan materyal içine nüfuz etmesi ve enerjinin iletimi için başka araçların olmaması sebebiyle MW etkili bir ısı kaynağıdır. Özellikle bilimsel çalışma alanlarında popülerliğinin artması bu sebeptendir. Tezde bahsi geçen ayrıntılara dikkat edilerek MW çalışmalarında yeni sistemlerin tasarlanıp geliştirilmesi, MW enerjisinin reaksiyonlardaki etkilerinin araştırılması ve geliştirilen her yeni teori, hipotez ve matematiksel modeller bu alanda yapılacak çalışmalara katkıda bulunacaktır.

Tezde yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçların ışığında ileriye dönük çalışmalar için aşağıdaki öneriler yapılabilir:

MW ortamındaki kinetik çalışmamız, sürekli ve sabit MW gücü altında izotermal şartlarda yapılmıştır. Bu çalışmaya ilave olarak düşünülen “sürekli ve sabit MW gücü altında non-lineer ısıtma hızı” ve “sürekli fakat değişken MW gücü altında lineer ısıtma hızı” çalışma şartlarında aynı veya başka 1. mertebe reaksiyonların kinetiği incelenebilir. Ayrıntılı kinetik kıyaslamaları yapılabilir. Yine farklı mertebeden kinetiğe sahip reaksiyonlarda çözücü-mertebe-mekanizma MWgücü-reaksiyon kinetiği arasındaki ilişki araştırılıp matematiksel modeller kurulabilir.

MW reaksiyonlarında kullanılan çözücülerin, farklı sıcaklıklarda ve sabit 2450 MHz MW frekansındaki dielektrik özellikleri (ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$), bir Network Analyzer cihazı ve sıvı ölçüm probu ile ölçülerek, çözücülerin dielektrik özellikleriyle, Hansen ifadesi (S) arasındaki ilişkinin matematiksel modellemesi birçok çözücü için oluşturulabilir. Böylece MW çalışmalarındaki çözücü- MW gücü - sıcaklık ilişkisi farklı bir bakış açısıyla değerlendirilebilir. Bu değerlendirme ile çözücünün MW enerjisini perdeleme hipotezinin olabilirliği kanıtlanabilir.

Başlatıcıların MW ortamındaki 1.mertebe radikalik bozunma kinetiğinin incelenmesi, MW enerjisi altında yapılması düşünülen radikalik polimerizasyon reaksiyonlarına ışık tutacak niteliktedir. Ancak ortamda monomerin olması, ortamın dielektrik özelliklerini değiştireceğinden polimerizasyon kinetiğini de etkileyecektir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda monomerli reaksiyon karışımının dielektrik özellikleri istenilen sıcaklıkta ölçülerek polimerizasyon kinetiği incelenebilir.

MW çalışmalarındaki en önemli eksikliklerden biri de enerji çalışmalarıdır. MW çalışmalarında ayrıntılı enerji tüketimi ile ilgili çalışmaların olmaması nedeniyle enerjistik açıdan klasik enerjiye göre MW'nin daha avantajlı olduğu, tam olarak eşit şartlarda yapılan reaksiyonlarla ortaya konulmamıştır. Endüstriyel ve akademik alanda bu türden bir çalışmanın yapılması önemli bir ihtiyaçtır.

MW çalışmalarında bahsi geçen sıcak noktalar hipotezi ile ilgili matematiksel ifadelerin olmayışı ve bu sıcak noktaların eğer varsa sıcaklığının ne olduğuna dair ölçümlerin olmayışı bu hipotezi daha ileri seviyeye götürememiştir. Bu amaçla yapılan teorik hesaplamalar ve matematiksel modelleme çalışmaları, MW çalışmaları içerisinde eksik olan bir başka çalışma konusudur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adnadevic, B.; Gigov, M.; Sindjic, M.; Jovanovic, J. Comparative Study on Isothermal Kinetics of Fullerol Formation Under Conventional and Microwave Heating. *Chem. Eng. J.* 2008, 140, 570.

Baghurst, D.R.; Michael, D.; Mingos, P. Superheating Effect Associated with Microwave Dielectric Heating. *J. Chem. Soc. Commun.* 1992, 674.

Bao, J. and Zhang, A. Poly(methylmethacrylate) Nanoparticles Prepared through Microwave Emulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93, 2815.

Bartlett, P.D. and Nozaki, K. Polymerization of allyl compounds. IV. Emulsion Polymerization of Allyl Acetate. *J. Polym. Sci.* 1948, 3, 216.

Bartlett, P.D. and Cotman, J.D. The Kinetics of the Decomposition of Potassium Persulfate in Aqueous Solutions of Methanol. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 1419.

Baysal, B.M.; Jamil, S.; Yuruk, H. The Thermal Decomposition of 2,2'-Azo-bis-(2-methyl-5-hydroxy-valeronitrile) and its Phenyl isocyanate Derivative. *Die Angew. Makromol. Chem.* 1990, 175, 99.

Bera, A.K. and Jarque, C.M. Efficient tests for normality, Homoscedasticity and serial independence of regression residuals: *Economics Lett.* 1981, 7, 4, 313.

Berlan, J. Microwaves in Chemistry: Another Way of Heating Reaction Mixtures. *Rad. Phy. Chem.* 1995, 45, 581.

Berlan, J.; Giboreau, P. Lefeuvre, S. Marchand, C. Organic-synthesis in Microwave field-1st example of Specific Activation under Homogeneous Conditions. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 21, 2363.

Beylerian, N.M.; Vardanyan, L.R.; Harutyunyan, R.S.; Vardanyan, R.L. Kinetics and Mechanism of Potassium Persulfate Decomposition in Aqueous Solutions Studied by a Gasometric Method. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 212.

Binner, J.G.P; Hassine, N.A.; Cross, T.E. The Possible Role of Pre-exponential Factor in Explaining the Increased Reaction-rates Observed during the Microwave Synthesis of Titanium Carbide. *J. Mater. Sci.* 1995, 21, 5389.

Birdi, K.S. Handbook of surface and Colloid chemistry: Hansen, C.M. Cohesion Energy Parameters Applied to Surface Phenomena; CRC: Newyork, 1997.

Braun, I.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; Lautenschlager, W. Synthesis of AlPO₄-5 in a Microwave-heated, Continuous-flow, High-pressure tube reactor. *Micropor. Mesopor. Mat.* 1998, 23, 79.

Brown, M. B. and Forsythe, A. B. Robust Tests for the Equality of Variances. *J. Am. Stat. Assoc.* 1974, 69, 364.

Cablewski T.; Faux, A.F.; Strauss, C.R. Development and Application of a Continuous Microwave Reactor for Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 3408.

Carta, R. and Dernini, S. Kinetic Study of the Acetate-Catalysed Hydrolysis of Phenyl Acetate. *Chem. Eng. J.* 2001, 81, 271

Carta, R. and Loddo, L. Catalytic Effect of Microwave Radiation on the Acetate-Catalysed Hydrolysis of Phenyl Acetate at 25°C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 5912.

Carta, R. and Loddo, L. Effect of Temperature and Microwave Power on Hydrolysis of Phenyl Acetate. *AIChE J.* 2004, 50, 7, 1523.

Chakravarti, I.M.; Laha, R.G.; Roy, J. Handbook of Methods of Applied Statistics, John Wiley and Sons: Newyork, 1967.

Chemat, F.; Poux, M.; Berlan, J. Dry Hydrolysis of Nitriles Effected by Microwave Heating. *J. Chem. Perkin. Trans.* 1994, 2, 2597.

Clark, D.E.; Folz, D.C.; West, J.K. Processing Materials with Microwave Energy. *Mater. Sci. Eng.A.* 2000, 287, 153.

Costa, C.; Santos ,V.H.S.; Araujo , P.H.H.; Sayer, C.; Santos, A.F.; Fortuny, M. Microwave-assisted Rapid Decomposition of Persulfate. *Euro.Polym.J.* 2009, 45, 2011.

Costa, C.; Santos, A.F.; Fortuny, M.; Araujo, P.H.H. ; Sayer, C. Kinetic Advantages of using Microwaves in the Emulsion Polymerization of MMA. *Mat. Sci. Eng. C-Mater.* 2009, 29, 2, 415.

Costa, C.; Santos, V. H. S. ; Araujo, P. H. H. ; Sayer, C.; Santos, A. F.; Dariva, C.; Fortuny, M. Rapid Decomposition of a Cationic Azo-Initiator Under Microwave Irradiation. *J. App. Poly. Sci.* 2010, 118, 1421.

Dibben, D.C. and Metaxas, A.C. Finite Element time Domain Analysis of multimode Applicators Using edge Elements. *J. M. P. E. E.* 1994, 29, 242.

Engel, P.S. Mechanism of the thermal and photochemical decomposition of azoalkanes. *Chem. Rev.* 1980, 80, 99.

Erben, M.T. and Bywater, S. The Thermal Decomposition of 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile.Part I. Products of the Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3710.

Erben, M.T. and Bywater, S. The Thermal Decomposition of 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile.Part II. Kinetics of the Reaction. *J. Am .Chem .Soc.* 1955, 77, 3712.

Erbil, H.Y. Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces: Liquid solution surfaces; Blackwell Publising : Oxford, 2006.

Ergan, B.T. and Bayramoğlu, M. Kinetic Approach for Investigating the “Microwave Effect”: Decomposition of Aqueous Potassium Persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 6629.

Ergan B.T. and Bayramoğlu, M. The Effects of Microwave Power and Dielectric Properties on the Microwave-Assisted Decomposition Kinetics of AIBN in n-Butanol. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, 19, 299.

Estel, L.; Bonnet, C.; Delmotte, M.; Cosmao, j.M. Kinetic Analysis via Microwave Dielectric Measurements. *I. Chem. E.* 2003, 81, 1212.

Esveld, B.; Chemat, F. ; Haveren, J.V. Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor, Part I: Design and Modeling. *Chem. Eng. Technol.* 2000, 23, 3.

Esveld, B.; Chemat, F.; Haveren, J.V. Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor, Part II: Application to Waxy Esters Productions. *Chem. Eng. Technol.* 2000, 23, 5.

Ferguson, D. The Basic of Microwave Heating for Organic Synthesis. *R&D Magazine.* 2000, 42, 10, 689.

Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E.H.; Halstead, B. S. J.; Mingos, D. M. P. Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating. *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 213.

Galema, S.A. Microwave Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26, 233.

Garbacia, S.; Desai, B.; Lavastre, O.; Kappe, CO. Microwave-Assisted Ring-Closing Metathesis Revisited. On the Question of the Nonthermal Microwave Effect. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 9136.

Gedye, R.N.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Labarge, L.; Rousell, J. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 279.

Gregory A.P. and Clarke R.N. *NPL report MAT 23*, 2009, 1754.

Gronnow, M. J.; White, R.J.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. Energy Efficiency in Chemical Reactions: A Comparative Study of Different Reaction Techniques Technical Notes. *Org. Process. Res. Dev.* 2005, 9, 516.

Guan, Z.; Combs, J. R.; Menciloglu, Y. Z.; De Simone, J. M. Homogeneous Free Radical Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: 2. Thermal Decomposition of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile). *Macromol.* 1993, 26, 2663.

Hansen, C.M. and Beerbower, A. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement: Solubility Parameters; Interscience: Newyork, 1971.

He, W.D.; Pan, C-Y.; Lu, T. Soapless Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate through Microwave Heating. *J. Appl. Poly. Sci.* 2001, 80, 2455.

Hedreul, C.; Galy,J.; Dupuy, J.; Delmotte, M.; More, C. Kinetics Modeling of a Modified Epoxy–Amine Formulation Cured by Thermal and Microwave Energy. *J. App. Poly .Sci.* 1998, 68, 543.

Hernandez-Meza, J.J.; Jaramillo-Soto, G.; Garcia-Moran, P. R.; Palacios-Alquisira, J.; Vivaldo-Lima, E. Modeling of Polymerization Kinetics and Molecular Weight Development in the Microwave-Activated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene. *Macromol. React. Eng.* 2009, 3, 101.

Herrero, M.A.; Kremsner, J.M.; Kappe CO. Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry. *J. Org. Chem.* 2008, 73, 36.

Hommond, G.S.; Trapp, O.D.; Keys, R.T.; Neff, D.L. Isolation and Study of the Intermediate [Dimethyl-N-(2-cyano-2-propyl)-ketenimine] Formed in the Decomposition of alpha, alpha'-Azoisobutyronitrile. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4878.

Hommond, G.S.; Sen, J.N.; Boozer, C.E. The Efficiency of Radical Production from Azo-bis-isobutyronitrile. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3244.

Hosseini, M.; Stiasni, N.; Barbieri, V.; Kappe, CO. Microwave-Assisted Asymmetric Organocatalysis. A Probe for Nonthermal Microwave Effects and the Concept of Simultaneous Cooling. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 1417.

Hoz, A.; Ortis, A.D.; Moreno A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-thermal Microwave Effects. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 2, 164.

Hoz, A.; Ortis, A. D.; Moreno, A.; Langa, F. Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions: Methods and Applications. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 3659.

<http://hansen-solubility.com>

<http://pirika.com/NewHP/PirikaE2/MicroWave.html>

International Electrotechnical Commission (IEC), Household microwave ovens- Methods for measuring performance. Standard Nr. 60705, 2006

Jahngen, E.G.E.; Lentz, R.R.; Pesheck, P.S.; Sackett, P.H. Hydrolysis of Adenosine Triphosphate by Conventional or Microwave Heating. *J. Org. Chem.* 1990, 10, 55, 3406.

Jurjenko, A.I.; Brajnikova, O.P.; Likhdet, N.N. Semicontinuous emulsion polymerization of vinyl acetate IX. Decomposition of the initiator *Ukr. Khim. Zh.* 1955, 21, 586

Jovanovic, J. and Adnadjevic, B. Comparison of the Kinetics of Conventional and Microwave Methyl Methacrylate Polymerization. *J. Appl. Poly. Sci.* 2007, 3, 104, 1775.

Kabza, K.G.; Chapados, B.R.; Gestwicki, J.E.; McGrath, J.L. Microwave-Induced Esterification Using Heterogeneous Acid Catalyst in a Low Dielectric Constant Medium. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 1210.

Kappe, C.O. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1127.

Kingston, H.M.; Water, P. J. ; Chalk, S.; Lorentzen, E.; Link, D. Microwaves-Enhanced Chemistry; ACS: Washington, America, 1997

Kingston, H.M. and Haswell, J. Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications; ACS: Washington, America, 1997

Koleske, J.V. Paint and Coating Testing Manual Handbook: Solubility Parameters; ASTM: Philadelphia, 1995.

Kolthoff, I.M. and Miller, I.K. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 3055.

Krstina, J.; Moad, G.; Willing, R.I.; Danek, S.K.; Kelly, D.P.; Jones, S.L.; Solomon, D.H. Further Studies on the Thermal Decomposition of AIBN-implications Concerning the Mechanism of Termination in Methacrylonitrile Polymerization. *Eur. Polym. J.* 1993, 29, 379.

Kubrakova, I.V. and Khamizov, R.K. Fast Determination of Reaction Kinetic Parameters with the use of Microwave Heating. Kinetics of Decomposition of Organic Substances with Nitric acid. *Russ. Chem. B.* 2005, 54, 6, 1413.

Kuhnert, N. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects? *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1863.

Kulkarni, M.G.; Mashelkar, R.A.; Doraiswamy, L.K. Solvent and Viscosity Effects in the Decomposition of Azobisisobutyronitrile. *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 823.

Kuslu, S. and Bayramoğlu, M. Microwave-Assisted Dissolution of Pyrite in Acidic Ferric Sulfate Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 5145.

Kuşlu, S., Mikrodalga Enerjisinin Kimyasal Reaksiyonlar Üzerine Olan Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tez Çalışması, Erzurum, 2001

Kutner, M.H.; Neter, J.; Nachtsheim, C.J.; Wasserman, W. Applied Linear Statistical Models; WCB McGraw Hill: Boston, 2004

Kwak, Y.; Mathers, R. T.; Matyjaszewski, K. Critical Evaluation of the Microwave Effect on Radical (Co) Polymerizations. *Macromol Rapid Comm.* 2012, 33, 80.

Langa, F ; Cruz, P.L. ; Hoz, A.; Ortiz, A.D.; Barra, E.D. Microwave Irradiation: More than just a Method for Accelerating Reactions. *Contemp. Org. Synth.* 1996, 4, 373

Laurent, R.; Laporterie, A.; Dubac, J.; Berlan, J. Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality? *J. Org. Chem.* 1992, 57, 7099.

Levenberg, K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *Q. Appl Math.* 1944, 164.

Levene, H. Robust Tests for Equality of Variances. Contributions to Probability and Statistics. Essays in Honor of Harold Hotelling; Stanford University Press: Palo Alto, CA, 1960

Lewis, D.A.; Summers, J.D.; Ward, T.C.; McGrath, J.E. Accelerated Imidization Reactions using Microwave Radiation. *J. Poly. Sci. Part A.* 1992, 30, 1647.

Li, H.; Han, B.; Liu, J.; Gao, L.; Hou, Z.; Jiang,T.; Liu, Z.; Zhang, X.; He, J. Chemical Reaction in Binary Mixtures near the Critical Region: Thermal Decomposition of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) in CO₂/Ethanol. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 5593.

Li, H.; Liao, L.; Liu, L. Kinetic Investigation into the Non-Thermal Microwave Effect on the Ring-Opening Polymerization of *ε*-Caprolactone. *Macromol Rapid Comm.* 2007, 28, 411.

Li, J.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng,Z. Microwave-assisted Nitroxide-mediated Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Rad. Phys .Chem.* 2007, 76, 23.

Lidstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave-assisted Organic Synthesis-A review. *Tetrahedron.* 2001, 57, 9225.

Lin, C.C.; Guo, G.L.; Tsai, T.L. A Bi-Order Kinetic Model for Poly(methylmethacrylate) Decomposition in HNO₃ Using Microwave Irradiation *AIChE J.* 2009, 55, 8, 2150.

