

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYPE ATIKLARININ RAFİNERİ ARTIKLARI İLE ISIL VE KATALİTİK
BOZUNDURULMASI**

Mustafa AL-HURMIZY

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYPE ATIKLARININ RAFİNERİ ARTIKLARI İLE ISIL VE KATALİTİK BOZUNDURULMASI

Mustafa AL-HURMIZY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Gittikçe artan dünya nüfusu ve artan enerji ihtiyacını karşılamak için yeni enerji kaynaklarının araştırılmasının yanında, mevcut enerji kaynaklarının da etkin kullanılması önem arz etmektedir. Plastik atıkların ve petrol rafineri artıklarının değerlendirilmesi mevcut kaynakların etkin kullanılması olarak değerlendirilecek iki enerji kaynağıdır. Bu atıkların değerlendirilmesi hem ekonomik hem de ağırlaşan çevre kanunları açısından da zorunluluk arz etmektedir. Bu bağlamda düşünüldüğünde bu atıkların beraber değerlendirilmesi son yıllarda üzerinde çalışılan araştırma konularından birisidir.

Bu tez kapsamında, AYPE (Alçak Yoğunluk Polietilen) plastik atıkları ile Kerkük rafinerisinin artıklarının 375-450°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde, ısıl ve katalitik bozundurulması araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda, 250 ml, paslanmaz çelik reaktör (otoklav) kullanılmıştır. Katalizör olarak ise ticari alumina destekli Ni-Mo metalik katalizörü kullanılmıştır. Bozundurma sonucunda oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, sıvı ve gaz ürün yüzdeleri toplam dönüşüm olarak tanımlanmıştır. Sıvı, gaz, katı ve toplam dönüşüm, sıcaklık, süre, AYPE/rafineri artıkları oranı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yanında, parlama noktası, fraksiyonlu destilasyonu, setan sayısı yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, en yüksek sıvı oluşumu AYPE ısıl bozundurulmasında 400°C'ta %87.67 olarak elde edilmiştir. Aynı deneyde toplam dönüşüm de %98.29 olarak bulunmuştur. AYPE'nin ısıl bozundurulmasında sıcaklık 375°C'den 450°C'ye çıkarıldığında reaktörde kalan katı kalıntı miktarı %55.11'den %2.27'ye inmektedir. AYPE plastik atığı ile VGO rafineri artığının 1/1 oranındaki ısıl bozundurulmasında ise bu miktar %51.09'dan %4.8'e ve AYPE/VR 1/1 oranı için ise %48.29'dan %19.79'a inmektedir. Katalitik bozundurulmadan elde edilen sonuçlara göre katalizör miktarının artışı ile sıvı ürün oluşumunu azaltmakta, katı miktarı artmakta ve gaz miktarında ise önemli bir değişiklik olmamaktadır.

Sonuç olarak, ısıl bozundurulmadan elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonucu tanımlanan sıvı ürünlerde karbon sayısı C6-C10 arasındaki ürünler ağırlıktadır. Bu ürünlerin yüzdelерinin toplamı AYPE için %66.67, AYPE/VGO için %50.95 ve AYPE/VR için %41.98 olarak bulunmuştur. Bu değerlere dayanarak elde edilen sıvı ürünlerin nafta (C5-C10) ve kerosene (C10-C14)'e yakın ürünler olduğu söylenebilir.

Ekim 2012, 93 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroлиз, AYPE, plastik atıklar, petrol atıkları, ısıl bozundurma, geri kazanım, VGO

ABSTRACT

Master Degree Thesis

THERMAL AND CATALYTIC DECOMPOSITION OF LDPE WASTES WITH REFINERY RESIDUE

Mustafa AL-HURMIZY

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

In order to meet the increasing demand of energy caused by the constant rise of the world population, it is highly important to search for new energy resources, as well as using the current energy resources efficiently. Making use of plastic wastes and petrol refinery residues provides two resources of energy, which would lead to the efficient use of energy resources. Recycling of these wastes is good for the economy and it is also an obligation due to the environmental laws, which are getting tougher. Looking at the issue from this perspective, the joint use of these wastes has become a popular research subject during recent years.

Within the context of this thesis, the thermal and catalytic degradation of LDPE (Low Density Polyethylene) plastic wastes and Kirkuk refinery wastes at the 375-450 °C and under nitrogen atmosphere has been researched. In the experimental works, 250 ml, stainless steel reactor (autoclave) has been used. Commercial alumina supported Ni-Mo metallic was used as catalyst. The amounts of liquid, gas and solid waste was determined by weight measurements. Also, the total conversion is defined as the percentage of liquid and gaseous products. The effect of the temperature, reaction time, LDPE/refinery residues ratio on the liquid, gas, solid yields and total conversion were examined. The obtained liquid products analysis were carried out such as well as the GC-MS, flash point, fractional distillation, cetane number have been done.

According to the results of the experiment, the highest liquid formation in LDPE thermal degradation has been reached as %87.67 at the heat range of 400°C were obtained. In the same experiment, the total conversion was found to be %98.29. When the temperature of LDPE's thermal degradation was increased from 375°C to 450°C, the solid residue amount has decreased from 55.11% to 2.27%. This amount of LDPE waste plastic and VGO refinery residue in 1/1 range, has decreased from %51.09 to %4.8 and for LDPE/VR (in 1/1 range) was decreased from %48.29 to %19.79. When the amount of catalyst increase in catalytic degradation, the amount of liquid products decrease, solid waste amount increase and gas amount is not significant change.

As a result, within the liquid products defined after the GC-MS analysis of thermal degradation acquired liquid products, the products within the C6-C10 carbon number range make up the majority. In addition, within the analysed liquid products, the total percentage of the C6-C10 carbon products was 67.23% for LDPE, 52.87% for LDPE/VGO and 41.98% for LDPE/VR. Based on these values, it is possible to say that the acquired liquid products are close to naphtha (C5-C10) and kerosene (C10-C14).

October 2012, 93 pages

Key Words: Pyrolysis, LDPE, plastic wastes, petroleum residue, thermal degradation, recycling, VGO

TEŐEKKÖR

“AYPE Atıklarının Rafineri Artıkları ile Isıl ve Katalitik Bozundurulması” konulu Yüksek Lisans çalıŐmalarım boyunca bilgisi ve yardımları ile maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve sabırla danıŐmalığımyı yapan sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN’a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalıŐmam süresince yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK’e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Yrd. Doç. Dr. Emine YAĐMUR’a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teŐekkÖr etmeyi borç bilirim. Ayrıca deneyde kullandığım reaktÖrÖn yapımında yardımlarını benden esirgemeyen ArŐ. Gör. İbrahim BİLİCİ ve Teknisyen Kadir YILMAZ’a ve ATEKLAB’da çalışan tÖm arkadaşlarıma ve her zaman yürekleri ile yanımda olan anneme, babama, kardeŐlerime ve arkadaşlarıma sonsuz teŐekkÖr ederim.

Mustafa AL-HURMIZY

Ankara, Ekim 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Yakıtlar	7
2.1.1 Doğal gaz	7
2.1.2 LPG (Sıvılaştırılmış Petrol Gazları)	8
2.1.3 Motor benzini	9
2.1.4 Uçak benzini	10
2.1.5 Dizel	11
2.1.6 Fuel oil	12
2.2 Petrol ve Atıkları	13
2.2.1 Petrol	13
2.2.1.1 Doymuşlar	14
2.2.1.2 Aromatikler	16
2.2.1.3 Reçineler	17
2.2.1.4 Asfaltenler	17
2.2.2 Petrol atıkları	18
2.2.2.1 Vakum gaz yağları (VGO, Vacuum Gas Oil)	18
2.2.2.2 Vakum kalıntısı (VR, Vacuum Residue)	19
2.2.2.3 Petrol tankı dip çamuru	19
2.3 Polimer, Plastikler ve Atıkları	19

2.3.1 Polimer ve plastik	19
2.3.2 Polietilen	25
2.3.3 Plastik atıklar	27
2.3.4 Plastik geri kazanım yöntemleri	29
2.3.4.1 Birincil mekanik geri kazanım	30
2.3.4.2 İkincil mekanik geri kazanım	30
2.3.4.3 Üçüncül geri kazanım (Enerji geri kazanımı)	30
2.3.4.4 Dördüncül geri kazanım (Kimyasal geri kazanım)	31
2.4 Kaynak Araştırması	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1 Materyal	36
3.2 Yöntem	37
3.2.1 Isıl bozundurma deney sistemi	37
3.2.2 Sıvı ürünün analizleri	40
3.2.2.1 Parlama (Alevlenme) noktası	41
3.2.2.2 Fraksiyonlu destilasyon	41
3.2.2.3 Setan sayısı	42
3.2.2.5 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi GC-MS	44
4. DENEYSEL BULGULAR	45
4.1 Bozundurma Sıcaklığın Etkisi	45
4.2 Isıl Bozundurma Süresinin Etkisi	52
4.3 Bozundurmada Katalizörün Etkisi	54
4.4 Sıvı Ürünlerin Analizi	61
4.4.1 Parlama noktası	61
4.4.2 Fraksiyonlu destilasyon	62
4.4.3 Anilin noktası ile setan sayısı	65
4.4.4 GC-MS analizleri	66
4.4.4.1 Bozundurma sıvılarının GC-MS analizleri	66

4.4.4.2 Fraksiyonlu destilasyon sıvılarının GC-MS analizi	71
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	86
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	93

KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
GC-MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
HXs	Heksanda Çözünen
IOM (IM)	Hiçbir Çözücüde Çözünmeyen
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazları
PE	Polietilen
PET	Polietilen Teraftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
THFs	Tetrahidrofüran'de Çözünen
TOLS	Toluende Çözünen
UV	Ultra Viyole
VGO	Vakum Gaz Yağları
VR	Vakum Kalıntı
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 2005-2010 yılları arasında plastik talebi tahmini	4
Şekil 1.2 2004 yılında Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri	5
Şekil 1.3 Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı	5
Şekil 2.1 Kurşunsuz benzin A ve B'nin karbon sayısı dağılımı	10
Şekil 2.2 Uçak benzini karbon sayısı dağılımı	11
Şekil 2.3 Dizel yakıtı karbon sayısı dağılımı	12
Şekil 2.4 Ham petrolün çeşitli bileşenlerinin kaynama noktası ile değişimi	15
Şekil 2.5 Doymuş fraksiyonların çeşitli bileşenleri	16
Şekil 2.6 Aromatik, reçine ve asfalten moleküllerin yapısı	18
Şekil 2.7 Termoplastik ürünler	22
Şekil 2.8 Termoset ürünler	24
Şekil 2.9 Elastomerler	25
Şekil 2.10 Polietilen ürünler	27
Şekil 2.11 Bazı plastiklerin kodları	29
Şekil 3.1 Isıl bozundurma deney sistemi	38
Şekil 4.1 AYPE'nin ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	45
Şekil 4.2 AYPE/VGO'nun 1/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi ..	46
Şekil 4.3 AYPE/VGO'nun 3/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi ..	47
Şekil 4.4 AYPE/VGO'nun 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi ..	48
Şekil 4.5 AYPE/VR'nin 1/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	49
Şekil 4.6 AYPE/VR'nin 3/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	50
Şekil 4.7 AYPE/VR'nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	51
Şekil 4.8 AYPE'nin farklı sürelerde ısıl bozundurması	52
Şekil 4.9 AYPE/VGO'nun 1/1 oranında farklı sürelerde ısıl bozundurması	53
Şekil 4.10 AYPE/VR'nin 1/1 oranında farklı sürelerde ısıl bozundurması	54
Şekil 4.11 NiMo-120 ile AYPE'nin katalitik bozundurması	55
Şekil 4.12 NiMo-700 ile AYPE'nin katalitik bozundurması	56
Şekil 4.13 NiMo-120 ile AYPE/VGO'nun katalitik bozundurması	56
Şekil 4.14 NiMo-700 ile AYPE/VGO'nun katalitik bozundurması	57
Şekil 4.15 NiMo-120 ile AYPE/VR'nin katalitik bozundurması	58
Şekil 4.16 NiMo-700 ile AYPE/VR'nin katalitik bozundurması	59

Şekil 4.17 AYPE'nin NiMo-700 ile düşük sıcaklıktaki katalitik bozundurması	60
Şekil 4.18 AYPE sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarı	62
Şekil 4.19 AYPE/VGO sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarı	63
Şekil 4.20 AYPE/VR sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarı	64
Şekil 4.21 Toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu değerleri	65
Şekil 4.22 AYPE'nin 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	66
Şekil 4.23 AYPE/VGO'nun 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	68
Şekil 4.24 AYPE/VR'nin 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	70
Şekil 4.25 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	71
Şekil 4.26 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	73
Şekil 4.27 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	74
Şekil 4.28 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	76
Şekil 4.29 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	77
Şekil 4.30 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	79
Şekil 4.31 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	81
Şekil 4.32 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	82
Şekil 4.33 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromotogramı	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Toplam plastik hammadde arzı içinde üretim ve ithalatın payı	2
Çizelge 1.2 2011 Yılında plastik hammadde yerli üretimi	3
Çizelge 1.3 2010-2011 Yıllarında toplam plastik hammadde arzı	3
Çizelge 1.4 Tüketimin plastiklere göre dağılımı	3
Çizelge 1.5 Dünyada kanıtlanmış petrol rezervlerin dağılımı	6
Çizelge 3.1 Rafineri atıkların bazı özellikleri	36
Çizelge 3.2 NiMo katalizörün özellikleri	36
Çizelge 3.3 Kalsinasyon aşamaları	37
Çizelge 3.4 Yapılan deneylerin karakteristik özellikleri	40
Çizelge 3.5 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı	43
Çizelge 4.1 AYPE'nin NiMo-700 ile 425°C sıcaklığında ısıl ve katalitik bozundurması	60
Çizelge 4.2 AYPE'nin 375°C sıcaklığında yapılan katalizörlü ve katalizörsüz bozundurması	61
Çizelge 4.3 Parlama noktası analizi sonuçları	62
Çizelge 4.4 Yoğunluk, API gravite, Anilin noktası, Dizel indeksi ve Setan sayısı değerleri	65
Çizelge 4.5 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler	67
Çizelge 4.6 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler	69
Çizelge 4.7 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler	70
Çizelge 4.8 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	72
Çizelge 4.9 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	73
Çizelge 4.10 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	75
Çizelge 4.11 AYPE sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı	75

Çizelge 4.12 AYPE/VGO'nun 400°C'taki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	77
Çizelge 4.13 AYPE/VGO'nun 400°C'taki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	78
Çizelge 4.14 AYPE/VGO'nun 400°C'taki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	79
Çizelge 4.15 AYPE/VGO sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı	80
Çizelge 4.16 AYPE/VR'nin 400°C'taki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	81
Çizelge 4.17 AYPE/VR'nin 400°C'taki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	83
Çizelge 4.18 AYPE/VR'nin 400°C'taki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler	84
Çizelge 4.19 AYPE/VR sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı	85

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun gittikçe artması ve kıt enerji kaynakları yüzünden enerji dünyamızın en önemli konularından birisi haline gelmiştir. Enerji ihtiyacı için yeni enerji kaynakları arandığı gibi mevcut kaynakların da etkin değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Rafineri ve plastik artıkları bunlardan birisidir. Ağır petrol artıkları piroliz veya hidrokraking gibi ısı ve katalitik parçalama yöntemleri ile kullanılabilir yakıtlara dönüştürülmeye çalışılmaktadır. Plastikler ise günlük hayatta kullandığımız malzemelerde, giyim sektöründe, inşaat sektöründe, otomotiv sanayiinde, sulamada, tarımda, elektronik sanayiinde, tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde ve buna benzer bir çok sektörde temel ham madde veya yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Plastiklerin bu kadar geniş bir alanda kullanılması, ucuzluğu, seri ve kolay üretimi, uzun ömürlü ve yüksek dayanım, hafiflik, nem almama, elektrik iletkenliğinin olmaması, çok düşük ısı iletkenliği, şekillendirme ve renklendirmenin kolay olması, katı veya esnek olabilmesi, temiz görünümü gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ancak, bu kadar çok kullanım alanına sahip olan plastikler kullanım ömrü sonunda atık teşkil etmektedir. Bu atıklarında enerji kaynağı olarak kullanılması önemlidir.

Plastikler enerji kaynağı olarak ekonomik değerinin yanında, bozunma sıcaklıklarının yüksek olması, UV ışınlarına dayanıklı olmaları ve doğada döngüyü sağlayan biyolojik aktivitelere karşı dayanıklı olmalarından dolayı doğada uzun süre bozunmadan kalabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı çevre kirliliğine sebep olmakta ve ağırlaşan toplumsal baskı nedeniyle plastiklerin değerlendirilmesi yasal zorunluluk haline gelmektedir (Karaduman vd. 2006).

Bu plastik atıkların, bertaraf etme probleminin olması sebebiyle geri kazanım yöntemleri ile değerlendirilmesi, hem çevre açısından hem de plastikler petrolden elde edildikleri için ekonomik açıdan da önem arz etmektedir. Bu sebeplerden dolayı gerek petrol artıklarının ve gerekse plastik atıkların ekonomiye kazandırılması gittikçe artan enerji kaynağı ihtiyacına katkı yapacak niteliktedir. Ayrıca geleneksel hafif petrol

rezervlerinin hızlı tüketimi dolayısıyla düşük kaliteli petrol hammadde geliştirmek için artan ihtiyacı arttırmıştır (Ahmaaruzzaman ve Sharma 2005).

Plastik sektöründe hammaddede dışa bağımlılık önemini korumaktadır. Nitekim çizelge 1.1’de görüldüğü gibi 2010 yılında toplam hammadde arzı içinde yerli üretimin payı %15 ithalatın payı ise %85 olarak gerçekleşmiştir. Yerli üretilen PP, PE ve PVC’de üretimin toplam arz içindeki payı %8, %28 ve %17, PET’de ise %41 olarak gerçekleşmiş ancak bunların dışındaki tüm plastik hammaddeler %100 oranında ithalatla karşılanmaktadır.

Çizelge 1.1 Toplam Plastik Hammadde Arzı İçinde Üretim ve İthalatın Payı (Anonim 2011)

	İTHALAT		ÜRETİM		TOPLAM ARZ	
	2009	2010	2009	2010	2009	2010
PP	1.161.985	1.370.000	126.919	126.919	1.288.904	1.496.919
PE	818.743	989.000	389.712	389.712	1.208.455	1.378.712
PVC	617.557	725.000	153.369	153.369	770.926	878.369
PS	279.902	334.000			279.902	334.000
PET	170.199	218.000	150.000	150.001	320.199	368.001
ABS	63.474	84.000			63.474	84.000
DİĞERLERİ	743.894	963.499			743.894	963.499
TOPLAM	3.855.754	4.683.499	820.000	820.001	4.675.754	5.503.500

Kaynak: TÜİK - PETKİM

2011 yılında, PETKİM tarafından toplam 670.000 ton PE, PP ve PVC, diğer üreticiler tarafından da 150.000 ton civarında PET imal edildiği ve 2011 yılında üretimin aynı düzeyde ve benzer kompozisyonda gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Diğer taraftan, çizelge 1.2’de görüldüğü gibi, 2011 yılında toplam plastik hammadde üretimi içinde AYPE, YYPE, PVC, PP ve PET’in payının 2010 yılındaki ile aynı düzeyde kaldığı bilinmektedir.

Çizelge 1.2 2011 Yılında plastik hammadde yerli üretimi (Anonim 2012a)

Plastik Hammadde Yerli Üretimi / (Ton)		
	2011	% Pay
LDPE (AYPE)	185.000	23
LDPE (AYPE- T)	121.000	15
HDPE (YYPE)	84.000	10
S - PVC	153.000	19
PP - HOMOPOLİMER	127.000	15
PET	150.000	18
TOPLAM	820.000	100

Kaynak : PETKİM ve diğer üreticiler

Çizelge 1.3'de görüldüğü gibi, 2011 yılında plastik hammadde arzı 6.04 milyon ton olarak gerçekleşmiş ve 2010 yılına kıyasla % 10 artmıştır.

Çizelge 1.3 2010-2011 Yıllarında toplam plastik hammadde arzı (Anonim 2012a)

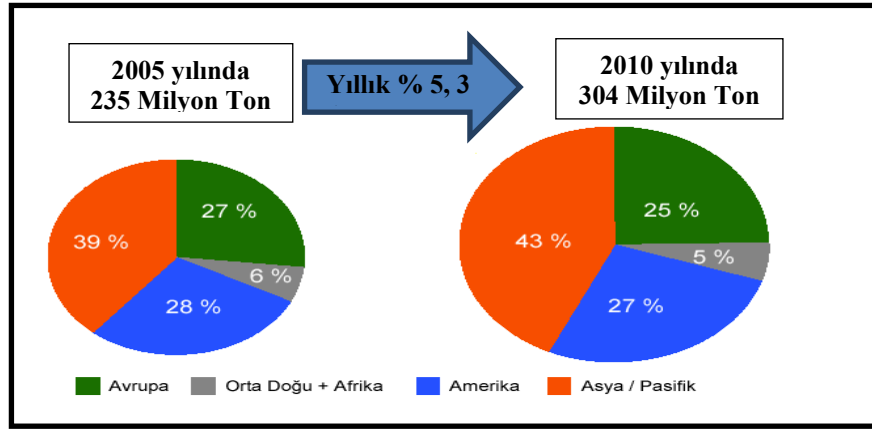
Toplam Plastik Hammadde Arzı (1.000 Ton)			
	2010	2011	% Artış
Üretim	820	820	-
İthalat	4.669	5.218	12
Toplam Arz	5.489	6,038	10

Türkiye'de plastik tüketiminin ağırlığını çizelge 1.4'de görülmektedir. Nitekim günlük hayatta çok sık karşılaştığımız plastikler polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polistiren (PS) gibi plastiklerden oluşturulmaktadır.

Çizelge 1.4 Tüketimin plastiklere göre dağılımı (Anonim 2003)

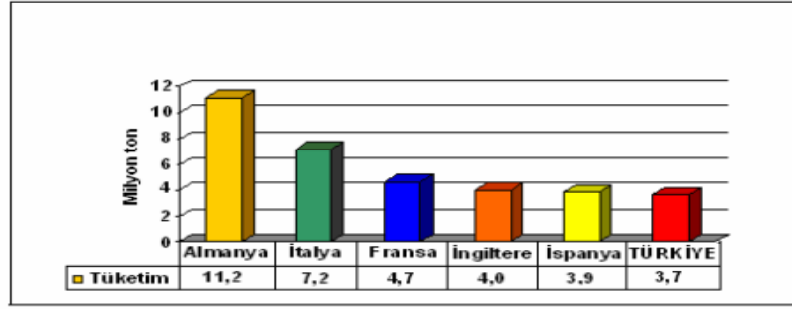
Tüketilen Plastikler	Tüketim Yüzdesi, %
Polipropilen, PP	23
Polivinilklorür, PVC	19
Alçak Yoğunluk Polietilen, AYPE	18
Yüksek Yoğunluk Polietilen, YYPE	8
Polisitren, PS	7
Elastomer	7
Polietilen Teraftalat, PET	5
Poliüretan, PUR	5
Mühendislik Plastikleri	3
Diğer	5

1949 yılında dünyada plastik üretimi 1.3 milyon ton civarında iken 1976 yılında 50 milyon tonu, 1989 yılında 100 milyon tonu, 2002 yılında 200 milyon tonu aşmış ve 2005 yılında 235 milyon tona ulaşmıştır. Dünya plastik üretimi 1950-2005 yılları arasında geçen 55 yıllık süre içinde yılda ortalama %9.9 artış hızı ile gelişmiştir. Bu hızlı gelişme neticesinde dünya plastik talebinin 2010 yılına kadar yılda ortalama %5.3 oranında artacağı ve 2010 yılında 304 milyon tonu açacağı tahmin edilmiştir. Şekil 1.1'de 2005 yılında %39 olan Asya Pasifik'in payının 2010 yılına kadar % 43'e çıkması, Avrupa'nın payının ise %27'den % 25'e düşmesi beklenmiştir.



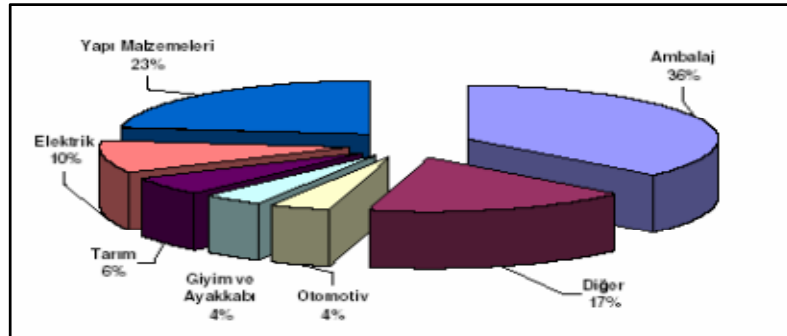
Şekil 1.1 2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini(Anonim 2008)

Türkiye 2005 yılında 3.7 milyon tona yaklaşan plastik işleme kapasitesi ile Avrupa ülkeleri içinde İspanya'dan sonra 6.ncı sırada yer almaktadır (Şekil 1.2). Almanya 11.2 milyon tonluk tüketim miktarıyla ilk sırada yer almakta, Almanya'yı İtalya, Fransa ve İngiltere takip etmektedir.



Şekil 1.2 2004 yılında Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri (Anonim 2008a)

Şekil 1.3'de Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı görülmektedir. Buna göre başta ambalaj sektörü olmak üzere yapı malzemeleri, elektrik-elektronik, tarım, otomotiv ve giyim sektörü atıkları Türkiye'de önde gelen atık kaynakları arasında sayılabilir (Kangallı 2007).



Şekil 1.3 Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı

Dünyada enerji kaynağının ana unsuru fosil yakıtlardır ve fosil yakıtların en önemli olanı da şüphesiz petroldür. 1991-2011 yıllar arasında dünyada kanıtlanmış petrol rezervlerin dağılımı çizelge 1.5'de verilmiştir (Anonim 2012c).

Çizelge 1.5 Dünyada kanıtlanmış petrol rezervlerin dağılımı

Ülke	1991 yılı rezervleri (milyar varil)	2001 yılı rezervleri (milyar varil)	2011 yılı rezervleri (milyar varil)	2011 yılı rezervlerindeki payı
Venezuela	62.6	77.7	296.5	%17.9
S. Arabistan	260.9	262.7	265.5	%16.1
Kanada	40.1	180.9	175.2	%10.6
İran	92.9	99.1	151.2	%9.1
Irak	100.0	115.0	143.1	%8.7
Kuveyt	96.5	96.5	101.5	%6.1
BAE	98.1	97.8	97.8	%5.9
Rusya	---	73.0	88.2	%5.3
Libya	22.8	36.0	47.1	%2.9
Nijerya	20.0	31.5	37.2	%2.3
ABD	32.1	30.4	30.9	%1.9
Kazakistan	---	5.4	30.0	%1.8
Katar	3.0	16.8	24.7	%1.5
Diğer	203.7	144.6	163.8	%9.9
Toplam	1,032.7	1,267.4	1,652.6	%100.0

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıtlar

Yirminci yüzyılın başına kadar benzin, ham petrolden distilasyonla gazyağı elde edilirken çıkan atık bir maddeydi. İç yanmalı motorların bulunuşu petrol ürünlerine ihtiyacı artırdı. Daha sonra benzin ve dizel yakıtlarıyla çalışan çiftlik araçları yapımına yönelindi ve bunların kullanımı yaygınlaşarak tarımda yüksek verimlere ulaşıldı. Petrolün bulunuşu ve hızla gelişen rafinasyon yöntemleriyle üretilen yakıtlar, 21. yüzyılın ortalarına kadar dünyadaki en önemli yakıt olan kömürün yerini almaya başladı (Beşergil 2009).

