

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PLASTİK ATIKLARIN PETROKİMYASAL ATIKLARLA  
KATALİTİK EŞ-PIROLİZİ**

**Mehmet GÖKKAYA**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2013**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PLASTİK ATIKLARIN PETROKİMYASAL ATIKLARLA KATALİTİK EŞ-PIROLİZİ

Mehmet GÖKKAYA

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Enerji ihtiyacının artması yeni kaynak arayışının yanı sıra mevcut kaynakların da verimli bir şekilde kullanılmasını gerektirmektedir. Çevre kirliliğinin azaltılması ve enerji kaynaklarının etkin kullanılarak ekonomiye katkı sağlaması açısından plastik ve petrokimyasal atıkların değerlendirilmesi önemlidir.

Yapılan çalışmada, Polipropilen (PP) ve Polistiren (PS) plastik atıkları ile rafinerilerin ağır vakum fraksiyonu (HVGO) ve Ağır Aromatik (AA) atıkların katalizörsüz ve katalizörlü olarak ayrı ayrı pirolizi ve eş-pirolizi yapılmıştır. Deneyler, yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı, 250 ml hacminde, paslanmaz çelik reaktörde 375- 450 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Sıvı, gaz ve katı kalıntının sıcaklık, süre, plastik/petrokimyasal atık oranı ve katalizör ile değişimleri incelenmiştir. Ayrıca, sıvı ürünler fraksiyonlu destilasyonu yapılarak ve her bir fraksiyonun GC-MS analizi yanında parlama noktası ve setan indeksi gibi yakıt özelliklerine de bakılmıştır.

Katalizörsüz yapılan deneysel çalışmalarda; PP atıkların ısıl bozundurulmasında sıvı ürün en fazla 375 °C de %82.30 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık artışı (375 °C'den 450 °C'ye) ile sıvı ürün miktarı %82.3'den %54.43'e düşmüş, gaz ürün miktarı %9.63'ten %35.51'e yükselmiştir. PP ve AA atıkların ısıl bozundurulmasında sıvı ürün en fazla PP/AA oranının 5/1 ve 400 °C de % 68.24 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık artışı (375'den 400 °C'ye) ile katı kalıntı miktarı %19,75'den %12.99'a düşmüştür. PP ve HVGO ile 5/1 oranında yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı sıcaklık artışı ile %82.45'den %49.24'e düşmüştür. Toplam dönüşüm %93.45 ile en fazla gerçekleşmiştir. PP'nin ısıl bozundurulmasında en fazla sıvı ürün 60 dakika bekleme süresinde %82.30 olarak çıkmıştır. Katalizör ile yapılan çalışmalarda ; Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile PP/PS (1/1) ısıl bozundurulmasında sıvı ürün miktarı %74.7'den %83.20'ye çıkmış, diğer çalışmalarda sıvı ürün miktarı azalmış, katı miktar artmıştır. PP/Katalizör oranı arttıkça sıvı ürün miktarı düşmektedir. Diğer bir önemli nokta ise piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS ile yapılan analizlerinden C5-C25 aralığında hidrokarbonlar olduğu, bu hidrokarbonların ise ağırlıklı olarak C6-C12 aralığında yoğunlaştığı görülmüştür. Bu ham petrol fraksiyonları içerisindeki ürünlere benzerlik göstermektedir.

**Ocak 2013, 102 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Polipropilen, Polistiren, ağır aromatik, hvgo, piroliz, katalitik piroliz, plastik atıklar, geri kazanım

## ABSTRACT

Master Thesis

### CATALYTIC CO-PYROLYSIS OF PLASTIC WASTES WITH PETROCHEMICAL WASTES

Mehmet GÖKKAYA

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

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Increase in energy demand needs to find new sources as well as optimum usage of present sources. Recovery of wastes is important for using efficiently of scarce sources. In this sense, both reduction of environmental pollution and for the contribution to economy recovery of plastic and petrochemical wastes is important.

In this study pyrolysis and co – pyrolysis of the plastic wastes of Polypropylene (PP) and Polystyrene (PS), the heavy vacuum gas oil (HVGO) and the heavy aromatic (AA) wastes are made with catalysis and without catalysis. The experiments are performed at 375 between 450 °C temprature range in 250 milliliters volume high pressure and high temperature resistant chrom nickel stainless steel autoclave. After the pyrolysis the formed liquid products are analysed with GC-MS. Temprature and time effect on plastic/petrochemical waste ratio and catalysis effect on the liquid, solid and gas resudials are analysed. Also the liquid products are distilled fractionally, each fractions are analysed with GC-MS and fuel properties of each fractions such as flash point and cetane index are examined.

In the experiments which are performed without catalysis, termal degredation of PP wastes the highest liquid product are formed 82.3 percent at 375 cantigrate celcius. By the temprature increase ( from 375 °C to 450 °C) the liquid product formation reduct from 82.3 to 54.43 percent and the gaseous product formation increases from 9.63 to 35.51 percent. The thermal degredation of PP and AA wastes maximum liquid product formation is achieved 68.24 percent at the ratio of PP to AA is 5/1 and 400 °C. By the temprature increase ( from 375 °C to 450 °C) resudial quantity decreases from 19.75 to 12.99 percent. By The thermal degredation with the ratio of PP and HVGO 5/1 liquid production quantity decreases from 82.45 to 49.24 percent with the increase of temprature. Total conversion is maximum 93.45 percent. Degredation of PP experiment the maximum liquid product is achieved at 60 minute experiment by 82.30 percent. In the experiments which are performed with catalysis; the thermal degredation of PP/PS (1/1) with the Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst the formation of liquid product quantity increases from 74.7 percent to 83.2 percent, the quantity of liquid formation decreases and the solid formation increases at the other experiments. The quantity of liquid product decreases by the PP/Catalyst ratio increases. Another important point is from the GC-MS analyses the existance of hydrocarbons in the range of C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub> and these hydrocarbons are concentrated in the range of C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> is observed. The results are similar to fractions in the crude oil.

**January 2013, 102 pages**

**Key Words:** Polypropylene, polystyrene, heavy aromatic, hvgo, pyrolysis, catalytic pyrolysis, plastic waste, recovery of waste plastic

## TEŞEKKÜR

Hazırlanan yüksek lisans tezinde plastik atıkların petrokimyasal atıklarla katalitik eş-pirolizi otoklavda yapılarak araştırılmıştır. Enerjinin çok önemli bir konumda olduğu günümüzde hem ekonomik hem de çevresel etkilerinden dolayı plastik atıkların enerji hammaddesi olarak geri kazanılması önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde benden desteklerini esirgemeyen, beni yönlendiren ve sabırla danışmanlığımı yapan Sayın Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmam süresince her zaman tecrübesinden istifade ettiğim Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmam süresince bana destek veren ATEKLAB çalışanlarına, laboratuvar çalışmalarında aynı ortamda bulunduğum Mustafa AL-HURMIZY ile desteklerini her zaman hissettiğim aileme ve dostlarım Hasan ORMAN'a, H.Baran AKINBİNGÖL'e teşekkür ederim.