Liu, C. Microwave Assisted Organic Synthesis. *Literature Seminar:* Lloyd Hall, 2002.

Lorimer, J.P.; Mason, T. J.; Kershaw,D. An Observation of the Effect of Ultrasonic Power on the Rates of Initiation and Polymerisation of N-Vinylcarbazole in Benzene *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1217.

Lou, J .; Hatton, T. A.; Laibinis, P. E. Effective Dielectric Properties of Solvent Mixtures at Microwave Frequencies. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 5262.

Loupy, A. Solvent-free Microwave Organic Synthesis as an Efficient Procedure for Green Chemistry. *C. R. Chimie*, 2004, 7, 103.

Loupy, A.; Monteux, D.; Petit A.; Aizpurua, J.M.; Palomo, C.; Dominguez, E. Towards the Rehabilitation of the Leuckart Reductive Amination Reaction using Microwave Technology. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 8177.

Marquardt, D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM J. Appl. Math.* 1963, 11, 431.

Matsuzawa, M.; Togash, S.; Hasebe, S. Isothermal Reactor for Continuous Flow Microwave-Assisted Chemical Reaction. *J. Therm. Sci. Tech.* 2012, 7, 58.

Mayo, K.G.; Nearhoof, E. H.; Kiddle, J. J. Microwave-Accelerated Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. *Organic Lett.* 2002, 4, 1567.

Metaxas, A.C. and Meredith, R.J. Industrial Microwave Heating, Peter Peregrinices, Institution of Electrical Engineers: Exeter, 1982.

Mikhailov, G.M.; Mikhailov, V. G.; Reva, L. S.; Ryabchuk, G. V. Precision Fitting of the Temperature Dependence of Density and Prediction of the Thermal Expansion Coefficient of Liquids. *Russ. J. App. Chem.* 2005, 78, 1067.

Mingos, D.M.P. and Baghurst, D.R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chem. Soc.Rew.* 1991, 20, 1.

Moroni, A.F. Über den einfluß des lösungsmittels beim thermischen zerfall des azoisobuttersäuredinitrils. *Makromol. Chem.* 1967, 105, 43.

Morris, R.E.; Mera, A.E.; Brady Jr., R.F. Development of a Model System to Study Fuel Autoxidation in Supercritical Media: Decomposition kinetics of 2,20-azobis(isobutyronitrile) in Supercritical Carbon Dioxide. *Fuel.* 2000,79,1101.

Nakamura, T.; Nagahata, R.; Suemitsu, S. Kazuhiko Takeuchi. In-situ Measurement of Microwave Absorption Properties at 2.45 GHz for the Polycondensation of Lactic acid. *Polymer*, 2010, 51,329.

Nuchter, M.; Ondruschka,B.; Bonrath, W.; Gum, A. Microwave-assisted Synthesis – A Critical Technology Overview. *Green Chem.* 2004, 6, 128.

Osugi, J.; Sato,M.; Sasaki, M. Kinetic studies on free radical reactions: I. Reaction of DPPH with free radicals formed by the photolysis of azo-bis-isobutyronitrile *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 1963, 33, 53.

Perreux, L. and Loupy, A. In Microwaves in Organic Synthesis; Wiley: Germany, 2006

Perreux, L. and Loupy, A. A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations. *Tetrahedron*, 2001, 57, 45, 9199.

Poling, B.E.; Prausnitz, J. M.; O'connell, J P. The Properties of Gases and Liquids; McGraw-Hill Chemical Engineering Series: Newyork, 2000.

Price, G.J. and Suslick, K.S. Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1999, 29, 295.

Price, G.J.; Clifton, A.A. Sonochemical Acceleration of Persulfate Decomposition. *Poly. Commun.* 1996, 37,17, 3971.

Raner, K.D. and Strauss, C.R. Influence of Microwave on the Rate of Esterification of 2,4,6 trimethylbenzoic Acid with 2-propanol. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6231.

Raner, K.D.; Strauss, C.R; Vyskoc, F.; Mokbel, L. A Comparison of Reaction Kinetics Observed under Microwave Irradiation and Conventional Heating. *J.Org.Chem.* 1993, 58, 950.

Raner, K.D.; Strauss, C.R.; Trainor, R.W.; Thorn, J.S. A New Microwave Reactor for Batchwise Organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 2456.

Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry; Wiley: Verlag Germany, 2003.

Ruchardt, C. and Grundmaier, M. Organic Peroxides.21.Cage Effect in Hemolytic Perester Fragmentations. *Chem. Ber.* 1975, 108, 2448.

Sanghi, R. Microwave Irradition. Way to Eco-friendly, *Green Chem. Reson.*2000,77.

Santos, A.M.; Vindevoghel, P.H.; Graillat, C.; Guyot, A.; and Guillot, J. Study of the Thermal Decomposition of Potassium Persulfate by Potentiometry and Capillary Electrophoresis. *J. Poly. Sci. Part A Poly. Chem.* 1996, 34, 1271.

Schubert, H. and Reiger, M. The Microwave Processing of Foods; Woodhead Publishing Limited: Abington Hall, 2005

Shibata, C.; Kashima, T.; Ohuchi, K. Nonthermal Influence of Microwave Power on Chemical Reactions. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996, 35A, 316.

Shuang Chen, M.; JuanJuan, Y.; Xin J.; Bo, Z. Kinetic Study on Desulfurization and Denitrification using Microwave Irradiation over Activated Carbon. *Sci. China Ser. E.* 2011, 54, 9, 2321.

Smith, A.D.; Lester, E.H.; Thurecht, K.J.; Kingman, S.W.; El Harfi, J.; Dimitrakis, G.; Robinson, J. P.; Irvine, D. J. Dielectric Properties of Free-Radical Polymerizations: Molecularly Symmetrical Initiators during Thermal Decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 1703.

Smyth, C. P. *Dielectric Behavior and Structure*; McGraw-Hill: NewYork, 1955.

Soltysiak, M.; Erle,U.; Celuch,M. Load Curve Estimation for Microwave Ovens: Experiments and Electromagnetic Modelling. *Mikon.* 2008, 1, 2, 633.

Stadler, A.; Pichler, S.; Horeis, G.; Kappe, C.O. Microwave-Enhanced Reactions Under Open and Closed Vessel Conditions.A case study. *Tetrahedron.* 2002, 58, 3177.

Stephen, J. H. Microwave-enhanced chemistry (fundamentals, sample preparation, and applications); ACS: Washington, USA, 1997

Strauss, C.R. and Trainar, R.W. Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. *Aust. J. Chem*, 1995, 48,1665.

Strauss, C.R. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis–Are There Any Nonthermal Microwave Effects? *Angew.Chem. Int .Ed.* 2002,41,3589.

Stuerga, D.and Gillard, P. Microwave Athermal Effect in Chemistry : A Myth's Autopsy, Part I: Historical Background and Fundamentals of Wave-matter Interaction. *J.M.P.E.E.*1996, 312,87.

Sun, W. C.; Guy, P. M.; Jahngen, J. H.; Rossomando, E. F.; Jahngen, E. G. E. Microwave-Induced Hydrolysis of Phospho Anhydride Bonds in Nucleotide Triphosphates, *The Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53, 4414

Swain, M.J.; Ferron, S.; Coelho, A.I.P.; Swain, M.V.L. Effect of Continuous (intermittent) use on the Power Output of Domestic Microwave Ovens. *Int. J. Food Sci. Tech.* 2006, 41, 652.

Tabka, M.T.; Chenal, J-M.; Widmaier, J-M. Effect of Stannous Octoate on the Thermal Decomposition of 2,2'-azobis(isobutyronitrile). *Polym.Int.* 2000,49,412.

Tang, J. Fiber-Optic Measurement Systems: Microwave and Radio Frequency Heating Applications. Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering; CRC: Newyork, 2010

VanHook, J.P. and Tobolsky, A.V. The Thermal Decomposition of 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile. *J.Am.Chem.Soc.* 1958, 80,779.

Weissberger, A. Organic solvents physical properties and methods of purification; Wiley -interscience publication: Newyork, USA, 1986

Wragg, D.S.; Byrne, P.J.; Giriat, G.; Ouay, B.L.; Gyepes, R.; Harrison, A.; Whittaker, A.G.; Morris, R.E. In Situ Comparison of Isothermal Kinetics Under Microwave and Conventional Heating. *J. Phys. Chem.* 2009,113, 20553.

Wu, C.H.S.; Hommond, G.S.; Wright, J.M. The Mechanism of Decomposition of Azo Compounds.I.1,1'-Azocyanocyclohexane and N-(1-Cyanocyclohexyl)-pentamethylene ketenimine, *J.Am.Chem.Soc.* 1960,82,5386

Wypych, G. Handbook of Solvents. Solvent properties. *Chem.Tec.Publishing.* Toronto-Scarborough, Canada,2000

Xiaoqing, Y. and Kama, H. Study On the Key Problems of Interaction between Microwave and Chemical reaction. *Front. Electr. Electron. Eng.* 2007,2,473.

Xu,G.; Nambiar, R.R.; Blum, F.D. Room-temperature Decomposition of 2,2'-azobis (isobutyronitrile) in Emulsion Gels with and without Silica. *J.Collid Interf. Sci.* 2006, 302, 658

Yamamoto, O.; Yamashita, J.; Hashimoto, H.; *Kogyo Kagaku Zasshi.* 1968, 71, 223.

Zhendong, L.; Yangcheng, L.; Bodong,Y.; Guangsheng, L. Free Radical Polymerization of Butyl Acrylate in Monodispersed Droplets: Comparison between Two Heating Strategies. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013,127, 628.

Zhu, X.; Chen, J.; Cheng, Z.; Lu, J.; Zhu, J. Emulsion Polymerization of Styrene under Pulsed Microwave Irradiation. *J Appl. Polym. Sci.* 2003, 89,28.

Zhu, X.; Chen, J.; Zhou, N.; Cheng, Z.; Lu, J. Emulsion Polymerization of Methyl methacrylate under Pulsed Microwave Irradiation. *Eur. Polym. J.* 2003,39,1187.

ÖZGEÇMİŞ

Başak TEMUR ERGAN, 1978 yılında Artvin’de doğdu. İlköğrenimini Artvin’de, orta ve lise öğrenimini 1996 yılında İzmit Mimar Sinan Lisesinde tamamladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2000 yılında lisans programından mezun oldu. 2000-2003 yılları arasında İstanbul’da özel bir şirkette üretim ve Ar-ge mühendisliği yaptı. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya bölümünde yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans eğitimini fosfazen kimyası üzerine yaparak, eğitimi sırasında Spiro-cis-ansa spermidin türevi siklofosfazenin değişik monofonksiyonlu bileşikler ile reaksiyonlarını inceledi. 8 yeni fosfazen bileşiği (ilaç kimyasında kullanılan ve yapay organ araştırmalarında kullanılması düşünülen antikansorejen anorganik bileşikleri) sentezledi. Bu konu üzerine tez hazırlayarak ve uluslararası bir dergide makale yayınlayarak, Haziran 2005’de yüksek lisans eğitimini tamamladı.

Eylül 2005 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği bölümü, Proses ve Reaktör tasarımı bilim dalında uzman olarak göreve başladı. Yine aynı bölümde ve bilim dalında Eylül 2006 tarihinden itibaren doktora eğitimine ve görevine devam etmektedir.

YAYIN LİSTESİ

Doktora Tez Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Çalışılan Projeler :

1. Başak Temur Ergen and Mahmut Bayramoğlu. Kinetic Approach for Investigating the“Microwave Effect”: Decomposition of Aqueous Potassium Persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 6629-6637.
2. Başak Temur Ergen and Mahmut Bayramoğlu. The Effects of Microwave Power and Dielectric Properties on the Microwave-Assisted Decomposition Kinetics of AIBN in n-Butanol. *J.Ind. Eng. Chem.* 2013,19,299-304.

3. Başak Temur Ergan and Mahmut Bayramoğlu. The effect of Solvent type on the Microwave-assisted Decomposition Kinetics of AIBN. (Hazırlık aşamasında)
4. Mahmut Bayramoğlu, Başak Temur Ergan, Hikmet Okkay. Mikrodalga ve Ultrases Enerjilerinin AIBN'in Bozunma Kinetiği Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü *Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*, 2009-2011

Diğer Yayınlar ve Projeler :

1. Hanife İbişoğlu, Başak Temur, İlker Ün. The diverse behaviour of the P–Cl bonds in the spiro–cis–ansa spermidine derivative cyclotriphosphazene towards mono-functional nucleophilic reagents. *Spectrochimica Acta Part A* 2009, 74, 329–335.
2. Mahmut Bayramoğlu, Başak Temur, Hikmet Okkay. “Selülozik atıkların Ultrasonik Ön işlenmesi ve Mikrodalga reaktörde Hidrolizi” Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü *Bilimsel araştırma Projesi (BAP)*, 2006-2008

Ulusal Konferanslardaki Bildiriler:

1. Hanife İbişoğlu, Başak Temur ,Simon j.Coles, David B. Daives, Robert J. Eaton, Michael B. Hursthouse, Adem Kılıç and Robert A. Shaw. Spiro-cis–ansa Köprülü Spermidin Türevi Siklofosfazenin Metanol ile Reaksiyonları. *19. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 2005
2. Hanife İbişoğlu, Başak Temur, Ferda Hacıvelioğlu, Simon J. Coles, David B. Daives, Robert J. Eaton, Adem Kılıç and Robert A. Shaw. Trisiklik Spiro-cis–ansa Köprülü Spermidin Türevi Siklofosfazenin Halojen Sübstitüsyon Reaksiyonları. *19. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 2005

3. Hanife İbişoğlu, Başak Temur, İlker Ün, Simon J. Coles, Michael B. Hursthouse, Robert J. Etaon, David B. Daives, Adem Kılıç, Robert A. Shaw. 2,6,6-trikloro-1,3,5,7,11,16-hekzaaza-2,4-difosfatrisikloheksadeka-2,4,6 trien ile Pirolidin Reaksiyonlarının İncelenmesi. 20. *Ulusal Kimya Kongresi*, Kayseri, 2006
4. Hikmet Okay, Başak Temur, Mahmut Bayramoğlu. Selülozik Atıkların Ultrasonik Ön işlenmesi ve Mikrodalga reaktörde Hidrolizi. 7.*Ulusal Kimya Mühendisliği kongresi*, Eskişehir, 2006
5. Başak Temur Ergen, Hikmet Okay, Mahmut Bayramoğlu. Potasyum Persülfatın Mikrodalga Destekli Bozunma Kinetiği. 9. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ankara, 2010
6. Hikmet Okay, Başak Temur Ergen, Mahmut Bayramoğlu. Ultrases Enerjisinin Potasyum persülfatın Bozunma Kinetiğine etkisi. 9. *Ulusal Kimya Mühendisliği kongresi*, Ankara, 2010
7. Başak Temur Ergen, Mahmut Bayramoğlu. AIBN'in Mikrodalga Destekli Bozunma Reaksiyonu: Çözücü-Kinetik İlişkisi. 25. *Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, 2011

Hazırlanan Tezler:

1. Başak Temur. Alkid Reçinesi Üretimi. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, *Lisans tezi*, İstanbul, 2000
2. Başak Temur. Spiro-cis-ansa köprülü Spermidin Türevi Siklofosfazen ile monofonksiyonlu Bileşiklerin Reaksiyonları. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Fakültesi Enstitüsü Kimya Bölümü, *Yüksek Lisans tezi*, Gebze, 2005

EKLER

Ek-1. Mikrodalga-Destekli $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonu Deneysel Dataları

Deney No	Akış hızı (cm^3min^{-1})	t (dak)	T ($^{\circ}C$)	P ($kWdm^{-3}$)	$k_{mw} \times 10^{-4}$ (s^{-1})	R^2
1	9.5	20.9	92.0	0.221	4.883	0.9989
2	9.5	20.6	90.9	0.217	4.255	0.9996
3	9.5	21.0	88.2	0.224	3.017	0.9999
4	9.5	22.8	87.8	0.244	2.832	0.9997
5	9.5	21.2	85.8	0.196	2.422	0.9999
6	9.5	21.1	81.0	0.184	1.277	0.9995
7	9.5	180.0	79.4	0.262	0.785	0.9995
8	9.5	56.0	76.2	0.195	0.615	0.9997
9	9.5	44.4	75.0	0.213	0.596	0.9998
10	9.5	53.9	71.1	0.212	0.329	0.9994
11	17.0	22.3	69.8	0.379	0.272	0.9989
12	17.0	21.5	74.6	0.355	0.493	0.9988
13	17.0	19.8	79.8	0.379	1.006	0.9999
14	17.0	22.3	84.4	0.427	1.812	0.9992
15	17.0	20.3	86.6	0.446	2.257	0.9983
16	17.0	19.3	89.0	0.521	3.110	0.9994
17	17.0	20.1	91.4	0.487	4.390	0.9982
18	21.0	19.1	69.8	0.399	0.196	0.9970
19	21.0	19.8	74.6	0.438	0.418	0.9972
20	21.0	19.6	79.4	0.469	0.896	0.9993
21	21.0	20.5	84.2	0.547	1.614	0.9982
22	21.0	20.2	86.1	0.528	2.160	0.9972
23	21.0	18.0	89.0	0.584	2.923	0.9967
24	21.0	20.6	90.6	0.604	3.745	0.9974
25	6.0	18.3	70.6	0.164	0.356	0.9991
26	6.0	19.7	75.4	0.188	0.576	0.9996

