



The effect of enhanced microwave system (EMS) on the recycling of elastic polyurethane foam

Başak Temur Ergan

Chemical Engineering, Gebze Technical University, Kocaeli, 41400, Turkey

Highlights:

- A MW experimental system was designed at isothermal conditions under the constant and constant MW energy
- In the MW system, it was recycled in high efficiency through glycolysis method from waste elastic PU foam.
- In MW-assisted glycolysis, the recycling efficiency was found 46.6% higher compared to the conventional method and energy consumed was found to be 78% less in the same conditions.

Keywords:

- Enhanced microwave system
- Simultaneous cooling
- Polyurethane
- Glycolysis

Article Info:

Research Article

Received: 25.12.2018

Accepted: 29.07.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.502413

Acknowledgement:

I would like to thank Ümit Ünal for his assistance in providing samples.

Correspondence:

Author: Başak Temur Ergan
e-mail: btemur@gtu.edu.tr
phone: +90 262 605 21 13

Graphical/Tabular Abstract

Tin (II) 2-ethylhexanoate (Stannous octoate) was used as a catalyst in this study where flexible polyurethane (PU) foam was examined by glycolysis (recycle) with diethylene glycol (DEG) in a simultaneous cooled microwave (MW) system. Then the reaction variables (PU / DEG ratio and % stannous octoate), process variables (temperature (T), time (t), MW power (P)) and their working ranges were determined. PU / DEG ratio and temperature (T) variables were fixed by reading the related literature and considering working conditions in the established MW system. The effects of three other variables (P, t, % Stannous octoate) on glycolysis yield (polyol yield) and MW energy consumption were investigated. The optimum process conditions for the maximum yield were determined by spending minimum energy in operation. Then, the experiment on the optimum condition was repeated by the conventional method (CH) on the same conditions, and the effect of MW was examined comparatively. Accordingly, it was found that the yield of polyol in MW-assisted glycolysis during the same period was 46.6% higher than CH counterparts. Furthermore, energy saving was accomplished by 78% and an increase of polyol production rate by 46.7% in MW method.

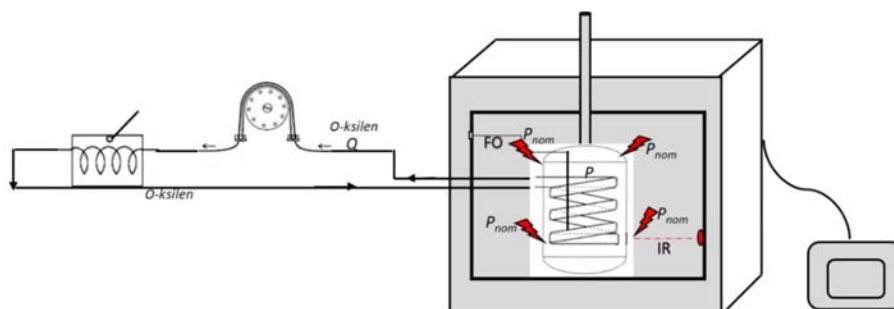


Figure A. Schematic of experimental MW system

Purpose: The aim of this study is to design a microwave (MW) experimental system to keep MW energy continuous and constant at isothermal conditions in the system and then recycle elastic polyurethane foams using glycolysis method.

Theory and Methods:

In the study, flexible polyurethane (PU) foam was examined by glycolysis method with diethylene glycol (DEG) in a simultaneous cooled microwave (MW) system. Then, It was investigated some process (temperature (T), time (t), MW power (P)) and reaction variables (PU / DEG ratio and % stannous octoate) in comparison with the conventional heating (CH) method to assess their effects on the glycolysis yield and the energy consumption.

Results:

The optimum process conditions for the maximum yield were determined as PU/DEG= 0.1, MW power density (P)=0.63 kWdm⁻³, t=30min, T=189°C, amount of catalysis = %1 of DEG.

Conclusion:

In MW-assisted glycolysis, the recycling efficiency was found 46.6% higher compared to the conventional method and energy consumed was found to be 78% less in the same conditions.



Geliştirilmiş mikrodalga sisteminin elastik poliüretan köpüğünün geri dönüşümüne etkisi

Başak Temur Ergan*^{ID}

Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41400, Kocaeli, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Sürekli ve sabit mikrodalga (MW) enerjisi altında aynı zamanda izotermal şartlarda çalışan bir MW deneysel sistemi tasarlandı.
- Tasarlanan bu sistemde atık elastik poliüretan (PU) köpüğünün glikoliz yöntemiyle, yüksek verimde ve saflıkta geri dönüşümü sağlandı.
- MW-destekli glikolizde, geri dönüşüm veriminin, aynı şartlardaki geleneksel yöntemle oranla %46,6 daha fazla, enerji tüketiminin ise %78 oranında daha az olduğu saptandı

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 25.12.2018
Kabul: 29.07.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.502413

Anahtar Kelimeler:

Gelişmiş mikrodalga sistem,
eş zamanlı soğutma,
poliüretan,
glikoliz, polioli

ÖZET

Esnek Poliüretan (PU) köpüğünün, eş zamanlı soğutulan sürekli mikrodalga (MW) ortamında dietilenglikol (DEG) ile glikolizinin (geri dönüşümünün) incelendiği bu çalışmada, katalizör olarak kalay oktaat kullanıldı. Daha sonra, reaksiyon ortamını tanımlayan değişkenler (PU/DEG oranı ve % ağırlıkça kalay oktaat) ve proses değişkenleri (sıcaklık(T), zaman(t), MW gücü (P) ile bu değişkenlerin çalışma aralıkları belirlendi. Bu beş değişken ile ilgili literatürler incelenerek ve kurulan MW sistemindeki çalışabilme koşulları düşünülerek PU/DEG oranı (0,1) ve T (189°C) değişkenleri sabit alındı. Diğer üç değişkenin (P, t, % ağırlıkça kalay oktaat) polioli verimi ve MW enerji tüketimi üzerinde olan etkileri araştırıldı. Çalışmada minimum enerji harcayarak maksimum polioli verimi için optimum proses şartları belirlendi. Daha sonra belirlenen bu optimum şartlarda yapılan deneme, birebir aynı şartlarda geleneksel yöntemle (CH) tekrar edilerek, MW'nin etkisi karşılaştırmalı olarak incelendi. Buna göre MW-destekli glikoliz reaksiyonunda, aynı süre içinde polioli veriminin, CH yöntemine göre %46,6 daha fazla olduğu bulundu. Buna ek olarak, MW metot ile %78 oranında enerji tasarrufu sağlanırken, polioli üretim hızı da %46,7 oranında artmıştır.