Mehmet GÖKKAYA

Ankara, Ocak 2013

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Enerji ve Önemi.....	6
2.2 Enerji Kaynakları .....	6
2.2.1 Birincil enerji kaynakları .....	6
2.2.2 İkincil enerji kaynakları .....	7
2.2.3 Yenilemez enerji kaynakları .....	7
2.2.4 Yenilebilir enerji kaynakları.....	7
2.3 Enerji Kaynaklarının Kullanımı .....	9
2.4 Petrol ve Özellikleri.....	11
2.4.1 Petrol üretimi ve tüketimi .....	14
2.4.2 Petrol ve türevleri.....	15
2.4.2.1 Yakıtlar .....	15
2.4.2.1.1 Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG) .....	15
2.4.2.1.2 Nafta .....	16
2.4.2.1.3 Benzin .....	16
2.4.2.1.4 Jet yakıtları (Gazyağı) .....	17
2.4.2.1.5 Motorin .....	18
2.4.2.1.6 Diğer petrol ürünleri.....	19
2.5 Plastikler .....	19
2.5.1 Termoplastikler .....	21
2.5.2 Termosetler .....	22
2.5.3 Elastomerler.....	23
2.6 Plastik Üretimi ve Tüketimi .....	24

2.7 Plastik Çeşitleri ve Kullanım Alanları .....	27
2.7.1 Polietilen teraftalat (PET,PETE) .....	27
2.7.2 Yüksek yoğunluklu polietilen(HDPE) .....	27
2.7.3 Düşük yoğunluklu polietilen(LDPE) .....	28
2.7.4 Polivinil klorid(PVC) .....	28
2.7.5 Polikarbonat ve diğerleri .....	28
2.7.6 Polipropilen (PP) .....	28
2.7.7 Polistiren (PS) .....	29
2.8 Plastik Atıklar .....	31
2.9 Plastiklerin Geri Kazanımı .....	33
2.9.1 Mekanik geri kazanım .....	33
2.9.2 Enerji geri Kazanım (Yakma).....	34
2.9.3 Kimyasal geri kazanım .....	34
2.9.3.1 Depolimerizasyon .....	35
2.9.3.2 Gazlaştırma.....	35
2.9.3.3 Isıl bozunma.....	35
2.10 Kaynak Araştırması.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1 Materyal .....	39
3.2 Deney Sistemi.....	40
3.3 Yöntem .....	42
3.3.1 Isıl bozundurma deneyi .....	42
3.3.2 Katalizör hazırlanması .....	45
3.3.3 Sıvı ürünlerin analizleri.....	46
3.3.4 Alevlenme (Parlama) noktası.....	46
3.3.5 Fraksiyonlu destilasyon .....	46
3.3.6 Yoğunluk tayini .....	47
3.3.7 Anilin noktası tayini.....	48
3.3.8 Setan sayısı tayini .....	48
3.3.9 GC-MS analizleri .....	50
4. DENEY BULGULARI .....	51
4.1 Isıl Bozundurmaya Bozundurma Sıcaklığının Etkisi .....	51

<b>4.2 Isıl Bozundurmaya Bekleme Süresinin Etkisi.....</b>	<b>64</b>
<b>4.3 Isıl Bozundurmaya Katalizörlerin Etkisi.....</b>	<b>73</b>
<b>4.4 Sıvı Ürün Analizleri .....</b>	<b>76</b>
<b>4.4.1 GC-MS analizleri .....</b>	<b>77</b>
<b>4.4.2 Alevlenme noktası .....</b>	<b>86</b>
<b>4.4.3 Fraksiyonlu destilasyon .....</b>	<b>87</b>
<b>4.4.4 Anilin noktası tayini ve setan sayısı.....</b>	<b>90</b>
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>91</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>98</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>102</b>

## KISALTMALAR DİZİNİ

PP	Polipropilen
PS	Polistiren
GC/MS	Gaz Kromatografisi /Kütle Spektrometresi
AA	Ağır Aromatik
HVGO	Ağır vakum fraksiyonu(Heavy Vacuum Gas Oil)
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PVC	Poli(vinilklorür)
PUR	Poliüretan
T	Sıcaklık
Btu	British Thermal Unit
OPEC	Petrol İhraç Eden Ülkeler Organizasyonu
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1950 – 2011 Yılları arasında dünya plastik üretimi.....	2
Şekil 1.2 Türkiye’de plastik üretimi.....	3
Şekil 2.1 Dünyada enerji üretiminde kaynakların payı .....	9
Şekil 2.2 Türkiye’de enerji üretiminde kaynakların payı.....	10
Şekil 2.3 Türkiye’de termik santrallerin enerji üretiminde kullandıkları kaynakların payı.....	10
Şekil 2.4 Türkiye’de kaynaklarına göre enerji tüketimi.....	11
Şekil 2.5 Monomerler.....	20
Şekil 2.6 Polimerler.....	21
Şekil 2.7 Termoplastik ürünler.....	22
Şekil 2.8 Termoset ürünler .....	23
Şekil 2.9 Elastomer ürünler.....	24
Şekil 2.10 Dünyada ve Avrupa’da plastik üretimi .....	24
Şekil 2.11 Plastiklerin ülkelere göre üretimi.....	25
Şekil 2.12 Türkiye’de plastik tüketimi.....	26
Şekil 2.13 Türkiye’de plastik tüketiminin türlere göre dağılımı.....	27
Şekil 2.14 Polipropilenin oluşumu.....	29
Şekil 2.15 Polistren oluşumu .....	30
Şekil 2.16 Plastik geri dönüşüm kodları .....	32
Şekil 3.1 Isıl bozundurma deney sistemi (otoklav).....	40
Şekil 3.2 Otoklav.....	41
Şekil 3.3 Deney sistemi.....	41
Şekil 3.4 Isıtma hızı (yaklaşık 3.54 °C /dk) .....	42
Şekil 3.5 Destilasyon düzeneği .....	47
Şekil 4.1 PP’nin ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi.....	51
Şekil 4.2 PS’nin ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi.....	52
Şekil 4.3 PP/PS’nin ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi.....	53

Şekil 4.4 PP/PS/AA'nın ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	55
Şekil 4.5 PP/AA (1/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	56
Şekil 4.6 PP/AA (3/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	57
Şekil 4.7 PP/AA (5/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	58
Şekil 4.8 PP/PS/HVGO (1/1/11)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	59
Şekil 4.9 PP/HVGO (1/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	60
Şekil 4.10 PP/HVGO (3/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	61
Şekil 4.11 PP/HVGO (5/1)'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi .....	63
Şekil 4.12 PP'nin 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi ...	64
Şekil 4.13 PS'nin 325 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi ...	65
Şekil 4.14 PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi.....	66
Şekil 4.15 PP/PS/AA'nın (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi.....	67
Şekil 4.16 PP/PS/HVGO'nun (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi .....	68
Şekil 4.17 PP/HVGO'nun (1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi .....	69
Şekil 4.18 PP/AA'nın (1/1) 400 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi.....	70
Şekil 4.19 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi .....	71
Şekil 4.20 PP/AA'nın (5/1) 400 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi.....	72