27	6.0	20.2	80.2	0.207	1.105	0.9996
28	6.0	21.0	85.8	0.204	2.178	0.9999
29	6.0	20.1	87.4	0.223	2.667	0.9988
30	6.0	20.0	90.6	0.236	3.898	0.9995
31	6.0	20.9	92.3	0.211	5.383	0.9997
32	13.5	18.5	69.8	0.307	0.280	0.9971
33	13.5	18.9	75.4	0.303	0.516	0.9994
34	13.5	19.0	80.0	0.373	0.945	0.9982
35	13.5	20.3	84.8	0.383	1.870	0.9993
36	13.5	20.5	86.6	0.392	2.410	0.9999
37	13.5	19.7	89.8	0.399	3.542	0.9998
38	3.5	21.4	75.4	0.141	0.425	0.9993
39	3.5	20.6	80.3	0.155	1.186	0.9996
40	3.5	20.7	85.0	0.202	1.943	0.9975
41	3.5	19.2	90.1	0.206	3.445	0.9997
42	3.5	19.2	92.2	0.221	4.578	0.9996
43	11.0	21.1	84.2	0.311	1.910	0.9997
44	8.0	20.3	89.8	0.283	3.352	0.9993
45	25.0	18.1	73.5	0.452	0.451	0.9992
46	9.0	18.9	89.8	0.299	3.428	0.9996
47	16.0	18.9	88.6	0.430	3.020	0.9995
48	19.0	18.6	78.6	0.435	0.796	0.9997
49	12.0	18.8	77.5	0.307	0.835	0.9997
50	11.5	19.3	82.4	0.319	1.383	0.9989
51	25.0	19.0	76.2	0.499	0.608	0.9977
52	25.0	19.3	80.2	0.507	1.114	0.9995
53	3.0	19.4	88.2	0.181	2.987	0.9990
54	7.0	19.6	77.8	0.222	0.872	0.9998
55	5.0	19.1	83.4	0.203	1.571	0.9999
56	3.0	21.0	83.4	0.145	1.556	0.9999
57	5.0	21.7	77.5	0.158	0.678	0.9982
58	7.0	19.9	73.2	0.154	0.398	0.9989
59	3.0	17.9	80.3	0.146	1.091	0.9999

60	3.0	18.7	73.6	0.131	0.459	0.9981
61	3.0	18.6	70.6	0.129	0.301	0.9977
62	3.0	18.0	74.6	0.135	0.470	0.9962
63	3.0	18.0	70.6	0.133	0.293	0.9945
64	35.0	23.0	70.0	0.513	0.270	0.9916
65	35.0	20.5	70.0	0.501	0.244	0.9985
66	35.0	20.1	86.8	0.709	2.680	0.9996
67	35.0	20.1	86.9	0.689	2.855	0.9994
68	35.0	21.1	86.8	0.755	2.533	0.9996
69	35.0	20.3	86.8	0.715	2.628	0.9996
70	32.0	20.1	87.1	0.654	2.787	0.9999
71	35.0	21.1	77.2	0.570	0.725	0.9999
72	35.0	19.9	77.1	0.581	0.747	0.9998
73	35.0	20.8	77.2	0.557	0.781	0.9992
74	5.0	19.5	88.4	0.229	3.022	0.9996
75	5.0	19.0	88.4	0.224	3.075	0.9990
76	5.0	19.1	88.4	0.225	3.152	0.9993
77	5.0	18.0	66.8	0.142	0.182	0.9977
78	5.0	22.0	88.4	0.233	2.985	0.9993
79	35.0	20.5	86.8	0.768	2.627	0.9996
80	35.0	18.6	76.4	0.581	0.572	0.9968
81	5.0	20.3	75.6	0.149	0.635	0.9880
82	35.0	22.2	76.4	0.609	0.573	0.9994
83	5.0	21.9	75.6	0.148	0.604	0.9989
84	10.0	18.0	69.6	0.098	0.413	0.9944
85	35.0	25.5	82.0	0.661	1.615	0.9999
86	35.0	24.3	85.2	0.689	2.185	0.9997

Ek-2. Termal $K_2S_2O_8$ Bozunma Reaksiyonunun Deneysel Dataları

Deney No	Akış Hızı ($cm^3 min^{-1}$)	t (dak)	T ($^{\circ}C$)	P ($kWdm^{-3}$)	$k_{th} \times 10^{-4}$ (s^{-1})	R^2
1	9.5	19.5	58.0	0	0.053	0.9742
2	9.5	27.2	60.5	0	0.077	0.9782
3	9.5	23.3	65.5	0	0.129	0.9855
4	9.5	27.6	69.6	0	0.209	0.9862
5	9.5	30.0	75.5	0	0.437	0.9952
6	9.5	30.0	80.5	0	0.689	0.9959
7	9.5	20.0	88.7	0	2.000	0.9996
8	9.5	33.0	85.1	0	1.467	0.9997

Ek-3. K₂S₂O₈ Bozunma Reaksiyonu için Matematiksel Modelleme Dataları

Deney No	10 ³ /T (K ⁻¹)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)
1	2.7673	0.224	3.017
2	2.7707	0.244	2.832
3	2.7858	0.196	2.422
4	2.8236	0.184	1.277
5	2.8624	0.195	0.615
6	2.8721	0.213	0.596
7	2.9048	0.212	0.329
8	2.9158	0.379	0.272
9	2.8755	0.355	0.493
10	2.8334	0.379	1.006
11	2.7965	0.427	1.812
12	2.7796	0.446	2.257
13	2.7612	0.521	3.110
14	2.9158	0.399	0.196
15	2.8755	0.438	0.418
16	2.8364	0.469	0.896
17	2.7983	0.547	1.614
18	2.7833	0.528	2.160
19	2.7612	0.584	2.923
20	2.7491	0.604	3.745
21	2.9090	0.164	0.356
22	2.8689	0.188	0.576
23	2.8299	0.207	1.105
24	2.7858	0.204	2.178
25	2.7735	0.223	2.667
26	2.7491	0.236	3.898
27	2.9158	0.307	0.280
28	2.8689	0.303	0.516
29	2.8312	0.373	0.945

30	2.7936	0.383	1.870
31	2.7796	0.392	2.410
32	2.7551	0.399	3.542
33	2.8689	0.141	0.425
34	2.8294	0.155	1.186
35	2.7920	0.202	1.943
36	2.7532	0.206	3.445
37	2.7370	0.221	4.578
38	2.7983	0.311	1.910
39	2.7551	0.283	3.352
40	2.8847	0.452	0.451
41	2.7551	0.299	3.428
42	2.7646	0.430	3.020
43	2.8428	0.435	0.796
44	2.8514	0.307	0.835
45	2.8122	0.319	1.383
46	2.8624	0.499	0.608
47	2.8300	0.507	1.114
48	2.7673	0.181	2.987
49	2.8493	0.222	0.872
50	2.8048	0.203	1.571
51	2.8046	0.145	1.556
52	2.8518	0.158	0.678
53	2.8874	0.154	0.398
54	2.8290	0.146	1.091
55	2.8840	0.131	0.459
56	2.9090	0.129	0.301
57	2.8755	0.135	0.470
58	2.9090	0.133	0.293
59	2.9141	0.513	0.270
60	2.9141	0.501	0.244
61	2.7781	0.709	2.680
62	2.7781	0.755	2.533

63	2.7781	0.715	2.628
64	2.8542	0.570	0.725
65	2.8549	0.581	0.747
66	2.8542	0.557	0.781
67	2.7660	0.229	3.022
68	2.7658	0.224	3.075
69	2.7658	0.225	3.152
70	2.9415	0.142	0.182
71	2.7658	0.233	2.985
72	2.7781	0.768	2.627
73	2.8607	0.581	0.572
74	2.8673	0.149	0.635
75	2.8607	0.609	0.573
76	2.8673	0.148	0.604
77	2.9175	0.098	0.413
78	2.8156	0.661	1.615
79	2.7905	0.689	2.185
80	3.0197	0	0.053
81	2.9971	0	0.077
82	2.9528	0	0.129
83	2.9175	0	0.209
84	2.8681	0	0.437
85	2.8276	0	0.689
86	2.7635	0	2.000
87	2.7913	0	1.467

Ek-4. AIBN Bozunma Reaksiyonunun Farklı Çözücülerdeki Mikrodalga ve Termal Dataları

2-propanol (IPA)						
Deney No	Akış Hızı (cm ³ min ⁻¹)	t (dak)	T (°C)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
1	17.5	15.6	74.8	0.2	0.8272	0.9884
2	7.0	14.7	78.8	0.1	1.0945	0.9984
3	7.0	15.3	78.8	0.1	1.1262	0.9992
4	15.0	14.3	80.7	0.2	1.5015	0.9985
5	15.0	15.4	80.8	0.2	1.4272	0.9988
6	10.0	22.9	82.0	0.1	1.6147	0.9969
1	7.6	14.7	80.7	0	1.5220	0.9928
2	12.5	20.2	75.1	0	0.7400	0.9901
3	7.6	15.1	77.3	0	0.9548	0.9919
4	7.6	14.9	78.8	0	1.0827	0.9984
5	7.6	14.9	80.6	0	1.3375	0.9980
6	7.6	15.7	74.8	0	0.6255	0.9962
İzobutanol (IBU)						
Deney No	Akış Hızı (cm ³ min ⁻¹)	t (dak)	T (°C)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
1	17	11.5	74.8	0.2	0.8920	0.9916
2	7	16.7	78.8	0.1	1.1255	0.9909
3	10	21.3	82.0	0.1	1.7400	0.9943
4	15	14.3	80.6	0.2	1.4907	0.9950
5	18.5	21.2	80.6	0.2	1.5110	0.9991
6	10	21.8	86.8	0.1	3.1250	0.9963
1	7.6	14.5	80.8	0	1.3902	0.9957
2	7.6	15.3	78.8	0	1.1138	0.9966
3	7.6	14.7	80.8	0	1.3500	0.9958
4	7.6	11.2	78.4	0	1.0210	0.9947
5	7.6	13.0	75.3	0	0.7622	0.9968
n-butanol (NBU)						
Deney No	Akış Hızı (cm ³ min ⁻¹)	t (dak)	T (°C)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²

1	16.3	13.7	74.8	0.20	0.640	0.9988
2	4.0	9.9	74.8	0.12	0.805	0.9973
3	11.0	16.8	74.8	0.13	0.705	0.9942
4	15.0	14.5	74.8	0.16	0.783	0.9959
5	15.0	13.6	74.8	0.19	0.699	0.9965
6	12.5	12.7	74.8	0.16	0.629	0.9970
7	15.0	9.0	75.5	0.16	0.663	0.9964
8	15.0	10.0	75.2	0.17	0.722	0.9972
9	7.0	15.3	78.8	0.13	1.128	0.9977
10	10.0	21.0	82.0	0.15	1.838	0.9933
11	11.5	15.8	79.8	0.17	1.427	0.9950
12	14.0	12.9	79.6	0.21	1.142	0.9973
13	14.0	13.2	80.6	0.21	1.169	0.9978
14	5.0	8.7	79.7	0.12	1.823	0.9943
15	9.0	9.7	79.9	0.16	1.478	0.9931
16	7.5	10.6	80.0	0.15	1.416	0.9977
17	10.0	20.6	86.8	0.15	2.762	0.9975
18	3.0	14.8	85.2	0.09	2.442	0.9931
19	9.0	14.9	85.0	0.15	2.645	0.9988
20	10.0	15.6	85.0	0.15	2.498	0.9901
21	11.0	15.5	84.9	0.18	2.645	0.9981
22	12.5	12.5	85.1	0.18	2.667	0.9956
23	12.5	10.1	85.2	0.19	2.712	0.9929
24	15.0	9.2	87.0	0.20	3.173	0.9975
25	9.0	14.3	90.0	0.18	4.722	0.9990
26	8.5	14.7	90.0	0.17	4.465	0.9975
27	11.0	7.5	90.0	0.19	4.285	0.9985
28	12.5	15.9	89.9	0.19	4.502	0.9997
29	4.0	13.1	90.0	0.14	4.090	0.9993
30	12.5	14.3	90.0	0.25	4.737	0.9997
31	6.5	11.4	94.9	0.15	8.257	0.9988
32	10.0	18.2	94.8	0.18	7.362	0.9987
33	12.5	9.5	94.8	0.25	7.807	0.9929

Deney No	Akış Hızı (cm ³ min ⁻¹)	t (dak)	T (°C)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
1	10	15.6	79.5	0.2	0.8593	0.9806
2	7.5	11.3	78.5	0.1	1.0603	0.9984
3	18	12.7	74.8	0.2	0.6520	0.9828
4	12.5	15.1	80.1	0.2	1.0787	0.9975
5	15.5	13.8	80.3	0.2	1.0763	0.9963
1	7.5	15	80.8	0	0.8915	0.9974
2	7.5	10.4	78.9	0	0.7383	0.9969
3	7.5	8.8	74.7	0	0.4412	0.9930
4	7.5	11.1	80.7	0	0.8443	0.9947
5	7.5	12	78.8	0	0.7262	0.9944
6	7.5	11.8	74.7	0	0.4398	0.9858
1,4-dioksan (DIOX)						
Deney No	Akış Hızı (cm ³ min ⁻¹)	t (dak)	T (°C)	P (kWdm ⁻³)	k x10 ⁻⁴ (s ⁻¹)	R ²
1	5	17.3	79.6	0.2	1.0353	0.9949
2	5	17.4	80.7	0.2	1.2243	0.9946
3	6	17.4	80.6	0.2	1.1438	0.9983
4	5	17.7	75.6	0.2	0.6282	0.9917
5	6	15.2	73.9	0.2	0.6437	0.9978
6	6	16.3	74.8	0.2	0.7005	0.9928
7	7.5	14.9	78.0	0.2	0.8980	0.9979
8	3.5	16.0	78.0	0.1	0.8655	0.9966
9	3.5	8.0	78.8	0.1	1.0173	0.9907
1	5	15.7	80.8	0	1.1380	0.9967
2	5	19.2	80.9	0	1.1615	0.9956
3	5	25.7	74.9	0	0.4920	0.9967
4	5	17.1	74.9	0	0.5117	0.9944
5	5	17.4	79.0	0	0.8833	0.9989
5	5	17.0	80.7	0	0.9600	0.9990
6	5	16.4	78.5	0	0.8168	0.9975

Ek-5. Tez Kapsamında Kullanılan İstatistiksel Kavramlar ve Doktora Tez Kapsamında Yapılan Yayınlar

MATLAB (MATrix LABoratuvary): ilk defa 1985’de C.B. Moler tarafından geliştirilmiş ve özellikle de matris esaslı bir paket programlama dili olarak tanımlanmıştır. MATLAB, matris hesaplamalarının öncüleri olarak bilinen Linpack ve Eispack projeleriyle geliştirilen matris yazılım programlarına kolay erişim sağlamak amacı ile yazılmıştır. Önceleri özellikle Fortran dilinde uzun zaman alan programlama işlemlerine bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. İlk sürümleri Fortran diliyle yazılmış olmakla beraber son sürümleri kendine özgü bir dille hazırlanmıştır. MATLAB’ın belli başlı kullanım alanları;

1. Matematik ve hesaplama işleri, algoritma geliştirme
2. Modelleme, benzetim ve prototipleme, optimizasyon
3. Verilerin analizi, incelenmesi ve görüntülenmesi
4. Bilimsel ve mühendislik alanında grafik işlemleri

MATLAB, özgün problemlerin çözümüne görsel yaklaşım sunan grafik kullanıcı ara birimleri oluşturulmasını sağlayan bir uygulama ve geliştirme platformudur. Bütün bunlara ilaveten MATLAB araç çubukları (Matlab Toolbox) adı altında özgün uygulama alanları için problem çözücü araç takımları sunar.

Tez kapsamında daha çok MATLAB’ın optimizasyon araç çubuğundaki nonlinear regresyon analizinden faydalanılmıştır ve bu analiz için Levenberg-Marquardt metodu kullanılmıştır. Bunun dışında tez kapsamında kullanılan diğer istatistiksel test ve kavramlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Non-lineer (Doğrusal olmayan) Regresyon Analizi: Regresyon analizi, bir değişkenin bir veya daha fazla değişkenle arasındaki ilişkinin matematik bir fonksiyonla ifade edilmesidir. Matematik fonksiyonun tipine göre doğrusal (lineer) ve doğrusal olmayan (non-lineer) regresyon modelleri olarak ikiye ayrılırlar Doğrusal modeller yansız, normal dağılımlı, minimum varyanslı tahmin verirken,

doğrusal olmayan regresyon modelleri genelde bunu sadece örnek boyutu çok büyük olduğunda yapabilmektedir. Sonuç çıkartmak, doğrusal modellerden daha zordur. Ayrıca normal dağılım teorisi, doğrusal olmayan regresyon modellerine tam olarak uygulanamamaktadır. Bunun yerine asimptotik ve büyük çaplı örnekler teorisine dayanan yöntemler kullanılmaktadır [Kutner et al., 2004].

Levenberg-Marquardt Metodu: Levenberg-Marquardt metodu, non-lineer en küçük kareler problemlerinin çözümünde standart bir tekniği kullanır. Ölçülen bir seri data noktası için parametrelili bir fonksiyon uydurma durumu söz konusu ise en küçük kareler problemi de söz konusudur diyebiliriz. Uydurulan bu fonksiyon aynı zamanda data noktaları ile fonksiyon arasındaki hataların kareleri toplamını minimize edecek uyumlulukta olmalıdır. Eğer bu fonksiyonun parametreleri arasında lineer bir ilişki yoksa o zaman bu problem non-lineer en küçük kareler problemi olarak isimlendirilir.

Non-lineer en küçük kareler metodlarında ölçülen data noktalarıyla oluşturulan fonksiyon arasındaki hata karelerinin toplamını azaltmak, tekrar sayısını artırmakla sağlanabilir. Levenberg-Marquardt eğri uydurma metodu aslında birincisi Gradient iniş yöntemi, ikincisi Gauss-Newton yöntemi olmak üzere iki minimizasyon yönteminin birleşimidir. Gradient iniş yönteminde, fonksiyondaki parametreler sürekli güncelleştirilerek hataların kareleri toplamı azaltılır. Gauss-Newton yönteminde ise en küçük kareler fonksiyonu, lokal olarak ikinci dereceden varsayılarak ve her ikinci dereceden fonksiyon minimize edilerek, hataların kareleri toplamı azaltılır. Levenberg-Marquardt metodu, parametreler optimal değerlerinden uzaktaysa gradient iniş yöntemi gibi davranır. Eğer parametreler optimal değerlerine yakın ise o zaman Gauss-Newton yöntemine benzer davranacaktır [Levenberg, 1944; Marquardt, 1963].