Günümüzde her ne kadar alternatif yakıtlar olsa da motor yakıtları hala fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil tabanlı yakıtlar: Doğal gaz, LPG, Benzin (motor ve uçak benzini), Dizel ve Fuel oil olarak sıralanabilir (Beşergil 2009).

2.1.1 Doğal gaz

Doğal gazın ne olduğu bilinmeden önce insanlara gizemli bir hadise gibi görünmüştür. Yeraltındaki gaz kaçağının, mesela şimşek çakması sebebiyle yanmaya başlamasını pek çok medeniyet şaşkınlıkla karşılamış ve bu olaylar, yerin derinliklerinden yaratılan bir işaret kabul edilerek pek çok batıl inancın kökü olmuştur. Antik Yunanistan'daki Parnasus dağında (M.Ö. 1000 yıllarında) bir çoban tarafından fark edilmiş ve bunun bir kehanet olduğunu düşünülerek alevin oluştuğu yere bir mabet yapılmıştır. Çinliler M.Ö. 500 yıllarında bu alevlerden yararlanmaya başlamışlar; gaz sızıntıları olduğu alanları belirleyerek bambulardan boru hatlarıyla gazı çeşitli yerlere taşımış ve deniz suyunu ısıtarak tuzundan arındırıp içme suyu elde etmişlerdir (Beşergil 2009).

1785 yılında ilk defa kömürden elde edilen doğal gaz, evleri ve sokakları aydınlatmada Britanya'da, daha sonra 1816 yılında Amerika'da kullanılmıştır. Fakat kömürden elde edilen doğal gaz, yeraltındaki kadar verimli değildir ve çevre kirliliği yönünden de

olumsuz bir yakıttır. 1859 yılında Edwin Darke Amerika’da 69 feet derinliğinde ilk yer altı doğal gaz kuyusunu açmıştır. 1885’de Robert Bunzen hava ve doğal gazla yanan, ısıtma ve yemek pişirmede güvenle kullanılan Bunzen bekiyi yapmıştır. 1891’de doğal gazın boru hatlarıyla taşımacılığının başlaması ile evler, iş yerleri, sanayi ve elektrik üretimi gibi alanlarda da hızla kullanımı genişledi (Beşergil 2009).

Doğal gaz metan, etan, propan, bütanlar, pentanlar ve heksanlar karışımıdır. Bunlardan başka da az miktarda (%0-0.5 hacimce) karbon dioksit, helyum, hidrojen sülfür ve azot da içerir. Doğal gazın en önemli bileşenleri hacimce %70-90 arasında değişen metan ve %0-20 etandır. Propan miktarı da etandan biraz daha azdır (Beşergil 2009).

2.1.2 LPG (Sıvılaştırılmış Petrol Gazları)

LPG üretiminin 1904 yılında doğal gazdan sıvı benzin fraksiyonlarının ayrılmasıyla başladığı söylenebilir. İlk öncelerde şişlenerek aydınlatma için kullanılan, propanla birlikte diğer doğal gaz sıvı hidrokarbonlarını da içeren karışım ilerleyen senelerde benzin bileşenlerinden arındırılıp basınç altında sıvılaştırılarak bugün LPG olarak bildiğimiz ürüne dönüştürülmüştür. Şişlenmiş gaz 1910 yılında, portatif sobalarda ve asetilene başka seçenek olarak kaynak işlerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1920 yılında rafinasyon teknolojileri kullanılarak çok saf ve fazla miktarda propan elde edilmiş, basınçlı özel silindireler ve regülatörler geliştirilmiştir; böylece LPG gazın ticari amaçlı kullanımı başlanmıştır (Beşergil 2009).

LPG, doğal gaz, petrol proseslerinden ve petrol rafinerilerinden elde edilen bir yan üründür; genellikle %90 propan, %2.5 bütan ve hidrokarbonlar ile az miktarda etan ve propilen içeren hidrokarbonlar karışımıdır; ancak propan ve bütan kullanım alanlarına göre farklı olabilir. LPG kolay depolanan ve kolay taşınabilen bir yakıttır, normal basınç ve sıcaklıkta gaz, orta basınçlar altında sıvıdır. LPG renksiz, kokusuz ve kolay alevlenebilir (Anonim 1980).

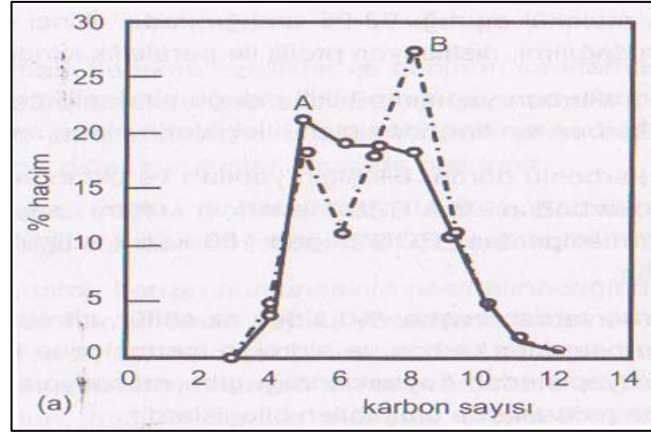
2.1.3 Motor benzini

Rafineri ürünlerinin en önemlisi olan motor benzini, iç yanmalı motorlarda (uçak motorları hariç) kullanılan ve kaynama aralığı 35-215°C dolayında olan bir hidrokarbon karışımıdır. Benzinin önemli kalite özellikleri oktan sayısı (vuruntu önleme), buhar basıncı (çevre kontrolü) ve uçuculuktur (motorun çalışması ve buhar sıkışması). Oksidasyon ve pası karşı da koruma amaçlı olarak benzine gerekli katkı maddeleri ilave edilir (Beşergil 2009).

Benzin yüzlerce kompleksi hidrokarbon bir karışımdır; hidrokarbonlar parafinik, olefinik, aromatik yapıda ve farklı miktarlardadır. Bir benzinin özellikleri ve performansını bileşiminde bulunan hidrokarbonlar ve oksijenatlar belirler (Anonim 1980).

Benzinlerin ana bileşenleri parafinik hidrokarbonlardır; kararlıdır, havada temiz bir alevle yanar; oktan sayıları içerdikleri moleküllerin dallanma derecesine ve karbon atomlarının konumlarına göre değişir. Aromatik hidrokarbonlar ise öncelerinde %40 oranında kullanılmıştır, daha sonra %20'nin altına kadar düşürülmüştür, çok zehirlidir, ancak oktan sayıları oldukça yüksektir. Olefinik hidrokarbonlar benzinin doymuş hidrokarbonlardan kalan kısmını oluşturur, kararsızdırlar, havada isli bir alevle yanarlar. Alkenlerde, çift bağlı C-C atomları vardır, çok az miktarda kullanılır, reaktiftir, toksiktir, ancak oktan sayıları yüksektir. Alkinlerde ise karbon-karbon aralarında üçlü bağlar vardır, iyi rafine edilmemiş benzinde çok az miktarda bulunurlar.

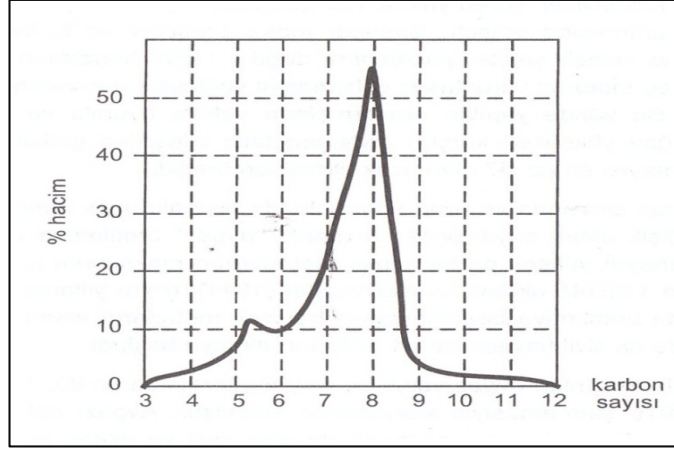
Şekil 2.1'de iki farklı bileşimde (A ve B) kurşunsuz benzinin C3 ten C12 ye kadar karbon sayısı dağılımı izlenmektedir; A'da C5, B'de C8 karbonlu bileşikler ağırlıktadır. Ortalama karbon sayıları hesaplandığında A için C6.9 ve B için C7.1 bulunur (Beşergil 2009).



Şekil 2.1 Kurşunsuz benzin A ve B'nin karbon sayısı dağılımı

2.1.4 Uçak benzini

1940'lı yıllarda pistonlu uçak motorların geliştirilmesiyle kurşun bileşik katkı maddeleriyle harmanlanan değişik oktan sayılı uçak benzinleri (87, 100/130 ve 115/145 oktanlı) üretildi. Günümüzdeki uçak benzinleri oktan sayısı yükseltici kurşun bileşikleri içeren 80, 100 ile kurşunsuz 82 oktanlı uçak benzinleridir. Uçak benzini sadece hidrokarbonlar karışımıdır; oksijenli (alkoller ve etreler gibi) bileşenler içermez. Parafinler uçak benzininin ana bileşenidir; izoparafinler yakıtın özelliklerinde olumlu etkiler yapar, bütan haricinde normal parafinler yakıtı olumsuz etkiler. Aromatikler ise yakıtın anti-vuruntu özelliklerini artıran bileşiklerdir, ancak düşük-sıcaklıkta akışkanlık özelliğini olumsuz yönde etkiler. Monoaromatiklerin miktarı distilasyon değerleriyle sınırlandırılmıştır. Neftenler ise çok düşük derişimlerde (< %1) bulunur, genellikle yakıt özellikleri üzerinde herhangi bir etkisi olmaz (Beşergil 2009). Şekil 2.2'de uçak benzininin karbon sayısı dağılımını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi uçak benzinin 3 ile 12 aralığında karbon sayılı ve C8 ağırlıklıdır (Beşergil 2009).



Şekil 2.2 Uçak benzini karbon sayısı dağılımı

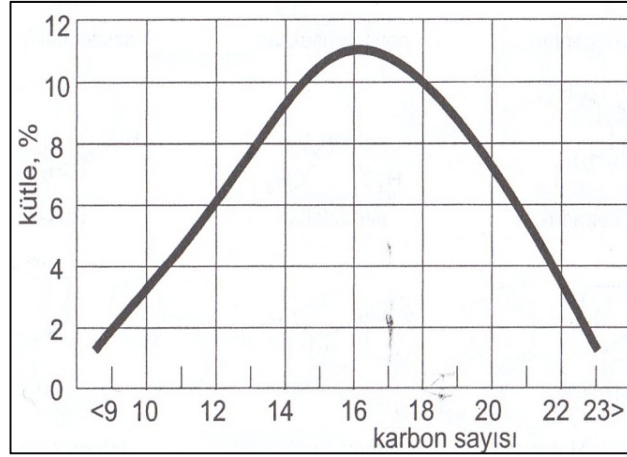
2.1.5 Dizel

1892 yılında Rudolf Dizel kömür tozuyla çalışan içten yanmalı pistonlu motor patentini aldı, ancak bu yakıtla çalışamadı. Dizel sıvı petrol yan ürünlerden biriyle çalışmalarını sürdürdü. 1922’de Robert Bosh dizel motorları için yakıt injeksiyon sistemi geliştirmeye başladı ve 1927’de ilk injeksiyon pompasını yaptı.

Dizel yakıtı ham petrolden elde edilir ve tüm ham petroldeki gibi parafinik, naftenik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Normal parafinlerin setan sayıları çok yüksek, ancak düşük-sıcaklıkta akışkanlık özellikleri iyi değildir ve hacimsel ısı değerleri düşüktür (Anonim 1980).

Aromatik bileşiklerin düşük-sıcaklık özellikleri ve hacimsel ısı değerleri çok iyidir, buna karşın setan sayıları çok düşüktür. İzoparafinler ve naftenlerin bu özellikleri, normal parafinler ve aromatikler arasındadır.

Şekil 2.3’de dizel yakıtı karbon sayısı dağılımını göstermektedir. Dizel yakıtlarının karbon sayısı 8 ile 23 aralığında bulunmuştur (Beşergil 2009).



Şekil 2.3 Dizel yakıtı karbon sayısı dağılımı

2.1.6 Fuel oil

“Distilat Fuel Oiller” olarak dizel yakıtlarını da içine alan genel sınıflama tarif edilebilir. Fuel oiller rafineri distilatlarından ve kalıntılardan elde edilir. Distilat ürünler distilasyonla elde edilen fraksiyonlardır; kalıntı ham petrolün değerli ürünlerini elde etmek için çeşitli proseslerden geçirildikten sonra kalan ve artık rafine edilmeyen kısımlardır. Kalıntı yakıtlarını tanımlamak zordur; çünkü işlenen ham petrolün menşesine ve üretim proseslerine bağlıdır. Ancak proses dip ürünlerindeki temel bileşenlere göre kalıntı yakıtların bileşimi hakkında yaklaşık bir bilgi elde edinilebilir (Beşergil 2009).

Kalıntı bir yakıtın kabaca bir bileşeni asfaltanlar, reçineler ve sıvı hidrokarbonlardır. Asfaltanlar yüksek molekül ağırlıklı ve karbon/hidrojen oranı çok yüksek hidrokarbonlardır, karmaşık yapıları az miktarda diğer elementleri de içerir. Reçineler düşük molekül ağırlıklı asfaltanlar gibi düşünülebilir; bunlar moleküler dispersiyonla gerçek çözeltiler oluşturmaya yatkın bileşiklerdir. Sıvı hidrokarbon ortamındaki reçinelere “maltenler” denir. Sıvı hidrokarbonlar ise karbon/hidrojen oranı ve molekül ağırlıkları reçinelerde daha düşüktür, bu sebeple diğer bileşenler için solvent görevi yapar (Anonim 1980).

2.2 Petrol ve Atıkları

2.2.1 Petrol

İnsanlığın en önemli ve vazgeçilmez gereksinimlerinden birisi enerjidir. Enerji üretiminde kullanılan çeşitli kaynakların başında fosil yakıtlar gelmektedir. Petrol, kömür ve doğal gaz fosil yakıt denilince akla gelen ilk enerji kaynaklarıdır.

Dünyanın bugünkü birincil enerji tüketiminde petrol %40'lık pay ile ilk sırayı alırken, doğalgaz %23 ile %28'lik payı olan 2. sıradaki kömürün ardından 3. sırada gelmektedir.

Dünyanın en önemli enerji ve sanayi ham maddelerinden biri olan petrolün şimdiye kadar değişik tarifleri yapılmış ve oluşumu konusunda çeşitli varsayımlar ileri sürülmüştür. Genel olarak petrolün, tarih öncesi yaşamış hayvanların cesetlerinin yer altında uzun yıllar gömülü kalıp, zamanla et ve yağ kalıntılarının içermiş oldukları hidrokarbonların sıcaklık ve basınç altında kil, kum gibi doğal katalizörlerin etkisi ile bozundurulmasından oluşmuş bir fosil yakıttır. Kaynağına göre değişmekle birlikte ham petrol, C60'a kadar hidrokarbon zinciri içeren moleküller bulundurabilmektedir. Tipik bir petrol bileşiminde (ağırlıkça), karbon %84-87, hidrojen %11-14, kükürt %0-5, oksijen %0-3, azot %0-1, As, Fe, Pb, Ni, ..vs 25-500 ppm arasında bulunmaktadır. Rafine edilmiş petrolden ayırt etmek için ham petrol diye isimlendirilen sıvı petrol, ticari açıdan en önemli olanıdır. Yerküre içerisinde organik materyalin başkalaşımı ile oluşmuş ve gözenekli kayalar içerisinde depolanmış sıvı haldeki hidrokarbonlara ham petrol adı verilir. Petrolün başındaki "ham" terimi bir hammadde olduğunu ve henüz işlenmediğini gösterir. Ham petrolden, rafinerilerde bileşenlerine ayrıştırılarak (damıtılarak) günlük yaşamımızda kullandığımız pek çok ara madde ve akaryakıt ürünleri elde edilir. Ham petrol başlıca sıvı hidrokarbonlarla, değişen oranlarda çözülmüş gazlardan, katranlardan ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Petrol gazı, imal edilmiş gazdan ayırt etmek için genelde doğal gaz olarak adlandırılmış olup, büyük çoğunlukla metan gazı içeren hafif parafin hidrokarbonlarından oluşmaktadır.

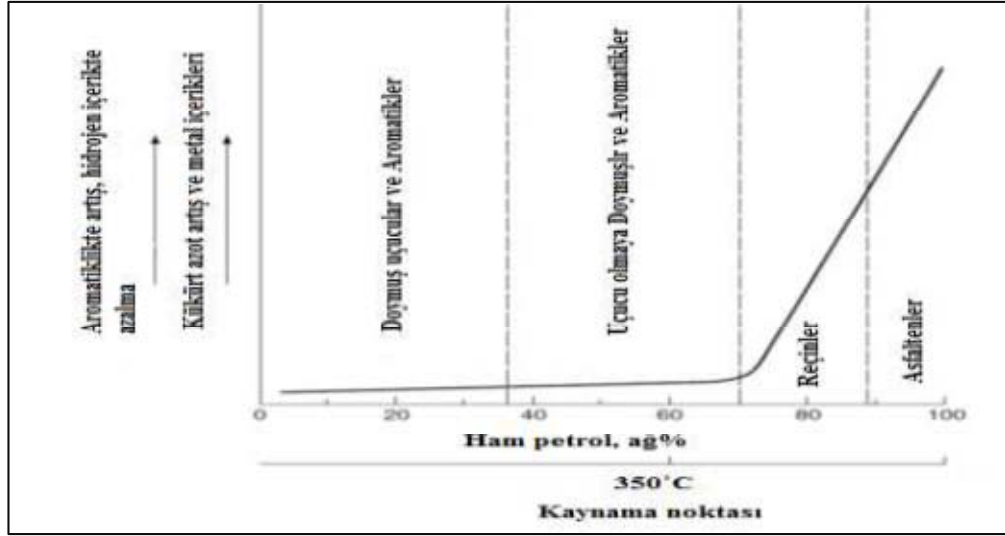
Genel olarak, petrol bileşenleri iki ana grupta toplanmaktadır: İyi tanımlanmış ve uçucu C7- kesimi ve sınırlı tanımlanmış ve görece az uçucu C7+ kesimi. C7- kesimi karbon sayıları 7 ye kadar olan bütün saf hidrokarbon bileşenleri ve bu aralıktaki bütün izomerleri de içermektedir. C7- kesimi, saf bileşik türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça iyi anlaşılmış ve bilimsel kaynaklarda kaydedilmiştir. C7+ kesimi ise artan zincir uzunluğu ve dolayısıyla hidrokarbonların birden çok izomer sahibi olabilmeleri nedeniyle çok daha karmaşıktır. Bu bileşenler grubu çözünürlük özelliklerine göre; Doymuşlar, Aromatikler, Reçineler ve Asfaltanlar olmak üzere dört ana kesite ayrılabilir (Hassan 2011).

2.2.1.1 Doymuşlar

Doymuş kesimini ikiye ayırmak mümkündür:

1. Parafinler: Doymuş hidrokarbonlar, düz veya dallanmış zincirler şeklindedirler, fakat halka yapısına sahip değildirler.
2. Naftenler: Bir ya da birden fazla halka içeren doymuş hidrokarbonlardır (James vd. 1999).

Ham petrolde bulunan parafin miktarı, ham petrolün türüne göre değişmektedir. Fakat herhangi bir ham petrolün içerisindeki parafinik hidrokarbonların oranı genellikle artan moleküler ağırlıkla azalır ve buna bağlı olarak aromatiklik ve heteroatomların (azot, oksijen ve kükürt) ilgili oranı artış gösterir (Şekil 2.4) (Hassan 2011).

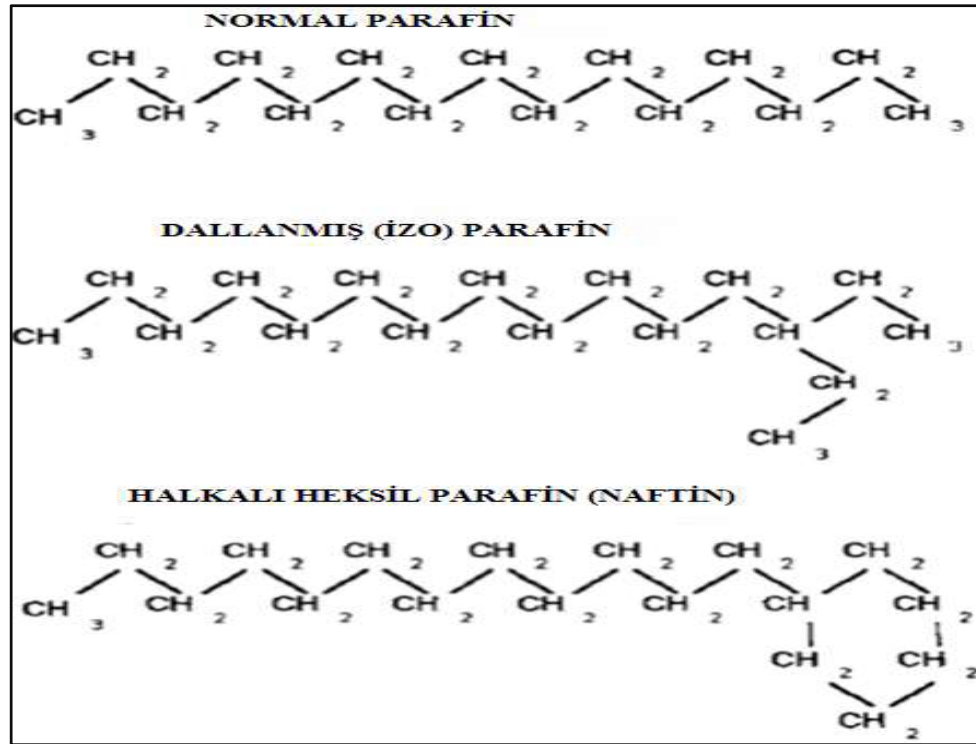


Şekil 2.4 Ham petrolün çeşitli bileşenlerinin kaynama noktası ile değişimi

Naftenler (kaynama noktası 150°C – 200°C arası) ağır benzin kesimlerinde bulunur. Naften halkaları çeşitli sayıda karbon atomundan oluşabilir. Sentetik hidrokarbonların arasında üç, dört, beş, altı, yedi veya sekiz karbon atomundan oluşan halkalar bulunmaktadır. Ham petrol kesimlerinin genellikle temel olarak beş ve altı-karbonlu halkalar içerir. Düşük derecede kaynar kesimlerden yalnızca beş ve altı ögeli halkalı naftenler izole edilmiştir. Termodinamik araştırmalar da beş ve altı halkalı naftenlerin en kararlı naftenler olduklarını göstermektedir. Naftenik asitler temel olarak siklopentan ve sikloheksan halkalar içermektedir. Sikloparafinler (naftenler) bileşen moleküllerin beşten fazla karbon atomu içerdiği tüm kesimlerde görülebilmektedir.

Çeşitli sikloparafin serileri, kombinasyonlarında beş veya altı ögeli halkalar taşıyıcı ve çok halkalı (polisiklik) yapılar olarak bulunurlar. Petroldeki sikloparafin içeriği hidrokarbonların tümünün % 60'ı kadar olabilmektedir. Fakat ham petrolün farklı kaynama aralıklarına sahip kesitlerinde sikloparafin içeriği çok değişiklik göstermez ve dar bir aralıkta seyrederek. Yine de, bu bileşenlerin yapıları aynı ham petrol içerisinde değişiklik gösterebilir. Bu değişiklikler kesimlerin moleküler ağırlık ve kaynama ağırlığına bağlı olabileceği gibi, bir ham petrol türünden diğerine de değişiklik gösterebilmektedirler.

Naftenlerin temel yapısal değişiklikleri molekülde var olan halkaların sayıdır. Tek ve çift halkalı naftenler genellikle petrolün düşük derecede kaynar kesitlerinde bulunan temel sikloparafin çeşitleridir. Kaynama noktaları veya moleküler ağırlıkları alkil zincirlerinin varlığı ile artar. Makina yağları gibi daha yüksek derecelerde kaynayan kesitler ise molekül başına iki ile altı arasında halka içerebilmektedir. Bu kimyasal sınıfların örnekleri aşağıdaki gibidir, kimyasal yapıları Şekil 2.5’de verilmiştir (James vd. 2006).



Şekil 2.5 Doymuş fraksiyonların çeşitli bileşenleri

2.2.1.2 Aromatikler

Aromatikler, parafinler ve naftenlerden kimyasal ve fiziksel olarak farklı hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Aromatikler en az bir benzen halka yapısına sahiptirler. Karşılıklı atomlar çifte aromatik bağlarla bağlıdır ve bu nedenle aromatikler adını alır. Aromatikler parafin mumları için oldukça iyi çözücüler olarak bilinmektedirler.

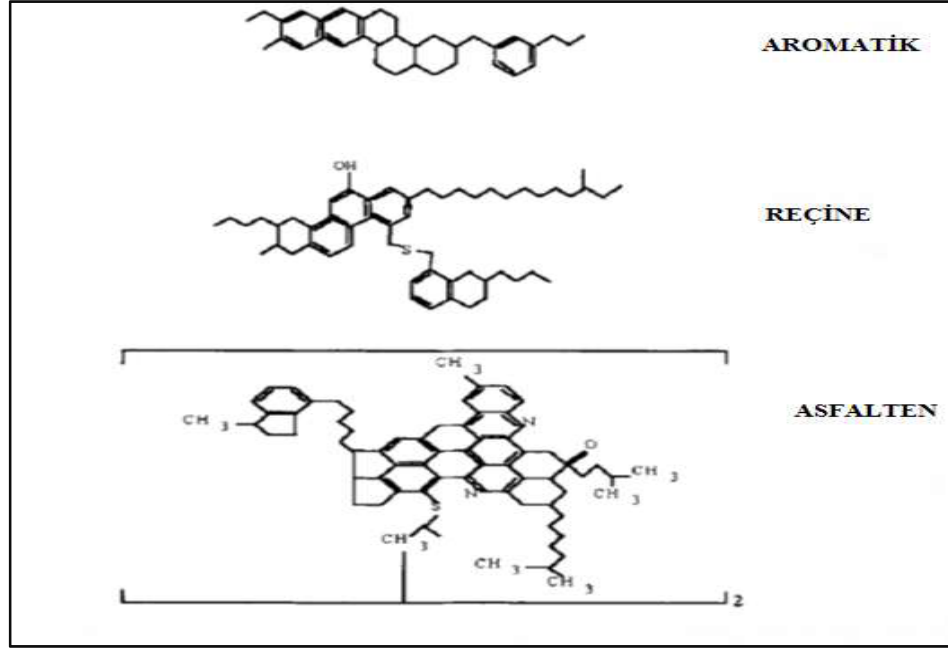
2.2.1.3 Reçineler

Reçineler genellikle oksijen, kükürt ve azot gibi heteroatomlar içeren yüksek derecede polar aromatik yapılar ve bu aromatik yapıdan dallanmış uzun ancak polar olmayan parafin zincirlerinden oluşurlar. Reçineler uç gruplarından asfalten kümelerine doğru çekilmektedirler. Bu çekim, hem hidrojenin heteroatomlar üzerinden bağlanması hem de reçine ve asfalten moleküllerinin yüksek derecede polar özelliklerinden dolayı çift kutupların etkileşiminden doğmaktadır.

