

PAPER DETAILS

TITLE: MIKRODALGA ENERJISININ ANALITİK KİMYA SAHASINDA VE KATALİZÖR
HAZIRLAMADA KULLANIMI

AUTHORS: Soner KUSLU,Feyza ÇAVUS

PAGES: 262-277

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/190980>

MİKRODALGA ENERJİSİNİN ANALİTİK KİMYA SAHASINDA VE KATALİZÖR HAZIRLAMADA KULLANIMI

Soner KUŞLU ve Feyza ÇAVUŞ

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

Geliş Tarihi : 01.02.2008

Kabul Tarihi : 22.05.2008

ÖZET

Bu makalede, mikrodalga enerjisinin, sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı, analitik kimya sahasında sıklıkla karşılaşılan numune çözündürme, çözücü ekstraksiyonu, numune kurutma, nem ölçümü, çözücü desorbsiyonu - absorpsiyonu, numune temizleme, khromogenik reaksiyonlar, analitik numunelerin analize hazırlanması ve nebulizasyon konularına ve ayrıca endüstride kullanılan katalizörler hazırlanırken mikrodalgaların kullanılması sonucu ortaya çıkan etkilere, ortaya konan hipotezlere, ileri sürülen görüşlere yer verilmiş ve katalizör hazırlama safhalarında kullanımı ile ilgili uygulamalardan örnekler sunulmuştur. Bu çalışma ile, mikrodalga enerjisinin analitik kimya sahasında ve katalizör hazırlamadaki kullanım tekniklerine yönelik olarak son yıllarda ortaya çıkan önemli gelişmeler değerlendirilmiş ve böylece bu konularda çalışan akademisyenlere katkıda bulunulması hedef alınmıştır.

Anahtar Kelimeler : *Mikrodalga, Numune hazırlama, Analitik kimya, Katalizör.*

THE USAGE OF MICROWAVE ENERGY IN ANALYTICAL CHEMISTRY AREA AND PREPERATION OF CATALYSIS

ABSTRACT

In this article, microwave energy, because of its excellent properties, has been used in the analytical chemistry applications such as sample digestion, solvent extraction, sample drying, the measurement of moisture, analyt desorption and adsorption, sample clean-up, chromogenic reaction, speciation and nebulization of analytical samples, the effect of microwaves on catalysis preperation used in industry, the hypotesis and the ideas written on this matter and the examples concerned with the practice exercise into the preperation of catalysis were submitted. The important developments used into the analytical chemistry and the prepare of catalysis area in the latest years was appreciated and taked aim at the academician studied on this subjects.

Key Words : *Microwave, Sample preperation, Analytical chemistry, Catalysis.*

1. GİRİŞ

Mikrodalga enerjisi elektrik ve magnetik alan komponentleri ihtiva eden elektromagnetik dalgalardır. Elektromagnetik dalga olduklarından dolayı birbirine dik yönde etkiyen elektrik ve

magnetik alan bileşenlerine sahiptirler. İletişim sahasında kullanımları yanında endüstriyel ve akademik sahada da uygulamaları vardır. Tıbbi, endüstriyel ve bilimsel çalışmalar için genelde 2450 MHz frekanslar tahsis edilmiştir. Bu frekans 12.2 cm dalga boyuna karşılık gelir. Mikrodalgalar, ultraviyole, görünür yada infrared ışık gibi diğer

elektromagnetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir (Kingston ve Haswell, 1997).

Yüksek frekansa sahip bir elektromagnetik dalga tesiri altında bulunan bir materyalin ısınabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu ısınma etkisi, materyal içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalgaın elektrik saha komponentinin etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan ısınmaya 2 önemli etki sebep olur. Eğer yüklü parçacıklar materyal içinde serbestçe hareket edebiliyorlarsa, bu saha içinde serbestçe hareketlenmeye sebep olacak bir akım oluşacaktır. Eğer bu yüklü parçacıklar, mikrodalga ışıma altında bulunan materyal içerisinde bağlı ise, bu durumda mikrodalgaın elektrik saha komponenti, bu yüklü parçacıkların hareketlenmesini teşvik edecektir. Yüklü parçacığı bir arada materyal içerisinde tutan bağ hareketlenmeye zıt bir kuvvet oluşturacaktır. Bu durum elektrik sahasının oluşturmuş olduğu kuvvetin bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar sürer. Bu olay materyal içerisindeki dipolar polarizasyon olarak tanımlanır. Neticede bu yüklü partiküller ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü partiküllerin hareketlenmesinden dolayı polar partiküllerin polarizasyon derecesi artar. Mikrodalgaların elektrik ve magnetik alan etkisi ile birlikte oluşturulan bu çok hızlı hareketlilik (saniyede 2.4×10^9 kez) partikülün ısınmasına yol açar. Partikülü oluşturan moleküllerin bir arada bulunması bu hareketlenmeye çok çabuk cevap vermesine engel olur. Bu gecikmeden dolayı hareketlenmeyi engelleyici zıt bir kuvvet hasil olur ve partikül içerisinde meydana gelen bu sürtünme sonucunda belirli bir ısı oluşur. Bu olay literatürde “mikrodalga dielektrik ısıtma” olarak geçmektedir. Mikrodalgaın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerine güç uygular. Eğer yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönelir. Bu durum, dielektrik polarizasyon olarak ifade edilir (Jacob v.d., 1995; Langa v.d., 1996; Galema, 1997).

Elektrik polarizasyon, madde içindeki yüklü parçacıkların farklı tiplerine bağlı olarak dört bileşenden oluşur: elektronlar, çekirdek, sürekli dipoller ve arayüzey yükleri.

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (1)$$

Mikrodalga alan içerisinde bulunan bir materyalin ne ölçüde ısınacağına materyalin dielektrik özellikleri, ϵ^* , ϵ' ve ϵ'' , karar verir (Oktay v.d., 1999).

$$\epsilon^* = \epsilon' + j.\epsilon'' \quad (2)$$

Çok yüksek ve çok düşük frekanslarda, ϵ' , materyalin toplam(komplex) dielektrik sabitine eşit olacaktır. Elektromagnetik enerjinin materyal tarafından ısıya dönüştürüldüğü yerde ϵ'' 'nin değeri elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşen miktarı ile ilişkilidir. Dielektrik saha mevcudiyetinde ısınmanın yükselmesi aşağıda verilen ifade ile belirtilir (Galema, 1997):

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (3)$$

Bir materyalin dielektrik kayıp tangant değeri ne kadar büyük ise mikrodalga enerjisini alma kabiliyeti de o kadar yüksektir. Bir arada bulunan moleküllerin $\tan\delta$ değeri elektromagnetik dalgaların frekansına, karışımın sıcaklığına, bileşimine ve fiziksel yapısına bağlıdır. Örneğin su için, relatif geçirgenlik, ϵ' , mikrodalga frekansının artması ile azalır, fakat, dielektrik kayıp faktörü, ϵ'' , 3×10^8 ile 1×10^{10} Hz frekans aralığında frekansın artması ile artar. Elektrolit mevcudiyetinde relatif geçirgenlik pek değişikliğe uğramaz fakat, dielektrik kayıp faktörü değişir (Kingston ve Haswell, 1997) .