Lilliefors ve Jarque-Bera Testi: İstatistikteki en önemli konulardan biri dağılım özelliğidir. Parametrik testlerin (ANOVA, t-testi, F-testi, korelasyon analizi, regresyon analizi vb) tümünün uygulanabilmesi için gereken varsayımların başında verilerin dağılımının normal olması gelir. Dağılımın normal olup olmadığı grafik ve istatistik analiz yöntemleri ile araştırılır. Değerlerin histogramını çizerek dağılımın

normalden sapıp saptadığını kabaca anlayabiliriz. Bir diğer grafiksel yöntem de normal olasılık grafiği (normal probability plot) adı verilen grafiğin çizilmesidir. Bu grafikte bir eksen gözlenen değerler, diğer eksen ise normal dağılım olduğu varsayımına göre beklenen değerler eksenidir. Veriler normal dağılım gösteriyorsa, noktaların bir doğru üzerinde yer alması ya da etrafında belirli bir desen (pattern) göstermeden dağılması gerekir. Her değerın gözlenen değeri ile normal dağılım olduğu takdirde beklenen değeri arasındaki farkların noktalandığı detrended normal olasılık grafiği'nde ise beklenen, noktaların dikey eksendeki "0"dan çizilen yatay çizgi etrafında dağınık olarak yer almalarıdır. Böyle değilse, yine normal dağılım olmadığı varsayılabilir.

Grafik yöntemlerden dağılımın normal olup olmadığı hakkında fikir edinilebilir. Ama bu izlenimin istatistik yöntemlerle de test edilmesi gerekir. Lilliefors ve Jarque-Bera testleri bu amaç için sıklıkla kullanılan testlerdir. Bu testlerde p (anlamlılık) değeri <0.05 ise, dağılımın normal olmadığı sonucuna varılır. Ancak tamamen normal dağılıma uyan verilerle çalışmak hemen hemen imkânsızdır. Özellikle deneme sayısı fazlaysa, genellikle tüm normal dağılım testleri ile p <0.05 bulunur. Bu nedenle bu durumlarda detrended normal olasılık grafiği gibi grafik, değerlendirmelerde normalden çok ciddi sapmalar yoksa (özellikle belli bir desen çizerek), dağılımın normal olduğu varsayılmalıdır.

Jarque-Bera (JB) testi, normal dağılımdan ayrılmayı ölçmek için kullanılan bir uygunluk ölçüsüdür. Testin ismi, ilk defa bu testi ortaya atan ekonometrici A.K. Bera ve C.M. Jarque adları ile anılmaktadır [Bera and Jarque, 1981]. JB sınaması bir çeşit Lagranj çarpanı prensipine dayananır. Test istatistiği, örneklemin (istatistikte belirli bir yığından alınan küme) basıklık (düşey değerler) ve çarpıklık (yatay dağılım) ölçüsünden elde edilmiştir. Buna göre JB testi için aşağıdaki denklem uygulanabilir.

$$JB = \frac{n}{6} \left(S^2 + \frac{(K - 3)^2}{4} \right)$$

Burada; n gözlem sayısı (veya genellikle serbestlik derecesi), S örneklem çarpıklık ölçüsü, K örneklem basıklık ölçüsüdür.

JB test istatistiği, örneklem çarpıklığın 0 ve basıklığın 3 olduğu durum sıfır hipotezdir ve normal dağılım için sıfır hipotezi gereklidir. Örneklem çarpıklığı '0'dan ve basıklığı '3'den sapma gösterdikçe, JB istatistiği sıfır hipotezinden saparak büyüme gösterir.

Lilliefors testi, ismini istatistik profesörü Hubert Lilliefors'dan almıştır. Bu test Kolmogorov-Smirnov (K-S) testinin uygulama yerine göre değiştirilmiş halidir. K-S testi rastgele elde edilmiş verinin belirli bir dağılıma (uniform, normal veya poisson) uyup uymadığını test etmek amacıyla kullanılır. Prensip olarak K-S testi örnek verinin kümülatif dağılım fonksiyonunun, öne sürülen kümülatif dağılım fonksiyonuyla karşılaştırılması esasına dayanır. Bu test yardımıyla bir örneklemden toplanan verilerin normal dağılım sergileyip sergilemediğini incelemek mümkündür. Bu amaçla, K-S testinde örneklem verileri standardize edilerek (yani her bir veri değerinden teorik anakitle olasılığı için verilmiş ortalama çıkartıp sonucu verilmiş teorik yığın varyansına bölerek), elde edilen normalize veriler standart normal dağılım ile karşılaştırılır. Fakat bu türlü bir dönüşüm yapmanın testin gücünü azalttığı ispat edilmiştir. Bu eksikliğin düzeltilmesi Lilliefors testini ortaya çıkartır [Chakravarti et al., 1967].

Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) : Bu yöntemle toplam değişmeye katkıda bulunan çeşitli kaynakların, değişkenler arası etkileşimi ve deneysel hataları incelenir. Varyans analizi tek yönlü ve çok yönlü olarak uygulanabilir. Bağımsız değişkende çok sayıda grup varsa ANOVA kullanılır. ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır. ANOVA, F istatistiğini verir. F, verilerdeki sistematik varyans miktarını sistematik olmayan varyansla karşılaştırır. Yani varyansın homojenlik testini yapar. ANOVA deneysel uyarının başarılı olup olmadığını söyler örneğin üç grup ortalamasının eşit olmamasını söyler ama hangi grupların etkilendiğini söylemez (burada üç ortalama da farklı olabilir, ilk ikisi aynı, üçüncüsü farklı olabilir, ilki farklı, ikinci ve üçüncüsü aynı olabilir vs.) F, deneysel uyarının etkili olduğunu söyler ama spesifik olarak etkinin ne olduğunu söylemez [Levene, 1960].

F Testi ve t Testi : t testi, hipotez testlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntemidir. t testi ile iki grubun ortalamaları karşılaştırılarak, aradaki farkın rastlantısal mı, yoksa istatistiksel olarak anlamlı mı olduğuna karar verilir. Küçük örnekleme teorisi olarak da bilinen t dağılımı, araştırmacılar için büyük kolaylık sağlamaktadır. "t" testi örnek boyutunun küçük olduğu ve ana kütleyle ilişkin standart sapmaların bilinemediği durumlarda "t" dağılımından yararlanarak; incelenen bir değişken açısından bir gruba ait ortalama değerin önceden belirlenen değerden farklı olup olmadığının ve incelenen bir değişken açısından bağımsız iki grup arasında fark olup olmadığının, incelenen bir değişken açısından herhangi bir grubun farklı koşullar altındaki tepkilerinde farklılığın olup olmadığının incelenmesine yönelik hipotezleri test edilebilir. Bu nedenle üç tür t testi bulunmaktadır. Bunlar tek grup t testi (one-sample t test), bağımsız iki grup arası farkların t testi (independent samples "t" test) ve eşleştirilmiş iki grup (paired-samples "t" test) arasındaki farklılıkların incelenmesine yönelik "t" testidir.

Tek Faktörlü Varyans Analizi "t" testi ile sadece iki grup arasındaki farklılıkları incelemek mümkündür. Ancak çoğu zaman birçok çalışmada ikiden fazla grubun karşılaştırılmasına ihtiyaç duyulur. İşte ikiden fazla grubun birbirleriyle bir anda karşılaştırılmalarının gerektiği durumlarda "t" testi yetersiz kalır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için yeni analiz yöntemleri geliştirilmiştir. İkiden fazla grubun bir anda karşılaştırılmalarını sağlamak için geliştirilen testler arasında en çok bilineni ve en yaygın olarak kullanılanı " Tek yönlü varyans analizi veya F testi "dir. Tek yönlü varyans analizinin ön koşullarından birisi her bir grubun normal dağılım sergileyen bir ana kitleden rastgele seçilmiş örnekler olmasıdır. Ayrıca her bir grubun eşit varyansa sahip olması da istenmektedir [Levene, 1960].

Levene ve Brown-Forsythe Testi : Levene testi, varyansların homojenliğini doğrulayan ve F dağılımını kullanan bir istatistiksel testdir [Levene, 1960]. Levene testinden daha güçlü bir test olan Brown-Forsythe testi, Levene testinin modifiye edilmiş halidir [Brown and Forsythe, 1974]. Bir varyans analizi, her bağımlı değişken için kendi grubundan sapan değerleri tespit etmek için kullanılır. Levene testi, istatistiksel olarak yeterli olsa bile bazen varyansların homojenliğini

kanıtlamakta yetersiz kalabilir. Bu durumda Brown-Forsythe testini uygulamak daha güvenilir sonuç verebilir.

Özetle veri analizlerinde Parametrik testlerin uygulanabilmesi için aşağıda sıralanan 3 koşul gereklidir ve bu koşullar birçok istatistiksel test ile sağlanmaya çalışılmalıdır.

1. Veriler normal dağılım göstermeli veya normale yakın bir dağılıma sahip olmalıdır.
2. Bütün gruplar aynı varyans değerine sahip, normal dağılım gösteren, ana kütleden gelmiş olmalıdır yani varyansların homojenlik testi yapılmalıdır.
3. Analiz sonucunda ortaya çıkan hata terimleri tesadüfî birbirinden bağımsız olmalı veya herhangi bir düzenli şekle sahip olmamalıdır.

Kinetic Approach for Investigating the “Microwave Effect”: Decomposition of Aqueous Potassium Persulfate

Başak Temur Ergan* and Mahmut Bayramoğlu

Department of Chemical Engineering, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

S Supporting Information

ABSTRACT: In this work, the specific effect of microwave (MW) energy on chemical reactions was investigated by online monitoring of the decomposition kinetics of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$). Experiments conducted at constant temperature and constant MW power revealed that the rate constant was about 1.1–1.8 times higher than the rate constant of the thermally heated system at the same temperature, depending on the MW power. To model the dependence of the rate constant on the MW power as $k = f(P) \exp(-g(P)/T)$, various functional forms of MW power were envisaged for $g(P)$ (activation energy E_a) and for $f(P)$ (preexponential factor k_o). Linear, quadratic, and cubic polynomial models were tried for both functions. Nonlinear regression analysis was performed and detailed statistical analysis was applied, and the best results were obtained with quadratic $f(P)$ and cubic $g(P)$ functions, with the highest R^2_{adj} (0.9975) and the lowest standard deviation (0.94×10^{-5}). The mathematical model revealed that both the activation energy and preexponential factor were higher than their thermal counterparts (for $P = 0.75 \text{ kW dm}^{-3}$, $k_{o,mw}/k_{o,th} = 120$, $E_{a,mw}/E_{a,th} = 1.12$).

1. INTRODUCTION

Today, the use of nontraditional energy sources is being investigated intensively to reduce the processing time and energy consumption and to improve the product quality in process industries. In this respect, microwave (MW) energy is a promising alternative energy source to accelerate chemical and physical phenomena. MW irradiation has several advantages over conventional heating such as instantaneous and rapid bulk heating, selective heating (with materials that can strongly absorb MW in a less polar reaction medium), and energy saving.^{1,2}

MW energy is now widely used in various areas of material and food processing industries and has great application potentials in the chemical process industry. The first paper³ on the use of MW for synthesis reactions appeared in 1986. Today, a huge amount of literature exists on the MW-assisted organic and material synthesis at laboratory scale, which report spectacular improvements that cannot be obtained by conventional heating method.^{1–4} These improvements may be summarized as higher yield and selectivity at mild reaction conditions and with shorter reaction times. Furthermore, some reactions that cannot be realized using conventional heating are successfully performed under MW irradiation.^{1–4}

According to classical thermodynamics and atomic theory, the energy of a MW photon is too low to break chemical bonds, and in lossy media it can induce only chaotic motions of polar molecules leading to irreversible conversion to thermal energy.^{4,5} Meanwhile, outstanding enhancements observed in MW-assisted chemical system results are far from being explained by this classical approach, usually being grouped under the name of “thermal effect” and “nonthermal” or “specific MW effect”. Briefly, the thermal effect refers to the acceleration of chemical reaction rates by local temperature rise or the superheating of the medium, while specific effect refers to the rate enhancement by virtue of nonthermal interactions of the medium, including

reactant or product molecules with MW photons. Superheating effect reported in the literature is usually explained in the context of “hot-spot” hypothesis successfully applied in sonochemistry.^{1,2,6–15} A nonequilibrium thermodynamic approach was also proposed for this purpose.^{9–11} On the other side, specific MW effect was claimed by many researchers on the basis of the changes of thermodynamic parameters under MW irradiation.^{9–11} The theoretical basis of this hypothesis is still unclear.

It is well-accepted that chemical kinetic study is a strong and comprehensive tool to reveal quantitatively the impact of MW energy on chemical reactions. Various reactions were reported that show similar kinetics in both the presence and absence of MW at comparable temperatures, suggesting the simple dielectric heating of materials by MW.^{9–11,16–19} There are reports, however, which show a clear reaction rate enhancement in the presence of MW radiation, indicating a specific MW effect other than the well-accepted dielectric heating.^{6–8,20,21} The importance of adequate and accurate temperature control in MW reactor for detecting the MW specific effect by kinetic studies is well-reported.^{20–24} It has been proposed that temperature should be measured microscopically due to the temperature gradient in the bulk.^{1,11–14,23–27} In recent years, technical developments on temperature, pressure, and power (energy) measurements and process control allowed one to design specialized computer controlled systems that are adapted to chemical synthesis, extending the possibilities of MW-assisted reaction engineering.²⁰

In the first comparative kinetic study involving microwave and conventionally heated reactions, Raner et al. demonstrated that

Received: October 28, 2010

Accepted: April 24, 2011

Revised: March 30, 2011

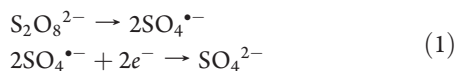
Published: April 24, 2011

nonthermal effects reported by others during the period of 1992–1993 were erroneous.^{25,28} Proponents of nonthermal MW effects subsequently altered their hypotheses to account for those results, but the presence of nonthermal effects is still under debate among all of the authors working in MW chemistry.²⁹ In the kinetic studies, especially after the year 1992, some authors did not find any kinetic difference between Arrhenius parameters (preexponential factor and activation energy) of conventional and MW-assisted reactions.^{12,13,30} Contrarily, a great number of articles reported higher preexponential factors^{31,32} or lower activation energies^{14,26,33–35} in the presence of MW radiation. There are also some papers reporting a different order of reaction and consequently a different reaction mechanism in the presence of MW radiation.³⁶

Contradictory experimental results reported in various papers^{12–14,26,30–36} may be due to the following reasons:

- (a) Applied MW power may not be calculated correctly.
- (b) The reaction medium may not be irradiated by constant and continuous MW during the experiment (intermittent or pulsed MW power applications do not fulfill constant MW power condition).
- (c) Constant-temperature conditions may not be satisfied properly, especially in isothermal kinetic experiments.
- (d) Temperature may not be measured accurately due to the low quality of the temperature sensor or due to the temperature gradients developed in the reaction medium.
- (e) The experimental data may not be of sufficient quantity and quality to calculate kinetic parameters accurately.

The aim of this work was to supply reliable kinetic data to elucidate the nature of MW energy–matter interaction in a chemically active system. For this purpose, the radical decomposition kinetics of $K_2S_2O_8$ (an important initiator for free radical polymerization and emulsion polymerization) with simple stoichiometry and simple (first-order) kinetics was chosen



An interesting study on the MW-assisted decomposition of $K_2S_2O_8$ was conducted by Costa et al.³² Kinetic experiments were conducted at two different modes; in the constant-temperature experiments, the vials were rapidly heated to the reaction temperature by exposure to high MW irradiation, and after being kept at constant temperature for a certain time interval, they were quenched to stop the reaction. In pulsed irradiation experiments, the samples were repeatedly (1–4 times) heated to 60–90 °C, within short intervals of time (between 24 and 80 s) at high power level and cooled between the heating periods to collect samples for analysis. A gas bulb thermosensor immersed in the reaction medium was used to monitor the reaction temperature. The kinetic parameters were determined for both heating conditions, and no significant differences were found between them, indicating the absence of nonthermal MW effect in this reaction. The authors reported a rate enhancement up to 4 times in comparison with values obtained under conventional heating, which was ascribed to the development of thermal gradients within the sample (the hot spots) arisen from nonhomogeneous distribution of the applied field or from ionic conduction induced by the dissolved sulfate ions.

It must be noted that this study lacks serious drawbacks: First, a limited number of temperatures were investigated and the kinetic calculations were based on a limited number of kinetic

data. Furthermore, the experiments were not well organized to assess the effects of temperature and MW power independently. In constant-temperature mode, the MW power were varied from high initial values such as 1200 W to low final values such as 100 W by the control system to maintain the temperature constant. These isothermal experiments are not suitable to reflect the effect of the MW power on the kinetic parameters. On the other hand, the pulsed irradiation experiments were neither conducted at constant temperature nor at constant power conditions. Consequently, the experimental results cannot be used for isothermal kinetic calculations.

In this work, various precautions were undertaken to eliminate various drawbacks of previous kinetic studies. For precise kinetic calculations, an online monitoring system was set up, allowing accurate temperature, concentration, and MW power measurements. The MW power and temperature were selected as primary process variables for the isothermal kinetic plan. MW power was applied continuously to ensure a permanent exposure of the reaction medium to MW irradiation. To accomplish both constant temperature and constant MW power supply during the reaction time, a simple but efficient technique was applied during the reaction by withdrawing thermal energy at a constant rate from the reactor. Finally, mathematical correlations were derived between the kinetic parameters and process variables using an Arrhenius type model. Extensive statistical analysis was conducted to test and validate both the kinetic data and the mathematical models.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Analytical grade $K_2S_2O_8$ was used directly as received from Merck. Bidistilled water was used in all of the experiments.