Şekil 4.21 PP nin 375 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi .....	73
Şekil 4.22 PP/PS (1/1) 375 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi .....	74
Şekil 4.23 PP/AA (5/1) 400 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi.....	75
Şekil 4.24 PP/HVGO (5/1) 375 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi .....	76
Şekil 4.25 PP’nin 375 °C’de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı.....	77
Şekil 4.26 PS’nin 325 °C’de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı.....	79
Şekil 4.27 PP/PS’nin (1/1) 375 °C’de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı.....	80
Şekil 4.28 PP/AA’nın (5/1) 375 °C’de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı.....	82
Şekil 4.29 PP/HVGO’nun (5/1) 375 °C’de yapılan ısıl bozundurmasında elde e dilen sıvının GC-MS kromatogramı.....	84
Şekil 4.30 Isıl bozundurma sonucu elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonu .....	88

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Ham petrol fraksiyonları .....	13
Çizelge 2.2 2011 yılı dünya petrol üretimi .....	15
Çizelge 2.3 2011 yılı dünya petrol tüketimi .....	15
Çizelge 2.4 Toplam plastik hammadde arzı içinde üretim ve ithalatın payı .....	26
Çizelge 2.5 Polipropilenin teknik değerleri .....	29
Çizelge 2.6 Polistirenin teknik değerleri .....	31
Çizelge 3.1 HVGO'nun teknik özellikleri .....	39
Çizelge 3.2 Kullanılan $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fiziksel özellikleri .....	40
Çizelge 3.3 Karışım deneyleri .....	43
Çizelge 3.4 Süre deneyleri .....	43
Çizelge 3.5 Katalizörlü ısıl bozundurma deneyleri .....	44
Çizelge 3.6 Distilasyon sistemi deney şartları .....	47
Çizelge 3.7 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı .....	49
Çizelge 4.1 PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi .....	78
Çizelge 4.2 PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi .....	80
Çizelge 4.3 PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi .....	81
Çizelge 4.4 PP/AA'nın (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi .....	83
Çizelge 4.5 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi .....	85
Çizelge 4.6 Isıl bozundurma deneylerinde elde sıvıların GC-MS analizleri sonucu bileşenlerinin karbon sayıları .....	86
Çizelge 4.7 Alevlenme noktaları .....	87
Çizelge 4.8 Elde edilen fraksiyonların yoğunlukları .....	89
Çizelge 4.9 Elde edilen fraksiyonların anilin noktası ve setan sayısı .....	90

## 1. GİRİŞ

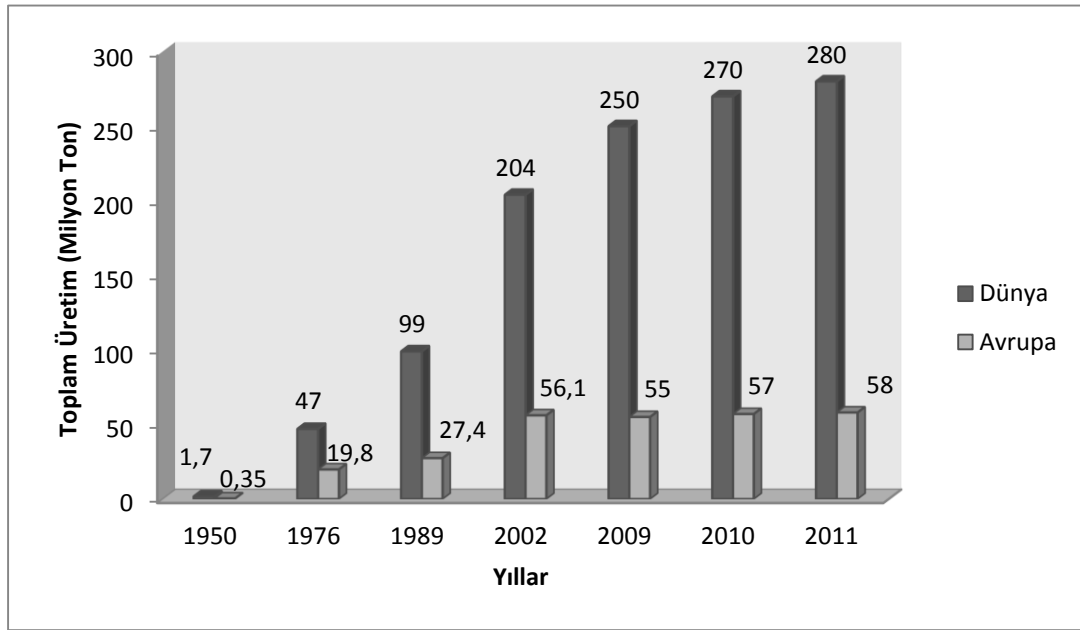
Enerji, çağdaş toplumlar için vazgeçilmez unsurlar arasında yer almaktadır. Sanayideki gelişmeler ve nüfus artışı ile birlikte enerji tüketimi de artmaktadır. 2030 yılında dünya enerji tüketiminde 2005 yılına göre %50'lik bir artış olacağı öngörülmektedir. Dünyada tüketilen enerjinin büyük bölümü fosil yakıtlar kullanılarak sağlanmaktadır. 2005 yılı dünya enerji tüketimine yönelik kullanılan kaynaklar arasında petrolün payı % 38 ile önde gelmektedir. Petrolü %26'luk pay ile kömür, %23'lük pay ile doğal gaz izlemektedir. 2030 yılına yönelik yapılan tahminlerde enerji tüketiminin büyük bölümünün fosil yakıtlar tarafından sağlanmaya devam edeceği öngörülmektedir. Fosil yakıtların tüketilmesi sonucu atmosfere salınan CO<sub>2</sub> ve diğer gazlar çevre kirliliğinin yanı sıra sera etkisi yaratarak küresel ısınma ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Ülkemiz enerji ihtiyacının %73.2'sini dış kaynaklardan karşılamakta, oluşan fiyat artışları ekonomide olumsuz koşulları beraberinde getirmektedir (Anonim 2009).

Dünyada fosil yakıtların hızla azalması, enerji ihtiyacının sürekli artması ve buna bağlı olarak yüksek petrol fiyatlarından en çok gelişmekte olan ülkelerin etkilenmesi ile yeni ve ucuz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Ayrıca sanayileşmenin ve sosyal yaşam koşullarının sürekli ileriye gittiği günümüzde, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almaya başlamıştır.

Çoğunlukla hammadde kaynağı petrol olan plastikler, günlük yaşamda birçok alanda yararlanılmaktadır. Seralarda, bitki korumada örtü olarak, kaplamada, kablo yapımında, paketlemede, kapak yapımında ve kaplarda kullanılır. Endüstriyel ölçekli ilk sentetik polimerlerin üretiminden bu yana plastik üretimi ve tüketimi sürekli artmaktadır. Bu nedenle son yıllarda plastik atıklar araştırmaların odağı olmuştur (Al-Salem vd. 2009).