Dielektrik ısınma hızı $\tan\delta$ değerine, reaksiyon karışımının miktarına ve ortamın ısı kapasitesine bağlıdır. Reaksiyon karışımının hacminin artması neticesinde gelen mikrodalgalar absorblanır ve gelen ısımanın penetrasyon derinliği $\tan\delta$ ile ilişkili olur. Penetrasyon derinliği aşağıdaki ifade ile verilir (Kingston ve Haswell, 1997) .

$$D_p = \lambda_0 \cdot (\epsilon' / \epsilon'')^{(1/2)} \quad (4)$$

Yüksek frekanslı mikrodalgaların yayıldığı sonsuz boyutlu bir yalıtkan ortamında ısıya dönüşen güç yoğunluğu için aşağıdaki ifade verilir (Oktay vd., 1999).

$$P = 55.6 \cdot E^2 \cdot f \cdot \epsilon'' \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

Genel olarak;

- Mikrodalgalar herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Akım kesildiği zaman etkisi ortadan kalkar.
- Mikrodalgalar enerji tasarrufu sağlar, çünkü mikrodalgaların ısıya dönüşmesi yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde meydana gelir ve civarı soğuk kalır.
- Mikrodalgalar ile elde edilen işlem hızı klasik metotlardan daha yüksektir.
- Mikrodalgalar kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır.

- Mikrodalgalar karışımlarda seçici ısıtma sağlar.
- Mikrodalgalar otomatik sistemlere kolaylıkla adapte edilebilir ve güç seviyesi elektronik olarak görülebilir.
- Mikrodalgalar klasik ısıtmanın aksine sıcaklık gradyeni üreten volumetrik bir prosestir. Sıcaklık belirli bir kritik değere ulaştığı zaman çok hızla yükselir. Bu durum mikrodalga ile ısıtılan maddede ani bir sıcaklık yükselmesi meydana getirir.
- Mikrodalga ile ısıtma doğrudan ve merkezendir.
- Mikrodalgalar elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez ve maddede sıcaklık gradienti minimum olur.
- Mikrodalgalar maddenin içine kadar nüfuz eder ve böylece endüstriyel işlemin daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlar.
- Mikrodalgalar uzaktan etki yapar. Enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir araç bulunmaz. Kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz kullanılabilmesini sağlar. (Baysar ve Kuester, 1994; Strauss ve Trainor, 1995; Kingston ve Haswell, 1997) .

2. MİKRODALGA KİMYASI

Çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan mikrodalga enerjisi son yıllarda kendine yepyeni bir uygulama alanı bulmuştur. Kimya alanında, özellikle, son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda “Mikrodalga Kimyası” adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşturulmuştur (Anon., 1998). Mikrodalga Kimyası, uluslararası sahada önemi giderek artan bir bilim dalı haline gelmiştir. Bu bilim dalında ele alınan temel konular şunlardır; (Anon., 2000; 2001):

- Malzemelerin dielektrik özelliklerinin tespiti, İnorganik kimya, organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmesi ve klasik yöntemlere göre ortaya çıkan farklılıkların tartışılması,
- Mikrodalga enerjisinin katalitik etkisi,
- Polimerler ve kompozitleri üzerine mikrodalga enerjisinin etkileri,
- Biokimya, doğal ürünler ve çevre üzerine olan etkileri,
- İnorganik ve seramik bileşiklerinin mikrodalga enerjisi ile muamelesi.

3. MİKRODALGA VE ANALİTİK KİMYA

Mikrodalga enerjisinin uygulama alanlarından biri de analitik kimya sahasıdır. Analitik kimya sahasında çalışanlar mikrodalga enerjisi ile çalışma yapmayı avantajlı bulurlar. Mikrodalga enerjisinin yukarıda belirtilen üstün özelliklerinden dolayı analitik kimya sahasında sıklıkla karşılaştığımız numune çözündürme, çözücü ekstraksiyonu, numune kurutma, nem ölçümü, çözücü desorbsiyonu ve absorbsiyonu, numune temizleme, khromogenic reaksiyonlar ve analitik örneklerin analizi ve nebulizationunda kullanılmaktadır (Jin v.d., 1999).

3. 1. Elementel Analiz İçin Numune Çözündürme

Analitik Kimya sahasında numunenin analizinin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle elementel olarak çözündürülmesi gerekir. Son 10 yıl içerisinde ortaya çıkan yeni analitik enstrümantal cihazların üstün özellikleri yanında çözündürme işlemlerinde de yeni gelişmeler ortaya çıkmaktadır. Genel olarak çözündürme işlemleri açık kaplarda yapılır. Mikrodalga enerjisi, biyolojik maddeleri parçalayabilmek amacı ile asitlerin hızlı bir şekilde ısıtılması için kullanıldı. Normal klasik metotlar ile yapılan çözündürme işlemleri 1-2 saat sürerken, aynı işlem mikrodalga enerjisi ile 5-15 dakika içinde yapılmıştır. Böylece numunenin analize hazırlanma süresi çok kısaltılmıştır. Son yıllarda kimyasal analiz sahasında mikrodalga dielektrik ısıtmanın kullanımı artmıştır. Mikrodalga numune hazırlama tekniğine konu olan örnekler çok geniştir. Besin, kan, bitki ve hayvan dokuları gibi biyolojik materyaller, kaya, taş ve tortu gibi jeolojik örnekler, çevresel atıklar ve hatta metalik materyaller bu tekniğin konuları içerisinde. Enstrümantal analiz için numune hazırlama sırasında materyalin kimyasal davranışı, analitik kimya laboratuvarında çalışmalar için sınırlayıcı hız basamağıdır. Numune hazırlamada mikrodalga enerjisinin kullanılması sentetik laboratuvarlarda çok önemli zaman tasarrufuna yol açar. Karıştırmalı ve ısıtmalı plakalara göre mikrodalga sistemler daha yüksek güçte çalışmalarına rağmen, elde edilen bu zaman tasarrufu bu gücü karşılamaktadır ve sonuçta enerji tasarrufu da sağlamaktadır. Yüksek basınçta kullanılan parçalama bombası PTFE gibi inert maddelerden yapılır ve mikrodalga enerjisi ile içine konulan numunenin çok hızlı parçalanması sağlanır. Böylece HF gibi korozyif asit buharlarının etkisi azaltılır. Mikrodalga numune hazırlama işlemlerinde açık ve sürekli çalışan sistemler yapılmıştır.

Mikrodalgalarla parçalama işleminin hızlı ve temiz olması analiz prosedürünün tam bir otomasyonuna imkan verir. Biyolojik örneklerin ıslak çözündürülmesi için mikrodalga tekniğinin kullanılmasını öneren araştırmacılar vardır.

Bu tarihten sonra elementel analiz için örneklerin mikrodalga ile çözündürülmesi hızla artmaktadır. Günümüzde bu teknik, numune hazırlama açısından çok rutin kullanılan bir metot haline gelmiştir. Son zamanlarda ortaya çıkan makaleler, bu tekniğin jeolojik, biyolojik, botanik, besin, çevre, çamur, kömür, kül, metalik ve sentetik materyaller ve karışım halindeki örneklerin çözündürülmesi gibi çok geniş bir sahada da kullanıldığını göstermektedir (Breccia v.d., 1999).