2.2. Experimental Setup. The experimental setup is shown in Figure 1. a Pyrex three-necked and round-bottomed glass reactor with 250 cm³ total volume was used in the experiment. It was insulated with fiberglass and Teflon film to prevent heat loss (insulation thickness, 1.25 cm). The insulation was applied for more precise energy calculations. The materials used in the reactor system were all transparent to MW radiation. For accurate kinetic calculations, uniform conditions of temperature and concentration in the reactor were accomplished by two ways: Magnetic stirring at 160 rpm in the reactor and external circulation of the reaction medium between the reactor and spectrometer flow-through cell at a flow rate between 3 and 35 cm³ min⁻¹. Furthermore, the flow rate was used also as a control variable to adjust the heat withdrawal rate by cooling the recirculated stream from T_R (the reaction temperature) down to T_C (usually 20 °C, the room temperature) in the cooling bath. Since the liquid flow rate, T_R , and T_C were all constant during the reaction, the heat withdrawal rate was also constant. In this way it was possible to supply continuous MW energy at constant rate to the reaction medium. Precautions were also taken to ensure a well-mixed state in the flow-through cell.

The water samples used in the runs were deoxygenated by purging with N_2 gas prior to the runs. A typical run was accomplished as follows: 10 cm³ water and 0.8 mmol $K_2S_2O_8$ were loaded into the glass reactor and stirred during 5 min at room temperature for dissolution. Then, 190 cm³ of distilled water heated to the desired temperature was added rapidly into the reactor and the circulation was started, at the same time N_2 gas was bubbled in the reactor for purging. When the recirculation

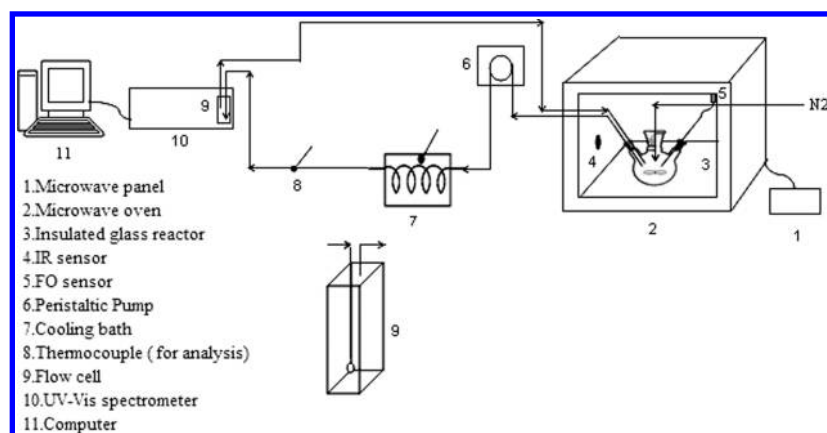


Figure 1. Online MW experimental setup.

line and the flow cell were filled with liquid in approximately 2 min after the addition of hot water, MW energy supply was initiated.

A conventional (thermal) kinetic study was conducted under similar conditions in the same reactor immersed in a water bath (Julabo F-12, Julabo Labortechnik, Seelbach, Germany). The flow rate of the circulated stream was kept constant at $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. The temperatures of the reaction mixture and of the inlet stream to the flow cell were measured by Pt-100 thermocouples (Julabo) with an accuracy of $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Microwave Instrument. In this study, a multimode MW equipment (Start-S model, Milestone S.r.l., Sorisole, Italy) was used, which has the following specifications: cavity volume, 44.73 dm^3 ; dimensions, $3.5 \times 3.3 \times 3.7 \text{ dm}$; MW frequency, 2.45 GHz ; maximum (nominal) MW power, 1000 W . The control panel of the MW instrument allows setting, controlling, and monitoring various of operational modes such as linear temperature rise, constant temperature, and constant power. On the other hand, magnetic stirring is also provided in situ; for this purpose, a Teflon coated magnet bar is placed in the reactor and the stirring rate is set from the control panel.

For precise temperature measurements, the MW equipment was equipped with two temperature sensors:

(a) A fluoroptic (FO) sensor (ATC-FO-300008 type, MLS GmbH, Leutkirch, Germany) was immersed in the reactor in a glass capillary sheath. The accuracy of the sensor is $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, and the response time is 2 s. This sensor was periodically checked using an instrument (Testo-915-1, Omni Instrument, Dundee, Scotland, U.K.) used for calibration purpose.

(b) An infrared (IR) sensor (accuracy, $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; IRTC-500 model, Milestone) was used to measure the outer surface temperature of the reactor. As known, the IR sensor's sensitivity is closely related to the distance from the surface of the reactor and surface geometry and color (being transparent or colored).²⁰ Therefore, in the MW works, the IR sensor was calibrated to monitor the temperature of the insulated surface of the reactor. The surface temperature rise during a run was typically less than $2 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4. Calibration of the MW Power Output. The power calibration test was carried out in accordance with the standard method (IEC/EN 60705).^{37–39} The details of the calibration procedure and the calculation of MW power P have been described in the Supporting Information. To account for the differences

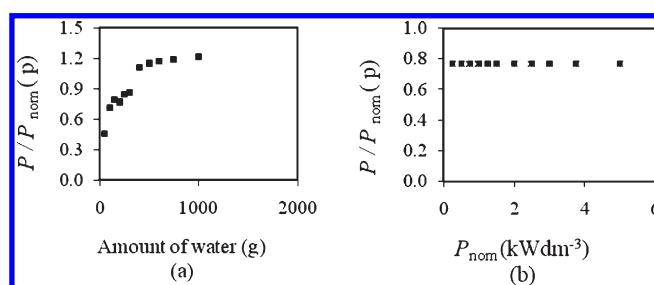


Figure 2. Correction factor (p) as function of (a) water load and (b) P_{nom} .

between the absorbed power P and the applied nominal power P_{nom} , a correction factor (p) was defined as P/P_{nom} . The correction factor versus water load is shown in Figure 2a, and p versus P_{nom} is shown in Figure 2b. According to Figure 2a,b, p is a function of the amount of water but is independent of P_{nom} . p was calculated as 0.768 for the 200 g water load of the reactor used in our experiments.

2.5. Online Monitoring of the Reaction Kinetics. The kinetics of the reaction eq 1 was monitored by measuring online the $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration at 215 nm by spectrophotometric method, which is simpler, faster, and more accurate than the methods used in previous studies.^{32,40–45} The calibration procedure and relevant data have been given in detail in the Supporting Information.

2.6. Data Analysis. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration was held constant in all experiments at 4 mM, which was selected to limit absorbance values under 1.5, as is suggested for spectrophotometric analysis. Reaction conversions were determined according to eq 2, derived from the stoichiometry of the reaction eq 1 and with application of the additivity rule of the molar absorbances of the species in the reaction medium.

$$X_A = 1.02(1 - A/A_0) \quad (2)$$

where the multiplying factor 1.02 is calculated as

$$1/(1 - 2\varepsilon_2/\varepsilon_1) = 1.02 \quad (3)$$

A_0 and A are the absorbances of the reaction medium at the beginning of the reaction and at time t , respectively, X_A is the conversion of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and ε_1 and ε_2 are molar absorptivities of

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and K_2SO_4 , respectively ($\varepsilon_1 = 0.3019 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon_2 = 0.0030 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

On the other hand, the volume of the external line is 3.5 cm^3 , and the volume of the flow cell is 3.5 cm^3 ; thus, the total volume of the reaction mixture outside the MW cavity is 7 cm^3 . Because the total reaction medium is 200 cm^3 , the reaction volume inside the MW cavity is 193 cm^3 . To account for the time spent by the reaction mixture outside the MW oven, the reaction time was calculated as

$$t = (193/200)t_{\text{clock}} \quad (4)$$

where t_{clock} is the clock time and t is the reaction time in the system.

2.7. Modeling the Effect of MW Energy on the Rate Constant. For isothermal kinetic experiments, constant temperature must be maintained in the reactor. Furthermore, to discern the specific MW effect, constant power must be supplied to the reaction system. Both constant temperature and constant power conditions seem to be hardly realizable at the same time, since constant (and continuous) power supply results in a nonlinear temperature rise during the reaction. Various isothermal kinetic studies reported in the literature were conducted under intermittent and/or dynamically variable MW power supply,^{25,28,32,34,36} which hinders measurement of the effect of the MW power on the rate constant. For a solution of this problem, it was planned to remove a part of the heat content of the reaction medium externally without disturbing the MW field in the cavity of the oven. In this way, it was hoped to supply continuous and constant MW power to the reaction medium.

The experiments showed that the external flow rate (to the flow-through cell of the spectrophotometer) and nominal MW power supply to the oven may be used as process variables which must be set to carefully chosen values to maintain a given MW power constant within 5% error.

In the study, it was planned to investigate the temperature in the range of $70\text{--}95^\circ\text{C}$ and the volumetric MW power in the range of $0.1\text{--}0.75 \text{ kW dm}^3$ of reaction volume. These ranges were selected mainly by considering the technical limitations of the MW oven and the reaction system; lower temperature and power values resulted in very long reaction times with noisy kinetic data. On the other hand, it was not possible to reach higher volumetric MW power due to process control problems. It was decided to investigate both parameters at eight levels with an initial plan consisting of 64 experiments. During the course of the study, some experiments at low temperature and at high power density were canceled due to control problems or poor kinetic data, while some auxiliary experiments were included sequentially in the plan at specific points to increase the model quality or to test the error homogeneity. The 86 experiments were presented in detail in Supporting Information Table 2. The mean values of the temperature and volumetric power of each run given in this table were calculated at the end of the run, deviating from the plan (target) values within measurement error.

In conventional heating experiments, the reaction temperature was varied between 58 and 85°C . Eight conventional experiments were performed under these conditions. The details of the thermal experimental data were given in Supporting Information Table 3.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Estimation of the Experimental Error. To estimate the standard deviation of the experimental rate constant, three

Table 1. Experimental Error Data

T ($^\circ\text{C}$)	P (kW dm^{-3})	$k \times 10^{-4}$ (s^{-1})	$s \times 10^{-4}$	% relative error
77.2	0.569	0.76	0.03	3.9
86.9	0.684	2.77	0.09	3.2
86.8	0.746	2.60	0.05	1.9
88.4	0.228	3.06	0.07	2.3

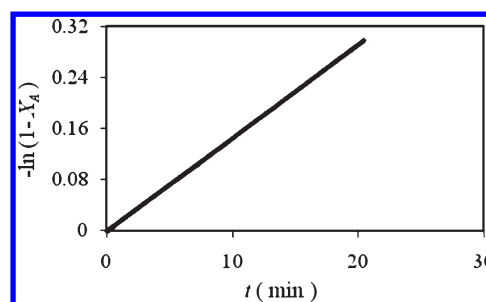


Figure 3. Typical first-order kinetic plot for MW-assisted decomposition of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. (These experiment conditions are given as no. 5 in Supporting Information Table 2).

replicates were conducted at various process conditions to test also the error homoscedasticity. The results are given in Table 1. To test the homogeneity of variances, Levene's test was applied, which uses the F distribution performing a one-way analysis of variance (ANOVA).⁴⁶ According to this test, the probability associated with the F statistic was found to be 0.3864, accepting the variance homogeneity at the 0.05 significance level. Another test used for this purpose is Brown–Forsythe's test⁴⁷ according to which the probability associated with the F statistic was calculated as 0.2622, accepting again the assumption of homoscedasticity. In conclusion, the average value of the standard deviation of the experimental error (s) was estimated at 3×10^{-6} .

3.2. Kinetic Analysis. The kinetic study showed that MW-assisted decomposition kinetics of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in aqueous solutions follows first-order rate law similar to the thermal heating mode, as also documented in previous studies.^{32,40–45} Excellent fits with correlation coefficient R^2 higher than 0.999 with more than 200 data points were obtained in linear regression for the calculation of the rate constants according to

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (5)$$

A typical kinetic plot is shown in Figure 3.

The Arrhenius plot related to the thermal heating experiments is shown in Figure 4. The activation energy (E_a) and preexponential factor (k_o) values are given in Table 2. Confidence intervals of 95% for E_a and of $\ln(k_o)$ were estimated as $108.9\text{--}121.1$ and $31.8636\text{--}27.6215$, respectively. From the latter interval, the confidence interval for k_o was calculated as $(0.99\text{--}68.9) \times 10^{12}$. As seen, both Arrhenius parameters values reported in the literature fall on the lower intervals found in this study. The discrepancies may be due to the low accuracy of their analytical method and limited number of experimental data in the calculation of the kinetic parameters.

3.3. Premodeling Analysis of the Kinetic Data. Experiments showed that the MW power level applied during the reaction influenced the reaction kinetics. The ratio ($k_{\text{mw}}/k_{\text{th}}$) is useful to

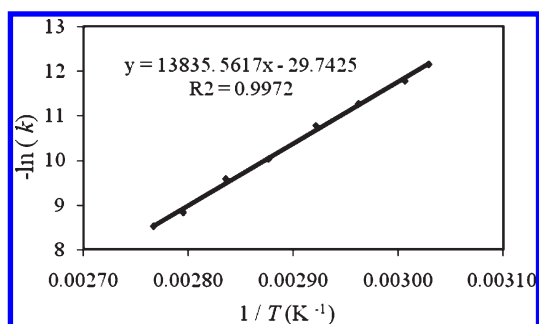


Figure 4. Arrhenius plot of $K_2S_2O_8$ decomposition under thermal heating (thermal experimental data are given in Supporting Information Table 3).

Table 2. Arrhenius Parameters of Thermal Heating

	Arrhenius parameters	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	$k_o \times 10^{12}$ (s ⁻¹)
this study	115	8.26
Costa ³²	109	1.11

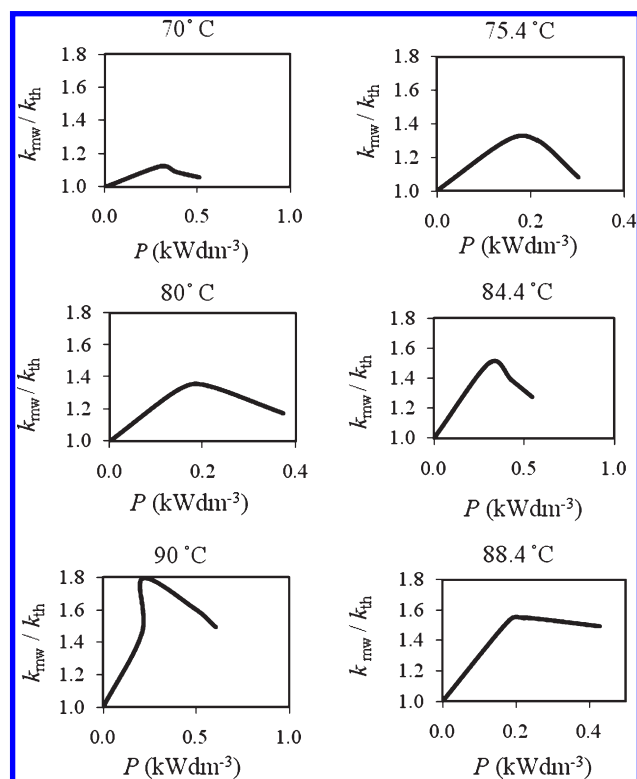


Figure 5. Dependence of the rate constant on MW power at different temperatures.

reflect more clearly the relative impact of MW energy on the reaction kinetics. At low temperatures below 70 °C, this ratio is nearly equal to 1. On the other hand, the highest ratio is 1.8 at the highest temperature investigated in this study (92.3 °C). As also discerned from Figure 5, the functional dependence of the rate constant on the MW power is not as trivial as the Arrhenius law (which reflects the temperature's effect), which is seen

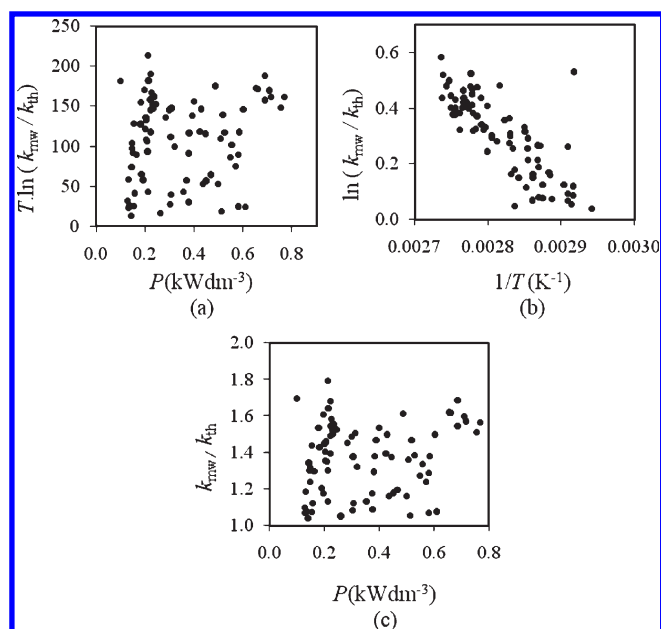


Figure 6. Plots of premodeling analysis of MW data given in Supporting Information Table 2.

also by the dependence of the maximum points on the reaction temperature.

Because no valid theoretical model exists on this subject, a “premodeling” data analysis may be useful to decide on the model type. If an Arrhenius type dependence on temperature is accepted for the rate constant,

$$k_{mw}/k_{th} = (k_{o,mw}/k_{o,th}) \exp[(E_{a,th} - E_{a,mw})/RT] \quad (6)$$

Various cases may be envisaged to check the dependence of the Arrhenius parameters on P . These are outlined as follows.