Toplam tüketimi 2000 yılında dünya genelinde 150 milyon ton, Avrupa'da 45 milyon ton olan plastik araçlar modern toplumların yaşamlarında önemli bir rol oynamaktadır (Miskolczi vd. 2003). Dünya genelinde 2008 ve 2009 yılındaki ekonomik kriz plastik sektörünü etkilememiştir. 2010 ve 2011 yılında da sektörde sürekli iyileşme olup,

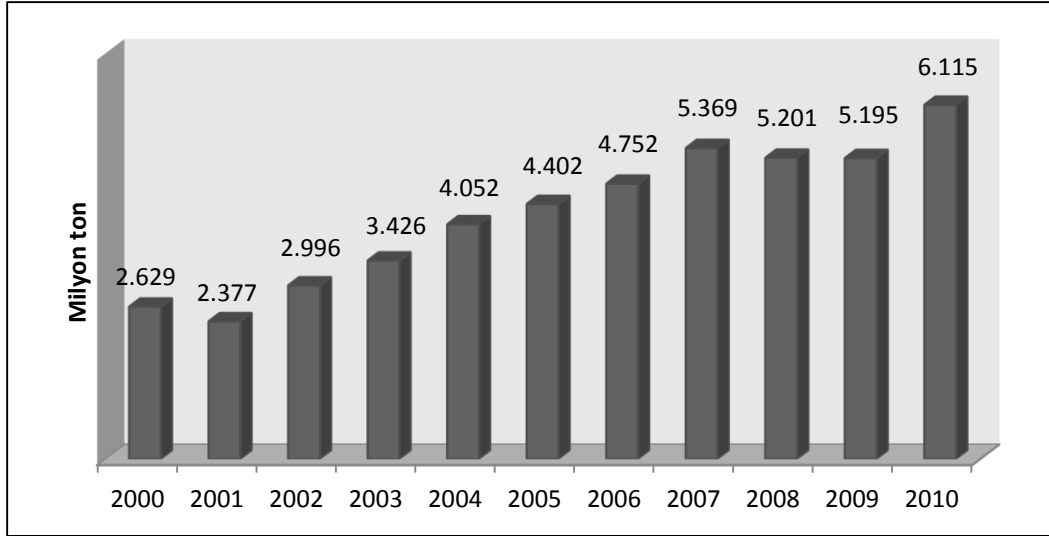
dünya genelinde plastik üretimi 10 milyon ton (bir önceki yıla göre %3.7) artarak 2011 yılında 280 milyon tona ulaşmıştır. 1950 yılından bu yana yıllık % 9'luk büyüme devam etmektedir. Dünya ve Avrupa'da plastiklerin 1950-2011 yılları arasındaki üretimi şekil 1.1 görülmektedir. 1950 yılında dünyada 1.7 milyon ton, Avrupa'da 0.35 milyon ton iken 2011 yılına gelindiğinde dünyada yaklaşık 280, Avrupa da ise 58 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada üretilen bu plastiklerin % 23'ünü Çin, %21'i Avrupa ülkeleri, %20'sini NAFTA üyesi ülkeler, %16'sını Asya ülkeleri, % 5'ini Japonya üretmektedir. Avrupa'da yaklaşık 12 milyon ton üretim ile Almanya en büyük üreticidir. Avrupa'da üretilen bu plastiklerin çeşitlerine bakıldığında ilk sıraları polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), poliüretan (PUR), polietilenteraftalat (PET) gibi plastikler oluşmaktadır. (Anonim 2011a)



Şekil 1.1 1950 – 2011 Yılları arasında dünya plastik üretimi (Anonim 2011a)

Türkiye'deki plastik üretimine bakacak olursak şekil 1.2'den de görüldüğü gibi Türkiye'de 2000 yılında 2.629 milyon ton olan plastik üretimi 2010 yılında 6.115 milyon tona ulaşmıştır. Tüketim ise 2000 yılında 2.2 milyon ton iken, 2010 yılında 6.3 milyon tona ulaşmıştır. Plastiklerin türlerine göre tüketiminin dağılımına bakıldığında

günlük hayatta sık karşılaştığımız PP, AYPE, PVC ve YYPE gibi plastikler ilk sırada yer almaktadır (Anonim 2010a).



Şekil 1.2 Türkiye’de plastik üretimi (Anonim 2010a)

Plastik üretiminin ve tüketiminin sürekli arttığı günümüzde, plastik atık miktarları da sürekli artmakta ve bu atıklarda çevre sorunlarını beraberinde getirmektedir. Doğal kaynakların yok olması, çevre kirliliği ve çöp depolama alanlarının tükenmesi plastik atıkları günümüzde giderek büyüyen sosyal bir sorun haline getirmektedir. Plastik atıkların çevresel etkilerini azaltmak için bir atık yönetiminde bir hiyerarşik yaklaşım amaçlanmış, bu doğrultuda atık minimizasyonu, yeniden kullanım, geri dönüşüm, enerji geri kazanımı ve depolama yöntemleri kullanılmıştır. Atık minimizasyonu ve yeniden kullanım sınırları olan yöntemlerdir. Bu nedenle geri dönüşüm ve enerji geri kazanım dikkat edilmesi gereken alternatif seçeneklerdir. Batı Avrupa’da 2005 yılında 47.5 milyon ton olarak tüketilen plastiklerden aynı yıl 22 milyon ton plastik atık oluşmuş, bu atıkların %74’lük kısmını ise AYPE, YYPE, PP, PVC, PS ve PET türü plastik atıklar oluşturmaktadır. Oluşan bu atık plastiklerin %53’ü arazide depolama, %2’si hammadde kaynağına dönüştürülerek, %16’sı mekanik geri kazanımla, %29’u enerji kazanım yöntemi ile değerlendirilmiştir (Aguado vd. 2008).

Gelişen teknoloji ve sanayi sonucunda yaşam standartları da değişmiş ve katı atık içeriği son zamanların gözde malzemesi olan plastiklere kaymıştır. Nüfusun her geçen gün artması da kağıt, cam, metal gibi geri dönüştürülebilir maddelerin kullanılmaya devam etmesi ile birlikte plastik gibi üstün özelliklere sahip maddelerin kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Ancak, bertaraf edilmesi gereken katı atıkların günden güne artması çözülmesi gereken önemli bir çevre sorunudur (Saydam 2012).

Polimerler atıklar içerisinde termoplastik yüksek bir oran teşkil etmekte ve bu oran her geçen gün artmaktadır. Bu da termoplastiklerin uzun yıllar boyunca biyodönüşür olmaması ve yüksek oranda kullanımı nedeniyle ciddi çevresel problemlere sebep olmaktadır. Depolama ve plastik atıkların yakılması da ciddi hasarlara sebep olmaktadır. Plastikler, petrol türevlerinden üretilip hidrokarbonlardan oluşturmaktadır. Aynı zamanda, çevresel açıdan istenmeyen ve kirlilik yaratan bir takım katkı maddeleri, antioksidan, renklendirici ve dengeleyiciler içermektedir (Siddiqui vd. 2009).