The effect of enhanced microwave system (EMS) on the recycling of elastic polyurethane foam

H I G H L I G H T S

- A microwave (MW) experimental system was designed at isothermal conditions under the constant and constant MW energy
- In the MW system, it was recycled in high efficiency and purity through glycolysis method from waste elastic polyurethane (PU) foam.
- In MW-assisted glycolysis, the recycling efficiency was found 46.6% higher compared to the conventional method and energy consumed was found to be 78% less in the same conditions

Article Info

Research Article
Received: 25.12.2018
Accepted: 29.07.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.502413

Keywords:

Enhanced microwave system
simultaneous cooling,
polyurethane, glycolysis,
polyoli

ABSTRACT

Tin (II) 2-ethylhexanoate (Stannous octoate) was used as a catalyst in this study where flexible polyurethane (PU) foam was examined by glycolysis (recycle) with diethylene glycol (DEG) in a simultaneous cooled microwave (MW) system. Then the reaction variables (PU / DEG ratio and % stannous octoate by weight), process variables (temperature (T), time (t), MW power (P)) and their working ranges were determined. PU / DEG ratio and temperature (T) variables were fixed by reading the related literature and considering working conditions in the established MW system. The effects of three other variables (P, t, % Stannous octoate by weight) on glycolysis yield (polyoli yield) and MW energy consumption were investigated. The optimum process conditions for the maximum yield were determined by spending minimum energy in operation. Then, the experiment on the optimum condition was repeated by the conventional method (CH) on the same conditions, and the effect of MW was examined comparatively. Accordingly, it was found that the yield of polyoli in MW-assisted glycolysis during the same period was 46.6% higher than CH counterparts. Furthermore, energy saving was accomplished by 78% and an increase of polyoli production rate by 46.7 % in MW method.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: btemur@gtu.edu.tr / Tel: +90 262 605 21 13

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Poliüretanlar (PU) endüstride çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ve çok yönlülüklerinden dolayı plastiklerin en önemli gruplarından biridir. Poliüretanlar polioller esaslı bileşen (A) ve MDI esaslı bileşen (B) olmak üzere iki bileşenin belirli oranlarda katalizör varlığında fiziksel karıştırılmasıyla elde edilirler. Poliüretanların molekül ağırlığını ve işlevselliğini modifiye eden polioller (A bileşenleri), çok çeşitli elastiksel özelliklere sahip PU malzemelerin üretilmesini sağlarlar. En önemli PU malzemeleri arasında bulunan elastik PU grup, toplam üretimin %29'na ulaşan mobilya, minder ve otomotiv koltuklarında yaygın olarak kullanılan esnek köpüklerdir [1]. Bunun dışında birçok ticari ve medikal alanda kullanımı yaygındır [2, 3]. Ancak ticari başarılarının doğrudan bir sonucu olarak, artan miktarda PU ürünler atık depolama ile bertaraf edilmektedir. Diğer taraftan geri dönüşüm ise depolamaya alternatif bir yaklaşımdır. Birçok araştırma grubu, PU köpük atıklarından poliollerin geri kazanımı için kimyasal işlemlerin geliştirilmesinde araştırma yapmaktadır ve yıllardır yapılan araştırmalarda seçilen en iyi işlem iki fazlı glikolizdir [4-5].

Diğer taraftan günümüzde, birçok kimyasal ve fiziksel süreçlerde geleneksel olmayan enerji kaynaklarının kullanımı, kimyasal süreçlerdeki işlem süresini ve enerji tüketimini azaltmak için yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu bağlamda, mikrodalga (MW) enerjisi, bu süreçler içinde ümit veren alternatif bir enerji kaynağıdır [7, 10]. Literatürler MW destekli kimyasal sentez çalışmalarıyla doludur. Ancak, bu çalışmaların önemli bir eksikliği, MW gücünün (P), reaksiyon sırasında sabit seviyede kontrol edilen bağımsız bir değişken olmamasıdır yani sisteme kesikli verilmesidir. Sisteme kesikli olarak verilen MW gücünün kesilmesi sistemin geleneksel yöntemine dönüşmesine neden olmaktadır ve bunun sonucu olarak, MW enerjisinin reaksiyon üzerindeki gerçek etkisi (veya spesifik etkisi) tam olarak değerlendirilmemektedir. Örneğin; son yıllarda Nikje ve arkadaşları tarafından MW destekli PU glikolizi ile ilgili araştırmalar yapılmıştır [11, 12]. Ancak bu çalışmalar, bahsi geçen sürekli MW ortamının sağlandığı çalışmalar değildir. Bu nedenle, MW enerjisinin etkisinin tam yorumu için, sabit sıcaklıkta ve sürekli MW enerjisi altında çalışan MW reaksiyon sistemlerine ihtiyaç vardır. Literatürde EMS (Enhanced Microwave Synthesis or System) yöntemi olarak adı geçen bu reaksiyon sistemleri sürekli MW ortamının sağlandığı eş zamanlı soğutulmuş MW sistemleridir [13]. Bu sistemler genellikle tek modlu veya küçük hacimli MW sistemleri olup, bu sistemlerde eş zamanlı soğutma, basınçlı hava veya inert gaz ile sağlanmaktadır [14-21]. Ancak basınçlı hava veya inert gaz ile çalışan EMS sistemleri daha yüksek hacimlerdeki reaksiyon karışımları veya çok modlu sistemler için sürekli MW ortamında, izotermal şartları sağlamada çoğu zaman yeterli olmamaktadır [22-26].

Daha önceki çalışmalarımızda reaksiyon ortamını uygun bir sıvı soğutucu ile harici olarak soğutmak suretiyle sabit MW

enerjisi altında izotermal koşulların sağlandığı çeşitli EMS yöntemleri çalışılmıştır [22-26]. Bu çalışmada ise sabit ve sürekli MW gücü altında, izotermal şartlarda çalışabilen çok modlu bir MW deney sistemi tasarlanarak, bu deney sisteminde esnek Poliüretan (PU) köpüğünün, dietilenglikol (DEG) ile glikolizi (geri dönüşümü) kalay oktaat katalizörü varlığında farklı proses şartlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, elde edilen poliollerin verimi, sistemin enerji etkinliği, reaksiyon süresi, ürün saflığı açısından geleneksel ısıtma (CH) yöntemiyle arasındaki farklar ortaya konulmuştur. Ayrıca, PU'nun MW destekli-depolimerizasyonu (geri dönüşümü) ile endüstriyel uygulanabilirliği olan poliollerin sentezi hedeflenmiştir. Buna ek olarak MW'nin kimyasal reaksiyonlar üzerinde var olduğu düşünülen spesifik bir etkisinin varlığı ve kaynağının ne olduğu üzerine yeni yorumlar geliştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Çalışmanın ilk adımı olarak, denemelerde kullanılan ve araba koltuğu olarak tasarlanan atık elastik Poliüretan (PU) köpük, Kimpur-Kimteks Poliüretan Sanayi ve Tic. A.Ş firmasından 74A/100B karışım oranında, yoğunluğu 0,08 g/cm³ ve A bileşeni içindeki saf poliollerin yüzdesi %60,6 olarak temin edildi. MW sisteminde eş zamanlı soğutma sıvısı olarak kullanılan o-ksilen, glikoliz ajanı olarak kullanılan dietilen glikol (DEG) ve Jel geçirgenlik kromatografisinde (GPC) mobil faz olarak Tetrahidrofur (THF) Merck firmasından yüksek saflıkta alındı. Glikoliz katalizörü olarak kullanılan analitik saflıktaki kalay oktaat ise Sigma-Aldrich firmasından alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Cihaz ve Metotlar (Apparatus and Methods)

Çalışmada öncelikle, araba koltuğu şeklindeki atık elastik PU köpük Şekil 1'de gösterildiği gibi Beko marka red style model bir öğütme makinesinde yaklaşık 2 mm çap büyüklüğündeki partiküllere öğütülerek kullanıldı.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan atık elastik PU köpük ve öğütme işlemi.

(Waste elastic PU foam used in the study and grinding process)

Çalışmada boşluk (kavite) hacmi: 44,73 dm³, MW frekansı: 2450 MHz, maksimum nominal MW gücü (P) 1000 W olan, kızılötesi (IR) ve fluoro-optik (FO) sıcaklık sensörü ile donatılmış Milestone marka Start-S modeli çok modlu bir

MW cihazı kullanıldı. Kurulan MW sisteminde; farklı akış hızlarındaki sıvı devir daiminin sağlanması için bir dijital dışı bir pompa (model No. 75211-30 Cole-Parmer), soğutma sıvısını (o-ksilenin) soğutarak sisteme göndermek amacıyla sabit bir sıcaklıkta (15°C) tutulan bir soğutma banyosu (Julabo, Vivo RT4) kullanıldı.