(1) $k_{o,mw}$ is independent of P and also $k_{o,mw} = k_{o,th}$; then by arranging eq 6

$$T \ln(k_{mw}/k_{th}) = (E_{a,th} - E_{a,mw})/R \quad (7)$$

The plot of $T \ln(k_{mw}/k_{th})$ versus P is given in Figure 6a, which may be used to check the functional dependence of $E_{a,mw}$ on P . A horizontal line is expected for an independence or a well-formed plot for a functional dependence.

(2) $k_{o,mw}$ is independent of P , but $k_{o,mw} \neq k_{o,th}$; then

$$\ln(k_{mw}/k_{th}) = \ln(k_{o,mw}/k_{o,th}) - (E_{a,th} - E_{a,mw})/RT \quad (8)$$

The plot of $\ln(k_{mw}/k_{th})$ versus $1/T$ is given in Figure 6b. A linear plot is expected for the independence of $E_{a,mw}$ from P , in which case $E_{a,mw}$ and $k_{o,mw}$ may be calculated from this (Arrhenius) plot.

Scattered data in Figure 6a,b reject the hypothesis that $k_{o,mw}$ does not depend on P .

(3) $E_{a,mw} = E_{a,th}$ ($E_{a,mw}$ is independent of P); then

$$k_{mw}/k_{th} = k_{o,mw}/k_{o,th} = f(P) \quad (9)$$

k_{mw}/k_{th} is plotted against P in Figure 6c. A well-formed plot is expected for a functional dependence of $k_{o,mw}$ on P . As seen, scattered data are not in favor of the hypothesis that $E_{a,mw}$ is independent of P .

Table 3. Model Types for $f(P)$ and $g(P)$ in Equation 10^a

model no.	polynomial degree		param no.	R^2_{adj}	R^2_{pred}	$s \times 10^{-5}$		
	$f(P)$	$g(P)$				s_1	s_2	r
1	linear	quadratic	3	0.9966	0.9965	1.09	1.30	2
2	quadratic	quadratic	4	0.9966	0.9964	1.10	1.33	1
3	quadratic	cubic	5	0.9975	0.9973	0.94	1.03	1
4	cubic	quadratic	5	0.9973	0.9970	0.97	1.01	1
5	cubic	cubic	6	0.9974	0.9970	0.96	1.05	4

^a The row in bold indicates the “best” model.

In conclusion, this data analysis leads to the general case that both $k_{o,mw}$ and $E_{a,mw}$ are functions of P .

$$k = f(P) e^{[-g(P)/T]} \quad (10)$$

3.4. Mathematical Modeling. The data used for mathematical modeling data have been given in Supporting Information Table 4. In the absence of any theoretical model, various functional forms are envisaged empirically for $f(P)$ and $g(P)$. In this section, the results of a continuing modeling study are presented, where various polynomials are tried for $f(P)$ and $g(P)$. Because the dimension of the kinetic data was large, high-degree polynomials might be tried, but the order was restricted to three for both functions, since preliminary regression studies showed that some higher order models predicted physically impossible kinetic parameters (e.g., negative k_o values).

The nonlinear regression analysis was performed by the Levenberg–Marquardt method^{48,49} using the MATLAB optimization toolbox. The standard SSE was minimized as an objective function

$$\text{SSE} = \sum e^2 \quad (11)$$

where “ e ” is the difference between the experimental and model k values (modeling error or residual). The following options were used in the regression: termination tolerance for the objective function, 10^{-20} ; maximum function evaluation number, 10^4 ; maximum iteration number, 10^4 . Initially, regression was performed using T (K) as an independent variable. But due to the poor convergence of the minimization task, a variable transformation was found useful from T to $10^3/T$. On the other hand, a logarithmic transformation of the dependent variable (the rate constant) was also attempted in order to improve the results, but generally poor convergence was obtained. Finally, weighted (robust) nonlinear regression analysis was also applied, using another objective function proposed in the literature such as “least median square” or different weight functions. But no improved results were obtained (perhaps due to the homogeneity of the error variance as mentioned in section 3.1).

Various statistics were used for model discrimination. These are, namely, the following: R^2_{adj} , adjusted correlation coefficient which takes into account the number of model parameters; R^2_{pred} , predicted correlation coefficient which reflects the prediction capability of the model; s_1 , standard deviation of the residuals; s_2 , standard deviation of the studentized residuals; r , number of outliers.

The details of the regression analysis results are given comparatively in Table 3. Some models which did not converge in spite of using various starting points, such as “linear–linear” or “quadratic–linear” models, are not presented in this table.

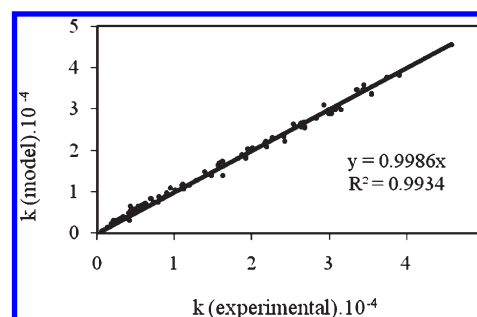
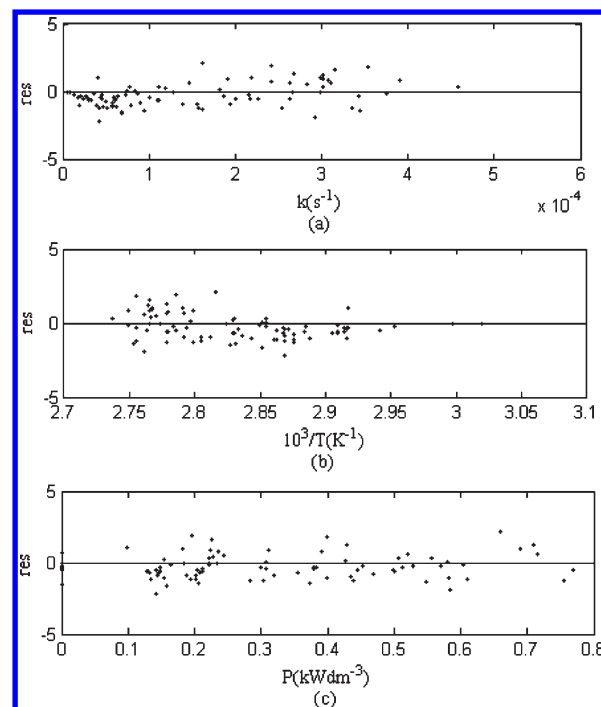
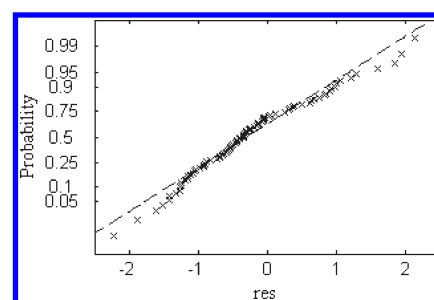
Figure 7. Fit between experimental and model k values for model no. 3.Figure 8. (a) Residual plots between studentized residuals and experimental k , (b) inverse of the temperature, and (c) volumetric MW power.Figure 9. Normal probability plot of the studentized residuals (res).

Table 3 shows that high-order polynomials are necessary to model Arrhenius parameters. This arises probably from the nonlinear (unknown) dependence between P and Arrhenius parameters. All of the criteria presented in Table 3 indicate model no. 3 as the “best” model. In the context of the rule “the simpler the better”, model no. 2 may be accepted as the second best model.

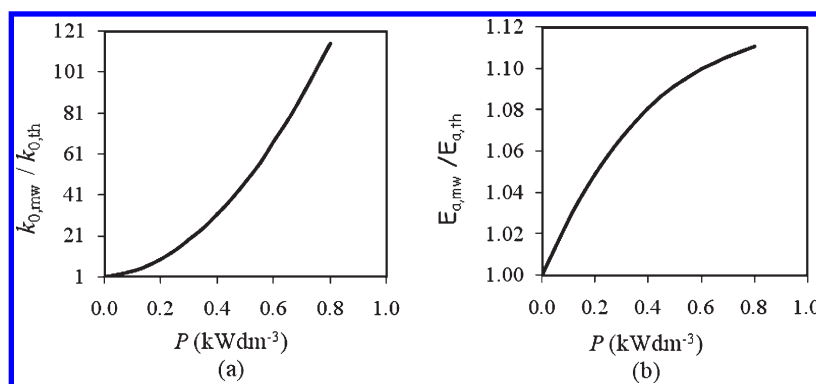


Figure 10. $k_{o,mw}/k_{o,th} - P$ and $E_{a,mw}/E_{a,th} - P$ profile according to model no. 3.

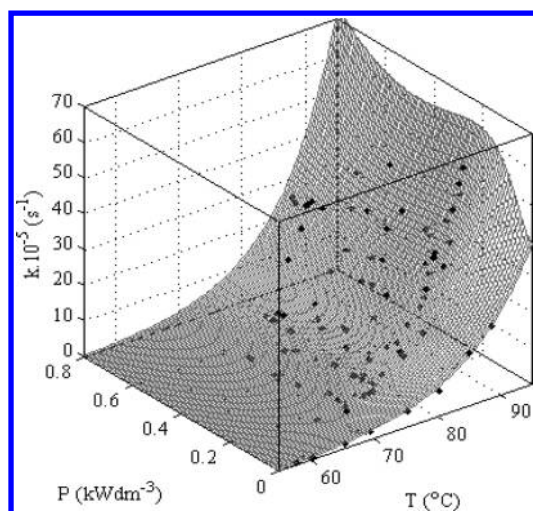


Figure 11. $k - P - T$ surface for model no. 3.

The Arrhenius parameters of model no. 3 are given in

$$k_{o,mw}/s^{-1} = (8.26 + 88P + 1362P^2) \times 10^{12} \quad (12a)$$

$$E_{a,mw}/(kJ \text{ mol}^{-1}) = 115.0 + 33.85P - 30.81P^2 + 10.49P^3 \quad (12b)$$

To further test the validity of this model, the fit between experimental and model k values is presented in Figure 7.

On the other hand, a useful tool to test the statistical validity of the model is the residual analysis in order to detect the outliers and test the normality of the residuals. This analysis may be performed graphically; Figure 8 depicts various plots between studentized residuals (res) and the model dependent variable and independent variables. As seen, residual values are randomly distributed and no special trends are detected. Figure 9 presents the normality test of the residuals. In addition to these graphical tests, numerical goodness of fit tests were also performed using the related functions of the MATLAB statistic toolbox such as “Lilliefors test” and “Jarque-Bera test” for model selection and validation purposes.

Model no. 3 was used finally to express graphically the dependence of the kinetic parameters to the volumetric MW power. These are plotted in Figure 10a,b. Surprisingly, the activation energy increases with MW power, up to 12% when compared to the thermal counterpart value for the volumetric

MW power value of 0.75 kW dm^{-3} . Furthermore, the 3D surface plot of eqs 12a and 12b for model no. 3 is presented in Figure 11, with experimental data points.

4. CONCLUSION

An experimental setup was designed to investigate the specific (nonthermal) MW effect on the kinetics of chemical reactions. The main characteristics of the systems may be summarized as follows: online monitoring of the reaction extent, which allows getting reliable kinetic data of high number to calculate the rate constant more accurately; online monitoring and control of the reaction temperature using fluoroptic (FO) and IR sensors and online monitoring and control of MW energy supply.

This experimental system allowed setting both the constant temperatures and constant MW energy supply conditions necessary to estimate independently from each other the effects of temperature and MW energy input to a reacting medium, differently from previous kinetic studies.

The experiments showed that MW energy input influences the decomposition rate of $K_2S_2O_8$ in aqueous solution. The reaction order is not affected, but the rate constant is influenced by MW irradiation. The increase in the rate constant is not as high as expected when compared to previously reported values. Thus, these results neither prove nor reject the existence of a strong “specific MW” effect on chemical reactions.

The functional dependence of the rate constant on the MW energy input rate is not as trivial as the Arrhenius law which reflects the temperature’s effect. A detailed analysis of the kinetic data revealed that the frequency factor and activation energy are a function of the MW energy supply. Polynomial type functions were used to model the kinetic parameters with temperature and MW energy supply. Nonlinear regression and detailed statistical analysis were performed to validate the model which revealed that both kinetic parameters increase with increasing MW energy supply.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Text describing the calibration procedures of the microwave power output and UV, figures showing the load curve for flask containers, UV spectra of $K_2S_2O_8$ and K_2SO_4 , calibration curves of $K_2S_2O_8$, and MW-assisted decomposition of $K_2S_2O_8$, and tables listing molar absorptivities, microwave experimental data, thermal (conventional) experimental data, and experimental data for mathematical modeling.

This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: 00 90 262 6052113. Fax: 00 90 262 6052105. E-mail: btemur@gyte.edu.tr.

ACKNOWLEDGMENT

We thank the Gebze Institute of Technology (GIT) research fund for partial support.

SYMBOLS

E_a = activation energy (kJ mol^{-1})
 k_o = preexponential factor (s^{-1})
 T = temperature ($^{\circ}\text{C}$ or K)
 T_R = reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 T_C = room temperature (usually 20°C)
 k = first-order rate constant (s^{-1})
 P = absorbed MW power (or test power) (kW dm^{-3})
 P_{nom} = nominal MW power (kW dm^{-3})
 p = correction factor for MW power
 R^2 = correlation coefficient
 s = standard deviation of the experimental error
 s_1 = standard deviation of the residuals
 s_2 = robust standard deviation of the residuals
 t = reaction time or residence time (min)
 X_A = Conversion of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 A = absorbance
 r = number of outliers
 res = studentized residual

Acronyms

FO = flouroptic sensor
 IR = infrared sensor
 MW = microwave
 SSE = sum of squared errors

Subscripts

mw = MW heating
 th = thermal heating (or conventional heating)

REFERENCES

- (1) Kappe, C. O. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1127.
- (2) Clark, D. E.; Folz, D. C.; West, J. K. Processing Materials with Microwave Energy. *Mater. Sci. Eng., A* **2000**, *287*, 153.
- (3) Gedye, R.; Smith, F.; The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- (4) Sanghi, R. Microwave Irradiation. Way to Eco-friendly, Green Chemistry. *Resonance* **2000**, *77*.
- (5) Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S. J.; Mingos, D. M. P. Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- (6) Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P. Superheating Effect Associated with Microwave dielectric heating. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 674.
- (7) Kuhnert, N. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal MW Effects? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1863.
- (8) Laurent, R.; Laporterie, A.; Dubac, J.; Berlan, J.; Lefevre, S.; Audhuy, M. Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality? *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7099.
- (9) Perreux, L.; Loupy, A. A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199.
- (10) De La Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-thermal Microwave Effects. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.
- (11) Perreux, L.; Loupy, A. *Microwaves in Organic Synthesis*; Wiley: Weinheim, Germany, 2002.
- (12) Lidstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave Assisted Organic Synthesis—A Review. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225.
- (13) Berlan, J. Microwaves in Chemistry: Another Way of Heating Reaction Mixtures. *Rad. Phys. Chem.* **1995**, *45*, 581.
- (14) Lewis, D. A.; Summers, J. D.; Ward, T. C.; McGrath, J. E. Accelerated Imidization Reactions Using Microwave Radiation. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1647.
- (15) Kabza, K. G.; Chapados, B. R.; Gestwicki, J. E.; McGrath, J. L. Microwave-Induced Esterification Using Heterogeneous Acid Catalyst in a Low Dielectric Constant Medium. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1210.
- (16) Esveld, B.; Chemat, F.; Haveren, J. V. Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor, Part I: Design and Modeling. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 3.
- (17) Esveld, B.; Chemat, F.; Haveren, J. V. Pilot Scale Continuous Microwave Dry-Media Reactor, Part II: Application to Waxy Esters Productions. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 5.
- (18) Xiaoqing, Y.; Kama, H. Study on the Key Problems of Interaction between Microwave and Chemical Reaction. *Front. Electr. Electron. Eng.* **2007**, *2*, 473.
- (19) Herrero, M. A.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O. Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36.
- (20) Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. Microwave assisted synthesis—A Critical Technology Overview. *Green Chem.* **2004**, *6*, 128.
- (21) Strauss, C. R. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects? Response to the Highlight by N. Kuhnert. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3589.
- (22) Stadler, A.; Pichler, S.; Horeis, G.; Kappe, C. O. Microwave-Enhanced Reactions under Open and Closed Vessel Conditions. A Case Study. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3177.
- (23) Jahngen, E. G. E.; Lentz, R. R.; Pesheck, P. S.; Sackett, P. H. Hydrolysis of Adenosine Triphosphate by Conventional or Microwave Heating. *J. Org. Chem.* **1990**, *10*, 3406.
- (24) Hosseini, M.; Stiasni, N.; Barbieri, V.; Kappe, C. O. Microwave-Assisted Asymmetric Organocatalysis: A Probe for Nonthermal Microwave Effects and the Concept of Simultaneous Cooling. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1417.
- (25) Raner, K. D.; Strauss, C. R.; Vyskoc, F.; Mokbel, L. A Comparison of Reaction Kinetics Observed under Microwave Irradiation and Conventional Heating. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 950.
- (26) Shibata, C.; Kashima, T.; Ohuchi, K. Nonthermal Influence of Microwave Power on Chemical Reactions. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35A*, 316.
- (27) He, W.-D.; Pan, C.-Y.; Lu, T. Soapless Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate through Microwave Heating. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2455.
- (28) Raner, K. D.; Strauss, C. R. Influence of Microwave on the Rate of Esterification of 2,4,6-Trimethylbenzoic Acid with 2-Propanol. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6231.
- (29) Perreux, L.; Loupy, A. *Microwaves in Organic Synthesis*; Wiley: Weinheim, Germany, 2006.
- (30) Galema, S. A. Microwave Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 233.
- (31) Binner, J. G. P.; Hassine, N. A.; Cross, T. E. The Possible Role of Pre-exponential Factor in Explaining the Increased Reaction-Rates Observed during the Microwave Synthesis of Titanium Carbide. *J. Mater. Sci.* **1995**, *21*, 5389.
- (32) Costa, C.; Santos, V. H. S.; Araujo, P. H. H.; Sayer, C.; Santo, A. F.; Fortuny, M. Microwave-Assisted Rapid Decomposition of Persulfate. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2011.

