

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ŞIRNAK-SİLOPİ ASFALTİTİ İLE POLİETİLENİN EŞPİROLİZİ VE PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

MELİKE KIROĞLU SEZER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2007**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ŞIRNAK-SİLOPİ ASFALTİTİ İLE POLİETİLENİN EŞPIROLİZİ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Melike KIROĞLU SEZER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Şırnak-Silopi asfaltiti ve Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) yarı kesikli bir reaktörde piroliz edilmiştir. Sıvı, gaz ve katı kalıntı verimlerine ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Oluşan sıvı ürünlerin bileşimleri GC/MS kullanılarak analizlenmiş ve iyot sayıları belirlenmiştir. Ayrıca katı kalıntı FTIR ile analizlenmiştir. Asfaltitin pirolizinde, ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı verimlerine fazlaca bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklık etkisi deneylerinde, sıcaklığın artmasıyla doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır. Vakum etkisi deneylerinde, 450 mmHg'da C9-C30 arasında hidrokarbon sayılı sıvı ürün alınırken, 650 mmHg'da ise C9-C33 arasında hidrokarbon sayılı sıvı ürün alınmıştır. Piroliz süresi etkisi deneylerinde ise sıvı üründe, sürenin artışıyla küçük karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmiştir. AYPE'nin pirolizinde sıcaklık etkisi deneylerinde C7-C36 arasında bir ürün dağılımı elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla sıvı ürünün iyot sayısı artmıştır. Vakum etkisi deneylerinde sıvı ürün verimi artarken gaz ürün verimi azalmıştır. Isıtma hızın ve piroliz süresinin sıvı, gaz ve katı kalıntı verimlerine fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. AYPE'nin yarı kesikli reaktörde 550 °C sıcaklıkta, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 mmHg vakum basıncında ve 60 dk piroliz süresinde pirolizlenmesi ile % 84 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Şırnak-Silopi asfaltiti vakum altında serbest düşmeli reaktörde piroliz edilmiştir. Sıcaklığın besleme akış hızının ve partikül boyutunun ürün verimlerine olan etkileri belirlenmiştir. 700°C piroliz sıcaklığına kadar sıvı ürün verimi artarken bu noktadan sonra azalmıştır. Besleme akış hızının ürün verimlerine fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. Asfaltitin partikül boyutunun artmasıyla hem sıvı ürün hem de gaz ürün artmıştır. Asfaltitin serbest düşmeli reaktörde 700 °C sıcaklıkta, 0.4 g dk⁻¹ besleme akış hızında ve +250-75 µm partikül boyutunda pirolizlenmesi ile % 13 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Asfaltitin pirolizine AYPE'nin etkisini belirlemek için yapılan deneylerde, ağırlıkça 1:3, 1:1 ve 3:1 oranlarında asfaltit ve AYPE kullanılarak hem yarı kesikli reaktörde hem de serbest düşmeli reaktörde eşpirolizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün polimerizasyonu seyreltici olarak toluen, başlatıcı olarak susuz AlCl₃ kullanılarak yapılmıştır. Ürünün molekül ağırlığı GPC ile belirlenmiştir. Ürünün molekül ağırlığı üzerine süre, başlatıcı oranı, sıcaklık ve terpen oranının etkisi incelenmiştir.

2007, 141 sayfa

Anahtar kelimeler: AYPE, asfaltit, eşpiroliz, terpen, polimerizasyon

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

COPYROLYSIS OF ŞIRNAK-SİLOPI ASPHALTITE WITH POLYETHYLENE AND UTILIZATION OF PYROLYSIS PRODUCTS

Melike KIROĞLU SEZER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Şırnak-Silopi asphaltite and Low Density Polyethylene (LDPE) were pyrolyzed in semi-batch reactor. The effect of heating rate, temperature, vacuum and pyrolysis time on yields of liquid, gas and solid residue was investigated. The composition of liquid products was analyzed by using GC/MS. Iodine index of liquid products was determined. Furthermore solid residue was analyzed by using FTIR. In the pyrolysis of the asphaltite, no significant effect of heating rate on the yields of liquid, gas and solid residue was observed. In the temperature effect experiments, along with the increase of temperature, while there was a remarkable decrease in saturated hydrocarbons, there was an increase in unsaturated hydrocarbons. In the vacuum effect experiments, while between C9 -C30 hydrocarbon numbered liquid product was obtained at 450 mmHg, between C9-C33 hydrocarbon numbered liquid product was obtained at 650 mmHg. In liquid products, an increase of the small hydrocarbon numbered products was observed with the prolongation of the pyrolysis time. In the pyrolysis of LDPE, a product distribution between C7-C36 hydrocarbon numbers was obtained in liquid products in the temperature effect experiments. The iodine index was increase with temperature in the liquid products. In the vacuum effect experiments, while the yields of liquid were increased, the yields of gas were decreased. No significant effect of heating rate and pyrolysis time on the yields of liquid, gas and solid residue was observed. LDPE was pyrolyzed by using semi-batch reactor at 550 °C temperature, 30 °C dk⁻¹ heating rate, 550 mmHg vacuum pressure and 60 dk pyrolysis time. Liquid yield of pyrolyzed LDPE was determined as 84 %. Şırnak-Silopi asphaltite was pyrolyzed in a free-fall reactor under vacuum. The effect of operating temperature, feed flow rate and particle size on the yields of products was evaluated. Up to about 700°C the pyrolysis temperature, the liquid yield was increased. Beyond this point, liquid yield was decreased. No significant effect of feed flow rate on the yields of products was observed. Both liquid yield and gas yield were increased with particle size of asphaltite. Asphaltite was pyrolyzed by using free-fall reactor at 700 °C temperature, 0.4 g dk⁻¹ feed flow rate and +250-75 µm particle size. Liquid yield of pyrolyzed asphaltite was determined as 13 %. In the experiment of LDPE effect on the pyrolysis of asphaltite, co-pyrolysis operation was performed with asphaltite and LDPE using a 1:3, 1:1, 3:1 weight ratio of LDPE to asphaltite at both semi-batch reactor and free-fall reactor. The polymerization of liquid product has been carried out using anhydrous AlCl₃ as initiator and toluene as diluent. Liquid yield was determined by using GPC. The effect of polymerization time, ratio of initiator, temperature and ratio of terpene on molecular weight of product was investigated.

2007, 141 pages

Key Words: LDPE, asphaltite, copyrolysis, terpene, polymerization

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda maddi ve manevi destek olan danışman hocam Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ'ya, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle bana destek ve yardımcı olan Doç. Dr. Ali KARADUMAN'a, her başım sıkıştığında gittiğim sorunlarımı sabırla dinleyip çözen Dr. Emine YAĞMUR'a, ATEKLAB'da birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ve çalışmalarım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen eşim, kızım ve aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Melike KIROĞLU SEZER

Ankara, Şubat 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1 Termoplastikler.....	12
2.2 Termosettig Plastikler.....	12
2.3 Polimerlerin Sentezi.....	13
2.4 Polimerizasyon Derecesi.....	17
2.5 Polimerlerin Mol Kütlesini Belirleme Yöntemleri.....	18
2.6 Polietilen ve Kullanım Alanları.....	19
2.7 Plastik Atık Kaynakları.....	22
2.8 Plastik Atıkların Geri Kazanımı.....	23
2.8.1 Birincil geri kazanım.....	24
2.8.2 İkincil geri kazanım.....	24
2.8.3 Üçüncül geri kazanım.....	24
2.8.4 Dördüncül geri kazanım.....	25
2.9 Piroliz.....	26
2.10 Asfaltit.....	27
2.11 Türkiye’deki Asfaltitlerin Kimyasal Bileşimleri.....	32
2.12 Terpenler.....	34
2.13 Monoterpenler.....	36
2.13.1 α -Pinen.....	37
2.13.2 β -Pinen.....	37
2.14 Terpen Reçineleri.....	38
2.15 Friedel-Crafts Katalizörleri.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43

3.1 Materyal.....	43
3.2 Yöntem.....	44
3.2.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi.....	44
3.2.1.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi.....	44
3.2.1.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri.....	46
3.2.2 Çabuk Piroliz Sistemi.....	50
3.2.2.1 Çabuk piroliz deney sistemi.....	50
3.2.2.2 Çabuk piroliz sistemi deneyleri.....	52
3.2.3 Polimerizasyon Sistemi.....	55
3.2.3.1 Polimerizasyon deney sistemi.....	55
3.2.3.2 Polimerizasyon deneyleri.....	56
3.3 Ürün Analizleri.....	60
3.3.1 Sıvı ürün analizleri.....	60
3.3.1.1 GC/MS.....	60
3.3.1.2 Hanus yöntemi.....	61
3.3.2 Katı ürün analizleri.....	61
3.3.3 Polimer analizleri.....	62
3.3.3.1 GPC.....	62
3.3.3.2 Yumuşama noktası.....	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi.....	64
4.1.1 Asfaltitin Pirolizi.....	64
4.1.2 AYPE'nin Pirolizi.....	80
4.1.3 Asfaltit ve AYPE'nin Eşpirolizi.....	90
4.2 Çabuk Piroliz Sistemi.....	94
4.2.1 Asfaltitin Pirolizi.....	94
4.2.2 Asfaltit ve AYPE'nin Eşpirolizi.....	106
4.3 Polimerizasyon Sistemi.....	110
5. SONUÇ.....	132
KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ.....	141

SİMGELER DİZİNİ

AID	Alt Isı Değeri
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
B	Partikül Boyutu
D _p	Polimerizasyon derecesi
D _{pw}	Kütlece-ortalama polimerizasyon derecesi
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometresi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ko	Katalizör Oranı
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
M	Besleme Akış Hızı
m	Örnek Miktarı
M _m	Monomerin mol kütlesi
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _o	Yinelenen birimin mol kütlesi
M _p	Polimerin mol kütlesi
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
N	Azot Gazı
OYPE	Orta Yoğunluk Polietilen
P	Ortam Vakumu
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
R	Isıtma hızı
sk	Sabit Karbon
T	Sıcaklık
t	Süre
T _e	Erime Sıcaklığı
TEAŞ	Türk Elektrik Anonim Şirketi

TEP	Ton Eşdeğer Petrol
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofuran
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri
to	Terpen Oranı
TTK	Türkiye Taşkömürü Kurumu
um	Uçucu Madde
V ₁	Örnek Deney İçin Harcanan Tiyosülfat Çözeltisi
V ₂	Tanık Deney İçin Harcanan Tiyosülfat Çözeltisi
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polietilen a) dallanmış b) çapraz bağlı c) düz zincirli.....	21
Şekil 2.2 Metamorfozun ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan asfaltik maddeler.....	29
Şekil 2.3 İzopren (2-metil butadien).....	35
Şekil 2.4 Bazı önemli terpenler (a) α -pinen, (b) β -pinen, (c)dipenten, (d) β -fellaradren...	35
Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi.....	46
Şekil 3.2 Çabuk piroliz deney sistemi.....	50
Şekil 3.3 Polimerizasyon deney sistemi.....	54
Şekil 3.4 Distilasyon deney sistemi.....	56
Şekil 3.5 Yumuşama noktası deney sistemi.....	59
Şekil 4.1 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	62
Şekil 4.2 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızının sıvının iyot sayısına etkisi.....	62
Şekil 4.3 Asfaltitin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	64
Şekil 4.4 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızı ile sıvı üründeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi.....	64
Şekil 4.5 Asfaltitin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında katı kalıntıların FTIR spektrumları.....	65
Şekil 4.6 Asfaltitin pirolizinde sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	66
Şekil 4.7 Asfaltitin pirolizinde sıcaklığın iyot sayısına etkisi.....	67
Şekil 4.8 Asfaltitin pirolizinde değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	68
Şekil 4.9 Piroliz sıcaklığı ile sıvı üründeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi.....	69
Şekil 4.10 Asfaltitin pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı kalıntıların FTIR spektrumları.....	70
Şekil 4.11 Asfaltitin pirolizinde vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	71
Şekil 4.12 Asfaltitin pirolizinde değişik vakum basınçlarında sıvı ürünlerin GC/MS	

kromatogramları.....	72
Şekil 4.13 Asfaltitin pirolizinde vakum basıncı ile karbon sayısı dağılımlarının değişimi.....	72
Şekil 4.14 Asfaltitin pirolizinde sürenin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi..	73
Şekil 4.15 Asfaltitin pirolizinde sürenin iyot sayısına etkisi.....	74
Şekil 4.16 Asfaltitin pirolizinde değişik sürelerde sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	75
Şekil 4.17 Asfaltitin pirolizinde süre ile karbon sayısı dağılımlarının değişimi.....	76
Şekil 4.18 Asfaltitin pirolizinde değişik sürelerde katı kalıntıların FTIR spektrumları..	77
Şekil 4.19 AYPE'nin pirolizinde ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	78
Şekil 4.20 AYPE'nin pirolizinde ısıtma hızının iyot sayısına etkisi.....	79
Şekil 4.21 AYPE'nin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	80
Şekil 4.22 Piroliz ısıtma hızı ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi...	81
Şekil 4.23 AYPE'nin pirolizinde sıcaklığın sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	82
Şekil 4.24 AYPE'nin pirolizinde sıcaklığın iyot sayısına etkisi.....	82
Şekil 4.25 AYPE'nin değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	83
Şekil 4.26 AYPE'nin pirolizinde sıcaklık ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi.....	84
Şekil 4.27 AYPE'nin pirolizinde vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	85
Şekil 4.28 AYPE'nin pirolizinde sürenin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	86
Şekil 4.29 Farklı Asfaltit/AYPE oranlarının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	87
Şekil 4.30 Farklı Asfaltit/AYPE oranının, piroliz sıvısının iyot sayısına etkisi.....	88
Şekil 4.31 Farklı Asfaltit/AYPE oranlarında oluşan piroliz sıvısının GC/MS kromatogramları.....	89

Şekil 4.32 Farklı Asfaltit/AYPE oranlarında oluşan katı kalıntıların FTIR spektrumları.....	90
Şekil 4.33 Çabuk sistemde asfaltitin piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	92
Şekil 4.34 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde sıcaklık ile iyot sayısı değişimi.....	93
Şekil 4.35 Çabuk sistemde asfaltitin pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı kalıntının FTIR spektrumları.....	94
Şekil 4.36 Değişik piroliz sıcaklıklarında oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri.....	95
Şekil 4.37 Asfaltitin pirolizinde azot gazının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi.....	96
Şekil 4.38 Asfaltitin pirolizinde besleme akış hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi.....	97
Şekil 4.39 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde akış hızı ile iyot sayısı değişimi.....	98
Şekil 4.40 Asfaltit pirolizinde değişik akış hızlarında katı kalıntının FTIR spektrumları.....	99
Şekil 4.41 Farklı besleme akış hızlarında oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri.....	99
Şekil 4.42 Asfaltitin pirolizinde partikül boyutunun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi.....	100
Şekil 4.43 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde partikül boyutu ile iyot sayısı değişimi.....	101
Şekil 4.44 Asfaltitin pirolizinde değişik partikül boyutlarında katı kalıntının FTIR spektrumları.....	101
Şekil 4.45 Farklı partikül boyutlarındaki asfaltitin piroliziyle oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri.....	102
Şekil 4.46 Farklı Asfaltit/AYPE oranının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi.....	103
Şekil 4.47 Çabuk piroliz sisteminde farklı Asfaltit/AYPE oranının iyot sayısına etkisi.....	105

Şekil 4.48 Çabuk piroliz sisteminde farklı oranda Asfaltit/AYPE içeren örneklerden oluşan katı kalıntının FTIR spektrumları.....	105
Şekil 4.49 Polimerizasyon verimine sürenin etkisi.....	107
Şekil 4.50 Polimerizasyon süresinin yumuşama noktasına etkisi.....	108
Şekil 4.51 PS'nin alıkonma sürelerinin $\log(M_n)$ ve $\log(M_w)$ değerleri ile değişimi....	109
Şekil 4.52 Farklı polimerizasyon sürelerinde örneklerin GPC kromatogramları.....	111
Şekil 4.53 Polimerizasyon süresinin M_n ve M_w değerlerine etkisi.....	111
Şekil 4.54 Katalizör oranının polimerizasyon verimine etkisi.....	112
Şekil 4.55 Katalizör oranının yumuşama noktasına etkisi.....	113
Şekil 4.56 Farklı katalizör oranlarında elde edilen örneklerin GPC kromatogramları.....	116
Şekil 4.57 Katalizör oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi.....	116
Şekil 4.58 Sıcaklığın polimerizasyon verimine etkisi.....	117
Şekil 4.59 Sıcaklığın yumuşama noktasına etkisi.....	118
Şekil 4.60 Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin GPC kromatogramları.....	121
Şekil 4.61 Sıcaklığın M_n ve M_w değerlerine etkisi.....	121
Şekil 4.62 Piroliz sıvısı/Terpen oranının yumuşama noktasına etkisi.....	122
Şekil 4.63 Piroliz sıvısı/Terpen oranlarında elde edilen örneklerin GPC kromatogramları.....	124
Şekil 4.64 Piroliz sıvısı/Terpen oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi.....	125
Şekil 4.65 Üretilen oligomerler.....	125
Şekil 4.66 Distillenen piroliz sıvısı ile üretilen ürünün GPC kromatogramı.....	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı termosetting ve termoplastik polimerler ve monomerleri.....	13
Çizelge 2.2 Yıllık ortalama kişi başına düşen plastik tüketimi.....	22
Çizelge 2.3 Yıllar itibariyle Türkiye satılabilir kömür üretim miktarları.....	31
Çizelge 2.4 Filonlar itibariyle Türkiye asfaltit rezervleri.....	32
Çizelge 2.5 Türkiye'deki asfaltitlerin kimyasal özellikleri.....	32
Çizelge 3.1 AYPE'nin özellikleri.....	44
Çizelge 3.2 Silopi asfaltitinin kısa ve elementel analizi.....	45
Çizelge 3.3 Yarı kesikli sistemde asfaltit için deney planı.....	47
Çizelge 3.4 Yarı kesikli sistemde AYPE için deney planı.....	48
Çizelge 3.5 Yarı kesikli sistemde Asfaltit/AYPE karışımı için deney planı.....	48
Çizelge 3.6 Çabuk piroliz sisteminde asfaltit ve AYPE için deney planı.....	53
Çizelge 3.7 Çabuk piroliz sisteminde Asfaltit/AYPE karışımları için deney planı.....	53
Çizelge 3.8 Polimerizasyon sistemi deney planı.....	57
Çizelge 4.1 Alıkonma süresi ile % alan ve molekül formülü değişimi.....	90
Çizelge 4.2 PS standartlarının alıkonma süresi ile M_n ve M_w değerleri değişimi.....	109
Çizelge 4.3 Parametreler ile M_n ve M_w değerleri değişimi.....	126

1. GİRİŞ

Asfaltit, yüksek oranda kükürt içeren, kekleşme özelliği olan ve içerdiği uçucu madde miktarı yüksek olan, nispeten sert, yumuşama noktaları yaklaşık 120 °C ila 315 °C arasında değişen, esas itibariyle hidrokarbonlardan oluşan, oksijenli bileşikleri içermeyen veya çok az içeren koyu renkli katı petrol tabanlı bir maddedir (Lebküchner 1969, Orhun 1969, Anonim 1946). Asfaltit, kükürt içeriğinin yüksek olması sebebiyle yakıt olarak kullanımı çevre açısından istenmemektedir (Gürbüz ve Küçükbayrak 1996, Demirbaş 2002). Asfaltit, bünyesinde % 20 civarında petrolde bulunan maddeleri içermesi sebebi ile değerlendirilmesi ekonomik açıdan önem arz etmektedir (Anonim 1976, 1977). Türkiye, yaklaşık 77.5 milyon ton asfaltit rezervine sahiptir (Hamamcı 1997).

Gelişen teknoloji ile kişi başına tüketilen enerji miktarı yükselmiştir. Artan enerji ihtiyacı nedeni ile mevcut kaynakların etkin kullanılması ve yeni kaynakların yaratılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu sebepten dolayı, asfaltitin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Asfaltitin değerlendirilmesine yönelik çalışmaları, asfaltitten kükürt giderilmesi (Hamamcı 1997), yağ aglomerizasyonu ile mineral madde uzaklaştırılması (Abakay vd. 2004), farklı reaktörlerde ısı işlemleri (Altun vd. 2003, Apak vd. 2002, Ballice 2002, Ballice ve Sağlam 2003) ve asfaltitin yapısının aydınlatılması (Akrami vd. 1997) olarak sıralayabiliriz.

Hamamcı vd. (1997), kükürt içeriği yüksek olan Hazro asfaltitinden piritik kükürtün giderilmesinde, Fe^{3+} iyonlarını içeren çözeltilerin kullanılması ile piritik kükürtü uzaklaştırma yöntemi olan Meyers yönteminin çok etkili olduğunu, ancak düşük piritik kükürt ve yüksek organik kükürt içeriğine sahip Şırnak asfaltitinden piritik kükürtün uzaklaştırılmasında Meyers yönteminin başarılı olmadığını bulmuşlardır. Ayrıca bu yöntemin asfaltit örneklerinden organik kükürtün giderilmesinde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Partikül boyutu, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ derişimi, süre ve tepkime sıcaklığı parametrelerini kullanarak giderilen toplam ve piritik kükürt miktarını belirlemişlerdir.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişimi ve sürenin artmasıyla giderilen toplam ve piritik kükürt miktarı artarken tepkime sıcaklığı ile önemli bir değişim olmamaktadır.

Göynük bitümlü şisti ve Avganamasya asfaltitinin pirolizleri 550 °C’de Apak vd. (2002) tarafından incelenmiştir. Son ürünü (tar), 300 °C’de 60 dk vakum altında distillemişler ve hekzan ile ekstraksiyona tabi tutmuşlardır. Ekstraksiyon ile önemli miktarda alifatik içerik, üründen uzaklaşmıştır. Akrami vd. (1997), makalesinde, akışkanlaştırıcı olarak azot gazının kullanıldığı akışkan yataklı bir sistemde Avganamasya asfaltitinin pirolizini değerlendirmiştir. Piroliz sonrası ağırlıkça % 10.6 sıvı ürün elde etmiştir. Ürün, 0.7 kPa’da 320 °C, 340 °C ve 410 °C sıcaklıklarda 60 dk distillemiş ve 24 saat farklı çözücüler ile ekstrakte edilmiştir. Ürünün FTIR analizini yapmışlar ve vakum distilasyonunun, yumuşama noktasını artırmak için çok etkili bir yöntem olduğu çalışmada vurgulanmıştır.

Şırnak asfaltitine aglomerizasyon yöntemini Abakay vd. (2004) uygulamıştır. Sürenin aglomerizasyon üzerine etkisini araştırmışlar ve 50 dakikanın aglomerizasyon için optimum olduğunu bulmuşlardır. Ürün üzerine kerosen derişiminin pozitif etkisi olduğunu ancak ürünün kül içeriğine herhangi bir etkisinin olmadığını söylemektedirler.

Altun vd. (2003), Silopi asfaltitinin pirolizi üzerine partikül boyutunun ve ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir. Çalışmada azot atmosferinde 900 °C sıcaklığa kadar beş farklı ısıtma hızı ve üç farklı partikül boyutu TG/DTG ile denenmiştir. Ayrıca Arrhenius kinetik modeli kullanılarak örneklerin piroliz kinetikleri belirlenmiştir. Partikül boyutunun kalıntının miktarı üzerine önemli bir etkisinin olmadığını, ancak maksimum pik sıcaklığını değiştirdiğini, ısıtma hızının ise hem kalıntı miktarını hem de maksimum pik sıcaklığını etkilediğini bulmuşlardır. Ayrıca asfaltitin pirolizinde örneklerin aktivasyon enerjilerinin ısıtma hızının artması ve partikül boyutunun azalmasıyla arttığını göstermişlerdir.

Göynük bitümlü şistin ve Şırnak asfaltinin eş pirolizi Ballice ve Sağlam (2003) tarafından incelenmiş ve uçucu ürün (sıvı+gaz) dağılımı ile ürün dönüşüm hızı belirlenmiştir. Sabit yataklı reaktörde, inert argon gazı altında farklı oranlarda asfaltit içeren karışımlar pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz ürününün n-parafin ve l-olefin içeriği belirlenmiş ve C1-C4, C5-C9, C10-C15 ve C16+ karbon sayısı dağılımları elde edilmiştir. 440 °C'nin maksimum sıvı ürün sıcaklığı olduğunu bu sıcaklıkta asfaltitin pirolizi ile oluşan sıvı üründe ağırlıkça % 30.1 n-parafin, % 16.6 l-olefin bulunduğunu bitümlü şistin pirolizi ile oluşan sıvı üründe ise % 40 n-parafin % 30 l-olefin bulunduğunu göstermişlerdir. Aynı araştırmacı, Soma linyitinin ve Şırnak asfaltinin pirolizini incelemiştir. Tüm sıcaklıklarda, hem linyitin hem de asfaltitin pirolizinde n-parafin oranının l-olefin oranından fazla olduğunu bulmuştur. Linyitin pirolizi sonucu oluşan C16+, n-parafin ve katı kalıntının asfaltitin pirolizi ile oluşan C16+, n-parafin ve katı kalıntıdan fazla olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca linyitin pirolizi sonucu oluşan n-parafinin fazla miktarda C16+ hidrokarbonları ve az miktarda C5-C9 ve C10-C15 hidrokarbonlarını içerdiği belirlenmiştir. Asfaltitin piroliz sıvısında ise n-parafinin C5-C9 gibi düşük karbon sayılı hidrokarbonlar içerdiği bulunmuştur (Ballice 2002).

Dünyada ve ülkemizde en çok kullanılan plastik polietilendir. Polietilen, termoplastik polimer olması sebebi ile ısıtılarak tekrar şekillenebilir. Ancak belli bir kullanım süresi sonunda fiziksel özellikler azalmakta ve atık haline gelmektedir. Bu atık plastiklerin, hem çevresel hem de ekonomik nedenlerden dolayı değerlendirilmesi zorunluluk haline gelmiştir. Atık plastiklerin değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar son yıllarda hızla artmaktadır. Bu çalışmalarda en çok tercih edilen yöntem ısıl bozundurmadır. Bu amaçla katalizör, vakum ve sıcaklık gibi birçok parametre denenmiştir.

Alçak yoğunluk polietilenin katalitik ısıl bozunması Py-GC/MS kullanılarak Serrano *et al.* (2005) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak HZSM-5 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılmış ve bu katalizörlerin kararlılığı 550 °C ila 800 °C arasındaki sıcaklıklarda test edilmiştir. Isıl bozunma ile C6-C35 karbon sayısı arasında olefin ve parafinler elde edilirken, katalitik bozunma ile C6-C20 gibi daha küçük karbon sayılı ürünün elde edilebileceği bulunmuştur. Miskolczi *et al.* (2005), yüksek yoğunluk polietilen atığının ısıl ve katalitik bozunması incelenmiştir. 5-7 mm partikül aralığında

200 g polimer atık ve % 3 katalizör, 500 cm³ pyrex kesikli bir reaktörde 7 dm³ h⁻¹ akış hızında N₂ kullanılarak 1 saat 400 °C, 420 °C ve 450 °C’de pirolize uğratılmıştır. Katalizör olarak FCC, HZSM-5 ve klinoptilolit kullanılmıştır. Bu katalizörlerin ve tepkime sıcaklıklarının ürün verim ve bileşimlerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda gaz ürün veriminin; ısıl < klinoptilolit < FCC < HZSM-5 şeklinde sıvı ürün veriminin ise ısıl < klinoptilolit < HZSM-5 < FCC şeklinde arttığını bulmuşlardır. Isıl bozunma ile ürün dağılımı C5-C28 karbon sayısı aralığında iken katalitik bozunma ile C5-C25 karbon sayısı aralığına düşmüştür. Bu makalede piroliz sıcaklığının ürünün karbon sayısı dağılımı üzerine olan etkisine de dikkat çekilmiştir.

Yüksek yoğunluk polietilenin 360 °C ile 450 °C sıcaklıklarda katalitik bozunması 1:2 ile 1:6 katalizör:plastik oranı kullanılarak akışkan yataklı bir sistemde incelenmiştir (Ali *et al.* 2002). Makalede, yedi ayrı katalizör kullanılmış ve ürünün parafin/olefin oranları ve karbon sayısı dağılımları belirlenmiştir. Araştırmacılar, ASA katalizörü, 360 °C piroliz sıcaklığı ve 1:2 katalizör:plastik oranı parametrelerini kullanarak % 86.9 gaz ürün elde etmeyi başarmışlardır. Bu ürünün % 6.8’inin parafin % 93,2’sinin ise olefin olduğunu bulmuşlardır. Aynı katalizör, 450 °C piroliz sıcaklığı ve 1:6 katalizör:plastik oranında ise % 15.8 parafin % 83.6 olefin içeren % 79.2 verimle gaz ürün elde edilmiştir.

Puente *et al.* (2002), alçak yoğunluklu polietileni, toluen ile çözerek üç farklı katalizör eşliğinde 500 °C’de katalitik pirolize tabi tutmuşlardır. Piroliz sonucunda olefinik ve parafinik yapı içeren sıvı ürünleri elde etmişlerdir. Benzer bir çalışma Karagöz vd. (2003) tarafından yapılmıştır. Makalede, beş farklı katalizör kullanılarak yüksek yoğunluk polietilenin katalitik ve ısıl bozunmasına değinilmiştir. M-Ac katalizörü ve 435 °C piroliz sıcaklığında % 60.5 sıvı ürün verimi % 22.2 gaz ürün verimi elde edilirken, aynı katalizör ile 450 °C piroliz sıcaklığında % 49.9 sıvı ürün verimine ve % 42.5 gaz ürün verimine ulaşılmıştır.

Alçak yoğunluk polietilenin oksidatif pirolizi Koç vd. (2004) tarafından incelenmiştir. 350 °C’de 0.6 L dk⁻¹ hava akış hızı ve 2 saat piroliz süresi sonunda asit sayısı 64 peroksit sayısı 133.3 olan sıvı ürünü % 103.9 verimle elde etmeyi başarmıştır.

Polietilenin ısı ve katalitik bozunmalarının yanı sıra literatürde, UV ışını ile yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Bu tip çalışmalardan bir tanesi Sanchez-Solis *et al.* (1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatürde, polimerlerin kömür, bitümlü şist ve linyit pirolizleri üzerine olan etkilerinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Nomura *et al.* (2003) dört farklı kömürün karbonizasyonu üzerine polietilenin (PE), Polipropilenin (PP), Poli(vinilklorür)ün (PVC), Polistiren (PS) ve Polietilen tereftalatın (PET) etkisini incelemişlerdir. Kömüre PE, PP ve PVC gibi alifatik polimerler eklenmesi ile kömürün kekleşme ve koklaşma dayanıklılığında önemli bir değişim gözlenmezken, PS ve PET eklendiğinde kok dayanıklılığı azalır. Bu farklılıkların kömürdeki hidrojen ile polimerin bozunma ürünü arasındaki tepkimeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmaya benzer bir çalışma Collin *et al.* (1997) tarafından yapılmıştır. Makalede, on bir farklı polimer ile kömürün 400 °C bozulması incelenmiştir. Dominguez *et al.* (2001) ise kömür ve polietilen atığın eş pirolizini 400 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda araştırmışlardır. 10 g örnek 250 mm uzunluğunda 20 mm çapında quartz reaktöre konulmuştur. Reaktör borusal fırına yerleştirilerek fırın 5 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ısıtılmıştır. Piroliz sıvısı piridinde çözülmüş ve GC’de analizlenmiştir. 500 °C’ de yapılan AYPE’nin pirolizi ile % 13.9 alkan, % 10.4 alken içeren ürün elde edilirken, kömürün aynı sıcaklıktaki pirolizi ile % 8 alkan içeren ürün oluşmuştur. Kömüre ağırlıkça % 10 polimer eklenmesi ile hazırlanan karışımın aynı sıcaklıktaki pirolizi ile ise % 14 alkan ve % 5 alken içeren ürün elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışma ile ürünlerin karbon sayısı dağılımları da belirlenmiştir.

Ballice vd. (1998), Göynük ve Bolu bitümlü şistinin pirolizine AYPE’nin etkisini araştırmışlardır. 0.1 mm’den küçük partikül boyutlu örnekler 1:3, 1:1 ve 3:1 oranlarında karıştırılmış ve 400 mm uzunluğunda 15 mm çapında paslanmaz çelik reaktöre

konulmuştur. Piroliz, 90 mL dk⁻¹ argon akış hızında 300 °C ile 500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Göynük bitümlü şistin pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünün, % 40 n-parafin içerdiği bulunmuştur. AYPE, % 47.20 n-parafin, % 14 l-olefin, 1:1 oranındaki karışımın piroliz sıvısı ise % 48.2 n-parafin, % 19.6 l-olefin içermektedir. Bolu bitümlü şistin 1:1 oranında AYPE ile karıştırılmasıyla ise % 42.5 n-parafin % 18.7 l-olefin içeren piroliz sıvısı oluşmuştur. Ayrıca bu çalışmada ürünün karbon sayısı dağılımları da çıkartılmıştır. Aynı araştırmacı (Ballice *et al.* 2002), linyitin pirolizi üzerine PP'nin etkisini incelemiştir. Bir önceki makaledeki sistemi kullanarak yaptığı çalışmada maksimum sıvı ürün sıcaklığını 440 °C olarak bulmuştur. Ayrıca eş piroliz ürününde, parafin, olefin ve basit aromatik hidrokarbonların bulunduğunu göstermiştir. Makalede, karışımda linyit oranının artması ile sıvı üründe n-parafin içeriğinin l-olefin içeriğinden daha fazla olduğu, PP'nin oranının artması ile ise sıvı üründe n-parafin içeriği azalırken l-olefin içeriğin arttığı vurgulanmıştır. Bu durum, karışımda PP oranının artması ile beslemenin hidrojen içeriğinin artması sonucu eş piroliz ürününde l-olefinin miktarının arttığı şeklinde açıklanmıştır.

Literatürde serbest düşmeli reaktörde genellikle kömürün pirolizinin incelendiği görülmüştür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise biyokütle ve polimerin pirolizleri de serbest düşmeli reaktörde incelenmiştir. Xu *et al.* (2003), kömürün pirolizini sürekli serbest düşmeli reaktörde 923 K ile 1123 K sıcaklıkları arasında He ve H₂ basıncı altında incelemişlerdir. Sıcaklığın artması ile katı kalıntının ve sıvı veriminin azaldığını gaz veriminin ise arttığını bulmuşlardır. Makalede, piroliz sonucu oluşan katı kalıntının kül içeriğinin sıcaklıkla çok fazla değişmediği, uçucu madde miktarının azaldığı sabit karbon miktarının arttığı belirtilmiştir. H₂ basıncında yapılan deneyler sonucunda % 7.6 sıvı % 31 gaz ürün verimine ulaşılırken, He basıncında yapılan deneyler ile % 10.3 sıvı % 17 gaz ürün verimine ulaşılmıştır. Bu çalışmada yüksek sıcaklık ve H₂ basıncı kullanılarak gaz ürün veriminde artış sağlanabileceği vurgulanmıştır. Aynı araştırmacı sürekli serbest düşmeli reaktörde yüksek basınç altında yaptığı piroliz deneyleri ile kömürden kükürt giderimini incelemiştir. Deneyler He ve H₂ basıncında, 923 K ile 1123 K sıcaklık aralığında dört farklı kömür kullanılarak gerçekleştirilmiş ve organik kükürt gideriminin, H₂ basıncının ve sıcaklığın artması ile arttığı bulunmuştur (Xu and Kumagai 2003). Araştırmacı aynı reaktörü kullanarak yaptığı bir başka çalışmasında

katı kalıntıdan azot gideriminde kömürde bulunan mineral maddelerin 1123 K gibi yüksek sıcaklıklarda katalizör olarak rol oynadığını söylemektedir (Xu and Kumagai 2002). Çiçek vd. (1996), serbest düşmeli sürekli bir piroliz sisteminde Tunçbilek linyitinden kükürt giderimini çalışmışlardır. 0.1 mm ve 0.2 mm partikül boyutundaki örnekleri 673 K ile 1073 K arasındaki dokuz farklı sıcaklıkta pirolizlemişlerdir. 923 K'de 0.1 mm partikül boyutundaki örneklerden % 35 oranında kükürdü gidermeyi başarmışlardır. Ayrıca sisteme manyetik ayırıcı ekleyerek bu oranı % 48'e çıkarmışlardır.

Serbest düşmeli reaktörde pirolizi incelenen bir başka kaynak biyokütledir. Zanzi *et al.* (1995), beş farklı biyokütlenin ve kömürün 2.9 mm boyunda 40 mm çapındaki serbest düşmeli bir reaktörde hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın, partikül boyutunun ve piroliz süresinin ürün verim ve bileşimine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, sıcaklığın artması ile gaz veriminin arttığını sıvı ve katı kalıntının azaldığını, partikül boyutunun büyümesi ile gaz veriminin azaldığını, sıvı veriminin çok fazla değişmediğini, katı kalıntının arttığını, sürenin artması ile ise önemli bir değişimin olmadığını göstermiştir. İki farklı biyokütlenin serbest düşmeli bir sistemde hızlı pirolizi Li *et al.* (2004) tarafından incelenmiştir. Yüksek ısıtma hızı ve küçük partikül boyutunda hidrojen zengin gaz ürün üretilbileceğini savunmaktadırlar.

Plastik atıkların serbest düşmeli reaktörde pirolizini içeren çok fazla çalışma yoktur. Son yıllarda kömüre uygulanan sistemler plastik atıkların geri kazanılmasında da kullanılmaktadır. Serbest düşmeli reaktörde polimerlerin hızlı pirolizleri ile ilgili Karaduman vd.'nin iki çalışması bulunmaktadır. İlk çalışmada, (Karaduman vd. 2001) vakum altında serbest düşmeli sistemde polistirenin hızlı pirolizi incelenmiştir (Scheirs *et al.* 2006). Çalışmada partikül boyutunun ve piroliz sıcaklığının ürün verim ve bileşimine olan etkisi değerlendirilmiştir. Serbest düşmeli piroliz sisteminin PS'den benzen, toluen, stiren, naftalin gibi değerli kimyasalların elde edilmesinde kullanabilecek bir teknik olduğu bulunmuştur. Sıcaklık ile 750 °C'ye kadar sıvı ürün verimi artmış, bu sıcaklıktan sonra azalmıştır. Gaz ve toplam ürün verimi ise sürekli artarken katı kalıntı azalmıştır. Maksimum sıvı verimine 850 °C'de, sıvı ürün içinde maksimum stiren verimine ise 825 °C'de ulaşılmıştır. Partikül boyutunun büyümesi ile

sıvı ürün verimi azalmış, gaz ürün verimi ise artmıştır. İkinci çalışmada (Karaduman vd. 2003) aynı reaktörde AYPE'nin pirolizi incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürün veriminde önemli bir değişim gözlenmezken gaz ürün verimi artmaktadır. Partikül boyutunun artmasıyla sıvı üründe çok az da olsa bir azalış gaz ürün veriminde ise artış söz konusudur. 150-75 µm partikül boyutunda maksimum toplam (sıvı+gaz) verime 875 °C'de ulaşılmıştır. Gaz ürünün % 64'ü etilen monomeridir. Sıvı ürün genellikle parafinik karakterlidir ve % 96'sı C40'dan küçüktür. Sıvı ürünün % 55'i C12-C20 karbon sayılı % 15'i ise C21-C30 karbon sayılı hidrokarbonları içermektedir.

Isıl bozundurma üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmalarda ısıl bozundurma şartlarının belirlendiği ve ürün dağılımlarının neler olduğunun araştırıldığı görülmektedir. Elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi, tekrar işlenmesi hakkında bir bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle bu ürünlerin nasıl değerlendirileceği konusunda yapılan araştırmalar sonucunda, bu ürünlerin Friedel Craft katalizörlerinden olan AlCl₃ katalizörü ve terpen ile polimerleştirilerek birçok kullanım alanı olan reçinelere dönüştürüleceği düşünülmektedir.

En önemli terpen reçinesi β-pinen polimerizasyonundan elde edilen reçinedir. α-pinen, β-pinen ve dipentenin polimerizasyonundan üretilen terpen reçinesi yapıştırıcı ve kaplama başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Monomerlerden reçine eldesi üzerine birçok çalışma vardır.

Khan and Akhtar (1990), β-pinen ve stirenin benzen ve toluen çözeltilerindeki kopolimerizasyonunu, katalizör olarak AlCl₃ kullanarak 10 °C'de incelemişlerdir. β-pinen ve stiren kopolimerizasyon hızının toluende daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Toluene ve benzenin sadece katyonik polimerizasyonda seyreltici olarak işlev görmediğini aynı zamanda zincir transfer aracı olduğuna dikkat çekmişlerdir. Elde ettikleri kopolimerin IR analizlerini yapmışlardır. Ayrıca ürünün viskozitesinin ve kırılma indisinin yardımıyla H ve C değerlerini belirlemişlerdir. Polistiren % 92.3 C ve % 7.7 H içerirken poli(β-pinen) % 88.2 C ve % 11.8 H içermektedir. Kopolimer ise % 89-91 C ve % 9-10.5 H içerir. H ve C yüzdesindeki bu değişimin β-pinenin büyüyen

polimer zincirindeki stiren moleküllerinin bağlanması olduğuna karar verilmiştir. Elde edilen kopolimerin yüksek yapışkanlık özelliğine sahip, sarı-kahverengi arası renkte katı bir madde olduğunu belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, stiren, β -pinen ve α -metil stirenin terpolimerizasyonunu, $AlCl_3$ eşliğinde seyreltici olarak toluen kullanarak 10-12 °C'de gerçekleştirmişlerdir. 2800-4800 arasında molekül ağırlığına sahip çoğu organik çözücüde çözünen, sarımsı kahverengi saydam terpolimer elde edilmiştir. Bu ürünün yapıştırıcı olarak kullanılabileceğine değinilmiştir (Khan and Akhtar 1990).

Sheffer *et al.* (1983), stiren ve β -pineni, metilendiklorür ve m-ksilen çözücülerinde 30 °C ve -50 °C'de polimerleştirmişlerdir. 30 °C'de elde edilen polimerin çoğunun kopolimer olduğunu -50 °C'de ise kopolimer olmadığını bulmuşlardır. Elde ettikleri ürünün bileşimi NMR ile belirlenmiştir. Kopolimer, 400 °C - 800 °C arasındaki sıcaklıklarda pirolize tabi tutularak piroliz ürünleri incelenmiştir.

Khan *et al.* (1985), α -pinen ile stirenin katyonik kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Kopolimerizasyon işlemi, $AlCl_3$ katalizörlüğünde ve çözücü olarak benzen kullanılarak 10 °C'de gerçekleştirilmiş ve sonuçta yumuşama noktası 82-85 °C olan bir kopolimer elde edilmiştir. Ürünün kopolimer olup olmadığını, ürünün poli α -pinenin ve polistirenin ayrı ayrı IR spektrumlarını alıp kıyaslamak suretiyle kanıtlamışlardır. Aynı zamanda elementel analiz yapılarak da ürünün kopolimer olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar bir diğer makalede, α -pinen ile α -metilstirenin katyonik kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Tepkime sıcaklığı, 10-12 °C arasında tutulmuş, çözücü olarak benzen katalizör olarak ise $AlCl_3$ kullanılmıştır. Sonuçta yumuşama noktası 32-40 °C olan bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünün yumuşama noktasının düşük olmasına rağmen oldukça yapışkan ve oda sıcaklığında yarı katı olduğunu gözlemlemişler ve α -metilstirenin kopolimerizasyon üzerinde etkili olduğu sonucuna varmışlardır (Khan *et al.* 1987).

Pietila *et al.* (1970), β -pinen, α -metilstiren ve stiren terpolimerizasyonunu çalışmışlardır. β -pinen her iki monomer ile hem kopolimer hem de terpolimer oluşturduğunu belirlemişlerdir. Ürünün kopolimer ve terpolimer olduğuna jel

geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlığı dağılımlarını belirlemek suretiyle karar vermişlerdir. Her iki durumda da ortamda homopolimer oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Polimerleştirme işlemi 30 °C sıcaklıkta, susuz AlCl₃ katalizörlüğünde, m-ksilen çözücülüğünde gerçekleştirilmiştir. Tepkime tamamlandıktan sonra ortamdan katalizörü uzaklaştırmak amacı ile ortama önce benzen daha sonra sırasıyla su ve HCl eklenmiştir.

Jossifov *et al.* (2002), sikloolefin olan norbornen ile benzoqinonun kopolimerizasyonunu incelemiştir. Polimerizasyonda katalizör olarak WOCl₄+AlCl₃ Friedel-Crafts katalizörü kullanılmıştır. Tepkime 90 °C’de 4 saat sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyin sonunda, benzen, toluen ve klorobenzende çözünen polimer sentezlenmiştir. MgCl₂ ile sikloolefinlerin polimerizasyonu Buchacher *et al.* (1997) tarafından incelenmiştir. Yüksek verimle ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 54460 olan ürün elde edilmiştir. Polimer FTIR, NMR ve GPC ile değerlendirilmiştir. Saccheo *et al.* (1998), etilenin ve stirenin polimerizasyonunu incelemişlerdir. 50 °C, 5 atm’de yapılan polimerizasyon sonucu oluşan polimerin molekül ağırlığı GPC ile belirlenmiştir.

Stanzel *et al.* (2003), titanyumtetraklorid ile etilenin oligomerizasyonunu toluen çözeltisi içinde gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 650-1620 g mol⁻¹ olan polimeri elde etmeyi başarmışlardır. OSiPh₂tBu grup içeren Ni(II)- α -diimin katalizörü kullanarak α -olefinlerin polimerizasyonunu Yuan *et al.* (2005) çalışmışlardır. -11 °C ve 16 °C sıcaklıklarda elde edilen polimerler GPC/SEC, DSC ve NMR ile incelenmiştir.

Yaptığımız çalışmanın amacı, yerli kaynak olan Şırnak-Silopi asfaltiti ile AYPE’nin pirolizini incelemek ve asfaltitin pirolizine AYPE’nin etkisini belirlemektir. Ayrıca piroliz sonrası oluşan sıvı ürünü, Friedel-Craft katalizörü olan AlCl₃ katalizörü ve terpen eşliğindeki polimerizasyonunu araştırmaktır.

Bu amaç doğrultusunda, asfaltit ve AYPE’nin yarı kesikli bir deney sisteminde pirolizlenmiştir. Oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntıya ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak asfaltit serbest düşmeli bir çabuk

piroliz reaktöründe pirolizlenmiştir. İşlem sonrası oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntıya piroliz sıcaklığı, besleme akış hızı ve partikül boyutunun etkileri belirlenmiştir. Asfaltitin pirolizine AYPE'nin etkisini belirlemek amacıyla, asfaltit ve AYPE karışımları her iki sistemde de pirolizlenmişlerdir. Piroliz sıvı ürünlerinin iyot sayıları belirlenmiş ve GC/MS analizleri yapılmıştır. Katı kalıntı ise FTIR ile analizlenmiştir.