Reçine molekülünün uzun parafin zinciri bir kuyruk olarak görev yapar ve tek tek moleküllerin saf çözeltide polar olmayan bir şekilde yığılmış kısımlara geçişi sağlarlar. Reçineler oksidasyon yöntemi ile asfaltenlere dönüştürülebilirler. Saf reçineler yapışkan (mumsu/amorf) katılar halindedir.

2.2.1.4 Asfaltenler

Asfaltenler genellikle moleküler ağırlıkları birkaç yüz ile birkaç bin arasında değişen bal peteği görünümünde alkil zincirlerle dallanmış aromatik ve naftenik halkalardan oluşmuş, 2-5 tabakalı yapılardır. Asfalten tabakaları arasındaki bağlantıyı sülfid veya disülfid yapısındaki bağlantı zincirleri sağlar. Asfaltenler ağır petrolün heteroatom (S, O,N) ve metal (Ni ve V) içeriklerinin birikim yaptığı polar moleküllerdir. Asfaltenlerin petrol içinde çözünmedikleri fakat sıvıda kolloidal olarak dağıldıkları veya asılı kaldıkları düşünülmektedir. Petrolden ayrılan asfaltenler siyah-kahvarengi renkli oda sıcaklığında katı halinde amorf-kristal karışımı yapıdadır. Asfaltenin belirli bir kaynama noktası yoktur, ısıldığında kaynamadan önce parçalanma eğilimi gösterirler (James 2006). Şekil 2.6'da Aromatik, reçine ve asfalten moleküllerinin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Aromatik, reçine ve asfalten moleküllerin yapısı

Petrol rafine edildikten sonra fraksiyonları yakıt olarak kullanılmaktadır. Petrolün gerek rafinasyondan önce ve gerekse rafinasyondan sonra birçok kalıntıları oluşmaktadır. Bunlardan önemlileri: Vakum gaz yağları (VGO, Vacuum Gas Oil), Vakum kalıntısı (VR, Vacuum Residue) ve Petrol tankı dip çamurudur.

2.2.2 Petrol atıkları

2.2.2.1 Vakum gaz yağları (VGO, Vacuum Gas Oil)

Rafinerilerde vakum destilasyonundan artık olarak çıkmaktadır. Bazı rafinerilerde değerlendirilmekle birlikte bazı rafinerilerde değerlendirilmeyip tuğla fabrikalarında yakıt olarak kullanılmaktadır. VGO'nun özgül ağırlığı 0.93'dir ve parlama noktası ise 163°C'dir.

2.2.2.2 Vakum kalıntısı (VR, Vacuum Residue)

Bu da rafinerilerde vakum destilasyonundan sonra ortaya çıkmaktadır. Bazı rafinerilerde değerlendirilmekle birlikte bazı rafinerilerde değerlendirilmeyip atık toprağa gömme ve yakma gibi işlemlerle bertaraf edilmektedir. VR'nin özgül ağırlığı 1.0048'dir ve parlama noktası ise 285°C'dir.

2.2.2.3 Petrol tankı dip çamuru

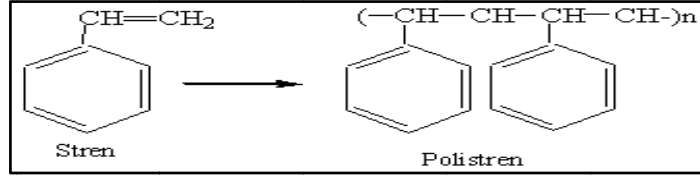
Petrol rafinerilerinde, ünitelere besleme en dip noktadan yapılmayıp, tank dibinden birkaç metre yükseklikten yapıldığı için zamanla petrol tanklarının dibinde tortu şeklinde maddeler birikmektedir.

Bu birikme sonucu oluşan maddeye petrol tankı dip çamuru denilmektedir. Bu çamur belli dönemlerde tank içinden çıkartılarak tank temizlenmektedir. Çıkarılan çamurun değerlendirilmesi hem ekonomik olarak hem de çevresel olarak önem arz etmektedir.

2.3 Polimer, Plastik ve Atıkları

2.3.1 Polimer ve plastik

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. "Poli" Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler "monomer" denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (Saçak 2008). Buna basit bir örnek olarak "Polistren" verilebilir. Polistren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.



Yukarıda görüldüğü gibi stiren monomerinin polimerizasyonu ile bu monomeri çok sayıda içeren polistiren elde edilmektedir.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistiren verilebilir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir (Yağcı 2006).

Polimerlerden yapılan son kullanım ürünler “Plastik” denir. Plastiğin esas yapısını oluşturan polimer, hiç katkısız üretilmediği gibi dolgu maddeleri, katkı maddeleri (plastikleştiriciler, renklendirici, UV ışınlarından koruyucular gibi) üretilmektedir.

Plastikler, monomer olarak adlandırılan küçük molekül grupların kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı kimyasallar olan polimerlerden üretilir. Esas yapıyı oluşturan “polimer” in saf halinden doğrudan üretilmediği gibi plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine katkı maddelerinin eklenmesi ile de üretilmektedirler.

Plastik, ilk olarak 1860 yılında Aleksander PARKES tarafından keşfedildi ve bugün geniş bir alanda kullanılmaktadır. Plastik ürünler dünyada yılda yaklaşık 80 milyon ton kullanılmaktadır. Plastiklerin kaynağı, ham petrol, gaz ve kömürdür. Plastiğin genelde ana kaynağı petrol rafinerisinden arta kalan bakiye maddelerdir. Dünyada üretilen toplam petrolün %4’ü plastik üretimi için kullanılmaktadır.

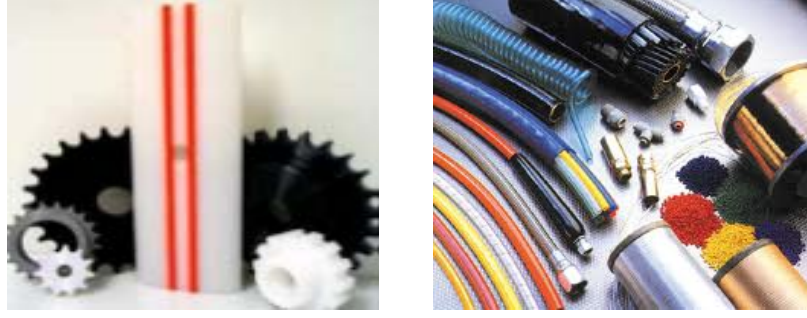
Plastikler düşük yoğunluklu, kuvvetli, istenildiği gibi şekillendirme özelliğine sahip ve düşük maliyetinden dolayı daha fazla alanda kullanılmaya başlanılmıştır. Kullanım kapasitesi sürekli olarak artmaktadır. Dünya çapında plastik üretimi 90'lı yıllarda çelik üretiminin üzerine çıkmış ve her geçen yıl hızla artmaktadır.

Plastik, kalıba dökme ya da herhangi başka bir teknikle kolayca biçimlendirilebilen çok çeşitli yapay malzemelerin ortak adıdır. Kauçuk ve benzeri diğer doğal ürünler plastik tanımına sokulmakla birlikte, modern tanımlamada plastiklerin dışında tutulur. Bugünkü anlamı ile plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerdir. Plastiklerin başlıca özelliği kalıplama gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilmeleridir.

Plastikler temel olarak üç gruba ayrılabilir: Doğal plastikler, temel zincir yapısı selüloz gibi bir doğal üründen türemiş olan yarı sentetik plastikler ve küçük birimlerden (monomerlerden) kimyasal yolla yapılmış zincirleri içeren tam sentetik plastikler. Her ne kadar doğal plastikler sanayi alanındaki önemlerini yitirmişlerse de boynuz ve jelatin gibi plastikler halen kullanılmaktadırlar.

Plastikler ısıl davranışına göre 3 sınıfa ayrılmaktadır (Anonim 2012d);

Termoplastikler (Yumuşak olanlar) : Isıtılınca kolayca şekil verilebilirler. Soğuyunca mukavim olurlar. Tekrar tekrar ısıtılıp şekil verilebilirler. Isıtıldıkları zaman yumuşar ve akar, soğutulunca sertleşirler, katılaşırlar. Bu olay termoplastikler için tekrar edilebilir bir özelliktir. Bu şekillendirme esnasında hiçbir kimyasal değişime uğramazlar. Yüksek sıcaklıklarda zincirler arası bağlar zayıflar. Pek çok termoplastik yapıdaki polimer, lineer polimer şeklindedir ve bir miktar da dallı yapıdadırlar. Şekil 2.7'de bazı termoplastik örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Termoplastik ürünler

Termoplastiklerin makro zincirleri, yumak şeklinde ve sadece atomlar kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanmışlar, zincirler arasında çapraz bağ yoktur. Polimer zincirleri küçük moleküller için de geçerli olan London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar.

Termoplastikler üretildikten sonra genelde küçük tanecikler (cips, granül, pellet) haline getirilerek torbalanır ve pazarlanır. Şekillendirilmiş eşya veya malzemenin üretileceği yerde eritilir ve uygun yöntemler ile şekillendirilir. AYPE, YYPE, PVC, PS ve PP termoplastikler grubuna girmektedir. Isıl kararlılığı iyi olan polipropilen gibi polimerler ısı sterilizasyona dayanıklılığın arandığı alanlarda; optik özellikleri iyi olan polistiren gibi polimerler ise ışık geçirgenliğinin önemli olduğu yerlerde kullanılırlar. En çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki sınıflandırılmıştır;

- Polietilenler (PE),
- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinilklorür (PVC),
- Polietilen Tereftalat (PET),
- PolibütillenTereftalat (PBT),
- StirenAkrilonitril (SAN),
- Naylon,
- AkrilonitrilBütadienStiren (ABS),
- Diğer termoplastikler.

Termosetler: Zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeni ile serttirler, çözücüde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örneklerdir.

Termosetler ısı verilmesiyle bir defa istenilen şekle sokulur ve bundan sonra tekrar ısıtılıp eritilerek ilk şekline dönüştürmek mümkün olmaz. Termosetlerin sertleşmesi için sıcaklığın çok fazla olması gerekmez. Bu sıcaklık, ekseriya 176°C'nin az üzerindedir. Termosetler sertleştirildikten sonra tekrar ısıtılsa da eski yumuşak durumuna dönmez.

Termosetlerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya ya da malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500-5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır (önpolimer). Önpolimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya “reçine” denir. Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine, “termoset reçineler” tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. Reçine tanımlaması, daha sonra eritilerek şekillendirilecek olan termoplastik granülleri için de kullanılmaktadır.

İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. Tornavida tutacağı, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termoset polimerlerden yapılmış malzemelerdir. Bu malzemelerin eritilip yeniden şekillendirilmesi söz konusu değildir. Şekil 2.8'de bazı termoset ürünler gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Termoset ürünler

Elastomerler (Elastik olanlar): Elastomer, kauçuk özellikleri gösteren maddelere verilen genel addır. Çekme ile yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boylarına dönerler (elastikiyet). Elastomerleri, boylarının 5 katına kadar uzatıldıklarında aynı boya dönebilen maddeler olarak da tanımlayabiliriz. Ne termoplastikler kadar yumuşak nede termosetler kadar sert olmayan plastiklerdendir. İç yapılarında da zincirler arası kimyasal bağlar (Crosslink) daha seyrek bağlanmıştır.

Elastik özellik taşıyan polimerlerin zincirleri çekme kuvveti etkisi altında çekme kuvveti yönüne paralel bir düzene geçerler ve kuvvet ortadan kalkınca entropinin en yüksek olduğu rastgele büzülmüş hallerine geri dönerler. Zincirlerin bu hareketi yapabilmeleri için ana zincirlerindeki bağlar etrafında dönmenin kolay olması gerekir. Zincirlerin kolay dönmesi, konformasyon yada konfigürasyon denilen zincir diziliş geometrisiyle açıklanır.

Polimer zincirleri arasında oluşturulacak az orandaki çapraz bağlar, kuvvete maruz kalan zincirlerin kalıcı deformasyonunu önler. Poliizopren, polibütadien, poliizobütülen, ve poliklorpen gibi polimerler çapraz bağlarla elastomer özellik kazandırılmış polimerlerdir.

Termoplastik elastomerler veya plastomerler ise, polimer zincirleri arasında kovalent karakterli çapraz bağ olmadığı halde elastomer davranış gösteren polimerlerdir. Plastomer ya da elastoplastik de denilebilir. İyonomerlerin çoğu termoplastik elastomer özelliği gösteren polimerlerdir. İyonomer zincirlerinde bulunan az miktardaki yüklü

grup etkileşerek bir araya toplanır ve bağlı oldukları zincirleri de sıkıca bir arada tutarlar. Şekil 2.9’da bazı elastomerler gösterilmektedir.

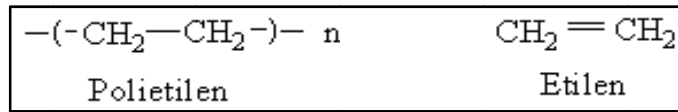
Elastomer özelliğın diğer koşulları; zor kristallenme, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olma ve amorf yapısıdır.



Şekil 2.9 Elastomerler

2.3.2 Polietilen

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 çözücüde 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 için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kangallı 2007).

Polietilen liflerinin özgül ağırlıklarının düşük olması bazı avantajlar sağlar. Aynı zamanda elektriği iletmemeleri, kimyasal maddelere karşı oldukça dayanıklı olmaları, düşük sıcaklıklarda özelliklerini kaybetmemeleri, çürümeleri, küf mantarlarına dayanıklı olmaları, denizcilikte kullanılan ağ ve halatların yapımında üstünlük sağlar. Ayrıca bunlar mobilya yüzlerinin, otomobil koltuklarının, perdelerin, koruyucu giysilerin, filtre mamullerinin yapılmasında da kullanılır. Şekil 2.10’da bazı polietilenden yapılan ürünler gösterilmektedir.

Polietilen kullanım alanları

- a) Kaplar
- b) Plastik kutular
- c) Mutfak eşyaları
- d) Kaplamalar
- e) Boru ve tüp
- f) Oyuncak
- g) Kablolarda yalıtkan tabakalar
- h) Paketleme ve ambalaj filmi

Polietilen çeşitleri

Yüksek yoğunluk polietilen (YYPE): Bu polietilen türü çok yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Belli başlı özellikleri; yüksek darbe dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, kendi

kendine yağlama özelliği, düzgün yüzey, iyi kimyasal ve gerilme dayanımı, ses yalıtımını sağlayan özellikler, et ve diğer yiyeceklerin ambalajlanmasında kullanılabilme. Düz zincirli polietilen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olarak bilinir ve özel katalizörler kullanılarak üretilir. Bu nedenle pahalıdır.

Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE): Alçak yoğunluk polietilen olarak adlandırılmasının sebebi kristalleşme sürecinde, yoğunluğu düşüren dayanıklı dallanmalar içeren polimer yapısının oluşmasıdır. Dallanmalar etil ve bütül gruplarını öncelikli olarak içerir. Uzun zincirli dallanmalar uzun ana zincirde rastgele aralıklarla oluşur. AYPE kolay elde edilir. Özel koşullar gerektirmediği için ucuzdur.

Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE): Polietilen endüstrisinde, alçak basınç işlemlerindeki gelişmelere dayalı olarak diğer bir alçak yoğunluklu PE türü olan lineer alçak yoğunluklu PE üretilmektedir.



Şekil 2.10 Polietilen Ürünler

2.3.3 Plastik atıklar

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

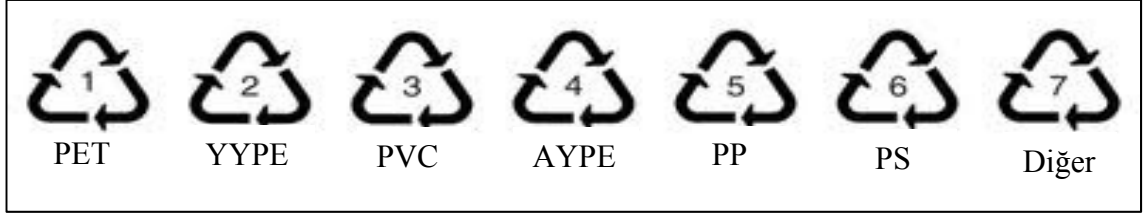
- a) Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınmasından veya üretim hatasından

kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan atıklar toplam üretimin %10'u civarındadır ve genelde temizdir. Termoplastiklerde üretim sırasında oluşan bu atıklar, aynı amaçla kullanılmaktadırlar.

- b) 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.

Türkiye'de 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, Bursa geri kazanım projesi ve Mamak geri dönüşüm projesi gibi projeler sayesinde bugün kağıt, plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların %40-60 oranında toplanarak geri kazanılabilmektedir (Alagöz 2002).

Plastiklere olan talebin artması doğal olarak atık plastiklerin de artmasına sebep olmaktadır. Kullanılan plastikler açık depolama alanlarında biriktirildikleri takdirde uzun yıllar boyunca çeşitli kirliliklere sebep olmaktadır. Bu atık plastiklerin miktarlarının azaltılması için geri kazanım yöntemlerinin uygulaması ve yaygınlaştırılması gerekmektedir. Bunun için öncelikle proses atıkları ve evsel atıkların ayrıştırılması ve sınıflandırılması gerekmektedir. Ayrıca piyasada kullanılan tüm plastikler kolay teşhis edilip, ayrıştırılmaları için kimliklerine göre kodlanmalı ve kodlamalar plastik malzemelerin kolay teşhis edileceği ve görüleceği yerlere yapılmalıdır. Bazı kodlamalar şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Bazı Plastiklerin Kodları

2.3.4 Plastik geri kazanım yöntemleri

Son yıllarda özellikle artan çevre bilincinin etkisiyle ve kaynakların etkin kullanımı bakımından plastik atıkların geri kazanımı oldukça önem kazanmıştır. Bu sebeple birçok ülkede, geri dönüşümü mümkün olan plastiklerin kullanılması yönünde özendirici düzenlemeler ve yasal zorunluluklar getirilmiştir. Bugüne kadar ekonomik uygulanabilir bir yöntem ortaya konulmadığı için plastik atıkların giderilmesinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Kullanım dışı kalan plastik atıkların tekrar kullanıma geri kazandırılması işlemi günümüzde büyük önem kazanmaktadır. Plastiklerin geri dönüşümünde başlıca avantajları sıralayabilirsek:

1. Hammadde ihtiyacının azalması,
2. Nüfus artışı ile beraber ortaya çıkan tüketimin doğal dengeyi bozmasının önlenmesi,
3. Atık'ların çevreyi kirletmelerinin önlenmesi,
4. Plastiği sıfırdan üretmek yerine atık kullanımı ile enerji tasarrufunun sağlanması,

İki tür plastik atıkların değerlendirilmesi (proses ve kullanım sonrası atıkları) incelendiğinde dört yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bunlar; birincil (mekanik), ikincil (mekanik), üçüncül (enerji) ve dördüncül (kimyasal) geri kazanım yöntemleridir (Ceylan 2006, Sezer 2007, Çelikköğüş 2010).

2.3.4.1 Birincil mekanik geri kazanım

Bu yöntem genelde termoplastikler için kullanılmaktadır. Amaç, atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere benzer 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.

2.3.4.2 İkincil mekanik geri kazanım

Atık plastikten orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede mamul üretimine yönelik geri dönüşümdür. Burada kullanım sonrası kirlenmiş plastik atıklar, temizleme, kurutma vb. işlemlerden sonra bir kıyıcıyla küçük boyutlara getirilerek tekrar işlenmektedir. Bunlar genel olarak imalatta 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.

2.3.4.3 Üçüncül geri kazanım (Enerji geri kazanımı)

Atık geri kazanımında en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı sınıflandırma ve temizleme işlemi gerektirmemesidir. Ancak atıkların yakılması sonucu meydana gelecek zehirli gazlar yüzünden insan sağlığı açısından da mahsurlu bir yöntemdir. Özellikle son yıllarda çıkan çevre kanunlar ve diğer yaptırımlar yüzünden en son düşünülmesi gereken yöntemdir. Ayrıca, birçok proseste potansiyel kaynak olarak kullanılacak bu atıkların yakılarak ısı kaynağı olarak kullanılması en kötü değerlendirme şekli olarak nitelenmektedir.

2.3.4.4 Dördüncül geri kazanım (Kimyasal geri kazanım)

Dördüncül geri kazanımda temel amaç, atık plastiklerden çeşitli kimyasallar veya değerli hammaddelerin üretilmesidir. Dördüncül geri kazanımda temel amaç, plastik atıkların kimyasal işlemlere tabi tutularak bozundurulması ve çeşitli kimyasallar veya değerli hammaddelerin üretilmesidir. Geliştirilen bu yöntemle atık polimerler temel petrokimyasal ürünlere veya sıvı yakıt türü yeni kimyasallara dönüştürülebilmektedir.

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

Kimyasal geri kazanımda, ısıl bozundurma (piroliz veya hidrojenasyon), depolimerizasyon, gazlaştırma gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları kısaca aşağıda açıklanmıştır.

Gazlaştırma: Bu teknikte plastik atıklar 50-70 bar basınç altında yakılarak 1300-1500°C sıcaklığa maruz bırakılır ve sisteme saf O₂ ilavesi yapılır. Bunun sonucunda H₂, CO₂, CO, H₂O gazları üretilir.

Depolimerizasyon: Plastikler yüksek sıcaklık ve basınç altında başlangıç maddelerine veya benzer maddelere dönüştürülebilmektedir. Bu yöntemde plastik malzemeler su, asit, alkali ve metanol ortamında parçalanır.

Isıl bozundurma (Thermal degradation): pirolizi de içine alan bir kimyasal geri kazanım yöntemidir. Ancak, bazı çalışmalarda plastik atıklar gibi katı maddelerin bir çözücü ortamında sıcaklık etkisi ile bozundurulma işlemi olarak ele alınmaktadır. Bu bozunma esnasında maddelerin yapısında bağ kırılmaları veya zincir kırılmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale gelmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar.

Piroliz (Pyrolysis) ise, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemidir. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren zincirlerde kırılmalar olmakta ve değişik büyüklükte doymuş ve doymamış hidrokarbon ürünleri oluşmaktadır. Ancak, piroliz genellikle atmosferik basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Bizim çalışmamızda uyguladığımız yöntem kimyasal geri kazanım yöntemidir. Bu yöntemler içinde en uygun, temiz ve çevresel olanıdır, çünkü birincil ve ikincil geri dönüşüm ekonomik olarak avantajlı gözükmeyle birlikte plastiklerin tekrar eritilip işlenmesinde esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan niteliklerinde düşme olmaktadır. Bu yöntemler ile geri dönüşümde sürekli aynı mamulü elde etmek mümkün olamamakta ve her işlemde ürün kalitesinde düşme olmaktadır. Bu yönden birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlıdır. Enerji geri dönüşüm ise zehirli gazlar ürettiği için yine dezavantajlıdır.

2.4 Kaynak Araştırması

Plastik atıkların ısıl bozundurulması ve pirolizine yönelik olarak literatürde birçok çalışma vardır (Karaduman vd. 2002a, Ahmaruzzaman ve Sharma, 2005, Hajekova vd. 2007, Mlynkova vd. 2008). Literatür çalışmaları, katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz (Siddiqui 2010), çözücülü ortamda ısıl bozundurma (Karaduman vd. 2002b), plastik atıkların eş-pirolizi (Ali ve Siddiqui 2005) ve petrol artıkları ile plastiklerin ısıl bozundurulması (Siddiqui ve Redhwi 2009, Insura vd. 2010) şeklinde gruplandırılabilir.

Kaminsky vd. (1999), farklı bileşimlerde polietilen ve polistiren karışımının 685 ve 738°C yüksek sıcaklık aralığında akışkan yataklı reaktörde eş-pirolizini çalışmışlardır. Akışkan yataklı reaktörde farklı sıcaklıklarda %65 poliolefin, %14 polistiren,%4 PVC ve %7 polyester içeren karışım ve %65 poliolefin, %25 polistiren ve %1 PVC içeren karışım olmak üzere iki tip karışım kullanılmıştır. Deneylede, hidrojen, C1-C4

hidrokarbon gaz ürünler ve C5-C9 parafinler, benzen, toluen, ksilenler, etilbenzen, stiren, metil stiren gibi sıvı ürünler elde edilmiştir.

Williams vd. (1999), düşük yoğunluklu PE'in akışkan yatakta pirolizini çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada 500-700°C aralığındaki piroliz sıcaklığının ürün miktarı ve bileşimine etkisi incelenmiştir. AYPE'nin pirolizinden elde edilen gaz ürünler hidrojen, metan, etan, eten, propan, propen, bütan ve büten olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artması ile oluşan gaz ürün miktarında önemli oranda artışa sebep olmuştur. Ayrıca elde edilen yağ ürünlerindeki aromatik bileşenlerin sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Predel ve Kaminsky (2000), PS, PE ve PP'den oluşan polimer karışımının 510°C de kg mertebesinde akışkan yataklı reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Piroliz ürünleri GC, GC/MS ve diğer yöntemlerle analiz edilmiştir. Deneyle sonuçunda ağırlıklı olarak alifatik ürünler elde edildiği ileri sürülmektedir. Ayrıca bu çalışma göstermiştir ki polimerlerin karışımlarının akışkan yatakta etkileşimli pirolizinden elde edilen ürün dağılımı ayrı ayrı bu polimerlerin pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık göstermektedir.

Karaduman vd. (2002a), yüksek basınçlı bir reaktörde 350–450°C sıcaklık aralığında çözücülü ortamda polistiren plastik atıklarının ısıl bozunmasını incelemiştir. Çözücü olarak n-pentan, sikloheksan ve toluen kullanılmıştır. Çözücüsüz deneyde, 400°C sıcaklığında %32.0 katı, %46.8 sıvı ve %21.2 gaz dönüşümü bulunmuştur. Çözücü kullanıldığında sıvı yüzdesi yaklaşık iki kat arttığı ve katı kalıntısının ise %5'ten daha az olduğunu ileri sürmektedirler. Sikloheksan çözücülü ortamda gaz ürünlerin metan, C2, C3 ve C4'den oluştuğu ve sıvı ürünlerde etil benzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin, 1,1-bisikloheksil ve 2-sikloheksil etil benzen ana ürünler olduğu bulunmuştur. Toluene kullanıldığında ise sıvı üründe etil benzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin propil benzen ve 1,2-dimetil benzen olduğu görülmüştür.