CH denemelerinde ise sıcaklık ölçümü hem FO sensör ile hem de hassasiyeti $\pm 0,2^\circ\text{C}$ 'e ayarlanmış online-J tipi termocupl kullanılarak saniyede bir ölçüldü. Diğer taraftan elde edilen poliol ürünlerin analizi, Agilent GPC Instrument-Model 1100 cihazında, Two Waters Styragel (HR 5E) kolonunda, akış hızı $0,4 \text{ mLdak}^{-1}$ olan THF mobil fazında ve 23°C kolon sıcaklığında yapıldı. Buradan ortalama molekül ağırlık (M_n , M_w , M_z) ve heterojenlik indisi (dispersity, $D = M_w / M_n$) değerleri ölçülerek geri kazanılan poliol ürünler, standart saf poliol maddesi ile karşılaştırıldı. Buna ek olarak elde edilen poliol ürünlere ve standart saf poliol ürüne PerkinElmer (Spectrum 100) marka bir FT-IR spektrometrede ATR metodu kullanılarak FT-IR analizi yapıldı ve elde edilen poliol ürünlerin FT-IR spektrumları standart saf poliölün FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldı.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

3.1. MW Sisteminde İzotermal Şartların Sağlanması (Providing Isothermal Conditions in the MW System)

Çalışma kapsamında, izotermal şartların ve sabit-süreklili MW gücünün sağlandığı bir MW deney sistemi kurulması için, glikoliz sırasında reaksiyon ortamındaki termal enerjinin bir miktarı, MW enerjisini absorblamayan bir sıvı ile dışarı çekilmesi amaçlandı. Bu amaç için, $\tan\delta$ veya ϵ'' değeri düşük fakat özgül ısı (c_p) ve kaynama noktası (k_n) yüksek sıvılar araştırılarak en uygun sıvının daha önceki çalışmamızda olduğu gibi [26] bu çalışma için de o-ksilen olduğuna karar verildi. Aslında, sistemde sabit sıcaklığa karşı sürekli ve sabit MW gücü olması birbirine ters iki durumdur. Sürekli MW enerjisi reaksiyon karışımının sıcaklığını non-lineer olarak artırmaktadır. Bu nedenle; reaksiyon ortamında sabit MW gücü altında izotermal şartların sağlanması amacıyla kurulan bu MW deney sisteminde, aynı zamanda reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarının soğutucu bir sıvı ile dışarı çekilmesi amaçlandı. Daha sonra sistemden çekilen sıvının soğuyarak tekrar sisteme gelmesi ile kaybolan enerji miktarı, MW enerjisi olarak sürekli sisteme geri verildi. Çalışmada buna ek olarak, o-ksilenin farklı devretme debisi ile enerjinin dışarıya çekilme hızı (debi, akış hızı) değiştirilerek farklı miktarlarda MW enerjisinin reaksiyon ortamına sürekli verilmesi sağlandı. Akış hızına bağlı olarak sistemden çekilen enerji miktarı (Q) Eş. 1 kullanılarak " kWdm^{-3} " cinsinden hesaplandı. Diğer taraftan sistemin kullandığı net MW gücü (P), daha önceki çalışmalarda olduğu gibi, Uluslararası Elektroteknik Komisyonunun (International Electrotechnical Commission, IEC) 60705 nolu standartlarına göre [27-29], Eş. 2, Eş. 3, Eş. 4 kullanılarak hesaplandı [25, 26].

$$Q = \frac{q \rho c_p (T_R - T_T)}{V_{\text{reak}}} \quad (\text{kWdm}^{-3}) \quad (1)$$

Burada; Q: geri dönüşüm reaksiyonu sırasında soğutucu sıvı (o-ksilen) ile çekilen enerji miktarı (kWdm^{-3}), q: soğutucu sıvının akış hızı, ($\text{cm}^3\text{dak}^{-1}$), ρ : soğutucu sıvının yoğunluğu (gcm^{-3}), c_p : soğutucu sıvının özgül ısı ($\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$), V_{reak} : reaksiyon hacmi (cm^3) T_R : reaksiyon sıcaklığı (K), T_T : soğutma banyosu sıcaklığı (K) olarak gösterilmiştir.

$$P = \frac{m_w \cdot c_{pw} (T_2 - T_1) + m_R \cdot c_{pR} (T_2 - T_1) + m_m \cdot c_{pm} (T_2 - T_1) + m_s \cdot c_{ps} (T_2 - T_1)}{t} \quad (2)$$

Burada; IEC standartlarına göre; m_w : su miktarı (g), c_{pw} : suyun özgül ısı ($4,187 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$), m_R : cam reaktör kütlesi (g), c_{pR} : cam reaktörün özgül ısı ($0,750 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$), m_m : manyetik balığın kütlesi (g), c_{pm} : manyetik balığın özgül ısı ($0,465 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$), m_s : soğutucu çözücünün (o-ksilen) miktarı (g), c_{ps} : soğutucu çözücünün özgül ısı ($1,782 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$), t: ısıtma zamanı (60s), T_1 : suyun başlangıç sıcaklığı ($10 \pm 0,5^\circ\text{C}$), T_2 : suyun son sıcaklığı (yaklaşık oda sıcaklığı 25°C) olarak gösterilmiştir.

Daha sonra net MW gücü (P) ile sistemin verdiği MW gücü (P_{nom}) arasındaki farkı hesaplamak için Eş. 3 kullanılarak bir düzeltme faktörü (p) belirlendi.

$$\text{Düzeltilme faktörü (p)} = \frac{P(W)}{P_{\text{nom}}(W)} \quad (3)$$

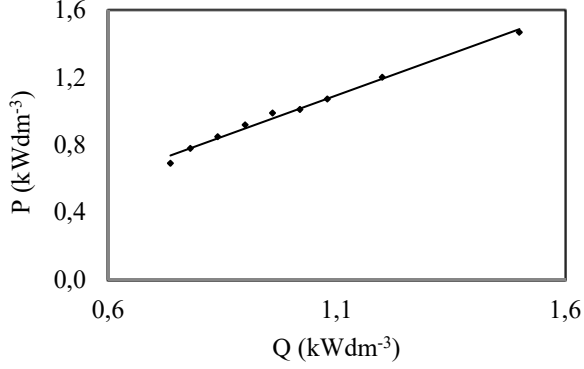
Kurulan bu MW sisteminde, MW gücü için düzeltme faktör (p), 0,75 olarak belirlendi. Bu aynı zamanda " $0,25 \times P_{\text{nom}}$ " kadar MW enerjisinin kurulan sistem tarafından absorblanmadığını gösterdi. Çalışmalar boyunca metotlar arası kıyaslanmanın tam olarak yapılması için sistemin absorbladığı net MW gücü (P), Eş. 4 kullanılarak MW güç yoğunluğu cinsinden (kWdm^{-3}) hesaplandı.

$$P = P_{\text{nom}} \times \frac{p(\text{düzeltme faktörü})}{V_{\text{reak}}} \quad (\text{kWdm}^{-3}) \quad (4)$$