Piroliz ile elde edilen sıvı ürün polimerizasyonuna, tepkime süresinin, katalizör oranının, sıcaklığın ve terpen oranının etkisi belirlenmiştir. Polimerin yumuşama noktası halka-bilye yöntemi ile molekül ağırlığı ise GPC ile bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

Polimerler, monomer olarak bilinen küçük moleküllü grupların birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Plastikler ise, polimerlere oksitlenmeyi önleyici, kayganlaştırıcı, plastikleştirici, renklendirici gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen malzemelerdir. Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosetting olmak üzere iki grupta incelenirler.

2.1 Termoplastikler

Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldığında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan haline gelirler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastik bir davranış gösteren polimerin yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklığa ise erime sıcaklığı (T_e) denir. Termoplastikler, erime noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, örneğin enjeksiyonla, bir kalıp içine doldurulup soğutularak istenilen şekillere sahip plastik malzemelere dönüştürülebilirler. Termoplastik polimerlerin en önemli spesifik özeliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle, düz ve dallanmış zincir yapısına sahip termoplastikler termosettinglere göre daha ekonomiktir.

2.2 Termosettig Plastikler

Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler hatta tersine sertleşirler. Aldıkları şekli muhafaza ederler.

Sıcaklık daha da artırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle, bu polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen termosetting polimerler denir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren termosetting polimerlerde ana zincirler birbirlerine sağlam bağlarla bağlanmış oldukları için zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmeleri yani akışkan hale gelmeleri mümkün değildir. Çizelge 2.1’de bazı önemli termosettingler ve termoplastikler monomerleri ile birlikte verilmiştir (Basan 2001).

Çizelge 2.1 Bazı termosetting ve termoplastik polimerler ve monomerleri (Basan 2001)

Termoplastik	Monomerler	Termosetting	Monomerler
Polietilen	Etilen	Alkidler	Değişik monomerler
Polistiren	Stiren	Dioller	Değişik monomerler
Polipropilen	Propilen	Epoksiler	BisfenilA-epiklorhidrin
Poliakrilikler	Akrilik asit ve türevleri	Melaminler	Üre-formaldehit
Poliamidler	Değişik monomerler	Bakalitler	Fenol-formaldehit
PVC	Vinil klorür	Poliesterler	Poliasit ve alkoller
Polikarbonatlar	Değişik monomerler	Silikonlar	Değişik monomerler

2.3 Polimerlerin Sentezi

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği), aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir.

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ve endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları da kullanılmaktadır.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır.

Kondensasyon tepkimesinde, polimer zincirlerinin büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler. Örneğin, glisin polikondensasyonundaki ilk tepkimede, iki glisin molekülü birleşir ve daha sonra bu yeni molekül, glisin molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesi ile ard arda ilerleyerek zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer kütlesi ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Ayrıca polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur. Sözü edilen davranışlar, basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleridir.

Katılma polimerizasyonunda; monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu). Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoil peroksit, azobisisobütironitril türü bazı organik bileşikler ısı etkisi ile serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleri ile tepkimeye girerek zinciri büyütebilir iken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu), bir başka sonlanma türüdür. Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır.

Katılma polimerizasyonu, radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu etkin başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütillityumdur. n-bütillityumun bütill kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur.

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizörler kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliestерleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. Katalizör olarak kullanılan asit, katalizör tanımına uyarak yalnız tepkimeyi hızlandırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalır.

Çoğu katılma polimerizasyonu ise başlatıcı adı verilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılır. Benzoil peroksit yaygın kullanılan başlatıcıdır. Polimerizasyonun başlamasını sağlayan benzoil oksid radikalleri oluşurken benzoil peroksitin yapısı bozunur. Bu nedenle, başlatıcılar bir katalizör değildir. Uygulamada, başlatıcı ve katalizör kavramları birbirleri yerine sıkça kullanılmaktadır.

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimi ile oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülünü oluşturacak şekilde ilerler.

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran HO-R-COOH yapısındaki bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda da ilk tepkime, iki molekülün bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer bir monomer molekülü ile kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi bir başka dimer ile tetramere de dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer-monomer (tetramer verir), trimer-dimer (pentamer verir) ve trimer-trimer (hekzamer verir) etkileşimleri olacaktır. Polimerizasyon koşulları ve süresine bağlı olarak monomer, dimer, trimer türü küçük moleküller tamamen tepkimeye girerek ortamda kalmayabilir. Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir. Genel bir kural olmamakla birlikte yinelenen birim sayısı ondan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür (Saçak 2004).

2.4 Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesi kavramı katılma polimerleri ve çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p) tanımı, zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde yapılır. Bu nedenle katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen -n- simgesi polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. Polimerlere yönelik verilen polimerizasyon derecesi değerleri, mol kütlesine benzer şekilde ortalama sayılardır.

Monomer molekülleri katılma polimerizasyonunun ilerlediği ortamda bulunan aktif zincirlere kütlelerinde bir değişiklik olmadan katılırlar. Bu özellik nedeni ile katılma polimerlerinin mol kütlesi (M_p), D_p ile doğrudan monomerin mol kütlesinin (M_m) (yinelenen birimin mol kütlesi ile aynıdır) çarpımından hesaplanır.

Tek çıkış maddeleri kullanılarak sentezlenen basamaklı polimerde, polimerin yinelenen biriminin ve kullanılan monomerin mol kütleleri farklıdır. Bu nedenle polimerin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütlesi (M_o) ile D_p 'nin çarpımından hesaplanır. Zincir sonlarındaki fonksiyonel gruplar bilindiğinden incelikli sonuçlar arandığında fonksiyonel grup kütlesi de bu çarpıma eklenebilir.

İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi bir zincirde bulunan ortalama yapısal birim sayısı şeklinde tanımlanır. Bu tür basamaklı polimerlerin her bir yinelenen biriminde iki çıkış maddesinden gelen iki farklı yapısal birim bulunacaktır. Bu anlamda ortalama yapısal birim, iki çıkış maddesi kalıntısından türemiş iki yeni özdeş yapı olarak düşünülmelidir ve yapısal birimin kütlesi, iki çıkış maddesi kalıntısının kütlelerinin ortalamasına eşittir.

Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesine, sayıca-ortalama mol kütlesi monomerin mol kütlesine bölünerek geçilir. Tek çıkış maddesi kullanılarak hazırlanan basamaklı polimerlerde D_p , polimerin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütlesine

bölünerek hesaplanır. İki çıkış maddesinden elde edilen basamaklı polimerlerde ise polimerin mol kütlelerinin yapısal birimin mol kütlelerine bölümü D_p 'yi verir. Bu nedenle, yukarıda açıklanan yollarla bulunacak polimerizasyon dereceleri, sayıca-ortalama polimerizasyon derecesine karşılık gelir. Polimerler için, ayrıca, kütlece-ortalama polimerizasyon derecesi (D_{pw}) kavramı da kullanılmaktadır. Kütlece-ortalama polimerizasyon derecesi; polimerin kütlece-ortalama mol kütlelerinin polimer türüne bağlı olarak monomer, yinelenen birim veya yapısal birim mol kütlelerine bölünmesi ile hesaplanır (Saçak 2004).

2.5 Polimerlerin Mol Kütlelerini Belirleme Yöntemleri

Polimerlerin mol kütleleri; son grup analizleri, ışık saçılma yöntemi, ultra santrifüj yöntemi, viskozite yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri gözeneklerin içerisinde dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise küreler etrafında geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Ayırma kolonları genellikle 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış türlerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılır.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile doğrudan polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde edilen absorpsiyon değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belirli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilirler. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimerin mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin hazırlanması ve her bir fraksiyonun çözeltisinin kolondan akıtılarak alıkonma hacimlerinin veya alıkonma sürelerinin belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri veya alıkonma süreleri mol kütlelerinin logaritmlarına karşı grafiğe alınarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Mol kütlesi bulunacak örnek polimer, kolondan geçirilir ve alıkonma hacmi veya alıkonma süresi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma hacmine veya alıkonma süresine karşılık gelen mol kütlesi okunur (Saçak 2004).

2.6 Polietilen ve Kullanım Alanları

Termoplastik grubunda bulunan polietilen ilk defa 1884'de Kustavson tarafından sentezlenmiştir. Sanayideki üretimi ise, 1938'de İngiltere'de yüksek basınç altında 500 atm ve 180-200 °C'de gerçekleştirilmiştir.

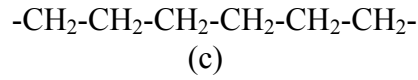
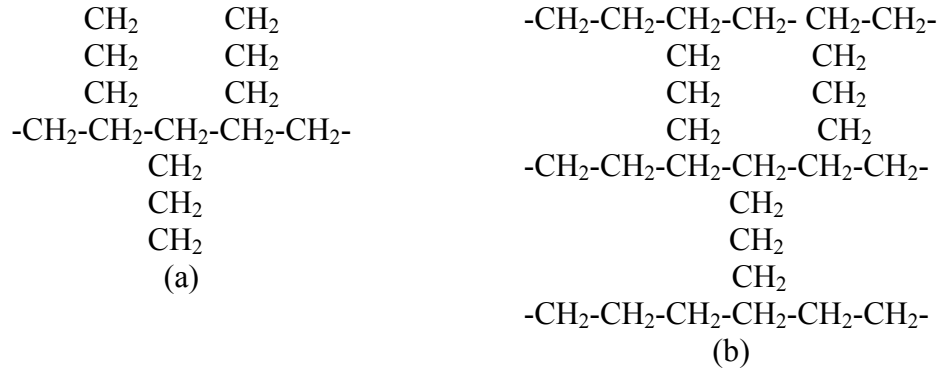
Polietilen, etilen monomerinin yüksek basınçta veya düşük basınç ve organo-metalik katalizörleri eşliğinde katılma polimerizasyonu ile üretilir. Yüksek basınç polimerleri kristal yapılı, balmumu görünüşünde, polimer molekülleri biraz dallanmış, sağlam ve

erime sıcaklığı 110-125 °C'dir. Düşük basınç ürününün molekülleri dallanmamış, daha yoğun, daha az geçirgen ve daha sağlam polimerlerdir. Erime sıcaklığı 137 °C'dir ve asit ile alkalilere dayanıklıdır (Baysal 1994).

Polietilen, oda sıcaklığında hiçbir çözücünde çözünmez ancak uzun süre alifatik, aromatik ve hidrokarbonlarda kaldıklarında şişerler. Suya karşı çok dayanıklıdır. Toluen, ksilen ve petrol eterinde yaklaşık 70 °C'de çözünürler. Polietilen, UV ışınlarından olumsuz olarak etkilenir, kırılabilirliği artar, üzerinde çatlaklar oluşur. Polietilen yüksek dielektrik özelliğine sahip apolar polimerdir. Bu nedenle polar sıvıların buharını çok az geçirebilir apolar sıvıların buharını ise nispeten daha fazla geçirir. Polietilen, su buharını az geçirdiğinden dolayı birçok malzemenin kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır.

Düz zincirli polietilenin elde edilmesi çok zor ve özel koşullar gerektirir. Düz zincirli polietilen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olarak bilinir ve özel katalizörler kullanılarak üretilir. Bu nedenle pahalıdır. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ise dallanmış polietilendir ve kolay elde edilir. Özel koşullar gerektirmediği için ucuzdur. Çok büyük olan polimer moleküllerinin belli bir düzen içinde fiziksel olarak bir araya gelmeleri, belli bir örgü içinde yer almaları yani kristalleşmeleri çok zordur. Bu nedenle, düz zincirli YYPE molekülleri, dallanmış AYPE moleküllerine göre belli bir dizin içinde nispeten daha kolay bir araya gelerek kristal yapı oluşturur (Basan 2001).

Ayrıca yeni geliştirilen düşük basınçlı proseslerde orta yoğunluklu polietilen (OYPE) üretilmektedir. Son zamanlarda alçak basınçlı otoklav ve tübular reaktörler kullanılarak lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE) üretimi yapılmaktadır.



Şekil 2.1 Polietilen a) dallanmış b) çapraz bağlı c) düz zincirli (Basan 2001)

1982'den sonra çevre ile ilgili düzenlenen yaptırımların da etkisi ile polietilenler dünyada en çok kullanılan plastikler olmuştur. Çizelge 2.2'de yıllık ortalama kişi başına düşen plastik tüketimi verilmiştir. Polietilenler sera örtüleri, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj kaplama, enjeksiyon ürünleri, her türlü kablo ve elektrik elektronik yalıtımında, boru, mutfak eşyaları, oyuncaklar, su tankları, vidalı kapaklar ve metal üzerine kaplamalar gibi bir çok alanda ayrıca, asit ve baza dayanımlarında dolayı, kimya sanayinde ambalaj ve yüzey kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2 Yıllık ortalama kişi başına düşen plastik tüketimi (Anonim 2001)

Ülke Adı	AYPE (kg/kişi.yıl)	YYPE (kg/kişi.yıl)	PVC (kg/kişi.yıl)	PP (kg/kişi.yıl)	PS (kg/kişi.yıl)	DİĞER (kg/kişi.yıl)	TOPLAM (kg/kişi.yıl)
ABD	24,5	22,6	21,8	21,6	9,1	2,3	101,9
Kanada	25,2	18,1	13,8	21,1	6,7	2,1	87,0
Batı Avrupa	17,8	11,5	17,8	14,4	5,9	1,9	69,4
Malezya	9,0	6,6	9,8	4,9	6,4	4,4	41,1
Macaristan	10,2	6,5	9,6	8,9	5,3	0,2	40,7
Bulgaristan	5,7	1,1	6,2	9,2	3,5	0,1	25,9
Türkiye	5,7	2,4	7,1	6,1	2,6	0,5	24,3
Polonya	5,7	3,8	3,9	6,6	11,3	0,1	21,4
Brezilya	4,2	3,8	3,7	3,8	1,5	0,3	17,2
Çin	2,7	1,7	2,6	2,4	1,5	1,1	11,9
Romanya	1,7	0,9	0,7	1,3	0,6	0,0	5,3
Hindistan	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,1	3,1

2.7 Plastik Atık Kaynakları

Geniş kullanım alanına sahip olan plastikler belli bir kullanım ömründen sonra atık oluşturmaktadırlar. Plastik atıklar kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınmasından veya üretim hatasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan artıklar toplam üretimin % 10'u civarındadır ve genelde temizdir. Termoplastiklerde üretim sırasında oluşan bu atıklar, aynı amaçla kullanılmaktadırlar.

Kullanım sonrası atıklar; kentsel atıklar, ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir. Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam vb. gibi katı atıklarda bulunmaktadır. Katı atıklar içinde plastikler hem miktar hem de hacim olarak önemli bir yere sahiptir.

Ülkemizde katı atıkların içinde ne kadar plastik olduğunu gösteren bir araştırma yapılmamıştır. Kentlerde toplanan tüm katı atıklarla ilgili bazı rakamlar ileri sürülmekte ve bu rakamlara göre 1960'lı yıllarda üretilen atık miktarı yılda 3-4 milyon ton olduğu, bugün ise yılda 15 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de Ataköy projesi ve Bursa geri kazanım projesi gibi projeler sayesinde bugün kağıt, plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların % 40-60 oranında toplanarak geri kazanılabilmektedir (Alagöz 2002).

2.8 Plastik Atıkların Geri Kazanımı

Kağıt, metal ve cam gibi katı atıkları oluşturan geri kazanım uygulamaları günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu işler için toplama sektörleri oluşmuştur. Katı atıklardaki plastiklerde ise oluşan atığa göre ancak çok küçük oranlarda bölgesel değerlendirmeler yapılmaktadır. Kaynakların etkin kullanımına katkısı ve günümüzde oluşan çevre bilincinin baskısı ile plastiklerin geri kazanımı oldukça önemlidir. Bugüne kadar ekonomik uygulanabilir bir yöntem ortaya konulmadığı için plastik atıkların giderilmesinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin değerlendirilmesi incelendiğinde dört ana yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bunlar; birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri kazanım yöntemleridir.

2.8.1 Birincil geri kazanım

Bu yöntem genelde termoplastikler için kullanılmaktadır. Amaç, atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere eşdeğerde ürünlerin elde edilmesidir. Birincil geri kazanım yönteminde atık plastikler mekanik kıyıcılarla boyutları küçültülmekte, orijinal plastiklerle karıştırılıp tekrar işlenmektedir. Özellikle bu yöntemde, proses atıkları ve kullanım sonrası atıklardan temiz olarak toplanabilen atıklar kullanılmaktadır. Bu tip atıkların geri kazanılması ucuz olduğu kadar da basittir. Atık plastiklerin bu yöntem ile kullanılabilmesi için temel şart orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer özellikte ürün elde etmektir.

2.8.2 İkincil geri kazanım

Atık plastikten, orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalite mamul üretimine yönelik geri kazanımdır. Burada kullanım sonrası kirlenmiş plastik atıklar, temizleme, kurutma vb. işlemlerden sonra bir kıyıcıyla küçük boyutlara getirilerek tekrar işlenmektedir. Bunlar genel olarak imalatı polimerin içine fazla katkı maddesi katılması ve sera örtüleri, gübre torbaları gibi kullanım sonrasında kirlenmeden dolayı kalitesinde düşmeler olan plastik atıklara uygulanmaktadır. İkincil geri kazanım ile elde edilen plastik atıklar genel olarak ikinci sınıf kalitesiz mamullerin üretiminde kullanılmaktadır.

2.8.3 Üçüncül geri kazanım

Üçüncül geri kazanım, kimyasal geri kazanım olarak da tarif edilmektedir. Bu geri kazanımda temel amaç, atık plastiklerden çeşitli kimyasallar veya değerli hammaddelerin üretilmesidir.

Kimyasal geri kazanım yöntemi ile plastiklerin değerlendirilmesi üzerine dünyada son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı, piroliz yöntemi kullanılarak yapılır.

Piroliz atık plastiğin inert, vakum, indirgen (H_2) ve oksidatif gibi ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz, sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemidir. Bu bozunma esnasında plastiğin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları sonucunda çok sayıda reaktif radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale gelmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar. Bu yöntem, ısıtma hızı ve piroliz ortamı açısından çeşitli sınıflara ayrılabilir. Isıtma hızına göre yavaş piroliz, çabuk piroliz ortamına göre de basınç altında veya vakum altında piroliz olarak sınıflandırılabilir.

2.8.4 Dördüncül geri kazanım

Hiçbir geri kazanım yöntemi uygulanamazsa, plastik atıklar enerjilerinden faydalanmak üzere yakılırlar. Özellikle son yıllarda çıkan çevre kanunları ve diğer yaptırımlar nedeni ile bu yöntemden vazgeçilmiştir. Diğer yandan atıkların yakılmasıyla oluşan toksik gazlar insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca birtakım üretimlerde potansiyel kaynak olarak kullanılabilecek böyle bir kaynağın bu şekilde değerlendirilmesi israftır.

Geri kazanım yöntemleri hakkında genel bir değerlendirme yapacak olursak birincil ve ikincil geri kazanım ekonomik olarak avantajlı gözükmeyle birlikte plastiklerin tekrar eritilip şekillendirilmesinde esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan niteliklerde düşme olmaktadır. Bu yöntem ile geri kazanımda sürekli aynı ürünü elde etmek mümkün olmamakta ve her işlemde ürün kalitesinde düşme olmaktadır. Bu nedenle birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlı gözükmemektedir. Dördüncül geri kazanım yönteminde ise plastik atıkların yakılması kaynak israfı yanında yakma esnasında baca gazı ile sürüklenen furan, dioksin ve ağır metal buharları gibi zararlı etkileri bulunan gazların giderilmesi ve kontrolü pahalı yatırımlar gerektirir. Üçüncül geri kazanım ise, gerek çevresel gerekse ekonomik olarak çok sorunları olmasına rağmen gelecek

vadeden bir yöntem olduğundan dolayı bugün dünyada üzerinde çok çalışılan bir yöntemdir (Karaduman 1998).

2.9 Piroliz

Piroliz, atık plastiğin inert, vakum, indirgen (hidrojen) ve oksidatif gibi ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz, sıcaklık etkisiyle bozundurulması işlemidir. Bu bozunma esnasında plastiğin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar. Bu yöntem, ısıtma hızı ve piroliz ortamı açısından çeşitli sınıflara ayrılabilir. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (slow pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis) ortamına göre de basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (indirgen, yükseltgen ve inert) piroliz olarak sınıflanabilir.

Yavaş piroliz, uzun yıllar kömürlerde uygulanan klasik bir yöntemdir. İnsanlığın taş devrinden sonra metalleri üretmeye başlaması ile daha kaliteli yakıta ihtiyaç duymuş ve koklaştırma yöntemlerini uygulamaya başlamıştır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10 °C dk⁻¹'dir. Maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatler hatta günler sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliği ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalış süresidir. Özellikle kömürlerin alternatif değerlendirme yollarından biri olan çabuk piroliz, kömürden hidrokarbonların elde edilmesi açısından oldukça etkin bir yöntemdir. Çabuk pirolizde maddenin piroliz ortamında kalma süresi milisaniye-saniye mertebesinde.

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi açısından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve

uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermekte ve tekrar katıya dönüşme tepkimeleri oluşmaktadır.

Çabuk pirolizi etkileyen, maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir. Serbest düşmeli reaktörlerde partikül boyutu büyüdükçe reaktörde kalış süresi azalmakta, dolayısı ile partikül büyüklüğü değişimi reaktörde kalış süresini belirlemektedir.

Çabuk piroliz çalışmalarında, başlıca iki deneysel yöntemin kullanıldığı görülmektedir. Birincisinde, örnek sabit durumdadır ve bu yöntem “tutuklanmış örnek” tekniği denilmektedir. İkincisinde ise örnek piroliz sistemine sürekli beslenir, bu yöntem “sürekli akışlı” tekniği denilmektedir. Sürekli sistemlerde en çok kullanılanlar, akışkan yataklar sürüklemeli akış reaktörler ve serbest düşmeli reaktörlerdir. Akışkan yataklarda madde, önceden ısıtılan ve genellikle kum içeren yataktan bir inert gaz ile geçirilerek pirolize uğratılır. Sürüklemeli akış reaktöründe madde partikülleri birincil inert gaz akımı ile taşınarak dikey konumdaki reaktöre verilir. Bu sırada ön ısıtmaya tabi tutulmuş ikincil inert gaz, ısıtma hızını artırmak amacıyla, laminar akış şartlarında reaktörden yukardan aşağıya doğru geçirilir ve bir siklon yardımı ile katı maddelerle uçucu maddeler birbirinden ayrılırlar. Serbest düşmeli reaktörlerde, reaktöre üstten beslenen madde, önceden ısıtılan reaktörde serbest düşme sırasında pirolize uğrayarak sistemi takip eder. Serbest düşmeli reaktörde kalış süresi, partikül büyüklüğüne ve reaktör uzunluğuna bağlıdır.

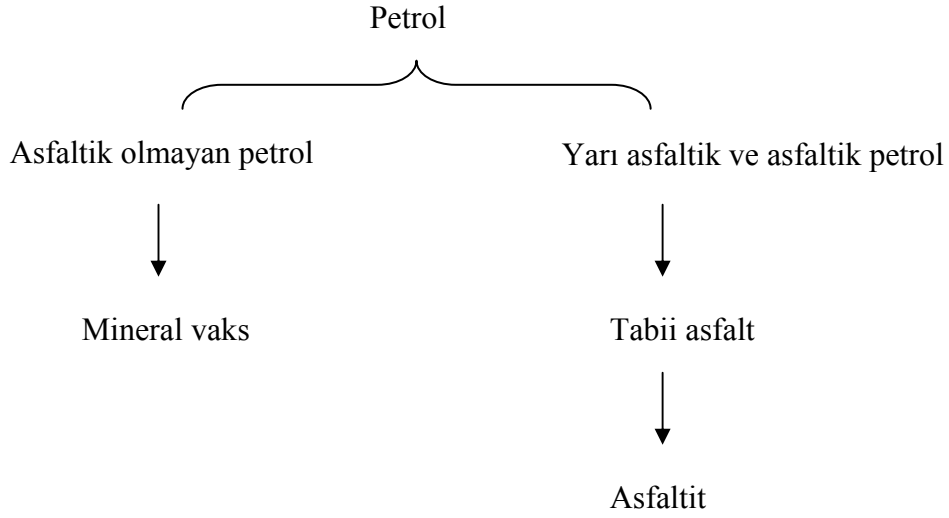
2.10 Asfaltit

Yeraltında petrolden oluşan veya petrole benzer kökenden gelen çeşitli hidrokarbonlar bulunur. Bunların başında petrol çanağının üstünün aşınmasıyla veya jeolojik olaylarla petrolün çanağını terk etmesi ve hafif maddelerin uçmasıyla oluşan “asfalt gölleri” ve

“bitümlü kumlar” gelir. Petrolün asfalt tabanlı olmayıp parafinik olması halinde oluşan artığa “ozokerit” denir. Kayaç çatlaklarında asfalta ve asfalt içirilmiş kayaçlara da çok rastlanır. Bunlara “kaya asfaltı” denir. Bunların dışında kayaç çatlaklarını dolduran veya damar şeklinde bulunan hidrokarbonlar “asfaltit” ve “asfaltik pirobitüm” olarak iki sınıfta toplanırlar. Katı agregaları bağlayıcı olarak tutacak kadar yapışkanlık özelliği gösteren organik maddelere “bitümlü maddeler” denir. İçerisinde inorganik maddeler bulunmayan, doğal veya pirojenik petrol orijinli büyük kısmı hidrokarbonlar olan bitümlü maddeler için “asfaltik bitüm” deyiimi kullanılır. İçerisinde mineral madde bulunan veya bulunmayan, metamorfos denilen değişikliğe uğramış veya uğramamış, petrolün uçucu kısmının ayrılması sonucunda kalan bütün doğal kalıntısına ise “asfaltik maddeler” denir. Asfaltitler, 120 °C - 315 °C arasında erirler. CS₂’de % 60-90 oranında, petrol naftasında % 0-60 oranında çözünürler. Asfaltik pirobitümler ise yüksek sıcaklıkta sıvılaşımadan şişer ve kimyasal parçalanmaya uğrarlar. Petrol naftasında çözünmezler, sadece CS₂’de çok az miktarda çözünürler. Bunların dışında asfaltik olmayan bir çeşit pirobitümler, “bitümlü şistler” veya oil shale olarak anılmaktadırlar.

Asfaltit, petrolün metamorfoz denilen bir değişimi sonucu oluşmuş maddelerdendir. Zaman, ısı, basınç gibi faktörlerin ve aynı zamanda komplike kimyasal tepkimelerin rol oynadığı bu değişim sonucu oluşan asfaltitler, nispeten sert (2-3 sertlikte), 1-1,1 g L⁻¹ yoğunlukta, uçucu olmayan, esas itibariyle hidrokarbonlardan oluşan, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içermeyen veya çok az içeren koyu renkli (siyah parlak veya donuk parlak) katı maddelerdir.

Genel olarak asfaltitleri, derinlerde bulunan sıvı veya yarı sıvı durumdaki asfalt maddesinin hidrostatik basınç, gravitasyon, sıcaklık gibi etkenlerle taşınarak, yarık, çatlak ve boşluklara yerleşmesiyle oluşan maddeler şeklinde ifade edebiliriz (Anonim 2001).



Şekil 2.2 Metamorfozun ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan asfaltik maddeler (Orhun 1969)

Metamorfoz ise şöyle özetlenebilir. Yarı asfaltik ve asfaltik petrol, bir zaman süresi içinde hafif kısımlarını kaybederek ısı ve basıncın etkisi altında ve ortamdaki metal oksitlerin katalitik etkisi ile fiziksel ve oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondenzasyon gibi bir seri kimyasal değişimler sonucu çeşitli yapılarıdaki asfaltik maddeleri oluşturur. Bu değişim sırasında hidrokarbonlar hidrojen kaybına uğrarlar, karbonca zenginleşirler ve yukarıda değinilen kimyasal tepkimeler sonucunda daha yüksek molekül ağırlıklı kompleks molekülleri oluştururlar. Bunlar ya tamamen saftırlar ya da çok az mineral bulundururlar.

Enerji kaynakları iki sınıfta incelenebilir. Hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, gelgit enerjisi, rüzgar enerjisi gibi kaynaklar yenilenebilir enerji kaynakları sınıfına girerken, jeolojik olarak dünyanın çeşitli yerlerine dağılmış bulunan “enerji hammaddeleri” yenilenemez enerji kaynakları sınıfını oluşturmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları genellikle fosil yakıtlardır. Bunlar doğal gaz (sıvı), petrol (sıvı) ve her sınıf kömür (katı) olarak sıralanabilir.

Çizelge 2.3’de Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ)’nin, Türkiye Taşkömürü Kurumu (TTK)’nın, Türk Elektrik Anonim Şirketi (TEAŞ)’nin ve özel sektörün ürettiği linyit, taş kömürü ve asfaltitin üretim miktarları satılabilir bazda verilmektedir (Anonim 2001).

Asfaltitler, değişik görünümde taşıyabilmektedirler. Dünyadaki asfaltit oluşumlarına bugüne kadar oldukça az yörede rastlanılmış olmakla birlikte, bu oluşumlara da uzun süreler kömür veya bitüm gözüyle bakılmıştır. Asfaltitlerin dünya üzerinde oldukça az yörede açığa çıkarılabilmüş oluşu ve belirlendikleri yerlerde de kömür gibi ele alınarak kullanılması nedeniyle, yakın tarihlere kadar dünya ekonomisinde genel veya özel bir yeri olmamıştır. Ancak dünyadaki bilinen enerji kaynaklarının sınırlılığı ve bu kaynaklarında hızla tükenmekte oluşu karşısında bir yandan mevcut enerji kaynaklarının üretim ve tüketiminin kontrol altına alınması çabalarına, bir yandan da bu kaynaklardan bilinen yöntemlerin geliştirilmesi veya yeni yöntem ve teknolojilerin devreye sokularak maksimum yarar sağlanması çalışmalarına ve bir yandan da yeni enerji kaynaklarının ticari olarak kullanıma alınmasına çalışılmaktadır.

Çizelge 2.3 Yıllar itibariyle Türkiye satılabilir kömür üretim miktarları (Anonim 2001)

Yıl	Linyit (1000 t)			Taşkömürü (1000 t)			Asfaltit (1000 t)		
	TKİ+TEAŞ	Özel	Toplam	TTK	Özel	Toplam	TKİ	Özel	Toplam
1980	13079	1380	14469	3602	-	3602	558	-	558
1985	30470	5599	35869	3605	-	3605	523	-	523
1990	36584	7823	44407	2,745	99	2844	276	263	539
1991	37560	5647	43207	2762	79	2841	139	261	400
1992	42184	6204	48388	2829	88	2917	212	263	475
1993	38687	7198	45885	2789	37	2826	99	224	323
1994	45990	5543	51533	2839	84	2923	-	117	117
1995	47131	5627	52758	2248	136	2384	67	80	146
1996	49356	4533	53889	2441	250	2691	37	72	109
1997	50194	7193	57387	2320	398	2718	29	88	117
1998	58694	6510	65204	2136	208	2344	23	72	93

Türkiye, asfaltik madde rezervlerine sahip az sayıda ülkeden biridir (Hamamcı 1984). Türkiye asfaltik filonlarının isimleri ve rezervleri çizelge 2.4’de verilmiştir (Anonim 2001)

Çizelge 2.5’de Türkiye’deki asfaltitlerin kimyasal özellikleri verilmiştir. Ülkemizdeki asfaltik maddelerin, su ve mineral maddesiz, hesaplanan oksijen miktarı % 0.1-3.0 arasında değişmektedir. Yüksek kül içeriğine sahiptirler ve kül nadir ve değerli metalleri ve radyoaktif mineralleri barındırmaktadır.

Çizelge 2.4 Filonlar itibariyle Türkiye asfaltit rezervleri (1000 t) (Anonim 2001)

Filon adı	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Silopi-Harbul	17914	7851	-	25765
Silopi-Silip	3071	1335	-	4406
Silopi-Üçkardeşler	9472	10861	-	20333
Şırnak-Avgamasya	6969	673	-	7462
Şırnak-Milli	1981	2900	1600	6481
Şırnak-A.Karatepe	500	2000	2500	5000
Şırnak-Seridahlı	3534	1254	1279	6067
Şırnak-Nivekara	300	1000	700	2000
Şırnak-A.İsoindoruk	100	500	500	1100
Şırnak-Segürük	121	450	-	571
Şırnak-Rutkekurat	551	53	-	604
Toplam	44513	28877	6579	79969

Çizelge 2.5 Türkiye'deki asfaltitlerin kimyasal özellikleri (Anonim 2001)

Sahalar	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Uçucu madde (%)	AİD (kcal/kg)
Şırnak	6.0	31.0	4.5	39.0	5330.0
Silopi	6.0	31.0	4.0	30.0	5310.0

2.11 Türkiye'deki Asfaltitlerin Kimyasal Bileşimleri

Asfaltik bitümlerin çoğu uzun süren oluşumları sırasında sıcaklık, basınç ve katalitik etki altında kimyasal değişimini tamamlamış ve kimyasal dengeye varmıştır. Çeşitli asfaltik bitümlerin fiziksel ve kimyasal davranışlarındaki benzerlikler, bunların çok sayıda farklı moleküllerden yapıldıkları halde, aralarında yapısal bir benzerliğin olabileceğini doğrulamaktadır. Asfaltik bitümlerin fiziksel, koloidal özelliği ve dış etkilere direnci konularında uzun sürelerdir çalışmalar yapılmaktadır. Bu özellikler bu maddelerin molekül yapısına bağlıdır.

Asfaltik bitümlerin yapısı konusunda ilk incelemeler bunların koloidal sistemler gibi davrandığını göstermiştir. Asfaltik bitümlerin koloidal yapısında dispers fazı, liyofob olan asfalten çekirdekleri teşkil eder. Asfaltenler karbonca çok zengindir. Asfaltik bitümler, yağlı bir dispersiyon ortamında asılı yüzlerce molekül agregat topluluğundan oluşmuştur. Bu agregat topluluğuna misel taneciği adı da verilir. Miseller merkezde kristal yapıda karbon ve etrafında içerden dışarıya doğru molekül ağırlığı gittikçe küçülen hidrokarbon molekül tabakalarından (asfalten) oluşmuş çekirdeklerdir. Bu hibrit moleküllerin merkeze yakın yerlerde olanlarda aromatik oranı daha büyüktür. Asfaltenler yağda çözünmezler, pek güçlükle dispers hale gelirler. Asfaltenler liyofilik koruyucu reçineler tarafından sarılarak, bunların peptitleştirici etkisi ile yağlı ortamda dispers halde tutulurlar. Reçineler amorf yapıdadırlar. Asfaltik yağlara göre daha fazla, asfaltenlere göre daha az, aromatik yapıli hibrit moleküllerdir. Bu nedenle aromatik oranı kendisine yakın olan asfaltenler tarafından kolayca adsorbe edilirler ve onları sararak bir peptitleştirme ajanı veya bir kolloid stabilizatörü olarak, liyofobasfaltenleri yağlı ortamda süspansiyon halinde tutarlar. Asfaltenleri saran reçine molekülleri misel dış tabakasına doğru uzaklaştıkça, dispersiyon ortam olan asfaltik yağların molekül yapısına benzer. Reçine tabakalarından misele yakın olanlar daha aromatik misel merkezinden uzaklaştıkça artan alifatik yapıda hidrokarbon moleküllerinden oluştuğu bilinmektedir. Asfaltik bitümlerin stabilliği de misellerle yağlı ortam arasındaki yüzeyler oranı kuvvetlere göre değişir. Çeşitli asfaltik bitümler içerisinde miseller, kompozisyon, büyüklük, sayı ve yapı yönünden farklılık gösterirler. Asfaltik bitümlerin hepsinde misel bulunmadığı günümüzde bilinmektedir. Bunlara “sol tipi asfaltik bitümler” denir. Miseller asfalten miktarı fazla, yağlı ortamı az olan bitümlerden oluşur. Buna “jel tipi asfaltik bitümler”denir. Genel olarak koloidal sistemde jel halinde dispersiyon ortamı (yağlar) miktarı az, sol halinde dispersiyon ortamı miktarı fazla orandadır.

Asfalt maddelerinin özellikleri ve tipi, koloidal bileşenlerin derişimi, dağılımı, şekli ve yapısına bağlıdır. Bu bileşenlerin değişik kombinasyonu sonucu akıcı, yumuşak veya sert, çeşitli asfalt tipleri oluşur.

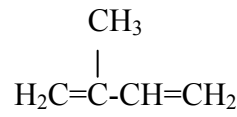
Yumuşak bitümlerin yağlı ortam oranı fazla misel oranı azdır. Sert bitümlerde bunun aksi görülür. Miseller sıcaklığın artması ile yağlı ortam içinde kaybolur. Ham petrolün metamorfoz değişimi sonucu bitüme dönüşümünde başlangıçta çok az olan misel sayısı ve büyüklüğü, yağlı ortamın bir kısmının buharlaşma şeklinde derecesi ilerledikçe polimerizasyon, kondenzasyon ve oksidasyon gibi kimyasal tepkimelerle daha büyük kompleks moleküller oluşur.

Dönüşüm olayında yağ ve reçineler polimerizasyona uğrayarak asfaltenlere, asfaltenler ise daha büyük moleküllü karbenlere, karbenler de karboidlere dönüşürler. Bunların aromatikleşme derecesi artar. Doğal ve yapay değişimlerle giderek artan misel sayısı ve büyüklüğü, belli bir değere vardığında, moleküller arası çekim kuvvetleri sonucu bir yığılma ve toplanma görülür. Bu etki büyüyen asfalten moleküllerinin çökmesine neden olur. Genellikle daha aromatik olan kompleks sistemlerdeki oksijen, kükürt, azot grupları sisteme polar bir karakter sağlarlar. Bunun, kolloid sistemlerdeki asfaltenlerin koagülasyonuna etki eden ana nedenlerden biri olduğu anlaşılmıştır. Misellerin birbirine değmesi, birleşmesi sonucu asfaltın rengi koyulaşır ve sertliği artar. Asfaltenlerin bu şekilde değişimi ile önce asfaltitlere, en sonunda ısı etkisi ile erimeyen asfaltik pirobitümlere dönüşürler. Yani asfaltit ve asfaltik pirobitümler petrolün uçucu kısımlarının buharlaşması ile beraber oluşan kimyasal değişimlerin sonucunda meydana gelmiştir (Hamamcı 1984).

2.12 Terpenler

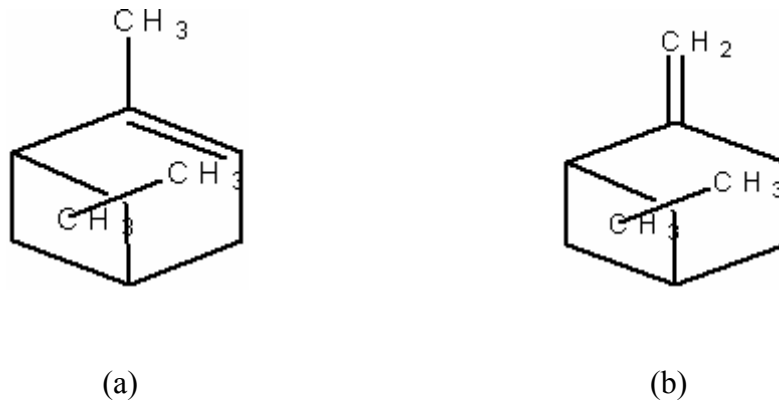
Terpenler bitkilerden kimyasal işlemlerle veya yaralayıp akıtmak sureti ile elde edilen uçucu yağlardır. 1592’de altmış çeşit terpen biliniyordu. 1800’lü yıllarda araştırmacılar bu çeşitli uçucu yağların $C_{10}H_{16}$ yapısı içinde incelenebilecek bileşiklerden oluştuğunu gösterdiler ve bu sınıfa giren bütün hidrokarbonlar terpenler olarak sınıflandırıldı.

Terpenler yapıları açısından karakteristik olarak asiklik, monosiklik ve bisiklik olarak sınıflandırılmaktadır. Terpenlerin sınıflandırılmasında terpenler 2, 3, 4 veya 6 grup beşli karbon yapılı bloktan oluştuğu düşünülerek mono-, sesqui-, di- veya tri- diye sistematik olarak da sınıflandırılmaktadır. Terpenlerin sınıflandırılması ve adlandırılmasında ilk adım beş karbonlu olefinik izoprenin temel alındığı yöntemdir. Bu yöntem terpenlerin adlandırılmasında kullanışlı bir temel oluşturmakla birlikte 10 karbonlu hidrokarbonlar da bu yöntemle terpen tanımı içerisine girmiştir.

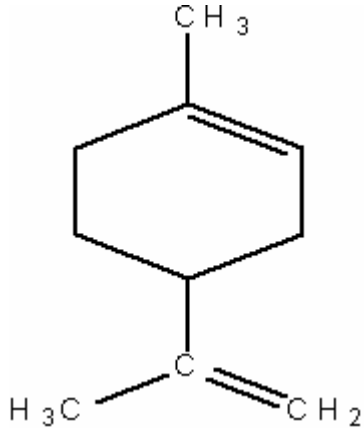


Şekil 2.3 İzopren (2-metil butadien)

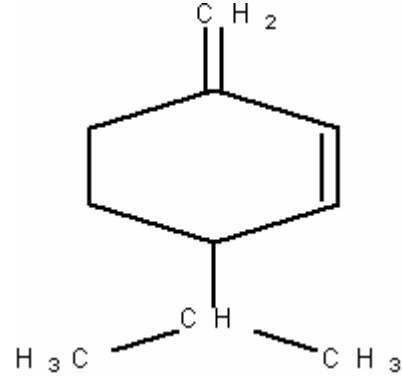
Bu yöntemde eğer terpenlerin karbon iskeletleri iki izopren biriminden oluşuyorsa monoterpenler, üç izopren biriminden oluşuyorsa sesquiterpenler, dört izopren biriminden oluşuyorsa diterpenler ve altı izopren biriminden oluşuyorsa triterpenler olarak adlandırılırlar. Bu izopren birimleri genellikle baş kuyruk birleşmesi ile birleşirler. Şekil 2.4’de bazı önemli terpenler verilmiştir (Özel 1993)



Şekil 2.4 Bazı önemli terpenler (a) α -pinen, (b) β -pinen, (c) dipenten, (d) β -fellaradren



(c)



(d)

Şekil 2.4 Bazı önemli terpenler (a) α -pinen, (b) β -pinen, (c) dipenten, (d) β -fellaradren (devam)

2.13 Monoterpenler

Monoterpenler grubundaki terpenlerin büyük bir kısmı uçucu yağlardan elde edilir. Monoterpenler terebentin, çam yağı, limonen, mentol, kafuri yağlar, sitronella yağı ve limon yağı esansından üretilir. Terebentin monoterpenlerin en geniş ve en yaygın kaynağıdır.

Çam sakızı terebentini, ağaç kütüğü distilasyonu terebentini ve kraft yöntemi ile kağıt üreten sistemlerden elde edilen sülfat terebentini içerik olarak incelendiğinde % 30 β -pinen kalanı ise baskın olarak α -pinen ve dipenten gibi monosiklik terpenlerden oluştuğu görülür (Özel 1993).

2.13.1 α -Pinen

Çeşitli terebentinlerden özel amaçlara yönelik olarak teknik saflıkta α -pinen ve β -pinen üretilmesi mümkündür. Gaz kromatografi ile yapılan incelemeler α -pinenin % 90-95 saflıkla elde edilebileceğini göstermiştir. α -pinen'in yoğunluğu 15,6 °C'de 0.863 g mL⁻¹ dir.

α -pinen, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkarıldığında termal izomerizasyona uğrar. Bu işlem sonucu oluşan başlıca ürün dipenten ve osimen'dir. Osimen ise çok kısa bir zaman dilimi içinde termal izomerizasyon ile allosimen'e dönüşür. Bu dönüşümü engellemek için çok hızlı ve etkin bir soğutma uygulamak gerekir. Osimen basamağına ulaştıktan sonra termal bozunma ürünleri terpen reçineleri üretiminde kullanılırlar.

α -pinen'in asitle muamele edilmesi sonucu iskelet yapısında meydana gelen değişimler bornil ve fenil bileşiklerinin oluşmasına neden olur.

α -pinen'in üç temel uygulama alanı vardır. Birincisi; sıvı metal asitlerle hidrojen katılması sonucu sentetik çam yağı oluşturmaktır. İkincisi; kamfen (neft yağı) oluşturacak şekilde izomerizasyondur. Sonuncusu ise, Friedel-Crafts katalizörleri ile yüksek verimle açık renkli ve yüksek yumuşama noktalı terpen reçinesi üretimidir.

2.13.2 β -Pinen

α -pinen gibi β -pinen de terebentinden özellikle sülfat tipi terebentinden elde edilir. Ticari saflık derecesi % 85-90 arasındır. β -pinen'e depolama sırasında oksidasyona uğramaması için antioksidanlar katılır. β -pinen'in yoğunluğu 15,6 °C'de 0.870-0.873 g mL⁻¹ dir.

β -pinen çam yağı veya kamfen oluşturacak şekilde izomerize edilebilir. Bu özelliği α -pinen ile kıyaslandığında hemen hemen aynı olduğu görülür. Fakat β -pinen enerji içeriği ve reaktivliği açısından α -pinen'e göre daha aktiftir. β -pinen, α -pinen'e göre daha ucuzdur. β -pinen asitler, bazlar veya yapısına hidrojen katılmasını sağlayan katalizörler ile kolaylıkla ve yüksek verimlilikle α -pinen'e dönüştürülebilir. Bu dönüşümün gerçekleştiği tepkime, tersinir bir tepkimedir ve denge halinde % 3-6 β -pinen içerir. Ayrıca denge sıcaklığına bağlıdır.

β -pinen'in önemli sayılabilecek tepkimeleri polimerizasyon ile terpen reçinesi ve mirsen oluşturduğu tepkimelerdir. β -pinen'den elde edilen nopol da nopol asetat halinde parfümeri endüstrisinde koku verici olarak kullanılmaktadır (Özel 1993).

2.14 Terpen Reçineleri

Terpen reçineleri, α -pinen, β -pinen ve dipenten gibi terpenik monomerlerin, alifatik veya aromatik çözücüler varlığında, katalitik polimerizasyonu sonucu üretilen maddelerdir. Ekonomik terpen üretimi çoğunlukla β -pinen'in polimerizasyonundan elde edilir. Polimerizasyon işlemi ziegler tipi katalizörler, serbest radikal katalizörleri ve Friedel-Crafts katalizörleri ile gerçekleştirilir. Bunların içinde terpen reçinesi üretiminde en çok ve en ekonomik şekilde kullanılan Friedel-Crafts katalizörleridir (Özel 1993).