Plastik atıkların çöp depolama yöntemi mevzuatın baskıları, (atıkların çöp depolama ile bertarafı 1995-2020 periyodunda %35 oranına çekilmeli) artan maliyetler ve oluşturdukları riskler nedeniyle düşünülmemeyen bir yöntem haline gelmektedir. Atıkların geri dönüşümleri için değişik yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan mekanik geri kazanım ile kirleticiler atıklardan uzaklaştırılarak yeniden işleme tabi tutulur. Kimyasal geri dönüşüm ile polimerlerin kimyasallara ve ikincil değerli maddelere dönüştürülmesidir. Enerji geri dönüşüm ise güçlü toplumsal muhalefeti olan bir yöntemdir. Ancak en çekici yöntem sürdürülebilir olması ve aynı zamanda hammadde kaynağı olması nedeniyle kimyasal geri dönüşümdür. Bu yöntemle atık polimerlerin yada monomerlerin orijinal veya diğer önemli kimyasallara dönüştürülmesidir. Elde edilen ürünler endüstriyel işlemlerle çeşitli hammadde ve yakıt olarak kullanılabilir (Achilias vd. 2007).

Plastik atıkların geri kazanım yöntemlerinden biri olan piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemi olarak tanımlanır. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren zincirlerde kırılmalar olmakta ve

değişik büyüklükte yeni moleküller oluşmaktadır. Oluşan bu moleküllerin çoğu radikal karakterli olduğu için kendi aralarında bir seri tepkimeler vererek gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşebilmektedir (Öksüz 2006). Ayrıca iki farklı hammadde kaynağının birleştirilerek piroliz edilmesi işlemine eş-piroliz denir. Bu işlemde, iki farklı maddenin pirolizi yapıldığında birbirlerine sinerjik etki yaparak daha iyi sonuçlar elde etme amaçlanmaktadır. Piroliz de sıvı ürünlerin elde edilmesinde sıcaklık, süre, atık oranı, katalizör ve diğer piroliz şartlarının etkisi oldukça büyüktür.

Özellikle son yıllarda artan çevre bilincinin etkisiyle ve kaynakların etkin kullanımı bakımından plastik atıkların geri kazanımı oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle birçok ülkede, geri dönüşümü mümkün olan termoplastiklerin kullanılması yönünde özendirici düzenlemeler ve yasal zorunluluklar getirilmiştir. Ayrıca plastiklerin geri dönüşümü, hammadde ihtiyacının azalması, nüfus artışı ile beraber ortaya çıkan tüketimin doğal dengeyi bozmasının önlenmesi, atıkların çevreyi kirletmelerinin önlenmesi, plastiği sıfırdan üretmek yerine atık kullanımı ile enerji tasarrufunun sağlanması açısından önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, plastik atıkları ile petrokimyasal atıkların basınç altında katalitik olarak eş-pirolizi araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda, Polipropilen ve Polistiren plastik atıkları ayrı ayrı ve belli oranlarda karışımları, rafinerilerin ağır vakum fraksiyonu (HVGO) ve Ağır Aromatik atıklar katalizörsüz ve katalizörlü olarak eş-pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında, piroliz sonucu elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünlere sıcaklık, oran, süre ve katalizör gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen piroliz sıvısı GC-MS cihazında analizler yapılarak, sıvı ürün içindeki bileşenlerin tanımlaması yapılmıştır. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu yapılarak her bir fraksiyonun yoğunluk, anilin noktası tayinleri yapılmıştır. Ayrıca, elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1 Enerji ve Önemi**

Enerji iş yapabilme kabiliyeti olarak tanımlanır. Endüstriyel manada insanlığın huzuru ve refahı için hizmet veren her enerji türü mühendislik ilgi alanına girer. Günümüzde endüstrinin en temel enerji tüketimi elektrik enerjisi olup, onu ısınma veya ısıtma amaçlı fosil yakıtlar (petrol, kömür, doğal gaz) takip etmektedir (Anonim 2012a).

Enerji, yüzyıllardır ülkelerin gücünü belirleyen en önemli etkenlerden biri olmuştur. Enerji kaynaklarına ve dolayısıyla güce sahip olabilmek için nice büyük savaşlar yapılmış, farklı politikalar üretilmiş ve değişik stratejilerle güç yarışına girilmiştir. Günümüzde ise gelişen teknolojiyle birlikte ülkelerin enerji gereksinimi daha da artmakla birlikte, enerjinin belli ilkeler doğrultusunda sunumu önem kazanmıştır (Nazlı 2007).

### **2.2 Enerji Kaynakları**

Enerji kaynakları kullanım yeri ve amacına göre farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilir. Enerji kaynakları niteliklerinin değiştirilip değiştirilmemesi açısından birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Birincil enerji kaynakları, doğada buldukları biçimden bir değişikliğe uğramaksızın kullanılabilen kaynaklardır. İkincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarının belli işlemlerden geçirilmesi ile meydana gelen enerji kaynaklarıdır (Berberoğlu 1982).

#### **2.2.1 Birincil enerji kaynakları**

- a) Kömür
- b) Petrol ve doğalgaz
- c) Nükleer güç

- d) Tezek
- e) Odun
- f) Su gücü

### **2.2.2 İkincil enerji kaynakları**

- a) Odun kömürü
- b) Kok ve havagazı
- c) Elektrik enerjisi şeklinde ayrıma tabii tutulabilir.

Birincil enerjinin çeşitli süreçler sonucu değişimi ile elde edilen en önemli ikincil enerji türü elektrik enerjisidir.

Birleşmiş Milletler ise enerji kaynaklarını ‘Yenilenemez Enerji Kaynakları’ ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları’ şeklinde bir ayrıma tabii tutmaktadır (Taşdemiroğlu 1988).

### **2.2.3 Yenilenemez enerji kaynakları**

- a) Kömür
- b) Linyit
- c) Petrol
- d) Doğalgaz
- e) Nükleer yakıtlar (Uranyum)

### **2.2.4 Yenilenebilir enerji kaynakları**

- a) Rüzgâr enerjisi
- b) Güneş enerjisi
- c) Biyoenerji (Biyokütle)

- d) Su gücü (Hidrolik)
- e) Dalga gücü
- f) Okyanus akıntıları
- g) Jeotermal enerji
- h) Hidrojen enerjisi şeklinde bir ayrıma tabi tutulmaktadır.