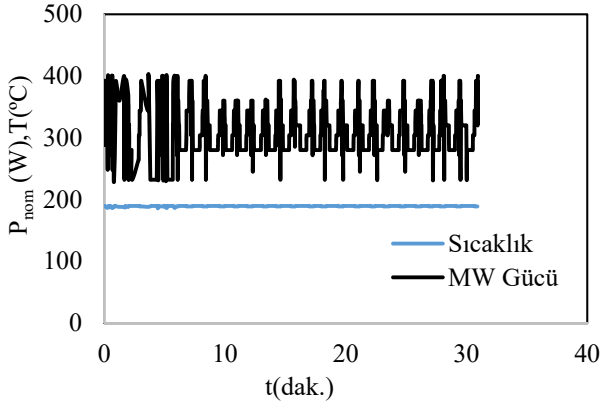
Çalışmada kontrolsüz bir ısı transferinin olmadığını ve ısı transferinin sadece kurulan soğutma sistemi ile kontrollü yapıldığının kanıtı, farklı debilerle çekilen enerji miktarı (Q) ile absorblanan net MW gücü (P) arasındaki lineer ilişkidir. Bu sebeple, yapılan MW sisteminin kalibrasyonu için P ve Q arasında lineer bir ilişki sağlanmaya çalışıldı ve denemeler sonunda P ile Q arasında çizilen Şekil 2'deki lineer eğri bize %5 hata içinde MW gücünün reaksiyon ortamında sabit kaldığını gösterdi. Sistemde ayrıca reaksiyon sıcaklığı $\pm 0,2^\circ\text{C}$ sapma ile sabit tutuldu. Lineer ilişki gözlenmediği durumlarda istenmeyen kontrolsüz ısı transferi söz konusu olduğundan, P ve Q arasında lineer eğri elde edilmeye kadar kurulan MW sisteminde denemeler yapılarak kalibrasyona devam edildi.

Sistemin P ve Q arasındaki kalibrasyonundan sonra, kurulan MW sisteminde MW cihazının PU'nun glikolizi sırasında yaklaşık 335 W ($0,5 \text{ kWdm}^{-3}$) P_{nom} değerinde kaydettiği tipik sıcaklık ve güç eğrisi, örnek olarak Şekil 3'de gösterildi.

Şekil 3'deki grafikten de görüldüğü gibi, MW gücü, denemenin başladığı andaki dalgalanma dışında reaksiyon süresi boyunca yaklaşık sabit ve sürekli uygulandı. Çalışma sonunda dalgalanmalar nedeniyle ortalama bir değer alınarak kaydedildi. Aynı zamanda reaksiyon sıcaklığının da bu süre boyunca sabit kalması sağlandı.



Şekil 2. MW sisteminden çekilen Q enerjisi ile verilen P gücü arasındaki ilişki.
(The relationship between the Q energy taken from the MW system and the P power supplied by the system.)



Şekil 3. PU'nın glikolizi sırasında MW cihazının kaydettiği tipik sıcaklık ve güç eğrisi.
(Typical temperature and power curves recorded by the MW device during glycolysis of the PU)

3.2. MW Deney Sistemi (Experimental MW System)

Çalışmada, MW sistemi kurulmadan önce içine yerleştirilecek teflon serpantinli cam reaktörün tasarımı yapıldı. Tasarlanan serpantinli reaktör Şekil 4 de gösterildiği gibi kapakla birlikte yaklaşık 500 cm³ hacminde, dört boyunlu ve yüksek ısı transfer yüzey alanına sahip, içten teflon serpantinli cam bir reaktör olarak tasarlandı. Kullanılan Teflon serpantininin yarıçapı (r) 0,15 cm olmak üzere 21 adet sarım el yapımı olarak yapıldı ve bunun toplam uzunluğu 422 cm olarak ayarlandı. Bu değerlerden faydalanarak Eş. 5'den serpantinlinin ısı transfer yüzey alanı (A), Eş. 6'dan da sıcaklığa bağlı ısı transfer miktarı hesaplandı. Bu değerler Şekil 2'de gösterildiği gibi kontrollü ısı transfer için yeterli oldu.

$$A = 2\pi r L_t = 2(3,14)(0,15)(422) = 397,5 \text{ cm}^2 \quad (5)$$

$$q = \frac{k d T A}{s} = 0,25(397,5) dT = 99,4 \cdot 10^{-5} dT \quad (6)$$

Burada k, serpantinlinin ısı transfer katsayısı = 0,25 Wm⁻¹K⁻¹ olarak alınmıştır.



Şekil 4. Teflon serpantinli cam reaktör ve yapımı.
(Glass reactor design with teflon serpentine)

Daha sonra tasarlanan bu serpantinli cam reaktör MW enerjisini absorblamayan teflon ve seramik yün ile izole edilerek MW kavite ortamına yerleştirildi. Böylece, Şekil 5'de gösterilen tam sıcaklık ve güç kontrolünün olduğu ve MW gücünün (P) reaksiyon ortamına sürekli verildiği çok modlu bir MW sistemi kuruldu. Buna ilave olarak serpantin içinden MW enerjisini absorblamayan (tanδ değeri düşük) o-



Şekil 5. MW deney sistemi. (MW Experimental system)

ksilen, farklı debilerle devirdaim yaptırılarak MW gücünün reaksiyon ortamına istenilen miktarda ve sürekli verilmesi sağlandı. Tüm glikoliz reaksiyonları farklı reaksiyon süresi ve farklı MW güçlerinde kurulan bu MW sisteminde, geri soğutucu varlığında ve azot gazı altında (inert ortamda) gerçekleştirildi.

3.3. Geleneksel Deney Sistemi (Conventional Experimental System)

Çalışma kapsamında kurulan geleneksel (CH) deney sistemi, tam kıyaslanmanın yapılabilmesi için MW sistemiyle birebir aynı olması gerektiğinden, Şekil 6'deki fotoğrafta gösterildiği gibi CH deney sistemi, MW deney sisteminin MW cihazı dışında kurulmuş hali olarak tasarlandı.



Şekil 6. CH deney sistemi. (CH experimental system)

CH deney sisteminde önemli olan bir parametre, ilk reaksiyon sıcaklığına gelme süresinin MW sisteminde olduğu kadar hızlı olmamasıdır. Reaksiyon karışımının reaksiyon sıcaklığına gelmesi için geçen süre MW ortamında 3 dakika ile ifade edilirken CH ortamında 95 dakikayı buldu. CH yönteminde reaksiyon karışımını reaksiyon sıcaklığına mümkün olduğu kadar çabuk getirmek için diğer çalışmalarımıza benzer şekilde ikili yağ banyosu sistemi denendi [25, 26]. Bu sistemlerde, ilk banyo, reaksiyon sıcaklığının 10-20°C üzerine ısıtılırken, ikinci banyo reaksiyon sıcaklığına getirildi. İlk banyoda daha hızlı ısıtılan reaksiyon karışımı istenilen sıcaklığa geldiğinde hemen diğer banyoya transfer edildi. Bu şekilde hem MW hem de CH yönteminin ısıtma profillerinin benzer olması istendi. Ancak, MW ve CH sistemlerinin ısıtma mekanizmasının farklılığından dolayı bu tam olarak sağlanamadı. Bunun dışında diğer reaksiyon şartlarının MW yöntemiyle birebir aynı olması sağlandı