Odaklandırılmış mikrodalga, küçük hacimli örneği çözündürecek mikrodalga, özel işlemler için mikrodalga ve sürekli akışla mikrodalga çözündürme bu sahada kullanılan sistemlerdir. Yine şu anda örnekler içerisindeki numune miktarını bulmaya yarayan küçük hacimli mikrodalga çözündürme sistemleri de tasarlanmaktadır. Bu metot sayesinde örneklerin çözündürülme süreleri klasik sistemlere göre çok fazla azaltılmıştır. Atık sular içindeki azotun tespiti, çevresel atıklar içindeki kurşun miktarının tayini gibi işlemler bu metotlarla kısa sürede yapılmaktadır (Smith ve Arsenault, 1996).

3. 2. Çözücü Ekstraksiyonu

Soklet ve çözücü ekstraksiyonu ile yapılan geleneksel işlemlerinin çok yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, bu ekstraksiyon türünde sınırlamalar ve bazı problemler mevcuttur. Soklet cihazı ile çözücü ekstraksiyonu 12-24 saat sürer ve yüzlerce mililitre organik madde tüketilir. Geleneksel olan bu metodun aksine, mikrodalga ısıma ile yapılan ekstraksiyon işlemi, ekstraksiyon süresini dakikalar mertebesine indirir ve çözücünün daha az tüketilmesine sebep olur. Mikrodalga ekstraksiyon işlemleri genellikle katı örnekler üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu sahada mikrodalga ekstraksiyona örnek olarak, sulardaki poliklori bifenillerin ekstraksiyonu, sulardaki fenolik bileşiklerin membran katı faz ekstraksiyonu, besin maddeleri içindeki vitamin miktarının tayini, besinlerdeki flavinlerin tayini sayılabilir (Chee v.d., 1996 ; Onuska ve Terry, 1995).

3. 3. Mikrodalga Kurutma

Bir örnekten uçucu olan bileşiklerin uzaklaştırılması için mikrodalga enerjisini kullanmak çok hızlı ve basit bir metottur. Mikrodalga enerjisinin kullanım alanlarından biride kurutma işleminde

kullanılmasıdır. Mikrodalga kurutma ile, yalnızca materyal içerisindeki su ısıtıldığından son sıcaklık kendiliğinden kontrol edilebilir ve kalan su tamamen uzaklaştırılabilir. Ayrıca madde içerisindeki sıcaklık içerden dışarıya doğru azaldığından içerdeki su daha kolay uzaklaştırılır. Yüzey sertleşmesi de meydana gelmediğinden kütle aktarımı yavaşlamaz. Bir örnekten en yaygın olarak uzaklaştırılan bileşik sudur. Mikrodalga enerjisi zirai, kimyasal ve besin ürünlerinin, tekstil, kağıt, kereste gibi değişik yapıdaki ürünlerin ve maddelerin kurutulması ile ilgili uygulamalarda da kullanılmıştır. Genellikle, kurutma işlemi su, asit yada yüksek buhar basıncına sahip olan organik maddeler (alkol, aseton, eter, aromatikler, halojene olmuş hidrokarbonlar) gibi fiziksel olarak adsorbe olan maddelerin taşınımı ile ilgilidir. Ayrıca mikrodalga enerjisi gravimetrik analizdeki çökeleklerin kurutulmasında, su içinde süspanse olmuş katıların miktarının tayininde ve katı maddelerin nem miktarlarının tayininde kullanılır. İndirgenmiş basınç altında ürün yada örnek içerisindeki su daha düşük sıcaklıkta uzaklaştırılır ve böylece uçucu olan organik bileşiklerin kaybına yada bozunmasına ve lokalize sıcak noktaların oluşmasına imkan verilmemiş olur. Numunenin okside olma durumu minimuma iner. Ayrıca, mikrodalga vakum tekniği ile besin, odun, pamuk ve deniz sedimentlerinin kurutulması da sağlanabilir (Tanner ve Leong, 1997).

3. 4. Mikrodalga İle Nem Ölçümü

Örnek ile doldurulan bir tüp mikrodalga ısımaya maruz bırakılmak için bir pota içerisine yerleştirilirse, örnekteki geçirgenlikte meydana gelen değişim, potanın rezonant frekansı ve Q faktörü gibi parametrelerinin değişiminin ölçülmesi ile bulunabilir. Suyun çok yüksek bir geçirgenliğe sahip olmasından dolayı, bu teknik katı numune içindeki nem miktarının ölçülmesinde kullanılabilir. Bu teknik yardımı ile su içindeki kirleticilerin miktarı da bulunabilmiştir. Bu metot oldukça basit, ucuz ve zararsızdır.

3. 5. Mikrodalga ile Numune Desorbsiyonu, Adsorbsiyonu ve Örnek Temizliği

Kan örneğindeki proteinler kan örneğinin, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizini engelleyecektir. Bundan dolayı proteinlerin kan örneğinden uzaklaştırılması analiz için çok önemlidir. Kan içindeki proteini uzaklaştırmak için klasik olarak yapılan en uygun metot kuvvetli asitler ile proteinleri çöktürmektir. Bu işlem mikrodalga ısıma altında yapılırsa proteinlerin çöktürülmesi için kuvvetli asit konsantrasyonu yerine daha düşük asit konsantrasyonu kullanılacaktır. Sonuçta örnek

çözeltili fizyolojik pH değerinde kalır ki bu durum analiz edilecek madde için önemlidir (Pawlicka v.d., 1997).

3. 6. Khromogenik Reaksiyonlar

Yukarıda belirtildiği gibi, analizi yapanlar mikrodalga numune hazırlama uygulamalarına çok önem verirler. Dolayısıyla, birçok asal metal iyonları ile khromogenik reaktanlar arasındaki birçok reaksiyonu icra etmek, bu tip reaksiyonların çok yavaş hızda gerçekleşmelerinden dolayı zordur. Mikrodalga radyasyon kullanılarak, bütün bu tip reaksiyonlar hızlandırılır ve böylece bu asal metal iyonlarının belirlenmesi mümkün olabilir.

3. 7. Dağılım

Elementlerin dağılımı son 10 yıl içinde artış göstermiştir. Mikrodalga tekniği dağılımda uygulanmaktadır. 5 tip organik metalik bileşiğinin ekstraksiyonu için ekstraksiyon yada parçalama reaktifleri olarak $MgCl_2$ -Tween 80 yüzey aktif madde, $NaOAc$ - $HOAc$, NH_2OH - HCl - $HOAc$, HNO_3 - H_2O_2 kullanılır (Mahan v.d., 1987). İşlem sırasında, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve parçalama adapte edildi. ICP-MS'de 4 arsenik iyonunun analizi için mikrodalga parçalama (HPLC) kullanıldı. İnorganik arsenik, As(III) ve As(V) ve bunların metilat iyonlarının ayırımı sodyum tetraboratın indirgeyici olarak kullanıldığı otomatik pH seçici arsineler tekniği ile yapılmıştır. Herbir arsine kroyojenik olarak tutulmuş ve sonra, farklı kaynama noktalarına bağlı olarak bu arsin iyonları mikrodalgalarla seçici olarak ısıtılmıştır (Burguera v.d., 1996). Se(IV) ve Se(VI) nın seçici olarak bulunma işlemi, bu iyonların mikrodalga ile ön indirgenme işleminin yapılması sonunda AAS ile yapılmıştır (Burguera v.d., 1996). Son zamanlarda, mikrodalga destekli indirgenme ile inorganik selenyum türleri için Se(IV) ve Se(VI)'ün analizi ICP-MS de yapılmıştır. HPLC yada GC ile mikrodalga parçalama inorganik ve organik selenyum dağılımı ve organik zayıf dağılımı (Donard v.d.,1995) başarılmıştır.