Enerji kaynakları için diğerk bir sınıflandırma türü ise, ‘ticari’ ve ‘ticari olmayan’ yani alım-satıma konu olan enerji kaynakları ile olmayan enerji kaynakları şeklinde bir ayrıma tabi tutulmasıdır. Ticari enerji kaynaklarını; kömür, petrol, doğalgaz, su gücü, nükleer yakıtlar, jeotermal enerji vb. şeklinde sıralayabiliriz. Ticari olmayan enerji kaynakları ise; odun, tezek, tarımsal artıklar vb. şeklinde sıralayabiliriz (Yamak 2006).

Toplumların gelişmişlik seviyeleri ticari enerji kaynakları kullanımıyla da ilgili bir durumdur. Zira azgelişmiş ülkelerde ticari olmayan enerji kaynakları tüketimi gelişmiş ülkelere oranla daha yüksektir. Gelişmiş ülkelerde ise ticari enerji kaynakları tüketimi ticari olmayan enerji tüketiminden daha büyük bir oranda olmaktadır. Ticari olmayan enerji kaynaklarının tüketimi ülke içerisinde daha çok kırsal kesimde, ticari enerji kaynakları ise daha çok kentsel kesimde yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Enerji kaynakları, kimi kaynaklarda konvansiyonel (geleneksel) enerji kaynakları ve alternatif (yeni) enerji kaynakları şeklinde de bir ayrıma tabi tutulmaktadır (Yamak 2006).

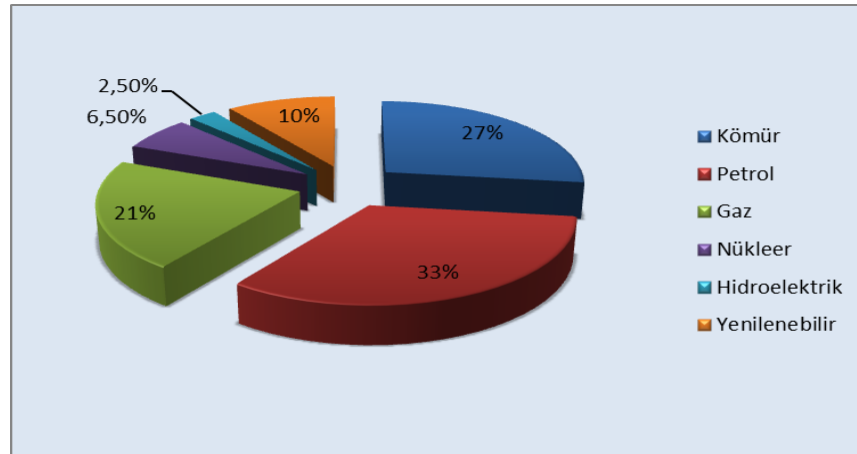
1973–74 yıllarındaki petrol krizine kadar enerjiye, bir ulusun kalkınması için gerekli bir faktör gibi bakılmamıştır. Fakat gerçekleşen petrol kriziyle birlikte petrol fiyatlarındaki artış, petrolün ucuz bir kaynak olmadığı ve enerji kaynaklarının tükenebileceğinin anlaşılmasını sağlamıştır. Bu sonuçta enerjiye verilen önemin daha çok artmasına neden olmuştur. Günümüzde kişi başına tüketilen enerji miktarı ülkelerin gelişmişlik seviyesini göstermektedir. Artan üretimle birlikte girdi olarak kullanılan enerji, refah seviyesinin yükselmesine paralel olarak daha fazla tüketilmektedir. Sanayileşmiş ve kalkınmış ülkelerde enerji tüketimi, kalkınmakta olan ülkelere göre daha yüksektir. Diğerk ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de enerji, ekonominin bütün sektörleri

tarafından talep edilmekte, enerji tüketimi ise ekonomik gelişmeye paralel olarak yıldan yıla artış göstermektedir (Erşen 2011).

### 2.3 Enerji Kaynaklarının Kullanımı

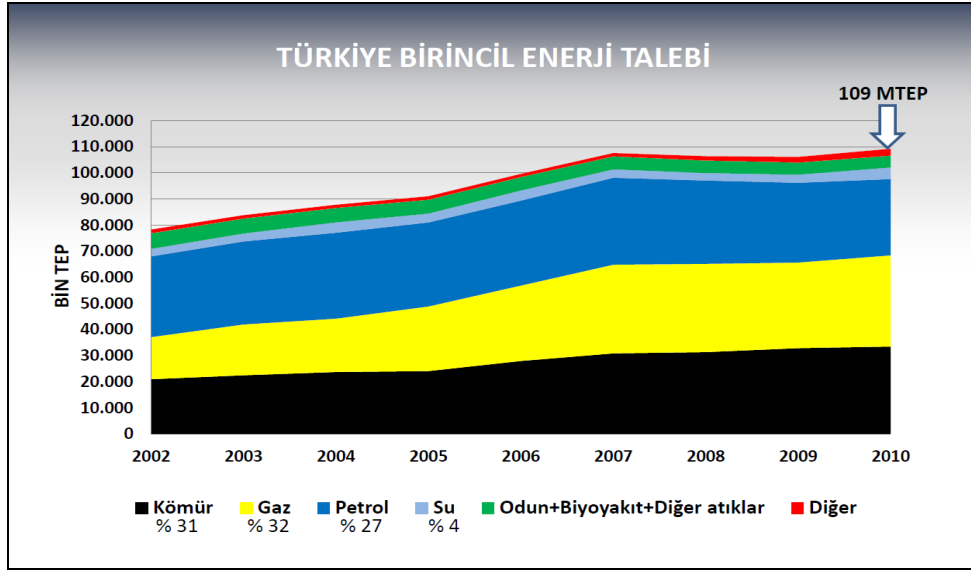
Günümüzde dünya enerji gereksiniminin çoğunluğunu karşılayan fosil yakıtların azalmaya başlaması ve kullanılan bu yakıtların çevreye geri dönüşü olmayan zararlar vermesi, alternatif enerji kaynakları arayışına neden olmuştur. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki çalışmalar giderek artmış ve bu kaynakların kullanım olanakları araştırılmıştır (Nazlı 2007).

Bu araştırmalar her ne kadar artmış olsa da dünyada fosil yakıtlardan enerji üretimi hala ilk sırada yerini korumaktadır. Fosil yakıtların içerisinde de petrol enerji üretiminde kaynak olarak kullanımda %33'lük paya sahip olup, bunu %27'lik pay ile kömür izlemektedir. Diğer kaynakların payı ise şekil 2.1'de görülmektedir.