Karaduman vd. (2002b), sikloheksan çözücülü ortamda otoklavda atık AYPE plastiklerinin ısıl bozunmasını araştırmışlardır. Bozundurma 375–450°C sıcaklık

aralığında, çeşitli çözücü/AYPE oranında ve 30-120 dk aralığında ısıl bozundurma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Sikloheksan/AYPE 6:1 oranında ve 425°C sıcaklıkta, katı %4.7, sıvı %75.6, ve gaz %19.7. Çözücü kullanımı ile sıvı ürün verimi %20 artış göstermiş ve katı kalıntı oranı ise ihmal edilebilecek kadar azalmıştır. Sıvı ürünün içinde alkanlar, alkenler ve sikloalkanlar bulunmuştur.

Hajekova vd. (2007), YYPE, AYPE/PP ve YYPE/AYPE/PP plastik atıklarının 450°C de ısıl parçalanmasını araştırmışlardır. YYPE de % 79.8 viskoz sıvı , % 17.0 gaz, % 3.2 kalıntı, AYPE de % 79.4 viskoz sıvı, % 17.2 gaz , % 3.4 kalıntı, YYPE/AYPE/PP de % 82.4 viskoz sıvı , % 13.8 gaz , % 3.8 kalıntı bulunmuştur. Ayrıca, bu viskoz sıvı ürünleri nafta ile 780°C de krakinge tabi tutmuşlar ve çoğunluğunu etilen ve propilenin oluşturduğu gaz ürünler elde etmişlerdir.

Tiikma vd. (2007), 25 ml lik bir otoklavda killi şistten elde edilen ağır yağ ile polietilen atıkların 450°C sıcaklıkta ısıl bozundurulmasını çalışmışlardır. Isıl bozundurma sonucunda elde edilen üründe Alifatik hidrokarbonlar (AHC), monosiklik hidrokarbonlar (MCHC), polisiklik hidrokarbonlar (PCHC), nötral heteroatomik bileşikler (NHet), polar heteroatomik bileşikler (PHet) olarak gruplara ayırmışlardır. Ağır yağ/polietilen 1:1 oranında 450 °C de 60 dk sürede AHC %29.3, MCHC % 11.9, PCHC % 22.6, NHet % 19.5 ve PHet % 16.7 olarak bulunmuştur. Ayrıca, elde edilen ürünün iyot indeksine de bakmışlar ve % 36.5 olarak elde etmişlerdir.

Siddiqui ve Redhwi (2009), plastik atıklar ile hafif Arap petrolü kalıntılarının katalitik olarak 400–430°C sıcaklık aralığında ısıl bozundurulmasını çalışmışlardır. Çalışmada, plastik atık olarak AYPE, YYPE, PS ve PP’i, katalizör olarak da hidrokraking katalizörü (NiW-silica-alumina), ZSM–5, FCC katalizörü (Y-zeolit destekli metal) ve NiMo- γ -Al₂O₃ kullanmışlardır. Elde edilen sıvı ürünleri heksanda çözünenler (HXs), toluende çözünenler (TOLS), THF de çözünen ve toluende çözünmeyen (THFs) ve THF ve organik maddelerde çözünmeyen (IOM) olarak fraksiyonlara ayırmışlardır. AYPE’nin petrol kalıntıları ile %3 lük NiMo- γ -Al₂O₃ katalizörü ortamında 430 °C 60

dk da dönüşüm %88.2 olarak bulunmuştur. HXs değeri %50 ye yaklaşırken, TOLs, THFs ve IOM değerleri %5 civarında kalmıştır.

Insura vd. (2010), AYPE'nin 425°C'de katalitik pirolizini incelemişlerdir. Katalizör olarak Pt/Al₂O₃ ve Rh/Al₂O₃ kullanmışlardır. Pirolizde katalizör kullanılması kok oluşumunu artırdığını, sıvı ürün miktarını ise az da olsa azalttığını ileri sürmektedirler. Ayrıca, Rh/Al₂O₃ katalizörünün oluşan ürünlerdeki alkan oranını artırması alken oranını düşürmesi Pt/Al₂O₃ katalizörü ile aynı olduğunu gözlemişlerdir. Her iki katalizörde de oluşan ürünün yakıt özelliğini iyileştirse de oluşan kok sebebiyle sıvı ürün oluşumunu azaltmıştır.

Ali vd. (2011), yakıt elde etmek amacıyla kömür ve petrol kalıntılarının ile plastik atıklarla katalitik olarak bozundurulmasını çalışmışlardır. 25 ml lik mikro reaktörde 430°C de PP/petrol kalıntısı/kömürün hidrokraking katalizörleri üzerinde bozundurulması araştırılmıştır. ZSM-5 zeolit katalizöründe (yüzey alanı 151.5 m²/g) PP/petrol kalıntısı/Kömür dönüşüm %75.4 olurken gas %11.2, HXs %56.6, TOLs %5.3, THFs %2.3 ve hiçbir şeyde çözünmeyen (IM) %24.2 olmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda, APYE atığı olarak market poşeti kullanılmıştır. Rafineri atığı olarak ise Kerkük Rafinerisi kalıntısı olan vakum gaz yağı (VGO, vacuum gas oil) ve vakum kalıntısı (VR, vacuum residue) kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de rafineri atıkların bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Rafineri atıkların bazı özellikleri

Özellikler	VGO	VR
Özgül Ağırlık	0.93	1.0048
Parlama Noktası °C	163	285

Katalitik bozundurmada ise Harshaw HT-500E1/16” markalı Al₂O₃ destekli Ni-Mo ticari katalizör kullanılmıştır. Çizelge 3.2’de özellikleri verilmiştir (Altın 2005) (Siddiqui 2010).

Çizelge 3.2 NiMo katalizörün özellikleri

Katalizörün	Özellik
MoO ₃ içeriği	14.9 – 15.9 (% ağırlık)
NiO içeriği	3.2 – 3.8 (% ağırlık)
Gözenek hacmi	0.38 – 0.55 cm ³ /g
Yüzey alanı	210 – 240 m ² /g
Yoğunluk	0.69 – 0.75 g/cm ³

Katalizör kullanmadan önce iki tür hazırlık işleminden geçirilmiştir.

1. NiMo-120: Etüvde 120°C’a ısıtılmış ve 1 saat aynı sıcaklıkta bekletilerek suyu uzaklaştırdıktan sonra kullanılmıştır.
2. NiMo-700: Yüksek sıcaklık kül fırınında kalsinasyon işlemine tabi tutularak, kullanılmıştır. Katalizörün kalsinasyon sıcaklık programı çizelge 3.3’de

gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi katalizör 120°C’de 30 dk bekletilmiş, sonra 350°C’e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra 1 saatlik sürelerle 500 ve 700°C’de tutulmuştur.

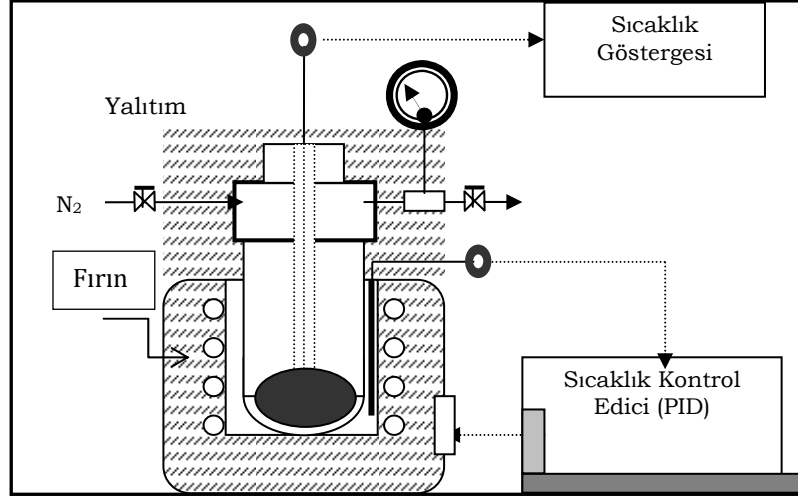
Çizelge 3.3 Kalsinasyon aşamaları

Sıcaklık, °C	Bekletme süresi, dk
120	30
350	60
500	60
700	60

3.2 Yöntem

3.2.1 Isıl bozundurma deney sistemi

Deneyisel çalışmada, AYPE ile rafineri atıklarının ısıl bozundurulması için şekil 3.1’de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Deney sistemi yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı, paslanmaz çelik 250 ml’lik otoklav tipi bir reaktör ve reaktörün ısıtıldığı yüksek sıcaklık fırınından oluşmaktadır. Ayrıca, reaktörde 1 adet vana, 1 adet basınç göstergesi ve reaktörün basınca dayanımı için 6 adet alyan civata kullanılmıştır. Reaktörün ısıtılması için kullanılan yüksek sıcaklık fırını PID kontrol edici ile yapılmakta ve sıcaklık ölçümleri için ise 2 adet Ni-CrNi ısıl çift kullanılmaktadır. Otoklav reaktörde ısıl bozundurma işlemleri için 1 adet azot tüpü de sisteme bağlanmıştır.



Şekil 3.1 Isıl bozundurma deney sistemi (otoklav)

Tipik bir deney şöyle yapılmaktadır. Önce, reaktöre AYPE ve rafineri atığı 15 gramlık farklı oranlarda tartılarak, reaktör kapağı 6 adet civatayla kapatılmaktadır. Kapatıldıktan sonra reaktörün içindeki oksijeni uzaklaştırmak (inert ortam sağlamak) ve muhtemel kaçağı gözlemek amacıyla 4-5 bar azot gazı basılmakta ve bu işlem birkaç defa tekrarlanmaktadır. Bu işlemler bittikten sonra reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırına yerleştirilmektedir. Sonra, reaktörün dış sıcaklığını ölçmek ve fırının sıcaklığını set etmek için PID sıcaklık kontrol ediciye bağlı olan Ni-CrNi ısı çifti fırınla reaktörün arasına yerleştirilmektedir. Reaktörün iç sıcaklığını ölçmek için ise ikinci bir sıcaklık göstergesine bağlı olan ısı çifti ise reaktörün içine yerleştirilmektedir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra fırının ısıtıcısı açılarak deneye başlanmaktadır.

Deney esnasında reaktör içi ve dış sıcaklıkları ve reaktör basıncı sürekli izlenmektedir. Reaktör iç sıcaklığı istenen sıcaklığa geldiğinde ısı bozunma süresi kadar tutularak soğutmaya alınmıştır. Soğutma sonunda reaktör kapağı açılarak reaktör içeriği sıvı ve katı miktarları tartı ile gaz ise farktan belirlenmiştir.

Düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerden (375-390°C) elde edilen ısı bozundurma ürünleri viskoz sıvı şeklinde olup sıvı ürün ile katı kalıntı ayırımı için özel bir yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemde önce reaktör içeriği tetrahidrofuran (THF) ile 1/1 oranında karıştırılmış ve çözünmesi için 1 gün bekletilmiştir. Bir günlük bekleme sonucunda süzme işlemine tabi tutulmuştur. Süzme sonunda, süzgeç kağıdında kalan bakiye katı olarak alınmıştır. Sıvı miktarı ise, süzme işleminden alınan sıvı fazın döner

buharlaştırıcıda THF’i uzaklaştırarak bulunmuştur. Sıvı, katı ve gaz+kayıp ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Sıvı = \frac{\text{Reaktör içinde toplanan sıvı}}{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı}} \times 100$$

$$\%Katı \text{ kalıntı} = \frac{\text{Reaktör içinde kalan katı kalıntı}}{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı}} \times 100$$

$$\%Gaz = \frac{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı} - (\text{katı kalıntı} + \text{sıvı})}{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı}} \times 100$$

Isıl bozundurma deneylerinde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümleri “Toplam Dönüşüm” olarak tanımlanmış ve ayrıca hesaplanmıştır. Oluşan katı kalıntının reaktöre konulan madde miktarından çıkarılması ile belirlenmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Toplam \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı} - \text{Katı kalıntı}}{\text{Reaktöre yerleştirilen madde miktarı}} \times 100$$

Yapılan tüm deneylerin karakteristik özellikleri çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Deney şartları

Deney Verileri	Sıcaklık, °C	Oran Plastik/P.Kalıntısı	Numune Miktarı, gr	Ni-Mo Oranı, %
AYPE	375	1	15	2
	400		15	5
	425		15	10
	450		15	15
AYPE/VGO	375	1/1	7.5/7.5	2
	400		7.5/7.5	5
	425		7.5/7.5	10
	450		7.5/7.5	15
AYPE/VGO	375	3/1	11.25/3.75	-
	400		11.25/3.75	-
	425		11.25/3.75	-
	450		11.25/3.75	-
AYPE/VGO	375	5/1	12.5/2.5	-
	400		12.5/2.5	-
	425		12.5/2.5	-
	450		12.5/2.5	-
AYPE/VR	375	1/1	7.5/7.5	2
	400		7.5/7.5	5
	425		7.5/7.5	10
	450		7.5/7.5	10
AYPE/VR	375	3/1	11.25/3.75	-
	400		11.25/3.75	-
	425		11.25/3.75	-
	450		11.25/3.75	-
AYPE/VR	375	5/1	12.5/2.5	-
	400		12.5/2.5	-
	425		12.5/2.5	-
	450		12.5/2.5	-

3.2.2 Sıvı ürünün analizleri

Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin parlama noktası, fraksiyonlu destilasyon, setan indeksi ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1 Parlama (Alevlenme) noktası

Isıtılan yakıtların oluşturdukları buharların kendiliğinden parladığı en düşük sıcaklık derecesine “Parlama Noktası” denir. Parlama noktası, motorun çalışması ile ilgili olmayıp, yakıtın depolanması ve yangın tehlikesi oluşturması bakımından önemlidir. Dizel yakıtlarının parlama noktası genel olarak 65°C’in üstünde olduğu bilinmektedir.

Sıvı bir yakıtın yanabilmesi için, bu yakıtın buharı ile havanın belirli oranlar içinde karışmış olması gerekir. Bir yakıt ne kadar kolay buhar haline gelebilirse, hava ile yanıcı bir karışım oluşturması da o kadar kolay olur. Yakıtın bu kolay yanabilme özelliği, alevlenme noktası ile tespit edilir. Yanıcı bir cismin alevlenme noktası bu cismin hava ile yanıcı karışım meydana getiren bir buhar çıkardığı en düşük sıcaklık derecesine denir. Alevlenme noktasının yanma tekniği bakımından pek büyük bir önemi yoktur fakat tesisat emniyetini temin maksadıyla bu nokta için bir sınır tayin edilmektedir. Alevlenme noktası yakıtın hangi tip ham petrolden yapıldığını ve düşük kaynama noktalı bir sıvının karışması ile seyrelme olup olmadığını tayin etmek bakımından önemlidir (Anonim 2012b).

Parlama noktası testi PENSKY-MARTENS FLASH POINT TESTER cihazında yapılmıştır.

3.2.2.2 Fraksiyonlu destilasyon

Birbiri içerisinde çözünebilen sıvıları kaynama noktası farklarından yararlanarak birbirinden ayırma işlemine ise fraksiyonlu destilasyon (ayrimsal damıtma) denir. Akaryakıtların özelliğini ve cinsini aydınlatmaya yarayan en önemli yöntemlerden biridir. Bu analizde; yakıt ısıtılarak buharlaştırılır. Buhar, bir soğutucudan geçirilerek, yoğunlaşan yakıt bir ölçü kabında toplanır. Bu yöntemde kaynama noktası en düşük olan sıvı doğal olarak en önce buharlaşır, en yüksek olan ise en sona kalır.

3.2.2.3 Setan sayısı

Dizel motorunun en önemli hassası olan gecikme süresinin belli bir seviyede olmasını, yani yakıtın kendi kendine tutuşabilme kabiliyetini gösteren ölçüye "setan sayısı" denir. Aynen oktan sayısı gibi ölçülebilen bir birimdir. Oktan sayısı ile setan sayısını şöyle mukayese edebiliriz. Benzin bahsinde gördüğümüz gibi benzin motorlarında ateşleme olduktan sonra karışımın basınç ve sıcaklığının birden bire yükselmesiyle alev cephesine uzak olan kısımların kendiliklerinden tutuşarak anormal bir yanma meydana getirmesi istenmeyen vuruş hadisesidir. Yani benzin motorlarında karışımın kendi kendine tutuşması istenmez, bu şartı da aromatik hidrokarbonlar sağlar. Benzin motorlarında nasıl ki vuruntuya karşı mukavemet oktan sayısı ile gösterilir ve bunun yüksek olması istenirse, dizel motorlarında da dizel vuruntusuna karşı mukavemet, setan sayısı ile ifade edilir ve bunun yüksek olması istenir. Netice olarak: oktan sayısı ve setan sayısı birbirine tamamen zıt iki özelliktir. Bir yakıt için oktan sayısının yükselmesi setan sayısının düşmesidir. Setan sayısı yakıtın yanma kalitesini gösteren ve aynen oktan sayısı gibi ölçülebilen, bir birimdir. Setan sayısı tayininde de iki ayrı sıvı farklı oranlarda karıştırılarak numune yakıtın vuruntusuna eşit vuruş yapan durum setanın yüzdesi olarak tespit edilir. Burada kullanılan setan, kendiliğinden ateşlenme hassası çok iyi olan ve itibari olarak 100 kabul edilen bir değer, alfa-metil naftalin ise kendiliğinden ateşleme kabiliyeti çok zayıf ve itibari olarak "0" kabul edilen bir değerdir. Örneğin % 45 setan ve % 55 alfa-metil naftalin karışımının standart test motorundaki vuruntusu, setan sayısı tayin edilecek dizel yakıtının vuruntusuna eşit ise bu yakıtın setan sayısı 45'dir denir.

Setan sayısının tayini zor, pahalı ve zaman alan bir deneysel metod olduğundan setan sayısı yerine, bu değer hakkında yaklaşık bilgi verebilecek olan ve "Dizel indeks" adı verilen bir sayı kullanılmaktadır. Dizel indeksi, **Anilin Noktası** ve **API gravite** değerlerinin bilinmesi halinde hesaplama ile bulunabilmektedir (Anonim 2012b).

$$Dizel\ İndeksi = \frac{API\ Gravite\ (60^{\circ}F) \times AnilinNoktası\ (^{\circ}F)}{100}$$

Anilin noktası

Anilin, aromatik hidrokarbonları her zaman yalnızca parafinikleri sıcakta eritebilen bir çözücüdür. Anilin noktası, eşit hacimde anilin ve numunenin, minimum kritik çözünme sıcaklığıdır. Anilin ile destilasyondan alınan bir fraksiyonu karıştırılır ve ısıtılır, sıcakta numune anilin içinde tamamen erir, fakat karışım soğumaya bırakıldığında parafinlerin yavaş yavaş ayrılmaya başladığını görülür. İşte bu ayrılmanın sonuçlanıp eriyip içinde iki ayrı tabakanın meydana geldiği sıcaklık derecesi, "Anilin Noktası" olarak tarif edilir.

Anilin noktası testi dizel yakıtındaki parafinik yapılı hidrokarbonların ilişkiyi gösterir. Anilin noktasının yüksek oluşu yakıtta parafinik hidrokarbonun yüksek olduğunu gösterir. Yukarıdaki formülden de görüleceği gibi anilin noktası yüksek ise dizel indeksi de yüksektir. Parafinik hidrokarbonların kolay yanma hassası yüksek olduğundan dizel yakıtlarda tercih edilirler.

Dizel indeksi ile setan sayısı arasında olan bağlantı çizelge 3.5’de verilmiştir (Anonim 2012b).

Çizelge 3.5 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı

Dizel indeksi	Setan sayısı	Dizel indeksi	Setan sayısı
0	18	50	50
5	20	55	53
10	24	60	56
15	28	65	59
20	30	70	62
25	34	80	65
30	37	85	68
35	40	90	71
40	43	95	75
45	46	100	78

3.2.2.4 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

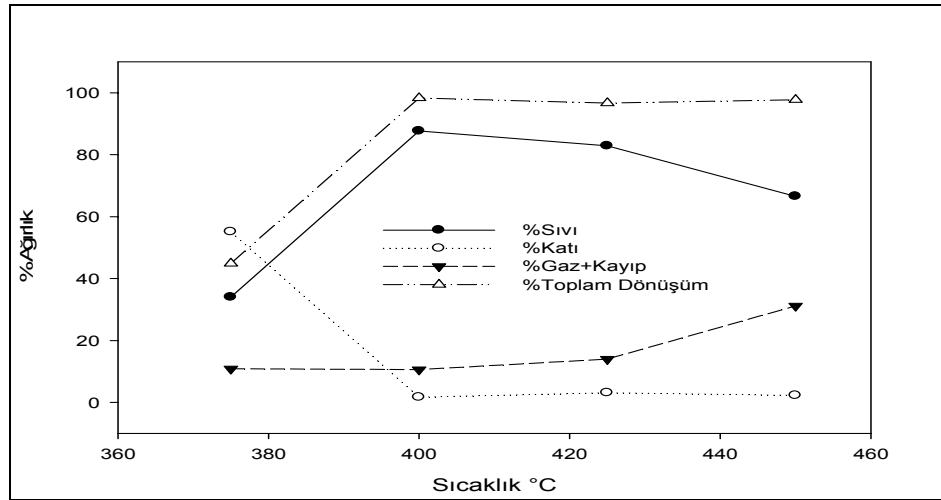
Sıvı ürün analizleri ThermoFinnigan DSQ-250 GC-MS sisteminde RTX-5MS kapiler kolon (uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm) kullanılarak analizlenmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 265°C ve aktarım hattının sıcaklığı 300°C'dir. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizler kolon 50°C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 2 dk beklemeden sonra 5°C/dk ısıtma hızında 270°C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir. Kapiler kolonda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 1 ml/dk'dir. Split oranı 1/14 ve iyon kaynağı sıcaklığı 240°C'dir. Numune (Autosampler) enjeksiyon miktarı 1 µl'dir.

4. DENEYSEL BULGULAR

Deneysel çalışmalarda, AYPE atıkları ile Kerkük rafineri artıklarının ısı ve katalitik bozundurması yapılmıştır. AYPE ve rafineri atıkları 375-450°C sıcaklık aralığında ve basınca dayanıklı paslanmaz çelik reaktörde (otoklav) gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünlere, sıcaklığın, AYPE/rafineri atık oranının, sürenin ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler ve sonucunda elde edilen bulgular aşağıda açıklanmıştır.

4.1 Bozundurma Sıcaklığın Etkisi

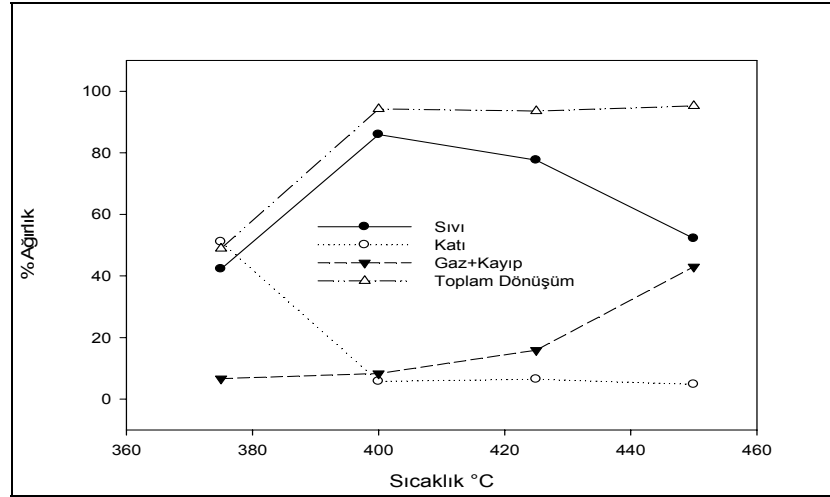
AYPE poşetleri ile rafineri artıklarının ısı bozundurması deney sisteminde, 375°C, 400°C, 425°C ve 450°C sıcaklıklarda, 60 dk bozundurma süresinde, 30°C/dk ısınma hızında ve inert (azot) ortamında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı, katı ve gaz+kayıp miktarların sıcaklık ile değişimleri Şekil 4.1-4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.1 AYPE'nin ısı bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

AYPE'nin ısı bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C de sıvı ürün miktarı %34, katı kalıntı miktarı %55.11 ve gaz+kayıp miktarı ise %10.89 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %44.89 olarak bulunmuştur. 375°C de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı

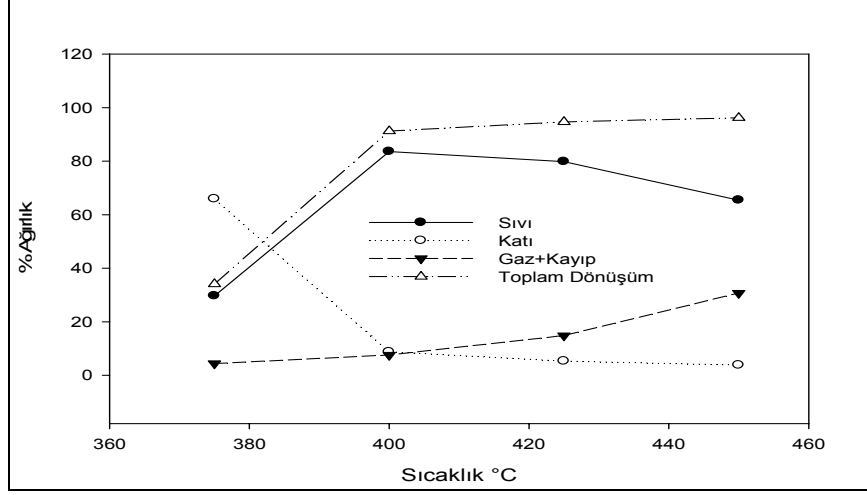
değeri %55.11 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %87.67 sıvı, %1.71 katı, %10.62 gaz + kayıp ve %98.29 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %96.9 oranında düşmüştür. Bu düşüşün nedeni AYPE polimerinin 375°C'de tamamen bozunmadığı sıcaklığın 400°C'e çıkarıldığında bozunduğu şeklinde açıklanmaktadır. Diğer değerlerde de artış gözlenmiştir. Sıcaklık 400°C'den 425°C'e çıkarıldığında sıvı oluşumunda çok az bir azalış, gaz üründe ise çok az bir artış gözlenirken ve katı kalıntı değerinde fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklığın 450°C'e çıkarılması durumunda ise sıvı miktarında bariz bir azalış olurken gaz miktarında da önemli bir artış gözlenmektedir. Bu durumun sıcaklığın 425°C'den 450°C'e çıkarıldığında sıvı ürünlerin de gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Toplam dönüşüm değerlerinde 400°C'den sonra fazlaca bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.2 AYPE/VGO'nun 1/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

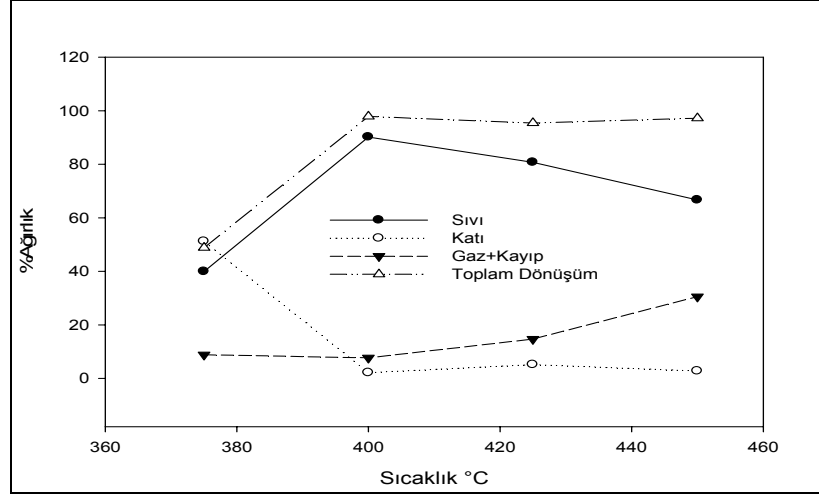
AYPE/VGO'nun 1/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %42.27, katı kalıntı miktarı %51.09 ve gaz +kayıp miktarı ise %6.64 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %48.91 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %51.09 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %85.94 sıvı, %5.76 katı,

%8.3 gaz + kayıp ve %94.24 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %88.73 oranında düşmüştür.