3.4. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

Çalışmada MW yöntemi ile, belirlenen proses ve reaksiyon değişkenleri (t, P ve % ağırlıkça kalay oktaat) tek seferde tek değişken (One variable at a time) inceleme yöntemine göre sistematik olarak incelendi. Kurulan MW sisteminin teknik imkanları göz önüne alınarak PU/DEG oranı 0,1 (25g/250g) olarak sabit alındı. Reaktörün toplam hacmi (500cm³) toplam reaksiyon hacmi olarak kullanıldı. Literatürlerdeki bahsi geçen DEG/PU oranı (1,5 veya 1,125), glikoliz sıcaklığında (189-190°C) 1 saat boyunca PU beslemesi yapılarak sağlanmıştır [5, 6, 30]. Ancak MW cihazının kapalı bir sistem olması nedeniyle PU/DEG oranını arttırmak belki

kurulan sistemin değil MW cihazının ileri seviyede geliştirilmesi ile mümkün olabilir. Bunun için, MW cihazına daha büyük çapa sahip ek bir giriş yeri açılarak buraya bir PU besleme ünitesinin takılması gerekmektedir. Ancak başlangıçta bu beslemeyi yapmak köpük ürünün yoğunluğunun düşük, hacminin büyük olması nedeniyle mümkün değildir. Diğer taraftan geri dönüşüm çalışması, ön çalışmalarla belirlenen ve literatürlerle uyumlu olarak, geri soğutucu altında en etkin glikoliz sıcaklık değeri olan 189°C'de ve sürekli azot ortamı altında 160 rpm hızında karıştırılarak yapıldı [5, 6, 31-33]. Katalizör yine daha önceki çalışmalar incelenerek belirlendi [33]. Belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımı, soğutucu debisinin artırılması ile 2 dakika gibi bir sürede 100°C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta reaktörün kapak kısmına yapışarak reaksiyona girmeyen PU ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması için kaba süzgeç kağıdından bir ayırma hunisinin içine reaksiyon karışımı süzüldü. Süzülen ayırma hunisindeki ürün, faz ayrımının gerçekleşmesi için karanlıkta ve oda sıcaklığında bir gece bekletildi. İki fazlı glikoliz ürünün üst fazı polioliol ürünün bulunduğu, alt faz ise DEG, MDI ve kullanılan katalizörün bulunduğu yani B bileşeninin olduğu faz olduğundan üst faz polioliol analizi için toplandı. Alt faz ise DEG'in ayrılmasından sonra yeniden PU üretiminde kullanılabilir hale getirildi. Üst faz daha sonra 10 dakika 2000 rpm de santrifüj edilerek mümkün olduğunca saf hale getirildi. Santrifüj dışında ek bir saflandırma işlemi uygulanmadı. Daha sonra toplanan üst faz tartıldı ve 7, 8, 9 nolu eşitlikler kullanılarak % polioliol verimi hesaplandı. Buna ek olarak saflandırılmış üst faz üründen 1 mg tartılarak GPC ve FT-IR cihazlarında analiz edildi.

$$A \text{ bileşeni} = m \times \left(\frac{74}{174} \right) \quad (7)$$

$$\text{Poliol(g)} = A \text{ bileşeni} \times \left(\frac{60,6}{100} \right) \quad (8)$$

$$\text{Poliol Verimi (\%)} = \left(\frac{p(g)}{\text{Poliol (g)}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Burada ; m (g): kullanılan PU (74g A+100g B bileşenli) numune miktarıdır ve m gram PU içindeki A bileşeninin %60,6'ı saf poliolioldür. Buradan yola çıkarak beslenen m gram PU numunesindeki saf polioliol miktarı ile elde edilen saf polioliol (p) miktarı bulunarak Eş. 9'da verilen denklemden % verim hesabı yapıldı.

3.5. Deneme Planı (Experimental Plan)

Çalışmada belirlenen 3 değişkenin inceleme aralıkları Tablo 1'de gösterildiği gibi planlandı. Katalizör yüzdesi ve türü ise literatür çalışmalarıyla uyumlu olarak kullanılan glikoliz ajanının (DEG)'in ağırlıkça yüzdesi olarak ifade edildi [5, 6, 31, 32]. Tablo 1'de gösterilen o-ksilenin debisi ise bağımlı bir değişken olup, debinin değişmesi sisteme verilen MW gücünün belirlenmesini sağladı. Tablo 1'de gösterilen deneme planına göre, her seri deneme sonunda belirlenen değişkenin optimum değeri, sonraki deneme serisinde sabit olarak alındı. Buna göre her seri denemesine ait bir deneme, bir önceki seride yapıldığından MW

çalışması olarak 11 deneme planlandı. Daha sonra iki yöntem arasında tam kıyaslanmanın yapılabilmesi için MW sisteminde belirlenen optimum deney şartlarında, MW ve CH yöntemiyle 2 deneme daha yapılarak toplam minimum deney sayısı tekrar denemeleri hariç 13 adet olarak belirlendi.

Tablo 1. İncelenen değişkenler ve değişkenlerin inceleme aralıkları.

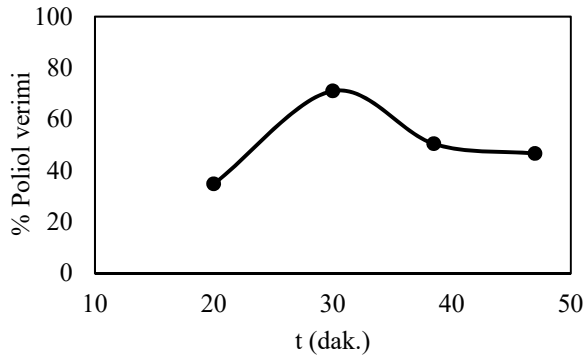
(Examined variables and examination intervals of variables.)

Değişkenler	Değişken inceleme aralıkları				
% Ağırlıkça kalay oktaat	0	0,4	0,6	1	-
Debi ($\text{cm}^3\text{dak}^{-1}$)	22	42	60	80	102
P_{nom} (Watt)	240	300	335	420	500
P (kWdm^{-3})	0,36	0,45	0,50	0,63	0,75
t (dak.)	20	30	40	50	-

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

4.1. Optimum Glikoliz Süresinin Belirlenmesi (Determination of Optimum Glycolysis Time)

Tablo 1’de verilen değerlere göre optimum glikoliz süresini bulmak için PU’nın glikoliz çalışmaları öncelikle sabit bir MW güç yoğunluğu ($0,50 \text{ kWdm}^{-3}$) altında farklı sürelerde yapıldı. Çalışma sonunda elde edilen poliöl verimi Şekil 7’de görüldüğü gibi $0,50 \text{ kWdm}^{-3}$ MW güç yoğunluğunda 30 dakikada maksimum (%71) seviyeye ulaştı ve daha sonra düşmeye başladı. Bu bize maksimum sürenin 30 dakika olduğunu gösterdi. Çalışmada MW güç yoğunluğunun değişmesi ile poliöl veriminin 30 dakikada %71’in üzerine çıkarmak için ikinci olarak MW güç çalışması yapıldı.

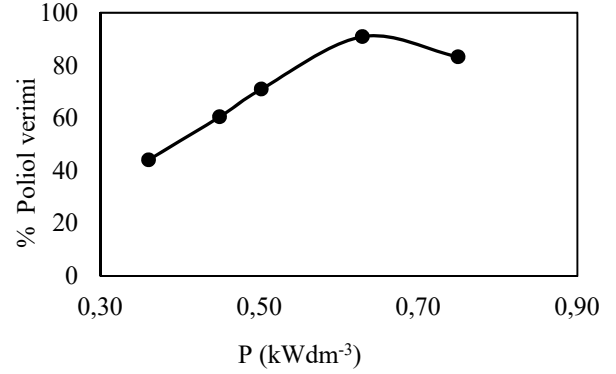


Şekil 7. MW sisteminde sürenin (t) Poliöl verimine etkisi
(Effect of time (t) on polyol yield in MW system)

4.2. Optimum MW Güç Yoğunluğunun Belirlenmesi (Determination of Optimum MW Power Density)

Sabit PU/DEG (0,1) oranında, 189°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile $0,36\text{-}0,75\text{kWdm}^{-3}$ MW güç yoğunluğu aralığında yapılan PU’nın glikoliz çalışmasında elde edilen poliöl verimi Şekil 8’de görüldüğü gibi belirli bir MW güç yoğunluğu altında ($0,63 \text{ kWdm}^{-3}$) maksimum seviyeye ulaştı (%90,1) sonrasında ise düşmeye başladı. MW gücünün bir

seviyeden sonra etkisiz olması daha önceki çalışmalardan bilinen bir durumdur [22]. Bunun nedeni ortamın başlangıçtaki $\tan\delta$ değerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle optimum MW güç yoğunluğu olarak çalışmada $0,63 \text{ kWdm}^{-3}$ değeri bulundu.