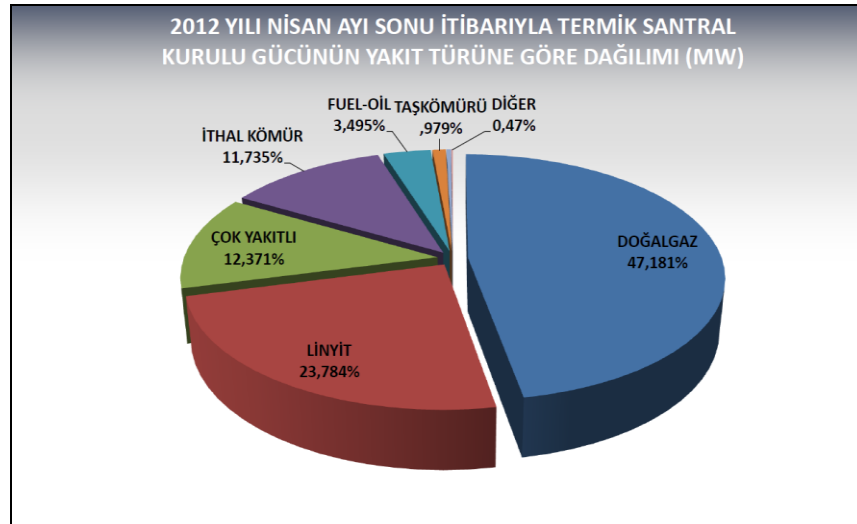
Şekil 2.1 Dünyada enerji üretiminde kaynakların payı (Anonim 2012b)

Türkiye'de enerji üretiminin kaynaklara göre dağılımına bakıldığında ise %32'lik pay ile doğalgaz ilk sırada yer almakta, bunu %31'lik pay ile kömür takip etmektedir. Diğer kaynakların oranı ise şekil 2.2'de görülmektedir.



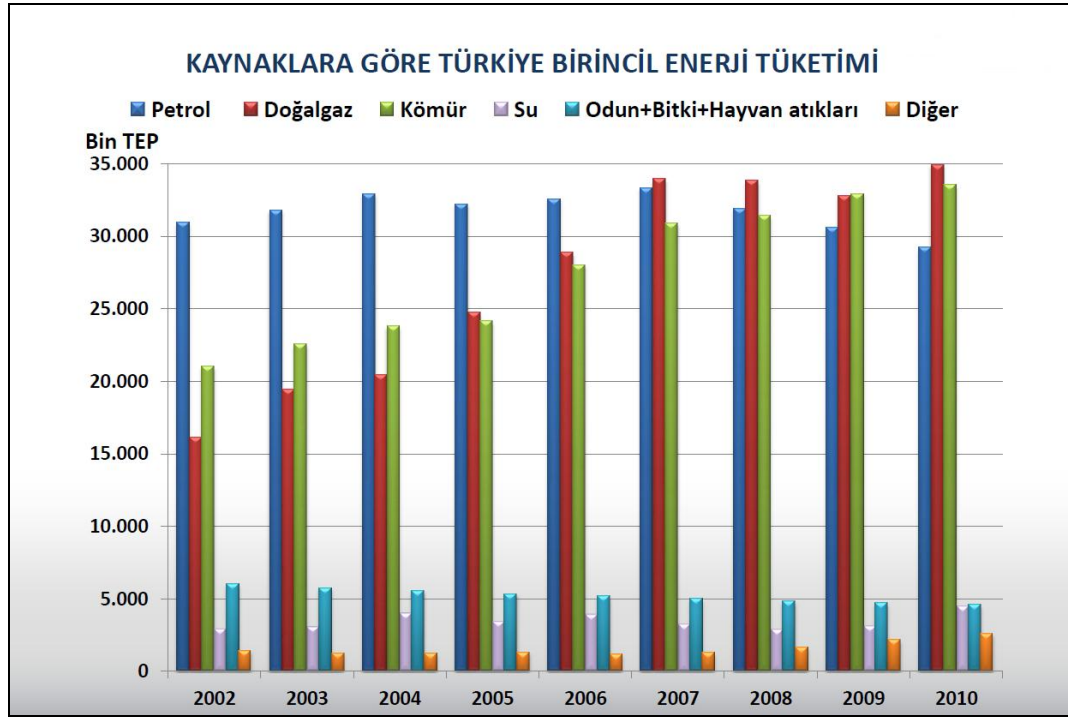
Şekil 2.2 Türkiye’de enerji üretiminde kaynakların payı (Anonim 2012b)

Türkiye’de elektrik enerjisi üretiminde büyük bir paya sahip olan termik santrallerin kullandığı kaynaklar arasında en büyük paya şekil 2.3’ten de görüldüğü gibi doğalgaz sahiptir.



Şekil 2.3 Türkiye’de termik santrallerin enerji üretiminde kullandıkları kaynakların payı (Anonim 2012b)

Türkiye’de tüketilen enerjinin kaynaklarına göre dağılımı şekil 2.4’de verilmiştir. Görüldüğü gibi geçmiş yıllarda petrol ve kömür tüketilen enerji kaynakları arasında ilk sırada iken son yıllarda yapılan boru hatları ile doğalgaz en önemli enerji kaynağı haline gelmiştir.



Şekil 2.4 Türkiye’de kaynaklarına göre enerji tüketimi (Anonim 2012b)

Türkiye tüketilen enerjiyi üretmekte kullandığı kaynaklarda dış ülkelere bağılı bir ülkedir. Petrol yaklaşık % 91 oranında, doğalgaz ise % 96 oranında dış ülkelere ithal edilmektedir. Bu oranların bu kadar yüksek olması ülke ekonomisi açısından büyük sıkıntılar doğurmaktadır. Hem ülke ekonomisi hemde çevre açısından alternatif enerji kaynakları araştırmaları önem arz etmektedir.

## 2.4 Petrol ve Özellikleri

Petrol terimi köken olarak eski Yunanca’dan türemiş olup, taş anlamına gelen "petra" kelimesi ile yağ anlamına gelen "oleo" kelimelerinin birleşimidir ve taşıyağı anlamına

gelir. Eski Yunanlılar'dan daha önce, Mezopotamya dillerinde "naptu" kelimesi taşıyağı anlamında kullanılmıştır. Daha sonra bu kelime nafta olarak evrimleşmiş ve bugün pek çok dilin kelime haznesine ham petrol veya petrolden elde edilen gazyağı ve benzin türü hidrokarbon sıvıları belirtmek üzere girmiştir (Anonim 2012c ).

İnsanlığın petrolü kullanması yazılı tarih kadar eskidir. Eski kültürler petrolün yapıştırma ve su geçirmez özelliklerini keşfetmişler ve bundan yararlanmışlardır. Beş bin yıl önce Sümerler, duvar ve döşemelerde kullandıkları mozaiklerin içine asfaltla kakmalar yapmışlardır. Mısırlılar cenk ve yarış arabalarını ziftle yağlamışlar, mumyaları asfaltla tahnitlemişler ve pramitlerin yapımında zift kullanmışlardır. Roman hatip Cicero bir hampetrol lambası yapmıştır. Güney Amerika yerlileri vücutlarını boyamada ve seremonilerinde yaktıkları ateşlerde petrol kullanmışlardır (Beşergil 2009).