Şekil 4.3 AYPE/VGO'nun 3/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

AYPE/VGO'nun 3/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %29.68, katı kalıntı miktarı %65.91 ve gaz +kayıp miktarı ise %4.41 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %34.09 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %65.91 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %83.62 sıvı, %8.76 katı, %7.62 gaz + kayıp ve %91.24 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %86.71 oranında düşmüştür.

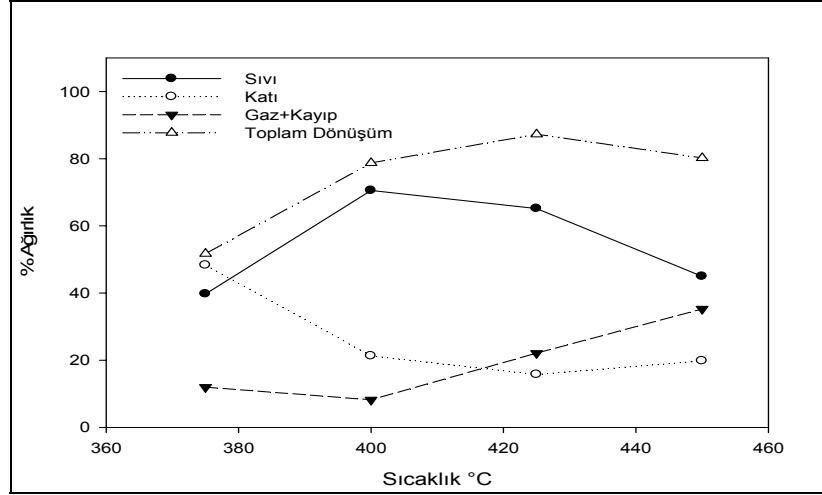


Şekil 4.4 AYPE/VGO'nun 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

AYPE/VGO'nun 5/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.4'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %39.97, katı kalıntı miktarı %51.19 ve gaz +kayıp miktarı ise %8.84 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %48.81 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %51.19 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %90.17 sıvı, %2.15 katı, %7.68 gaz + kayıp ve %97.85 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %95.8 oranında düşmüştür.

AYPE/VGO'nun 1/1, 3/1 ve 5/1 oranlarında yapılan deneylerde sıcaklık 375°C'den 400°C'a çıktığında, sıvı miktarlarında artış ve katı kalıntı miktarında ise önemli bir azalış gözlenmiştir. Bu azalışın nedeni AYPE polimerinin 375°C'de tamamen bozunmadığı sıcaklığın 400°C'e çıkarıldığında bozunduğu ayrıca sadece AYPE'nin bozundurulmasıyla kıyaslanarak daha düşük bulunmaktadır ve VGO çözücü işini görmektedir. VGO ortamı seyreltmekle birlikte aktarma olayını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca hidrojen aktarımı ile muhtemelen karbonizasyonu önüyor. Bu sebeplerden dolayı sıvı oranı yüksek, katı oranı düşmektedir. Diğer değerlerde de artış gözlenmiştir. Sıcaklık 400°C'den 425°C'e çıkarıldığında sıvı oluşumunda bir azalış, gaz üründe ise bir artış gözlenirken, katı kalıntı değerinde fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklığın

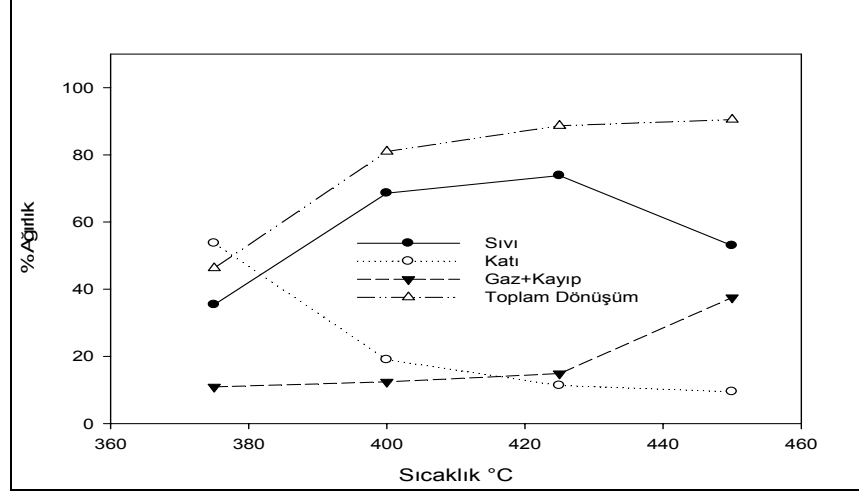
450°C'e çıkarılması durumunda ise sıvı miktarında bariz bir azalış olurken gaz miktarında da önemli bir artış gözlenmektedir. Bu durumun sıcaklığın 425°C'den 450°C'e çıkarıldığında sıvı ürünlerin de gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Toplam dönüşüm değerlerinde 400°C'den sonra fazlaca bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.5 AYPE/VR'nin 1/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

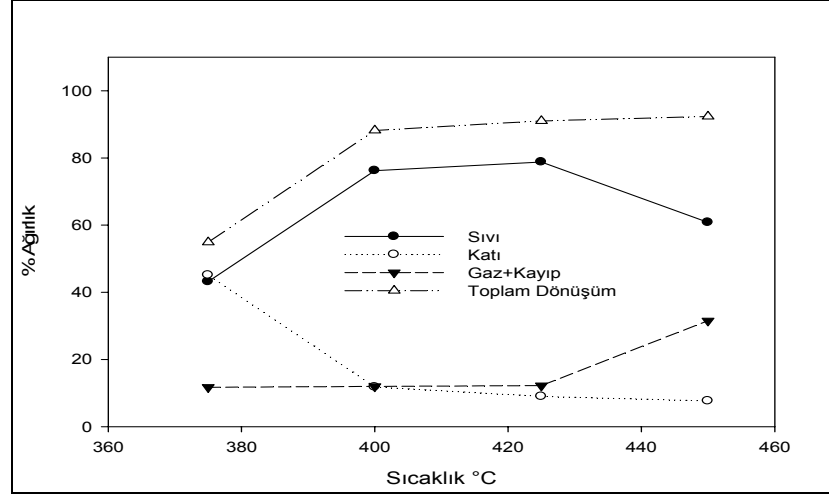
AYPE/VR'nin 1/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.5'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %39.73, katı kalıntı miktarı %48.29 ve gaz +kayıp miktarı ise %11.98 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %51.71 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %48.29 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %70.51 sıvı, %21.28 katı, %8.21 gaz + kayıp ve %78.72 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %55.93 oranında düşmüştür. Sıcaklık 400°C'den 425°C'a çıkarıldığında sıvı oluşumunda azalış, gaz üründe ise artış gözlenirken ve katı kalıntı ve toplam dönüşüm değerinde ise biraz artış gözlenmiştir. Sıcaklığın 450°C'e çıkarılması durumunda ise sıvı miktarında bariz bir azalış olurken gaz miktarında da önemli bir artış gözlenmektedir. Bu durumun sıcaklığın 425°C'den 450°C'e çıkarıldığında sıvı

ürünlerin de gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Toplam dönüşüm değerlerinde de düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.6 AYPE/VR'nin 3/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

AYPE/VR'nin 3/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %35.37, katı kalıntı miktarı %53.71 ve gaz +kayıp miktarı ise %10.92 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %46.29 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %53.71 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %68.61 sıvı, %19 katı, %12.39 gaz + kayıp ve %81 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %64.62 oranında düşmüştür. Sıcaklık 400°C'den 425°C'a çıkarıldığında sıvı ve gaz oluşumunda hafif artış gözlenirken katı kalıntı değerinde ise biraz düşüş gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta toplam dönüşümdeyse hafif artış izlenmiştir. Sıcaklığın 450°C'e çıkarılması durumunda ise sıvı miktarında bariz bir azalış olurken gaz miktarında da önemli bir artış gözlenmektedir. Bu durumun sıcaklığın 425°C'den 450°C'e çıkarıldığında sıvı ürünlerin de gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Toplam dönüşüm değerlerinde hafif artış gözlenmiştir.



Şekil 4.7 AYPE/VR'nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

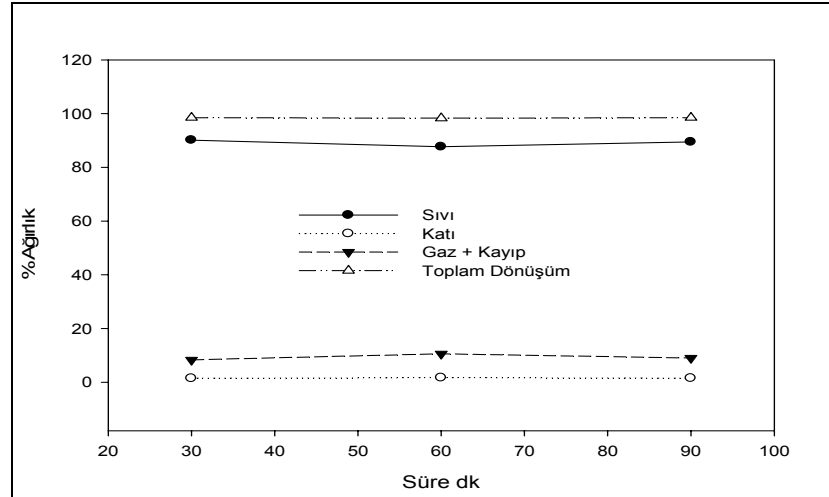
Şekil 4.7'de, AYPE/VR'nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375°C'de sıvı ürün miktarı %43.17, katı kalıntı miktarı %45.1 ve gaz +kayıp miktarı ise %11.73 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %54.9 olarak bulunmuştur. 375°C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre katı kalıntı değeri %45.1 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'den 400°C'e çıkarıldığında dönüşüm değerleri sırasıyla %76.22 sıvı, %11.82 katı, %11.96 gaz + kayıp ve %88.18 toplam dönüşüm olmuştur. Katı kalıntı değeri %73.79 oranında düşmüştür. Sıcaklık 400°C'den 425°C'e çıkarıldığında sıvı ve gaz oluşumunda hafif artış gözlenirken katı kalıntı değerinde ise hafif düşüş gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta toplam dönüşümdeyse hafif artış izlenmiştir. Sıcaklığın 450°C'e çıkarılması durumunda ise sıvı miktarında bariz bir azalış olurken gaz miktarında da önemli bir artış gözlenmektedir. Bu durumun sıcaklığın 425'den 450°C'ye çıkarıldığında sıvı ürünlerin de gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Toplam dönüşüm değerlerinde hafif artış gözlenmiştir.

AYPE/VR'nin 1/1, 3/1 ve 5/1 oranlarında yapılan deneylerde sıcaklık 375°C'den 400°C'a çıktığında, sıvı miktarlarında artış ve katı kalıntı miktarında ise önemli bir azalış gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni AYPE polimerinin 375°C'de tamamen bozunmadığı; sıcaklığın 400°C'e çıkarıldığında bozunduğu ayrıca sadece AYPE'nin

bozundurulmasıyla kıyaslanarak daha düşük bulunmaktadır ve VR çözücü işini görmektedir. Diğer değerlerde de gaz aynı kalmış, sıvı ile toplam dönüşümdeyse gözükten bir artış gözlenmiştir.

4.2 Isıl Bozundurma Süresinin Etkisi

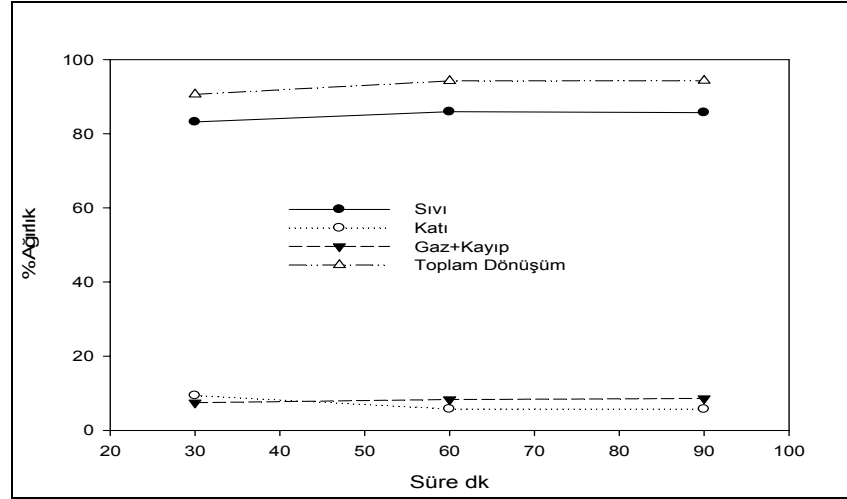
Isıl bozundurmada sürenin etkisine bakmak amacıyla, AYPE poşetleri ile rafineri artıklarının ısıl bozundurma deneyleri 30 dk, 60 dk ve 90 dk süreleri ve 400°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerleri Şekil 4.8-4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 AYPE'nin farklı sürelerde ısıl bozundurması

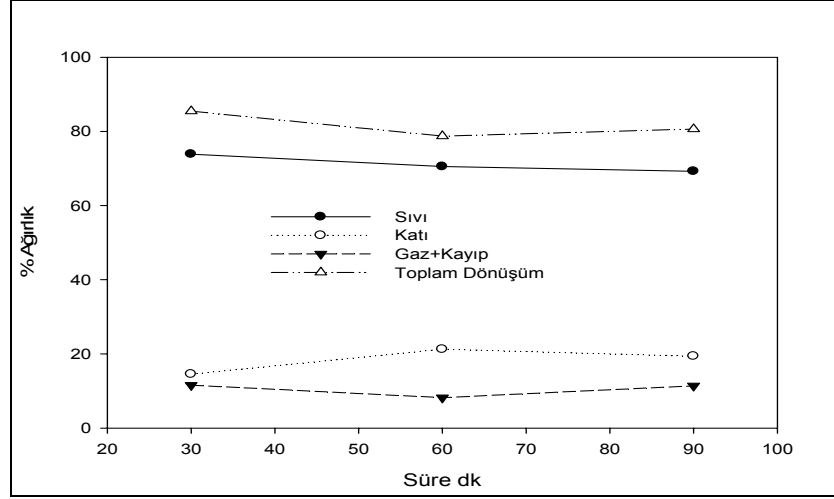
AYPE'nin ısıl bozundurması ile oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin süre ile değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu deneylerde, 30 dk bozundurma süresinde 400°C sıcaklığında sıvı ürün miktarı %90.13, katı kalıntı miktarı %1.51 ve gaz+kayıp miktarı ise %8.36 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %98.49 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta yapılan deney ancak 60 dakikaya çıkartılan bozundurma süresinde elde edilen ürünlerin yüzdeleri şöyledir: %87.67 sıvı, %1.71 katı, %10.62 gaz+kayıp ve %98.29 toplam dönüşüm olarak kaydedilmiştir. Sıvı miktarındaki hafif düşüşün ve gaz+kayıp miktarının hafif artışının sebebi sürenin uzatılması ile meydana gelen sıvı ürünlerinin gaza dönüşmesi tespit edilmiştir. Toplam dönüşüm değerinde ise değişiklik olmadı. Süre 90 dakikaya çıkarıldığında sıvı ürününde artış, gaz

ürününde düşüş gözlenmiştir. Katı ve toplam dönüşüm miktarlarında da belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Şekilden görüldüğü gibi sürenin artması AYPE'nin bozundurulmasına pek fazla bir etki göstermemiştir.



Şekil 4.9 AYPE/VGO'nun 1/1 oranında farklı sürelerde ısıl bozundurması

AYPE/VGO'nun 400°C sıcaklığında ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin süre ile değişimi şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dk bozundurma süresinde sıvı ürün miktarı %83.15, katı kalıntı miktarı %9.39 ve gaz +kayıp miktarı ise %7.46 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %90.61 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta yapılan deney ancak 60 dakikaya çıkartılan bozundurma süresinde elde edilen ürünlerin yüzdeleri şöyledir: %85.94 sıvı, %5.76 katı, %8.3 gaz+kayıp ve %94.24 toplam dönüşüm olarak kaydedilmiştir. Sıvı miktarındaki yükseliş ve katı miktarının düşüşün sebebi sürenin uzatılması ile birlikte VGO'nun daha iyi bozunmasını kaydetmiştir. Toplam dönüşüm değerinde de artış gözlenmiştir. Süre 90 dakikaya çıkarıldığında hiçbir oranda değişim gözlenmemiştir. Şekilden görüldüğü gibi 30dk AYPE/VGO karışımının iyi bozunması için yeterli olmadığı bulunmuştur.



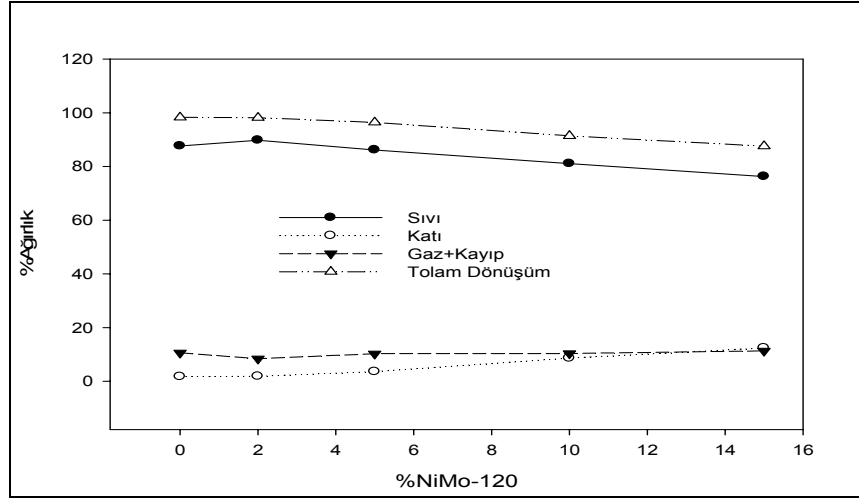
Şekil 4.10 AYPE/VR'nin 1/1 oranında farklı sürelerde ısıl bozundurması

AYPE/VR'nin ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin süre ile değişimi şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakika bozundurma süresinde sıvı ürün miktarı %73.89, katı kalıntı miktarı %14.54 ve gaz +kayıp miktarı ise %11.57 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %85.46 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta ve 60 dakikada gerçekleştirilen bozundurma süresinde elde edilen ürünlerin yüzdeleri şöyledir: %70.51 sıvı, %21.28 katı, %8.21 gaz+kayıp ve %78.72 toplam dönüşüm olarak kaydedilmiştir. Sıvı miktarındaki düşüşün ve katı kalıntının miktarındaki artışının sebebi sürenin uzatılması ile meydana gelen karbonizasyon oluşması tespit edilmiştir. Toplam dönüşüm değerinde de düşüş yaşandı. Süre 90 dakikaya çıkarıldığında sıvı miktarında düşüş, gaz miktarında artış gözlenmiştir. Katı miktarında ise değişim gözlenmezken, toplam dönüşüm miktarlarında hafif bir artış gözlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi AYPE/VR karışımının 30 dk bozundurulmasında yüksek verim elde edilmiştir.

4.3 Bozundurmada Katalizörün Etkisi

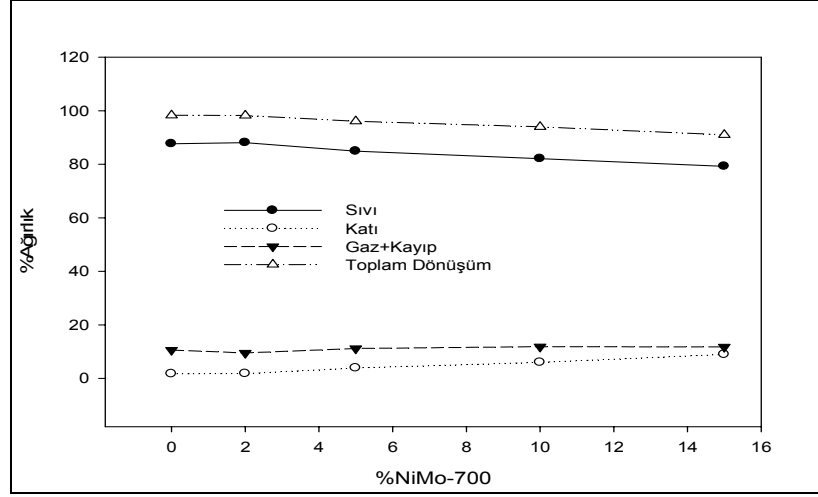
Isıl bozundurma deneylerinde elde edilen en yüksek sıvı ürün şartları olan 400°C sıcaklık ve AYPE/Atık: 1/1 oranı sabit alınarak katalitik bozundurma deneyleri yapılmıştır. Ayrıca, sadece AYPE'nin de katalitik etkisine bakılmıştır. Katalitik bozundurma deneylerinde katalizör olarak Harshaw (ABD) firmasının HT-500E1/16''

markası ile satılan Al₂O₃ destekli Ni-Mo ticari katalizörü kullanılmıştır. Katalitik bozundurma deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.11- 4.16’da gösterilmiştir.



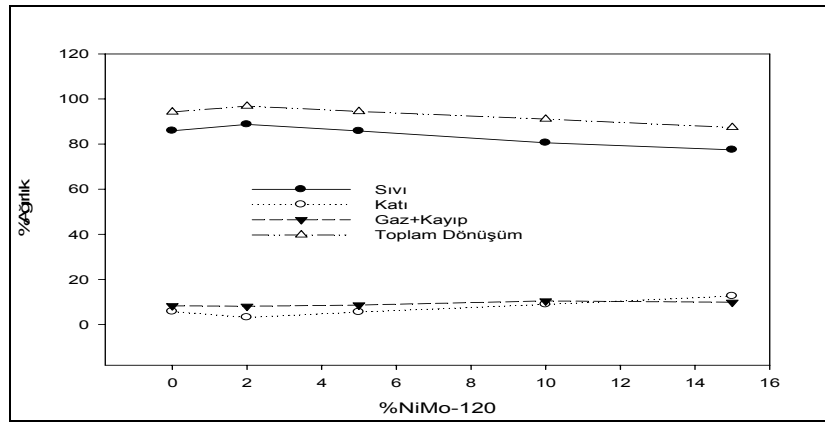
Şekil 4.11 NiMo-120 ile AYPE'nin katalitik bozundurması

NiMo-120 katalizörü ile AYPE'nin katalitik bozundurması ile elde edilen sonuçlar şekil 4.11’de verilmiştir. Katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %87.67, katı %1.71, gaz +kayıp 10.62 ve toplam dönüşüm %98.29 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranında ise sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %89.78, %1.85, %8.37 ve %98.15 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı miktarında hafif bir artış gözlenirken gaz miktarında ise hafif bir düşüş kaydedilmiştir. Katı ve toplam dönüşüm miktarlarında ise değişiklik görülmemiştir. Katalizör oranını %2’yi artarken, (%5, %10, %15), sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş görünürken katı miktarında da artış sağlanmıştır. Gaz miktarında ise bir değişiklik gözlenmemiştir.



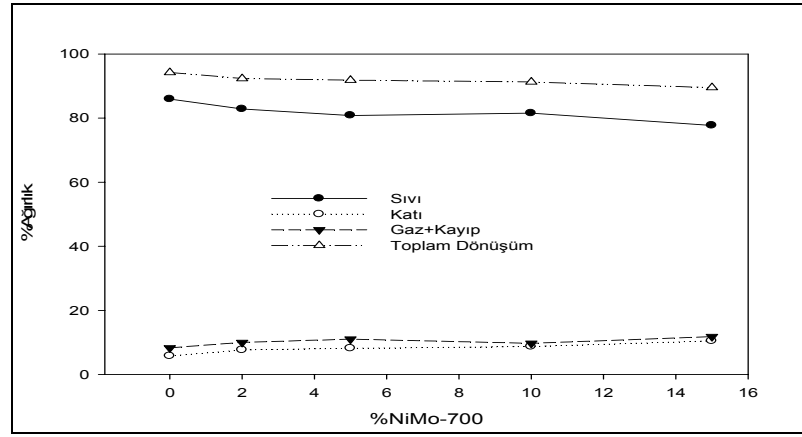
Şekil 4.12 NiMo-700 ile AYPE'nin katalitik bozundurması

NiMo-700 ile AYPE'nin katalitik bozundurması şekil 4.12'de verilmiştir. Katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %87.67, katı %1.71, gaz +kayıp 10.62 ve toplam dönüşüm %98.29 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranında ise sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %88.69, %1.81, %9.5 ve %98.19 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı miktarında hafif bir artış gözlenirken gaz miktarında ise hafif bir düşüş kaydedilmiştir. Katı ve toplam dönüşüm miktarlarında ise gözükken bir değişiklik görülmemiştir. Katalizör oranını %2'yi artarken, (%5, %10, %15), sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş görünürken katı miktarında da artış sağlanmıştır. Gaz miktarında ise bir değişiklik gözlenmemiştir. Grafikten anladığımıza göre AYPE'nin katalitik bozundurmasında kullanılmak istenen optimum katalizör oranı %2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 NiMo-120 ile AYPE/VGO'nun katalitik bozundurması

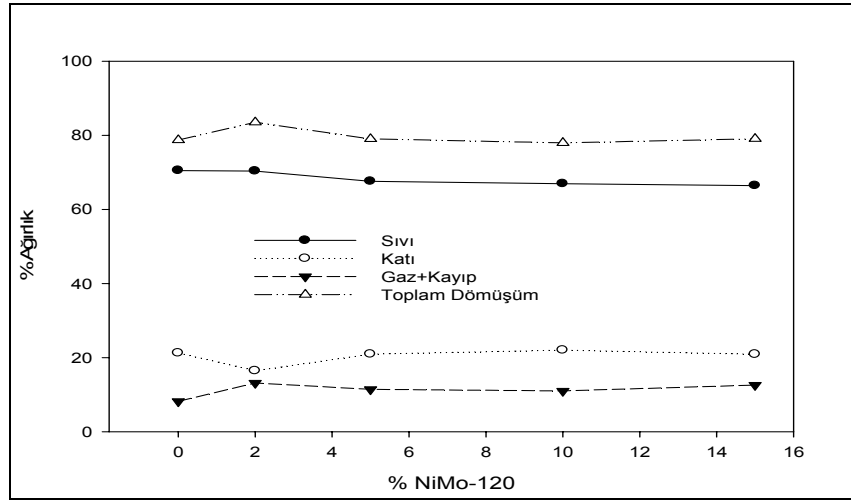
NiMo-120 ile AYPE/VGO'nun katalitik bozundurması şekil 4.13'da verilmiştir. Katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %85.94, katı %5.76, gaz +kayıp %8.3 ve toplam dönüşüm %94.24 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranında ise sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %88.74, %3.16, %8.1 ve 96.84 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında hafif bir artış gözlenirken katı miktarında da hafif bir düşüş kaydedilmiştir. Gaz+ kayıp miktarında ise gözüken bir değişiklik görülmemiştir. Katalizör oranını %2'yi artarken, (%5, %10, %15), sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş görünürken katı miktarında da artış sağlanmıştır. Gaz miktarında ise bir değişiklik gözlenmemiştir. Grafikten anladığımızı göre AYPE/VGO'nun katalitik bozundurmasında kullanılmak istenen optimum katalizör oranı %2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.14 NiMo-700 ile AYPE/VGO'nun katalitik bozundurması

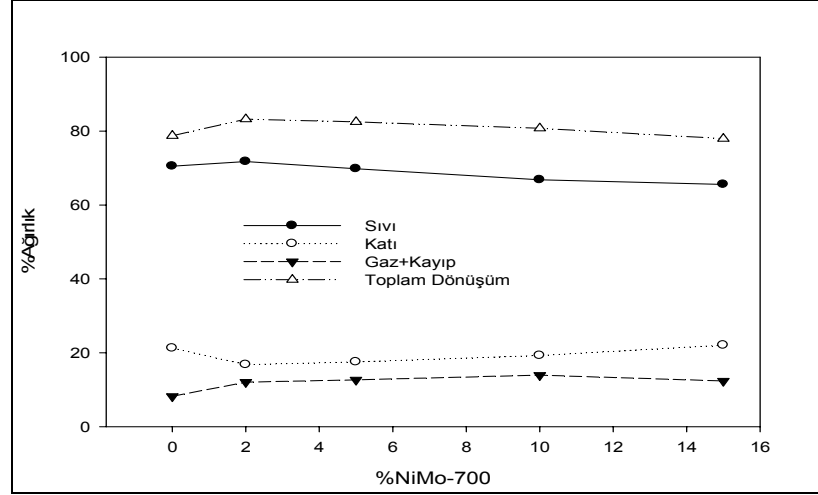
AYPE/VGO'nun NiMo-700 ile katalitik bozundurması şekil 4.14'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %85.94, katı %5.76, gaz +kayıp %8.3 ve toplam dönüşüm %94.24 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranında ise sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %82.33, %7.66, %10.01 ve %92.34 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında azalış gözlenirken katı ve gaz+ kayıp miktarlarında da artış kaydedilmiştir. Katalizör oranını %5'e çıkarken sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş devam etmiş ve katı ve gaz+ kayıp miktarlarında da artış devam etmiştir. Katalizör miktarı %10'a çıkarken sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında hafif artış gözlenirken katı ve gaz+ kayıp miktarında ise hafif düşüş sağlanmıştır. En son katalizör

oranı %15'e çıkarken sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş devam ederken katı ve gaz+ kayıp miktarlarında da artış devam etmiştir.