Şekil 8. MW gücünün (P) Poliöl verimine etkisi
(Effect of MW power (P) on polyol yield)

4.3. Optimum Katalizör Miktarının Belirlenmesi (Determination of Optimum Catalyst Amount)

Katalizör miktarını (% ağırlıkça kalay oktaat) belirlerken kullanılan DEG’in ağırlıkça yüzdesi olarak Tablo 1’de verilen değerlerde denemeler yapıldı. Çalışmada katalizörün ağırlıkça yüzdesi değiştirilirken diğer değişkenler sabit tutuldu ($P=0,63\text{kWdm}^{-3}$, $T=189^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak}$, $\text{PU/DEG}=0,1$). Katalizörsüz çalışma MW’nin katalitik etkisini tam olarak görebilmek için yapıldı. Ancak çalışma sonunda Tablo 2’de verilen GPC analiz sonucuna göre katalizör olmadan saf poliöl elde edilemedi.

Tablo 2. Katalizör miktarına bağlı olarak elde edilen Poliollerin Molekül ağırlıkları.(Molecular weights of the polyols obtained with based on the amount of catalyst)

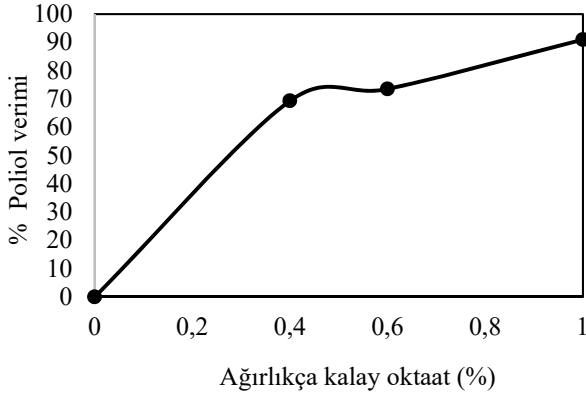
Ağırlıkça kalay oktaat (%)	M_n (gmol^{-1})	M_w (gmol^{-1})	M_z (gmol^{-1})	D
0	383,2	640,6	1094	1,7
0,4	13480	19050	24930	1,4
0,6	14610	18850	23210	1,3
1	19400	22350	25490	1,2

Diğer taraftan, farklı % ağırlıkça kalay oktaat değerlerinde yapılan denemelerde Şekil 9’de gösterildiği gibi %1 değeri maksimum poliöl veriminin sağlandığı en uygun katalizör yüzde miktarı olarak alındı. Daha yüksek katalizör % miktarları poliöl veriminin yeterince yüksek değere ulaşması sebebiyle ve çalışılan PU/DEG oranına göre aşırı katalizör sarfiyatına neden olacağından denenmedi.

4.4. Optimum Deney Şartlarındaki MW ve CH Denemeleri (MW and CH Experiments in Optimum Experiment Conditions)

Değişkenlerin sistematik incelenmesi sonunda optimum deney şartları Tablo 3’de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Belirlenen bu değişken değerlerinde bir MW denemesi ile

birebir aynı şartlarda bir CH denemesi yapılarak iki metottan elde edilen poliollerin verimleri, ortalama molekül ağırlıkları, Dispersity (D) değerleri, GPC ve FT-IR grafikleri kıyaslanmıştır.

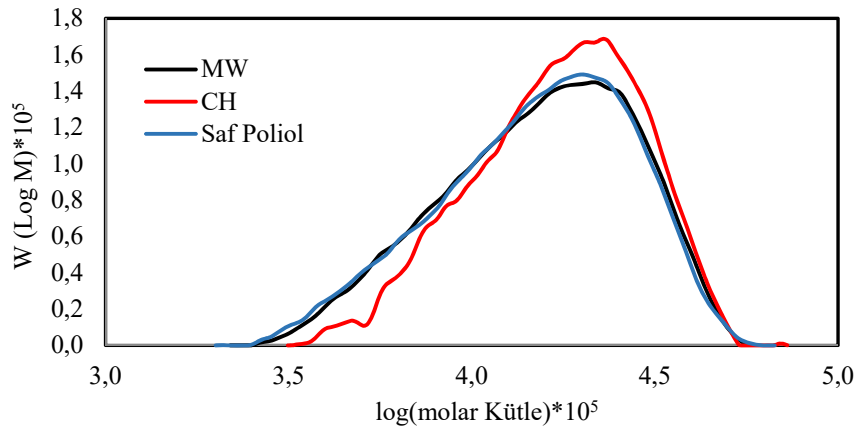


Şekil 9. Katalizör yüzde miktarının poliollerin verimine etkisi (Effect of percentage of catalyst on polyol yield)

Tablo 3. Kurulan MW deney sisteminde belirlenen optimum deney şartları (Determined optimum experiment conditions in the installed MW system)

Değişkenler	Değerler
Katalizör Türü	Kalay oktaat
Katalizör Miktarı (% ağırlıkça)	1
Sıcaklık (°C)	189
MW güç yoğunluğu (P, kWdm ⁻³)	0,63
Süre (t, dak.)	30
PU/DEG	0,1

Diğer taraftan; iki metot, poliollerin elde edilmesi için kullanılan elektrik enerji tüketimleri ve poliollerin üretim hızları bakımından da kıyaslanmıştır. Yapısal kıyaslamalara ilişkin sonuçlar Tablo 4’de verilirken verim ve enerjilik bakımından kıyaslama sonuçları ise Tablo 5’de verilmiştir.



Şekil 10. MW ve CH metodu ile elde edilen polioller ile standart saf poliollerin GPC grafiği (GPC graphic of polyols obtained by MW and CH method and standard pure polyol)

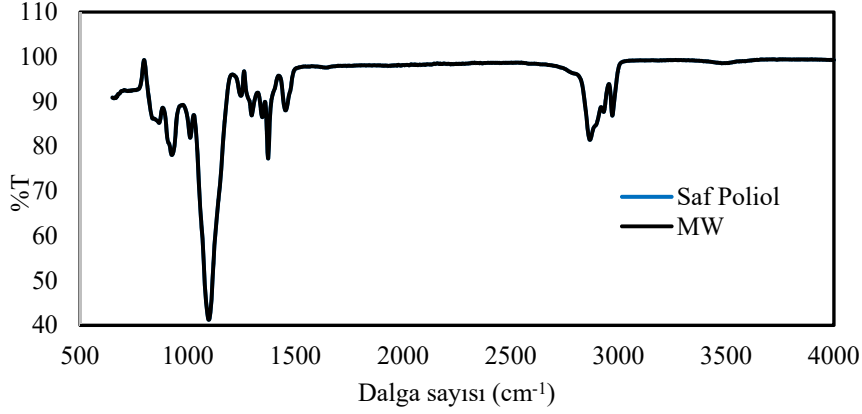
Tablo 4. Optimum deney şartlarında üretilen ve saf poliollerin özellikleri. (Properties of polyol produced in the optimum experiment conditions and pure polyol)

Metot	M _n (gmol ⁻¹)	M _w (gmol ⁻¹)	M _z (gmol ⁻¹)	D
MW	12560	17920	23360	1,4
CH	14760	19480	24200	1,3
Saf polioller	12260	17620	22990	1,4