3. 8. Mikrodalgalar ile Nebulization

Atomik spektrometrede, numune giriş basamağı hesaba katılmalıdır. Numune girişi birçok klasik metot da sıvı nebulizationudur. Birçok durumda, geleneksel metotlar istenilen sonuçları vermez. Son zamanlarda, termospray (TSP) ortaya çıkmıştır ve ideal metot olarak kullanılmaktadır. Çünkü, TSP sıcak ve çok ince aerosol üretir. Böylece, analiz edilecek numunenin büyük bir kısmının atomizasyon hücresine ulaşması kolay olacaktır. Bu nedenle, TSP,

birçok elementin belirlenme sınırı ve seçicilik limitine göre klasik pnömatik nebulizerlerden daha iyi analitik performanslar sağlar. Şu ana kadar, TSP üzerine yapılmış birçok çalışma quartz ve paslanmaz çeliklerle aerosol üretimi üzerindedir. Eğer sıvı çok miktarda analit içeriyorsa, yada sıcaklık tam olarak kontrol edilemiyorsa, analit kapiler duvar üzerine çökecektir. Sonuçta, yüksek tuz ihtivasına yada çamura sahip numune çözeltilerini analiz etmek için bu tip bir termospray tekniği kullanmak zordur (Koropchak ve Veber, 1992).

Eğer kapiler kısım mikrodalga ısıma ile ısıtılabilirse, quartz kapiler tamamıyla mikrodalga ısımaya geçiren olduğundan dolayı tüm sıvı aynı hızda ısıtılabilir. Duvardan sıvının merkezine doğru sıcaklık gradyenti oluşmayacağından, duvar üzerinde analit'in çökmesi minimize olacaktır. Üstelik, çözücü buharı geri kalan sıvı ile karışacak ve teorik olarak üretilecek olan aerosollerin çap dağılımı daha dar olacaktır. Lokal olan aşırı ısınmalardan kaçınmak için, TSP üzerindeki birçok çalışmada kapiler çapı 25-200 μm olacak şekilde çok küçük seçilirken mikrodalga kapiler çapı 1 mm'ye kadar çıktı. Nitekim, mikrodalga termospray nebulization (MWTN) düşük sıvı basınçlarında yüksek tuz ihtiva eden numunelerin analizinde kullanılabilir. Son zamanlarda, Termospray için ısı kaynağı olarak mikrodalga ısımanın kullanılması tavsiye edilmiştir. Yazarlar, çok dar dış çapa sahip PTFE kapiler ihtiva eden yani bir nebulizer yapmışlardır. Sonra bir aerosol üretmek için PTFE kapiler ısıtılmıştır. Mikrodalga ileri güç 300 W olduğu zaman, aerosol içindeki birçok damlacığın çapı yaklaşık olarak 10 μm değerinde idi.

4. MİKRODALGA VE KATALİZÖR

Mikrodalga Kimyası alanına giren konulardan biride mikrodalga enerjisinin katalizörler üzerine olan etkileridir. Bu çalışma alanına girecek mahiyette mikrodalga enerjisinin özelliklerinden ileri gelen yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir. Birçok kimyasal reaksiyon mikrodalga enerjisi ile hazırlanan katalizörlerle yapılmış ve böylece kimyasal reaksiyonlar üzerinde reaksiyonların daha kısa sürede daha yüksek verimlerle oluşması sağlanmıştır. Ayrıca değişik çalışmalarda reaksiyon aktivasyon enerjisinin düşmesine de sebep olmuştur. Bunun sebepleri üzerinde durmakta fayda vardır.

Günümüzde mikroalgalar ile heterojen katalizörler arasındaki ilişkiyi inceleyen, çok sayıda araştırma dikkat çekmektedir. Mikrodalga enerjisi ile ısıtma işlemi sonunda hem reaksiyon süresinde azalmaların ve hem de elde edilen ürün niteliğinde kalitenin çok iyi olduğu hakkında elde edilen sonuçlar vardır (Kingston ve Haswell, 1997).

Mikroalgaların katalitik reaksiyonları nasıl etkilediği konusu düşünülürse, mikroalgalar katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır, katalitik reaksiyonu canlandırır veya her iki durum birden söz konusu olabilir

4. 1. Katalizör Hazırlama

Endüstride zeolit katalizörler önemli şekilde kullanılırlar. Bütün kristalize alüminasilikaların genel yapısı $M_y (AlO_2)_x (SiO_2)_2 H_2O$ şeklindedir. Burada M monopozitif katyondur (sodyum yada amonyum gibi). Bunların tipik bir sentezi bir otoklav içinde yaklaşık olarak 24 saat boyunca 150 °C’de reaksiyonun jelinin ısıtılması ile olur (Wan v.d., 1993). Yapılan bir çalışmada ZSM-5 zeoliti ve zeolit-Y mikroalgalarla 30 dakika içerisinde hazırlanmıştır. Mikroalgalar kullanılarak zeolitlerin sentezi ve geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar kimya endüstrisinde genellikle destekleyici materyal olarak kullanılan diğer heterojen katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katalizörler yüksek alana sahip destekleyici materyalin yüzeyi üzerine dağıtılmış küçük metal partikülleri içerir. Burada temel amaç destekleyici materyal yüzeyi üzerinde metalin maksimum oranda dağılımını sağlayabilmektir. Bu materyallerin hazırlanması genellikle aktif metallerin tuzlu çözeltileri ile preform edilen peletlerin doyurulması şeklinde hazırlanır. Bu hazırlanmış destek kurutulur, metal tuzunu ayırtmak için kalsine edilir ve sonra aktif formu halinde katalizör olarak üretilir. Katalizör üretiminin hemen hemen bütün safhalarında mikroalgalarla yararlanılır ve her bir basamakta klasik ısıtma metodlarına nazaran mikrodalga ısıtma sonucunda birçok faydalar elde edilir (Arafat v.d., 1993).

Katalizör üretiminin kurutma basamağı sırasında, klasik ısıtma metodu uygulandığı zaman nem gradyenti katalizör peletleri içinde meydana gelir. Bu nem gradyenti katalizör peletleri içerisinde metal tuzlarının homojen bir şekilde dağılımına engel olur. Seramik malzemelerinin kurutulmasında mikroalgaların kullanılmasının nem seviyesi olarak bilinen durumu azalttığı görülmüştür. Böylece nem gradyentinin azalması sonunda Ni/Al₂O₃ katalizörü üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kurutma basamağında mikroalgalar kullanıldığı zaman nem gradyeninin azalmasından dolayı nikel dağılımının

daha iyi olduğu görülmüştür (Hajek ve Radoiu, 2000).