α -pinen ve β -pinenin katalitik dönüşümü değişik oranlarda Friedel-Crafts katalizörleri ile çalışılmıştır. Ancak, en iyi ürün ağırlıkça terpene göre % 5 oranında katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Polimerizasyon toluen çözücüsünde, 40-45 °C tepkime sıcaklığında yürütülmüş ve Friedel-Crafts katalizörlerinin birbirlerine göre etkinliklerinde farklı olduğu görülmüştür. Kullanılan katalizörler $AlBr_3$, $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $AlCl_3(C_2H_5)_2O$, BF_3 , $BF_3(C_2H_5)_2O$, $BiCl_3$, $SbCl_3$ ve $ZnCl_2$ olarak sıralanabilir.

Terpen reçinesi direkt ekleme ve indirekt ekleme olmak üzere iki farklı yöntemle üretilir (Kırk and Othmer 1953). Direkt ekleme yönteminde katalizör, terpen monomeri ve çözücü bulunan ortama belli aralıklarla belli miktarlarda eklenir. Bu yöntemde tepkime kuvvetli ekzoterm bir tepkime olduğu için ani sıcaklık yükselmesi olabilir. Bu yüzden sıcaklık yükselmesini önlemek için reaktör ceketini etrafından soğutma yapılması gerekir. Bu işlem bazen reaktör içi soğutma ile de yapılabilir. Ekonomik koşullar altında monomer ağırlığına oranla % 2-5 alüminyumklorür en uygun sonuçları verir. d-limonen ve α -pinen polimerizasyonu için ise ağırlıkça % 4-8 katalizör oranına ihtiyaç vardır.

Katalizörün tamamı eklendikten sonra tepkime 2-3 saat daha devam ettirilir. Tepkime tamamlandıktan sonra su eklenerek katalizör etkisiz hale getirilir. Eklenen su miktarı $AlCl_3$ hidrasyonu sonucu açığa çıkan enerjiyi absorplayacak kadar olmalıdır. Aktivasyon basamağı tamamlandığında sıvı tabakası (polimerizasyon fazlası çözücü) ve su ayrılır. Yıkama işlemi ortamı terk eden sudaki asit miktarı makul seviyeye düşene kadar defalarca tekrarlanır. Böylece katalizör artıkları da temizlenmiş olur. Yumuşama noktası yüksek reçine, çözücünün ve tepkimeye girmeyen maddelerin reçineden su buharı damıtması ile uzaklaştırılması sonucunda elde edilir. Damıtma işlemi genellikle paslanmaz çelik kapta atmosfer basıncında, ceket sıcaklığı 250 °C'i geçmeyecek şekilde yapılır ve içerisinden inert bir gaz geçirilmesi çözücünün damıtılmasını kolaylaştırır.

İndirekt ekleme yönteminde ise; politerpenler ekonomik olması açısından, büyük cam reaktörlerde üretilir. Tepkime polimerizasyon sırasında oluşabilecek oksidasyonu önlemek için karbondioksit veya azot atmosferi altında yürütülmelidir.

İndirekt ekleme yöntemi ile yapılan polimerizasyonda terpen monomeri, çözücüye veya çözücü içeren katalizöre eklenir. Tepkime ısısının kontrolü indirekt ekleme yöntemiyle daha kolay yapılabilmektedir. Bu, özellikle kuvvetli ekzotermik olan β -pinenin polimerizasyonu için önemlidir. β -pinenin polimerizasyonunda direkt ekleme yöntemine göre, yumuşama noktası daha yüksek ve açık renkli ve dönüşüm oranı % 90-95 olan reçine elde edilir (Özel 1993).

d-limonenin polimerizasyonunda ise açık renkli yumuşama noktası 95-110 °C, dönüşüm oranı ise % 80-85 olan reçine elde edilir. α -pinenin polimerizasyonunda ise dönüşüm oranı % 35-45'dir. Reçine rengi koyu ve reçine yumuşaktır.

Farklı katalizörler kullanılarak terpen monomerlerinin polimerizasyonları ve diğer bir terpen monomeri ile kopolimerizasyonları da yapılabilir.

β -pinen eşit miktarda titanyumtetraklorür ve triisobutilalüminyum katalizörlüğünde hemen polimerleşir. Oluşan reçine ticari olarak $AlCl_3$ varlığında yapılan β -pinen polimeriyle kıyaslanabilir.

d-limonen, α -pinen ve β -pinen ziegler tipi katalizörlerle de polimerizasyon vermektedir (Marvel et al 1959). d-limonen triisobutilalüminyum veya diisobutilalüminyummonoklorür ile polimerize edildiğinde düşük molekül ağırlıklı polimer verir.

α -pinen ve β -pinen $AlCl_3$ ve dibütilkalayklorür katalizörleri ile polimerize edildiğinde yumuşama noktası 125 °C olan Gardner renk indisine göre 5 değerlikli iyi özelliklere sahip bir polimer elde edilir.

β -pinene % 1'den daha az olmamak şartıyla $AlCl_3$ eklendiğinde bile polimerizasyon başlamaktadır. α -pinen $AlBr_3$ veya $AlCl_3$ ile polimerizasyona uğratıldığında yumuşama noktası 124-125 °C olan bir polimer elde edilir.

β -pinen, ışınlama ile polimerleşebilir. Bu polimerin kloroformda çözünen kısmının molekül ağırlığı 1500 ve yumuşama noktası ise 150-163 °C arasındadır.

Terpen monomerleri, diğer bir terpen monomeriyle kopolimerizasyona uğrayabilir. α -pinen, β -pinen ve dipenten kopolimerleri piyasada ekonomik olarak kullanılan polimerlerdir. β -pinen stiren ile toluen ve nafta çözücülüğünde $AlCl_3$ katalizörlüğünde,

40 °C’de kopolimerizasyona tabi tutulduğunda % 95,4 verimlilikte, yumuşama noktası 87 °C, Gardner rengi 3-4 olan bir reçine elde edilir.

Kamfenin, inil sigloheksan ile $AlCl_3$ varlığında kopolimerizasyonu sonucunda ise % 80 verimle renk indisi 8 olan 102 °C yumuşama noktalı, termoplastik reçine elde edilir. α -pinen, β -pinen ve dipenten toluen veya benzen çözücülüğüne bisikloheptadien ve Friedel-Crafts katalizörleri ile kopolimerleştirildiğinde, verimi % 74,4-100 arasında ve yumuşama noktası 20-182 °C arasında olan termoplastik reçine elde edilir.

α -pinen Friedel-Crafts katalizörleri varlığında siklopentadien veya disiklopentadien ile kopolimerizasyonu sonucu, alkilfenol formaldehit novalak ile karıştırıldığında butil kauçuğu veya stiren-butadien elastomerler için yapıştırıcı elde edilir.

Öte yandan terpen-fenol reçineler, çok önemli kopolimerlerdir ve büyük oranda üretilmelerinin yanında birçok ekonomik uygulama alanları vardır. Terpenler, fenollerle asit katalizörlüğünde çok iyi tepkime verirler. α -pinen veya terebentin, fenol ile bortriflorür ve bortriflorür eterat katalizörleri ile naftada çözünebilir bir polimer verir.

2.15 Friedel-Crafts Katalizörleri

1877’de Charles Friedel ve James Mason Crafts susuz $AlCl_3$ ’ün birden fazla hidrokarbon ve oksijenlenmiş hidrokarbon bileşiklerinin birbirleri ile polimer zinciri oluşturacak şekilde bir araya getirilip yeni bir bileşik oluşturabileceğini gösterdiler.

$AlCl_3$ ucuzluğu ve etkinliği sebebi ile çeşitli Friedel-Crafts sentezlerinde etkin olarak kullanıldığı gibi $AlBr_3$ ’de çeşitli organik çözücüler içerisindeki yüksek çözünürlüğü sebebiyle çeşitli araştırma çalışmalarında etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyum, demir, çinko, bor, titanyum, kalay, bizmut ve antimon’un halojenürleri de

endüstriyel uygulamalarda tek başlarına ya da birbirleri ile birlikte Friedel-Crafts katalizörleri adı altında kullanılmaktadır.

Adı geçen katalizörlerden bazılarının aktiviteleri düşüktür. Bu nedenle bir başka katalizör ile birlikte kullanılırlar. Böylece tepkimelerin etkinliklerini özellikle olefinler söz konusu olduğunda oldukça artırırılar.

Literatürde metal halojenürleri ile yapılan bu tip tepkimeler Friedel-Crafts tepkimeleri genel başlığı altında incelenmektedir. Friedel-Crafts tepkimeleri alifatik hidrokarbonlarda hidrojen yer değiştirmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak alifatik bileşiklerin üretiminde metal halojenürlerin kullanımı oldukça azdır. Parafinlerin ve sikloparafinlerin izomerizasyonu ile olefinlerin polimerizasyonu konusunda oluşan gelişmeler ile daha saf alifatik hidrokarbonlar üretilebilmektedir.

Friedel-Crafts katalizörleri, sadece hidrokarbonlarla oligomer ve polimer oluşturulmakta kullanılmazlar ayrıca aktif birer polimerizasyon aracı olarak da kullanılabilirler. Bu tür kullanıma örnek olarak da benzilklorür'ün otokondenzasyonu sonucu oluşan kırılğan reçine verilebilir.

Bu çalışmalara ek olarak petrol fraksiyonları ve Friedel-Crafts katalizörleri kullanılarak hidrokarbon reçineleri üretilmektedir. Polimerizasyonun ekzotermik olması nedeni ile oluşacak ısıya karşı, ısı transferine uygun ortamlar hazırlanarak reçinenin renginin koyulaşması ve reçinenin bozunması önlenabilir (Özel 1993).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmalarda materyal olarak Şırnak Silopi bölgesinden elde edilen asfaltit ve Pektim Petrokimya sanayinden sağlanan F2-12 tipi Alçak Yoğunluk Polietilen kullanılmıştır. Şırnak Silopi asfaltitinin kısa ve elementel analizi Çizelge 3.1’de AYPE’nin özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 AYPE’nin özellikleri

Özellikler	Değerler
Erime akış hızı, g dk ⁻¹	0.2-0.35
Yoğunluk (23°C), g cm ⁻³	0.918-0.922
Film kalitesi	A
Pusluluk, %	4.5
Parlaklık	67.5
Kül oranı, %W	0.19
Erime sıcaklığı, °C	110
Yumuşama noktası, °C	92
Kopmada uzama, %	600
Sertlik (Shore D),	44
Parlama sıcaklığı, °C	340
Kırılma sıcaklığı, °C	<-118

Çizelge 3.2 Silopi asfaltitinin kısa ve elementel analizi (Göneneç 1990)

Kısa analiz	(%ağ.) ^a	Elementel analiz	(% ağ.) ^a
Nem	0.88	C	54.22
Kül	35.93	H	5.07
Uçucu madde	48.86	S	8.23
Sabit karbon	13.20	(N+O)	0.25
Isı değeri	5540 kcal kg ⁻¹		

^a: havada kurutulmuş

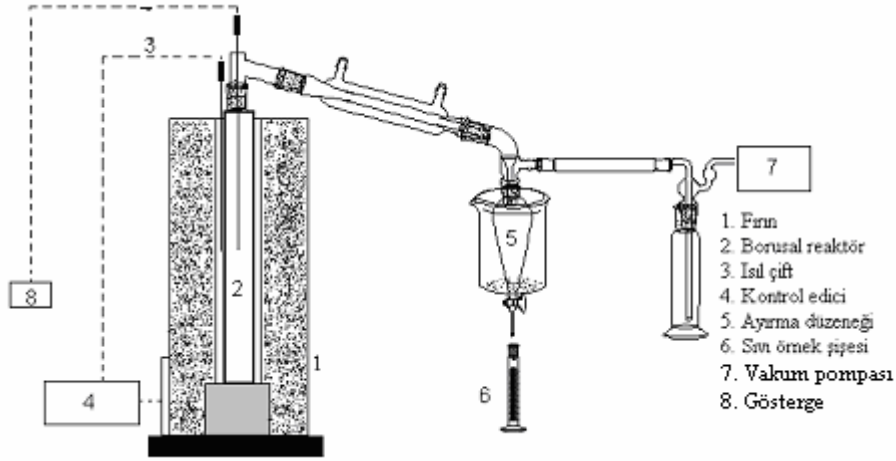
3.2 YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda AYPE ve asfaltitin pirolizi, yarı kesikli piroliz deney sisteminde ve çabuk piroliz deney sisteminde incelenmiştir. Her iki sistemden elde edilen sıvı ürünler karşılaştırılmış, maksimum sıvı ürün verimi ve maksimum iyot sayısı veren koşullar belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen sıvı ürün $AlCl_3$ katalizörü eşliğinde polimerizasyon deney sisteminde polimerleştirilmiştir. Üç sistem, bu sistemlerde yapılan deneyler, kullanılan maddeler ve deney şartları aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi

3.2.1.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

Deneylerin yapıldığı yarı kesikli piroliz deney sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, PID kontrol edicisi, geri soğutucu, tuz-buz banyolu faz ayırma ünitesi ve vakum sisteminden oluşmaktadır. Reaktör 4 cm çapında ve 26 cm uzunluğunda pyrex camdan yapılmış borusal bir reaktördür. Reaktör yüksek sıcaklık seramik fırını içerisine dikey olarak konulmuştur. Sistemde, reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve orada sabit tutmak için yüksek sıcaklık fırını yapılmıştır. Fırın 5 cm iç çapında 45 cm uzunluğunda seramik borudan imal edilmiştir. Seramik boru etrafına 1.5 kW gücüne sahip A-1 kantel tel sarılmıştır. Yüksek sıcaklık seramik fırını 1000 °C'ye çıkabilmektedir. Fırın PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. NiCr-Ni kontrol ısı çifti fırının izotermal bölgesine yerleştirilmiştir. Reaktörün iç sıcaklığı ise, reaktörün kapağında bulunan cam kılıf içine yerleştirilmiş ayrı bir NiCr-Ni ısı çifti ile ölçülmektedir. Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünlerin yoğunlaştırılması için su soğutmalı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılamayan buhar ürünler, içinde tuz-buz karışımı bulunan faz ayırma ünitesine gelmekte ve burada gaz ve sıvı ürünler ayrılmaktadır. Faz ayırma ünitesinde, sıvı ürünler alttan sıvı ürün toplama şişesine alınmaktadır. Sistem atmosferik veya düşük vakum altında çalışabilmektedir. Faz ayırıcısının gaz faz çıkışında vakum manometresi, silika-jel ve cam pamuğunda oluşan bir tuzak ve vakum pompası bulunmaktadır. Bu vakum sistemi ile istenilen vakum basıncı değerleri sağlanabilmektedir.

3.2.1.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri

Yarı kesikli piroliz deney sisteminde Şırnak-Silopi asfaltinin, AYPE'nin ve farklı oranlarda AYPE içeren karışımların pirolizleri incelenmiştir.

Asfaltitin yarı kesikli bir sistemde pirolizinde, oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimleri üzerine ısıtma hızının, sıcaklığın, vakum basıncının ve piroliz süresinin etkilerini belirlemek amacıyla dört set deney yapılmıştır. İlk set deneyler; 450 °C'de, atmosferik basınçta, 60 dakika piroliz süresinde, 10-90 °C dk⁻¹ arasında değişen beş farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. İkinci set deneyler; 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, atmosferik basınçta, 60 dakika piroliz süresinde, 400-750 °C arasında değişen sekiz farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Üçüncü set deneylerde; 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızı, 550 °C piroliz sıcaklığı, 60 dakika piroliz süresi, 350-650 mmHg arasında değişen dört farklı vakum basıncı değeri alınmıştır. Son set deneylerde ise; 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakum basıncı altında, 30, 45, 60 ve 90 dk piroliz sürelerinin etkisi incelenmiştir.

AYPE'nin yarı kesikli bir sistemde pirolizinde, asfaltit için kullanılan parametreler denenmiştir. İlk set deneyler; 450 °C'de atmosferik basınçta, 60 dk piroliz süresinde, 10-90 °C dk⁻¹ arasında değişen beş farklı ısıtma hızında yapılmıştır. İkinci set deneyler; 30 °C dk⁻¹, atmosferik basınç, 60 dakika piroliz süresinde, 400-700 °C arasında değişen yedi farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Üçüncü set deneylerde; 350-650 mmHg arasında değişen dört farklı vakum basıncı değeri 30 °C dk⁻¹, 550 °C ve 60 dakikada denenmiştir. Son set deneyler ise; 30 °C dk⁻¹, 550 °C, 550 mmHg ve 30-90 dk arasında değişen dört farklı piroliz süresinde gerçekleştirilmiştir.

Asfaltite ağırlıkça 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında AYPE eklenmesi ile hazırlanan karışımların pirolizleri ise, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresinde gerçekleştirilmiştir. Yarı kesikli sistemde

asfaltit için deney planı Çizelge 3.3’de, AYPE için deney planı Çizelge 3.4’de Asfaltit/AYPE karışımı için deney planı Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Yarı kesikli sistemde asfaltit için deney planı

Deney no	Girdi	Isıtma hızı, °C dk ⁻¹	Sıcaklık, °C	Vakum, mmHg	Süre, dk
1	Asfaltit	10	450	Atmosfer	60
2	Asfaltit	30	450	Atmosfer	60
3	Asfaltit	50	450	Atmosfer	60
4	Asfaltit	70	450	Atmosfer	60
5	Asfaltit	90	450	Atmosfer	60
6	Asfaltit	30	400	Atmosfer	60
7	Asfaltit	30	500	Atmosfer	60
8	Asfaltit	30	550	Atmosfer	60
9	Asfaltit	30	600	Atmosfer	60
10	Asfaltit	30	650	Atmosfer	60
11	Asfaltit	30	700	Atmosfer	60
12	Asfaltit	30	750	Atmosfer	60
13	Asfaltit	30	550	350	60
14	Asfaltit	30	550	450	60
15	Asfaltit	30	550	550	60
16	Asfaltit	30	550	650	60
17	Asfaltit	30	550	550	30
18	Asfaltit	30	550	550	45
19	Asfaltit	30	550	550	90

Çizelge 3.4 Yarı kesikli sistemde AYPE için deney planı

Deney no	Girdi	Isıtma hızı, °C dk ⁻¹	Sıcaklık, °C	Vakum, mmHg	Süre, dk
20	AYPE	10	450	Atmosfer	60
21	AYPE	30	450	Atmosfer	60
22	AYPE	50	450	Atmosfer	60
23	AYPE	70	450	Atmosfer	60
24	AYPE	90	450	Atmosfer	60
25	AYPE	30	400	Atmosfer	60
26	AYPE	30	500	Atmosfer	60
27	AYPE	30	550	Atmosfer	60
28	AYPE	30	600	Atmosfer	60
29	AYPE	30	650	Atmosfer	60
30	AYPE	30	700	Atmosfer	60
31	AYPE	30	550	350	60
32	AYPE	30	550	450	60
33	AYPE	30	550	550	60
34	AYPE	30	550	650	60
35	AYPE	30	550	550	30
36	AYPE	30	550	550	45
37	AYPE	30	550	550	90

Çizelge 3.5 Yarı kesikli sistemde Asfaltit/AYPE karışımı için deney planı

Deney no	Asfaltit/AYPE oranı	Isıtma hızı, °C dk ⁻¹	Sıcaklık, °C	Vakum, mmHg	Süre, dk
38	3/1	30	550	550	60
39	1/1	30	550	550	60
40	1/3	30	550	550	60

Yarı kesikli piroliz sisteminde deneyler yapılırken reaktör, reaktör kapağı, geri soğutucu ve faz ayırıcıların tartımları alınmıştır. Reaktöre yaklaşık 30 g örnek konularak reaktörün kapağı kapatılmış ve reaktör dikey olarak yüksek sıcaklık seramik fırını içine yerleştirilmiştir. Geri soğutucu ve faz ayırıcılar sisteme bağlanmış, faz ayırıcının gaz faz çıkışına vakum sistemi takılmıştır. Fırının izotermal bölgesine NiCr-Ni ısı çifti takılmıştır. Vakum pompası açılmış ve vakum manometresinden istenilen vakum değeri ayarlanmıştır. PID kontrol edici istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına getirilmiştir. Belirlenen piroliz süreleri boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda, faz ayırma ünitesinden alınan toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, reaktörde kalan katı, katı kalıntı olarak alınmıştır. Başlangıçta reaktöre beslenen miktardan katı ürün ile sıvı ürünün çıkarılması ile gaz ürün miktarı hesaplanmıştır. Katı, sıvı ve gaz ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı kalıntı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Faz ayırıcıdan alınan toplam sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - (\text{katı kalıntı} + \text{sıvı}), \text{ g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

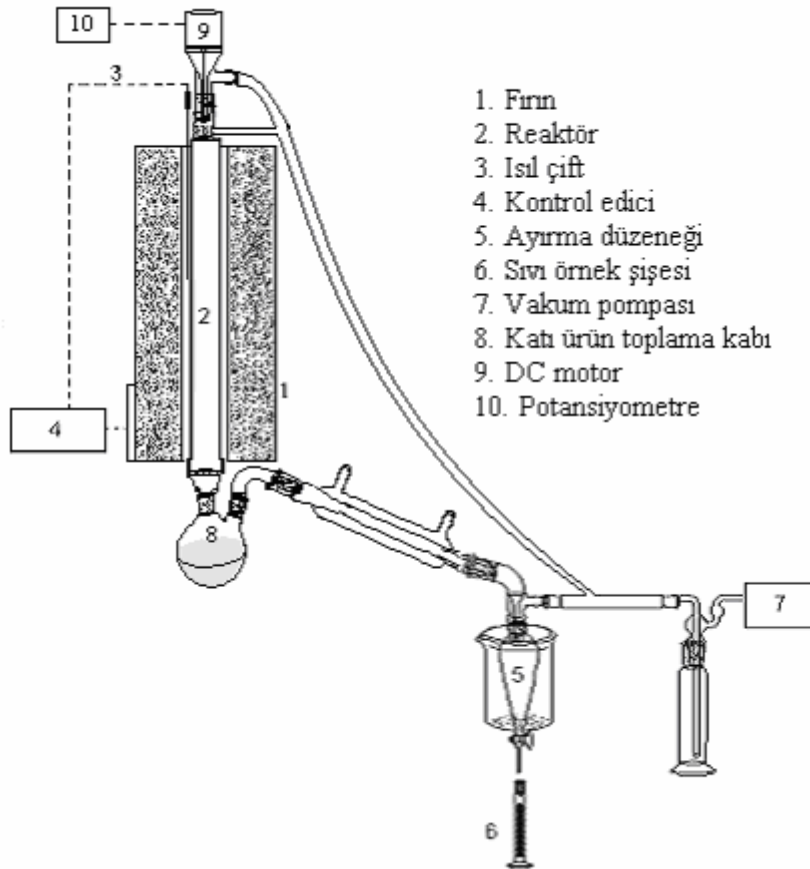
Yarı kesikli piroliz deney sisteminde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiş ve katı kalıntının reaktöre beslenen örnek miktarından çıkarılması ile belirlenmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - \text{katı kalıntı, g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

3.2.2 Çabuk Piroliz Sistemi

3.2.2.1 Çabuk piroliz deney sistemi

Deneyisel çalışmalar “serbest düşmeli” bir çabuk piroliz deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Çabuk piroliz deney sistemi

Deney sistemi, kuvars reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, PID kontrol edici, vakumlu besleme ünitesi, katı ürün toplama kabı, geri soğutucu, faz ayırma ünitesi ve vakum sisteminden oluşmaktadır.

Reaktör 140 cm uzunluğunda 5 cm iç çapında her iki ucu rodajlı kuvars borudan yapılmıştır. Reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek için 120 cm uzunluğunda 8 cm iç çapında seramik borudan yapılmış fırın kullanılmaktadır. Seramik boru üç sarım halinde 1.5 kW gücünde A-1 kantel teli ile sarılmıştır. Fırın PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. NiCr-Ni kontrol ısı çifti fırının üstünden 40 cm aşağıya reaktör ile fırın arasına yerleştirilmiştir. Kuvars reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını içine dikey olarak yerleştirilmiştir. Reaktörün üst kısmında bulunan vakumlu besleme ünitesi reaktörün üst rodajına bağlanmıştır. Besleme sistemi, 400 cm³ besleme haznesi, beslemeyi yapan sonsuz vida, sonsuz vida ile motor mili arasına yerleştirilmiş bağlantı mili, besleme haznesinin kenarına sıvanmış malzemeyi sonsuz vidaya iletmek için karıştırma kanatları, sonsuz vidayı içeren 15 volt DC motordan oluşmaktadır. DC motorunun besleme devresine potansiyometre bağlanmıştır. Potansiyometre ile 0-15 volt arasında ayarlanan değerlerle devir sayısı değişmekte dolayısıyla besleme akış hızı istenilen değere ayarlanabilmektedir. Çabuk piroliz sisteminde vakum dengesini sağlamak yani beslenen örneğin aniden reaktörü terk etmesini önlemek amacı ile besleme sistemine vakum uygulanmıştır. Reaktörün alt rodajı katı ürün toplama kabına bağlanmıştır. Beslenen ürünün çabuk piroliz reaktöründe pirolize uğraması sonucu oluşan katı kalıntılar bu kaptan toplanmaktadır. Katı toplama kabı sisteme esneklik katılması amacıyla S-35 küresel rodajı ile su soğutmalı geri soğutucuya bağlanmıştır. Burada piroliz sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünler yoğunlaşmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve yoğunlaşmayan buhar ürünler içinde tuz-buz karışımı bulunan faz ayırma ünitesine gelmektedir. Burada gaz ve sıvı ürünler ayrılır. Faz ayırıcının gaz faz çıkışında vakum sistemi bulunmaktadır.

3.2.2.2 Çabuk piroliz sistemi deneyleri

Çabuk piroliz deney sisteminde, Şırnak-Silopi asfaltitinin ve 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında Asfaltit/AYPE içeren karışımlarının pirolizleri incelenmiştir. Asfaltitin çabuk pirolizinde; sıcaklık, azot gazı etkisi, besleme akış hızı ve partikül boyutu parametrelerinin denenmesi için dört set deney yapılmıştır. İlk set deneyler; 0.5 g dk^{-1} besleme akış hızında, $+500-250 \text{ }\mu\text{m}$ boyutundaki asfaltit partikülleri kullanılarak azot sürükleyici gazı kullanılmadan, $600 \text{ }^{\circ}\text{C} - 925 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişen yedi farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İkinci set deneyler; 0.5 g dk^{-1} besleme akış hızında, $+500-250 \text{ }\mu\text{m}$ partikülleri kullanılarak, $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığında, 0.1 L dk^{-1} azot gazı kullanılarak yapılmıştır. Üçüncü set deneyler; $+500-250 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutunda asfaltitler kullanılarak $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 0.1 L dk^{-1} azot gazı eşliğinde 0.3 g dk^{-1} , 0.4 g dk^{-1} ve 0.5 g dk^{-1} olmak üzere üç farklı besleme akış hızında gerçekleştirilmiştir. Son set deneylerde, 0.4 g dk^{-1} besleme akış hızı, $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı, 0.1 L dk^{-1} akış hızında azot gazı kullanılarak $+250-75 \text{ }\mu\text{m}$, $+500-250 \text{ }\mu\text{m}$, ve $+750-500 \text{ }\mu\text{m}$ olmak üzere üç farklı partikül boyutu kullanılmıştır.

3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında Asfaltit/AYPE içeren karışımlarının pirolizleri ise; 0.4 g dk^{-1} besleme akış hızı, $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ piroliz sıcaklığı, 0.1 L dk^{-1} azot akış hızı ve $+250-75 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutunda örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çabuk piroliz sisteminde asfaltit ve AYPE için deney planı Çizelge 3.6'da, Asfaltit/AYPE karışımı için deney planı Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.6 Çabuk piroliz sisteminde asfaltit ve AYPE için deney planı

Deney no	Girdi	Sıcaklık, °C	Azot akış hızı, L dk ⁻¹	Besleme akış hızı, g dk ⁻¹	Partikül boyutu, µm
41	Asfaltit	600	0	0.5	+500-250
42	Asfaltit	650	0	0.5	+500-250
43	Asfaltit	700	0	0.5	+500-250
44	Asfaltit	750	0	0.5	+500-250
45	Asfaltit	800	0	0.5	+500-250
46	Asfaltit	850	0	0.5	+500-250
47	Asfaltit	925	0	0.5	+500-250
48	Asfaltit	700	0.1	0.5	+500-250
49	Asfaltit	700	0.1	0.3	+500-250
50	Asfaltit	700	0.1	0.4	+500-250
51	Asfaltit	700	0.1	0.4	+750-250
52	Asfaltit	700	0.1	0.4	+250-75
53	AYPE	700	0.1	0.4	+250-75

Çizelge 3.7 Çabuk piroliz sisteminde Asfaltit/AYPE karışımları için deney planı

Deney no	Asfaltit/AYPE oranı	Sıcaklık, °C	Azot akış hızı, L dk ⁻¹	Besleme akış hızı, g dk ⁻¹	Partikül boyutu, µm
54	3/1	700	0.1	0.4	+250-75
55	1/1	700	0.1	0.4	+250-75
56	1/3	700	0.1	0.4	+250-75

Çabuk piroliz sistem deneyleri yapılırken, katı ürün toplama kabı, geri soğutucu ve faz ayırma ünitesi aparatlarının tartımları alınmış ve sisteme bağlanmıştır. Reaktörün besleme ünitesi alınarak üst rodajı, rodajlı tapa ile kapatılmıştır. Kontrol sistemine önceden belirlenmiş sıcaklık ve ısıtma hızı değerleri girilerek reaktör sisteminin ısınması ve belirlenen sıcaklık değerlerinde kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Partikül

boyutu belirlenmiş örnekten yaklaşık 80 g tartılarak besleme ünitesine konulmuştur. Besleme ünitesi reaktörün üst kısmındaki tapa alınarak sisteme bağlanmıştır. Sisteme, besleme ünitesinin üst noktasından, besleme ünitesinin alt noktasından ve faz ayırma ünitesi çıkışından olmak üzere üç hattan vakum uygulanmıştır. Vakum değeri yaklaşık 670 mmHg'dır. Reaktör çıkışında asfaltitin kekleşmesini önlemek amacı ile besleme ünitesinin altından sisteme 0.1 L dk^{-1} akış hızında azot gazı verilmiştir. Tuz-buz karışımının hazırlanarak faz ayırıcısına konulması ile sistem deney yapmak için hazır hale getirilmiştir. Önceden belirlenmiş besleme akış hızı potansiyometre ile ayarlanılarak deneye başlanmıştır. Besleme ünitesinden harcanan örneğin ağırlığının deney süresine bölünmesi ile bulunan besleme akış hızı ile potansiyometreden ayarlanan besleme akış hızı kontrol edilmiştir.

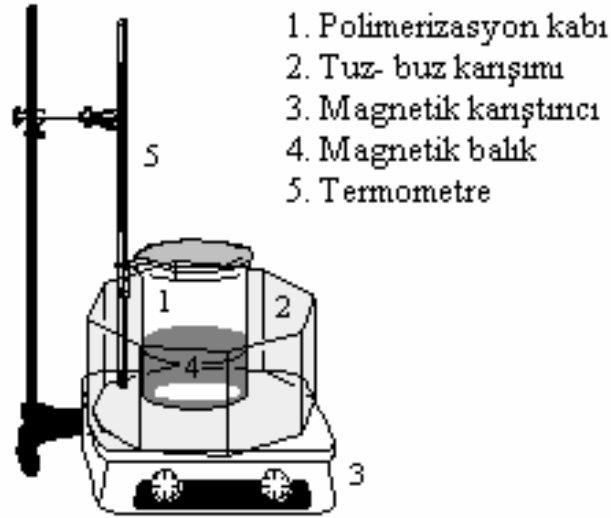
Besleme ünitesinden gelen ve reaktörde pirolize uğrayan katı partiküller katı ürün toplama kabında birikmektedir. Piroliz sonucu oluşan yoğuşabilen ürünler geri soğutucuda yoğuşmakta, yoğuşamayan ürünler $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tuz buz karışımı bulunan faz ayırma ünitesinden geçirilerek sıvı ve gaz ürünlere ayrılmaktadır.

Deney sonunda, faz ayırma ünitesinden alınan toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, katı ürün toplama kabından alınan katı, katı ürün olarak hesaplanmıştır. Başlangıçta besleme ünitesine beslenen örnekten deney sonunda besleme ünitesinde kalan örneğin ağırlıkları farkı ise reaktöre beslenen miktarı vermektedir. Reaktöre beslenen miktardan katı ürün ve sıvı ürün miktarının çıkarılmasıyla ise gaz ürün miktarı hesaplanmıştır. % katı kalıntı, % sıvı verimi ve % gaz verimi ise yarı kesikli sistemde anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

3.2.3 Polimerizasyon Sistemi

3.2.3.1 Polimerizasyon deney sistemi

Polimerizasyon deney sistemi, magnetik karıştırıcı, tuz-buz banyosu, magnetik balık, polimerizasyon kabı, termometre ve spordan oluşmaktadır. Sistem, Şekil 3.3’de verilmiştir. Polimerizasyon kabı olarak 500 mL’lik beher kullanılmıştır. Yarı kesikli ve çabuk piroliz sistemlerinden elde edilen sıvı ürünler değerlendirilmiş ve yarı kesikli sistemde, 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakum altında 60 dakika tepkime süresinde pirolize tutulması ile elde edilen sıvı, polimerizasyon için kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Polimerizasyon deney sistemi

3.2.3.2 Polimerizasyon deneyleri

Piroliz sıvısının polimerizasyonu üzerine tepkime süresinin, katalizör oranının, tepkime sıcaklığının ve terpen oranının etkisini belirlemek amacı ile dört set deney yapılmıştır. İlk set deneyler; ağırlıkça % 20 AlCl_3 katalizörü kullanılarak, 20 °C’de ve terpen kullanılmadan 2, 3, 4 ve 5 saat tepkime sürelerinde gerçekleştirilmiştir. İkinci set deneyler; piroliz sıvısının ağırlıkça % 3, % 5, % 7, % 10, % 20, % 30 ve % 40’ı kadar katalizör kullanılarak 4 saat tepkime süresinde, 20 °C’de ve terpen kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Üçüncü set deneyler; 4 saat tepkime süresinde % 10 katalizör kullanılarak, -20 °C, -10 °C, -5 °C, 0 °C, 3 °C, 9 °C ve 20 °C tepkime sıcaklıklarında terpen kullanılmadan yapılmıştır. Son set deneyler ise; 4 saat tepkime süresinde % 10 AlCl_3 oranında -5 °C’de, 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında Piroliz sıvısı/Terpen kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bu deneylerin haricinde; piroliz sıvısının 178 °C’de distillenmesi ile elde edilen distilat, 4 saat polimerizasyon süresinde, % 10 AlCl_3 oranında, -10 °C’de ve polimerizasyon ortamından 1 mL dk^{-1} akış hızında azot gazı geçirilmesi ile polimerleştirilmiştir. Polimerizasyon sistemi deney planı Çizelge 3.8’de verilmiştir.

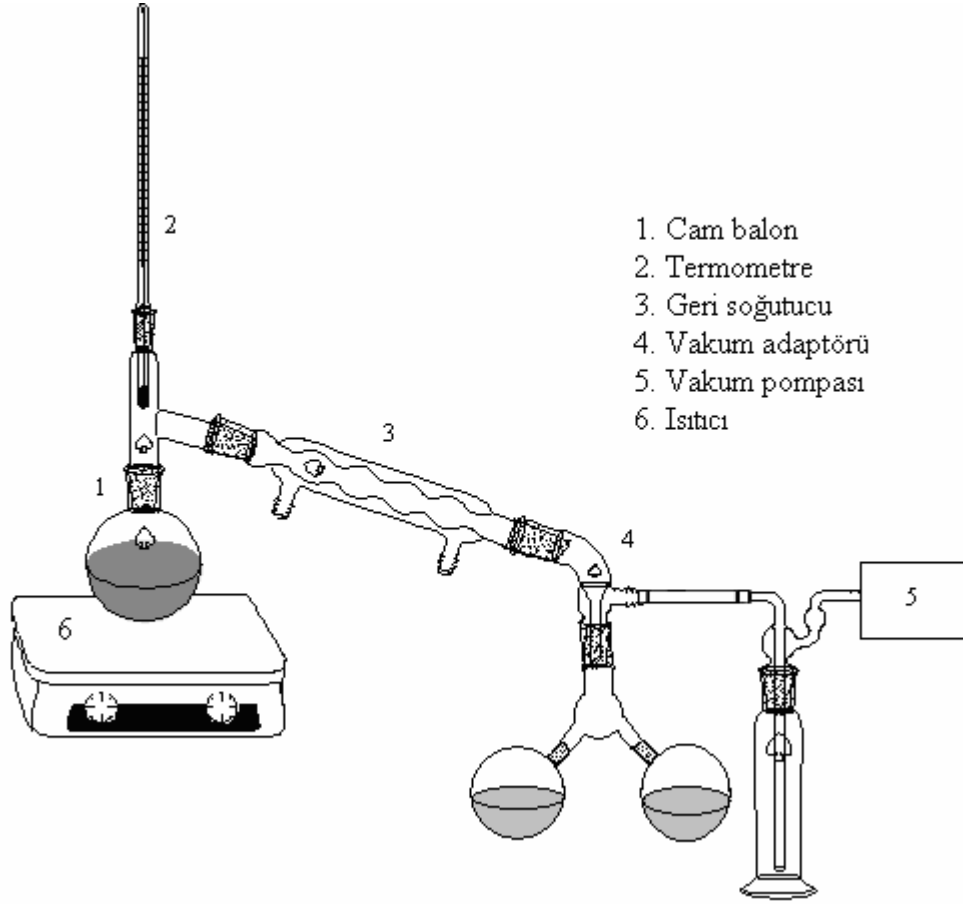
Çizelge 3.8 Polimerizasyon sistemi deney planı

Deney no	Girdi	Süre, saat	Katalizör oranı, %	Sıcaklık, °C
57	Piroliz sıvısı	2	20	20
58	Piroliz sıvısı	3	20	20
59	Piroliz sıvısı	4	20	20
60	Piroliz sıvısı	5	20	20
61	Piroliz sıvısı	4	3	20
62	Piroliz sıvısı	4	5	20
63	Piroliz sıvısı	4	7	20
64	Piroliz sıvısı	4	10	20
65	Piroliz sıvısı	4	30	20
66	Piroliz sıvısı	4	40	20
67	Piroliz sıvısı	4	10	9
68	Piroliz sıvısı	4	10	3
69	Piroliz sıvısı	4	10	0
70	Piroliz sıvısı	4	10	-5
71	Piroliz sıvısı	4	10	-10
72	Piroliz sıvısı	4	10	-20
73	Piroliz sıvısı	4	10	-5
74	Piroliz sıvısı	4	10	-5
75	3/1 oranında Piroliz sıvısı/Terpen	4	10	-5
76	1/1 oranında Piroliz sıvısı/Terpen	4	10	-5
77	1/3 oranında Piroliz sıvısı/Terpen	4	10	-5
78	Terpen	4	10	-5
79	Distillenmiş piroliz sıvısı	4	10	-10

Polimerizasyon deneyleri yapılırken, belirlenen miktarda $AlCl_3$ katalizörü behere konulmuştur. Beher içinde tuz-buz karışımı bulunan kaba yerleştirilmiş, kap ise bir magnetik karıştırıcının üzerine konulmuştur. Magnetik karıştırıcı açılarak sabit bir hızda magnetik balığın dönmesi sağlanmıştır. Yaklaşık 10g piroliz sıvısı 40 mL toluende

özölerek yavaş yavaş behere eklenmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra beherin ağzı sıkıca alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Tuz-buz karışımının ve polimerizasyon ortamının sıcaklığı termometre ile sürekli kontrol edilmiştir. Belirlenen tepkime süresi sonunda polimerizasyon tepkimesini durdurmak için ortama su eklenmiştir. Böylece katalizör ile su tepkimeye girer ve katalizör $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşerek çöker. Polimerizasyon kabında, oluşan ürün, tepkimeye girmemiş monomer (doymamış hidrokarbonlar), doymuş hidrokarbonlar, toluen, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve su bulunmaktadır. Bu karışımdan polimeri uzaklaştırabilmek için karışıma bir miktar daha toluen eklenerek karışım ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisinde alttan su fazı alınmıştır. Üst faz distilasyon sistemine alınarak distillenmiştir. Distilasyon deney sistemi Şekil 3.4'de sunulmuştur.

Distilasyon deney sistemi cam balonlar, termometre, geri soğutucu, vakum adaptörü, inek memesi ve vakum pompasından oluşmaktadır. Balonların, geri soğutucunun, vakum adaptörünün ve inek memesinin tartımları alınmıştır. Ayırma hunisinden alınan üst faz balona konulmuştur. Termometre, geri soğutucu, vakum adaptörü, inek memesi ve balonların bağlantıları yapılmış ve vakum adaptörünün bir ucu vakum pompasına takılmıştır. Distilasyon deney sisteminde alınan ilk fraksiyon toluendir. İkinci fraksiyon doymamış hidrokarbonlar ve monomerlerdir. Balonda kalan ise polimerizasyon ürünüdür.



Şekil 3.4 Distilasyon deney sistemi

Başlangıçta polimerizasyon kabına konulan piroliz sıvısı ve oluşan polimer kütlesi kullanılarak % verim hesaplanmıştır.

$$\% \text{ verim} = \frac{\text{Oluşan polimer, g}}{\text{Piroliz sıvısı, g}} \times 100$$

3.3 Ürün Analizleri

Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası oluşan sıvı ürünler GC/MS ile analizlenmiştir. Ayrıca yarı kesikli ve çabuk piroliz sistemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayıları Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Piroliz sonrası oluşan katı ürünler ise FTIR ile analizlenmiştir. Çabuk piroliz sisteminden alınan katı kalıntının kül analizi ve kok analizi yapılarak % kül, % uçucu madde (% um), % sabit karbon (% sk) değerleri belirlenmiştir. Piroliz sıvısının polimerizasyonu ile elde edilen ürün GPC ile analizlenmiştir. Ayrıca ürünün yumuşama noktası halka-bilye (ring-ball) yöntemi ile ASTM E-28 standardına göre belirlenmiştir. Analizlerin ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

3.3.1 Sıvı ürün analizleri

3.3.1.1 GC/MS

Sıvı ürün analizleri ThermoFinnigan marka GC/MS sisteminde RTX-5MS kapiler kolon (uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm) kullanılarak analizlenmiştir. GC/MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 200 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C dır. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizler kolon 40 °C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 10 dk beklemeden sonra 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında 300 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 10 dk bekletilmiştir. Kapiler kolonda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 0.7 mL dk⁻¹ dır.

3.3.1.2 Hanus yöntemi

İyot sayısı, yağların doymamışlık ölçüsü olup uygulamada ağırlık olarak 100 kısım yağın bağladığı iyodun ağırlığı olarak belirtilir. Hanus yöntemine göre iyot sayısı deneyi yapılırken, 200 mL'lik cam kapaklı şişe içine örnek hassas tartım ile alınır. Örnek 10 mL kloroformda çözülür. Bir pipetle 25 mL Hanus çözeltisi (Hanus çözeltisi, 6,5 g iyotun buzlu asetik asitte çözünmesi ve üzerine 4 g brom katılarak buzlu asetik asit ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanır.) eklenir. Kısa bir zaman çalkalanır ve karanlık bir yerde 1 saat bekletilir. Bu süre sonunda şişeye 20 mL % 10'luk KI çözeltisi, 100 mL damıtık su eklenir. Süratle renk sarı oluncaya kadar 0.1 N ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilir. Birkaç mL nişasta çözeltisi eklenerek titrasyon renksizliğe kadar devam edilir. Tanık deneyde aynı şartlarda yapılır ve aynı şekilde titre edilir.

$$\text{İyot sayısı} = (V_2 - V_1)/m \times 1,269$$

3.3.2 Katı ürün analizleri

Yarı kesikli ve çabuk piroliz sistemlerinde, asfaltitin pirolizi ve AYPE ile eş pirolizi ile oluşan katı ürünler KBr tekniği ile ATI Unicam Mattson 1000 marka FTIR cihazında analizlenmiştir. FTIR analizlerinde 0.01 g örnek ve 0.09 g KBr den oluşan pelletler kullanılmıştır. FTIR spektrumları OMNIC paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

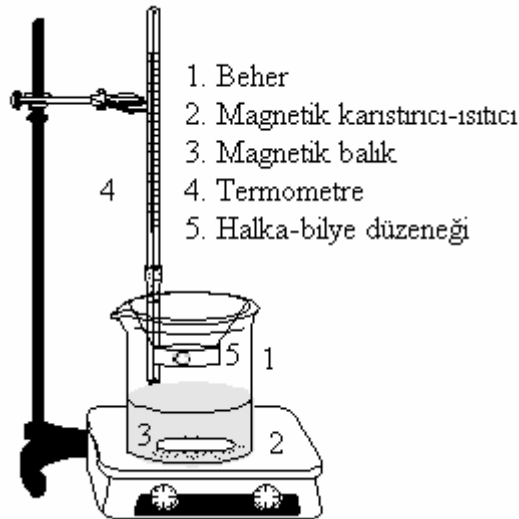
3.3.3 Polimer analizleri

3.3.3.1 GPC

Oluşan ürünün molekül ağırlığı GPC kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, oda sıcaklığında phenosel 10u linear 2 (300x7.80 mm, 10 micron) kolon ve UV-Vis dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı faz 1.3 mL dk^{-1} akış hızında THF (Tetrahidrofuran)'dir. Standart olarak, 162, 1698, 2140, 5270 ve 10000 sayıca ortalama molekül ağırlıklarına sahip PS kullanılmıştır. 1 g L^{-1} derişiminde THF'de hazırlanan örneklerden $10 \text{ }\mu\text{L}$ beslenmiş ve 280 nm dalga boyunda analizlenmişlerdir.

3.3.3.2 Yumuşama noktası

Polimerlerin yumuşama noktası halka-bilye yöntemi ile (ASTM E 28) belirlenmiştir. Deney sistemi Şekil 3.5'de verilmiştir. Bu yöntemde deney sistemi beher, magnetik karıştırıcı-ısıtıcı, magnetik balık, termometre ve halka-bilye düzeneğinden oluşmaktadır.