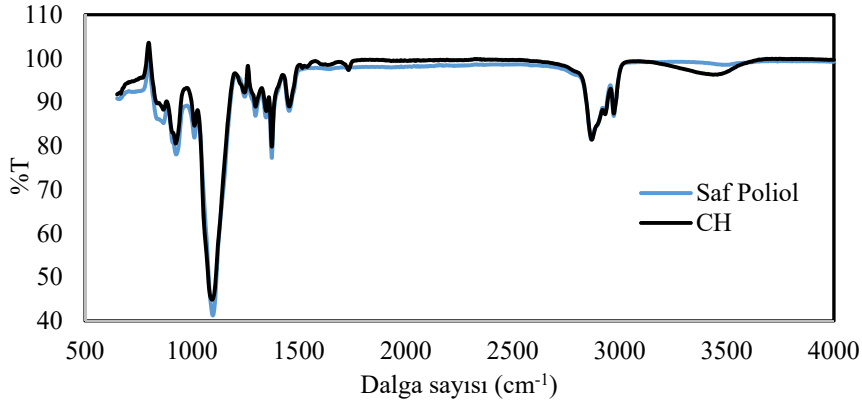
Tablo 4 incelendiğinde, CH ve MW metotları ile elde edilen saf poliollerin molekül ağırlıklarında çok büyük olmamakla birlikte bir fark görülmektedir. Tablo 4’den görüldüğü gibi herhangi bir saflandırma işlemine gerek kalmadan MW metodu ile elde edilen poliollerin molekül ağırlıkları, saf poliollerin molekül ağırlığı ve D değerlerine daha yakındır. Buna ek olarak, elde edilen polioller ile standart saf poliollerin Şekil 10’da verilen GPC grafiği incelendiğinde, MW metodundan elde edilen poliollerin GPC grafiğinin, standart saf poliollerin GPC grafiği ile tam olarak örtüştüğü görülmektedir.

Buna ek olarak, MW ve CH metotları ile elde edilen poliollerin ürünlerine ait FT-IR spektrumları standart saf poliollerin FT-IR spektrumu ile kıyaslamalı olarak Şekil 11 ve Şekil 12’de gösterilmiştir. Şekil 11 ve Şekil 12 incelendiğinde, MW metodundan elde edilen poliollerin FT-IR spektrumunun standart saf poliollerin FT-IR spektrumu ile birebir örtüştüğü. Bunun yanında CH metodu ile elde edilen poliollerin FT-IR spektrumunda ise örtüşmenin tam olmadığı görülmektedir. Özellikle Şekil 11’deki 3500-3600 cm⁻¹ titreşim frekansında bulunan hidroksil gruplarının MW metodunda, saf polioller ile aynı olduğu görülmektedir. Bu MW metodunda ilave bir saflandırma işlemi olmadan saf poliollerin elde edildiğinin de bir kanıtıdır.

MW ve CH metodunu enerji kullanımı açısından inceleyerek olursak; metotlar arasında harcanan enerji ve aynı sürede ulaşılan % poliollerin veriminin farklı olduğunu söyleyebiliriz. CH denemelerinde, PU’nun reaksiyon sıcaklığına (189°C) ulaşması için harcadığı süre ve enerji, MW metoduna göre oldukça fazladır. Buna karşın % poliollerin verimi ise oldukça düşüktür. Şekil 13 ve Şekil 14’de iki metodun reaksiyon

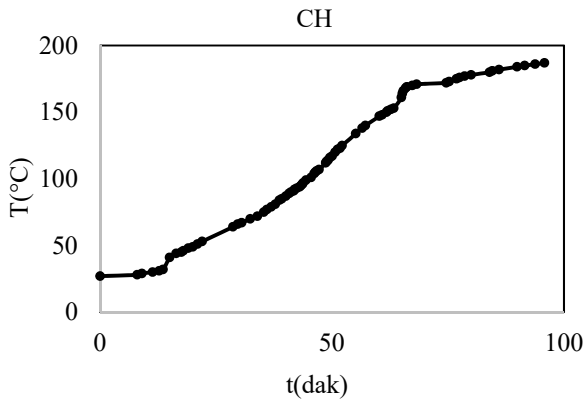


Şekil 11. MW metodu ile elde edilen polioliün, standart saf polioliün FT-IR spektrumu ile karşılaştırılması
(Comparison of FT-IR spectrums of polyol obtained by MW method and standard pure polyol)



Şekil 12. CH metodu ile elde edilen polioliün standart saf polioliün FT-IR spektrumu ile karşılaştırılması
(Comparison of FT-IR spectrums of polyol obtained by CH method and standard pure polyol)

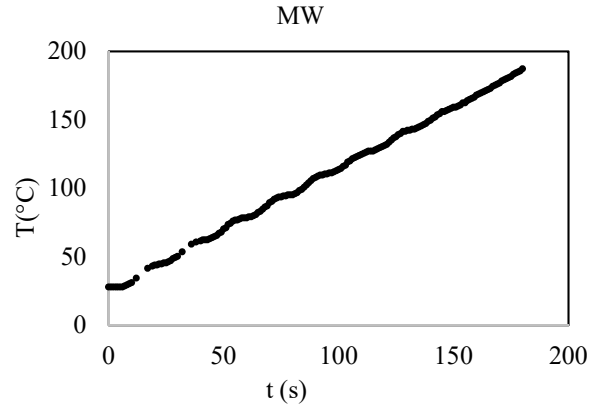
sıcaklığına ulaşması için geçen süreyi gösteren ısıtma profillerine ait grafikler vardır.



Şekil 13. CH metodu için ısıtma eğrisi
(Heating curve for CH method)

Şekil 13 ve Şekil 14’de gösterilen grafiklerden de anlaşılacağı gibi, CH denemelerinde istenilen reaksiyon sıcaklığına (189°C) ulaşması için harcadığı elektrik enerjisi,

MW çalışmalarında harcanan elektrik enerjisinin yaklaşık 14,5 katıdır. Bu harcanan fazla enerji Tablo 5’de verilen “kullanılan elektrik enerjisi miktarına” da yansımıştır. Tablo 5 incelendiğinde MW’nin etkin ısıtma prosesi ile hem yaklaşık %78 oranında enerji tasarrufu yapılırken hem de polioli üretim hızının %47 oranında arttığı görülmektedir.



Şekil 14. MW metodu için ısıtma eğrisi
(Heating curve for MW method)

Tablo 5. Optimum deney şartlarında MW-CH denemeleri enerji analizi
(Energy analysis of MW-CH experiments under optimum experiment conditions)

Metot	Aşama	Poliol verimi (%)	Kullanılan elektrik enerjisi (kWh/kgPoliol)	Poliol üretim hızı (kg polioli / m ³ h)
MW	Isıtma+glikoliz	90,7	234580	292
CH	Isıtma+glikoliz	61,9	1077447	199

Kıyaslama tabloları 4 ve 5 incelendiğinde MW metodu ile elde edilen polioli veriminde geleneksel yöntem (CH) göre %46,6 oranında bir verim artışı %46,7 polioli üretim hızında artış söz konusudur. Bu durum MW enerjisinin dielektrik ısıtma etkisinin bir sonucu olarak düşünülebilir. Diğer taraftan MW ile elde edilen polioli ürünü CH metodu ile elde edilen polioli ürüne göre daha yüksek saflıktadır.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada, literatürlerdeki PU'nın MW enerjisi altındaki glikoliz çalışmalarından oldukça farklı bir deneysel sistem tasarlandı. Bu sistemde, reaksiyon ortamındaki enerjinin bir miktarı, soğutucu sıvı olan, o-ksilen ile dışarı çekilerek kontrollü ısı transferi yapıldı. Bu şekilde sıcaklığın, sabit ve sürekli verilen MW gücünden etkilenmesi önendi. Çalışma için tasarlanan bu MW deney sistemi sayesinde sabit ve sürekli MW gücü altında sağlanması zor olan tam izotermal şartlar sağlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Buna ek olarak tasarlanan deney sisteminde, reaksiyon sıcaklığı, hassasiyeti yüksek FO ve IR sensör kullanılarak on-line izlendi ve kontrol edildi.