Katalizör hazırlama safhalarından kalsinasyon ve indirgeme basamakları üzerine de mikroalgaların etkisi araştırılmaktadır. Alümina ve silika destekli palladyum katalizörlerini mikroalgalar ile kalsine etmiş ve bu katalizörler hazırlandıktan sonra benzenin hidrojenasyonu için aktivite testleri yapılmıştır. Mikrodalga enerjisi ile kalsine edilen katalizörler destekleyici yüzey üzerinde daha düşük bir palladyum dağılımı sağlayarak hidrojenasyon reaksiyonunda daha büyük bir aktivite sağlamıştır (Prasad v.d., 1995). Hem, mikroalgalar ile yapılan kalsinasyon işleminin aktifliği artırdığını ve hemde katalizörün hazırlanması sırasındaki indirgeme basamağında da benzer faydalar görüldüğünü ispat etmek için, daha fazla destekleyici metal katalizörlerin kullanıldığı destekli metal katalizörler ile ilgili çalışmada yapılmıştır (Bond v.d., 1993a). Mikrodalga kullanılarak üretilen metal destekli katalizörlerin klasik ısıtma ile elde edilen metal destekli katalizörlerden daha iyi bir dönüşüm sağladığı görülmüştür.

Destekli platinyum katalizörlerinin hazırlanması sırasında mikroalgalar kullanıldığı zaman, 2 metilpentanın reaksiyonunda izomer seçiciliğinin, mikrodalga ısıtmaya tabii tutulmayan aynı katalizörlere göre daha fazla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, mikrodalga ile indirgenen Pt/Al₂O₃ katalizörleri ile, klasik ısıtmayla üretilen aynı katalizörleri oksidatif şartlar altında NO_x’in indirgenmesinde mukayese etmişler ve mikroalgalar ile elde edilen katalizörlerin daha iyi aktiviteye sahip olduklarını gözlemişlerdir (Ringler v.d., 1999). Aynı durumun Pt/Re/Al₂O₃ bi metalik katalizörler (Euro Pt-4) içinde geçerli olduğu not edilmiştir (Roussy v.d., 1997).

Mikrodalga üretimli plazmalar kullanarak destekli metal katalizörlerin üretimi konusunda alternatif bir yaklaşım ileri sürülmüştür (Brook v.d., 1998). Bu olay Zeolit-Y porları içinde Co, Fe ve Fe/Co alaşımlarının üretilmesine yol açmıştır.

4. 2. Katalitik Reaksiyonların Mikroalgalarla Canlandırılması

Genel olarak mikrodalga ısıtma altında icra edilen heterojen reaksiyonların testi için 3 temel yaklaşım ileri sürülür. Bunlardan ilki mikrodalga enerjisinin çok kısa süre yüksek enerji ile katalizör üzerine verilmesidir. İkincisi, sabit bir katalitik yatak sıcaklığı elde edinceye kadar değişik mikrodalga güçleri ile katalizörü sürekli olarak mikrodalga ısıtmaya tabii tutmaktır. Üçüncü metod ise,

mikrodalga üretimli plazma ile heterojen katalizöre ışıma tatbik etmek.

Bütün bu teknikler katalizör üretimi esnasında mikrodalgalar kullanılırken uygulanmaktadır. Katalizör yüzeyine çok kısa sürede 3 kW'lık bir mikrodalga puls sağlanır. Böylece katalizör yüzeyi hızlı bir şekilde aktivasyon sıcaklığına ısınmış olur. Her bir puls çevriminin sonunda, yüzey ve destek ortamı aşırı şekilde ısınır ve böylece, ikinci reaksiyonu minimize eden dark sıcaklığına indirger. Bu teknik metan, metanol, aseton ve C₃ ve C₄ alkollerini üretimi için CO₂ ve H₂O'nun reaksiyonlarında, su ile oksidantların hidrokarbon oksidasyonunda ve elementel kükürt, azot ve oksijen elde etmek için SO₂ ve NO_x'in indirgenmesinde kullanılmıştır (Tse v.d., 1990).

Genel olarak sürekli mikrodalga ışımasına maruz bırakılan heterojen katalizörlerin üretimine ait raporlar sunulmaktadır. Bu raporların oksitlenmeyi, destek metalleri ve zeolit katalizörleri içerir. Bununla ilgili yapılmış ilk çalışma metanın çiftli oksidasyonudur. Bu reaksiyonda amaç metvean C₂ yada daha ağır hidrokarbonlar üretmektir. Aşılması gereken problem metana aktivite sağlayabilmek için gerekli olan yüksek ısı idi. Önceleri gaz fazda oluşacak CO ve CO₂ üretmek için reaksiyonu ilerletmek zordu. Temel olarak, heterojen katalizörlerin mikrodalgalar ile canlanmaları bu tip reaksiyonlar için faydalı olmuştur. Çünkü mikrodalgalar katalizör yüzeyini ısıtır. Metanın çiftli oksidasyonu için yapılan mikrodalgaların kullanıldığı bir çalışmada sıcaklığın yaklaşık olarak 400 °C'ye çıktığını ve böylece maksimum randa C₂ elde edildiği belirtilmektedir (Bond v.d., 1993b). Ayrıca, eten'in etan'a dönüşüm oranında da artış gözlenmiştir.

o-ksilen ve toluenin seçimli oksidasyonu üzerine mikrodalgaların etkilerini ortaya çıkarmak için yapılan bir çalışmada, mikrodalgalar kullanıldığı zaman vanadyum oksit temelli katalizörler kullanılarak icra edilen bu reaksiyonlar meydana gelirken reaktör yatak sıcaklığında yaklaşık olarak 100 °C'lik bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

Birçok reaksiyon destekleyici metal katalizörlerin mikrodalgalarla etkileşimleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu reaksiyonlara örnek olarak 2-metilpentanın izomerizasyonu, propan 2 ol'ün dehidratasyon ve dehidrojenasyonu ve metanın buhar reforming'i verilebilir. Mikrodalgaların metal-metal partiküllerini mükemmel bir şekilde ısıttığı ve bunların sıcak nokta (hot spot) formunda olduğu belirtilmiştir. Destekli palladyum katalizörleri üzerine yapılan CO'nin oksidasyonuna yönelik

çalışma metal kristallite ile katalizör yüzeyi arasında böylesi bir sıcaklık gradyentinin oluşmasının mümkün olmadığını göstermektedir (Bond v.d., 1993b).

Mikrodalgaların hız artışlarına yol açmaları ve dönüşümü artırmaları gibi faydalarının yanında heterojen katalizörler ile kullanıldığı takdirde seçicilikte de temel değişimler meydana getirdiği görülmüştür. Bu seçiciliğe örnek olarak Ce-Y zeolit katalizörü üzerine octanoik asit ile toluenin alkilasyonu verilebilir. Alkilasyon reaksiyonlarını AlCl₃ gibi Levis asitlerinin stokiyometrik oranları kullanmaksızın ilerletmek zordur. Bunlarda ciddi çevre problemlerine yol açar. Çalışma sonuçlarına göre mikrodalgaların sadece belirli bir hız artışı sağlamadıkları, bununla birlikte meta izomer oluşturmak için seçicilikte de değişim sağladığı ortaya konmuştur. Bu gibi elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında izomer seçiciliğinin olması izomer verimi açısından faydalar sağlayacaktır.