Şekil 3.5 Yumuşama noktası deney sistemi

Beher su ile doldurulmuş ve magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerine oturtulmuştur. Beherin içine karıştırmayı sağlamak amacı ile magnetik balık atılmıştır. Ürün eritilerek halka içine dökülmüş ve donması sağlanmıştır. Halka, kenarlarında bulunan tel yardımı ile beherin içine yerleştirilmiştir. Bilye ise halkanın içinde bulunan ürünün üzerine konulmuştur. Magnetik karıştırıcı-ısıtıcı açılmış ve sıcaklık sürekli kontrol edilmiştir. Bilyenin düştüğü sıcaklık belirlenerek yumuşama noktası olarak kaydedilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yarı kesikli piroliz sistemi, çabuk piroliz sistemi ve polimerizasyon sisteminden elde edilen deneysel bulgular aşağıda verilmiştir.

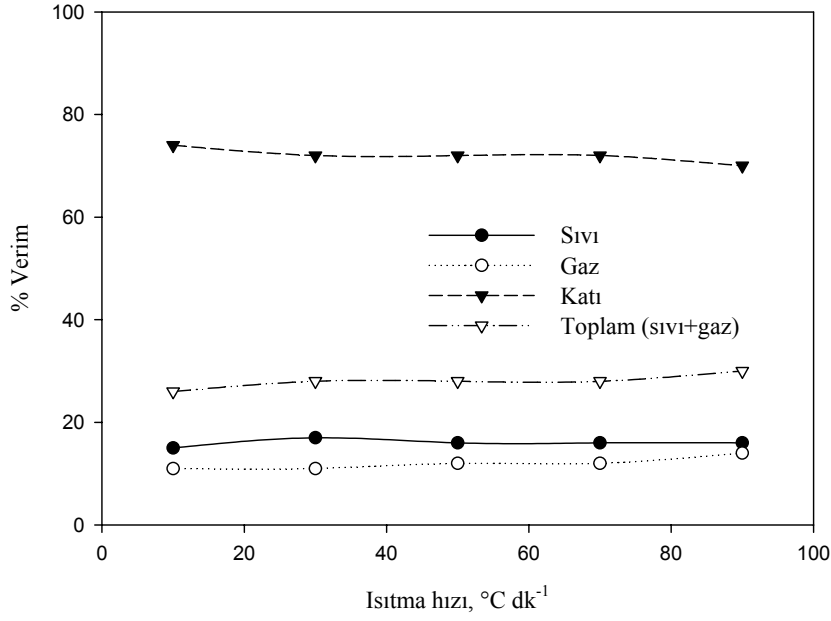
4.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi

Yarı kesikli sistemde, Şırnak-Silopi asfaltitinin, AYPE'nin ve ağırlıkça 1/3, 1/1 ve 3/1 oranlarında Asfaltit/AYPE içeren karışımların pirolizleri gerçekleştirilmiştir.

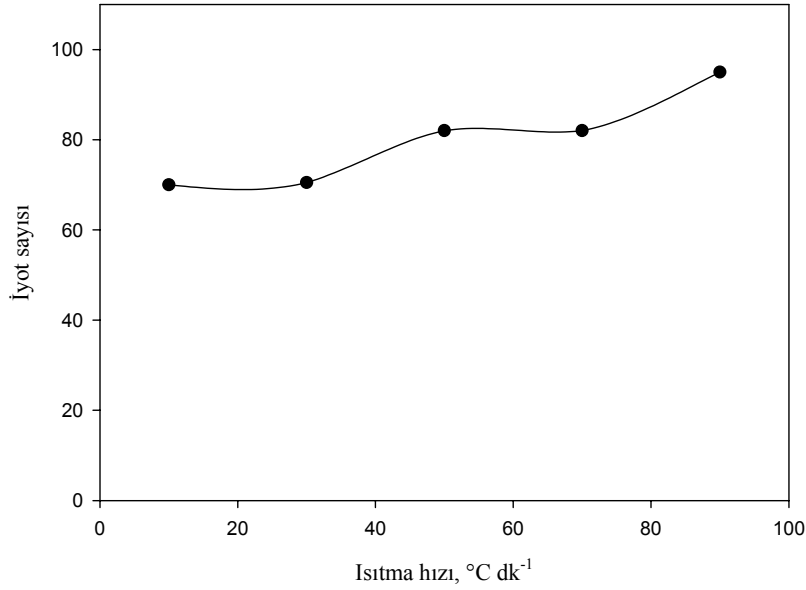
4.1.1 Asfaltitin Pirolizi

Silopi asfaltitinin pirolizinde, piroliz sonucu oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimine etki eden dört parametre denenmiştir. Bu parametreler; ısıtma hızı (R), piroliz sıcaklığı (T), vakum basıncı, (P) ve piroliz süresi (t)'dir.

Piroliz işleminde incelenen ilk parametre ısıtma hızıdır. Isıtma hızı, piroliz ile oluşan ürünlere etki eden önemli parametrelerden biridir (Altun vd. 2003). Isıtma hızının, oluşan ürünlere ve katı kalıntıya etkisi incelenirken sıcaklık, basınç ve süre sırasıyla 450 °C, atmosferik basınç ve 60 dk olarak alınmıştır. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimlerin ısıtma hızı ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Ayrıca oluşan piroliz sıvısının doymamışlığını belirlemek amacıyla sıvının iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiş ve Şekil 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (T:450°C, P:atm, t:60 dk)



Şekil 4.2 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızının sıvının iyot sayısına etkisi (T:450°C, P:atm, t:60 dk)

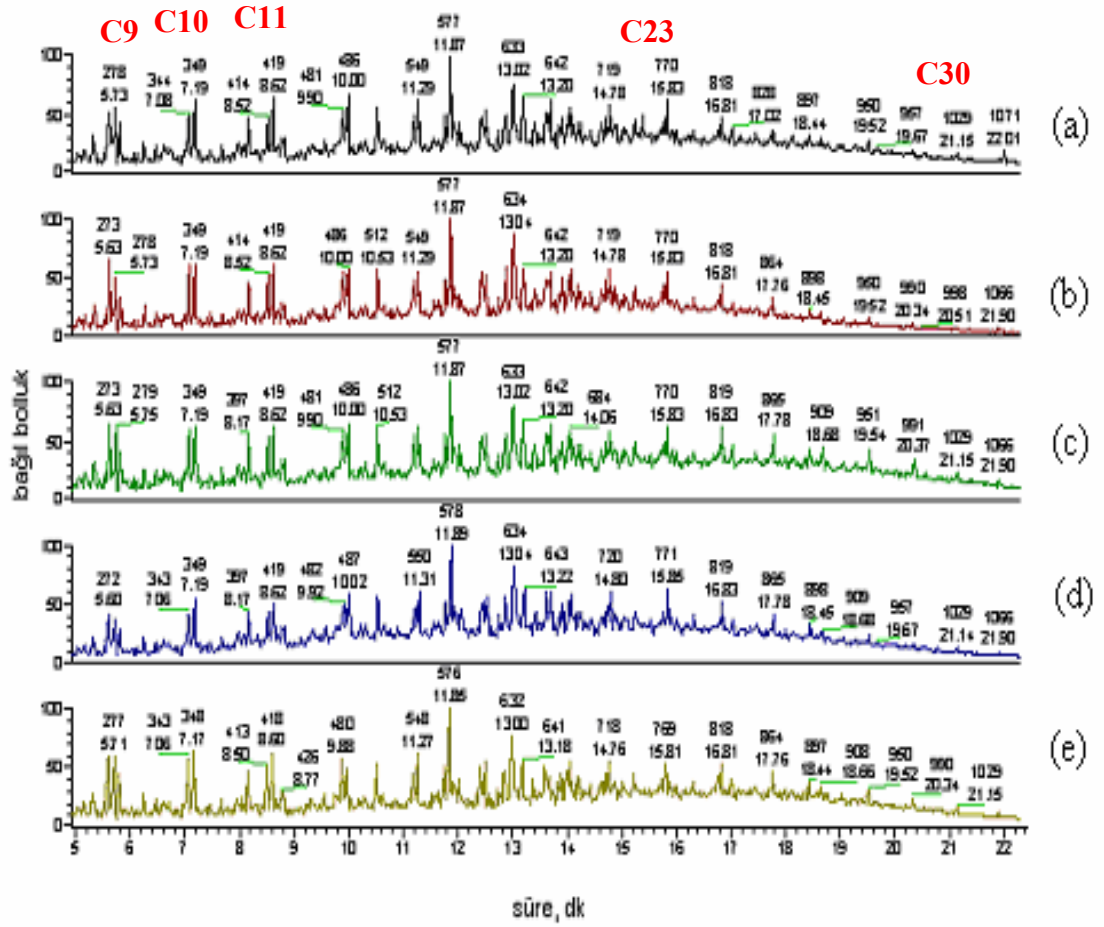
Şekil 4.1'den görüldüğü gibi ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimler üzerine fazlaca bir etkisi gözükmemektedir. Isıtma hızının verimlere fazla etki

etmemesinin sebebi, denenen ısıtma hızlarının piroliz için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir.

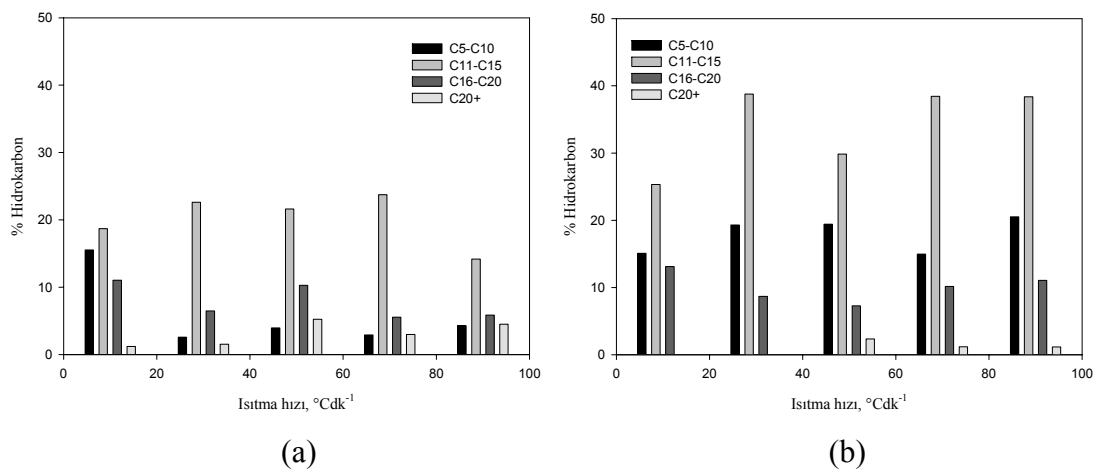
Şekil 4.2 incelendiğinde ise ısıtma hızının artmasıyla iyot sayısının çok fazla olmamakla birlikte arttığı görülmektedir. Isıtma hızının artması ile doymuş hidrokarbonlar hidrojen kaybederek doymamış ürünlere dönüşmüş olabilirler. Bu durum, doymamışlığın göstergesi olan iyot sayısında artışa neden olmuştur.

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Kromatogramlar değerlendirildiğinde, ısıtma hızı ile ürün dağılım ve miktarlarında çok fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Analizler sonucunda sıvı ürünlerde, C9 ile C30 arasında değişen bir karbon sayısı dağılımı gözlenmiştir.

Ayrıca, GC/MS kromatogramlarından doymuş hidrokarbonlar ve doymamış hidrokarbonlar belirlenmiştir. Hem doymuş hem de doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ olmak üzere karbon dağılımları çıkarılmış ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi denenen ısıtma hızlarında hem doymuş ve hem de doymamış hidrokarbonlarda C11-C15 arasındaki ürünlerin yüzdesi diğerlerine göre oldukça fazladır. Bilindiği gibi, C12-C20 arasındaki hidrokarbonlar yağ asitleri, yağ alkolleri ve deterjan sektöründe önemli hammadde kaynağıdır (Karaduman vd. 2001). Ayrıca, ısıtma hızı arttıkça doymamış hidrokarbonlarda özellikle düşük karbon sayılı ürünlerde artış olmakta, doymuş hidrokarbonlarda ise C20+ karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmektedir. Bu sonuçlar iyot sayısı deneylerini desteklemektedir.

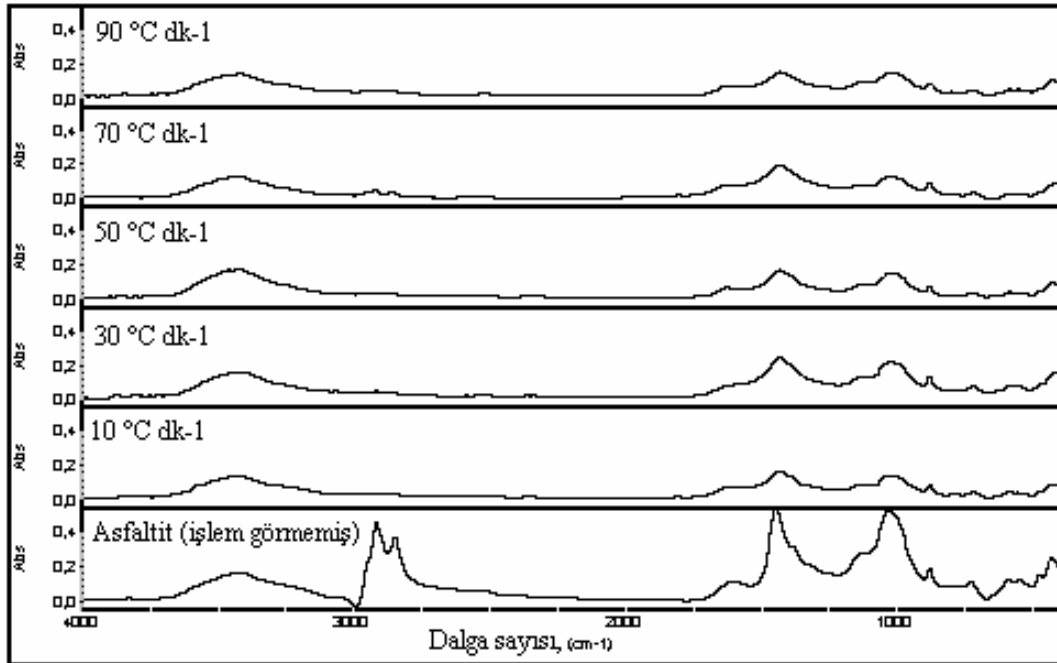


Şekil 4.3 Asfaltitin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları a) 10 °C dk⁻¹, b) 30 °C dk⁻¹, c) 50 °C dk⁻¹, d) 70 °C dk⁻¹, e) 90 °C dk⁻¹ (T:450°C, P:atm, t:60 dk)



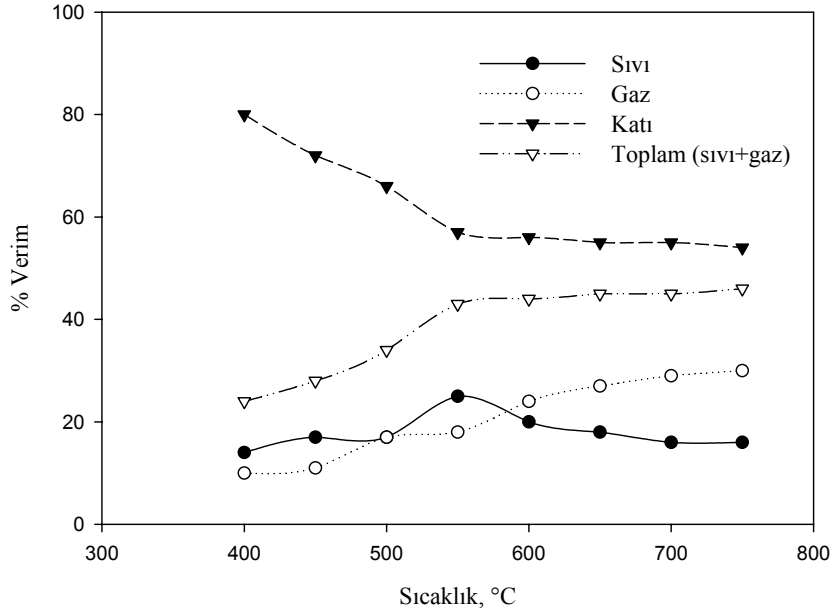
Şekil 4.4 Asfaltitin pirolizinde ısıtma hızı ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

Değişik ısıtma hızlarında piroliz edilmiş asfaltitin reaktörde kalan katı kalıntılarının FTIR spektrumları Şekil 4.5’de verilmiştir. Orijinal asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler asfaltitin pirolize uğraması durumunda neredeyse kaybolmaktadır. Bu da işlem görmemiş asfaltitte bulunan 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen piklerdeki fonksiyonel grupların piroliz sonucu sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü ve piroliz edilmiş asfaltitlerde görülmediği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca ısıtma hızının katı kalıntının yapısı üzerine çok fazla etki etmediği Şekil 4.5’deki spektrumlardan görülmektedir. Bu sonuç sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden elde edilen durumla da uyum içindedir.



Şekil 4.5 Asfaltitin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında katı kalıntıların FTIR spektrumları

İkinci set deneylerde, piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimler üzerine etkisi incelenmiştir. Atmosferik basınç altında, 30 $^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve 60 dakika piroliz süresinde sekiz sıcaklık denenmiştir. Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) ürün verimlerinin değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir.



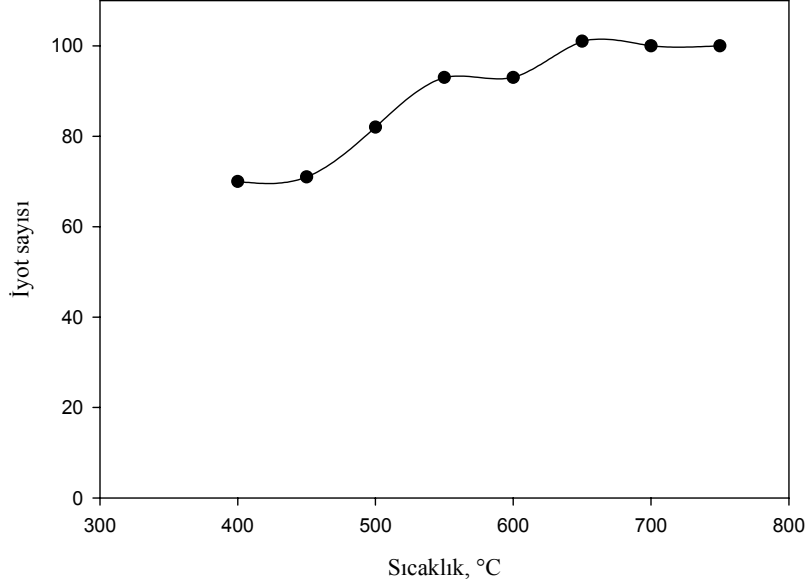
Şekil 4.6 Asfaltitin pirolizinde sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, P:atmosfer, t:60 dk)

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklıkla sıvı ve gaz ürün verimlerinde 550 °C'ye kadar bir artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra gaz ürünler artışını sürdürürken sıvı ürünlerde bir azalma olmaktadır. Sıvı ürünlerin 550 °C'den sonra azalması, daha yüksek sıcaklıklarda sıvı ürünlerin gaz ürünler vermek üzere tekrar bozulduğu şeklinde açıklanabilir (Karaduman vd. 2003, Scheirs *et al.* 2006). Ayrıca, bu durum gaz ürün veriminin 550 °C'den sonra artışının nispeten ivme kazanmasıyla da doğrulanmaktadır. Sıvı ve gaz ürünlere paralel olarak toplam dönüşüm de sıcaklık artışı ile artmaktadır.

Piroliz reaktöründe kalan katı kalıntının sıcaklık artışı ile azalması beklenen bir sonuçtur. Asfaltit sıcaklık artışı ile sıvı ve gaz ürün vermek üzere bozunmaktadır. Katı kalıntı değerinde 550 °C'den sonra fazlaca bir değişim olmamaktadır. Yarı kesikli bir piroliz sisteminde asfaltitten maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için 550 °C en uygun sıcaklıktır.

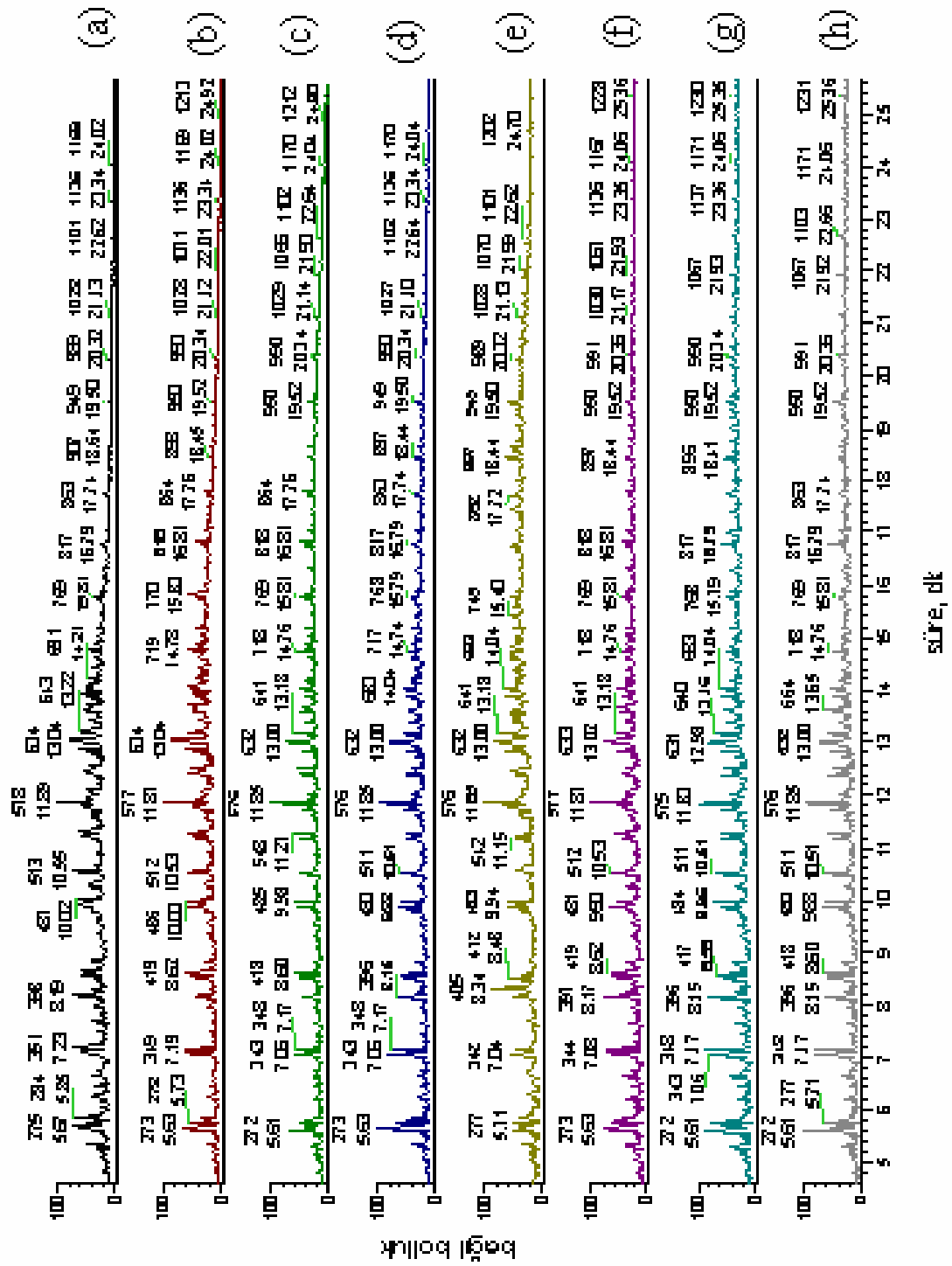
Piroliz sıcaklığı ile iyot sayısı değişimi Şekil 4.7'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde sıcaklığın artması ile iyot sayısının arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Sıcaklıktaki artış doymuş hidrokarbonların H₂ kaybetmesine dolayısıyla doymamış

ürünlerin artmasına neden olur. Böylece doymamışlığın göstergesi olan iyot sayısında da artış oluşur.

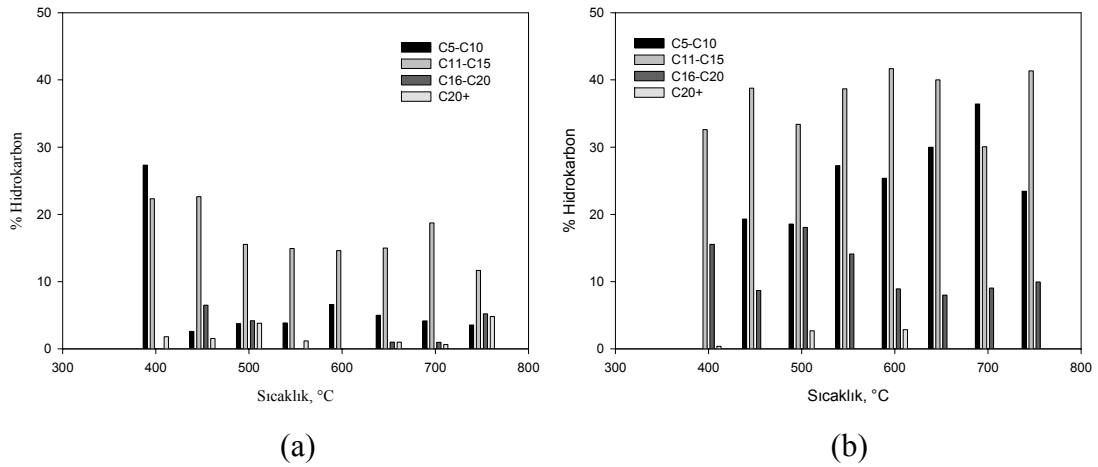


Şekil 4.7 Asfaltitin pirolizinde sıcaklığın iyot sayısına etkisi
(R:30 °C dk⁻¹, P:atmosfer, t:60 dk)

Farklı piroliz sıcaklıklarında oluşan sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları Şekil 4.8’de sunulmuştur. Denenen 400 °C ile 750 °C arasındaki piroliz sıcaklarında elde edilen sıvı ürünlerin, düşük sıcaklıklarda daha ziyade C9-C30 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile ürünlerin karbon sayıları azalmaktadır. 600 °C sıcaklıktan sonra C20 ve üzeri karbon sayılı hidrokarbon içeren ürünler neredeyse kaybolmaktadır. Ayrıca, bu sıcaklıktan sonra C16-C20 arası ürünler de oldukça azalmaktadır.

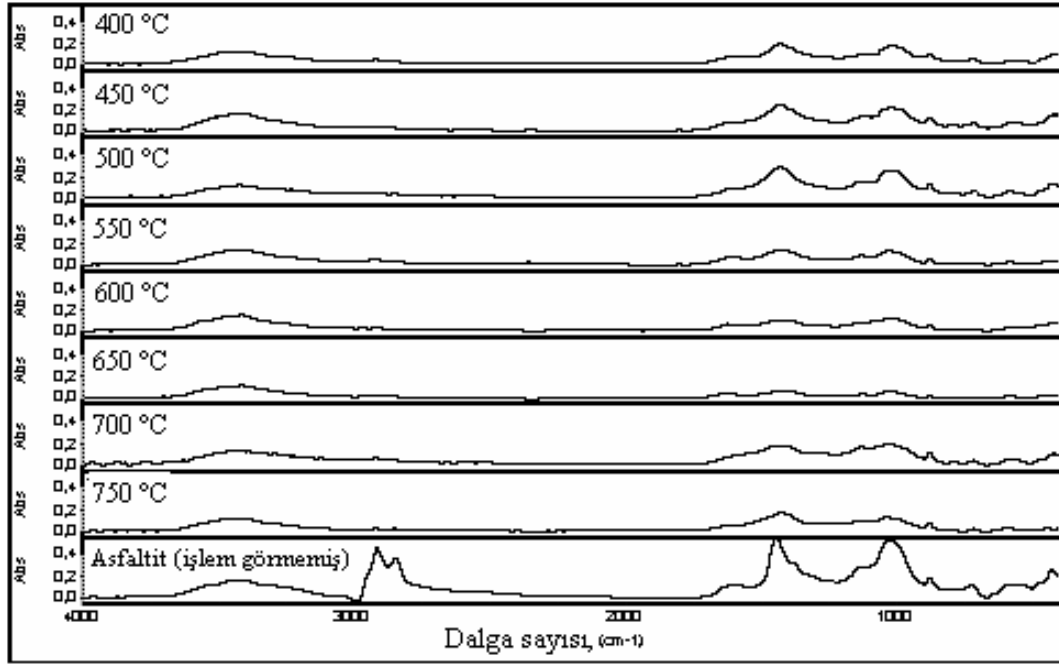


Sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden çıkartılan ve ürünlerde bulunan doymuş ve doymamış hidrokarbon dağılımları Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır. Bu durum sıcaklığın artışı ile doymuş hidrokarbonların hidrojen kaybederek doymamış hidrokarbonlara dönüşmesi ile doymamış hidrokarbonların arttığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.9 Piroliz sıcaklığı ile sıvı üründeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi
a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

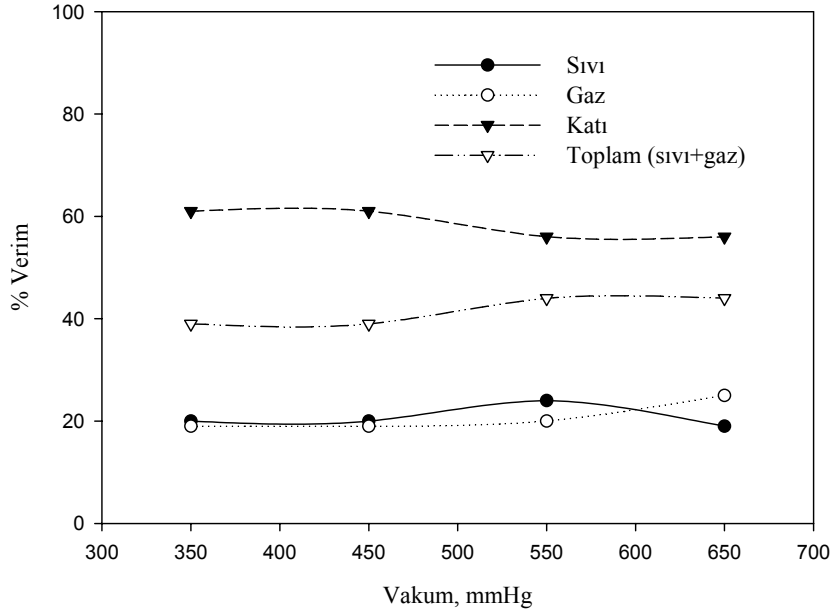
Farklı asfaltit piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumları Şekil 4.10’da verilmiştir. Spektrumlarda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Orijinal asfaltitin FTIR spektrumunda 3000 cm^{-1} civarında görülen ve olefinik karakteri temsil eden pik asfaltitin pirolize uğraması ile kaybolmaktadır. 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler ise sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Bu piklerdeki fonksiyonel gruplar piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ve gaz ürünlere dönüşmektedir.



Şekil 4.10 Asfaltitin pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı kalıntıların FTIR spektrumları

Üçüncü set deneylerde, Silopi asfaltitinin pirolizine ortam basıncının etkisi incelenmiştir. Değişik vakum basınçlarında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 60 dk piroliz süresinde yapılan deneylerden elde edilen sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

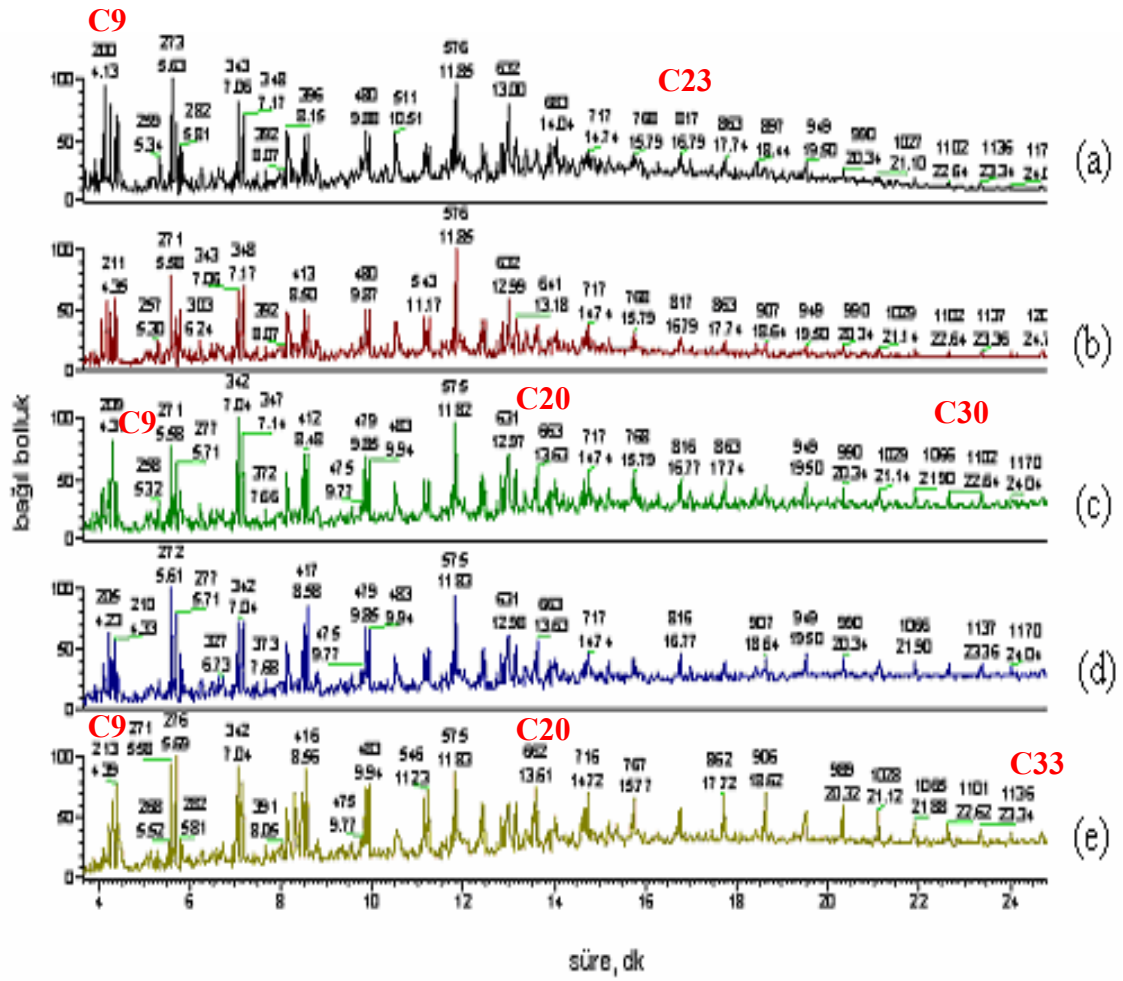
Piroliz ortamına uygulanan vakumla sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün veriminde atmosferik ortamla kıyaslandığında çok fazla bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 550 mmHg da sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Sisteme vakum uygulanması ile az da olsa gaz ürünlerde artış ve katı kalıntıda da azalma olmuştur. Farklı vakum basınçlarında elde edilen sıvıların iyot sayılarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



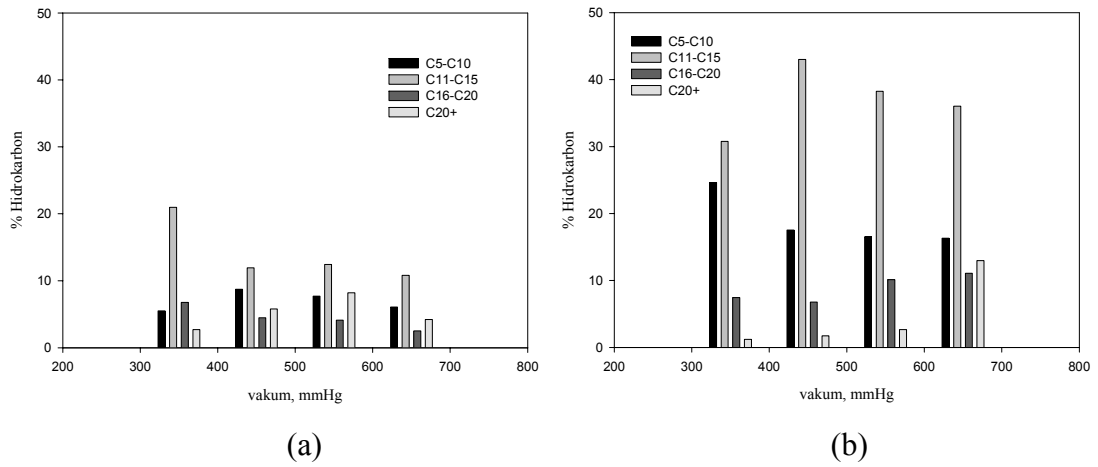
Şekil 4.11 Asfaltitin pirolizinde vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, t:60 dk)

Değişik vakum basınçlarında oluşan sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları Şekil 4.12’de sunulmuştur. Atmosferik koşullar altında yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri sonucunda C9-C23 arasında karbon sayılı hidrokarbonlar gözlenirken, 450 mmHg’da C9-C30 arasında karbon sayılı hidrokarbonlar, 650 mmHg’da ise C9-C33 arasında karbon sayılı hidrokarbonlar gözlenmiştir. Bunun nedeni, asfaltitin bünyesinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı yapıların daha derin pirolize uğramaya zaman bulamadan vakum etkisi ile piroliz ortamını terk etmesidir.

Sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden yararlanarak bulunan doymuş ve doymamış hidrokarbon dağılımları Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi vakum basıncının artırılması ile doymamış hidrokarbonlarda C5-C10 arasındaki ürünlerin yüzdeleri azalırken C20+ ürünlerde artış söz konusudur. Vakum basıncı artırıldıkça ürünler ikincil parçalanmaya fırsat bulamadan ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu nedenle



Şekil 4.12 Asfaltitin pirolizinde değişik vakum basınçlarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları a) atmosfer, b) 350 mmHg, c) 450 mmHg, d) 550 mmHg, e) 650 mmHg (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, t:60 dk)

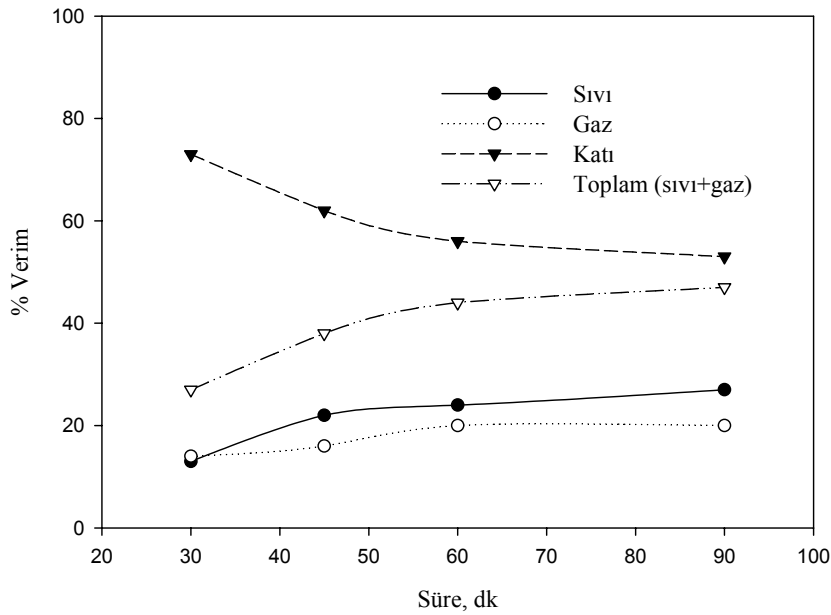


Şekil 4.13 Asfaltitin pirolizinde vakum basıncı ile karbon sayısı dağılımlarının değişimi a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

küçük karbon sayılı ürünler azalmakta büyük karbon sayılı ürünler artmaktadır. Aynı durum doymuş hidrokarbonlarda da gözlenmiştir.

Vakum altında yapılan deneylerden elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumları değerlendirildiğinde ise orijinal asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler asfaltitin farklı vakum basınçlarında pirolize uğraması durumunda neredeyse kaybolmuştur. Bu durum, bu piklerdeki fonksiyonel grupların ısıtma hızı ve sıcaklık deneylerinde olduğu gibi sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanabilir.

Son deney setinde ise, 4 farklı sürede, 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk^{-1} ısıtma hızında ve 550 mmHg vakum altında piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime piroliz süresinin etkisi incelenmiş ve Şekil 4.14 de verilmiştir.

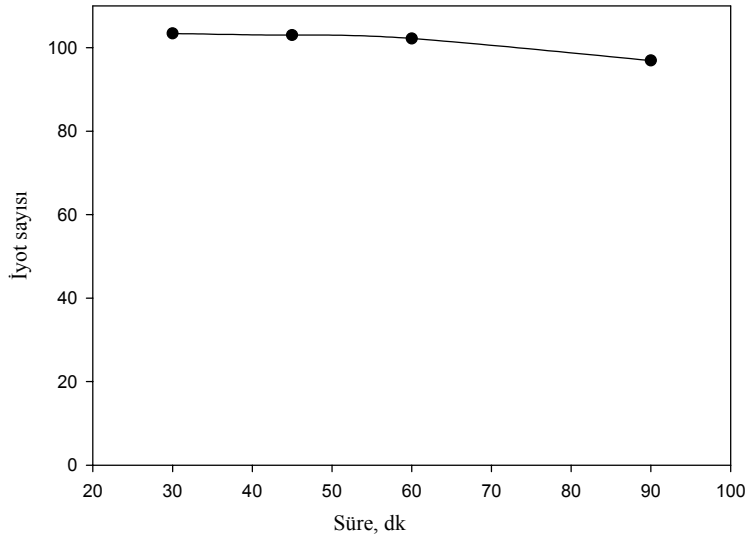


Şekil 4.14 Asfaltitin pirolizinde sürenin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk^{-1} , T:550 °C, P:550mmHg)

Piroliz süresi ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerinin değişimi incelendiğinde 60 dakikaya kadar hem sıvı hem de gaz veriminde hızlı bir artış gözlenmekte ve bu değerden sonra da artış hızı oldukça azalmaktadır. Sıvı ve gaza paralel olarak da toplam ürün verimi artmaktadır. Ayrıca, piroliz süresinin artışı ile

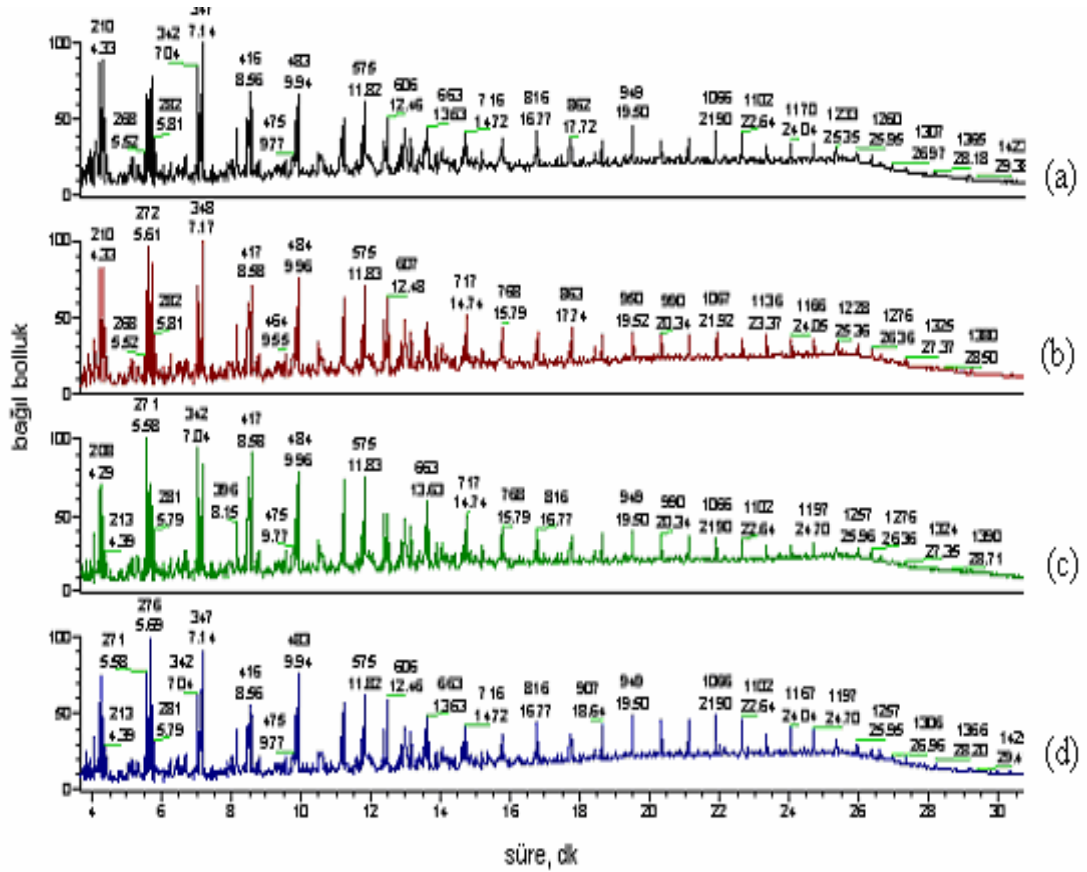
reaktördeki katı kalıntı miktarı da 60 dakikaya kadar azalmakta bu değerden sonra ise azalış hızı oldukça yavaşlamaktadır. Bu sonuçlardan 60 dakikanın piroliz için yeterli olduğu bulunmuştur.