Şekil 4.15 NiMo-120 ile AYPE/VR'nin katalitik bozundurması

AYPE/VR'nin NiMo-120 ile katalitik bozundurması şekil 4.15'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %70.51, katı %21.28, gaz +kayıp %8.21 ve toplam dönüşüm %78.72 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranındaki deneyde sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %70.37, %16.47, %13.16 ve %83.53 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı miktarında hafif bir düşüş gözlenirken katı miktarında da bariz bir düşüş kaydedilmiştir. Gaz+ kayıp ve toplam dönüşüm miktarlarında ise artış sağlanmıştır. Katalizör miktarı %5'e yükseltirken sıvı, katı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş yaşanmıştır. Katı miktarında ise artış gözlenmiştir. %10 ve %15 miktarlı katalizörlü deneylerde miktarlarda önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



Şekil 4.16 NiMo-700 ile AYPE/VR'nin katalitik bozundurması

NiMo-700 ile AYPE/VR'nin katalitik bozundurması şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarı %70.51, katı %21.28, gaz +kayıp %8.21 ve toplam dönüşüm %78.72 olarak bulunmuştur. %2 katalizör oranında ise sıvı, katı, gaz + kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %71.66, %16.79, %12.05 ve %83.21 kaydedilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında artış gözlenirken katı ve gaz+ kayıp miktarlarında da azalış kaydedilmiştir. Katalizör oranı %5'e çıkarken sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş gözlenirken, katı ve gaz+ kayıp miktarlarında da hafif artış devam etmiştir. Katalizör miktarı %10'a çıkarken sıvı ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş devam etmişken katı miktarında ise hafif artış sağlanmıştır. En son katalizör oranı %15'e çıkarken sıvı,gaz ve toplam dönüşüm miktarlarında düşüş devam ederken katı miktarında da artış devam etmiştir.

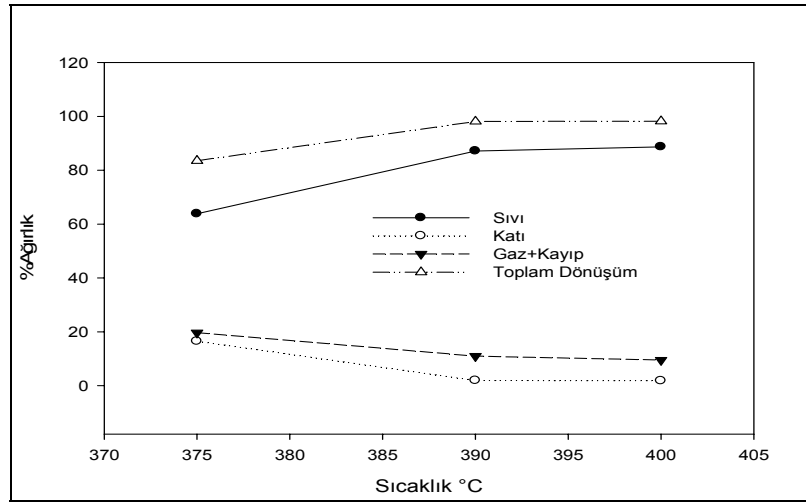
Yukarıdaki yapılan deneylerden aldığımız sonuçlara göre kullandığımız katalizör, AYPE poşetleri ve karışımlarda 400°C da pek fazla etki göstermemiştir. Bundan dolayı 400°C dan düşük ve yüksek sıcaklıklarda da bazı deneyleri gerçekleştirilmiştir. 425°C sıcaklığında AYPE'nin katalitik bozundurması gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları katalizörsüz deneyler ile karşılaştırılmış ve bu karşılaştırma sonucu çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 AYPE'nin NiMo-700 ile 425°C sıcaklığında ısıl ve katalitik bozundurması

Deney Türü	Elde Edilenler			
	%Sıvı	%Kati	%Gaz+Kayıp	%Toplam Dönüşüm
Katalizörsüz	82,87	3,12	14,01	96,88
%2 Katalizörlü	73,57	3,61	22,82	96,39

Çizelgeden görüldüğü gibi katalizörsüz deneyde sıvı verimi daha yüksek, gaz verimi daha düşük bulunmuştur. Katalizörlü deneyde ise sıvı verimi daha düşük, gaz verimi daha yüksek bulunmuştur.

AYPE plastikleri için 375°C'da ve 390°C'da 2 katalitik deney yapılmıştır. Bu deneylerin sonucundan çıkan grafik şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 AYPE'nin NiMo-700 ile düşük sıcaklıktaki katalitik bozundurması

NiMo-700 ile AYPE'nin düşük sıcaklıktaki katalitik bozundurması (%2 katalizör oranında) şekil 4.17'de gösterilmiştir. 375°C'taki bozundurmada sıvı miktarı %63.83, kati miktarı %16.48, gaz+ kayıp %19.69 ve toplam dönüşüm %83.52 olarak kaydedilmiştir. Sıcaklık 390°C'a yükselirken sıvı, kati, gaz+ kayıp ve toplam dönüşüm miktarları sırasıyla %87.15, %1.91, %10.94 ve %98.09 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 375°C'tan 390°C'a yükselirken sıvı miktarı %26.76 yükselmiştir, karşısında da %88.41 kati miktarında da azalmıştır. 400°C'da yapılan bozundurmada ise sıvı ve toplam

dönüşüm miktarlarında yükselme devam ederken, katı ve gaz+ kayıp miktarlarında ise azalış devam etmiştir.

375°C’da yapılan katalizörsüz ve katalizörlü deneyleri karşılaştırsak katalizörün etkisini tespit edilmiş, çünkü katalizör kullanmadan sıvı miktarı %34 iken katalizör kullandığımızda ise sıvı miktarı %63.83 olmuştur.

Çizelge 4.2 AYPE’nin NiMo-700 ile 375°C sıcaklığında yapılan katalizörlü ve katalizörsüz bozundurması

Deney Türü	Elde Edilenler			
	%Sıvı	%Katı	%Gaz+Kayıp	%Toplam Dönüşüm
Katalizörsüz	34	55,11	10,89	44,89
%2 Katalizörlü	63,83	16,48	19,69	83,52

Çizelge 4.2’den görüldüğü gibi katalizör kullanıldığında katı kalıntı miktarında belirgin bir düşüş yaşanmış, karşısında da sıvı ve gaz ürünlerinde artış sağlanmıştır. Burada tespit ettiğimiz şey Al₂O₃ destekli katalizör 400°C’den düşük sıcaklıklarda daha iyi etki göstermiştir.

4.4 Sıvı Ürünlerin Analizi

AYPE poşetleri ile rafineri artıklarının ısı bozunmasından elde edilen sıvı ürünlerin parlama noktası, setan sayısı ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Bazı analizler yapılmadan önce deneylerden elde ettiğimiz sıvıları fraksiyonlu destilasyon yaptıktan sonra fraksiyonların analizleri yapılmıştır. Analizler sırasıyla aşağıda belirlenmiştir.

4.4.1 Parlama noktası

Isıtılan yakıtların oluşturdukları buharların kendiliğinden parladığı en düşük sıcaklık derecesine “Parlama Noktası” denir. Parlama noktası, motorun çalışması ile ilgili olmayıp, yakıtın depolanması ve yangın tehlikesi oluşturması bakımından önemlidir. Parlama noktası analizi PENSKY-MARTENS FLASH POINT TESTER markalı cihazda yapılmıştır. Parlama noktası analiz sonuçları çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Parlama noktası analizi sonuçları

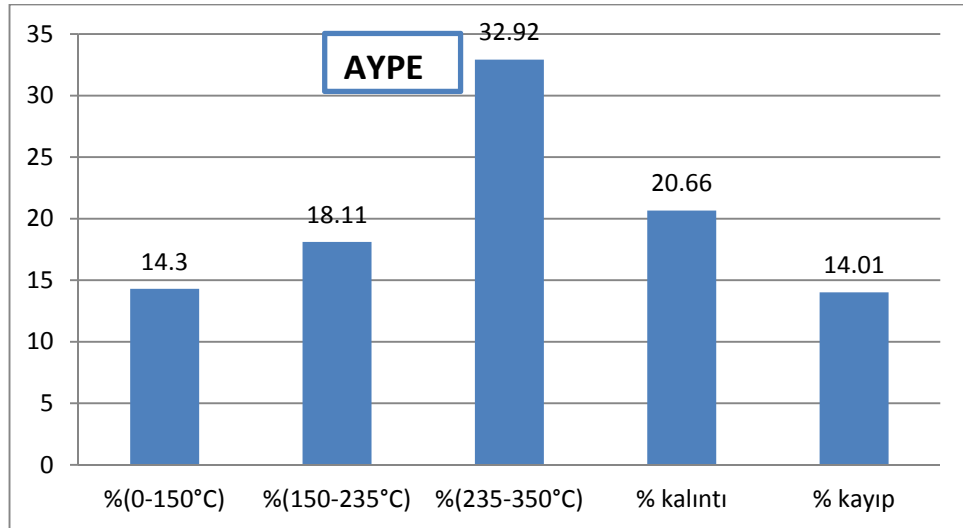
Madde	Parlama Noktası °C
AYPE	78
AYPE/VGO=1/1	68
AYPE/VR=1/1	70

4.4.2 Fraksiyonlu destilasyon

Isıl bozunma deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu yapılmıştır (Anonim 2012e). Yapılan destilasyon sonucunda 3 farklı fraksiyon ve balonda kalan kalıntı olarak elde edilmiştir. Fraksiyonlar şöyledir (Anonim 2012e):

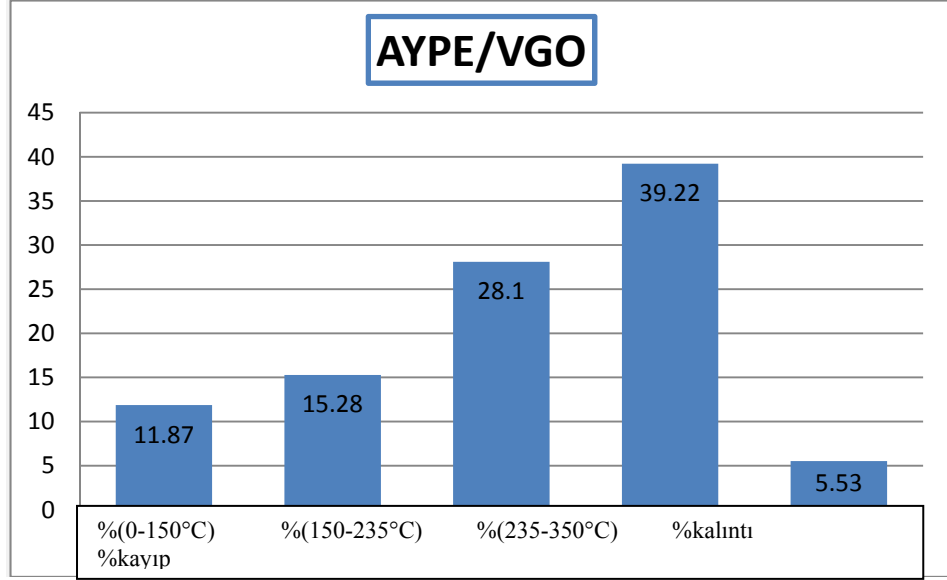
1. 0-150°C arası (gazoline)
2. 150-235°C arası (kerosin)
3. 235-350°C arası (gazyağı)

Destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarları aşağıdaki şekil 4.18-4.20’de gösterilmiştir.



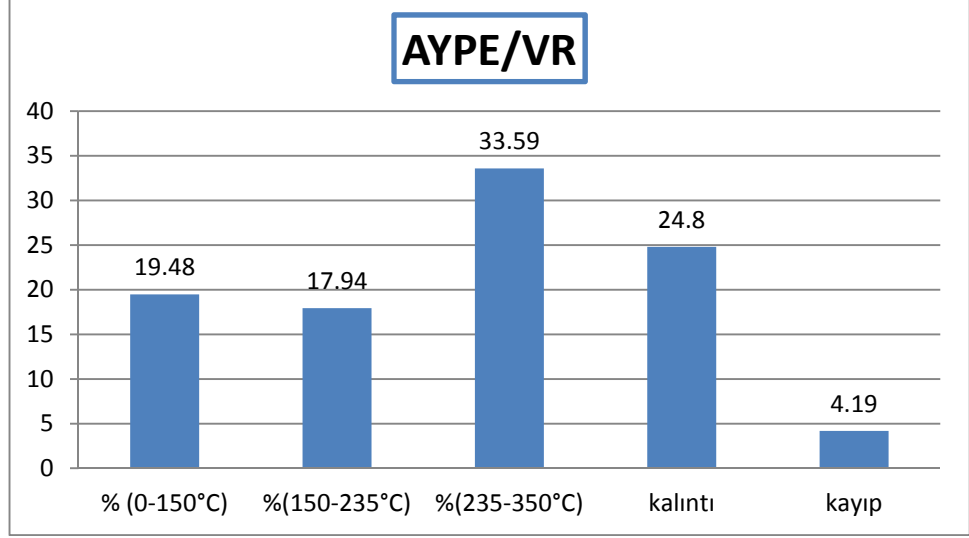
Şekil 4.18 AYPE sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların Miktarı

Şekilden görüldüğü gibi (0-150°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %14.30, (150-235°C) arasında çıkan fraksiyon %18.11 ve (235-350°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %32.92 olarak bulunmuştur. Üçüncü fraksiyonun anilin noktası (setan sayısı) analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.19 AYPE/VGO sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarı

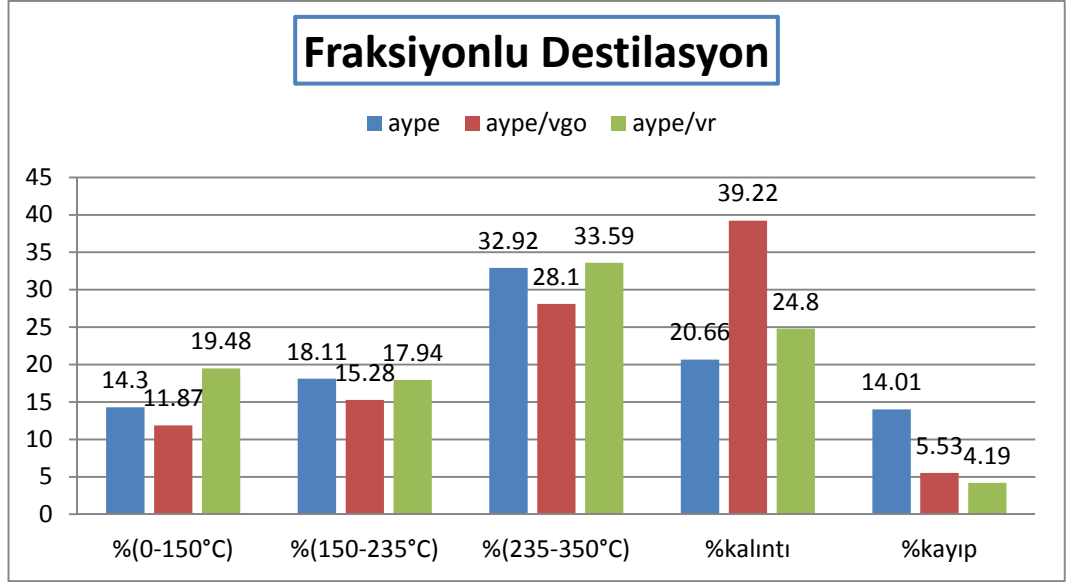
Şekilden görüldüğü gibi (0-150°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %11.87, (150-235°C) arasında çıkan fraksiyon %15.28 ve (235-350°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %28.10 olarak bulunmuştur. Üçüncü fraksiyonun anilin noktası (setan sayısı) analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.20 AYPE/VR sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarı

Şekilden görüldüğü gibi (0-150°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %19.48, (150-235°C) arasında çıkan fraksiyon %17.94 ve (235-350°C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı %33.59 olarak bulunmuştur. Üçüncü fraksiyonun anilin noktası (setan sayısı) analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.21’de toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu göstermiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen en fazla fraksiyon üçüncü fraksiyondur ve en yüksek verim gösteren karışım ise AYPE/VR karışımıdır.



Şekil 4.21 Toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu değerleri

4.4.3 Anilin noktası ile setan sayısı

Önceden belirttiğimiz gibi setan sayısının tayini zor, pahalı ve zaman alan bir tecrübe metodu olduğundan dolayı yerine, bu değer hakkında bir bilgi verebilecek olan "Dizel indeks" hesapla bulunur.

Yoğunluk, API gravite, Anilin noktası, Dizel indeksi ve Setan sayısı değerleri çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Yoğunluk, API gravite, Anilin noktası, Dizel indeksi ve Setan sayısı değerleri

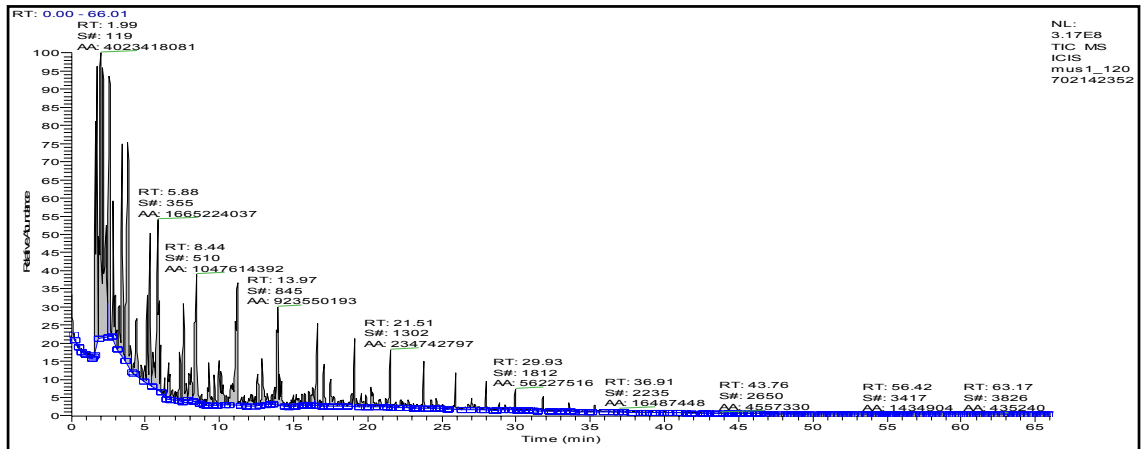
Madde	Yoğunluk ^{60°F} (Kg/m ³)	API	AnilinNoktası ^{°F}	Dizelindeksi	SetanSayısı
AYPE/VGO	862.9	32.482	149	48.3982	48.7136
AYPE	864.8	32.122	158	50.753	50.4518
AYPE/VR	851.3	34.716	156.2	54.2264	52.5358

4.4.4 GC-MS analizleri

Isıl bozundurmalarından elde ettiğimiz sıvı ürünlerin önceden GC-MS analizi yapılmış, sonrasında fraksiyonlu destilasyon yapıldıktan sonra da elde edilen tüm fraksiyonun da GC-MS analizi yapılmıştır. GC-MS kromatogramları ve GC-MS kütüphanesinden elde edilen ürün tanımlamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir. GC-MS kromatogramlarında her bir pike karşılık gelen ürün tanımlamaları ve yüzdeleri ayrıca verilmiştir.

4.4.4.1 Bozundurma sıvılarının GC-MS analizleri

400°C’de, 60 dk süre ile AYPE’nin ısıl bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS kromatogramı şekil 4.22’de gösterilmiştir. Kromatogramdan görüldüğü gibi analizin ilk 33 dk süresinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.22 AYPE'nin 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

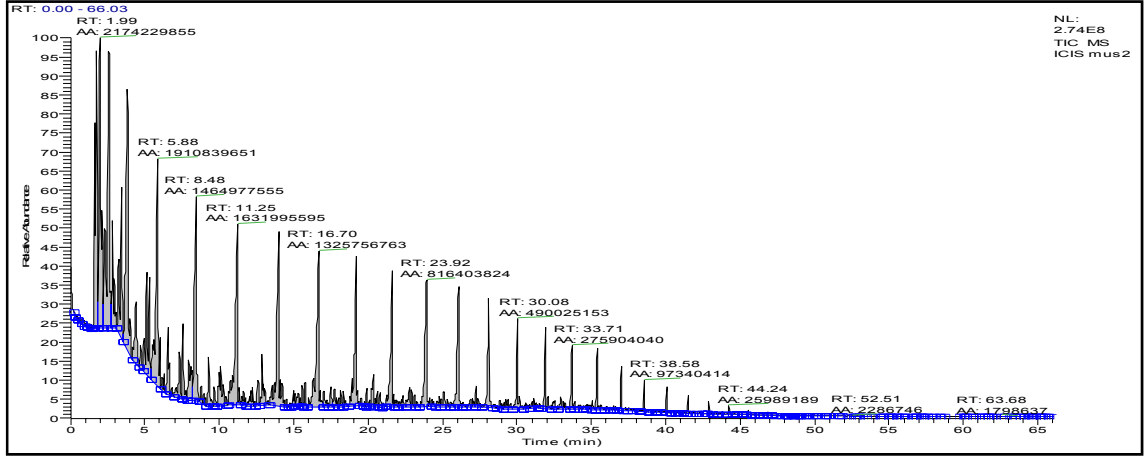
Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek miktar %66.67 C6-C10 karbonlu bileşenler çıkmıştır.

Çizelge 4.5 AYPE'nin 400°C'taki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alınma Süresi, dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,74	7,90	Pentane	12,86	1,24	1-Cyclopropyl-1-methylethyl-1-Benzene
1,99	15,66	Hexane	13,97	3,60	Dodecane
2,58	7,01	Heptane	14,98	0,39	1-Tridecyne
2,83	3,11	Methylcyclohexane	15,14	0,47	3-Ethyl-1,2,4,5-tetramethyl- Benzene
3,46	5,94	Toluene	16,3	0,67	2,9-Dimethyl-Dec-5-3,7-diyene
3,84	7,13	Octane	16,61	1,81	Tridecane
4,42	2,43	Cyclo Octane	17,02	0,75	1-(2-hedoxypropyl) Naphthalene
5,36	5,29	1,3-Dimethyl Benzene	17,47	0,89	1-(2-hedoxypropyl) Naphthalene
5,88	6,48	Nonane	18,31	0,34	Unknown
6,33	0,32	4,5-Nonadiene	19,12	1,73	Tetradecane
6,56	1,00	Propylcyclohexane	19,53	0,34	Unknown
6,84	0,57	Unknown	20,21	0,68	1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene
7,34	0,81	Propylbenzene	20,84	0,32	Unknown
7,6	2,33	1,3,5-Trimethylbenzene	21,51	0,91	Pentadecane
8,06	1,26	1,3,5-Trimethylbenzene	22,22	0,41	1,1,6,8-Tetramethyl-1,2-dihydro-naphthalene
8,44	4,08	Decane	22,73	0,27	Unknown
8,82	0,29	2,6,6-Trimethyl-Bicyclo heptane	23,79	0,84	Hexadecane
9,27	1,09	1,3,5-Trimethylbenzene	24,27	0,21	Unknown
9,65	0,50	1-ethyl-2-methylbenzene	24,6	0,30	Unknown
10,01	1,94	1-Methyl-3-propyl Benzene	25,94	0,62	Heptadecane
11,2	4,62	Undecane	26,76	0,32	Unknown
11,64	0,40	Unknown	27,01	0,49	9-tert-Butyl-9-methylfluorene
12,12	0,71	Pentyl-Cyclohexane	27,98	0,42	Nonadecane
12,55	0,82	1-Cyclopropyl-1-methylethyl-1-Benzene	31,8	0,30	Eicosane

KARBON SAYISI	%
C5	7,90
C6-C10	66.67
C11-C15	19.29
C16-C20	3.08
Bilinmeyen	3.06

AYPE/VGO ısı bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.23'de gösterilmiştir. Kromotagramdan görüldüğü gibi analizin ilk 39 dakikasında maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.23 AYPE/VGO'nun 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

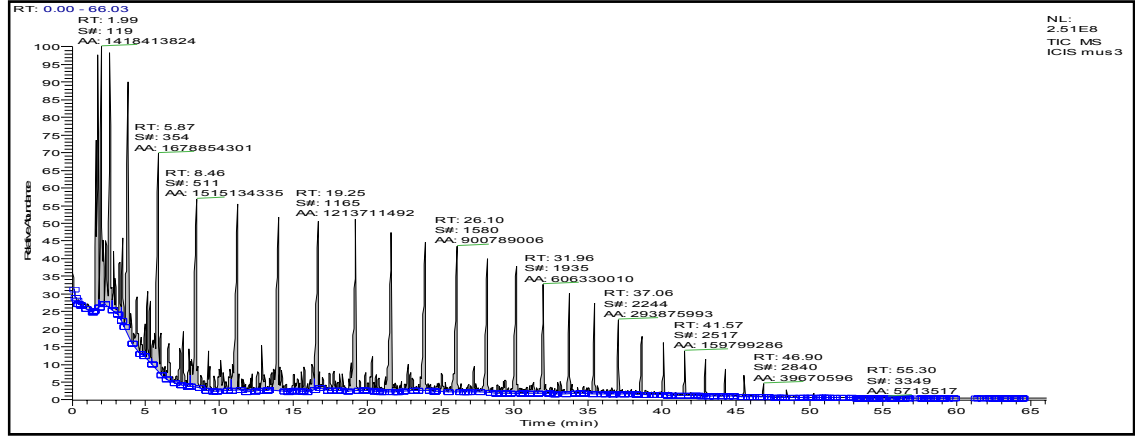
Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek miktar %50.95 C6-C10 karbon sayılı bileşenler bulunmuştur.