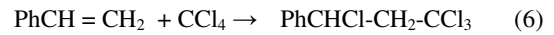
Mikrodalgalar ile canlandırılmış heterojen katalizörleri içeren ticari prosesler ortaya çıkmaya başlamıştır. Yapılan bir çalışmada nispeten küçük bir şekilde HCN'nin üretimi için bir proses geliştirilmiştir. Özel kimyasalların üretiminde önemli gelişmeler beklenmektedir.

Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların her ikisi de incelenmiş ve mikrodalga ile klasik ısıtma altında yapılan çalışmaların mukayeseli sonuçları verilmiştir. Reaksiyon hızlarında ve seçicilikte meydana gelen farklılıklar sıvıların süper ısıtılmaları, katılarda lokalize süper ısınma ve aktif noktaların seçimli ısıtılmaları ile izah edilmiştir.

4. 3. Homojen Katalizörler

Mikrodalga ışıma ile homojen bir şekilde katalizlenmiş reaksiyonların aktivasyonunu ortaya çıkarmak amacı ile 2 örnek sunulmuştur.

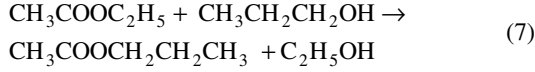
İlki Cu(I) amino kompleksi ile katalizlenen sterene tetraklormetanın ilavesidir.



Steren ve tetraklormetanın her ikisinde mikrodalgalara karşı geçirgendirler, ve bakır kompleksler mikrodalgalar ile birleşmelerine rağmen, konsantrasyonu oldukça düşüktür (% 1). Reaksiyon karışımı mikrodalgalara maruz bırakıldığı vakit, hiçbir reaksiyon oluşmaz. Dolayısıyla, 1,2 dikloreten yada asetonitril gibi polar bir çözücülerin reaksiyon ortamına ilave edilmesiyle, reaksiyon ilerlemekte ve hız artışı 1-2 dikloreten ilavesi ile 3.2 kat, asetonitril

ilavesi ilede 7.5 kat artmıştır. Bu hız artışları mikrodalgaların polar çözücüler arasında gerçekleşen termal dielektrik ısınma etkisinin bir sonucu olarak etkili birleşmeye atfedilmiştir (Hajek, 1997).

İkinci örnek, oldukça yüksek polariteye sahip reaktanlar ile katalizörlerin arasındaki reaksiyonları ihtiva eder, yani bileşikler mikrodalgayı oldukça iyi bir şekilde absorbe edebilirler.



2. örneğe model teşkil etmek üzere seçilen reaksiyon %1'lik sülfürik asit mevcudiyetinde propanol ile etil asetatın ters esterleşmesi seçilmiştir. Yüksek riflaks sıcaklıklarında (93'den 117 °C'ye kadar) reaksiyon karışımının süper ısınması sonucu olarak 3.5 katlık bir reaksiyon hız artışı elde edilmiştir (Hajek, 1997).

Burada verilen her iki örnekte homojen katalitik reaksiyonların termal aktivasyonunu gösterir ve bundan dolayı, hız artışları genellikle belirli bir sınırı geçemez. Daha iyi aktivasyon şartları katı katalizörün yüzeyinde oluşan reaksiyonun değerine ulaşır. Örneğin triklor asetatın sterene CuCl kataliz ile heterojen katalizli ilavesine ait reaksiyonun hız artışı, Cu(I) amin kompleksi ile homojen olarak katalizlenen reaksiyonun hızına göre 7 kat daha büyük çıkmıştır.

4. 4. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler mikrodalga aktivasyonun başarılı olarak uygulanması birçok reaksiyonda kullanılmaktadır. Heterojen katalizli çalışmalarla ilgili alanlardan biri heterojen katalizörlerin aktivasyonuna yönelik çalışmalar, çözücüsüz reaksiyonlar ve sıvı fazdaki heterojen katalizli reaksiyonlardır.

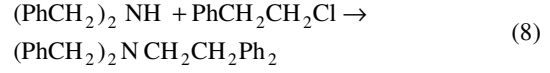
4. 4. 1. Katalizör Aktivasyonu

Mikrodalga ısıma, zeolit, moleküler elek yada killer gibi dehidrasyon ile aktive edilebilen katalizörlerin aktivasyonu için, çok faydalıdır. Mikrodalga ısıma yardımı ile NaY zeolitinin aktive olma süresi 350 °C'de 7 saat'den 10 dakikaya indirilmiştir. Katı katalizörlerin mikrodalga dehidratasyon prosesi, su moleküllerinin elektromagnetik enerji yardımı ile direkt olarak desorbsiyonu ile açıklanmıştır. Bu proses katı numunenin sıcaklığından bağımsızdır. Dolayısıyla, katalitik aktivasyon aynıdır. Katalizörün mikrodalga ile yada klasik metotlar ile aktive edilip edilmediği önemli değildir. Benzer sonuçlar

moleküler elek, KSF ve K10 montmorilloniteler içinde bulunmuştur (Hajek, 1997).

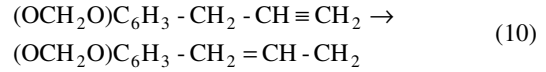
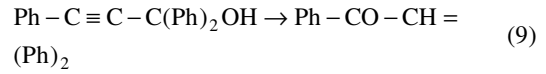
4. 4. 2. Çözücüsüz Reaksiyonlar

Buna ilk örnek NaY zeolit katalizörlüğü altında 2-feniletil klorid ile dibenzil aminin alkilasyon reaksiyonu verilebilir.



Mikrodalga ısıma şartları altında gözlemlenen hız artışları çok büyük değildi, klasik şartlarda elde edilen hız artışlarına nazaran 3 katlık bir artış sağlandı. Bu hız artışı katı reaksiyon karışımının homojen olmayan termal etkisine atfedilmiştir. Numune içerisinde 20 °C'lik sıcaklık gradyenti elde edilmiştir. Lokalize süper ısınma olarak adlandırılan bu gradient reaksiyon hızı üzerinde potansiyel olarak etkili bir tesir yapabilir.

Bu konuda, çözücüsüz ortamda, 1,1,3-trifenilpropargil alkol'ün asit katalizörlüğünde yerdeğiştirme reaksiyonu ile safrol'un baz katalizli izomerizasyon reaksiyonu incelenmiştir (Hajek, v.d., 1997).



Her iki reaksiyonda reaksiyon sıcaklığına hassastırlar ve reaksiyon hızını hem klasik hem de mikrodalga şartlar altında takip etmek kolaydır. Mikrodalga şartlar altında yer değiştirme reaksiyonunun hızı klasik şartlara göre 3 kat daha büyüktür. 10 g alümina üzerine 1 gr alkol ilave edilerek hazırlanan numune içindeki termal gradyent 18 °C idi. Bu gradyen vibrasyonel karışma ile 18 °C'den 2 °C'ye düşürüldüğü zaman, mikrodalga ısıma ile klasik klasik şartlar altında meydana gelen reaksiyonlar arasındaki fark önemsiz hale gelmiştir.