Değişik sürelerde elde edilen piroliz sıvılarının iyot sayıları Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekilden piroliz süresinin artması ile iyot sayılarında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



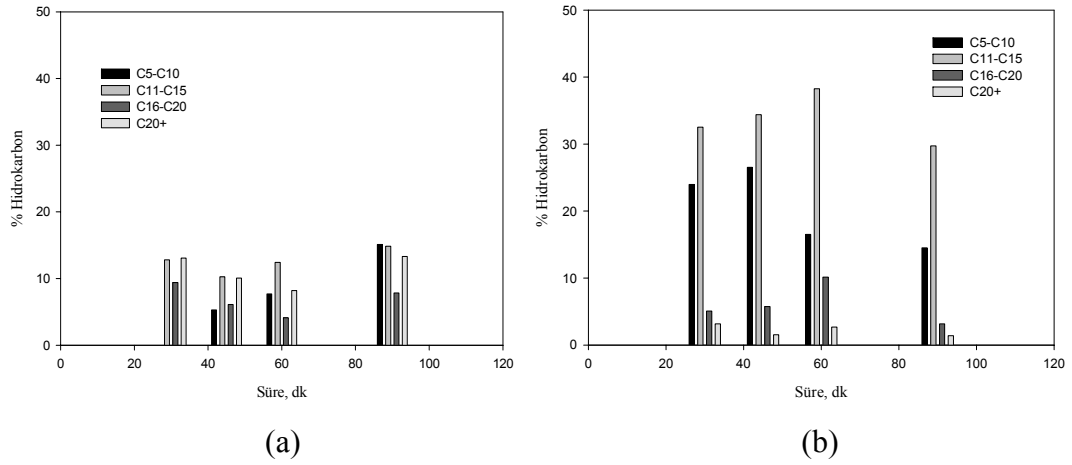
Şekil 4.15 Asfaltitin pirolizinde sürenin iyot sayısına etkisi
(R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550mmHg)

Değişik piroliz sürelerinde elde edilen sıvı ürünler, GC/MS’de analizlenmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir. Sonuçlara göre piroliz süresinin artışı ile sıvı ürün bileşiminde fazlaca bir değişim olmamakla birlikte, küçük karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmiştir. Bu durum piroliz süresinin artışı ile büyük molekül ağırlıklı asfaltik yapıların uzun süre reaktörde kalmasıyla daha derin bozunmaya uğrayarak küçük molekül ağırlıklı ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.16 Asfaltitin pirolizinde değişik sürelerde sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları a) 30 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 90 dk (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550mmHg)

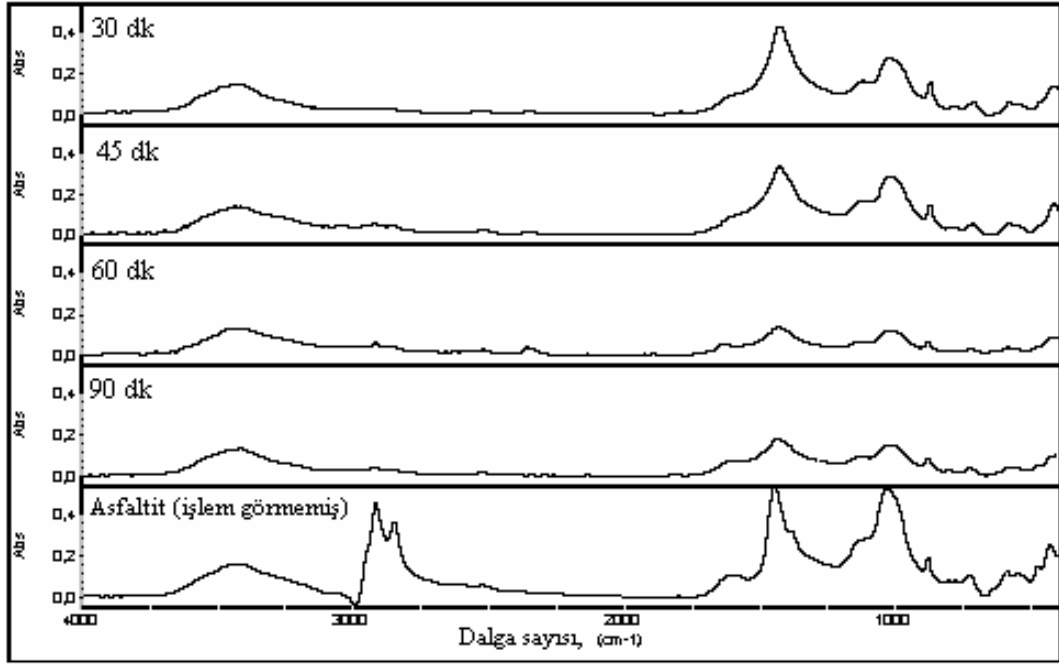
Sıvı ürünlerin doymuş ve doymamış hidrokarbon dağılımları Şekil 4.17’de verilmiştir. Piroliz sürelerinin artırılmasıyla hem doymuş hem de doymamış hidrokarbonlarda fazla bir değişim gözlenmemiştir. C11-C15 arasında karbon sayılı hidrokarbon ürünler diğer set deneylerde olduğu gibi bu deney setinde de oldukça yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.17 Asfaltitin pirolizinde süre ile karbon sayısı dağılımlarının değişimi
a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

Değişik piroliz sürelerinde reaktörden alınan katı kalıntıların FTIR spektrumları çekilmiştir ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Spektrumlarda diğer set deneylerden farklı olarak 30 dk ve 45 dk piroliz sürelerinde elde edilen katı kalıntı içerisinde, özellikle 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında çıkan fonksiyonlu grupların piklerinin tamamen ortadan kalkmadığı görülmektedir. 30 dk ve 45 dk piroliz sürelerinin asfaltit yapısında bulunan organik yapıların, sıvı ve gaz ürün verecek şekilde bozulabilmesi için yeterli olmadığı sonucu çıkartılabilir.

Sonuç olarak, yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde, Silopi asfaltitinin pirolizi 30 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresine gerçekleştirilmesi ile % 24 sıvı verimi % 20 gaz verimi ve % 44 toplam verime ulaşılmıştır. Ürünün iyot sayısı 102, karbon dağılımı ise C9 - C31 arasındadır.

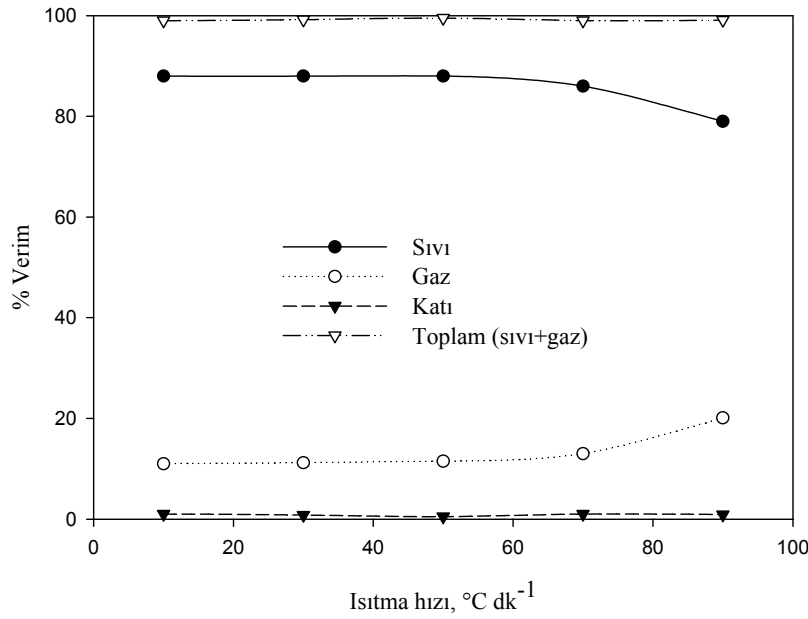


Şekil 4.18 Asfaltitin pirolizinde değişik sürelerde katı kalıntıların FTIR spektrumları

4.1.2 AYPE'nin Pirolizi

Yarı kesikli sistemde pirolizi gerçekleştirilen ikinci materyal AYPE'dir. Bu sistemde AYPE'nin pirolizi ile oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimlerine etki eden dört parametre denenmiştir. Bu parametreler asfaltitin pirolizinde de kullanılan ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, ortam vakumu ve piroliz süresidir.

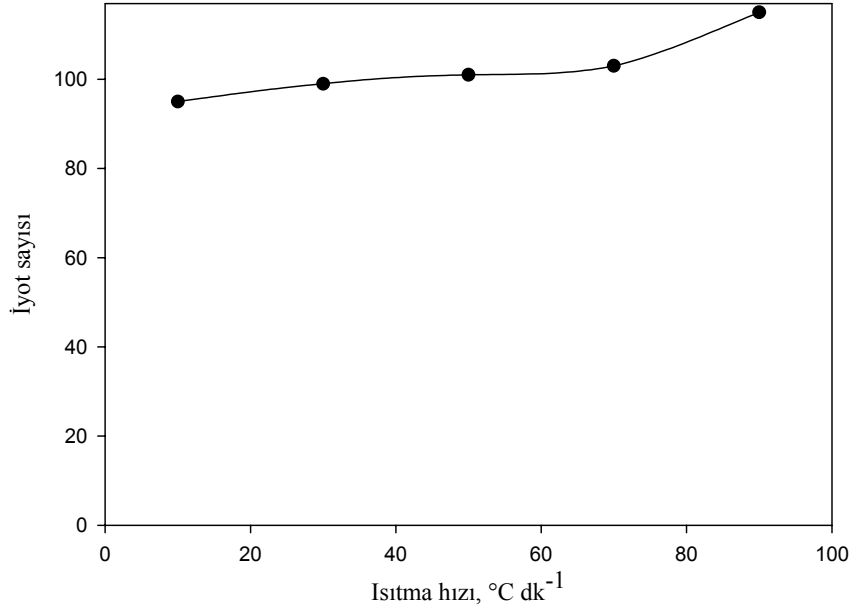
İncelenen ilk parametre ısıtma hızıdır. Isıtma hızının oluşan ürünlere ve katı kalıntıya etkisi incelenirken sıcaklık 450 °C'de ortam atmosferik basınç altında ve süre 60 dakikada tutulmuştur. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verimlerin ısıtma hızı ile değişimi Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 AYPE'nin pirolizinde ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (T:450 °C, P:atm, t:60 dk)

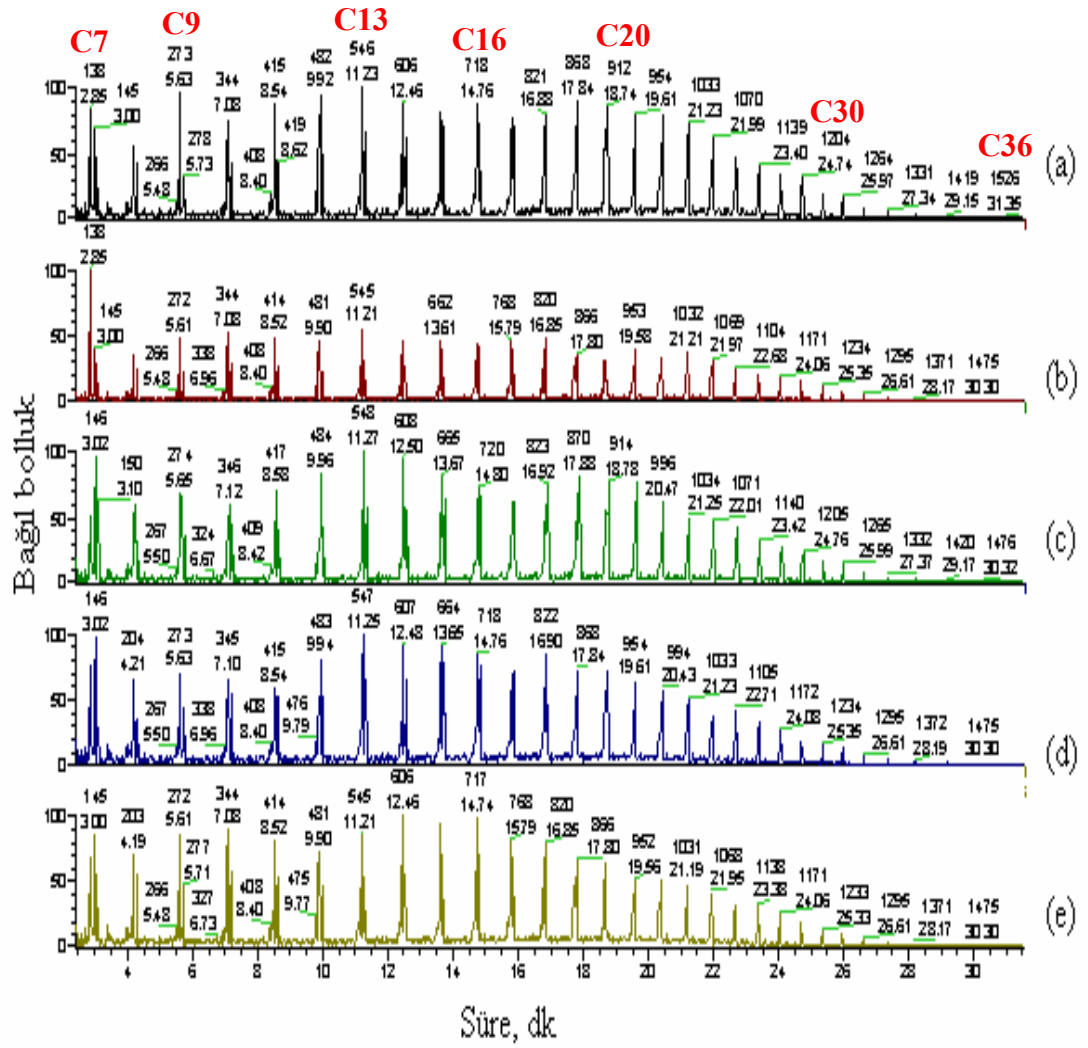
Şekil incelendiğinde, ısıtma hızının artmasıyla çok fazla bir değişim olmamakla birlikte sıvı ürün verimi 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızından sonra azalmış ve 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızından sonra azalma hızı artmıştır. Gaz ürün veriminde ise 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızından sonra artış gözlenmiştir. Bu durum sıvı ürünün artan ısıtma hızı ile parçalanarak gaz ürüne dönüştüğü şeklinde açıklanabilir.

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayıları değişimi Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekilden ısıtma hızının artması ile iyot sayısında artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar verim değerleri ile uyum içindedir ve 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızından sonra artan parçalanma ile iyot sayılarının arttığı şeklinde yorumlanabilir.



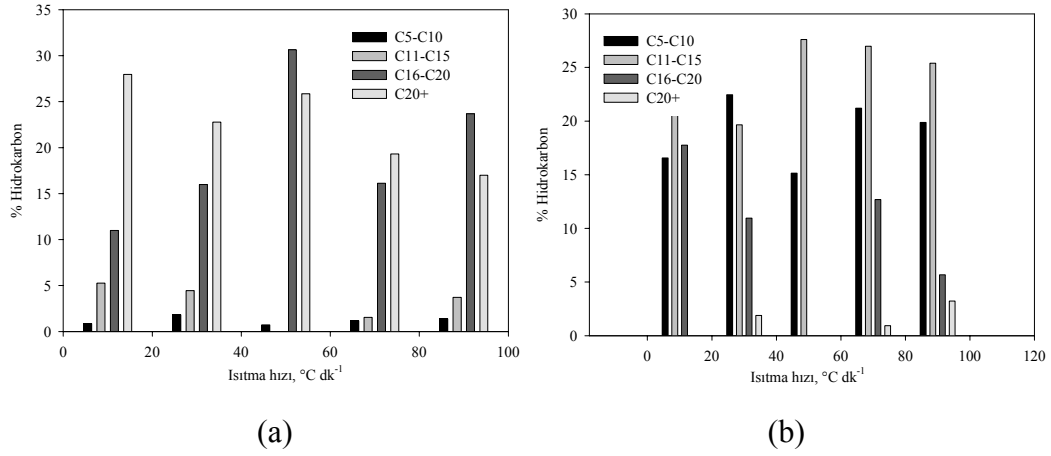
Şekil 4.20 AYPE'nin pirolizinde ısıtma hızının iyot sayısına etkisi
(T:450 °C, P:atm, t:60 dk)

Sıvı ürünlerin GC/MS analizleri Şekil 4.21'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, ısıtma hızı ile ürün dağılım ve miktarlarında önemli bir değişim olmadığı, sıvı ürünün C7-C36 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.21 AYPE'nin pirolizinde değişik ısıtma hızlarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları a) 10 °C dk⁻¹, b) 30 °C dk⁻¹, c) 50 °C dk⁻¹, d) 70 °C dk⁻¹, e) 90 °C dk⁻¹ (T:400 °C, P:atm, t:60 dk)

Ayrıca, GC/MS kromatogramlarından doymuş hidrokarbonlar ve doymamış hidrokarbonlar belirlenmiştir. Hem doymuş hem de doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ olmak üzere karbon dağılımları çıkarılmış ve Şekil 4.22'de verilmiştir.

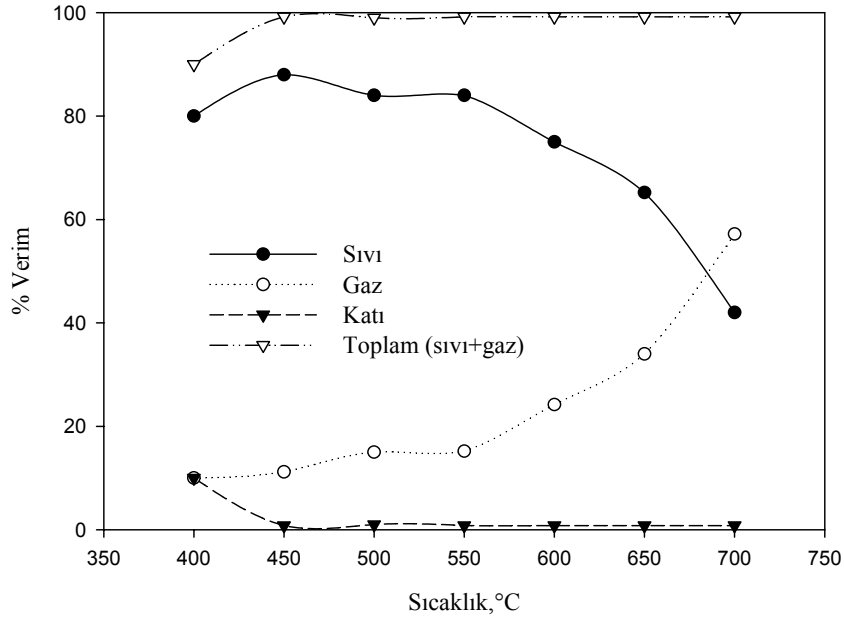


Şekil 4.22 Piroliz ısıtma hızı ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi
a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

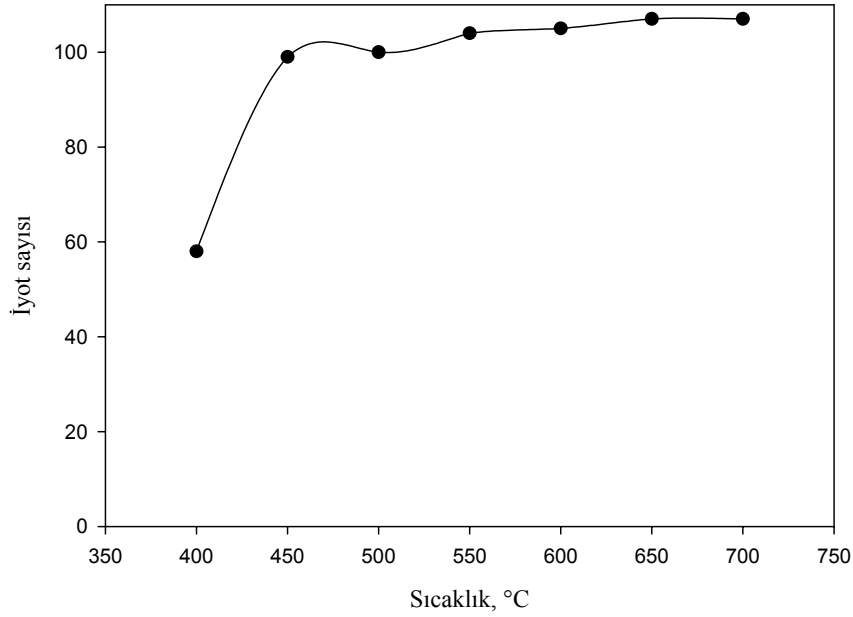
Şekilden doymuş hidrokarbonlarda küçük karbon sayılı ürünlerin daha az olduğu, doymamış hidrokarbonlarda ise daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, ısıtma hızının artması ile doymamış hidrokarbonlarda artış gözlenmiştir. Sonuçlar iyot sayısı değerleri ile uyum içindedir.

İkinci parametre piroliz sıcaklığıdır. Bu deneylerde, piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında atmosferik basınç altında 60 dakika piroliz süresinde yedi farklı sıcaklık denenmiştir. Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimleri değişimi Şekil 4.23’de verilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvıların iyot sayıları değişimi ise Şekil 4.24’de gösterilmiştir.

Şekil incelendiğinde sıvı ürün veriminin 450 °C’ye kadar arttığı 550 °C’ye kadar az bu sıcaklıktan sonra ise daha fazla bir ivme ile azaldığı görülmektedir. Gaz ürün verimi ise sürekli artmaktadır. Sıvı ürün veriminin 550 °C’den sonra azalması ile gaz ürün verimindeki artış daha belirgin hale gelmiştir. Sıcaklık artışı ile toplam verim gaz ve sıvı ürüne bağlı olarak sürekli artmakta, katı kalıntı ise azalmaktadır.



Şekil 4.23 AYPE'nin pirolizinde, sıcaklığın sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, P:atmosfer, t:60 dk)

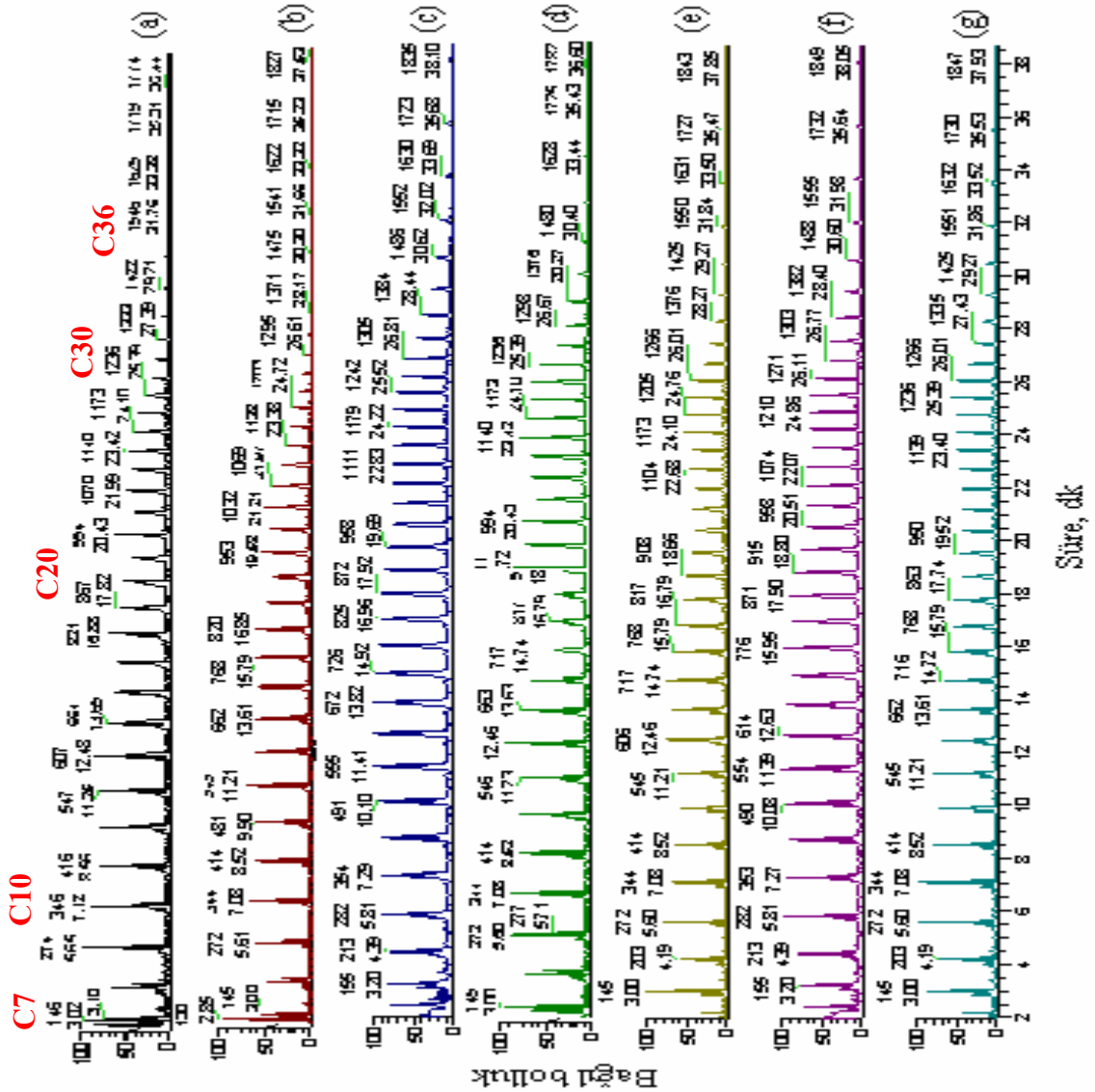


Şekil 4.24 AYPE'nin pirolizinde sıcaklığın iyot sayısına etkisi (R:30 °C dk⁻¹, P:atmosfer, t:60 dk)

Şekil 4.24 incelendiğinde 450 °C'ye kadar hızlı bu noktadan sonra ise yavaş olmak üzere sürekli bir artış söz konusudur. Bu beklenen bir durumdur. Sıcaklık artışı ile

doymuş hidrokarbonlardan hidrojen kopmakta ve doymamış grup içeren ürün oranı artmaktadır.

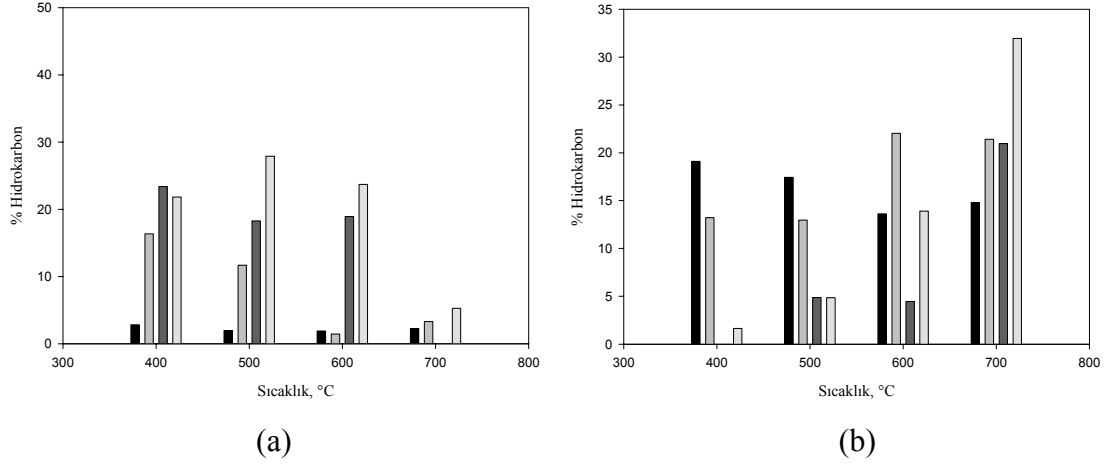
Sıvı ürünün GC/MS analizleri Şekil 4.25’de, ürünün doymuş ve doymamış hidrokarbon dağılımları ise Şekil 4.26’da sunulmuştur.



Şekil 4.25 AYPE’nin değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları a) 400 °C, b) 450 °C, c) 500 °C, d) 550 °C, e) 600 °C f) 650 °C g) 700 °C (R:30 °C dk⁻¹, P:atmosfer, t:60 dk)

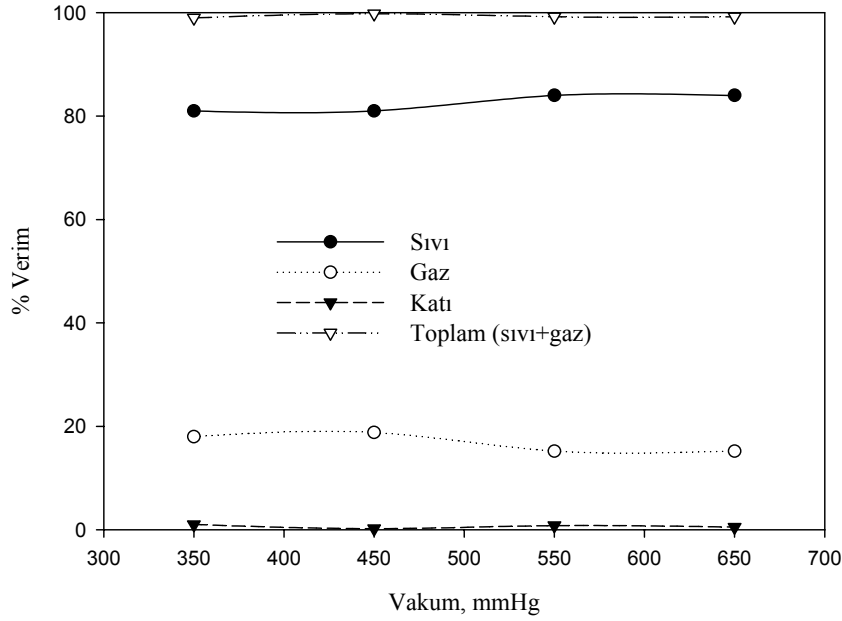
Şekil 4.25 incelendiğinde sıvı ürünlerin C7-C36 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği görülmüştür. Şekil 4.26 incelendiğinde ise sıcaklığın artması ile doymuş

hidrokarbonlar belirgin bir şekilde azalırken doymamış hidrokarbonlarda artış gözlenmektedir. Bu durum doymuş hidrokarbonların sıcaklık artışı ile hidrojen kaybederek doymamış hidrokarbonlara dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuçlar iyot sayısı ile de uyum içindedir.



Şekil 4.26 AYPE'nin pirolizinde sıcaklık ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi a) Doymuş hidrokarbonlar b) Doymamış hidrokarbonlar

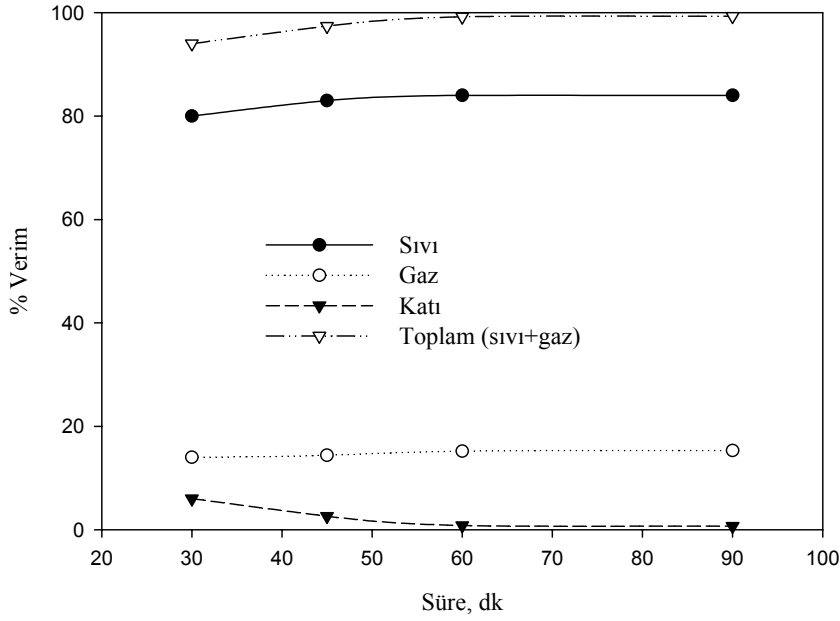
Üçüncü parametre ortam basıncıdır. Değişik vakum basınçlarında 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 60 dk piroliz süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime ortam basıncının etkisi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27 AYPE'nin pirolizinde vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, t:60 dk)

Şekil 4.27'den de görüldüğü gibi vakum basıncının artırılması ile sıvı ürün veriminde artış, gaz ürün veriminde ise azalış söz konusudur. Bunun nedeni, oluşan sıvı ürünün gaz ürüne dönüşmeden vakumun etkisi ile ortamdan uzaklaşması olabilir. Toplam ürün veriminde ve katı kalıntıda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Farklı vakum basınçlarında oluşan sıvı ürünlerin iyot sayılarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Sıvı ürünler, vakum nedeni ile oldukça viskozdur. Bu ürünlerin GC/MS analizleri yapılamamıştır.

Son parametre piroliz süresidir. 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 550 mmHg vakum altında dört farklı sürede piroliz ile oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime, piroliz süresinin etkisi incelenmiş ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28 AYPE'nin pirolizinde sürenin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550 mmHg)

Piroliz süresi ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün veriminde önemli bir değişim olmamakla birlikte 60 dakikada sıvı ürün veriminde bir artış oluşmuştur. Farklı piroliz sürelerinde oluşan sıvı ürünlerin iyot sayılarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

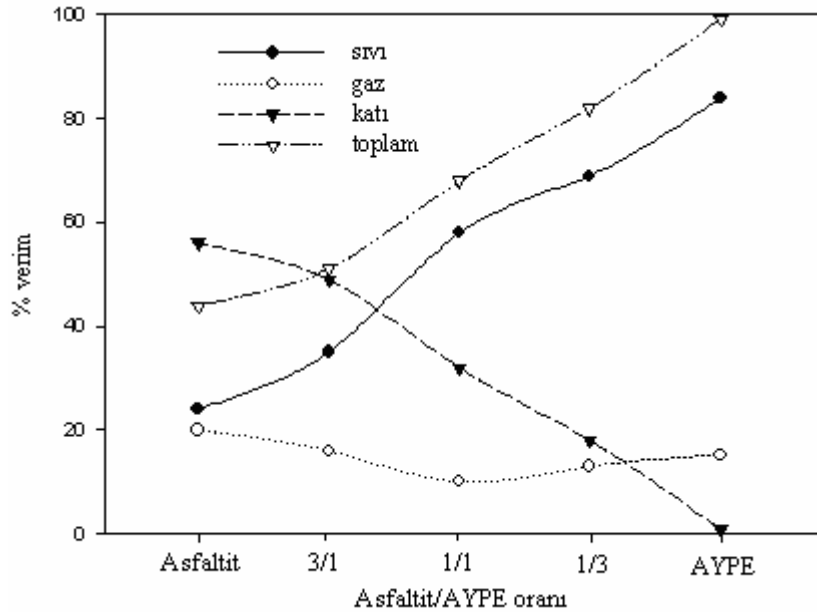
Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde, AYPE'nin pirolizi, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakumda ve 60 dakika piroliz süresinde gerçekleştirilmesi ile % 84 sıvı ürün verimine ve 112 iyot sayısına ulaşılmıştır.

Sonuç olarak, yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde Şırnak-Silopi asfaltinin ve AYPE'nin pirolizi ile oluşan sıvı, gaz, katı kalıntıya ısıtma hızının, sıcaklığın vakumun ve piroliz süresinin etkisi araştırılmış ve sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden ürün dağılım ve türleri belirlenmiş ve katı kalıntının FTIR analizleri değerlendirilmiştir. Tüm bu incelemeler neticesinde hem asfaltit hem de AYPE için maksimum sıvı ürün verimine ve maksimum iyot sayısına, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızı, 550 °C piroliz sıcaklığı, 550 mmHg vakum ve 60 dakika piroliz süresi ile ulaşılabilir bulunmuştur.

4.1.3 Asfaltit ve AYPE'nin Eşpirolizi

Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde, Silopi asfaltitinin pirolizi ile oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürüne AYPE'nin etkisini değerlendirmek amacı ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde maksimum sıvı ürün verimine ve maksimum iyot sayısına ulaşılan parametreler kullanılmış ve 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında asfaltit ile AYPE karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

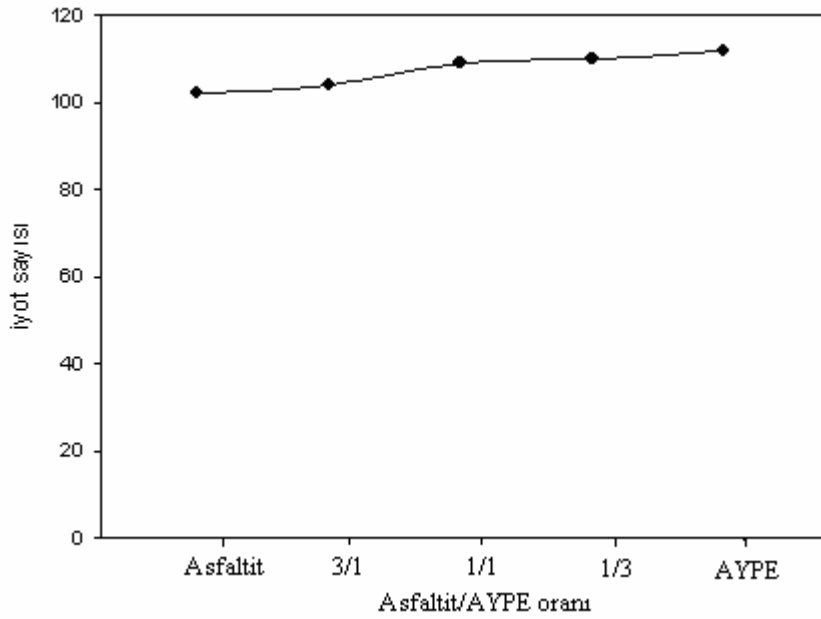
Farklı oranlarda AYPE eklenerek piroliz edilmiş asfaltitin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerinin değişimi Şekil 4.29'da, piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayılarının değişimleri ise Şekil 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.29 Farklı AYPE oranlarının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550 mmHg, t:60 dk)

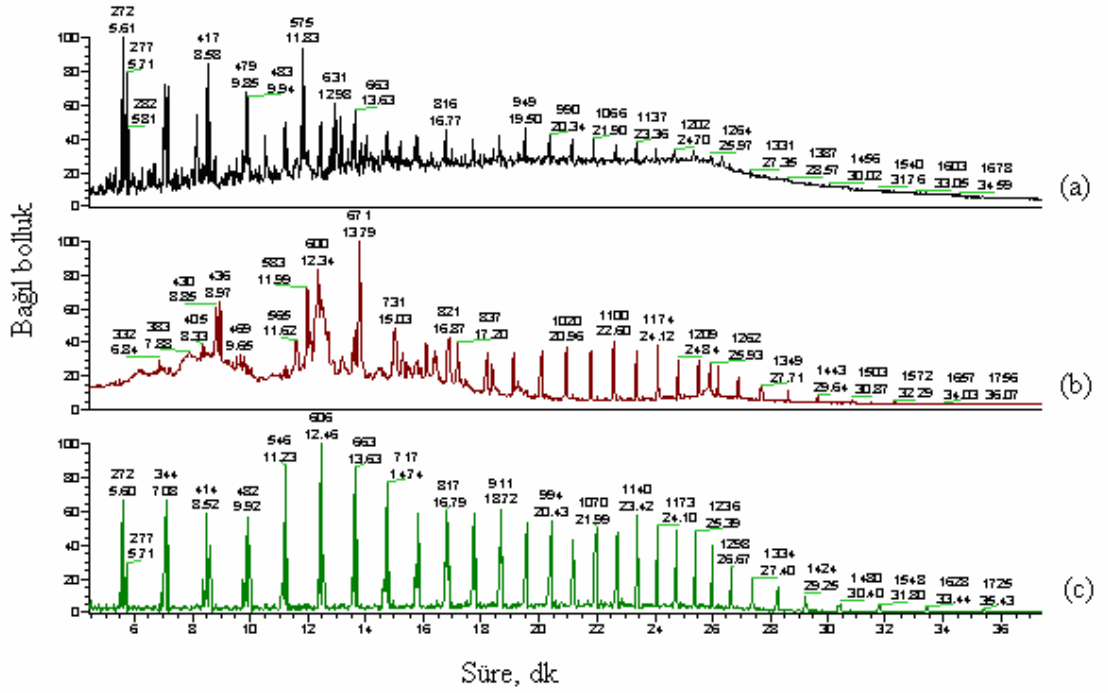
H/C oranı düşük olan maddelerin pirolizleri sonucu oluşan sıvı ürünün verimi, H/C oranı yüksek olanlara göre düşüktür. Katı ürün verimleri ise yüksektir. Asfaltitin H/C oranı düşük, AYPE'nin ise yüksektir. Bu nedenle asfaltitin pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün verimi, AYPE'nin pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün veriminden azdır. Asfaltite, AYPE'nin eklenmesi ile karışımın H/C oranı artmakta dolayısı ile sıvı ürün verimi de

artmaktadır. Katı ürün verimi ise aynı nedenden dolayı düşmektedir. Ayrıca asfaltite AYPE eklenerek yapılan pirolizde AYPE'den asfaltite H_2 transfer olur (Nomura *et al.* 2003, Ballice *et al.* 2003). Böylece AYPE daha çok parçalanır. Şekil 4.29'da gösterilen gaz ürün verimi bu yorumu desteklemektedir. Asfaltit, 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren bölgeye kadar oluşan H_2 'ni almakta, dolayısıyla gaz ürün verimini azaltmaktadır. Bu noktadan sonra ise örnek karışımında azalan asfaltit oranı sonucu gaz ürün verimi artmaktadır.



Şekil 4.30 Farklı Asfaltit/AYPE oranının, piroliz sıvısının iyot sayısına etkisi
(R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550 mmHg, t:60 dk)

Şekil 4.30 incelendiğinde AYPE oranının artmasıyla iyot sayısında çok fazla bir değişim olmamakla birlikte, iyot sayısı 1/1 Asfaltit/AYPE oranına kadar hızlı artmış bu noktadan sonra ise artış hızı azalmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. Farklı Asfaltit/AYPE oranlarında elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri Şekil 4.31'de, katı ürünlerin FTIR spektrumları ise Şekil 4.32'de verilmiştir.



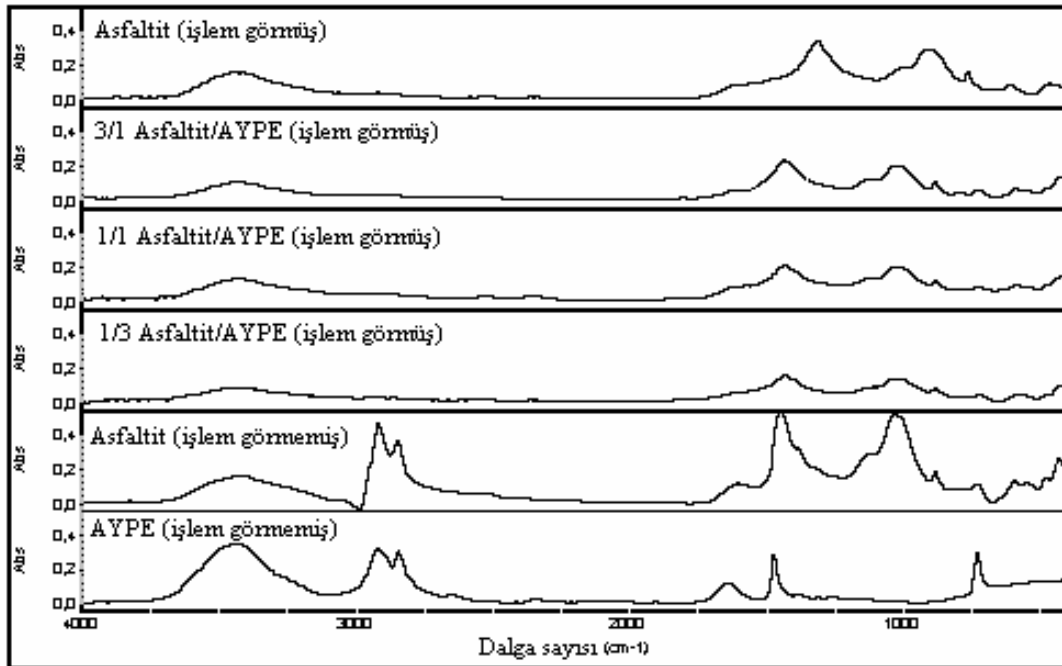
Şekil 4.31 Farklı Asfaltit/AYPE oranlarında oluşan piroliz sıvısının GC/MS kromatogramları (a) Asfaltit, (b) 1/1 oranında Asfaltit/AYPE, (c) AYPE (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550 mmHg, t:60 dk)

Kromatogramlar değerlendirildiğinde, asfaltitin pirolizi ile oluşan sıvının karbon sayısı dağılımı C9-C31 arasında iken AYPE'nin pirolizi ile oluşan sıvının karbon sayısı dağılımının C7-C36 arasında olduğu bulunmuştur. 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın pirolizi ile oluşan sıvı ürünün GC/MS kromatogramı incelenmiş ve her bir pikin % alanı ve o pike karşılık gelen molekül formülü belirlenmiştir. Alıkonma süresi ile % alan ve molekül formülü değişimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, karbon sayısı dağılımının C10-C35 arasında olduğu, bununla birlikte C30-C35 karbon sayısı aralığındaki hidrokarbonların % alanları önemsenmeyecek kadar az olduğu görülmektedir. AYPE'nin piroliz sıvısında bulunan büyük karbon sayılı ürünlerin, 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın piroliz sıvısında azalmasının nedeni AYPE'den asfaltite hidrojen transferi ile AYPE'nin daha çok parçalanması olabilir.

Çizelge 4.1 Alıkonma süresi ile % alan ve molekül formülü değişimi

Alıkonma Süresi, dk	% Alan	Molekül Formülü	Alıkonma Süresi, dk	% Alan	Molekül Formülü
8.85	4.02225	C10H12	20.96	2.48775	C23H48
8.97	3.44100	C10H22	21.80	2.30175	C24H50
12.34	39.6180	C15H24	22.60	2.18550	C25H52
13.63	2.18550	C16H32	23.36	1.92975	C26H54
13.79	9.92775	C16H34	24.12	2.23200	C27H56
15.03	3.20850	C17H36	24.84	1.44150	C28H58
16.87	3.97575	C18H36	25.54	6.88200	C29H60
17.20	1.97625	C19H40	26.91	0.65100	C30H62
18.21	1.79025	C20H40	27.71	0.48825	C31H64
18.37	1.58100	C20H42	28.61	0.32550	C32H66
19.13	4.55700	C21H42	29.64	0.23250	C33H68
20.08	2.25525	C22H46	30.87	0.18600	C34H70
20.96	2.48775	C23H48	32.29	0.11625	C35H72

Çizelge yardımıyla toplam alanın % 56'sının doymamış hidrokarbonlardan, % 44'ünün ise doymuş hidrokarbonlardan oluştuğu hesaplanmıştır. Ayrıca doymamış hidrokarbonların büyük bir kısmını C11-C15 karbon sayısı aralığındaki hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Doymuş hidrokarbonlar ise daha çok C20+ karbon sayılı hidrokarbonları içermektedir.



Şekil 4.32 Farklı Asphaltit/AYPE oranlarında oluşan katı kalıntıların FTIR spektrumları

İşlem görmemiş asfaltit ve AYPE'nin FTIR spektrumunda bulunan 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} 'de görülen pikler farklı oranlarda AYPE içeren karışımların pirolizleri sonucu oluşan katı kalıntıların FTIR spektrumlarında oldukça azalmıştır. Bu durum, görülen piklerdeki fonksiyonel grupların piroliz sonucu sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, karışımda AYPE oranının artması ile özellikle 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında bulunan piklerde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç sıvı ve toplam ürün verimindeki ani artış ile uyum içindedir.