- (33) Bao, J.; Zhang, A. Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles Prepared through Microwave Emulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2815.
- (34) Adnadevic, B.; Gigov, M.; Sindjic, M.; Jovanovic, J. Comparative Study on Isothermal Kinetics of Fullerol Formation under Conventional and Microwave Heating. *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 570.
- (35) Kuslu, S.; Bayramoglu, M. Microwave-Assisted Dissolution of Pyrite in Acidic Ferric Sulfate Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5145.
- (36) Wragg, D. S.; Byrne, P. J.; Giriat, G.; Ouay, B. L.; Gyepes, R.; Harrison, A.; Whittaker, A. G.; Morris, R. E. In Situ Comparison of Isothermal Kinetics under Microwave and Conventional Heating. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 20553.
- (37) *Household Microwave Ovens—Methods for Measuring Performance*, Standard No. 60705; International Electrotechnical Commission: Geneva, Switzerland, 2006.
- (38) Soltysiak, M.; Erle, U.; Celuch, M. Load Curve Estimation for Microwave Ovens: Experiments and Electromagnetic Modelling. *Mkon Conf. Proc.* **2008**, *1*, 633.
- (39) Swain, M. J.; Ferron, S.; Coelho, A. I. P.; Swain, M. V. L. Effect of Continuous (Intermittent) Use on the Power Output of Domestic Microwave Ovens. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2006**, *41*, 652.
- (40) Price, G. J.; Clifton, A. A. Sonochemical Acceleration of Persulfate Decomposition. *Polym. Commun.* **1996**, *37*, 3971.
- (41) Beylerian, N. M.; Vardanyan, L. R.; Harutyunyan, R. S.; Vardanyan, R. L. Kinetics and Mechanism of Potassium Persulfate Decomposition in Aqueous Solutions Studied by a Gasometric Method. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 212.
- (42) Santos, A. M.; Vindevoghel, P. H.; Graillat, C.; Guyot, A.; Guillot, J. Study of the Thermal Decomposition of Potassium Persulfate by Potentiometry and Capillary Electrophoresis. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1271.
- (43) Li, J.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. Microwave-Assisted Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 23.
- (44) Zhu, X.; Chen, J.; Cheng, Z.; Lu, J.; Zhu, J. Emulsion Polymerization of Styrene under Pulsed Microwave Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 28.
- (45) Zhu, X.; Chen, J.; Zhou, N.; Cheng, Z.; Lu, J. Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate under Pulsed Microwave Irradiation. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1187.
- (46) Levene, H. Robust Tests for Equality of Variances. *Contributions to Probability and Statistics. Essays in Honor of Harold Hotelling*; Stanford University Press: Palo Alto, CA, 1960.
- (47) Brown, M. B.; Forsythe, A. B. Robust Tests for the Equality of Variances. *J. Am. Stat. Assoc.* **1974**, *69*, 364.
- (48) Levenberg, K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. *Q. Appl. Math.* **1944**, *2*, 164.
- (49) Marquardt, D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM J. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.



The effects of microwave power and dielectric properties on the microwave-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol

Başak Temur Ergan^{*}, Mahmut Bayramoğlu

Department of Chemical Engineering, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2012

Accepted 19 August 2012

Available online 25 August 2012

Keywords:

Microwave irradiation

Reaction kinetics

AIBN

Radical decomposition

Solvent effect

Dielectric loss factor

ABSTRACT

The effects of microwave power and solvent–reactant dielectric properties on the kinetics of the decomposition of AIBN in n-butanol were investigated. According to the kinetic data, k increases with increasing microwave power, the dependence becomes stronger at high temperature. The Arrhenius parameters ($E_{a,mw}$, $k_{0,mw}$) were higher than thermal counterparts. To elucidate the nature of microwave effect on chemical reactions, various models to relate the Arrhenius parameters to temperature, microwave power and the dielectric properties of the reaction medium were developed, nonlinear regression analysis was performed to estimate the model parameters and statistical analysis was conducted for model evaluation.

© 2012 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The microwave (MW) energy is widely used in various areas of the process industry especially for heating purpose as it is transferred directly and rapidly to the medium in contrast to conventional (thermal) heating [1]. Meanwhile, it has also great application potentials in chemical industry as a non-traditional energy source. MW-assisted organic and material synthesis studies conducted at laboratory scale reported spectacular results such as higher yield, higher selectivity or accelerated reaction kinetics when compared to conventional heating methods [1].

Polymerization process is candidate to benefit from the advantages of MW energy among which radical polymerization may be especially mentioned. The long induction period necessitates the use of an initiator and/or higher polymerization temperature which may cause unwanted side effects. For these reasons, the application of unusual tools was proposed to accelerate polymerization reactions at low temperatures among which MW, Ultrasound, and supercritical CO₂ may be cited [2–13]. Many published studies ascribed the accelerating effect of MW on the polymerization kinetics to the increase of the initiator decomposition rate [14–16].

For a successful synthesis and design of a MW system for radical polymerization, and generally for any chemical reaction, the

dielectric properties of the system chemicals including solvent, reactants, activated complexes, products and byproducts as function of MW frequency and temperature must be considered [17–21]. In this respect, the dielectric loss factor (ϵ'') or equivalently the loss tangent ($\tan \delta$) is the relevant property used to quantify the extent to which the medium absorbs MW energy [17–21]. It depends on the MW frequency, the medium temperature, as well as the molecular structure of the chemical [17–21]. Unfortunately, loss tangent data of materials, especially of liquids is very scarce and limited.

The aim of this study is to investigate the “specific MW effect” on the kinetics of the radical decomposition of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) which has been widely used as an initiator in radical polymerizations. The kinetic study was conducted between 75 and 100 °C in n-butanol irradiated by 2.45 GHz MW. The major reason of selecting n-butanol as solvent is the existence of reliable dielectric properties–temperature data [20]. On the other hand, no data is reported for AIBN solutions except in solid state; it is essentially microwave-transparent between 20 and 75 °C. Above 75 °C, the dielectric loss factor increases exhibiting a maximum 0.14 between 85 and 95 °C and then decreases up to the melting point 150 °C [17]. Similar behavior was also observed for another initiator 2,2'-azobis(2-methyl-butylonitrile) (AMBN) under the same conditions [18].

Furthermore, chemical kinetic study is a strong and comprehensive tool to reveal quantitatively the impact of MW energy on chemical reactions [22]. Thus, the second aim of the study is to generate also reliable kinetic data to discern the true nature of the MW effect on chemical reactions. For reliable kinetic calculations,

^{*} Corresponding author. Tel.: +90 262 6052113; fax: +90 262 6052105.

E-mail address: btemur@gyte.edu.tr (B.T. Ergan).

an online experimental system was set up allowing accurate temperature, concentration and MW power measurements. The MW power density (P) and the temperature (T) were selected as process variables for the isothermal kinetic plan. Constant temperature, constant and continuous MW power conditions were achieved using a simple but efficient technique during the reaction by withdrawing thermal energy at constant rate from the reactor to ensure a permanent exposure of the reaction medium to MW irradiation. It was intended to derive an Arrhenius type models which encompasses the effects of P as well as the dielectric loss factors (ϵ'') of the reaction medium including solvent and AIBN.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Analytical grade (% 98) AIBN was used directly as received from Acros organics, n-Butanol for analysis was used received from Merck in all the experiments.

2.2. Microwave experimental setup

The experimental setup is shown in Fig. 1. Except some minor changes, the same setup was used in a previous study where technical details of various equipments as well as the calibration of the MW power output were given [22].

2.3. Experimental procedure

A typical run was accomplished as follows: 200 cm³ n-butanol and 10 mmol (1.64 g) AIBN were loaded into the insulated glass reactor (it was insulated with fiberglass and Teflon film to prevent uncontrolled heat loss. The materials used in the reactor system were all transparent to MW radiation) for concentration of 50 mM and stirred until dissolved (about 30 min) at 20 °C and filtered to obtain a clear solution. Then, AIBN solution was heated quickly (in two minutes) to the desired temperature under MW irradiation. At the same time nitrogen gas was bubbled in the reactor for purging oxygen during two minutes. When the temperature of the reaction mixture reached to the desired value, N₂ was turned off and the circulation was started to filled the recirculation line and the flow cell (in two minutes), and finally spectrophotometer was turn on for monitoring the reaction. For accurate kinetic calculations, the

temperature in the reactor was kept constant at preset value within ± 0.2 °C accuracy by the sophisticated PID control system of the equipment using highly a sensitive fluoroptic sensor. Furthermore, magnetic stirring at 160 rpm in the reactor and external circulation of the reaction medium between the reactor and spectrometer flow-through cell contributed to the success of the temperature control by keeping uniform temperature in the reactor and more importantly by removing the heat generated due to MW energy absorbed by the reactor medium. Based on thermal heating experimental and thermal calculation data, the flow rates were selected at appropriate values between 4 and 17.5 cm³ min⁻¹ as function of the MW power applied to adjust the heat withdrawal rate by cooling the re-circulated stream from T_R (the reaction temperature) down to T_C (usually 20 °C, the room temperature) in the cooling bath. As the liquid flow rate, T_R and T_C were all constant during the reaction the heat withdrawal rate was also constant. In this way it was possible to supply continuous MW energy at constant rate to the reaction medium. On the other hand, the reactor was well insulated to prevent uncontrolled heat loss to ensure more precise thermal calculations. This situation is discussed in detail in the previous study [22].

In the study, it was purposed to investigate the temperature in the range 75–100 °C and the volumetric MW power in the range 0.1–0.25 kW dm⁻³ of reaction volume. These ranges were selected mainly by considering the technical limitations of the MW oven and the reaction system. In MW-assisted experiments, two process variables were considered: T was studied at six levels between 75 and 100 °C. The maximum temperature was chosen by taken into account the boiling point of n-butanol. On the other hand, low reaction rates at low T and P resulted with noisy kinetic data. Finally, it was not possible to supply high P especially at low temperatures due to process control problems. Under these constraints, it was decided to investigate P at four levels as 0.15, 0.175, 0.2, 0.25 kW dm⁻³. The number of MW experiments was 42 including replicates. Thermal (conventional) experimental study was conducted under similar conditions in the same reactor immersed in an oil bath as reported previously [22]. The flow rate of the circulated stream was kept constant at 7.5 cm³ min⁻¹. 11 thermal experiments including replicates were conducted.

2.4. Online monitoring of the reaction kinetics

In reaction mixture, AIBN decomposes to form two free radicals with the liberation of nitrogen (see Eq. (1) below). The two free

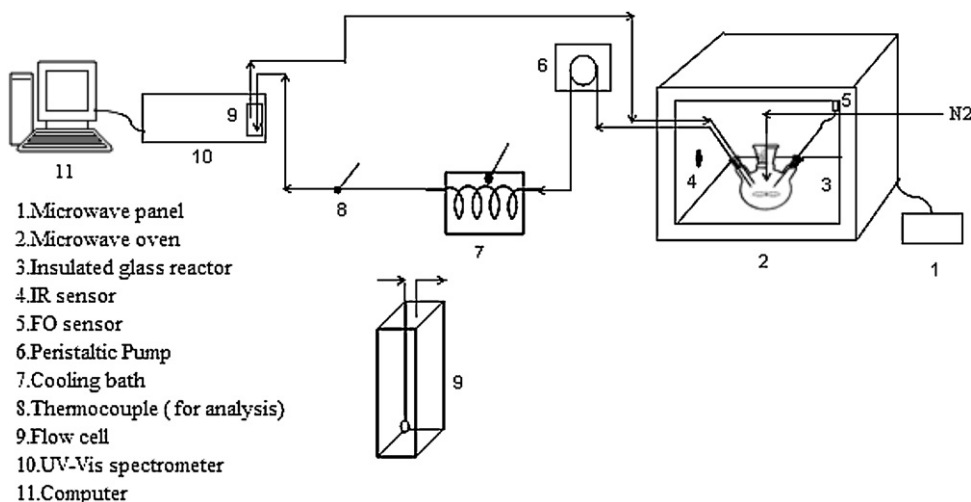


Fig. 1. Online MW experimental system.

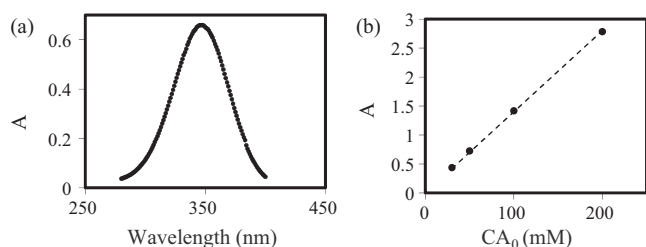
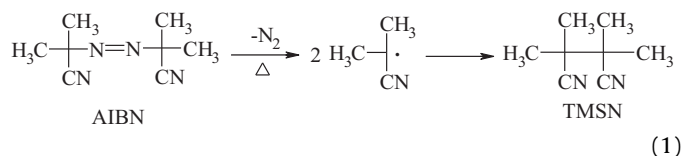


Fig. 2. (a) UV spectra of AIBN (50 mM) in n-butanol between 250 and 450 nm. (b) Calibration curve of AIBN at 347 nm.

radicals can react further to produce the main decomposition product tetramethyl succinodinitrile (TMSN).



In this study, the reaction kinetics was monitored online at 347 nm by spectrophotometric method as more appropriate online analysis. For calibration of UV, solutions of AIBN of concentration between 30 and 200 mM in n-butanol were scanned between 250 and 450 nm using an UV-vis spectrophotometer (Lambda-35, PerkinElmer, Shelton, USA). An UV spectrum of solution of AIBN at the concentration of 50 mM is shown in Fig. 2a. Calibration curves were drawn at different wavelengths between 250 and 450 nm. The highest correlation ($R^2 = 0.9996$) was obtained with wavelength of 347 nm as shown Fig. 2b.

During the runs, the absorbance was measured at intervals of 6 s and approximately 80–210 absorbance–time data points were recorded for each experiment. A typical experimental plot at 347 nm is shown in Fig. 3.

Initial AIBN concentration (C_{A0}) was hold constant in all experiments as 50 mM. Meanwhile, minor departures from this value among experiments resulting in the initial heating phase of the run due to different temperature value, have no influence on the calculation of the rate constant values, the reaction extent X_A is calculated according to Eq. (2)

$$X_A = \left(\frac{1 - A}{A_0} \right) \quad (2)$$

where A_0 and A are the absorbances of the reaction medium at the beginning of the spectroscopic monitoring taken as time = 0 and at time = t , respectively.

On the other hand, a correction was necessary to account for the time spent by the reaction mixture outside the MW cavity. The volume of the external line is 4.9 cm³ and the volume of the flow

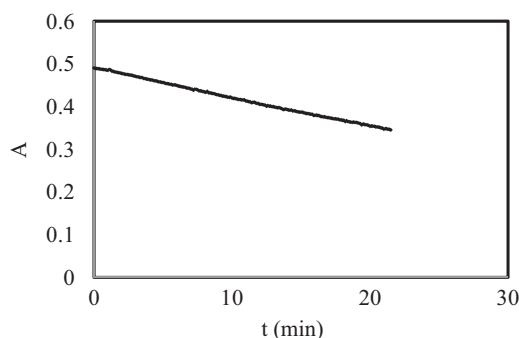


Fig. 3. A typical experimental plot for MW-assisted decomposition of AIBN at 347 nm.

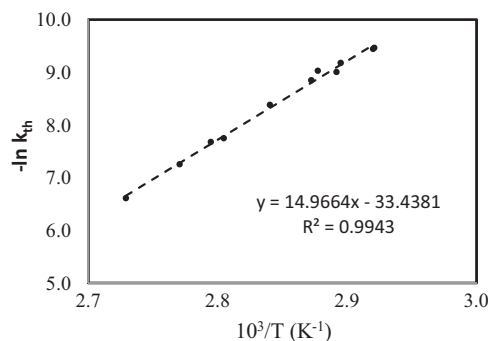


Fig. 4. Arrhenius plot of AIBN decomposition under thermal heating.

cell is 3.5 cm³, thus the total volume of the reaction mixture outside the MW cavity is 8.4 cm³. As the total reaction medium is 200 cm³, the clock time was corrected as

$$t = \left[\frac{(200 - 8.4)}{200} \right] t_{\text{clock}} = 0.958 t_{\text{clock}} \quad (3)$$

where t_{clock} is the clock time and t is the reaction time in the system.

3. Result and discussion

3.1. Thermal (conventional) experiments

The Arrhenius plot related to the thermal experiments is shown in Fig. 4. The activation energy (E_a) and pre-exponential factor (k_0) values are given with literature values in Table 1. As seen, Arrhenius parameters calculated in this study with a relatively polar solvent are lower than those reported in the literature with different nonpolar solvents.

3.2. MW-assisted experiments

The kinetic study showed that MW-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol follows first order rate law similar to the thermal experiments, as also documented in previous studies [2–13]. Excellent fits with correlation coefficient R^2 higher than 0.9975 with more than 200 data points were obtained in linear regression for the calculation of the rate constants according to Eq. (4). A typical kinetic plot for MW-assisted experiment is shown in Fig. 5.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (4)$$

The activation energy (E_a) and pre-exponential factor (k_0) values are given as function of MW power density (P) in Table 2. According to Table 2, both Arrhenius parameters increase with increasing P up to 0.2 kW dm^{−3} where they reach maximum values. Furthermore, the effect of MW on the reaction kinetics is more clearly detected by observing the ratio of $k_{0,\text{mw}}/k_{0,\text{th}}$ as function of P . As seen, the highest kinetic enhancement is obtained for $P = 0.2$ kW dm^{−3}.