Etkili karıştırma altında reaksiyon hızlarında herhangi bir belirli farklılığın bulunmadığı safrol'un izomerizasyonunda da görülmüştür. Karıştırma olmaksızın katı örneğin sıcaklık profilinin incelenmesi sonucu en yüksek sıcaklığın numunenin merkezinde olduğu gözlenmiştir. Termal gradyenler ve lokalize süper ısınmalar hız artışının önemli sebepleridirler ve katı reaksiyon karışımının etkili bir şekilde karıştırılması ile elimine

edilebilirler. Böylece, katıların karıştırılması sonucu problemler ortaya çıkar. Termal gradyenlerden ve lokalize süper ısınmadan ileri gelen problemlere gaz faz katalitik reaksiyonlarda katalitik yataklarda rastlanıldı.

4. 4. 3. Sıvı Faz Reaksiyonları

Katalizörlerin ve reaksiyon karışımlarının homojen olmayan termal etkilerinden ileri gelen problemlerden kaçınmak için, 10 mikron gibi çok ince toz katalizörlerin kullanıldığı sıvı fazdaki heterojen katalitik reaksiyonları incelenmiş ve etkili karışımlar sağlanarak ısı ve kütle transferi ile alakalı problemler giderilmiştir.

Zeolit, monmorillonite, alümina ve silika gibi katı katalizörlerin mevcudiyetinde 2-t-bütilfenol'un katalitik dönüşümü model reaksiyon olarak seçilmiştir. 2-t-bütilfenol'un dönüşümünün fenol, izomerik 4-t-bütilfenol, di-t-bütilfenol ve 2 metil propan üretimi ile sonuçlandırılır. Bu reaksiyon dealkilasyon, transalkilasyon ve izomerizasyon basamaklarını içerir. Bu basamakların nisbi oranı sıcaklık, çözücü ve katalizör gibi reaksiyon şartlarına bağlıdır. Elde edilen sonuçlara göre;

- Tüm denemelerde mikrodalga ısıma altında gerçekleştirilen reaksiyon hızı klasik şartlar altında gerçekleştirilen reaksiyon hızından daha yüksektir,
- Maksimum hız artışı mikrodalga ısıma şartlarında oda sıcaklığında meydana gelmiştir,
- Rifleks sıcaklığında (198 °C) 2 metil propanın sadece mikrodalga şartlarında oluşmuş ve bunun çok güçlü seçicilik etkisinden kaynaklı olduğu ileri sürülmüştür,
- Klasik ısıtma şartları altında dealkilasyon reaksiyonunun hiç yürümediğini yada çok az ilerlediği ortaya çıkmıştır,
- Kısmen deaktive olan katalizör mikrodalgalar ile etkili bir şekilde yeniden aktive olmuştur.

5. SONUÇLAR

Sıvı faz içindeki homojen katalitik reaksiyonlardaki hız artışı genel olarak polar sıvıların süper ısınmasından (reaktanların ve çözücülerin) kaynaklanmaktadır. Süper ısıtma mikrodalga ısıma ile kimyasal reaksiyonların termal aktivasyonuna bağlı olan bir mikrodalga etkisidir. Bunların sebep olduğu hız artışı çok fazla değildir. Fakat basınçla

ilgili bir düzenleme yapılmaksızın reaksiyon süresini belirli ölçüde azaltmak sentetik organik kimyacılar için önemli bir araçtır. Reaksiyonlar atmosferik basınç altında 15 °C'den 20 °C'ye kadar olan aralıklarda gerçekleştirildiği zaman elde edilen hız değerleri, klasik şartlar altında kaynama sıcaklıklarında yapılan reaksiyonlarda elde edilen hız değerlerinden büyüktür.

Mikrodalgalar ile aktive edilen çözücüsüz reaksiyonlar, katı numune içinde sıcaklık dağılımının homojen olmamasını sağlar. Katı numunelerin karıştırılmalarının zorluğundan dolayı, hız artışları genellikle lokalize süper ısınma ile oluşturulur. Böylece, bu homojensizlik ve termal gradyentler yüksek sıcaklıklara hızlı ısıtma ile birlikte sentetik organik kimyada belirli avantajlar sağlayacaktır.

Hem sıvı hemde gaz faz heterojen katalitik reaksiyonlarda, aktif noktaların seçimli ısınmaları hız artışlarına yol açmıştır. Mikrodalga ısıma altında olan dönüşümde hız artışı ve seçiciliğin değişimine bulk sıcaklığından daha yüksek olan reaksiyon sıcaklığında bulunan aktif noktaların seçici ısınmalarının yol açtığı tespit edilmiştir. Sıvıların süper ısınması yada kızgın nokta ihtiva eden katıların süper ısınması sıvı faz içindeki reaksiyonda tamamiyle elimine edilmiştir.

Mikrodalga kimyası konusunda, dünyadaki gelişmelere paralel olarak artan rekabet şartları altında ülkemizde de katkılarının yapılması ve ortak rekabet içerisinde bulunulması gerekmektedir. Yukarıda literatür özeti verilen çalışmaların ışığı altında mikrodalga enerjisinin katalizör hazırlamanın hemen her safhasında klasik sistemlere göre üstünlüklerinin bulunduğu aşikardır. Bana göre katalizörler ve mikrodalgalar arasındaki etkileşimin gün yüzeyine çıkarılması yönünde yapılacak çalışmalara yüksek lisans ve doktora aşamalarında önem verilmelidir. Böylece daha aktif, daha uzun ömürlü ve seçici katalizörler oluşturulabilir ve ekonomiye kazandırılabilir.

6. NOTASYON

- α_t : Toplam dielektrik polarizasyon,
 α_e : Çekirdeğin etrafını saran elektronların polarizasyonundan kaynaklanan elektronik polarizasyon,
 α_a : Çekirdeğin polarizasyonundan kaynaklanan atomik polarizasyon ,
 α_d : Madde içerisindeki sürekli dipollerin polarizasyonundan kaynaklanan dipolar

- polarizasyon ,
- α_i : Ara yüzeydeki yüklerin polarizasyonundan kaynaklanan arayüzey polarizasyonu,
- ϵ^* : Materyalin dielektrik özelliklerini tanımlayan kompleks dielektrik sabiti,
- ϵ^I : Elektrik sahası ile polarize olacak molekülün polarize olmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olarak belirtilen ve dielektrik sabitinin gerçek kısmını oluşturan relatif geçirgenliği,
- ϵ^{II} : Dielektrik enerjiyi ısıya çevirmek için o ortamın gösterdiği direnç bir ölçüsü olarak belirtilen ve dielektrik sabitinin imajiner kısmını oluşturan dielektrik kayıp faktörü,
- δ : Elektrik sahası ile materyal polarizasyonu arasındaki faz farkı,
- $\tan\delta$: Verilen bir frekans ve sıcaklıkta materyalin elektromagnetik enerjiyi ısı enerjisine kendi içinde çevirmesinin bir ölçüsü olarak belirtilen dielektrik kayıp tanjantı,
- D_p : Penetrasyon derinliği (cm),
- λ_o : Mikrodalga ışımanın dalga boyu,
- E : Elektrik alan (V/m),
- f : Frekans (MHz)
- P : Örnek tarafından absorbe edilen güç (watt)
- K : Dönüşüm faktörü
- C_p : Spesifik ısı kapasitesi, (cal/g °C)
- m : Numunenin kütlesi, (g)
- ΔT : Sıcaklık artışı (°C)
- t : Numunenin ışımaya maruz kalma süresi (s)