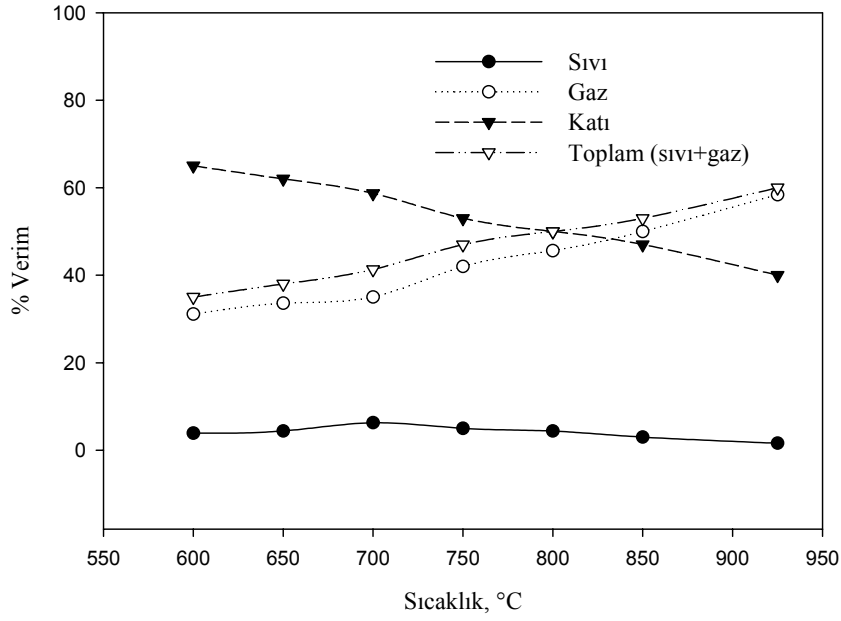
4.2 Çabuk Piroliz Sistemi

Çabuk piroliz sisteminde, Şırnak-Silopi asfaltitinin pirolizi ve 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında Asfaltit/AYPE içeren karışımların pirolizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Asfaltitin Pirolizi

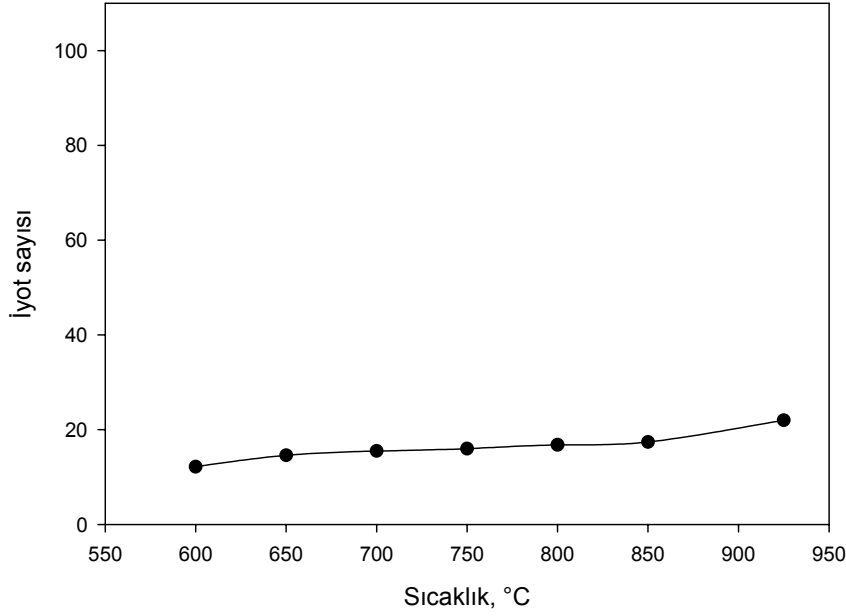
Serbest düşmeli çabuk piroliz deney sisteminde Şırnak-Silopi asfaltitinin piroliziyle oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerine etki eden dört parametre denenmiştir. Bu parametreler, piroliz sıcaklığı (T), azot gazı (N), besleme akış hızı (M) ve partikül boyutu (B)'dur.

Çabuk piroliz sisteminde asfaltitin pirolizinde incelenen ilk parametre sıcaklıktır. Çabuk pirolizde ürün verimi ve bileşimlerine etki eden en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır (Karaduman vd. 2001, 2003). Piroliz sıcaklığının ürünlere etkileri incelenirken 0.5 g dk^{-1} besleme akış hızı, +500-250 μm partikül boyutu, kullanılmıştır. Ortama azot gazı verilmemiştir. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verimin piroliz sıcaklığı ile değişimleri Şekil 4.33'de sunulmuştur.



Şekil 4.33 Çabuk sistemde asfaltitin piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (N:0 L dk⁻¹, M:0.5 g dk⁻¹, B:+500-250 µm)

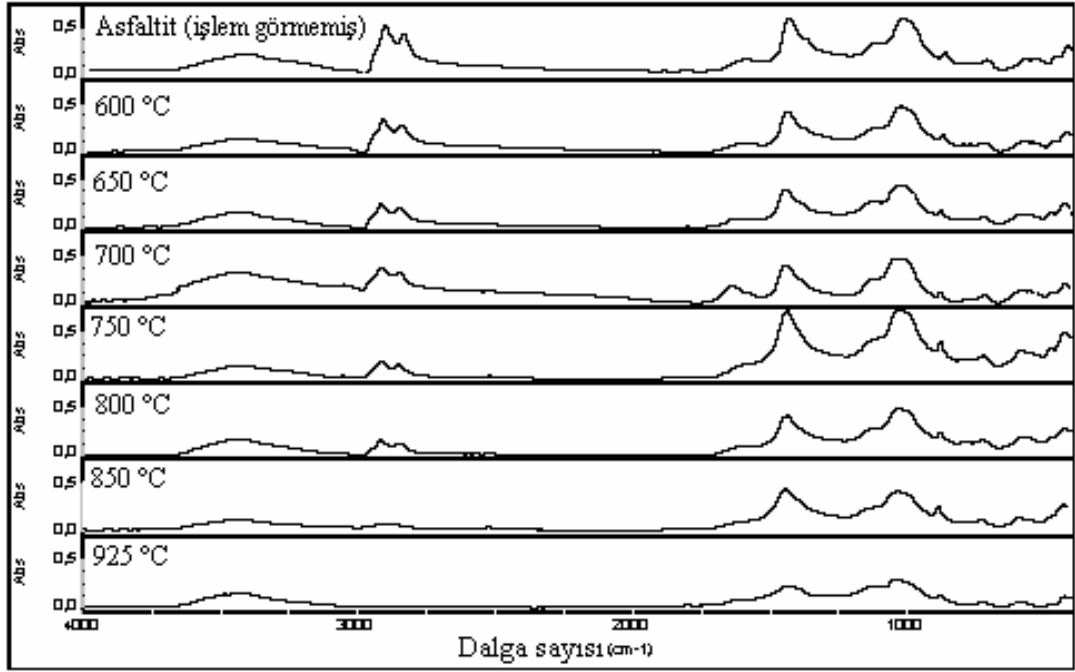
Şekil 4.33 incelendiğinde, sıvı ve gaz ürün verimlerinde 700 °C'ye kadar bir artış gözlenmektedir. Bu sıcaklıktan sonra gaz üründe artış devam ederken sıvı ürün azalmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda sıvı ürünlerin gaz ürün vermek üzere tekrar bozunduğu şeklinde yorumlanabilir (Karaduman vd. 2003). Bu yorumu, gaz ürün veriminin 700 °C'den sonra artış hızının ivme kazanması desteklemektedir. Toplam ürün verimi sıvı ve gaz ürün verimlerine bağlı olarak artarken, asfaltitin sıcaklık artışı ile sıvı ve gaz ürün vermek üzere bozunması nedeni ile katı kalıntı azalmaktadır. Çabuk piroliz sisteminde asfaltitten maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için 700 °C en uygun sıcaklıktır. Asfaltitin çabuk pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin doymamışlık derecesini belirlemek amacıyla iyot sayıları Hanus yöntemi ile belirlenmiş ve Şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.34 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde sıcaklık ile iyot sayısı değişimi (N:0 L dk⁻¹, M:0.5 g dk⁻¹, B:+500-250 µm)

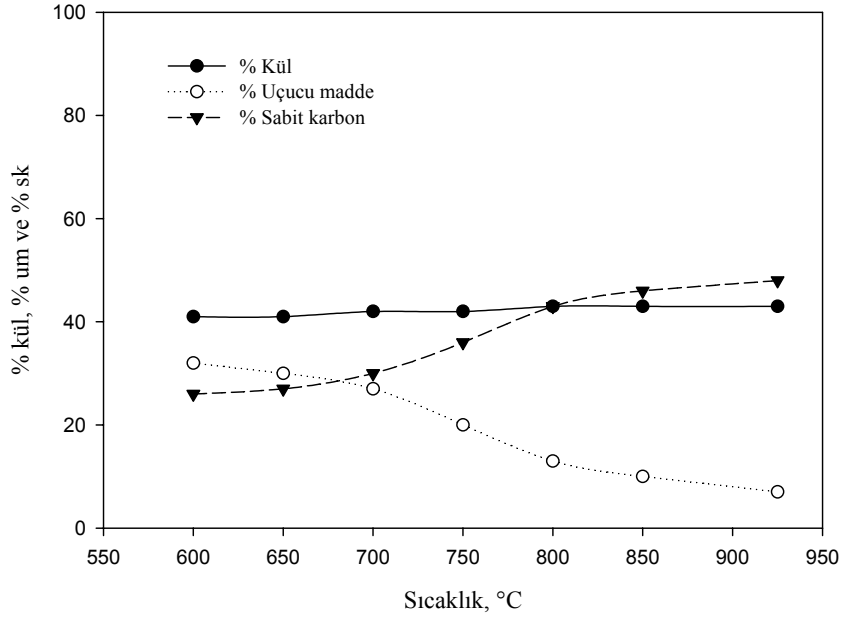
Şekilden de görüldüğü gibi iyot sayıları sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla oluşan parçalanmalar ile doymamış ürün veriminin artması şeklinde açıklanabilir.

Çabuk piroliz sisteminde asfaltitin farklı sıcaklıklardaki pirolizi sonucu katı kalıntı toplama kabından alınan örneğin FTIR analizleri yapılmış ve Şekil 4.35’de gösterilmiştir. İşlem görmemiş asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm⁻¹ civarında görülen piklerde bir azalma gözlenmiştir. Özellikle 3000 cm⁻¹ civarında görülen pikteki fonksiyonel grupların sıcaklık artışı ile sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü ayrıca piroliz sıcaklığının katı kalıntının yapısı üzerinde çok fazla bir etki oluşturmadığı verilen spektrumlarda görülmektedir.



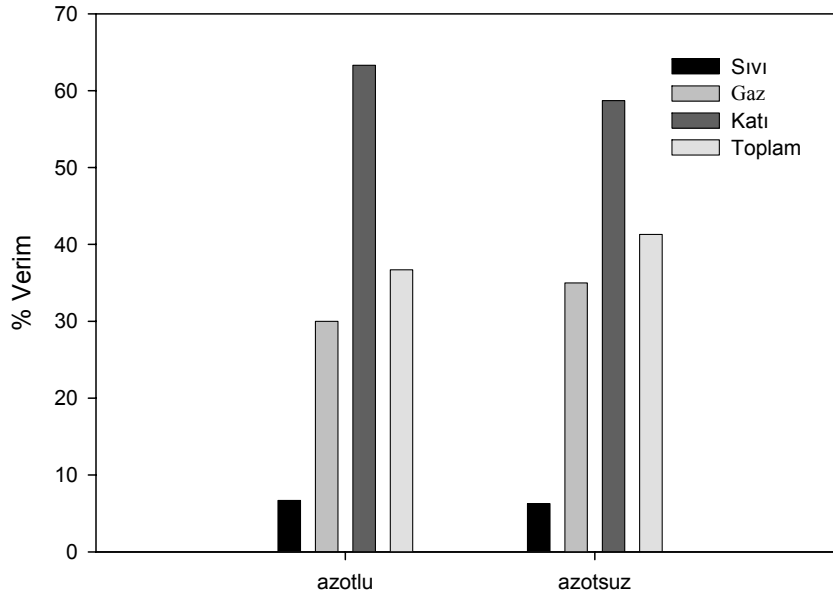
Şekil 4.35 Çabuk sistemde Asfaltitin pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı kalıntının FTIR spektrumları

Asfaltitin farklı sıcaklıklardaki çabuk pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri belirlenmiş ve Şekil 4.36'da sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, % kül değerinde önemli bir değişim gözlenmezken % uçucu madde değeri azalmaktadır. Bu beklenen bir durumdur (Xu *et al.* 2003, Çiçek vd. 1996). Piroliz sıcaklığının artması ile katıda bulunan uçucu madde, ısı bozunma sonucu gaz ve sıvı ürün vermek üzere parçalanmıştır. % sabit karbon değerinde ise bir artış söz konusudur. Bu durum, artan sıcaklık ile koklaşmanın arttığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.36 Değişik piroliz sıcaklıklarında oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri

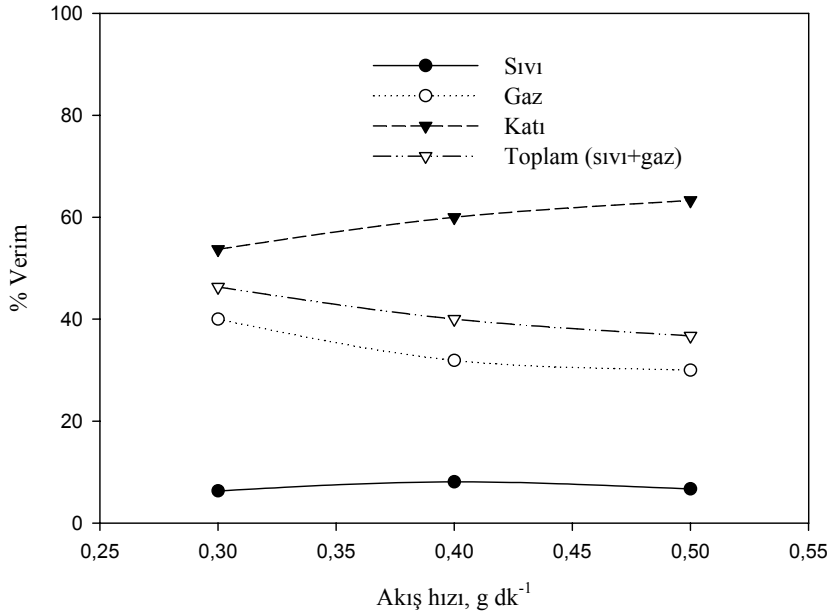
Asfaltit kekleşme ve koklaşma özelliği yüksek bir maddedir. Asfaltitin serbest düşmeli bir reaktörde çabuk pirolizi gerçekleştirilirken kekleşme ve koklaşma özelliği nedeni ile reaktör çeperinde özellikle de reaktör çıkışında sıvanmalara hatta tıkanmalara neden olmaktadır. Bu durumun önüne geçmek amacı ile reaktöre 0.1 L dk^{-1} akış hızında azot gazı reaktörün üst noktasından beslenmiştir. Piroliz sıcaklığı $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, besleme akış hızı 0.5 g dk^{-1} ve $+500\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutu kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Azot gazının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerine etkisi belirlenmiş ve Şekil 5.37’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, azot gazı kullanılması ile sıvı ürün veriminde artış gözlenirken gaz ürün veriminde bir azalma söz konusudur. Bu durum, sıvı ürünlerin azot gazının etkisi ile gaz ürünlere dönüşmeden reaktörden çıktığını göstermektedir. Katı ürünlerdeki artış ise reaktör çeperinde sıvanmaların engellendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.37 Asfaltitin pirolizinde azot gazının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi (T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, M:0.5 g dk⁻¹, B:+500-250 µm)

Azot gazının sıvının doymamışlık derecesine etkisinin belirlenmesi amacı ile sıvının iyot sayısı belirlenmiş ve önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı zamanda, katı ürünlerin FTIR spektrumlarında ve % kül, % uçucu madde, % sabit karbon değerlerinde önemli bir değişim söz konusu değildir.

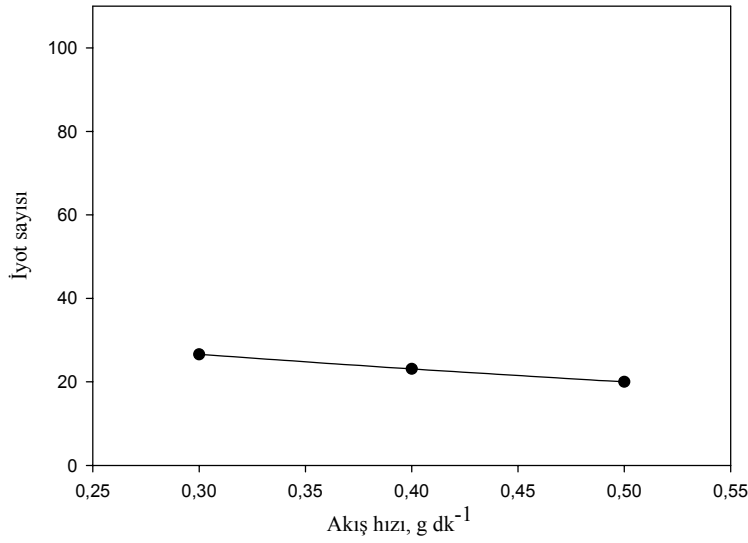
Üçüncü parametre besleme akış hızıdır. 0.3 g dk⁻¹, 0.4 g dk⁻¹, 0.5 g dk⁻¹ besleme akış hızları, 700 °C piroliz sıcaklığı, 0.1 L dk⁻¹ azot akış hızı ve +500-250 µm partikül boyutunda asfaltit örnekleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Besleme akış hızı ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerinin değişimi Şekil 5.38’de sunulmuştur.



Şekil 4.38 Asfaltitin pirolizinde besleme akış hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi (T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, B:+500-250 µm)

Besleme akış hızının azalması ile katı kalıntı değerinde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, reaktörde daha yavaş ilerleyen asfaltit örneklerinin daha fazla ısıl bozunmaya uğramasıdır. Sıvı ürün veriminde akış hızının azalması ile 0.4 g dk⁻¹ değerine kadar azda olsa bir artış gözlenmektedir. Bu noktadan sonra azalma söz konusudur. Bu durum besleme akış hızının azalması ile önce sıvı ürünlerin olduğu 0.4 g dk⁻¹ besleme akış hızından sonra ise sıvı ürünlerin parçalanarak gaz ürünleri oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Gaz ve toplam üründe besleme akış hızının azalması ile oluşan artış bu yorumu desteklemektedir.

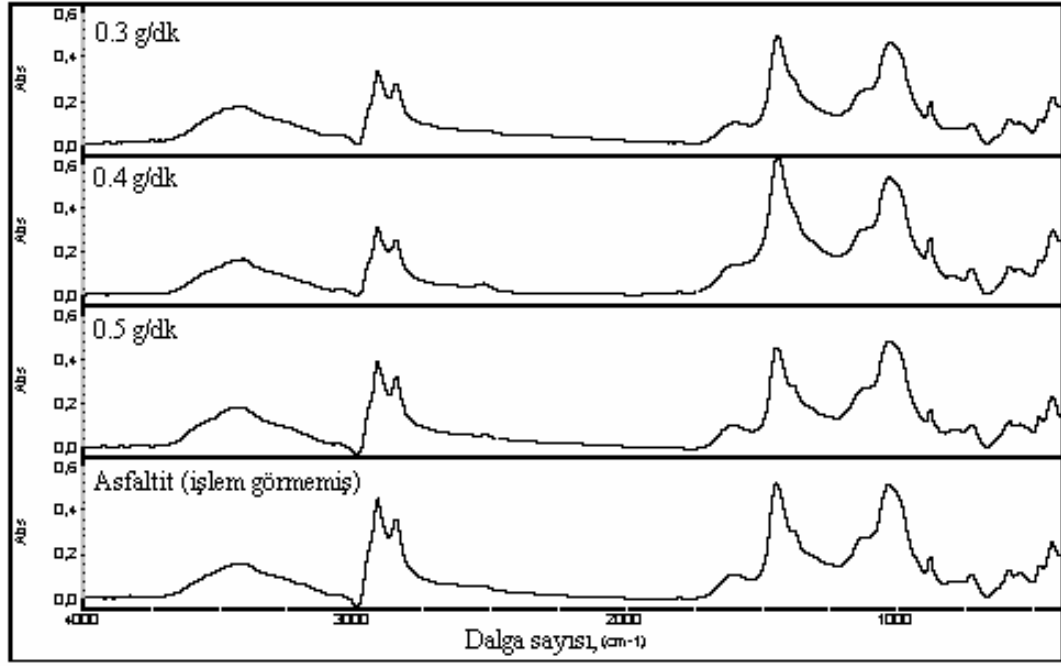
Farklı besleme akış hızlarında yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayıları belirlenmiş ve Şekil 4.39’da verilmiştir. Besleme akış hızının artması ile iyot sayısında çok azda olsa bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, besleme akış hızının artmasıyla örneklerin ikincil parçalanmaya uğramadan reaktörü terk ettiği şeklinde açıklanabilir.



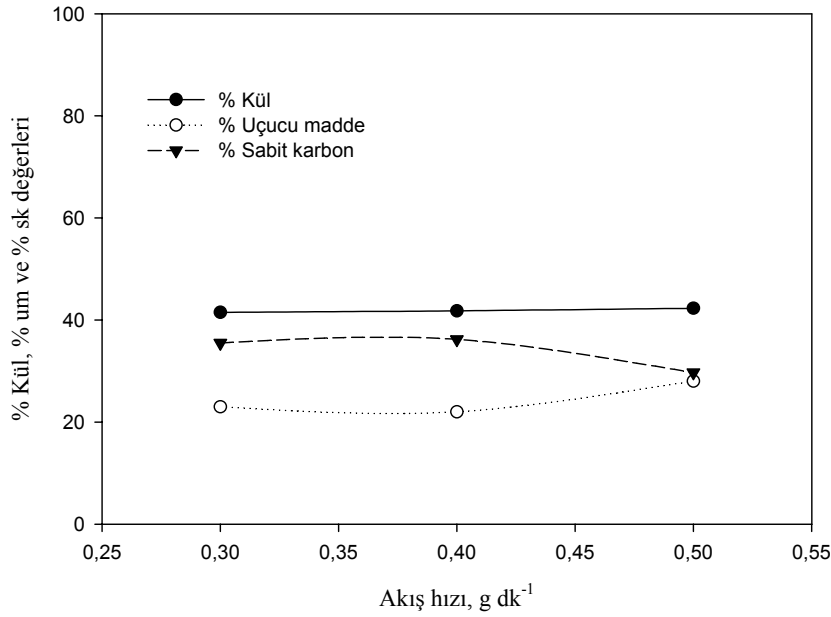
Şekil 4.39 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde akış hızı ile iyot sayısı değişimi (T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, B:+500-250 µm)

Farklı besleme akış hızlarında oluşan katı kalıntının FTIR spektrumları çekilmiş ve Şekil 4.40'da sunulmuştur. Orijinal asfaltitte 3000, 1500, ve 1000 cm⁻¹ civarında görülen pikler değişik besleme akış hızlarında katı kalıntı toplama kabından alınan ürünün FTIR spektrumlarında da bulunmaktadır. Bu da, işlem görmemiş asfaltitte bulunan 3000, 1500 ve 1000 cm⁻¹ civarında görülen piklerdeki fonksiyonel gruplarda, önemli bir değişim olmadığını göstermektedir.

Katı kalıntının % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri belirlenmiş ve Şekil 4.41'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde tüm değerlerde önemli bir değişim gözlenmezken besleme akış hızının artması ile % uçucu madde değerlerinde artma % sabit karbon değerlerinde ise azalma göze çarpmaktadır. Bu durum düşük besleme akış hızlarında katının daha fazla ısıl parçalanmaya uğradığını göstermektedir. Bu sonuç, % verim değerleri ile uyum içindedir.



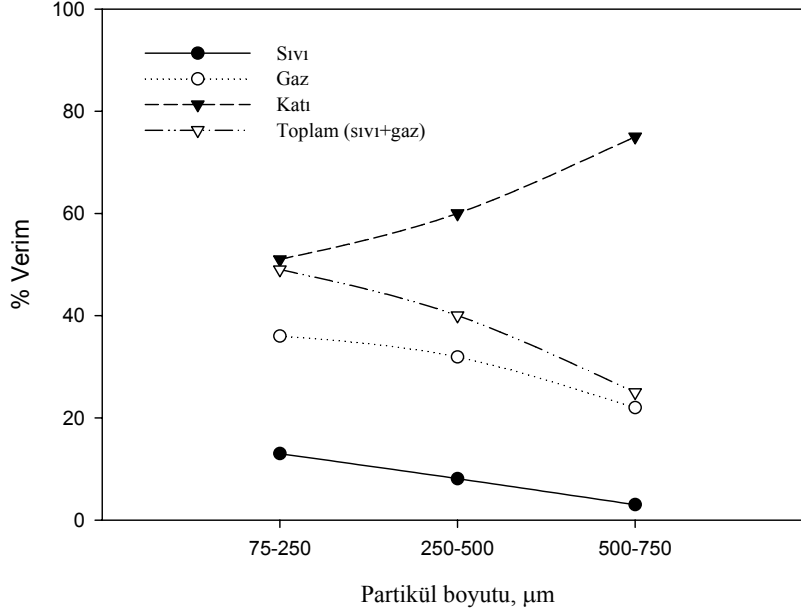
Şekil 4.40 Asfaltit pirolizinde değişik akış hızlarında katı kalıntının FTIR spektrumları



Şekil 4.41 Farklı besleme akış hızlarında oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri

Çabuk piroliz sisteminde incelenen son parametre partikül boyutudur. Partikül boyutu çabuk pirolizde ürün verim ve bileşimlerine etki eden en önemli parametrelerden biridir (Altun vd. 2003). Bu parametrenin etkisi incelenirken sıcaklık, azot akış hızı ve besleme

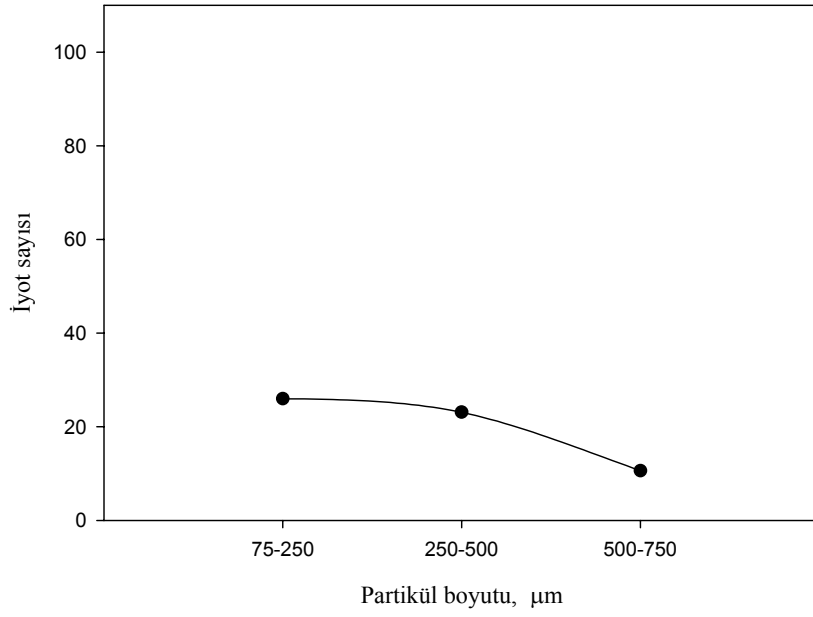
akış hızı sırayla 700 °C, 0.1 L dk⁻¹ ve 0.4 g dk⁻¹ olarak alınmıştır. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verimlerin partikül boyutu ile değişimi Şekil 5.42’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42 Asfaltitin pirolizinde partikül boyutunun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimine etkisi (T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, M:0.4 g dk⁻¹)

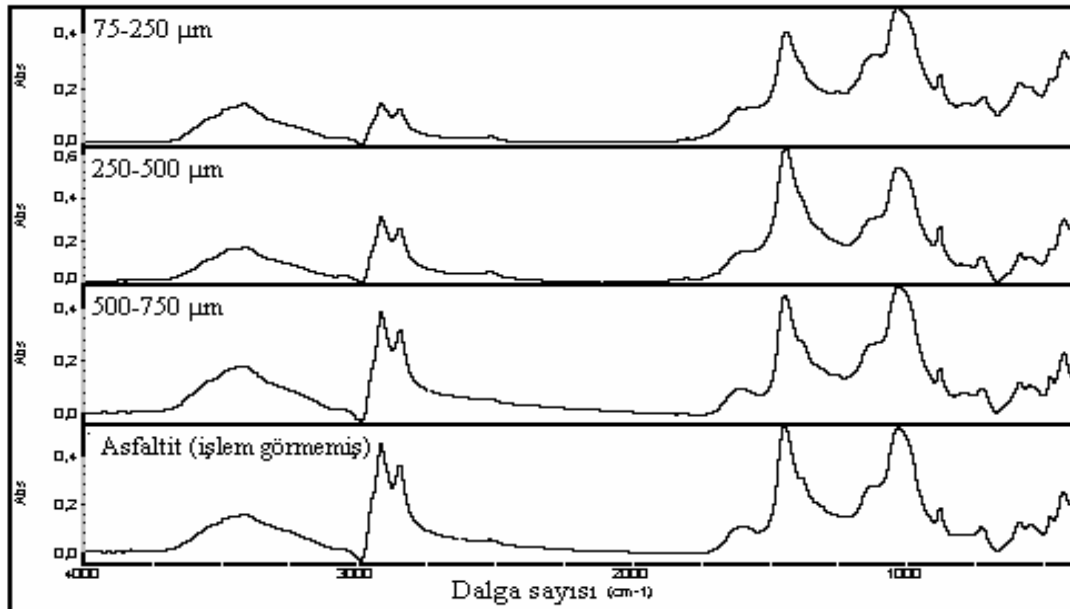
Şekilden de görüldüğü gibi partikül boyut aralığının azalması ile katı kalıntı değerinde azalma olurken diğer verimlerde artış söz konusudur. Bu durum, partikül boyutunun küçülmesi ile pirolizin gerçekleştiği yüzey alanının artması ve iç aktarım dirençlerinin azalması sonucu oluşmuştur.

Değişik partikül boyutlarında oluşan sıvı ürünlerin iyot sayıları Şekil 4.43’de verilmiştir. Partikül boyutunun küçülmesi ile iyot sayısının arttığı belirlenmiştir. Bu durum, partiküllerin küçülmesi ile ısıl parçalanmanın arttığı dolayısı ile sıvı ürünün doymamış grup içeriğinin arttığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.43 Çabuk piroliz sisteminde, asfaltitin pirolizinde partikül boyutu ile iyot sayısı değişimi (T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, M:0.4 g dk⁻¹)

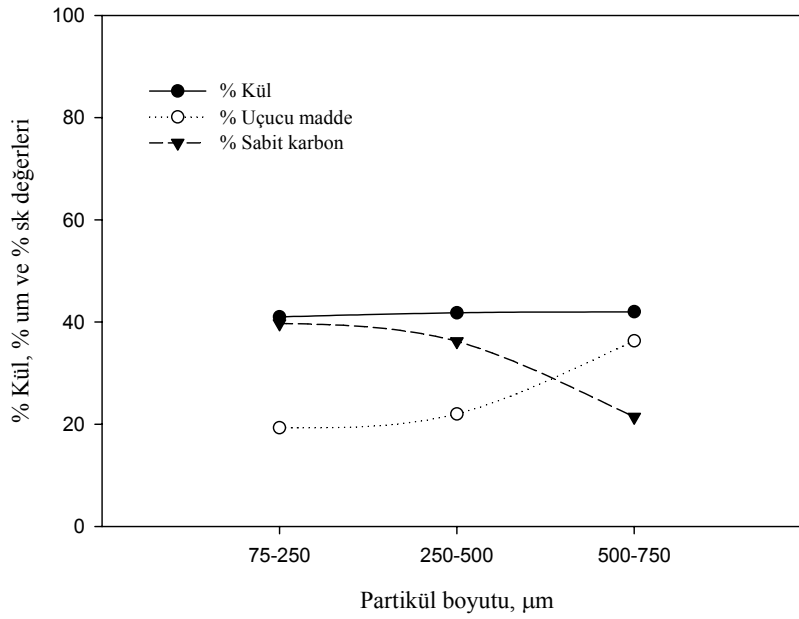
Değişik partikül boyutlarında elde edilen katı kalıntının FTIR spektrumları Şekil 4.44’de verilmiştir.



Şekil 4.44 Asfaltitin pirolizinde değişik partikül boyutlarında katı kalıntının FTIR spektrumları

Partikül boyutunun küçülmesi ile 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında gözlenen piklerde önemli bir değişim olmazken 3000 cm^{-1} civarında gözlenen pikte gözle görünür bir azalma söz konusudur. Bu durum, 3000 cm^{-1} civarında gözlenen pikteki fonksiyonel grupların piroliz sonucu sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanabilir.

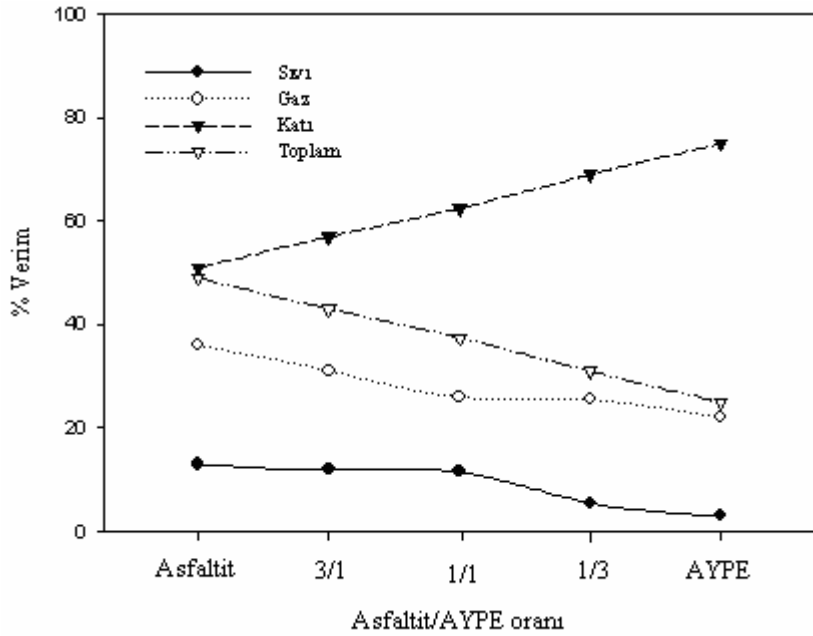
Katı örneklerin % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri belirlenmiş ve Şekil 4.45’de sunulmuştur. Şekilden, % kül değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Partikül boyutunun büyümesi ile % uçucu madde değeri artmakta, % sabit karbon değeri ise azalmaktadır. FTIR spektrumları ile uyum içinde olan bu sonuçlar, partikül boyutunun küçülmesi ile iç aktarım direncinin azaldığını dolayısıyla katı içinde bulunan uçucu maddelerin sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.



Şekil 4.45 Farklı partikül boyutlarındaki asfaltitin piroliziyle oluşan katı kalıntının % kül, % um ve % sk değerleri

4.2.2 Asfaltit ve AYPE'nin Eşpirolizi

Çabuk bir piroliz deney sisteminde +150-75 μm partikül boyutu ve 1-2 g dk^{-1} besleme akış hızında AYPE'nin pirolizi Karaduman (1998) tarafından incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda sıcaklık artışı ile toplam ve gaz veriminin arttığı bunun yanı sıra katı kalıntı veriminin azaldığı sıvı ürün veriminin ise çok fazla değişmediği bulunmuştur. Ayrıca Karaduman (1998) partikül boyutunun küçülmesi ile sıvı ürün veriminin arttığını göstermiştir. Bu veriler ışığında, çabuk bir piroliz deney sisteminde Şırnak-Silopi asfaltitinin pirolizi ile oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerine AYPE'nin etkisini araştırmak amacı ile asfaltite ağırlıkça 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında AYPE eklenerek 0.4 g dk^{-1} besleme akış hızı, 0.1 L dk^{-1} azot akış hızı, 700 °C piroliz sıcaklığı ve +250-75 μm partikül boyutu parametreleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Asfaltit/AYPE oranı ile sıvı, gaz katı kalıntı ve toplam ürün verimleri değişimi Şekil 4.46'da verilmiştir.

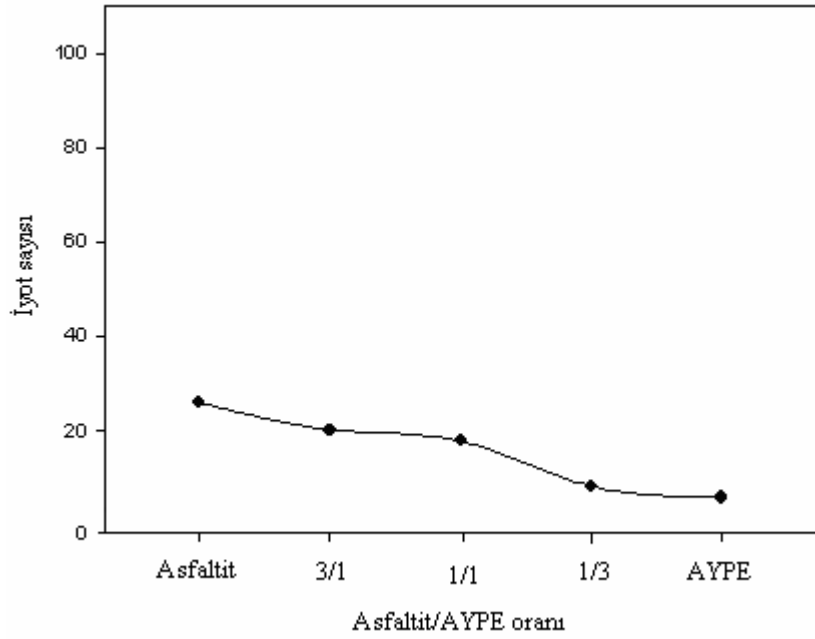


Şekil 4.46 Farklı Asfaltit/AYPE oranının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (T: 700 °C, N:0.1 L dk^{-1} , M:0.4 g dk^{-1} , B:+500-250 μm)

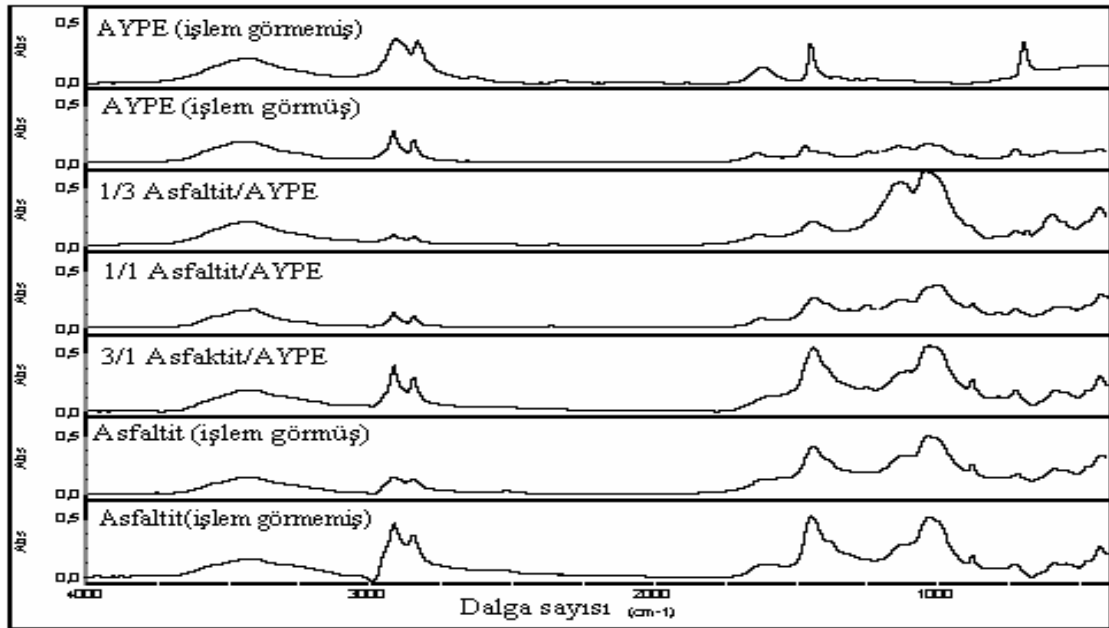
Şekil incelendiğinde, AYPE oranının artması ile katı ürün veriminin arttığı gaz ve toplam ürün verimlerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Sıvı ürün verimi ise 1/1 oranına kadar yavaş bu noktadan sonra ise hızla azalmaktadır. Asfaltitin bünyesinde molekül ağırlığı yüksek ama uçucu olan ürünler bulunmaktadır. Bu ürünler, asfaltit çabuk piroliz deney sistemine beslendiğinde ortam sıcaklığının etkisi ile katıdan uzaklaşır. Dolayısıyla asfaltit piroliz olmasa bile belli bir sıvı ürün elde edilir. AYPE'nin sıvı ürün verebilmesi için piroliz olması yani bağlarının kırılması gerekir. Şekilde, AYPE oranının artması ile sıvı ürün veriminin azalması ve katı ürün veriminin artması bu nedenle olabilir. AYPE oranının artması ile gaz ürün verimi de azalmıştır. Çabuk piroliz deney sisteminde hem asfaltiti hemde AYPE için elde edilen sıvı ürün verimleri yarı kesikli piroliz deney sisteminden elde edilen sıvı ürün verimlerinin altındadır. Bunun nedeni, asfaltitin ve AYPE'nin bünyesinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı yapıların daha derin pirolize uğramaya zaman bulamadan piroliz ortamını terk etmesidir. Bu sonuçlar asfaltitin ve AYPE'nin pirolizi için çabuk piroliz deney sisteminin yeterli olmadığını göstermiştir. Daha etkin bir piroliz işlemi için daha küçük partikül boyutunda örnek kullanılabilir ve reaktör boyu uzatılabilir.

Farklı oranlarda AYPE içeren karışımların pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayıları belirlenmiş ve Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekilden AYPE oranının artması ile iyot sayısının azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç sıvı, gaz katı ve toplam verim değerlerini doğrulamaktadır. Karışımda AYPE'nin oranının artması ile uzun zincirli AYPE bileşikleri ortamda daha fazla bulunmakta dolayısıyla iyot sayısı artmaktadır.

Değişik oranlarda Asfaltit/AYPE içeren karışımların pirolizi sonucu katı kalıntı toplama kabından alınan örneklerin FTIR analizleri Şekil 4.48'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde işlem görmemiş AYPE'de 800, 1200 ve 3000 cm^{-1} civarında gözlenen piklerin AYPE'nin pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının FTIR spektrumunda azaldığı görülmektedir. İşlem görmemiş asfaltitte bulunan 1000, 1500 ve 3000 cm^{-1} civarında gözlenen pikler ise 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın pirolizi sonucu oluşan katı kalıntının FTIR spektrumunda azalmaktadır. Bu sonuçlar yarı kesikli sistem sonuçları ile karşılaştırıldığında yarı kesikli sistemde daha etkin bir piroliz gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.47 Çabuk piroliz sisteminde farklı Asfaltit/AYPE oranının iyot sayısına etkisi
(T: 700 °C, N:0.1 L dk⁻¹, M:0.4 g dk⁻¹, B:+500-250 µm)



Şekil 4.48 Çabuk piroliz sisteminde farklı oranda Asfaltit/AYPE içeren örneklerden oluşan katı kalıntının FTIR spektrumları

Farklı oranda AYPE içeren katı kalıntının % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri belirlenmiştir. AYPE oranının artması ile % kül ve % sabit karbon değeri azalmakta % uçucu madde değeri ise artmaktadır.

Çabuk piroliz deney sisteminde asfaltitin pirolizi ile oluşan sıvı, gaz, katı kalıntıya piroliz sıcaklığının, azot gazının, besleme akış hızının ve partikül boyutunun etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürünlerin iyot sayıları belirlenmiş katı kalıntının FTIR analizleri yapılmış ve % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri bulunmuştur. Bu veriler ışığında 700 °C piroliz sıcaklığı 0.1 L dk⁻¹ azot sürükleyici gazı, 0.4 g dk⁻¹ besleme akış hızı ve +250-75 µm partikül boyutu parametreleri kullanılarak % 13 sıvı ürün verimine ve 26 iyot sayısına ulaşılmıştır.

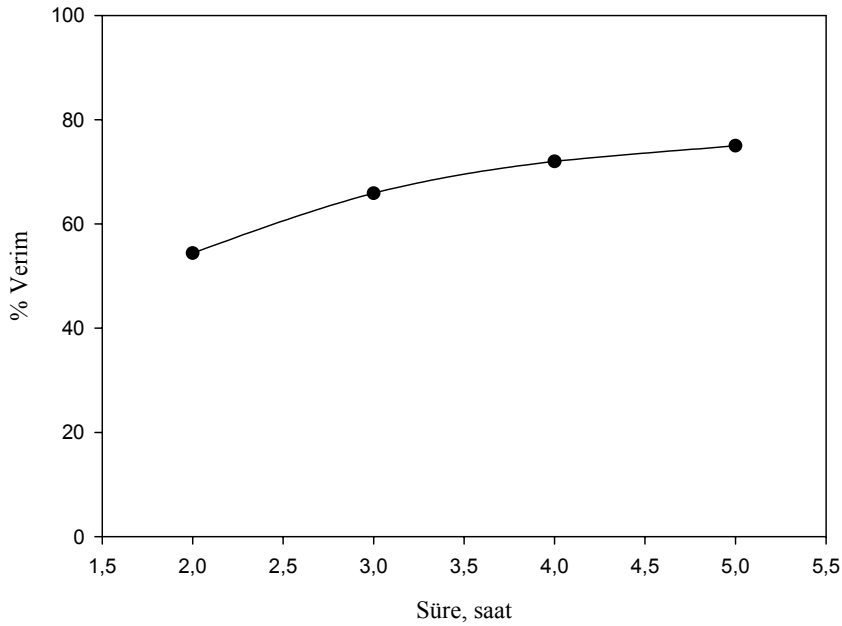
Bu piroliz şartlarında asfaltitin pirolizi ile oluşan sıvı, gaz, katı ve toplam ürün verimlerine AYPE'nin etkisini araştırmak amacı ile asfaltite ağırlıkça 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında AYPE eklenerek çabuk piroliz gerçekleştirilmiştir. Böylece 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışım ile 11.5 sıvı ürün verimi ve 17.8 iyot sayısına ulaşılabilceği bulunmuştur.