MW-assisted experiments showed that the MW power level applied during the reaction influenced the reaction rate constant. The plots of k versus P at various temperatures are shown in Fig. 6.

Table 1

Arrhenius parameters of thermal experiments.

Arrhenius parameters	E_a (kJ mol ^{−1})	$k_0 \times 10^{14}$ (s ^{−1})	Solvent
This study	124.4	3.33	n-butanol
Literature [2,3]	130.1	26.7	toluene
Literature [4]	128.9	15.8	benzene

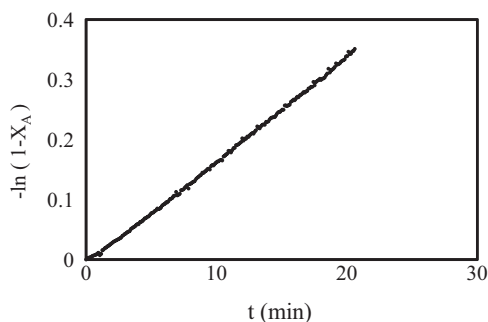


Fig. 5. A typical first-order kinetic plot for MW-assisted decomposition of AIBN.

According to Fig. 6, at low temperatures, the dependence of k to P is slightly positive, while with increasing temperature the dependence becomes stronger.

3.3. Mathematical modeling

In this section, some empirical modeling approaches were presented and discussed. To allow the model to encompass both MW and thermal heating, it was useful to define excess values, Δk_0 and ΔE , as follows

$$k_{0,mw} = k_{0,th} + \Delta k_0 \quad (5a)$$

$$E_{a,mw} = E_{a,th} + \Delta E \quad (5b)$$

In addition to P and T as inherent variables affecting both excess values, dielectric properties of the reaction medium were also selected as relevant variables to improve the generality and applicability of the model. In the next section, a brief survey on the dielectric property of the matter used to quantify the MW absorption property of the reaction medium under MW irradiation was presented.

3.4. Dielectric properties of the reaction medium

The dielectric properties are expressed by a complex permittivity, ϵ^* , containing both real and imaginary parts. The real part, ϵ' , is known as the dielectric constant which is related to the ability of a material to store electromagnetic energy by polarization. The imaginary part, ϵ'' , is termed as the dielectric loss factor which expresses the ability of that material to convert stored electromagnetic energy to heat. Materials with a high dielectric loss inhibit the propagation of electromagnetic waves. The loss tangent ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) is used to quantify the convertible fraction of the absorbed MW energy into heat [17–19].

The dependences of the dielectric data to temperature and molecular structure are not well-documented. For 2.45 GHz MW, The dielectric loss factor data for n-butanol is depicted in Fig. 7 as function of temperature [20]. As seen, ϵ'' is strongly decreasing in the experimental temperature range 75–100 °C, which means that

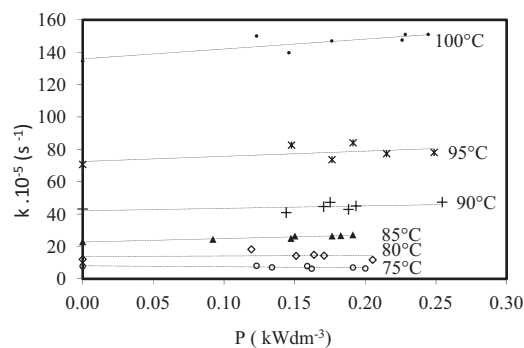


Fig. 6. The effect of P on the rate constant at various temperatures.

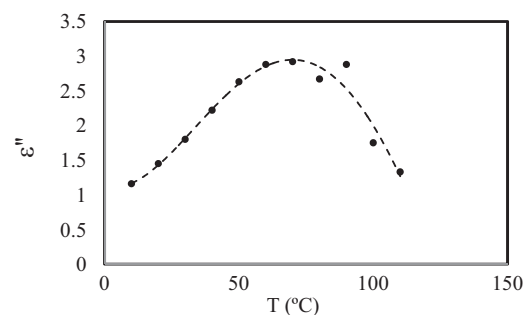


Fig. 7. ϵ'' - T profile of n-butanol at 2.45 GHz.

increasing temperature MW photons is more easily propagating in the medium, with less generation of thermal energy.

On the other hand, dielectric loss factor data for pure AIBN is depicted in Fig. 8. This data were obtained from a broadband dielectric-impedance spectrometer and temperature control system (Concept 71 model 3 MHz–3 GHz, Novocool Cryosystem –100 to +250 °C Novocontrol Technologies, GmbH and Co. KG, Hundsangen, Germany).

3.5. Model development

Due to lack of any theoretical model to evaluate the impacts of P , T as well as the solvent properties on the rate constant, empirical functions of the general forms was assumed as follows

$$\Delta k_0 = f(\epsilon'', P, T) \quad (6a)$$

$$\Delta E = g(\epsilon'', P, T) \quad (6b)$$

Initially, a great number of functional forms were envisaged and evaluated for both functions by nonlinear regression and detailed

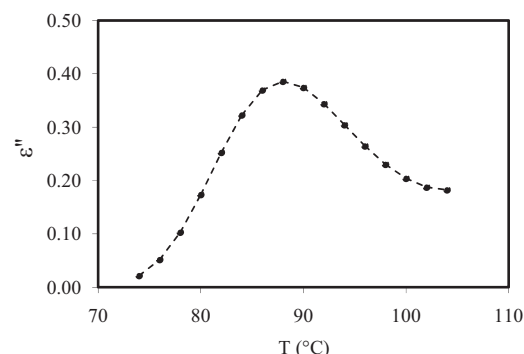


Fig. 8. ϵ'' - T profile of pure AIBN at 2.45 GHz.

Table 2
Arrhenius parameters as function of P .

P (kW dm ⁻³)	Arrhenius parameters		R^2	$k_{0,mw}/k_{0,th}$	$E_{a,mw}/E_{a,th}$
	E_a (kJ mol ⁻¹)	$k_0 \times 10^{14}$ (s ⁻¹)			
0 (thermal)	124.4	3.33	0.9943	1.00	1.00
0.150	126.7	7.57	0.9919	2.28	1.02
0.175	130.0	22.55	0.9953	6.78	1.04
0.200	134.2	91.78	0.9982	27.60	1.08
0.250	131.9	43.14	0.9971	12.97	1.06

Table 3Model types and ε_s'' , ε_A'' , T , P parameters for Δk_0 and ΔE .

Model no.	Δk_0				ΔE				$s \times 10^{-5}$	R^2_{adj}	R^2_{pred}	% e_r	% max e_r
	T	ε_s''	ε_A''	P	T	ε_s''	ε_A''	P					
1		✓	✓			✓	✓		2.00	0.9994	0.9993	3.25	9.87
2 ^a		✓	✓	✓		✓	✓	✓	1.89	0.9994	0.9994	2.78	7.16
3		✓	✓	✓		✓	✓	✓	1.91	0.9994	0.9993	3.61	13.79
4				✓				✓	1.89	0.9994	0.9993	3.84	13.58
5 ^a	✓				✓				1.68	0.9996	0.9992	2.76	9.43
6 ^a	✓			✓	✓			✓	1.41	0.9997	0.9996	2.78	12.13

^a The rows indicate the “best candidate” models.

✓ Indicates the existence of the related term in the model.

statistical analysis using various statistical indicators such as the standard deviation (s), percent relative error % e_r and its maximum value, the multiple correlation coefficients; R^2_{adj} which takes into account the number of model parameters and R^2_{pred} which reflects the prediction capability of the model. The models selected at the end of the first model screening stage are summarized below.

Model 1. In this model, it was assumed that $\Delta k_0 = f(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'')$ and $\Delta E = g(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'')$. Additive type models were tried for both functions. General equation for model 1 is given in Eq. (7).

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'' \quad (7)$$

Model 2. $\Delta k_0 = f(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'', P)$ and $\Delta E = g(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'', P)$. Additive type model forms were taken into account for both functions as follows

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'' + a_3 P \quad (8)$$

Model 3. $\Delta k_0 = f(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'', P)$ and $\Delta E = g(\varepsilon_s'', \varepsilon_A'', P)$. Product type model forms were considered for both functions as expressed in Eq. (9)

$$\Delta k_0, \Delta E = a_0 + (a_1 \varepsilon_s'' + a_2 \varepsilon_A'')P \quad (9)$$

Model 4. $\Delta k_0 = f(P)$ and $\Delta E = g(P)$. First, second and third order models were tried for both functions:

$$\Delta k_0, \Delta E = a_1 P + a_2 P^2 + \dots \quad (10)$$

Model 5. $\Delta k_0 = f(T)$ and $\Delta E = g(T)$. First and second order model terms were tried for both functions. This model form does not, of course, predict the dependence of the Arrhenius parameters to P .

$$\Delta k_0, \Delta E = \alpha_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (11)$$

Model 6. $\Delta k_0 = f(T, P)$ and $\Delta E = g(T, P)$. Linear and quadratic polynomial models were tried for both functions.

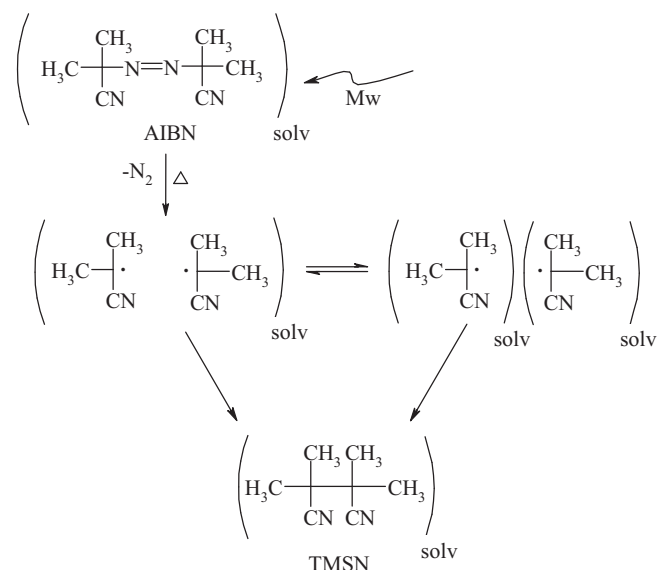
$$\Delta k_0, \Delta E = (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots)P \quad (12)$$

3.6. Overall assessment of the models

The models having the best results are shown in Table 3. Among the models, Model 6 has the lowest s value and highest R^2_{adj} , R^2_{pred} values. Thus, statistically, it seems to be the best model. On the other hand, Model 5 which has the lowest R^2_{pred} value does not predict at all P dependent rate constants, in conflict with the experimental results depicted in Fig. 6. Finally, Model 2 has slightly poorer statistical indicators than models 5 and 6, but it is useful as it predicts explicitly the effect of the dielectric loss factor on the Arrhenius parameters.

At low temperature as 80 °C, model 2 fits slightly better the experimental data than model 6. On the other hand, at higher temperatures (90–100 °C), both models estimate with similar accuracy the experimental rate constants. Furthermore, in Model 2, ε_s'' has a negative parameter value in contrast to ε_A'' having a

positive parameter value. This can be explained at molecular level by the *solvent cage effect*: When both initially and a pair of radicals have reached adjacent positions in the decomposition of radical initiators, they are hemmed in by a cage of solvent molecules – an effect that has been called the “*solvent cage effect*”. The two species must diffuse to become statistically distributed in the solvent, but, because of the activation energy of diffusion, they collide with each other several times before they separate, and recombination may occur during these collisions. This type of reaction is called a “cage reaction”. Cage effects should reduce the yield of tetramethylsuccinonitrile (TMSN) derived from the free radicals to a limiting value. Indeed, the yield of tetramethylsuccinonitrile from the thermolysis of AIBN in *n*-butanethiol falls from about 81 cmol mol^{−1}. This means that 19 cmol mol^{−1} of the initiator radicals are lost in solvent cage recombinations and only 81 cmol mol^{−1} of AIBN molecules are efficient in free-radical production under these reaction conditions [23]. Solvent cage effects have been observed not only in the decomposition of azoalkanes, but also in the thermolysis of other compounds, such as peroxides [23,24], which generate two radicals simultaneously. So, hemmed AIBN molecules and radicals by solvent molecules cannot absorb MW irradiation due to the cage effect of the solvent due to large amount of microwave energy absorbed and converted to thermal energy by solvent molecules. This effect increases with increasing dielectric loss factor of the solvent. Eventually, in the decomposition of AIBN, observed cage effect of solvents increases thoroughly in the microwave reactor and reaction rate constant decreases due to

**Fig. 9.** Simplified reaction scheme under solvent cage effect.

the increasing effect of solvent cage. Simplified reaction scheme under solvent cage effect was depicted in Fig. 9.

4. Conclusion

An online experimental set up was used to investigate the kinetics of chemical reactions under MW irradiation. This experimental system allowed setting constant temperature and constant MW energy supply conditions during the reaction necessary to assess independently the effects of T , P as well as the dielectric properties of the medium.

The study showed that the reaction order of the decomposition kinetics of AIBN in *n*-butanol is not affected by MW irradiation; it follows first order rate law similar to thermal heating. At the same temperature, the rate constant k_{mw} is higher than k_{th} depending on P ; the dependence of k_{mw} to P is slightly positive at low temperatures, while with increasing temperature the dependence becomes stronger. Furthermore, the activation energy $E_{a,mw}$ is higher than $E_{a,th}$.

Various functions were developed to model the Arrhenius parameters using T and P as well as the dielectric loss factors of the solvent and AIBN. Nonlinear regression and detailed statistical analysis were performed to validate these models. The modeling studies showed that the reaction rate depends on the MW absorbing properties of the solvent and the reactant, as well as on P and T . These results are commented in the context of the solvent cage effect.

Symbols

A :	absorbance
E_a :	activation energy (kJ mol ⁻¹)
k_0 :	preexponential factor (s ⁻¹)
T :	temperature (°C or K)
k :	first-order rate constant (s ⁻¹)
P :	MW power density (kW dm ⁻³)
t :	reaction time or residence time (min)
C_{A0} :	initial concentration of AIBN (mM)
X_A :	conversion of the AIBN
ϵ^* :	complex permittivity
ϵ' :	dielectric constant
ϵ'' :	dielectric loss factor
ϵ_A'' :	dielectric loss factor of pure AIBN
ϵ_s'' :	dielectric loss factor of the solvent
$\tan \delta$:	loss tangent ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$)
s :	standard deviation of the experimental error
% e_r :	percent relative error
% max e_r :	maximum percent relative error
R_{adj}^2 :	adjusted correlation coefficient
R_{pred}^2 :	predicted correlation coefficient

Acronym

AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
TMSN	tetramethyl succinonitrile
UV-vis	UV-visible spectrophotometer
MW	microwave

Subscript

mw	MW method
th	thermal (conventional) method

Acknowledgment

We thank the Gebze Institute of Technology (GIT) research fund for partial support.

References

- [1] C.O. Kappe, Chemical Society Reviews 37 (2008) 1127.
- [2] M.T. Erben, S. Baywater, Journal of the American Chemical Society 77 (1955) 3710.
- [3] M.T. Erben, S. Baywater, Journal of the American Chemical Society 77 (1955) 3712.
- [4] J.P. VanHook, A.V. Tobolsky, Journal of the American Chemical Society 80 (1958) 779.
- [5] B.M. Baysal, S. Jamil, H. Yuruk, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 175 (1990) 99.
- [6] J. Krstina, G. Moad, R.I. Willing, S.K. Danek, D.P. Kelly, S.L. Jones, D.H. Solomon, European Polymer Journal 29 (1993) 379.
- [7] Z. Guan, J.R. Combs, Y.Z. Menciloglu, J.M. DeSimone, Macromolecules 26 (1993) 2663.
- [8] R.E. Morris, A.E. Mera, R.F. Brady, Fuel 79 (2000) 1101.
- [9] J.P. Lorimer, T.J. Mason, D. Kershaw, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1991) 1217.
- [10] H. Li, B. Han, J. Liu, L. Gao, Z. Hou, T. Jiang, Z. Liu, X. Zhang, J. He, Chemistry - A European Journal 8 (2002) 5593.
- [11] C. Costa, V.H.S. Santos, P.H.H. Araujo, C. Sayer, A.F. Santos, C. Dariva, M. Fortuny, Journal of Applied Polymer Science 118 (2010) 1421.
- [12] G. Xu, R.R. Nambiar, F.D. Blum, Journal of Colloid and Interface Science 302 (2006) 658.
- [13] M.T. Tabka, J.M. Chenal, J.M. Widmaier, Polymer International 49 (2000) 412.
- [14] S. Sinnwell, H. Ritter, Australian Journal of Chemistry 60 (2007) 729.
- [15] R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Macromolecular Rapid Communications 28 (2007) 368.
- [16] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Macromolecular Rapid Communications 25 (2004) 1739.
- [17] A.D. Smith, E.H. Lester, K.J. Thurecht, S.W. Kingman, J. El Harfi, G. Dimitrakakis, J.P. Robinson, D.J. Irvine, Industrial and Engineering Chemistry Research 49 (2010) 1703.
- [18] A.D. Smith, E.H. Lester, K.J. Thurecht, S.W. Kingman, J. El Harfi, G. Dimitrakakis, J.P. Robinson, D.J. Irvine, Industrial and Engineering Chemistry Research 49 (2010) 3011.
- [19] L. Estel, C. Bonnet, M. Delmotte, J.M. Cosmao, Institution of Chemical Engineers 81 (2003) 1212.
- [20] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, Chemical Society Reviews 27 (1998) 213.
- [21] H. Prosetya, A. Datta, The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 26 (1991) 215.
- [22] B.T. Ergen, M. Bayramoglu, Industrial and Engineering Chemistry Research 50 (2011) 6629.
- [23] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley Verlag, Germany, 2003.
- [24] C. Ruchardt, M. Grundmaier, Chemische Berichte 108 (1975) 2448.