7. KAYNAKLAR

- Anonymous, 1998. **Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry**, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of Czech Republic, Prague, Czech Republic.
- Anonymous, 2000. **Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry**, Association for Microwave Power in Europe for Research ve Education, Antibes, France.
- Anonymous, 2001. **Book of Abstract, 8th International Conference on Microwave ve High Frequency Heating**, Bayreuth, Germany.
- Arafat, A., Jansen, J., Ebaid, A. and Vanbekkum, H. 1993. Microwave Preparation of Zeolite-Y and Zsm-5. Zeolites. (13), 162-165.

Baysar, A. and Kuester, L. 1994. Mikrodalgalarla Isıtılan Akışkan Yataklı Reaktörlerde Saf Silisyum Üretimi. **1.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongre Kitabı**, 13-16 Eylül 1994. Ankara. (1), 528-537.

Bond, G., Moyes, R., Pollington, S. and Whan, D. 1993a. The Advantageous Use of Microwave-Radiation in the Preparation of Supported Nickel-Catalysts. *Studies in Surface Science ve Catalysis*. (75), 1805-1808.

Bond, G., Moyes, R. and Whan, D. 1993b. Recent Applications of Microwave - Heating in Catalysis. *Catalysis Today*. (3), 427-437.

Breccia, A., Esposito, B., Fratadocchi, G. and Fini, A. 1999. Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils under Microwave Irradiation. *Journal of Microwave Power ve Electromagnetic Energy*. (34), 3-8.

Burguera, J., Carrero, P., Burguera, M., Rondon, C., Brunetto, M. and Gallignani, M. 1996. Flow Injection for the Determination of Se(IV) and Se(VI) by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Oven On-Line Prereduction of Se(VI) To Se(IV). *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. (51), 1837-1847.

Brook, S.L., Marquez, M., Suib, S.L., Hayashi, Y. and Matsumoto, H. 1998. Plasma Decomposition of CO₂ in the Presence of Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*. (180), 225-233.

Chee, K., Wong, M. and Lee, H. 1996. Determination of Organochlorine Pesticides in Water by Membranous Solid-Phase Extraction, and in Sediment by Microwave-Assisted Solvent Extraction with Gas Chromatography and Electron-Capture and Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A*. (736), 211-218.

Donard, O., Lalere, B. and Martin, F. 1995. Microwave-Assisted Leaching of Organotin Compounds from Sediments for Speciation Analysis. *Analytical Chemistry*. (67), 4250-4254.

Galema, S.A. 1997. Microwave Chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 26, 233-238.

Hajek, M., Radoiu, M. 2000. Microwave Activation of Catalytic Transformation of Tutyphenols. *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*. (2), 383-392.

Hajek, M. 1997. Microwave Activation of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic

Reactions. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. (2), 347-354.

Jin, Q.H., Shi, Y., Yu, A., Yang, W.J. and Peng, Z. 1999. An Improved Argon Microwave-Induced Plasma Ionization Detector for Gas Chromatography. Microchemical Journal. (62), 282-290.

Jacob, J., Chia, H.L. and Boey, F.C. 1995. Review Thermal and Non-Thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials. Journal of Materials Science. (30), 5321-5327.

Kingston, H. and Haswell, J. 1997. Microwave - Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications, 774 p. American Chemical Society. Washington, DC.

Koropchak, J. and Veber, M. 1992. Thermospray Sample Introduction to Atomic Spectrometry. Critical Reviews in Analytical Chemistry. (23), 113-141.

Langa, F., Cruz, P.L., De La Hoz, A., Ortiz, A.D. and Barra, E.D. 1996. Microwave Irradiation: More Than Just a Method for Accelerating Reactions. Contemporary Organic Synthesis. 373-386.

Mahan, K., Foderaro, T., Garza, T., Martinez, R., Maroney, G., Trivisonno, M. and Willging, E. 1987. Microwave Digestion Techniques in the Sequential Extraction of Calcium, Iron, Chromium, Manganese, Lead, and Zinc in Sediments. Analytical Chemistry. (59), 938-945.

Oktay, A., Akın, O. ve Oğuz, A. 1999. Seramiklerin Mikrodalga Enerjisi ile Kurutulması ve Sinterlenmesi. **Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongre Kitabı**, 11-17 Eylül, 1999. Bursa. 672- 675.

Onuska, F. and Terry K. 1995. Microwave Extraction in Analytical-Chemistry of Pollutants - Chlorinated Benzenes. Journal of Microcolumn Separations. (7), 319-326.

Prasad, N., Yeh H., Adler R., Tao, W. 1995. Microwave and Infrared Simulations of an Intense

Convective System and Comparison with Aircraft Observations, Journal of Applied Meteorology. (34), 153-174.

Pawlicka, A., Pereira, C., Nascimento, O., Bulhoes, L. and Walmsley, L. 1997. Metal-insulator transitions in pressed pellets of BF₄⁻ doped poly (3ethylthiophene). Phase Transitions. Part A. (62), 157-165.

Ringler, S., Girard, P., Maire, G., Hilaire, S., Roussy, G. and Garin, F. 1999. Mechanistic Studies of NO_x Reduction Reactions Under Oxidative Atmosphere on Alumina Supported 0.2wt % Platinum Catalyst Treated under Microwave (Part II). Applied Catalysis B-Environmental. (20), 219-233.

Roussy, G., Marchal, E., Thiebaut, J., Kiennemann, A. and Maire, G. 1997. C-2(+)Selectivity Enhancement in Oxidative Coupling of Methane over Microwave-Irradiated Catalysts. Fuel Processing Technology. (50), 261-274.

Smith, F. and Arsenault, E. 1996. Microwave-Assisted Sample Preparation in Analytical Chemistry. Talanta. (43), 1207-1268.

Strauss, C.R. and Trainor, R.W. 1995. Invited Review Development in Microwave-Assisted Organic Chemistry. Aust. J. Chem. (48), 1665-1669.

Taner, P. and Leong, L. 1997. Microwave Vacuum Drying of Marine Sediment: Determination of Moisture Content, Metals and Total Carbon. Analytica Chimica Acta. (342), 247-252.

Tse, M., Depew, M. and Wan J. 1990. Applications of High Power Microwave Catalysis in Chemistry. Research on Chemical Intermediates. (13), 221-236.

Wan, J., Sauren, H., Wren, J. and Pemberton, R. 1993. Microwave-Induced Acoustic Phenomenon- A Potential Analytical Sensor for Ionic Conducting Materials in Aqueous and Organic Media. Spectroscopy Letters. (26), 1231-1240 .