Yarı kesikli piroliz deney sisteminde ve çabuk piroliz deney sisteminde asfaltitin pirolizi gerçekleştirilmiş maksimum sıvı ürün verimine ve iyot sayısına ulaşmak için gerekli parametreler belirlenmiştir. Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde yarı kesikli piroliz deney sisteminde 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızı, 550 °C piroliz sıcaklığı, 550 mmHg vakum ve 60 dk piroliz süresi 1/1 oranında Asfaltit/AYPE parametreleri kullanılarak % 58 sıvı ürün verimi ve 109 iyot sayısına ulaşılırken, çabuk piroliz deney sisteminde 0.4 g dk⁻¹ besleme akış hızı, 0.1 L dk⁻¹ azot akış hızı, 700 °C piroliz sıcaklığı ve +250-75 µm partikül boyutu ve 1/1 oranında Asfaltit/AYPE parametreleri kullanılarak % 11.5 sıvı ürün verimine ve 17.8 iyot sayısına ulaşılmıştır. Bu sonuçlar yarı kesikli sistemin, polimerizasyon için gerekli olan maksimum sıvı ürün verimi ve maksimum iyot sayısı değerlerine ulaşmak için daha uygun olduğunu göstermektedir.

4.3 Polimerizasyon Sistemi

Yarı kesikli bir piroliz sisteminde 1/1 oranında asfaltit ve AYPE içeren karışımın belirlenen şartlarda piroliz edilmesi ile elde edilen sıvı ürün polimerizasyon için kullanılmıştır. Polimerizasyonda katalizör olarak $AlCl_3$, çözücü olarak ise toluen kullanılmıştır. Toluenin bu tip polimerizasyonlarda sadece seyreltici olarak değil aynı zamanda zincir transfer aracı olduğu bilinmektedir (Khan and Aktar 1990). Bu sistemde tepkime süresi (t), katalizör oranı (ko), sıcaklık (T) ve terpen oranı (to) olmak üzere dört parametre denenmiştir.

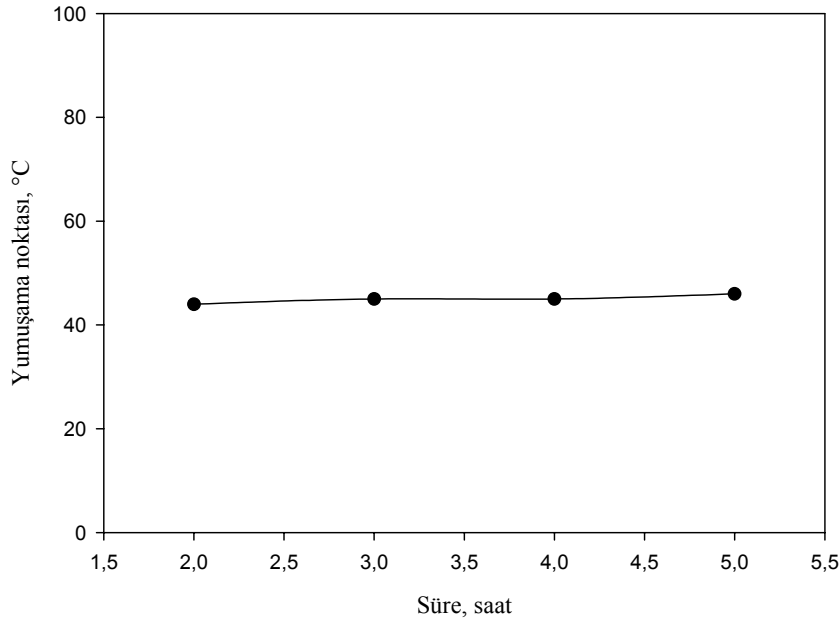
İlk set deneylerde, 20 °C sıcaklık, % 20 katalizör oranı ve 2, 3, 4, 5 saat tepkime sürelerinin polimerizasyon verimine etkileri incelenmiştir. Terpen kullanılmamıştır. Polimerizasyon verimine sürenin etkisi Şekil 4.49’da verilmiştir.



Şekil 4.49 Polimerizasyon verimine sürenin etkisi
(ko: % 20, T: 20 °C, to: % 0)

Şekil incelendiğinde 4 saate kadar verimin hızla arttığı bu noktadan sonra artış hızında azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, 4 saat tepkime süresinin polimerizasyon için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Polimerizasyon sonunda elde edilen ürünün yumuşama noktası halka-bilye yöntemi ile belirlenmiş ve Şekil 4.50’de sunulmuştur. Sürenin artması ile yumuşama noktasında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

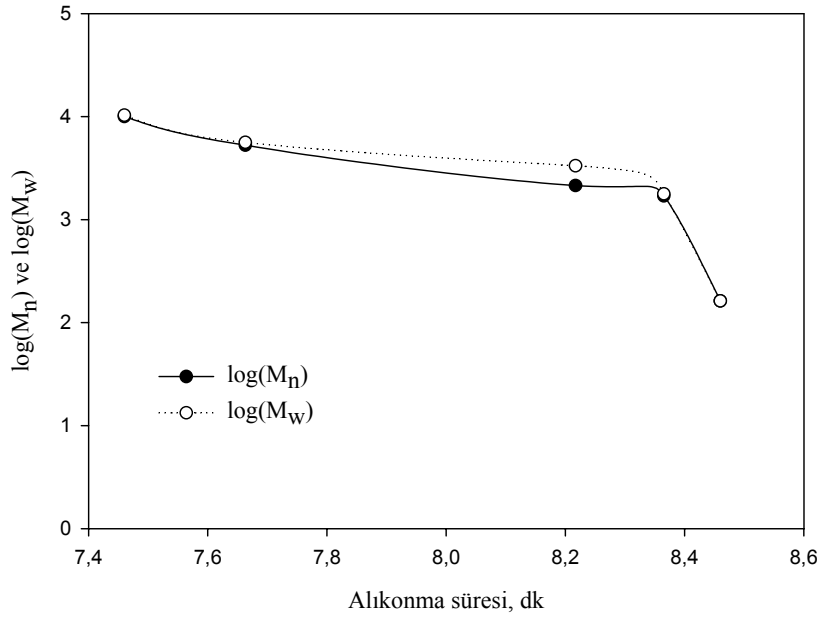


Şekil 4.50 Polimerizasyon süresinin yumuşama noktasına etkisi

Örnekler, GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiştir. Alıkonma süreleri ve kalibrasyon eğrisi yardımı ile örneklerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi ise, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) bilinen PS standartlarının, GPC’de alıkonma sürelerinin belirlenmesi ve alıkonma sürelerinin molekül ağırlıklarının logaritmasına karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulmuştur. PS standartlarının alıkonma süresi ile M_n ve M_w değerleri değişimi Çizelge 4.2’de kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.51’de sunulmuştur.

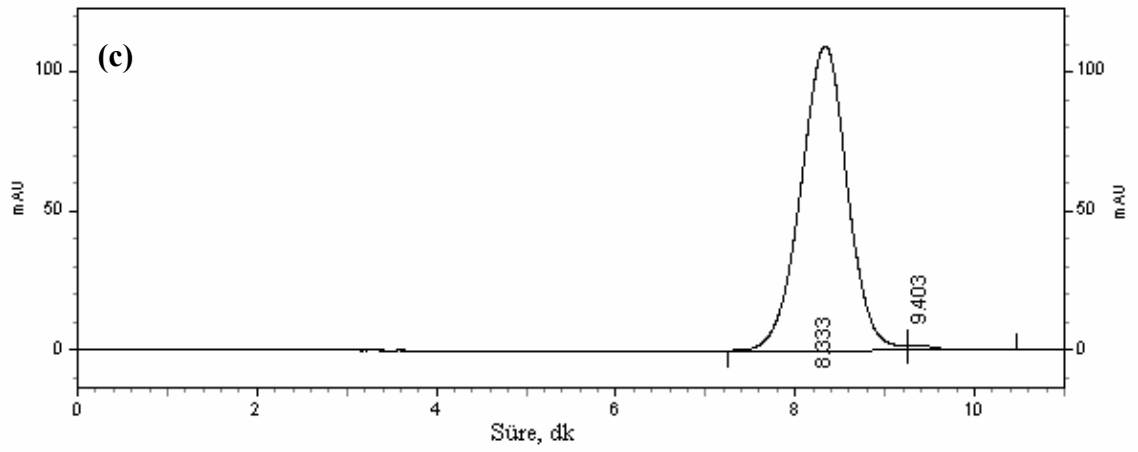
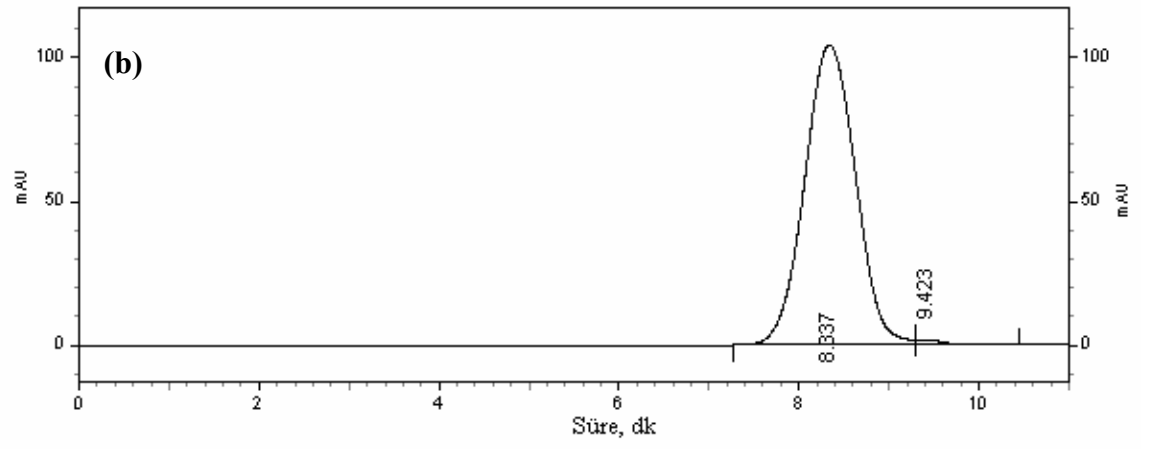
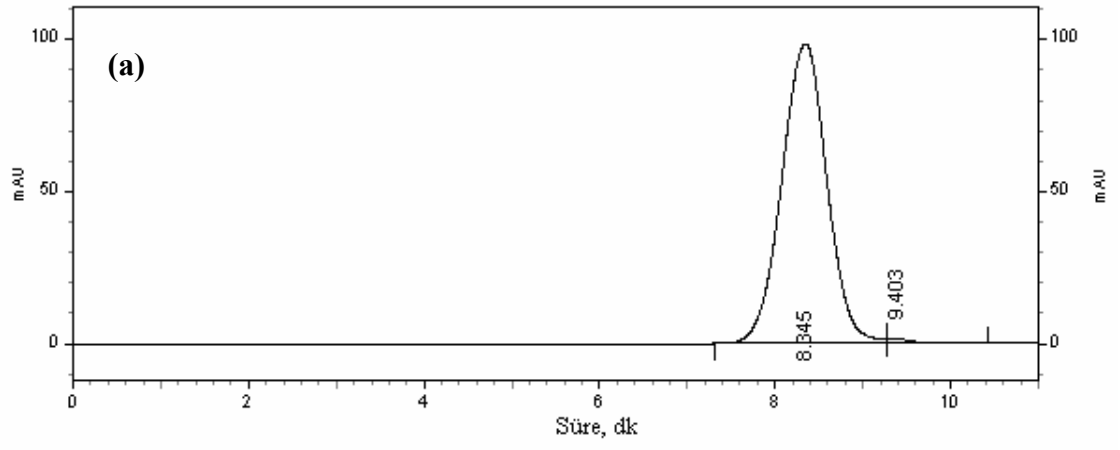
Çizelge 4.2 PS standartlarının alıkonma süresi ile M_n ve M_w değerleri değişimi

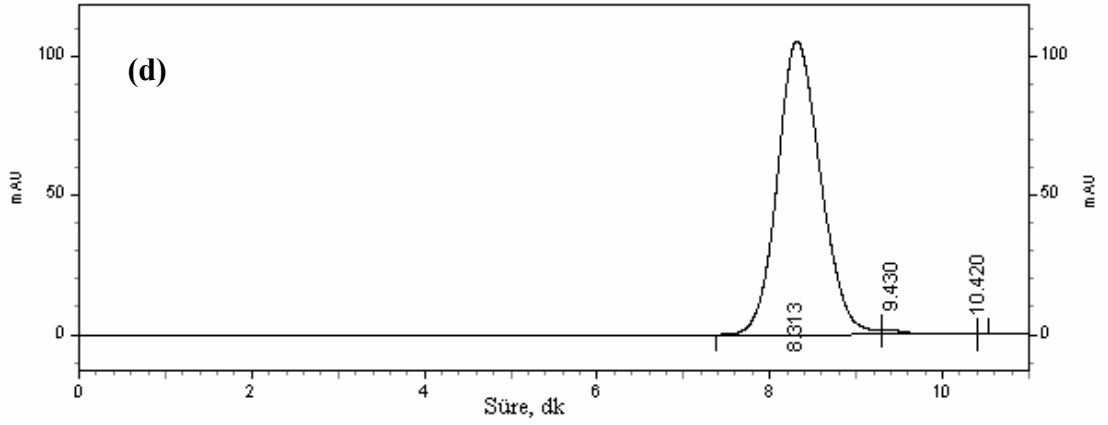
Alıkonma süresi, dk	M_n (g mol ⁻¹)	log(M_n)	M_w (g mol ⁻¹)	log(M_w)
8.460	162	2.209515	162	2.209515
8.365	1698	3.230000	1778	3.250000
8.217	2140	3.330414	2250	3.352183
7.663	5270	3.721811	5610	3.748963
7.460	10000	4.000000	10300	4.012837



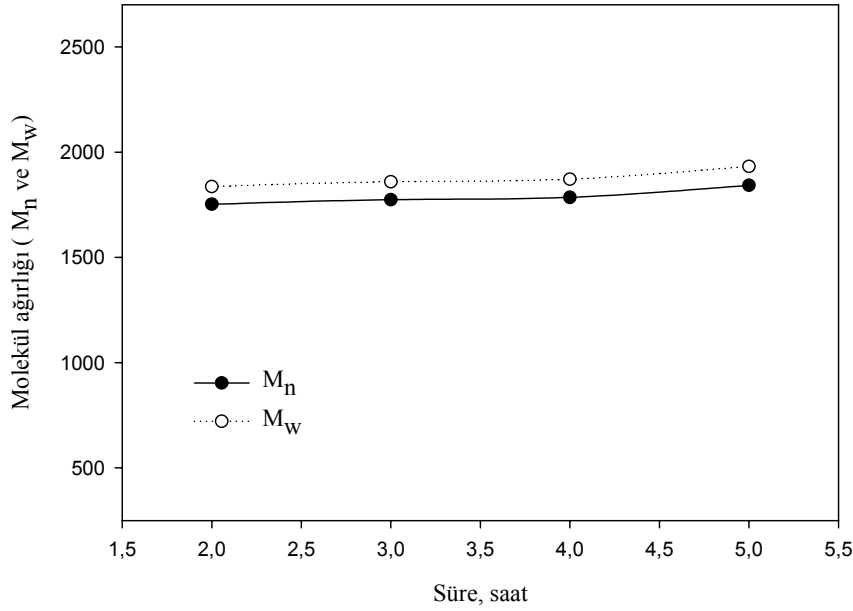
Şekil 4.51 PS'nin alıkonma sürelerinin log(M_n) ve log(M_w) değerleri ile değişimi

Farklı sürelerde elde edilen ürünlerin GPC kromatogramları Şekil 4.52'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi ve alıkonma süreleri ile örneklerin M_n ve M_w değerleri hesaplanmış ve polimerizasyon süresinin M_n ve M_w değerlerine etkisi Şekil 4.53'de sunulmuştur.





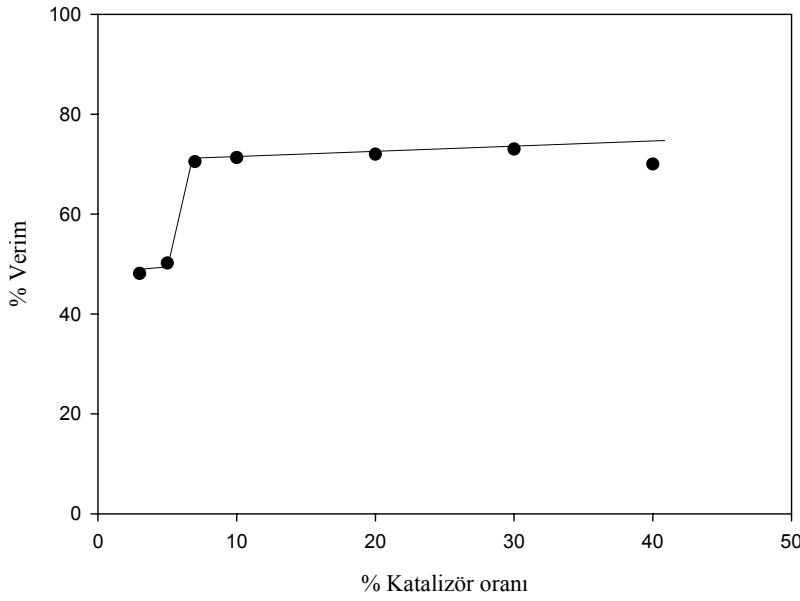
Şekil 4.52 Farklı polimerizasyon sürelerinde örneklerin GPC kromatogramları
(a) 2 saat, (b) 3 saat, (c) 4 saat, (d) 5 saat



Şekil 4.53 Polimerizasyon süresinin M_n ve M_w değerlerine etkisi
(ko: % 20, T: 20 °C, to: % 0)

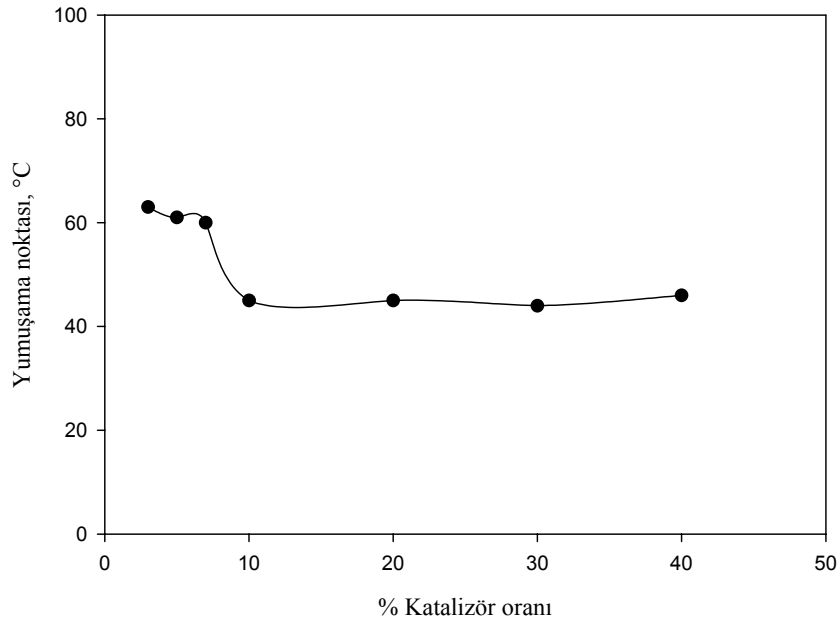
Şekil incelendiğinde M_n ve M_w değerlerinin birbirlerine yakın olduğu, sürenin artması ile bu değerlerde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu şartlarda, yaklaşık $1700-1800 \text{ g mol}^{-1}$ sayıca ortalama molekül ağırlığına sahip oligomerler üretilmiştir. Polimerizasyon süresinin M_n ve M_w değerlerine çok fazla etki etmemesinin nedeni, denenen sürelerin bu molekül ağırlığında oligomerler üretmek için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir.

İkinci set deneylerde, katalizör oranının polimerizasyon verimine etkisi incelenmiştir. 4 saat polimerizasyon süresinde 20 °C sıcaklıkta ağırlıkça % 3 - % 40 arasında değişen yedi farklı oran denenmiştir. Terpen kullanılmamıştır. Katalizör oranının polimerizasyon verimine etkisi ise Şekil 4.54’de gösterilmiştir. Şekilden % 10 AlCl_3 oranına kadar verimin hızlı arttığı bu noktadan sonra artış hızının yavaşladığı belirlenmiştir. % 10 katalizör oranında yaklaşık % 71 verime ulaşılmıştır.



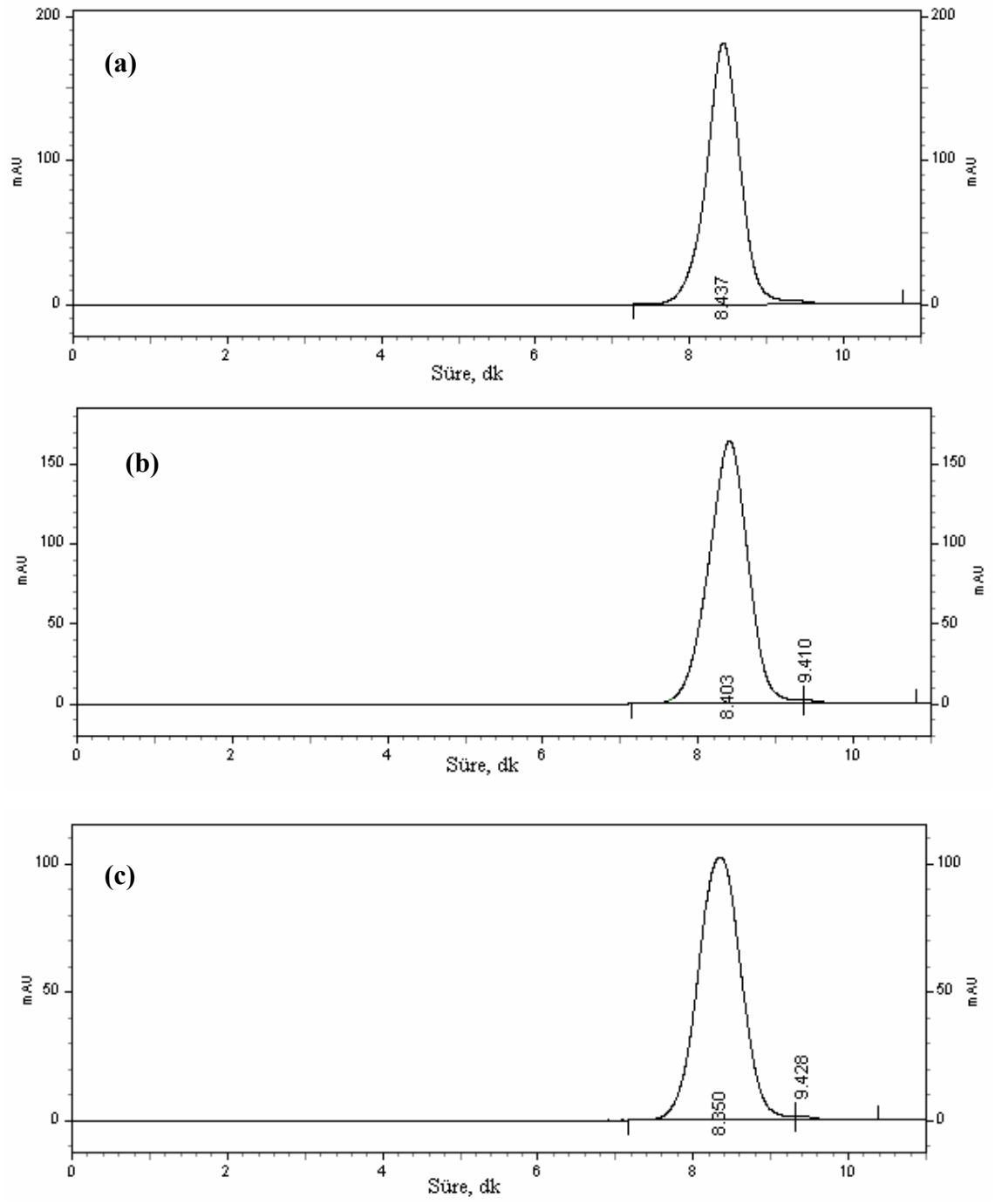
Şekil 4.54 Katalizör oranının polimerizasyon verimine etkisi
(t: 4 saat, T: 20 °C, to: % 0)

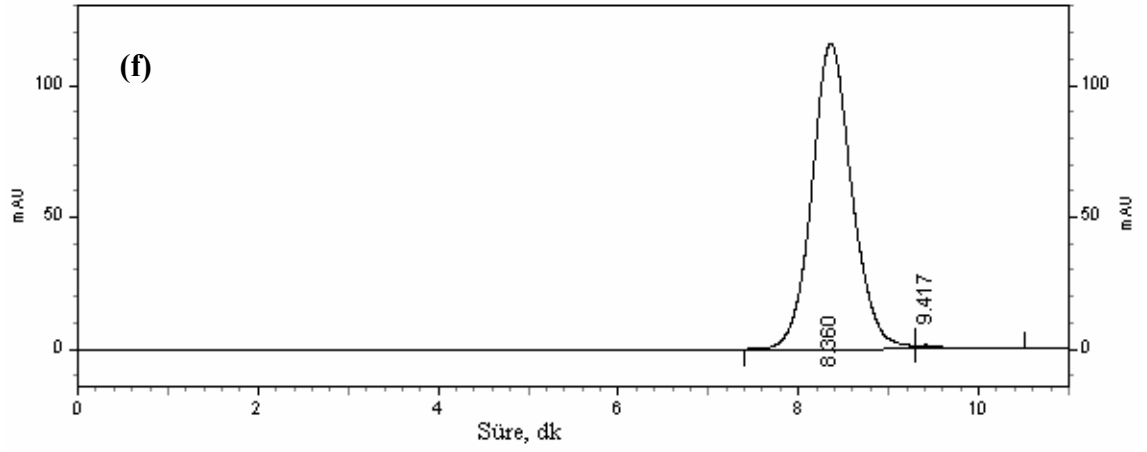
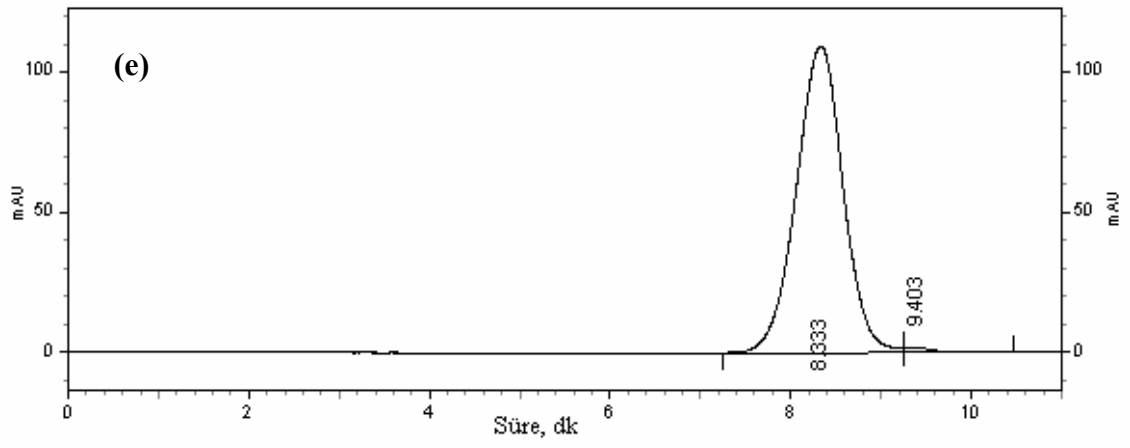
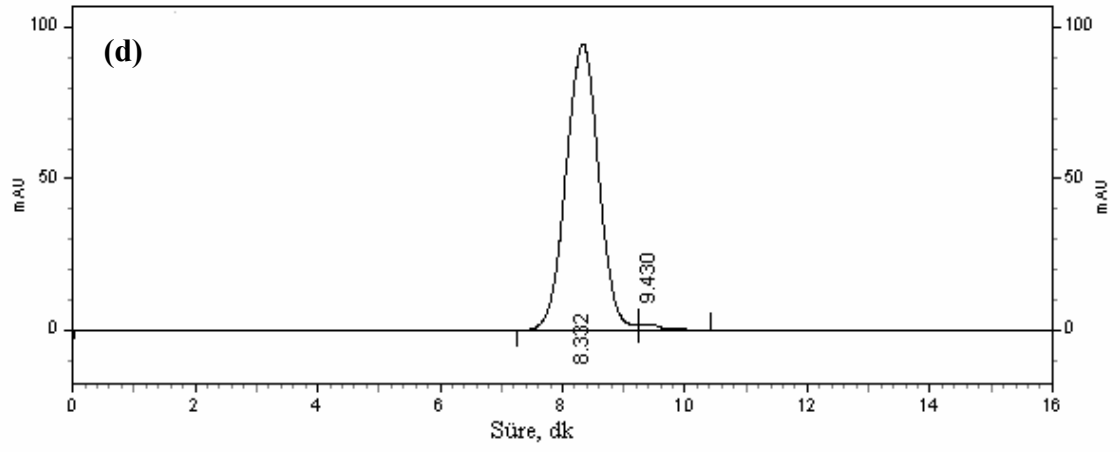
Katalizör oranının yumuşama noktasına olan etkisi belirlenmiş ve Şekil 4.55’de sunulmuştur. Katalizör oranının artması ile %3 ile % 7 katalizör oranları arasında çok az da olsa bir azalma söz konusudur. % 7 ile % 10 katalizör oranları arasında ani bir düşüş gözlenmiştir. Bu noktadan sonra ise önemli bir değişim yoktur. Bu durum, katalizör oranının artması ile kısa, çabuk ayrılan zincirlerin oluştuğu böylece yumuşama noktasının düştüğü şeklinde yorumlanabilir.

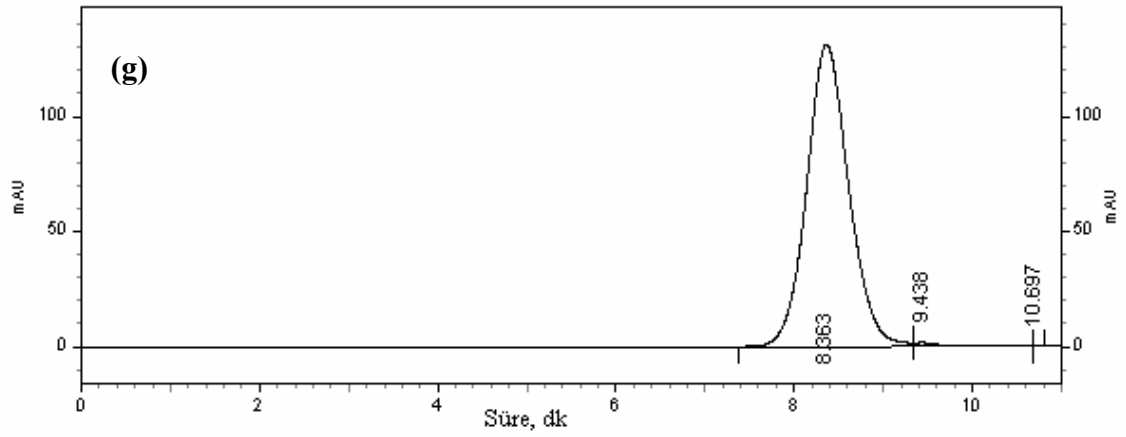


Şekil 4.55 Katalizör oranının yumuşama noktasına etkisi
(t: 4 saat, T: 20 °C, to: % 0)

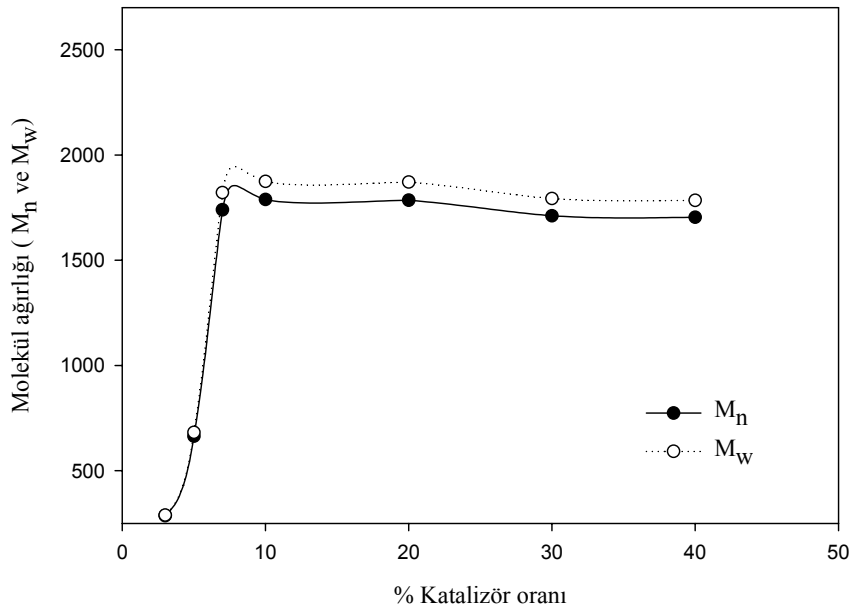
Farklı katalizör oranlarında elde edilen ürünlerin GPC kromatogramları Şekil 4.56’da verilmiştir. Katalizör oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi ise Şekil 4.57’de sunulmuştur.







Şekil 4.56 Farklı katalizör oranlarında elde edilen örneklerin GPC kromatogramları
(a) % 3, (b) % 5, (c) % 7, (d) %10, (e) % 20, (f) % 30, (g) % 40

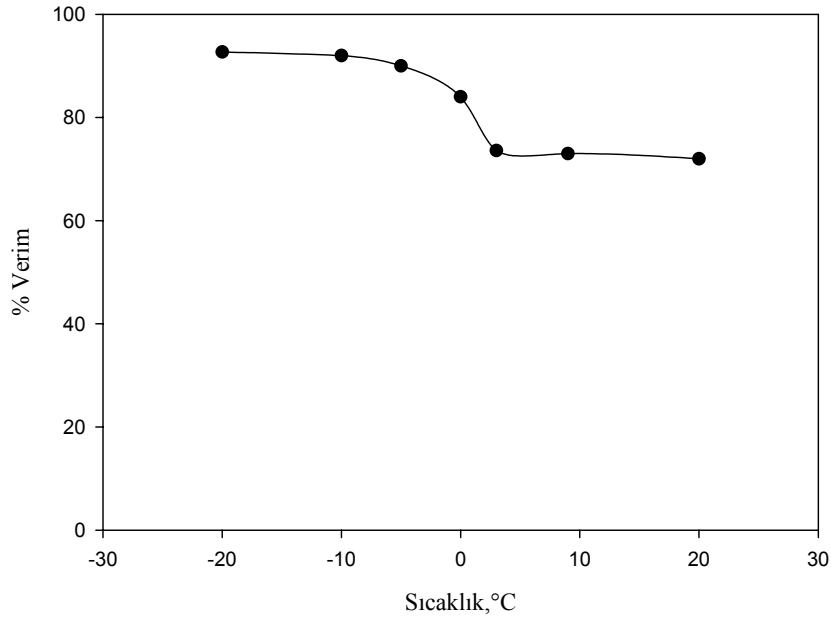


Şekil 4.57 Katalizör oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi
(t: 4 saat, T: 20 °C, to: % 0)

Şekil incelendiğinde hem M_n hem de M_w değerlerinin % 7 katalizör değerine kadar hızla arttığı %7 ila %10 katalizör oranına kadar artışın azda olsa sürdüğü, bu noktadan sonra ise azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar yumuşama noktaları ile uyum içindedir. Şekilden, % 10'un üzerindeki katalizör oranları ile kısa, çabuk ayrılan zincirlerin oluştuğu, böylece M_n ve M_w değerlerinin düştüğü sonucuna ulaşılabılır. % 10 oranında

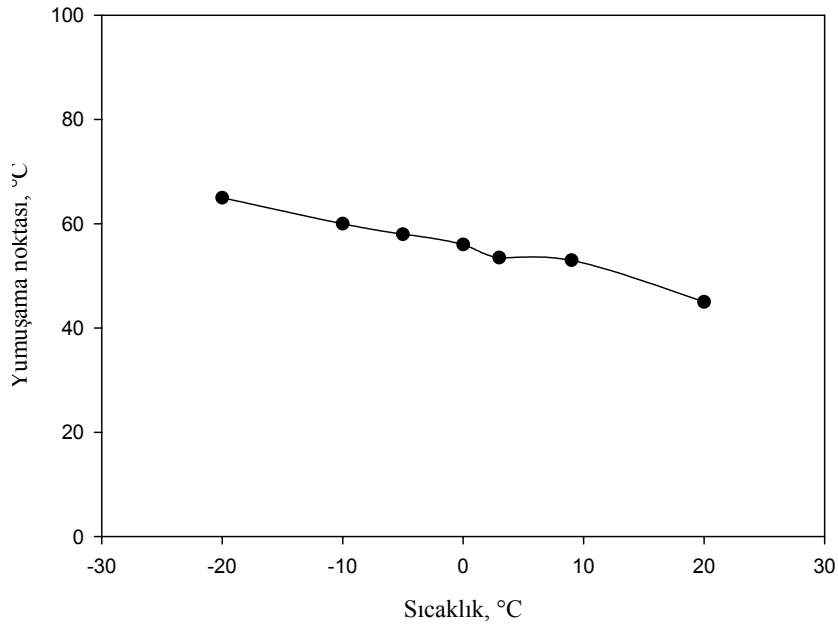
katalizör kullanılarak yaklaşık 1788 g mol^{-1} sayıca ortalama molekül ağırlığına sahip, nispeten yumuşak oligomerler elde edilmiştir.

Üçüncü set deneylerde 4 saat polimerizasyon süresinde % 10 katalizör oranında $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişen yedi farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Terpen kullanılmamıştır. Bu parametreler kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünün verimi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve Şekil 4. 58’de verilmiştir.



Şekil 4.58 Sıcaklığın polimerizasyon verimine etkisi
(t: 4 saat, ko: % 10, to: % 0)

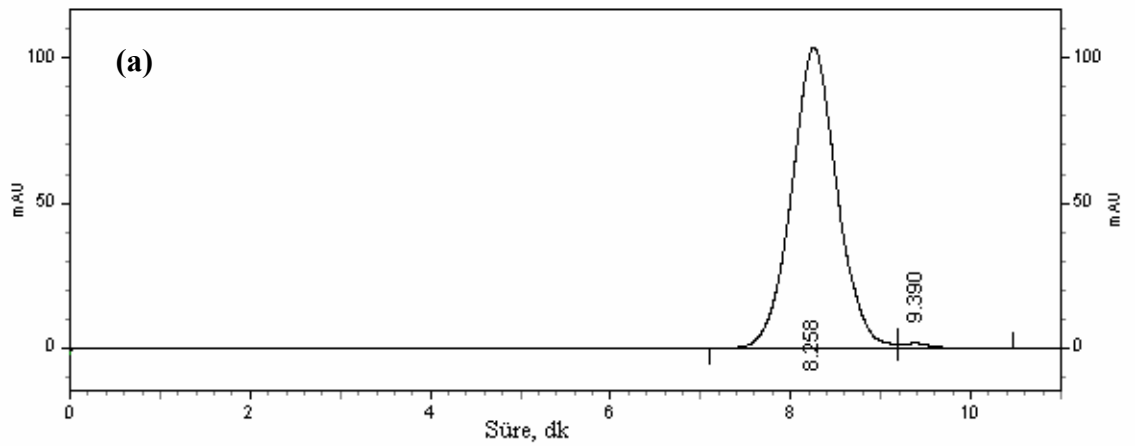
Şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklığın $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye yükseltilmesi ile verim azalmakta bu sıcaklıktan sonra azalış hızı yavaşlamaktadır. $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye düşürülmesi ile ise verim çok azda olsa artmaktadır. Bunun nedeni polimerizasyon tepkimesinin ekzotermik olmasıdır. Ortamın soğutulması ile polimerizasyon verimi artmaktadır. Sıcaklık parametresinin yumuşama noktasına olan etkisi incelenmiş ve Şekil 4.59’da sunulmuştur.

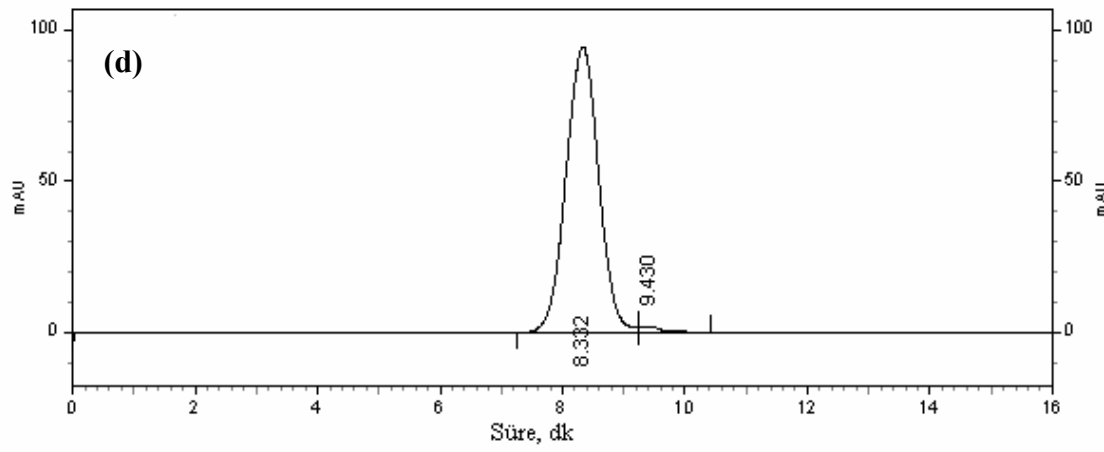
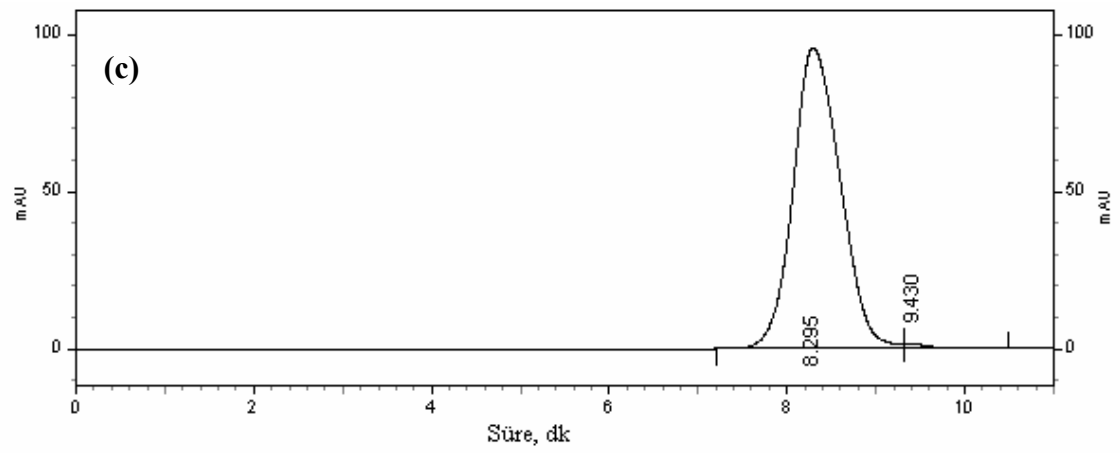
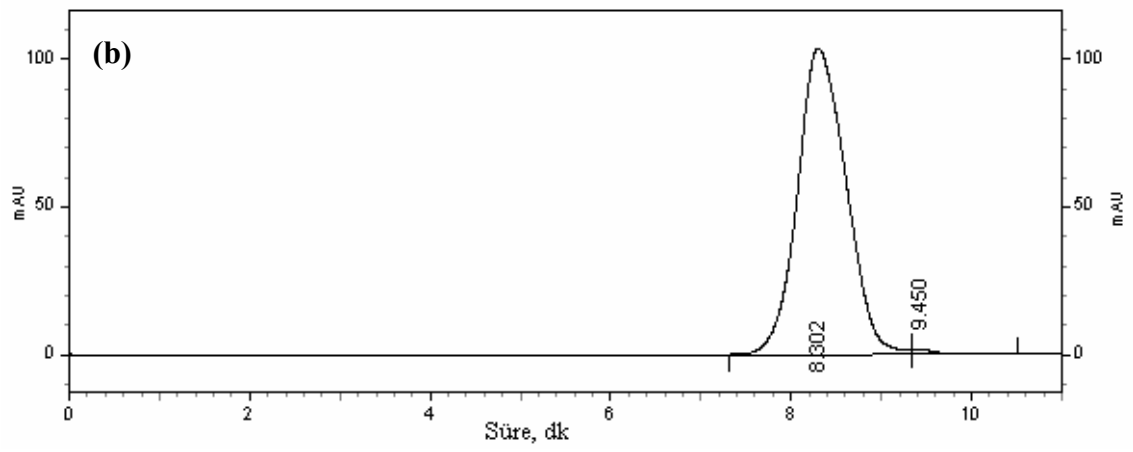


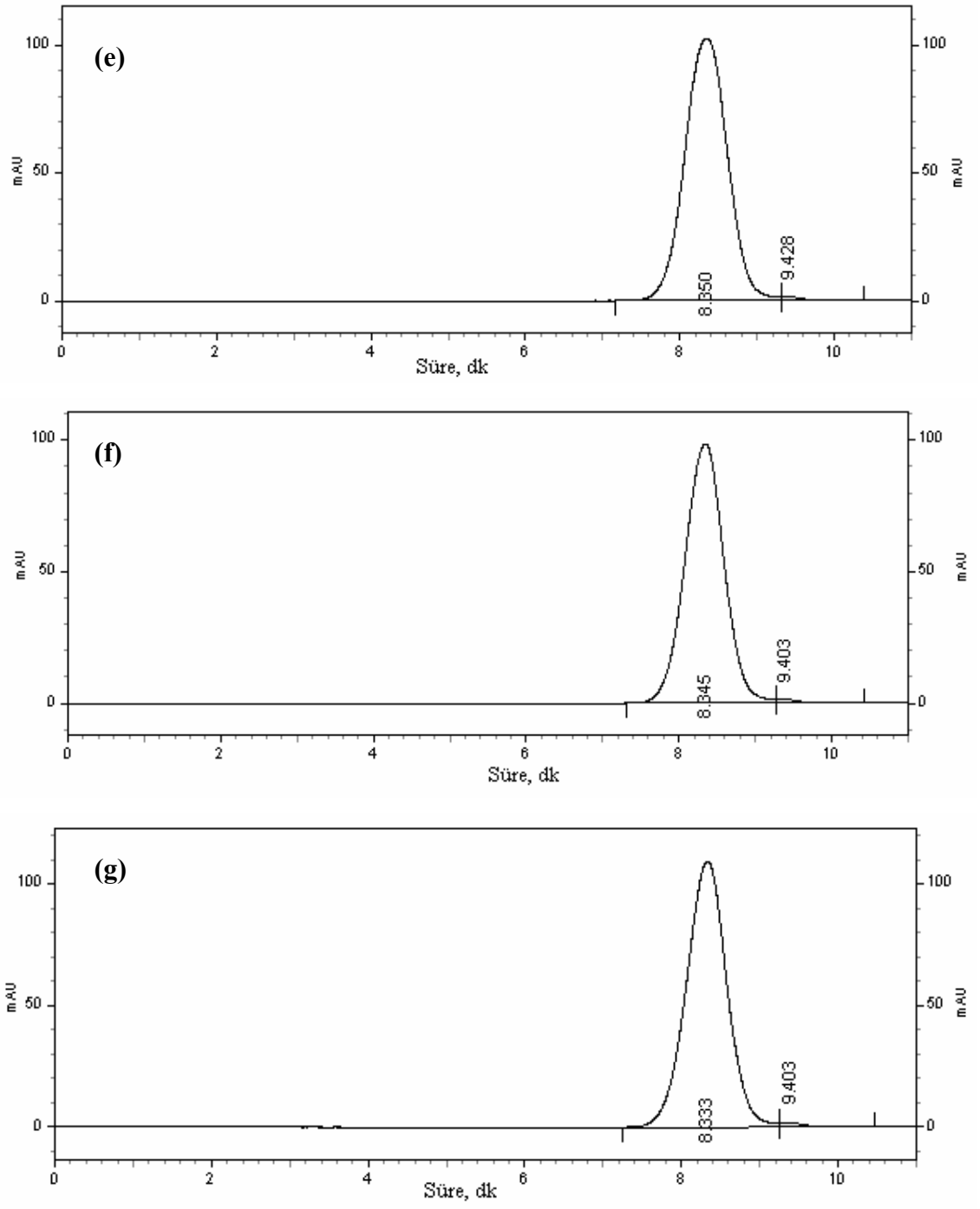
Şekil 4.59 Sıcaklığın yumuşama noktasına etkisi (t: 4 saat, ko: % 10, to: % 0)

Beklenildiği gibi sıcaklığın artması ile yumuşama noktası daha düşük ürünler elde edilmiştir. Bunun nedeni sıcaklığın artması ile daha kısa zincirli çabuk ayrılan ürünlerin oluşmasıdır.