Çizelge 4.6 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler

Ablkonma Süresi, dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,76	5,67	Pentane	14,04	5,36	Dodecane
1,99	7,46	Hexane	15,28	0,46	Dodecane
2,58	8,47	Heptane	16,7	4,55	Tridecane
2,83	1,87	Methylcyclohexane	17,04	0,38	Spiro(tricycloundeca-2,4,6-triene),7,1-cyclopropane
3,44	3,51	Toluene	17,77	0,43	7-Tetradecene
3,84	6,55	Octane	19,24	3,54	Tetradecane
4,43	1,71	Ethylcyclohexane	20,34	0,64	Unknown
4,7	0,48	Unknown	21,63	3,10	Pentadecane
5,14	3,46	Ethylbenzene	22,79	0,71	Unknown
5,88	6,56	Nonane	23,92	2,80	Hexadecane
6,31	0,35	2-Methyl-bicyclo octane	25,15	0,49	Hexadecane
6,58	1,24	7,7-Dimethyl-tetracycloheptane	26,07	2,16	Heptadecane
7,34	0,98	n-Propylbenzene	27,01	0,34	2,6,10-Trimethyl Tetradecane
7,57	1,11	1,3,5-Trimethylbenzene	27,24	0,33	Unknown
7,96	1,31	Cyclodecane	28,12	1,88	Octadecane
8,48	5,03	Decane	29,24	0,41	Unknown
8,79	0,50	Cyclodecane	30,08	1,68	Nonadecane
9,27	0,84	Cyclodecane	31,93	1,25	Eicosane
10,09	1,44	Undecane	32,95	0,41	Docosane
11,25	5,60	Undecane	33,71	0,95	Docosane
11,65	0,36	Unknown	35,39	0,73	Tricosane
12,24	0,51	1-Dodecene	37,03	0,47	Pentacosane
12,57	0,54	1-Cyclopropyl-1-methyl-Benzene	38,58	0,33	Pentacosane
12,87	1,06	1-Cyclopropyl-1-methyl-Benzene			

KARBON SAYISI	%
C5	5.67
C6-C10	50.95
C11-C15	26.97
C16-C20	10.60
C21-C25	2.89
Bilinmeyen	2,92

AYPE/VR'nin ısıl bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.24'de gösterilmiştir. Kromatogramdan görüldüğü gibi analizin ilk 45 dakikasında maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.24 AYPE/VR'nin 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek miktar %41.98 C6-C10 'lu hidrokarbon bulunmuştur.

Çizelge 4.7 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler

Ahkonma Süresi, dk	%Alan	Bileşenler	Devam		
1,74	4,87	Pentane	16,3	0,80	Cyclododecane
1,99	5,30	Hexane	16,71	4,26	Tridecane
2,57	6,20	Heptane	17,77	0,42	7-Tetradecene
2,83	1,06	Methylcyclohexane	18,33	0,33	7-Tetradecene
3,23	1,12	1-Octyne	19,25	4,54	Tetradecane
3,43	1,32	Toluene	20,34	0,64	Unknown
3,82	5,72	Octane	21,66	4,15	Pentadecane
4,42	1,34	Ethylcyclohexane	22,77	0,77	Decyclopentane
5,13	2,14	Ethylbenzene	23,94	4,02	Hexadecane
5,87	6,28	Nonane	25,08	0,75	n-Decyclohexane
6,55	0,87	Propyl-Cyclohexane	26,1	3,37	Heptadecane
7,32	0,85	Propyl-Benzene	27,24	0,51	Unknown
7,55	0,82	1,3,5-Trimethyl Benzene	28,15	3,04	Nonadecane
7,95	0,50	Methylcyclooctane	29,37	0,40	5-Eicosene
8,46	5,66	Decane	30,12	2,71	Eicosane
8,77	0,44	Cyclodecane	31,27	0,45	1-Docosene
9,25	0,68	1-Methylpropyl-Cyclohexane	31,96	2,27	Docosane
10,08	1,22	2-Methyl Decane	33,12	0,44	Docosane
10,7	0,49	cis-1,4-Dimethyl Cyclooctane	33,75	1,82	2,6,10,14-Tetramethy-Heptadecane
11,25	5,42	Undecane	35,45	1,53	Tricosane
12,22	0,45	1-Dodecene	38,61	0,91	Heptacosane

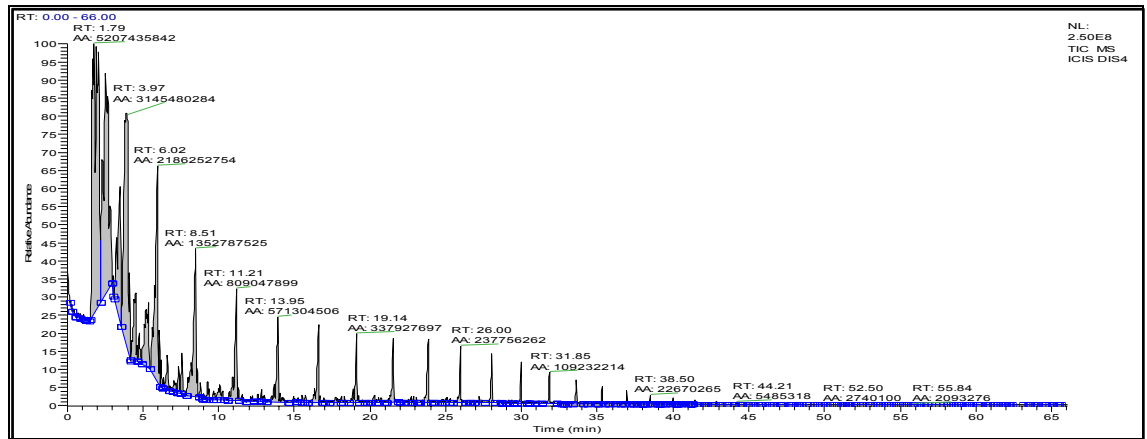
Çizelge 4.7 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

12,59	0,42	1-İsopropyl-1,3-Dimethyl-Benzene	40,12	0,73	Triacotane
12,85	0,96	Unknown	41,57	0,60	Triacotane
14,04	5,73	Dodecane	44,29	0,33	Triacotane
15,31	0,39	Dodecane			

KARBON SAYISI	%
C5	4.87
C6-C10	41.98
C11-C15	16.36
C16-C20	2.84
C21-C25	3.35
C26-C30	2.57
Bilinmeyen	2.11

4.4.4.2 Fraksiyonlu destilasyon sıvılarının GC-MS analizi

AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonunun birinci fraksiyonunun GC-MS analizi yapılmıştır. Analizden elde edilen kromatogram şekil 4.25'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk 35 dakikasında maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.25 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonunun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi %22.48 beş karbonlu,

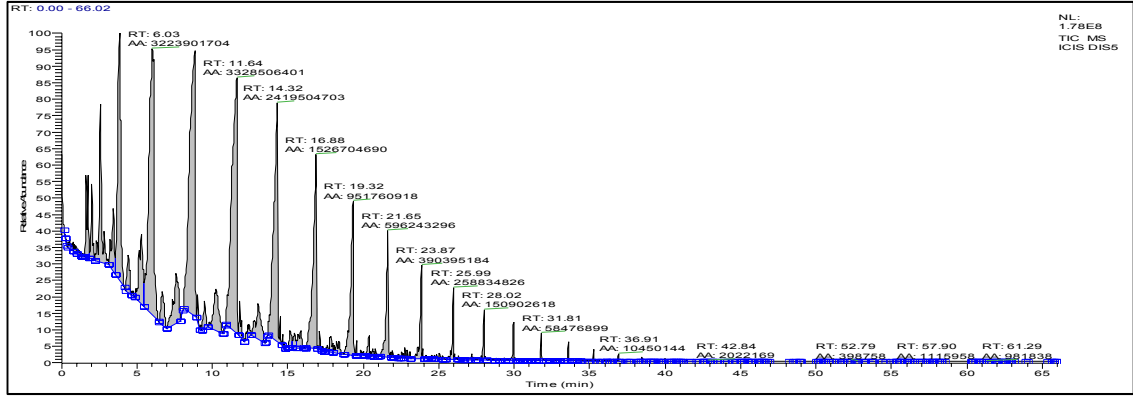
%61.12 (6-10) karbonlu, %10.65 (11-15) karbonlu, %4.40 (16-20) karbonlu bulunmuştur. Bilinmeyenler de %1.35 olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.8 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkönma süresi dk	%Alan	Bileşen			Devam
1,79	22,48	2-Methyl-1-Butene	9,28	0,40	Unknown
2,53	16,72	5-Methyl-2-Hexene	10,09	0,65	Unknown
3,51	5,81	Methyl Benzene	11,21	3,49	Undecane
3,97	13,58	3-Ethyl-Hexane	12,85	0,30	Unknown
4,53	2,38	Ethyl Cyclohexane	13,95	2,47	Dodecane
4,76	0,64	1-Methyl-2-methylene Cyclohexane	16,61	1,89	Tridecane
5,39	3,46	1,3-Dimethyl Benzene	17,73	0,24	Cyclododecane
6,02	9,44	Nonane	19,14	1,46	Tetradecane
6,23	0,33	2,6-Dimethyl Heptene	21,55	1,28	Pentadecane
6,63	0,84	1,2,3-Trimethyl Cyclohexane	23,84	1,20	Hexadecane
7,07	0,35	1-Decyne	26	1,03	Heptadecane
7,37	0,56	n-Propyl Benzene	28,05	0,78	Octadecane
7,6	0,77	1,3,5-Trimethyl Benzene	30	0,62	Nonadecane
8,51	5,84	Decane	31,85	0,47	Eicosane
8,81	0,23	4-Undecene	33,63	0,32	Eicosane

KARBON SAYISI	%
C5	22.48
C6-C10	61.12
C11-C15	10.65
C16-C20	4.40
Bilinmeyen	1.35

Aynı deneyin (AYPE 400°C) ikinci fraksiyonun GC-MS analizi koromatogramı şekil 4.26'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 30 dk içinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.26 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonunun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.9'da verilmiştir. Bulunan bu çizelgeden %52.92 (C6-C10), %35.30 (C11-C15) ve %3.69 (C16-C20) karbon bileşenler bulunmuştur. Aynı çizelgede de %8.09 bilinmeyen bileşenler olarak da bulunmuştur.

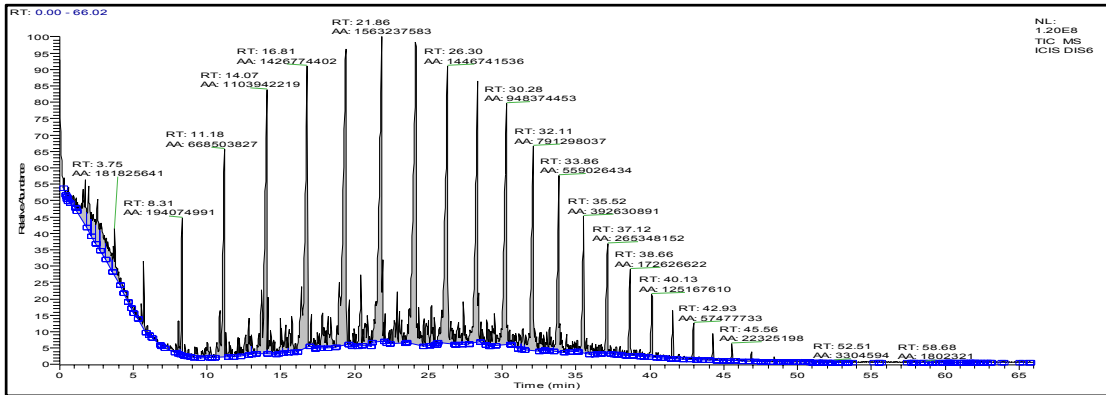
Çizelge 4.9 AYPE'nin 400°C'teki sıvı ürününün ikinci fraksiyonunun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,76	1,68	2-Methyl Pentane	12,34	0,42	1-Tridecyne
2,01	1,25	Hexane	13,03	1,86	Unknown
2,58	3,78	Heptane	14,32	9,97	Dodecane
3,44	1,73	Unknown	15,14	0,41	Unknown
3,87	7,72	1-Octene	15,46	0,36	Unknown
4,4	1,04	Ethyl Cyclohexane	15,87	0,58	5-Tridecene
5,32	2,86	1,2-Dimethyl Benzene	16,88	6,29	Tridecane
6,03	13,28	Nonane	17,85	0,34	Unknown
6,71	1,071	2,6,6-Trimethyl Bicycloheptane	18,4	0,46	Unknown
7,6	2,58	1,3,5-Trimethyl Benzene	19,32	3,92	Tetradecane
8,84	14,36	Decane	20,38	0,30	1-Pentadecene
9,04	0,37	3-Undecene	21,65	2,46	Pentadecane
9,48	0,67	Unknown	23,87	1,61	Hexadecane
10,26	2,26	Unknown	25,99	1,07	Heptadecane
11,64	13,71	Undecane	28,02	0,62	Octadecane
11,83	0,60	1-Dodecene	29,96	0,40	Eicosane

Çizelge 4.9 AYPE'nin 400°C'taki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

KARBON SAYISI	%
C5	0
C6-C10	52.92
C11-C15	35.3
C16-C20	3.69
Bilinmeyen	8.09

Aynı deneyin (AYPE 400 °C) üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi koromatogramı şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 42 dakikada maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.27 AYPE'nin 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.10'da verilmiştir. Çıkan bileşenlerde %5.59 (C6-C10), %44.16 (C11-C15), %45.49 (C16-C20) ve bilinmeyenler ise %4.76 bulunmuştur.

Çizelge 4.10 AYPE'nin 400°C'taki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Ablonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,99	1,09	Hexane	21,86	9,31	Pentadecane
2,57	1,03	Heptane	22,9	1,66	Unknown
3,75	1,08	Octane	24,14	9,73	Hexadecane
5,72	0,75	Nonane	24,68	0,86	1-Heptadecene
8,31	1,16	Decane	25,21	0,75	Unknown
10,03	0,49	Decane	26,3	8,62	Heptadecane
11,18	3,98	Undecane	27,02	0,68	2-Hexyl-1-Decane
12,62	0,50	Dodecane	27,35	0,75	2-Hexyl-1-Decane
14,07	6,58	Dodecane	28,34	6,64	Octadecane
14,14	0,76	Unknown	29,48	0,66	Unknown
15,34	0,60	Dodecane	30,28	5,65	Nonadecane
15,77	0,79	4-Tridecene	32,11	4,71	Eicosane
16,81	8,50	Tridecane	33,86	3,33	Eicosane
17,82	0,93	7-Tetradecene	35,52	2,34	Eicosane
18,2	0,86	Unknown	37,12	1,58	Eicosane
19,42	9,46	Tetradecane	38,66	1,03	Eicosane
20,44	1,00	1-Pentadecene	40,13	0,75	Eicosane
20,87	0,93	Unknown	41,56	0,48	Eicosane

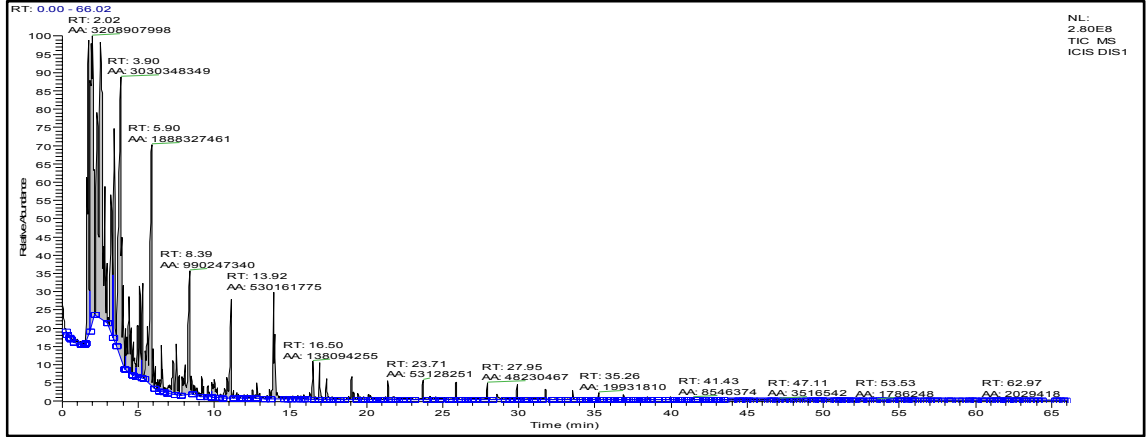
KARBON SAYISI	%
C5	0
C6-C10	5.59
C11-C15	44.16
C16-C20	45.49
Bilinmeyen	4.76

AYPE'nin ısııl bozundurmasından elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan sonra oluşan üç fraksiyonun GC-MS analizi sonucu çıkan bileşenlerin fraksiyonlu gruplara göre dağılımı çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Çıkan hidrokarbonların en yüksek oranı parafin olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11 AYPE sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı

Fraksiyonlar	Bileşen						
	%Olefin	%Parafin	%Alkol	%Aldehit	%Siklik	%Aromatik	%Bilinmeyen
0-150°C	24,30	63,85	-	-	7,11	4,33	1,35
150-235°C	13,86	75,55	-	-	3,11	4,58	2,90
235-350°C	2,01	89,15	-	-	2,58	3,26	3,00

AYPE/VGO karışımının 400°C'da yapılan deneyin ilk fraksiyonunun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.28'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 33 dakikada maddelerin çoğu çıkmıştır.



Şekil 4.28 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonunun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek oran %82.41 olarak (C6-C10) karbonlu bileşenler bulunmuştur.

Çizelge 4.12 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonunun GC-MS analizinden çıkan maddeler

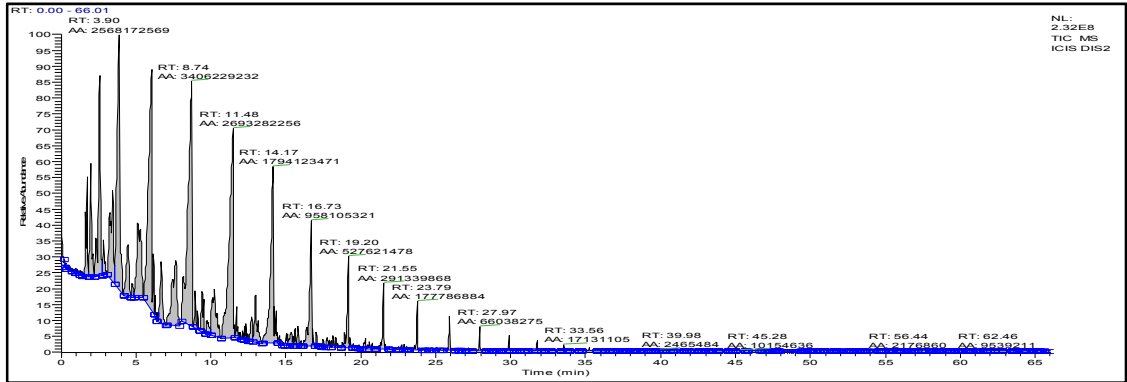
Altkonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,74	8,00	2-Methyl-1-Butene	8,66	0,35	Decane
2,02	14,18	3-Hexene	9,2	0,39	Unknown
2,52	21,08	3,4-Dimethyl-1-Pentene	9,6	0,23	Pentacyclononane
3,23	4,60	1-Octyne	10,03	0,70	Decane
3,44	4,29	5-Methyl-1-Octene	11,12	2,37	Undecane
3,9	13,39	Octane	12,52	0,26	1-Cyclopropyl-1-methyl ethyl-Benzene
4,17	0,37	2,4-Dimethyl-Heptane	12,8	0,36	1-Cyclopropyl-1-methyl ethyl-Benzene
4,42	2,67	1,2,3-Trimethyl-Cyclohexane	13,92	2,34	Dodecane
4,7	0,94	1-Nonyne	16,5	0,61	Tridecane

Çizelge 4.12 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

5,12	3,17	1,2-Dimethyl Benzene	16,96	0,53	Unknown
5,31	1,36	1,3-Dimethyl Benzene	17,39	0,34	Unknown
5,9	8,35	Nonane	19,02	0,39	Tetradecane
6,13	0,46	1-Decene	21,41	0,22	Pentadecane
6,54	0,86	1-Decene	23,71	0,24	Hexadecane
7,29	1,10	Unknown	25,89	0,22	Heptadecane
7,53	1,06	1,3,5-Trimethyl Benzene	27,95	0,213	Octadecane
8,39	4,38	Decane			

KARBON SAYISI	%
C5	8.00
C6-C10	82.41
C11-C15	6.55
C16-C20	0.67
Bilinmeyen	2.37

Aynı deneyin (AYPE/VGO 400°C) ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.29'da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 29 dakikasında maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.29 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı

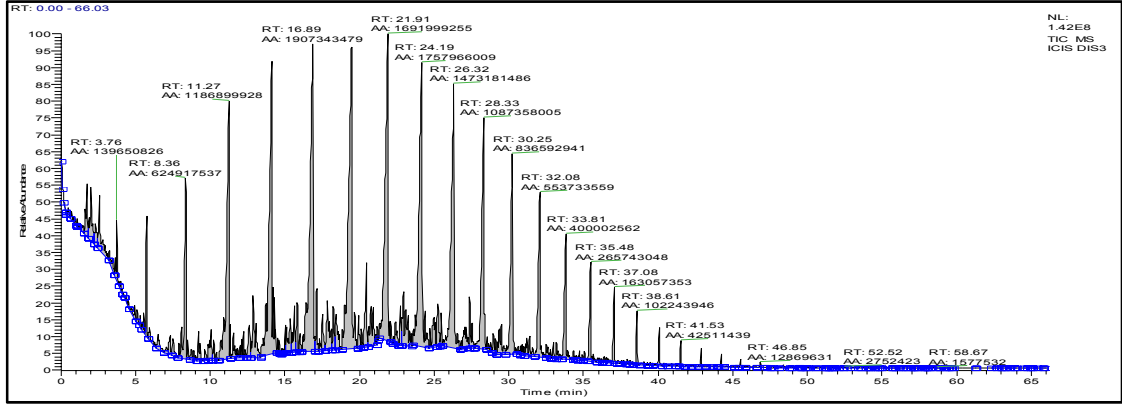
Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu çizelgede bulunan en yüksek miktar %46.52 olan (C11-C15) karbonlu bileşenler çıkmıştır.

Çizelge 4.13 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alınma Süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,74	1,95	Pentane	11,71	0,64	2-Tridecene
1,99	2,31	Hexane	12,35	0,35	4-Tridecene
2,58	5,57	Heptane	12,7	0,68	5-Tridecene
2,85	0,81	Methyl Cyclohexane	12,98	1,58	Unknown
3,44	3,90	Mehtyl Benzene	14,17	7,08	Tridecene
3,9	10,14	Octane	15,04	0,25	1-Cyclohexyl Heptane
4,47	1,91	Ethyl Cyclohexane	15,37	0,51	Tetradecane
4,75	0,32	Unknown	15,62	0,27	Tetradecane
5,13	4,41	3,5,5-Trimethyl-1-Hexene	15,8	0,30	Tetradecane
6,08	12,41	Decane	16,73	3,78	Tetradecane
6,28	0,27	4-Undecene	17,78	0,26	Unknown
6,69	1,79	1-Dodecene	18,16	0,36	Tetradecane
7,68	4,27	1,3,5-Trimethyl Benzene	19,2	2,08	Pentadecane
8,74	13,4	Undecane	20,33	0,22	Unknown
8,95	0,75	4-Dodecene	21,55	1,15	Pentadecane
9,42	1,09	Unknown	23,79	0,70	Hexadecane
9,75	0,48	Unknown	25,92	0,42	Heptadecane
10,23	2,66	4-Methyl Decane	27,97	0,26	Heptadecane
11,48	10,63	Dodecane			

KARBON SAYISI	%
C5	1.95
C6-C10	46.20
C11-C15	46.52
C16-C20	1.38
Bilinmeyen	3.95

Aynı deneyin (AYPE/VGO 400°C) üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.30'da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 39 dk içinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.30 AYPE/VGO'nun 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.14'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek miktar %49.26 olan (C11-C15) karbonlu bileşenler bulunmuştur.