189°C sabit sıcaklıkta ve sabit PU/DEG (0,1) oranı ile yapılan denemelerde aynı süre içinde MW-destekli glikolizde, daha saf ürün elde edilmesinin yanı sıra % polioli veriminin, aynı şartlardaki geleneksel yöntemle oranla %46,6 daha fazla, enerji kullanımının ise %78 oranında daha az olduğu saptanmıştır. Buna ek olarak MW gücünün artması ile verim, optimum ($P_{nom}=420\text{Watt}$, $P=0,63\text{ kWdm}^{-3}$) bir noktadan sonra azalmaya başlamıştır. MW ortamında katalizör oranının azaltılması kademeli olarak denenmiş ve DEG'in ağırlıkça %1'i uygun değer olarak bulunmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Kimpur-Kimteks Poliüretan San. ve Tic. A.Ş şirketi esnek PU köpük sistemleri, Arge sorumlusu Ümit ÜNAL'a numune sağlamadaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Weigand, E., Rabhofer, W., Present state of polyurethane recycling in Europe, *Recycle Polyurethanes.*, 1-32, 1999.
2. Aycan M.F., Comparison of biomechanical properties of implant systems used in treatment of proximal femur fractures, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (2), 809-816, 2019.
3. Erdem, M., Ortaç, K., Erdem, B., Türk, H., Effect of reactive organobentonite additives to the some

performance properties of rigid polyurethane foam *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32 (4), 1209-1219, 2017.

4. Simon D., Garcia M.T., Lucas, A., Borreguero, A.M., Rodriguez, J.F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous octoate as the catalyst: Study on the influence of reaction parameters, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 144-149, 2013.
5. Simon, D., Borreguero, A.M., Lucas, A., Rodriguez, J.F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric polyols, *Polymer Degradation and Stability*, 109, 115-121, 2014.
6. Simon, D., Borreguero, A.M., Lucas, A., Rodriguez, J.F. Glycolysis of viscoelastic flexible polyurethane foam wastes *Polymer Degradation and Stability*, 116, 23-35, 2015.
7. Kappe, C.O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1127-1139, 2008.
8. Clark, D.E., Folz, D.C., West, J.K., Processing materials with microwave energy, *Mater. Sci. Eng., A.*, 287 2, 153-158, 2000.
9. Şimşek E. H., Güleç F., Kavuştu H., Karaduman A., Determination of liquefaction mechanisms of Zonguldak, Soma and Bepazarı coals using discrete time models, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (1), 79-88, 2019.
10. Yoğurtçu H., Optimization of microwave apple drying using response surface method, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Accepted Manuscript, 34 (3), 1365-1376, 2019.
11. Nikje, M.M.A., Nikrah, M., Haghshenas, M. Microwave Assisted "Split-phase" Glycolysis of Polyurethane Flexible Foam Wastes, *Polymer Bulletin*, 59, 91-104, 2007.
12. Nikje, M.M.A., Haji, F., Mohammadi, A. Polyurethane Foam Wastes Recycling under Microwave Irradiation, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (8), 818-820, 2010.
13. Hayes, B. L., Recent Advances in Microwave Assisted Synthesis, *Aldrichimica Acta*, 37, 2, 66-76, 2004.
14. Hayes, B. L., Collins M. J., World Patent WO, 04002617, 2004
15. Horikoshi, S., Matsuzaki, S., Mitani, T., Serpone, N., Microwave frequency effects on dielectric properties of some common solvents and on microwave-assisted syntheses: 2-Allylphenol and the C12-C2-C12 Gemini surfactant, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1885-1895, 2012.
16. Bizzi, C.A., Nobrega, J.A., Barin, J.S., Oliveira, J.S., Schmidt, L., Mello, P.A., Flores, E.M.M. Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet

- digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure, *Analytica Chimica Acta*, 837, 16-22, 2014.
17. Chen, J.J., Deshpande, S.V. Rapid synthesis of α -ketoamides using microwave irradiation–simultaneous cooling method, *Tetrahedron Lett.* 44, 8873-8876, 2003.
 18. Idris, A., Bukhari, A., Yusof, N.M., Tan, K. G., A simultaneous cooling and dielectric heating: an advanced technology to improve the yield of lactides *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings*, K1, Malaysia, March 27-30, 2012.
 19. Katritzky, A.R., Zhang, Y., Singh, S.K., Steel P.J. 1,3-Dipolar cycloadditions of organic azides to ester or benzotriazolylcarbonyl activated acetylenic amides, *Arkivoc Online*, (xv), 47-64, 2003.
 20. Humphrey, C.E., Easson, M. A. M., Tierney, J.P., Turner, N.J. Solid supported cyclohexane-1, 3- dione (CHD): A capture and release reagent for the synthesis of amides and novel scavenger resin, *Org. Lett.*, 5, 849–852, 2003.
 21. Ergan, B.T., Bayramoğlu, M., Sahin,E. Regio selective nitration of phenol under continuous microwave irradiation. *J. Microwave Power EE.*, 51 (4), 314-324, 2017.
 22. Ergan, B.T., Bayramoğlu, M., Kinetic approach for investigating the microwave effect: decomposition of aqueous potassium persulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6629-6637, 2011.
 23. Ergan, B.T., 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.*, 19, 299-304, 2013.
 24. Ergan, B.T., Bayramoğlu, M. Investigation of the microwave effect: a new approach for the solvent effect on the microwave-assisted decomposition reaction of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 13016-13022, 2014.
 25. Ergan, B.T., Bayramoğlu, M., Özcan, S., Emulsion polymerization of styrene under continuous microwave irradiation. *Eur. Polym. J.*, 69, 374-384, 2015.
 26. Ergan, B.T., Bayramoğlu, M. Poly (l-lactic acid) synthesis using continuous microwave irradiation–simultaneous cooling method, *Chemical Engineering Communications*, 205 (12),1665-1677, 2018.
 27. Household Microwave Ovens-Methods for Measuring Performance. International Electrotechnical Commission, Standard Nr., 60705, 2006
 28. 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, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 652-656, 2006.
 29. Soltysiak, M., Erle, U., Celuch, M. Load curve estimation for microwave ovens: experiments and electromagnetic modelling, 17th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications MIKON, Wroclaw, May, 873-876. 2008.
 30. Wu, C-H., Chang, C-Y., Cheng, C-M., Huang, H-C. Glycolysis of waste flexible polyurethane foam *Polymer Degradation and Stability*, 80, 103–111, 2003.
 31. Correas,T.C., Ugarte, L., Trzebiatowska, P.J., Sanzberro, R., Datta, J., Corcuera, M.A., Eceiza, A. Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling *Polymer Degradation and Stability*,144, 411-419, 2017.
 32. Molero,C., De Lucas, A., Rodriguez J.F. Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous octoate as the catalyst *J Mater Cycles Waste Manag.*, 11, 130-132, 2009.
 33. Molero,C., De Lucas, A., Rodriguez J.F, Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol *Polymer Degradation and Stability*, 94, 533–539, 2009.