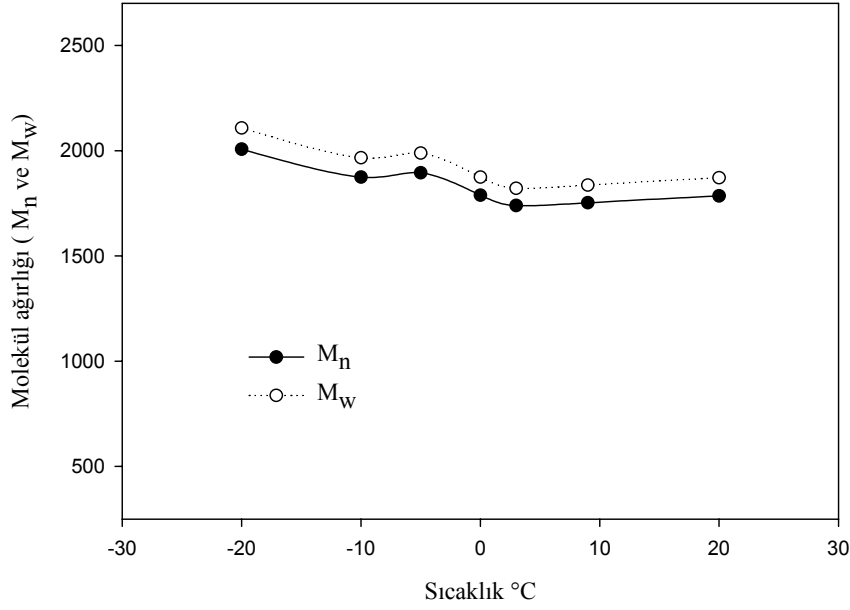
Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin GPC kromatogramları Şekil 4.60'da verilmiştir. Sıcaklığın M_n ve M_w değerlerine etkisi ise Şekil 4.61'de sunulmuştur.







Şekil 4.60 Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin GPC kromatogramları
(a) -20 °C, (b) -10 °C, (c) -5 °C, (d) 0 °C, (e) 3 °C, (f) 9 °C, (g) 20 °C

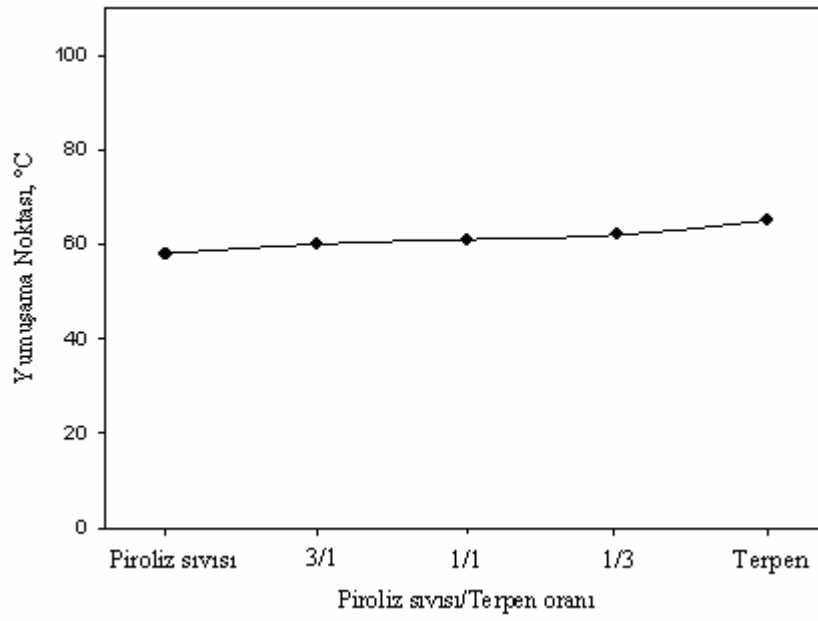


Şekil 4.61 Sıcaklığın M_n ve M_w değerlerine etkisi (t: 4 saat, ko: % 10, to: % 0)

Sıcaklığın artması ile hem M_n hem de M_w değerlerinde azalma oluşmaktadır. Bu durum, tepkime ekzotermik olduğu için sıcaklığın artmasıyla zincirlerin uzamaya fırsat bulamadan sonlandığı şeklinde yorumlanabilir. Bu nedenle sıcaklığın artması ile daha kısa, molekül ağırlıkları daha düşük ürünler elde edilmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sonlanma hızı azalır, büyüme hızı artar. Bu durum sıcaklığın azalması ile polimerin mol kütlesini artırır.

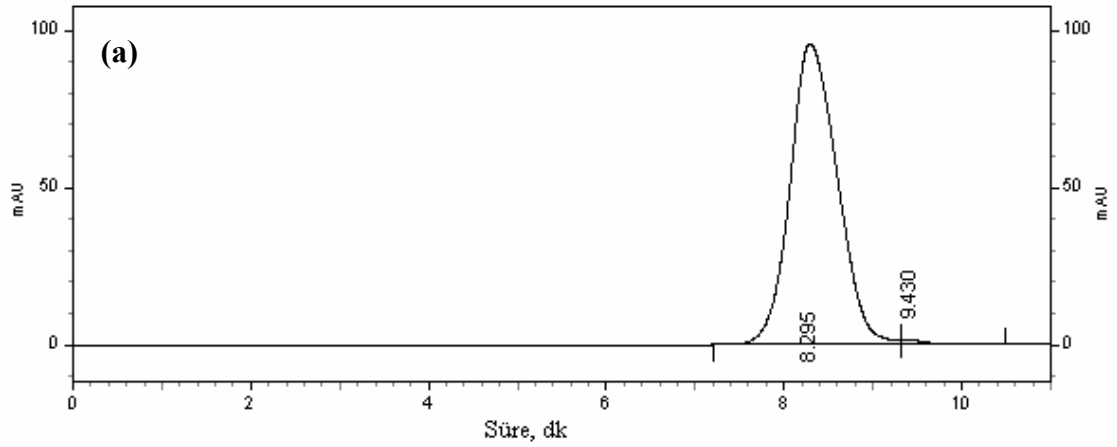
Son set deneyler, -5 °C polimerizasyon sıcaklığı, 4 saat tepkime süresi ve % 10 katalizör oranı parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında piroliz sıvısına terpen eklenerek deneyler yapılmıştır. Polimerizasyon verimi üzerine Piroliz sıvısı/Terpen oranının etkisi incelenmiş ve oranın artması ile verim değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

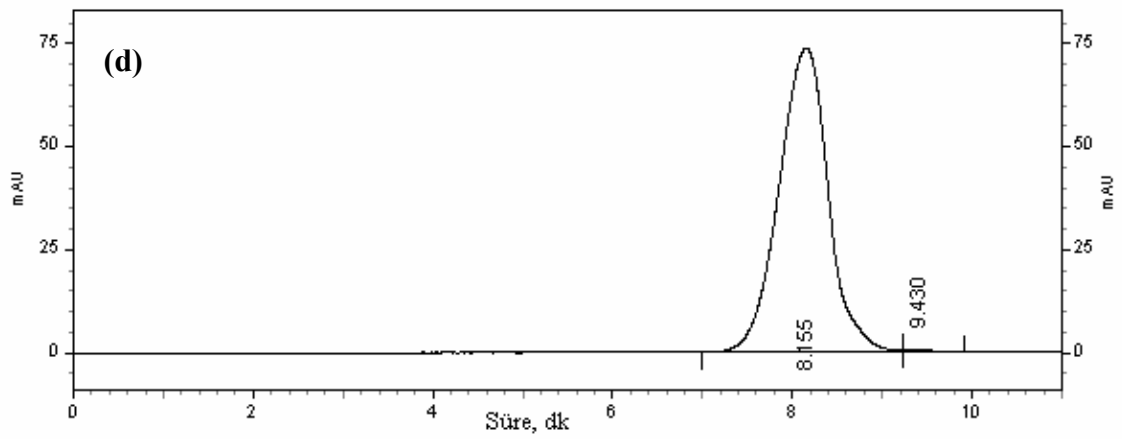
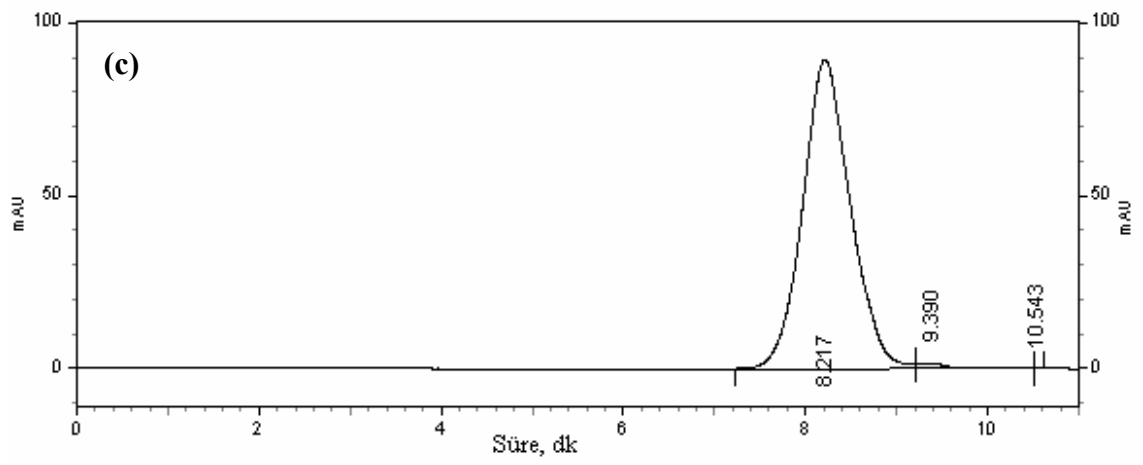
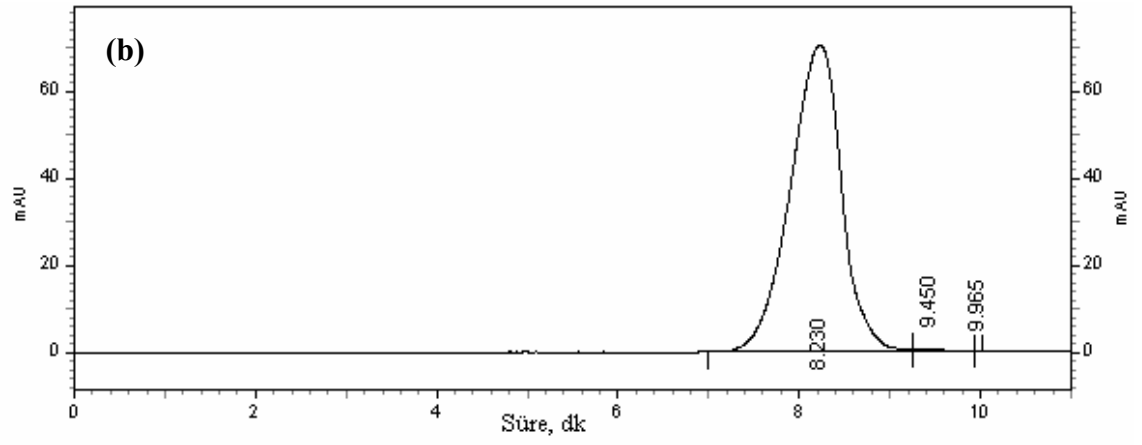
Piroliz sıvısı/Terpen oranının artması ile ürünün yumuşama noktası değişimi Şekil 4.62’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde terpen oranının artması ile yumuşama noktasında fazla bir değişimin olmadığı görülmektedir.

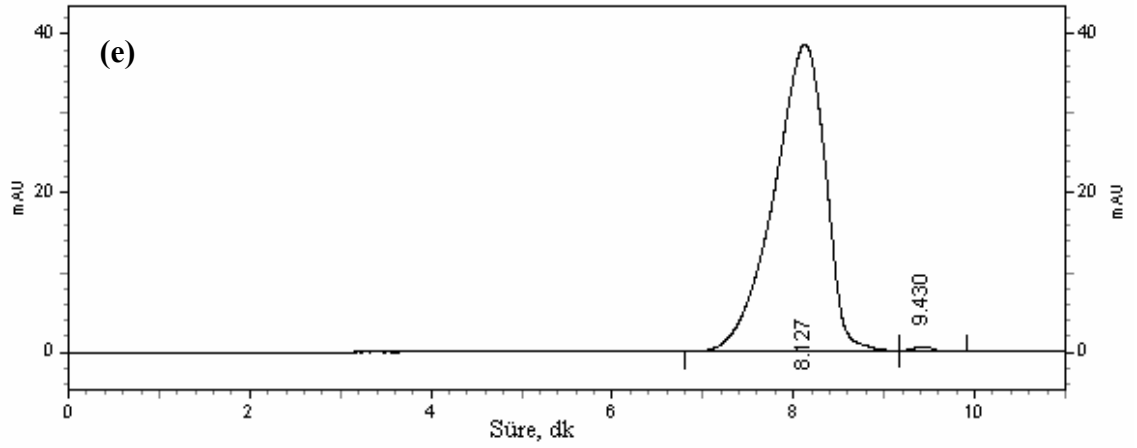


Şekil 4.62 Farklı Piroliz sıvısı/Terpen oranının yumuşama noktasına etkisi
(t: 4 saat, ko: % 10, T: -5 °C)

Farklı Piroliz sıvısı/Terpen oranı kullanılarak üretilen ürünün GPC kromatogramları Şekil 4.63’de verilmiştir. Piroliz sıvısı/Terpen oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi ise Şekil 4.64’de gösterilmiştir.

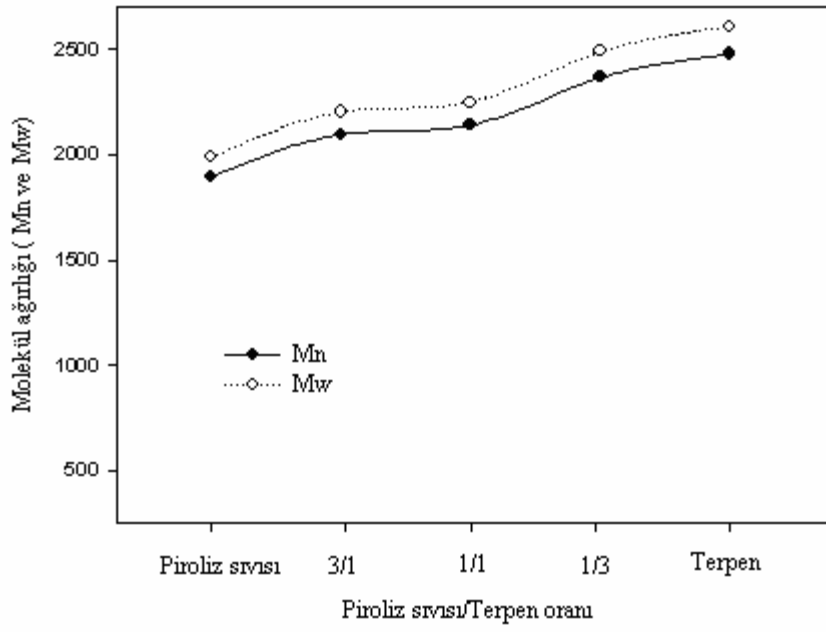




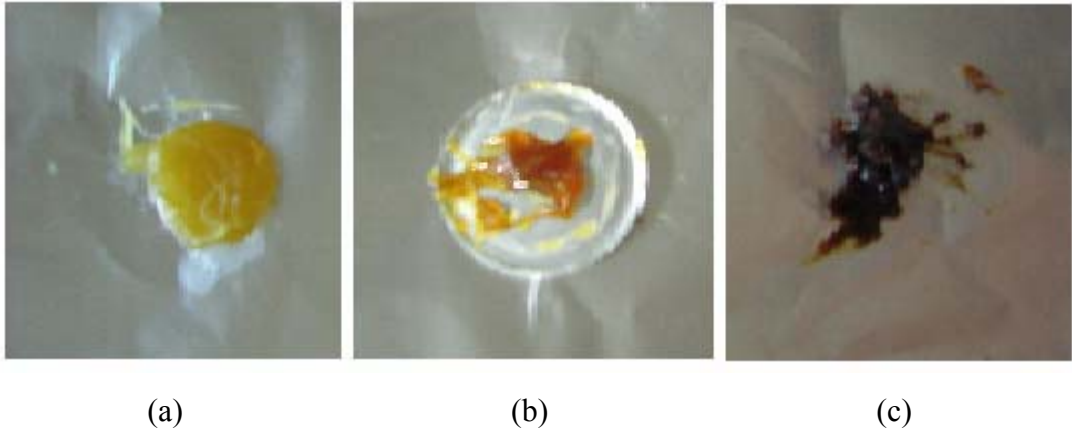


Şekil 4.63 Piroliz sıvısı/Terpen oranlarında elde edilen örneklerin GPC kromatogramları
(a) Piroliz sıvısı, (b) 3/1 Piroliz sıvısı/Terpen, (c) 1/1 Piroliz sıvısı/Terpen,
(d) 1/3 Piroliz sıvısı/Terpen, (e) Terpen

Çalışmada terpen olarak β -pinen kullanılmıştır. β -pinen bir monomerdır ve stiren, α -metilstiren gibi birçok monomerler ile yapıştırıcı, kaplama ve vernik gibi alanda kullanılabilecek kahverengi-sarı renkte, saydam ve yapışkan kopolimerler üretilebilir (Sheffer *et al.* 1983, Khan *et al.* 1985, Khan and Aktar 1990). Piroliz sıvısına belli oranlarda terpen eklenmesiyle hazırlanan karışımın polimerizasyonu sonucu sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 2000 g mol^{-1} ile 2400 g mol^{-1} arasında değişen oligomerler elde edilmiştir. Eklenen terpen oranı ile üretilen oligomerin M_n ve M_w değerleri artmıştır. Piroliz sıvısı ile koyu renkte oligomerler üretilebilirken, terpen eklenmesi ile açık renkte oligomerler üretilmiş ve üretilen oligomerler Şekil 4.65’de verilmiştir.



Şekil 4.64 Piroliz sıvısı/Terpen oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi
(t: 4 saat, ko: % 10, T: -5 °C)



Şekil 4.65 Üretilen oligomerler

- (a) Sadece terpen kullanılarak,
- (b) 1/1 oranında terpen ve piroliz sıvısı kullanılarak
- (c) Sadece piroliz sıvısı kullanılarak

Yapılan dört set deney sonucunda kullanılan parametreler ile oluşan ürünün M_n ve M_w değerleri Çizelge 4.3’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Parametreler ile M_n ve M_w değerleri değişimi

Parametreler	Parametre değerleri	M_n , g mol ⁻¹	M_w , g mol ⁻¹
Polimerleştirilmemiş piroliz sıvısı	-	427	435
Süre, saat	2	1752	1836
	3	1774	1859
	4	1785	1871
	5	1842	1932
Katalizör oranı, %	3	286	289
	5	664	682
	7	1739	1821
	10	1788	1874
	20	1785	1871
	30	1711	1793
	40	1704	1784
Sıcaklık, °C	-20	2007	2108
	-10	1874	1966
	-5	1895	1988
	0	1788	1874
	3	1739	1821
	9	1752	1836
	20	1785	1871
Piroliz sıvısı/Terpen oranı	Piroliz sıvısı	1895	1988
	3/1	2097	2204
	1/1	2140	2250
	1/3	2367	2492
	Terpen	2479	2611

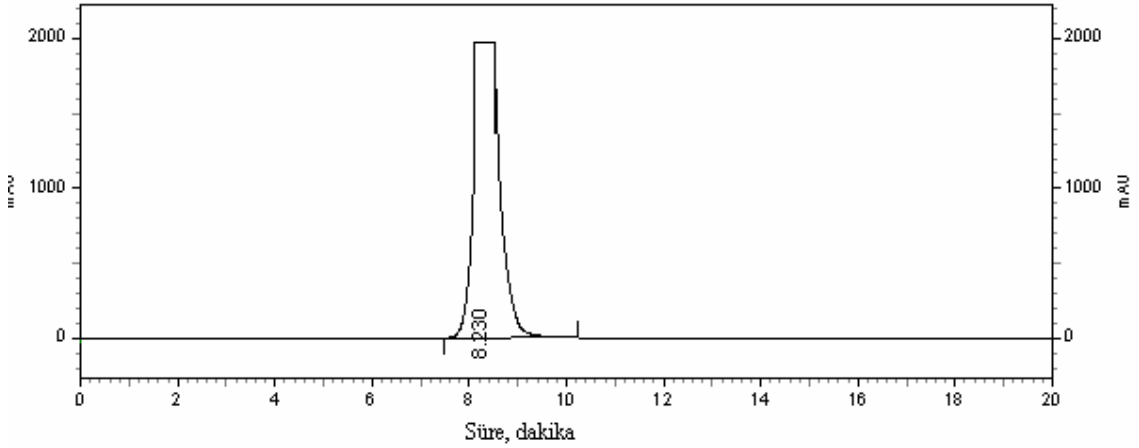
Sonuç olarak polimerizasyon sisteminde, 4 saat polimerizasyon süresi % 10 katalizör oranı ve -5 °C piroliz sıcaklığı parametreleri kullanılarak piroliz sıvısı polimerleştirilmiş ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 1895 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 1988 g mol⁻¹ olan oligomer elde edilmiştir. Piroliz sıvısı 1/1 oranında terpenle karıştırılarak ise, aynı parametreler kullanılarak sayıca ortalama molekül ağırlığı 2140 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 2250 g mol⁻¹ olan oligomer elde edilmiştir.

Üretilen oligomerin molekül ağırlığının çok yüksek olmamasının nedeni olarak aşağıdakiler verilebilir.

1. Piroliz sıvısının içinde doymamış hidrokarbonların yanında doymuş hidrokarbonlar da bulunmaktadır. Doymuş hidrokarbonlar sıvı ürünün iyot sayısını düşürmektedir.
2. Polimerizasyon sırasında polimerizasyon kabının ağzı kapalı tutulmuş olsa da bir miktar oksijen polimerizasyon ortamına girerek polimer zincirinin büyümesini engellemiş olabilir.
3. Polimerizasyon işlemi bittikten sonra polimerizasyon ortamından oluşan oligomeri ayırmak için yapılan distilasyon işleminde oligomer sıcaklığın etkisiyle tekrar parçalanmış olabilir.

Bu olumsuz şartları gidermek için bir set deney yapılmıştır. Piroliz sıvısından doymuş hidrokarbonları uzaklaştırmak için sıvı, vakum altında 178 °C'ye kadar distilasyona uğratılmıştır. Bu şartlarda elde edilen distilatın iyot sayısı 114, cam balonda kalan artığın iyot sayısı ise 84'dür. Böylece polimerizasyonda iyot sayısı 109 olan sıvı ürün yerine iyot sayısı 114 olan sıvı ürün kullanılmıştır. Polimerizasyonda kullanılan parametreler -10 °C polimerizasyon sıcaklığı, 4 saat polimerizasyon süresi ve % 10 katalizör oranıdır. Ayrıca polimerizasyon ortamından oksijeni uzaklaştırmak için polimerizasyon sisteminden 1 mL dk⁻¹ akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra ortamdan oligomeri alabilmek için ürün vakum altında distillenmiştir. Distilasyon sırasında oligomeri tekrar ısı parçalanmaya uğratmamak için sıcaklık 105 °C'yi geçmemiştir. Bu şartlarda ulaşılan polimerizasyon verimi % 82'dir. Bu değer distillenmeden kullanılan piroliz sıvısının polimerizasyon

veriminden düşüktür. Bunun nedeni piroliz sıvısında bulunan doymuş hidrokarbonların polimerizasyon işleminden önce ortamdan uzaklaştırılması olabilir. Ürün GPC’de analizlenmiş ve kromatogram Şekil 4.65’de verilmiştir.



Şekil 4.66 Distillenen piroliz sıvısı ile üretilen ürünün GPC kromatogramı

(t: 4 saat, ko: % 10, T: -10 °C, azot akış hızı: 1 mL dk⁻¹)

Kromatogram ve kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak ürünün sayıca ortalama molekül ağırlığı 2097 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise 2204 g mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Piroliz sıvısının polimerizasyondan önce distillenmesi, polimerizasyon ortamından azot gazının geçirilmesi ve oligomerin tekrar ısı parçalanmaya uğratılmadan polimerizasyon ortamından alınması ile sayıca ortalama molekül ağırlığı 1895 g mol⁻¹’den 2097 g mol⁻¹’e, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise 1988 g mol⁻¹’den 2204 g mol⁻¹’e yükseltilmiştir.

5. SONUÇ

Şırnak-Silopi asfaltitinin yarı kesikli bir reaktörde piroliz edilmesi ile elde edilen sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimlerine ısıtma hızının, sıcaklığın, vakum basıncının ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramlarından yararlanılarak ürün içindeki doymuş ve doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ karbon sayıları arasındaki dağılımları çıkarılmıştır. Katı kalıntılar FTIR ile analizlenmiştir.

Isıtma hızının sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimlerine fazlaca bir etkisi olmadığı görülmüştür. Pirolize ısıtma hızının etkisi deneylerinde, sıvı ürünlerde C9-C30 karbon sayısı aralığında hidrokarbon ürünler elde edilmiştir. Denenen ısıtma hızlarında hem doymuş hem de doymamış hidrokarbonlarda C11-C15 arasındaki ürünlerin yüzdesinin, diğerlerinden oldukça fazla olduğu görülmüştür. Orijinal asfaltitin FTIR spektrumlarında 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler asfaltitin pirolize uğraması durumunda hemen hemen kaybolmuştur.

Pirolize sıcaklığın etkisi deneylerinde sıcaklığın artması ile sıvı ve gaz ürün verimlerinde 550 °C'ye kadar bir artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra gaz ürün artışı sürdürürken sıvı ürünler gaz ürün vermek üzere tekrar bozunmaktadır. Sıcaklığın artması ile iyot sayılarında artış olmuştur. Düşük sıcaklıklarda sıvı ürünlerin daha ziyade C9-C30 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile yüksek karbon sayılı ürünlerde azalma görülmüştür. 600 °C'den sonra C20 ve üzeri karbon sayılı hidrokarbonlar içeren ürünlerin neredeyse kayboldukları gözlenmiştir. Bununla birlikte sıcaklığın artması ile doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken, doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır.

Atmosferik koşullarda yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerde C9-C23 karbon sayısı aralığında hidrokarbon ürünler tespit edilirken, 450 mmHg'da C9-C30 karbon

sayısı aralığında hidrokarbon ürünler, 650 mmHg'da ise C9-C33 karbon sayısı aralığında hidrokarbon ürünler elde edilmiştir.

Piroliz süresi etkisi deneylerinde ise 60 dakikaya kadar hem sıvı hem de gaz veriminde artış gözlenmektedir. 60 dk'dan sonrada ise önemli bir değişim olmamıştır. Sıvı ve gaza paralel olarak toplam ürün verimi artmaktadır. Piroliz süresinin artmasıyla reaktördeki katı kalıntı miktarı azalmıştır. Sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden, piroliz süresinin artmasıyla küçük karbon sayılı ürünlerin arttığı bulunmuştur. Değişik piroliz sürelerinde reaktörde kalan katının FTIR spektrumlarından, 30 dk ve 45 dk piroliz sürelerinin asfaltitin sıvı ve gaz ürün verecek şekilde bozunabilmesi için yeterli olmadığı anlaşılmıştır.

Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde, Silopi asfaltitin pirolizinin 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresinde gerçekleştirilmesi ile % 24 sıvı verimine ve % 20 gaz verimine ulaşılmıştır. Ürünün karbon dağılımı C9-C31 arasındadır. İyot sayısı ise 102.2'dir.

Yarı kesikli bir reaktörde AYPE piroliz edilmiş ve piroliz sonucu oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimlerine ısıtma hızının, sıcaklığın, vakum basıncının ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin iyot sayıları belirlenmiş ve GC/MS kromatogramlarından yararlanılarak sıvı ürün içindeki doymuş ve doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ karbon sayıları arasındaki dağılımları çıkarılmıştır.

Isıtma hızı ile ürün verimlerinde ve iyot sayılarında önemli bir değişim söz konusu değildir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden ürünün C7-C36 arası bir karbon dağılımına sahip olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile sıvı verimi 450 °C'ye kadar artmakta bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Gaz ve toplam verim artmaktadır. Sıcaklıkla iyot sayısında artış gözlenmektedir. Sıvı ürünlerin GC/MS analizlerinden, sıcaklığın artması ile doymuş hidrokarbonların belirgin bir şekilde azaldığı, doymamış hidrokarbonların ise arttığı bulunmuştur. Vakum

basıncının arttırılması ile sıvı veriminde artma gaz veriminde azalma gözlenmiştir. Piroliz süresi ile ürün verimlerinde ve iyot sayılarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde AYPE'nin pirolizinin, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresinde gerçekleştirilmesi ile % 84 sıvı verimine ve 112 iyot sayısına ulaşılmıştır.

Asfaltitin pirolizine AYPE'nin etkisinin değerlendirilmesi amacıyla asfaltite ağırlıkça 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında AYPE eklenerek yarı kesikli bir sistemde piroliz edilmiştir. Asfaltite AYPE eklenmesi ile karışımda H/C oranı artmıştır. Böylece karışımda AYPE oranının artması ile sıvı verimi artmış gaz verimi ise önce azalmış ardından artmıştır. Katı kalıntı ise azalmıştır. 1/1 Asfaltit/AYPE içeren karışımın pirolizi ile % 58 sıvı ürün verimine 109 iyot sayısına ulaşılmıştır.

Çabuk piroliz deney sisteminde asfaltit pirolize uğratılmış, oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimine sıcaklık, azot gazı, besleme akış hızı ve partikül boyutunun etkileri değerlendirilmiştir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünün iyot sayısı belirlenmiştir. Katı kalıntı FTIR ile analizlenmiştir. Ayrıca katı kalıntının % kül, % uçucu madde ve % sabit karbon değerleri belirlenmiştir.

Pirolize sıcaklığın etkisi deneylerinde, sıcaklık ile sıvı ürün verimi 700 °C'ye kadar artmakta bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. İyot sayısı ise beklenildiği gibi artmaktadır. Katı toplama kabından alınan katı kalıntının FTIR spektrumlarından asfaltitin yapısında bulunan organik yapıların sıvı ve gaz ürün verecek şekilde bozulduğu gözlenmiştir. Ancak bu bozunma yarı kesikli sistemde olduğu kadar etkin değildir. Piroliz sıcaklığının artması ile katı kalıntıda % uçucu madde oranı azalmış % sabit karbon oranı artmıştır.

Çabuk piroliz sisteminde asfaltitin pirolizinde asfaltitin kekleşme ve koklaşma özelliğinin yüksek olması nedeni ile reaktör çıkışında tıkanmalar oluşmuştur. Bu durum reaktörden azot gazının geçirilmesi ile önlenmiştir. Denenen besleme akış hızları ile ürün verimlerinde ve iyot sayılarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Partikül boyutunun küçülmesi ile sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış gözlenmiştir. Bu, serbest düşmeli çabuk piroliz sisteminde partikül boyutunun artması ile tepkime süresinin azaldığı ve iç aktarım dirençlerinin arttığı şeklinde açıklanabilir. Bu durum reaktör boyunun uzatılması ve besleme akış hızının azaltılması ile değiştirilebilir. Partikül boyutunun büyümesi ile % uçucu madde değeri artmakta % sabit karbon değeri ise azalmaktadır.

Asfaltitin pirolizine AYPE'nin etkisinin değerlendirilmesi amacı ile asfaltite ağırlıkça 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında AYPE eklenmiş ve karışımlar çabuk piroliz deney sisteminde pirolize uğratılmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünün iyot sayısı belirlenmiştir. Katı kalıntı FTIR ile analizlenmiştir.

Karışım AYPE oranının artması ile sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi ve iyot sayısı azalmıştır. İşlem görmemiş asfaltitte bulunan 1000, 1500 ve 3000 cm^{-1} civarında gözlenen pikler 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın pirolizi sonucu oluşan katı kalıntının FTIR spektrumunda azalmaktadır.

Yarı kesikli piroliz sistem ile serbest düşmeli çabuk piroliz sistemi birlikte değerlendirildiğinde, çabuk piroliz sisteminde, oluşan ürünün ortamdan hemen uzaklaştırılması, ikincil bozunmaların önlenmesi gibi avantajların olması yanı sıra yarı kesikli sistemde yapılan piroliz ile maksimum sıvı verimine ve maksimum iyot sayısına ulaşılmıştır. Polimerizasyon için önem arz eden bu parametreler nedeni ile polimerizasyonda, 1/1 oranında Asfaltit/AYPE içeren karışımın yarı kesikli sistemde pirolizi sonucu oluşan sıvı ürün kullanılmıştır.

Şırnak Silopi asfaltitine ağırlıkça 1/1 oranında AYPE'nin eklenmesi ile hazırlanan karışımın, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresinde piroliz edilmesi ile iyot sayısı 109 olan sıvı ürün elde edilmiştir. Bu ürünün polimerizasyon deneylerinde, tepkime süresi, katalizör oranı, sıcaklık ve terpen oranının polimerizasyon verimine etkisi incelenmiştir. Tepkime süresi ile polimerizasyon veriminde, elde edilen ürünün yumuşama noktasında ve M_n ile M_w değerlerinde önemli bir değişim oluşmamıştır.

Katalizör oranının artması ile % 10 $AlCl_3$ oranına kadar verimin hızlı arttığı bu noktadan sonra artış hızının yavaşladığı belirlenmiştir. M_n ve M_w değerleri ise % 10 katalizör oranına kadar artmış, bu noktadan sonra ise azalmıştır. Polimerizasyon tepkimesinin ekzotermik olması nedeni ile sıcaklığın azalması ile verim ve elde edilen ürünün yumuşama noktası artmaktadır. Ürünün M_n ve M_w değerleri ise sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Sıcaklığın artması ile daha kısa zincirli, molekül ağırlıkları daha düşük ürünler elde edilmiştir. Polimerizasyon ortamına terpen eklenmesi ile sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 2000 ila 2400 arasında, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise yaklaşık 2200 ila 2600 arasında değişen daha açık renkte oligomerler elde edilmiştir.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 435 olan piroliz sıvısının belirlenen şartlarda polimerizasyonu sonucunda, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 1988 olan oligomer elde edilmiştir. Oligomerin molekül ağırlığını artırmak için; piroliz sıvısı polimerizasyondan önce distillenmiş, polimerizasyon ortamından azot gazı geçirilmiş ve oligomer tekrar ısı parçalanmaya uğratılmadan polimerizasyon ortamından alınmıştır. Böylece sayıca ortalama molekül ağırlığı 2097, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ise 2204 olan oligomer elde edilmiştir.

Sonuç olarak yarı kesikli bir sistemde Şırnak-Silopi asfaltiti ve AYPE'nin eş pirolizi ile elde edilen sıvının, $AlCl_3$ katalizörü ve β -pinen (Terpen) eşliğinde polimerizasyona uğratılabileceği böylece yerli kaynak olan Şırnak-Silopi asfaltitinin ve çok büyük

miktarda atık oluşturan AYPE'nin değerlendirilebileceği bulunmuştur. Bundan sonraki çalışma ise üretilen bu oligomerin kullanım alanlarının belirlenmesi olabilir.

KAYNAKLAR

- Abakay, H., Ayhan, F.D., Kahraman, F. 2004. Selective oil agglomeration in Sırnak asphaltite beneficiation. *Fuel*, 83; 2081-2086.
- Akrami, H.A., Yardim, M.F., Akar, A., Ekinci, E. 1997. FT-i.r. Characterization of pitches derived from Avgamasya asphaltite and Raman-Dinçer heavy crude. *Fuel*, 76; 1389-1394.
- Alagöz, R. 2002. Polietilen atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-17 s., Ankara.
- Ali, S., Garforth, A.A., Haris, D.H., Rawlence, D.J., Uemichi, Y. 2002. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysis Today*, 75; 247-255.
- Altun, N.E., Hicyilmaz, C., Kök, M.V. 2003. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67; 369-379.
- Anonim. 1946. Harbolit kömürlü bir asfalt, MTA, 1-35 s., Ankara
- Anonim. 1976. Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesi olanaklarının araştırılması, MTA, 17-31 s., Ankara.
- Anonim. 1977. Güneydoğu Anadolu zuhurlarının çok yönlü değerlendirilmesi projesi, MTA, 5-18 s., Ankara.
- Anonim. 2001. Madencilik özel ihtisas raporu. DPT, 42-66 s., Ankara.
- Apak, E., Yardim, M.F., Ekinci, E. 2002. Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Göynük oil shale: vacuum distillation and hexane extraction. *Carbon*, 40; 1331-1337.
- Ballice, L. 2002. Classification of volatile products evolve from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63; 267-281.
- Ballice, L., Reimert, R. 2002. Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65; 207-219.
- Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Reimert, R., Schulz, H. 1998. Classification of volatile products evolve during temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish oil shale with low density polyethylene. *Fuel*, 77(13); 1431-1441.
- Ballice, S., Sağlam, M. 2003. Co-pyrolysis of Göynük-oil shale and Şırnak-asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis products by capillary GC total stream sampling technique. *Fuel*, 82; 511-522.
- Basan, S., 2001. Polimer kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi yayını, 24 s., Sivas.
- Baysal, B. 1994. Polimer kimyası. ODTÜ yayını, 33-34 s., Ankara.
- Buchacher, P., Fischer, W., Aichholzer, K.D., Stelzer, F. 1997. *J. of Molecular Catalysis A*, 115; 163-171.
- Collin, D., Bujnowska, B., Polaczek, J. 1997. Co-coking of coal with pitches and waste plastics. *Fuel Processing Technology*, 50; 179-184.
- Çiçek, B., Bilgesü, A., Şenelt, M.A., Pamuk, V. 1996. Desulphurization of coals by flash pyrolysis followed by magnetic separation. *Fuel Processing Technology*, 46; 133-142.
- Demirbaş, A. 2002. Asphaltite yields from five types of fuel via different methods. *Energy Conversion and Management*, 43; 1091-1097.
- Dominguez, A., Blanco, C.G., Barriocanal, C., Alvarez, R., Diez, M.A. 2001. Gas

- chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene waste. *Journal of Chromatography A*, 918; 135-144.
- Gürbüz, Ü.B., Küçükbayrak S. 1996. Briquetting of İstanbul-Kemerburgaz lignite of Turkey. *Fuel Processing Technology*, 47; 111-118.
- Hamamcı, C. 1984. Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin külünden yararlanma yollarının araştırılması. Doktora tezi. Dicle Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-12 s., Diyarbakır.
- Hamamcı, C., Kahraman, F., Düz, M.Z. 1997. Desulfurization of southeastern Anatolian asphaltites by the Meyers method. *Fuel Processing Technology*, 50; 171-177.
- Jossifov, C., Ilieva, O., 2002. Copolymerization of benzoquinone with norbornene. *J. of Molecular Catalysis A*, 190; 235-239.
- Karaduman, A. 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-22 s., Ankara.
- Karaduman, A., Koçak, M.Ç., Bilgesü, A.Y. 2003. Flash vacuum pyrolysis of low density polyethylene in a free-fall reactor. *Polymer-Plastics technology and Engineering*, 42(2); 181-191.
- Karaduman, A., Şimşek, E.H., Çiçek, B., Bilgesü, A.Y. 2001. Flash pyrolysis of polystyrene waste in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60; 179-186.
- Karagöz, S., Yanık, J., Uçar, S., Sağlam, M., Song, C. 2003. Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas over non-acidic and acidic catalysts. *Applied Catalysis A*, 242; 51-62.
- Khan A.R., Akhtar, T. 1990. Cationic terpolymerization of styrene α -methyl styrene and β -pinene. *Pak. J. Sci. Res.*, 33(3); 73-76.
- Khan, A.R., Akhtar, T. Yousufzai, A.H.K. 1987. Copolymers from α -pinene. Part 4. *Pakis. J. Sci. Res.* 30(4); 311-314.
- Khan, A.R., Yousufzai, A.H.K., Jeelani, H.A., Akhter, T. 1985. Copolymers from α -pinene. *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 22(12); 1673-1678.
- Kırk, R.E., Othmer, D.F. 1953. Hydrocarbon resins. *Encyclopedia of Chem. Tec.*, John Wiley and Sons, 1; 191-206.
- Koç, A., Bilgesü, A., Alibeyli, R., Koçak, M.Ç. 2004. A factorial experimental design for oxidative thermal decomposition of low-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72; 309-315.
- Lebküchner, R.F., 1969. Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin zuhur ve teşekkülleri. MTA, 125-127 s., Ankara.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85; 1201-1211.
- Marvel, C.S., James, R. H., Longong, T.D. 1959. Polymerization of β -pinene with zigler type catalysts. *J. Polym. Sci. XL*; 551-555.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deak, G., Jover, B., Kallo, D. 2004. Thermal and thermocatalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72; 235-242.
- Nomura S., Kato, K., Nakagawa, T., Komaki, I. 2003. The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization. *Fuel*, 82; 1775-1782.
- Orhun, F. 1969. Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin özellikleri, metamorfoz dereceleri ve klasifikasyon problemleri. MTA, 146-157 s., Ankara.
- Özel F.M. 1993. Hidrokarbon reçinelerinin polimerizasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara

- Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 38-59 s., Ankara.
- Pietila, H., Silova, A., Sheffer, H. 1970. Cationic polymerization of β -pinene, styrene and α -methyl styrene. *J. Of polymer Sci Part A-1*, 8; 727-737.
- Puente, G., Klocker, C., Sedran, U. 2002. Conversion of plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B*, 36; 279-285.
- Saccheo, S., Gioia, G., Grassi, A., Bowen, D.E., Jordan, R.E. 1998. Olefin polymerization promoted by monodicarbollide complexes of group 4 metals. *J. of Molecular Catalysis A*, 128; 111-118.
- Saçak, M., 2004. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, 12-178 s., Ankara.
- Sanvhez-Solis, A., Estrada, M.R. 1996. On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 52; 305-309.
- Scheirs, J., Kaminsky, W. 2006. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics. John Wiley and Sons, 605-621 s., UK.
- Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodriguez, J.M., San Miguel, G. 2005. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73; 79-87.
- Sheffer, H., Greco, G., Paik, G. 1983. The characterization of styrene- β -pinene polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 28; 1701-1705.
- Stenzel, O., Brüll, R., Wahner, U.M., Sanderson, R.D., Raubenheimer, H.G. 2003. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid. *J. of Molecular Catalysis A*, 192; 217-222.
- Xu, W.C., Kumagai, M. 2003. Sulfur transformation during rapid hydrolysis of coal under high pressure by using a continuous free fall pyrolyzer. *Fuel*, 82; 245-254.
- Xu, W.C., Kumagai. 2002. Nitrogen evolution during rapid hydrolysis of coal. *Fuel*, 81; 2325-2334.
- Xu, W.C., Matsuoka, K., Akiho, H., Kumagai, M., Tomita, A. 2003. High pressure hydrolysis of coals by using a continuous free-fall reactor. *Fuel*, 82; 677-685.
- Yuan, J.C., Silva, L.C., Gomez, P.T., Valrga, P., Campos, J.M., Ribeiro, M.R., Chien, J.C.W., Marques, M.M. 2005. Living and block polymerization of α -olefines using a Ni(II)- α -diimine catalyst containing OSiPh₂Bu groups. *Polymer*, 46; 2122-2132.
- Zanzi, R., Sjöström K., Björnbom, E. 1995. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75(5); 545-550.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Melike KIROĞLU SEZER

Doğum Yeri: Ünye/ORDU

Doğum Tarihi: 16.06.1979

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ünye Lisesi (1993-1995)

Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi (1995-1999)

Yüksek Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi (1999-2002)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Cumhuriyet Üniversitesi, 2000-2003

Ankara Üniversitesi, 2003-devam etmektedir.

Yayınları

“Silopi asfaltinin yarı kesikli reaktörde pirolizi” isimli yayın Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi dergisinde yayınlanmak üzere kabul edilmiştir.

“Farklı taşıyıcıların kalsiyum hidroksitin iletkenliği üzerine etkisi” isimli yayın Türk Diş Hekimliği dergisinde yayınlanmak üzere kabul edilmiştir.

“Periapikal bölgenin PH değişikliklerine kalsiyum hidroksit karışımlarının etkisi”, Cumhuriyet Üniversitesi, Dişhekimliği fakültesi Dergisi, Cilt:7, Sayı:2-2004.