Çizelge 4.14 AYPE/VGO'nun 400°C'taki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Akhonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,76	0,81	Pentane	19,48	9,95	Tetradecane
2,01	0,98	Hexane	19,95	0,54	1-Pentadecene
2,57	1,17	Heptane	20,49	1,28	1-Pentadecene
3,76	0,68	Octane	20,76	1,23	Unknown
5,74	1,09	Nonane	21,91	8,22	Pentadecane
8,36	3,04	Decane	22,95	1,72	Unknown
10,06	0,67	Decane	24,19	8,54	Hexadecane
11,27	5,76	Undecane	24,98	0,84	Hexadecane
11,56	0,47	2-Dodecene	25,26	0,75	Unknown
12,62	0,60	Unknown	26,32	7,15	Heptadecane
12,9	1,52	Dodecene	27,06	0,67	1-Octadecene
14,14	8,32	Dodecene	27,39	0,70	Unknown
15,38	0,79	Dodecene	28,33	5,28	Octadecane
15,64	0,72	Dodecene	29,52	0,81	Nonadecane
15,84	0,63	Unknown	30,25	4,07	Nonadecane
16,89	9,26	Tridecene	31,4	0,60	3-Eicosene
17,14	0,71	Unknown	32,08	2,69	Eicosane
17,54	0,64	Unknown	33,81	1,94	Eicosane

Çizelge 4.14 AYPE/VGO'nun 400°C'teki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

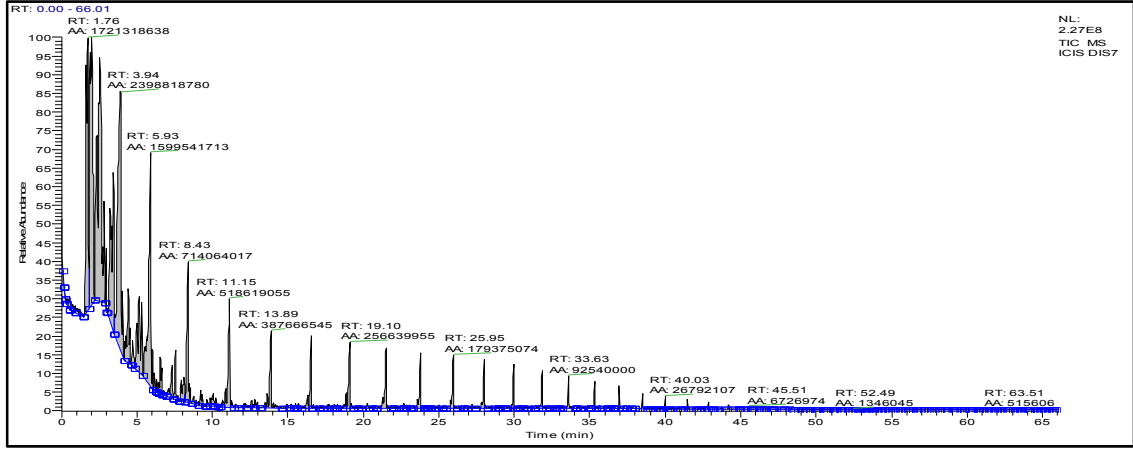
17,87	1,24	n-Decyclo Pentane	35,48	1,29	Eicosane
18,25	0,58	Unknown	37,08	0,79	Eicosane
18,44	0,77	Unknown	38,61	0,50	Eicosane
		KARBON SAYISI	%		
		C5	0.81		
		C6-C10	7.62		
		C11-C15	49.26		
		C16-C20	33.99		
		Bilinmeyen	7.1		

AYPE/VGO'nun ısı bozundurmasından elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan sonra oluşan üç fraksiyonun GC-MS analizi sonucu çıkan bileşenlerin fraksiyonlu gruplara göre dağılımı çizelge 4.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15 AYPE/VGO sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı

Fraksiyon	Bileşen						
	%Olefin	%Parafin	%Alkol	%Aldehit	%Siklik	%Aromatik	%Bilinmeyen
0-150°C	32.49	44.86	-	-	5.08	6.21	11.36
150-235°C	7.79	83.84	-	-	0.81	6.18	1.38
235-350°C	10.11	88.45	-		0	0.80	0,64

AYPE/VR karışımının 400°C'da yapılan deneyin ilk fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.31'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 39 dk içinde maddelerin çoğu çıkmıştır.



Şekil 4.31 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin birinci fraksiyonunun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.16'da verilmiştir. Çıkan maddelerde en yüksek miktar olan %74.27 (C6-C10) karbonlu bileşenler bulunmuştur.

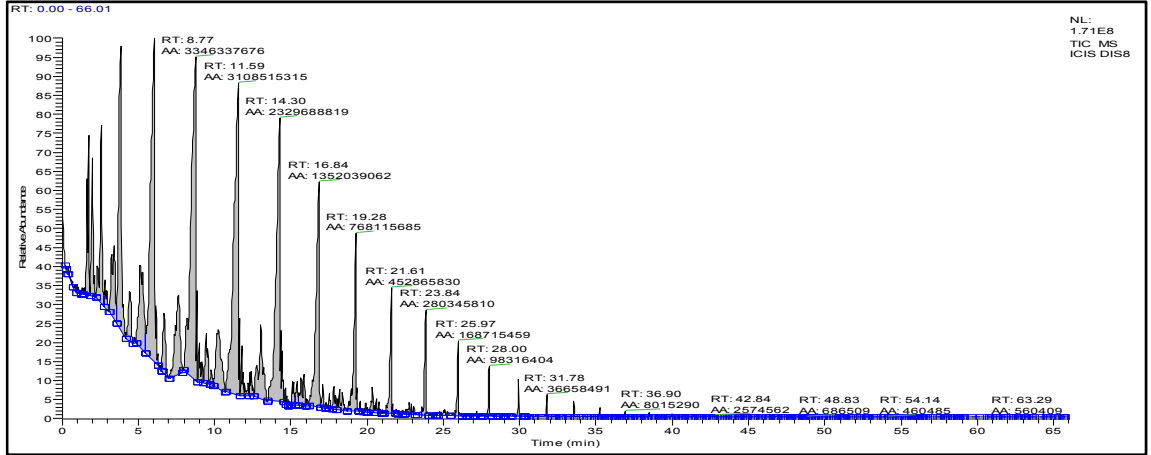
Çizelge 4.16 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonunun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Altkonma süresi dk	%Alan	Bileşen
1,76	9,43	3-Methyl-1-Butene	9,23	0,36	1-Methylpropyl-Cyclohexane
2,02	12,92	3-Hexene	10,04	0,46	2-Methyl Decane
2,53	16,95	3-Methyl-Hexane	11,15	2,84	Undecane
2,96	0,73	Cycloheptane	12,82	0,30	2-Methyl Undecane
3,46	7,03	Heptane	13,89	2,12	Dodecane
3,94	13,14	Octane	16,56	1,55	Tridecane
4,43	2,53	Cyclooctane	19,1	1,41	Tetradecane
4,71	0,62	1-Methyl-2-Methelenecyclohexane	21,51	1,30	Pentadecane
5,14	3,96	7-Methyl-tetra Cycloheptane	23,79	1,03	Hexadecane
5,93	8,76	Nonane	25,95	0,98	Heptadecane
6,16	0,26	1-Decene	28,01	0,83	Octadecane
6,56	0,83	Unknown	29,98	0,72	Nonadecane
7,32	1,00	1-Decene	31,84	0,59	Eicosane
7,55	0,81	1,3,5-Trimethyl Benzene	33,63	0,51	Eicosane
8,13	0,99	1-Decene	35,33	0,35	Eicosane

Çizelge 4.16 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün birinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

8,43	3,91	Decane	36,96	0,28	Docosane
8,76	0,30	3,7-Dimethyl-1-Octene	38,51	0,22	Tetracosane
KARBON SAYISI		%			
C5		9.43			
C6-C10		74.27			
C11-C15		9.98			
C16-C20		5.01			
C21-C25		0.5			
Bilinmeyen		0.83			

Aynı deneyin (AYPE/VR 400°C) ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.32'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 30 dk içinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.32 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin ikinci fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı

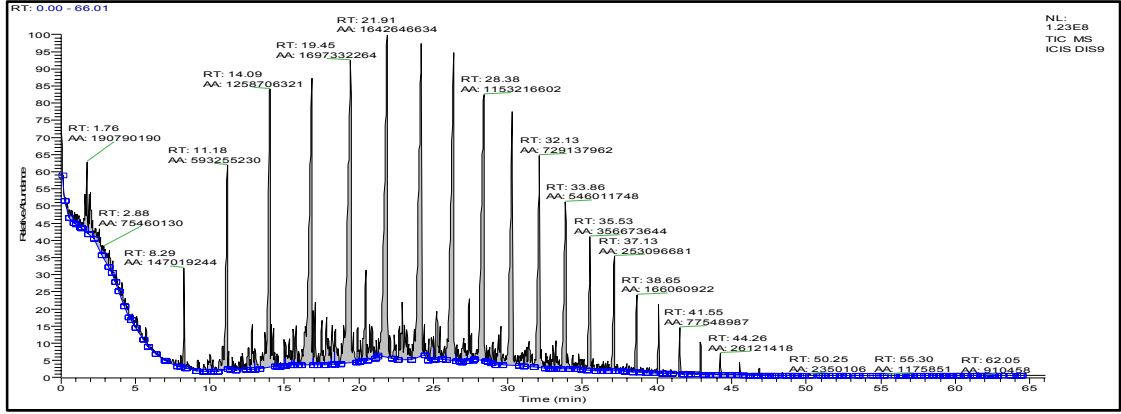
Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.17'de verilmiştir. Çıkan bu analizden bileşenlerin en yüksek miktar %50.78 (C6-C10) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.17 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün ikinci fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alınma süresi dk	%Alan	Bileşen	Devam		
1,74	2,22	1-Pentane	14,3	9,80	Dodecane
1,99	1,76	Hexane	15,11	0,39	Unknown
2,57	2,97	Heptane	15,42	0,37	6-Methyl-Tridecane
2,85	0,51	MethylCyclohexane	15,87	0,87	3-Tridecene
3,43	2,13	Unknown	16,84	5,69	Tridecane
3,85	6,84	Octane	17,11	0,31	2,6,7-Trimethyl-Decane
4,43	1,29	2-Methylpropyl Cyclopentane	17,54	0,21	Unknown
5,14	3,55	2,4-Dimethyl Hexane	17,83	0,38	7-Tetradecene
6,08	11,44	Nonane	18,21	0,52	Tetradecane
6,71	1,315	1-Decene	19,28	3,23	Tetradecane
7,63	3,34	1-Decene	20,36	0,31	1-Pentadecene
8,77	14,08	Decane	20,61	0,27	Unknown
9	0,66	3-Undecene	21,61	1,91	Pentadecane
9,47	0,98	Unknown	22,75	0,29	Decyl-Cyclopentane
10,24	2,73	Unknown	23,84	1,18	Hexadecane
11,59	13,08	Undecane	25,97	0,71	Heptadecane
11,79	0,84	1-Dodecene	28	0,41	Octadecane
12,42	0,43	3-Dodecene	29,93	0,25	Nonadecane
13,03	2,79	Unknown			

KARBON SAYISI	%
C5	2.22
C6-C10	50.78
C11-C15	34.95
C16-C20	2.55
Bilinmeyen	9.5

Aynı deneyin (AYPE/VR 400°C) üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı şekil 4.33'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi analizin ilk 43 dk içinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.33 AYPE/VR'nin 400°C'de yapılan deneyin üçüncü fraksiyonun GC-MS analizi kromatogramı

Bu kromatogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.18'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek miktar %51.82 (C16-C20) karbonlu bileşenler bulunmuştur.

Çizelge 4.18 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma süresi dk	%Alan	Bileşen	Alıkonma süresi dk	%Alan	Bileşen
1,76	1,08	Pentane	21,91	9,33	Hexadecane
2,01	0,82	Hexane	22,39	0,39	Unknown
8,29	0,84	Octane	22,92	1,98	1-Heptadecene
10,03	0,36	Decane	24,2	9,12	Heptadecane
11,18	3,37	Undecane	24,85	0,20	Unknown
12,2	0,35	Cyclodecane	25,23	1,06	1-Octadecene
12,6	0,37	Dodecane	26,35	7,93	Octadecane
12,83	0,64	2-Phenyl-2-Butene	27,04	0,62	Unknown
14,09	7,15	Dodecane	27,39	0,81	Unknown
15,34	0,72	Dodecane	28,38	6,55	Nonadecane
15,6	0,40	Tridecane	28,97	0,37	Unknown
15,8	0,47	Unknown	29,5	0,78	1-Eicosene
16,86	8,24	Tetradecane	30,29	5,96	Eicosane
17,09	0,72	2,2,3,3,5,6,6-Heptamethyl-heptane	31,4	0,83	Eicosane
17,52	0,68	Unknown	32,13	4,14	Eicosane
17,83	1,05	1-Pentadecene	33,22	0,38	Unknown
18,21	0,51	Unknown	33,86	3,10	Eicosane
18,41	0,69	1-Pentadecene	35,53	2,03	Heneicosane

Çizelge 4.18 AYPE/VR'nin 400°C'teki sıvı ürünün üçüncü fraksiyonun GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

19,45	9,65	Pentadecane	37,13	1,44	Heneicosane
19,93	0,36	Unknown	38,65	0,94	Heneicosane
20,46	1,15	1-Hexadecene	40,13	0,66	Tricosane
20,72	1,02	Hexadecane	41,55	0,44	Tricosane

KARBON SAYISI	%
C5	1.08
C6-C10	3.68
C11-C15	34.72
C16-C20	51.82
C21-C25	5.51
Bilinmeyen	3.19

AYPE/VR'nin ısıtılmasından elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyondan sonra oluşan üç fraksiyonun GC-MS analizi sonucu çıkan bileşenlerin fraksiyonlu gruplara göre dağılımı Çizelge 4.19 'da gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek miktar parafinli hidrokarbonlar bulunmuştur.

Çizelge 4.19 AYPE/VR sıvı ürünün fraksiyonlu gruplara göre dağılımı

Fraksiyon	Bileşen						
	%Olefin	%Parafin	%Alkol	%Aldehit	%Siklik	%Aromatik	%Bilinmeyen
0-150°C	23.70	66.27	-	-	7,84	0,81	1.38
150-235°C	8.13	80,30	-	-	2.08	0	9.49
235-350°C	7.35	88.40	-	-	0,35	0,36	3.54

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Atık AYPE poşetleri ile Kerkük rafineri artıklarının ısı ve dört farklı oranda katalitik bozundurma çalışması gerçekleştirilmiştir. Sıvı, gaz ve katı kalıntının sıcaklık ile değişimleri incelenmiştir. Bozundurmada elde edilen yüksek sıvı veriminin olduğu şartlarda katalizörün etkisine bakılmıştır. Sıvı ürünlerin, parlama noktası, fraksiyonlu destilasyonu, her bir fraksiyonun GC-MS analizi yapılmıştır. Ayrıca, üçüncü fraksiyonun da setan sayısına bakılmıştır.

Sadece atık AYPE poşetlerinin ve rafineri artıkları ile 3 farklı oranda karışımlarının bozundurmaları 375, 400, 425 ve 450°C da gerçekleştirilmiştir. Sadece AYPE'nin ısı bozundurmasından gözlemlendiğimiz, 375°C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı %34 ve katı kalıntı miktarı ise %55.11 olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta yapılan bu deneyde AYPE polimerlerin tamamen bozundurulmadığını ve katı kalıntı olarak en yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 400°C'a çıkarıldığında ise sıvı miktarı %87.67'e çıkmıştır. Bunun nedeni, 400°C'de AYPE'nin daha derin bozunduğudur. Aynı sıcaklıkta katı miktarı %1.71'e düşmüştür. 425°C ve 450°C sıcaklıklarında yapılan deneylerde, özellikle 450°C'da yapılan deneyde, sıvı miktarında düşüş ve gaz miktarında artış yaşanmıştır. Bu düşüşün nedeni ise oluşan sıvı ürünlerin sıcaklık arttıkça gaza dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Karaduman vd. (2002b), 425°C sıcaklığında otoklavda yapılan deneyde %75.6 sıvı, %19.7 gaz ve %4.7 katı kalıntı bulunmuştur.

AYPE/VGO'nun 1/1 oranda ısı bozundurmasında yine 375°C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı düşük çıkmıştır. Ancak aynı sıcaklıkta (375°C) sadece AYPE ile yapılan bozundurmada elde edilen sıvı miktarına bakılırsa daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir. Bu miktarın fazla oluşunun sebebi VGO çözücü işlevini görmüştür. Ayrıca VGO ortamı seyreltmekte ve ortama hidrojen aktarma işini kolaylaştırıp muhtemelen karbonizasyonu önlediği düşünülmektedir. Sıcaklık 400°C'dan daha da yükseldiğinde sıvı ürünlerin gaz ürünlerine dönüştüğü sebebi ile sıvı miktarında düşüş ve gaz miktarında ise artış yaşanmıştır. AYPE/VGO'nun diğer iki oranında (3/1 ve 5/1) da aynı sonuçlar elde edilmiştir.

AYPE/VR'nin 1/1 oranında ve 375°C sıcaklığında yapılan deneyden elde ettiğimiz verilere göre yine düşük miktarda sıvı elde edilmiş ve bu sıcaklık arttıkça sıvı miktarında da artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi de önceden söylediğimiz gibi polimerlerin iyice parçalanmamasıdır. Sıcaklık 400°C'dan arttıkça sıvı ürünlerin gaza dönüşmesi sebebi ile sıvı miktarında düşüş, gaz miktarında da artış bulunmuştur. AYPE/VR karışımındaki diğer iki oranda da değişik gözlenmemiştir, sadece 425°C sıcaklığında yapılan deneylerde 400°C'da elde edilen sıvı miktarından az bir miktar yüksek bulunmuştur.

AYPE poşetleri ile rafineri artıklarının bozundurulması farklı sürelerde değişimi de bu çalışmada da incelenmiştir. AYPE poşetlerin 30 dk, 60 dk ve 90 dk sürelerinde 400°C sıcaklığında ısıl bozundurulması elde edilen ürünlerin miktarına, özellikle sıvı ürün miktarına, fazla bir etki göstermemiştir.

AYPE/VGO'nun 400°C sıcaklığında ve 30 dk sürede ısıl bozundurulmasında yapılan deneyde 60 dk ve 90 dk sürelerde yapılan deneylerle karşılaştırsak sıvı ürünün miktarı daha düşük çıkmıştır. Buradan tespit ettiğimiz VGO 30 dk sürede fazla parçalanmadığı ve parçalanmayan ürün katı kalıntı olarak çıkmaktadır.

AYPE/VR'nin 400°C sıcaklığında ve 30 dk süresinde ısıl bozundurulmasında yapılan deneyde 60 dk ve 90 dk sürelerde yapılan deneylerle karşılaştırdığımızda sıvı ürün miktarı daha yüksek çıkmıştır. AYPE/VR süre deneylerinde tespit ettiğimiz VR 30 dk bozundurma süresinde sıvı miktarı açısından daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi ise süre daha uzun olduğunda karbonizasyon meydana geldiği ve sıvı ürün miktarı daha düşük, katı ürün miktarı daha yüksek çıkmaktadır.

AYPE poşetlerinin katalitik bozundurulması deneylerinde %2 katalizör oranı hariç diğer oranlarda sıvı ürünün miktarında düşme olmuştur. %2 oranındaki artış ise çok sınırlı seviyededir.

AYPE/VGO karışımının katalitik bozundurması sadece %2 katalizör oranda sıvı ürün miktarında çok az artış gözlenmiştir. Diğer oranlarda ise (%5, %10 ve %15) sıvı oranında düşüş gözlenmiştir. Kalsinasyonlu NiMo (NiMo-700) katalizörle yapılan deneylerde ise tüm oranlarda ters tepki yaratmış ve sıvı oranında düşüş yaşanmıştır.

AYPE/VR karışımının katalitik bozundurması sadece %2 oranında, az da olsa, bir artış göstermiştir. Katalizör oranı %5'e yükselince sıvı ürünü miktarında düşüş yaşanmış ve katı kalıntı miktarı yükselmiştir. Oran daha da yükselince tüm değerler yaklaşık olarak sabit olmuştur. NiMo-700 kullanıldığında ise yine sadece %2 oranda sıvı miktarında yükselme yaşanmıştır. Katalizör oranı arttıkça sıvı miktarında düşüş yaşanmış, karşısında da katı kalıntı miktarında yükselme gözlenmiştir. Bu deneylerden tespit ettiğimiz katalitik bozundurmada optimum katalizör oranı (az bir fark yaşansa da) %2'dir.

400°C ve üzeri yapılan katalitik bozundurmada elde edilen sonuçlarda çok fazla etki göstermediği için AYPE'nin düşük sıcaklıkta (375°C ve 390°C) katalitik bozundurması da denenmiştir. 375°C sıcaklığında yapılan katalizörsüz deneyde sıvı miktarı %34 iken katalizörlü deneyde %63.83'e yükselmiş ve katalizörlü 390°C'da yapılan deneyin sıvı miktarı katalizörsüz 400°C'taki sıvı miktarına yaklaşmıştır. Bu deneylerden aldığımız sonuçlara dayanarak katalitik deneyler düşük sıcaklıklarda daha fazla etki göstermiştir.

Deneylerden elde edilen sıvı ürünleri yakıt özellikleri açısından incelediğimizde sıvının setan sayıları 49, 51 ve 53 gibi değerler çıkmıştır. Bu değerler ticari olarak piyasadaki dizel yakıtların setan sayısına çok yakındır. Tüpraş çıkışlı motorinin setan sayısı ≥ 51 olarak Tüpraş kaynaklarında verilmektedir.

Isıl bozundurma deneylerinden elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyon yapılmadan önce GC-MS analizi sonucu çıkan maddeler de incelenmiştir. AYPE'nin 400°C sıcaklığında yapılan deneyden çıkan sıvının analizinden çıkan maddeler %2.07 olefin, %63.46 parafin, %24.53 aromatik, %6.54 siklik ve %3.41 bilinmeyen hidrokarbon bulunmuştur. AYPE/VGO'nun 1/1 oranda ve 400°C sıcaklığında yapılan

bozundurmada n çıkan sıvının analizinden %0.43 olefin, %78.11 parafin, %9.05 aromatik, %5.27 siklik ve %7.13 bilinmeyen bileşen çıkmıştır. AYPE/VR'nin 1/1 oranda ve 400°C sıcaklığındaki bozundurmada n elde edilen sıvının analizinden %1.12 olefin, %79.84 parafin, %5.53 aromatik, %6.92 siklik ve %6.6 bilinmeyen bileşen bulunmuştur. Yapılan bu analizlerden sıvı ürünlerde parafinik hidrokarbonların daha ağır bastığı söylenebilmektedir. Ayrıca çıkan bileşenler (C6-C10) hidrokarbonlar bulunmuştur. Ancak (Sezer, 2007) yaptığı tezde en fazla çıkan bileşenler (C11-C15) hidrokarbon bulunmuştur.

AYPE ve AYPE/rafineri artıkları'nın ısı bozundumasından çıkan sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonu sonucu çıkan her üç fraksiyonunun da GC-MS analizi yapılmıştır. Yapılan bu analizden gözlemlediğimiz destilasyon sıcaklığı yükselince parafin oranı yükselmekte, olefin ve diğer hidrokarbon ürünlerin oranı düşmektedir. Ayrıca genellikle ilk fraksiyonlarda çıkan bileşenlerin C6-C10 karbonlu iken, ikinci ve üçüncü fraksiyonlarda ise C11-C15 ve C16-C20 karbonlu bileşenler çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M. and Sharma, D. K. 2005. “Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 263-275.
- 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, M. F. and Siddiqui, M. N. 2005. “Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 282-289.
- Ali, M. F., Ahmed, Sh. and Qureshi, M. S. 2011. “Catalytic Coprocessing Of Coal And Petroleum Residues With Waste Plastics To Produce Transportation Fuels”. *Fuel Processing Technology*, 92, 1109–1120.
- Altın, S. 2005. “Polietilen atıklardan pirolizle elde edilen sıvı ürünün hidrojenasyonu”. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 36 s., Ankara.
- Anonim. 1980. “Yakıtlar ve Yağlar”, Petrol Ofisi, Sanem Matbaası, 28-66 s., Ankara.
- Anonim. 2003. TÜBİTAK Plastik Ürünleri Sanayi Raporu (2003 verileri). Ankara.
- Anonim. 2008. Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Araç Lastiği – Plastik Ürünler Çalışma Grubu Raporu. DPT yayını, 177 s., Ankara.
- Anonim. 2011. Türkiye plastik izleme raporu (2010). PAGEV, 1-6 s., İstanbul.
- Anonim. 2012a. Türkiye plastik izleme raporu (2011). PAGEV, 1-5 s., İstanbul.
- Anonim. 2012b. Web Sitesi.
http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/yakitlar_yaglar/motorin_.htm.
Erişim Tarihi: 14.04.2012.
- Anonim. 2012c. Web Sitesi. <http://www.petform.org.tr/?lang=tr&a=2&s=3>
Erişim Tarihi: 30.09.2012.
- Anonim. 2012d. Web Sitesi. <http://www.kimyaevi.org> Erişim Tarihi: 24.02.2012.
- Anonim. 2012e. Web Sitesi.
<http://www.mm.anadolu.edu.tr/kimya/deneyler2/Deney7.pdf>
Erişim Tarihi: 25.03.2012.

- Baysal, B. 1994. "Polimer kimyası". ODTÜ yayını, 33-34 s., Ankara.
- Beşergil, B. 2009. "Yakıtlar ve Yağlar". Ege Üniversitesi Basımevi, 15-178 s., İzmir.
- Ceylan, M. S. 2006. "Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi". Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 10-30 s., Ankara.
- Çelikgöğüs, Ç. 2010. "Polistiren atıkların ısıl-katalitik pirolizi". Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-30 s., Ankara.
- Hajekova, E., Mlynkova, B., Bajus, M. and Spodova, L. 2007. "Copyrolysis of naphtha with polyalkene cracking products; the influence of polyalkene mixtures composition on product distribution". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79, 196-204.
- Hasan, H. 2011. "Kerkük ağır petrolünün sonokatalitik oksidasyonla kükürt giderimi". Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2-8s., İstanbul.
- Insura, N., Onwudili, J. A. and Williams, P. T. 2010. "Catalytic Pyrolysis of Low-Density Polyethylene over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts". Energy Fuels, 24, 4231-4240.
- James, G. S. 1999. "The Desulfurization of Heavy oil and Residua". Second Edition, Revised and Expanded.
- James, G. S. 2006. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Fourth Eddition.
- Kaminsky, W. Kim, Joo-Sik. 1999. "Pyrolysis of mixed plastics into aromatics". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 127-134.
- Kangallı, E. 2007. "Polietilen atıklardan elde edilmiş piroliz sıvısının polimerizasyonu". Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-35 s., Ankara.
- Karaduman, A., Şimşek, E. H., Çiçek, B. and Bilgesü, A. Y. 2002a. "Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 273-280.
- Karaduman, A., Şimşek, E. H., Koçak, M. Ç. and Bilgesü, A. Y. 2002b. "Use of cyclohexane as solvent in thermal degradation of low density polyethylene wastes". Polymer-Plastic Technology Engineering, 41 (4), 767-776.

- Karaduman, A., Bilgesü, A. Y. and Koçak, M. Ç. 2006. "Waste plastic pyrolysis in free fall reactor". Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, 57, 605-620.
- Mlynkova, B., Hajekova, E. and Bajus, M. 2008. "Copyrolysis of oils/waxes of individual and mixed polyalkenes cracking products with petroleum fraction". Fuel Processing Technology, 89, 1047- 1055.
- Öksüz, U. 2006. "Polietilen atıkların pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu". Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-44 s., Ankara.
- Predel, M. and Kaminsky, W. 2000. "Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes". Polymer Degradation and Stability, 760, 373-385.
- Saçak, M. 2008. "Polimer Kimyası". Gazi Kitapevi, 4. Baskı, 2-53 s., Ankara.
- Sezer, M. S. 2007. "Şırnak-Silopi asfaltit ile polietilenin eşpirolizi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi". Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-33 s., Ankara.
- Siddiqui, M. N. and Redhwi, H. H. 2009. "Catalytic coprocessing of waste plastics and petroleum residue into liquid fuel oils". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86, 141-147.
- Siddiqui, M. N. 2010. "Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89, 278-285.
- Tiikma, L., Tamvelius, H. and Luik, L. 2007. "Coproprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79, 191-195.
- Williams, P.T., and Williams, E.A. 1999. "Fluidized bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 107-126.
- Yağcı M. A. 2006. "Polimerler-1". PAGEV Yayınları, 3.Baskı, 3-45 s., İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa AL-HURMIZY

Doğum Yeri : Kerkük - IRAK

Doğum Tarihi : 23.10.1984

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : Arapça ve İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kerkük Merkezi Lisesi (1999-2002)

Lisans : Bağdat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü (2002-2006)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2009 – Kasım
2012)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Kuzey Petrol Şirketi (Kerkük) (Mart 2008- Eylül 2008)