Petrol kullanımının yaygınlaşmasıyla imalat sanayii ve özellikle ulaşımda kömür ikame olmaya başlamıştır. Sanayi devriminden bu yana hidrokarbonların enerji kaynağı olarak kullanımı 1400 kat artmışsa da hiçbir enerji kaynağı hayatımıza petrol kadar girmemiştir. 500 binden fazla ürünün üretiminde dolaylı veya dolaysız kullanılan petrol, yediğimiz yiyeceğin üretiminden tabağımıza gelinceye kadarki sürecinde , kozmetik ürünlerin, ilaçların, plastik vb. organik kimyasalların %90'ının üretiminde hammadde olarak kullanılmakta ve modern insanı kendine bağımlı kılmaktadır. Petrolün elektrik ve ısı üretimindeki %7'lik payına karşın, ulaşım (%95), hammadde (%94) ve tarım sektörlerinde (%62) olan büyük ağırlığı bu alanlardaki ikamesini güçleştirmekte ve yenilenebilir enerji kaynaklarının alternatif olarak sunumunu anlamsızlaştırmaktadır (Nazlı 2007).

Ham petrol, su gibi tek bir bileşik yapısında değildir. Farklı tip hidrokarbon moleküllerinin karışımından oluşmuştur. Ham petrol kaynama ve donma noktaları çok farklı bileşiklerin karışımı olduğundan, tek bir kaynama veya donma noktasından söz edilemez. Saf su bir beherde ısıtıldığında 100 °C ulaştığında kaynamaya başlar, çünkü her tarafında tek tip H<sub>2</sub>O molekülleri vardır. Ham petrol 21 °C kaynamaya başlamaktadır ve sıcaklık arttıkça kaynama yüksek sıcaklıklara kadar devam etmektedir.

Hidrokarbon molekülleri farklı sıcaklıklarda kaynar. Propan için -41 °C'den, 816 °C'de asfalta kadar geniş kaynama sıcaklığı göstermektedir. Petrol fraksiyonları; karbon aralıklarına göre gaz (C1-C4), nafta (C5-C10), gazyağı (C10-C14), dizel (C14-C18), yağlama yağı (C18-C50) ve vaks (C16-C70) olarak gruplanacağı gibi, çizelge 2.1'e göre de kaynama noktası aralıklarına göre de hafif (0- 150 °C), orta (150-370 °C) ve ağır (>370 °C) olarak da sınıflandırılabilir (Uysal 2006).

Çizelge 2.1 Ham petrol fraksiyonları (Uysal 2006)

Fraksiyonlar	Karbon aralığı	Kaynama noktası aralığı (K)
Doğal gaz	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	110-300
Nafta	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	300-450
Kerosin	C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	450-530
Dizel (Motorin)	C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	530-600
Yağlama yağı	C <sub>18</sub> -C <sub>50</sub>	600-850
Vaks	C <sub>16</sub> -C <sub>70</sub>	560-920

Petrol fraksiyonlarını, yapısına bağlı olarak hidrokarbonlar ve hetero-bileşikler olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Kükürt, azot, oksijen ya da metal (nikel, demir, vanadyum gibi) içeriği düşük olan ve genelde istenmeyen (kirlilik açısından) hetero-bileşiklerdeki safsızlıklar, petrol rafinasyonu sırasında giderilmektedir. Petrolün yapısı ve içeriği, bulunduğu alana göre değişmektedir (Uysal 2006).

Petrol içerisinde elementlerin kütlece dağılımı şu şekilde verilmektedir.

- Karbon (C); %83-87
- Hidrojen (H); %10-14
- Azot (N); %0.1-2
- Oksijen (O); %0.05-1.5
- Kükürt (S); %0.05-6
- Metal; Nikel, Vanadyum, Bakır (<1000ppm;%0.1) (Uysal 2006)

### 2.4.1 Petrol üretimi ve tüketimi

2005 yılında günlük petrol üretimi 81 milyon varil civarında gerçekleşmiştir. Bunun %31'i Ortadoğu bölgesinde gerçekleşirken, %41'i OPEC ülkeleri tarafından üretilmiştir. Fakat 1974 yılına göre Ortadoğu ve OPEC ülkelerinin dünya üretimindeki paylarında düşüş görülmektedir. OPEC ülkeleri üretimlerinin yaklaşık %18'ini iç tüketimlerinde kullanmakta hatta bu oran İran'da %30'a çıkmakta ve kaçaklar da iç tüketimmiş gibi görülmektedir. Rusya'nın üretiminde ise dramatik bir artış vardır. Bu ise Sovyetler Birliği dönemindeki ihtişamlı günlerini ve 1987 yılında tüm ülkeler içindeki şimdiye kadar yapılan en yüksek üretim düzeyiyle 12.6 milyon varillik günlük üretim yaptığı zamanları anımsatmaktadır. Öte yandan Rusya hükümetinin yayınlamış olduğu bir raporda Rusya'nın halihazırdaki rezervlerinin 2040 yılında biteceği öngörülmektedir. Rusya Enerji Bakanı, Rus petrol üretiminin ancak %3.5 civarında artabileceğini ve son 5 yılki %7'lik artış oranının artık makul olmadığını belirtmiştir. Irak'ta 1972 yılında devletleştirilen petrol sektörü, en yüksek üretim rakamlarına günlük 3.5 milyon varil ile 1979 yılında ulaşırken, İran Savaşı ve sonrasındaki uluslararası yaptırımlar nedeniyle bir daha eski üretim rakamlarına ulaşamamıştır. 1989 yılında 2.8 milyon varil olan günlük petrol üretimi, 1991 yılında Körfez Savaşı'nın başlamasından sonra günde 285 bin varile kadar gerilemiştir. Dünya rezervlerinin %9.6'sına sahip olan Irak, bugün dünyanın toplam üretiminin ancak %2.3'ünü karşılamaktadır (Nazlı 2007).

Dünya petrol üretiminin bölgesel dağılımı çizelge 2.2'de görülmektedir. Günümüzde en büyük petrol üreticisi konumunda Orta Doğu ülkeleri görülmektedir. Bunu Avrupa ve Avrasya ülkeleri takip etmektedir.

Çizelge 2.2. 2011 yılı dünya petrol üretimi (Anonim 2012d)

<b>Bölge</b>	<b>1000 Barrel/Gün</b>	<b>Milyon Ton/Yıl</b>	<b>Üretimdeki Pay (%)</b>
Kuzey Amerika Ülkeleri	14301	670	16.8
Güney Amerika Ülkeleri	7381	379.9	9.5
Avrupa ve Avrasya Ülkeleri	17314	838.8	21
Orta Doğu Ülkeleri	27690	1301.4	32.6
Afrika Ülkeleri	8804	417.4	10.4
Asya Pasifik Ülkeleri	8086	388.1	9.7

Petrol tüketimine bakıldığında çizelge 2.3’de de görüldüğü gibi en çok tüketim Asya Pasifik ülkelerinde olup, Türkiye’de petrol tüketimi toplam petrol tüketiminin %0.8 kadardır.

Çizelge 2.3 2011 yılı dünya petrol tüketimi (Anonim 2012d)

<b>Bölge</b>	<b>1000 Barrel/Gün</b>	<b>Milyon Ton/Yıl</b>	<b>Tüketimdeki Pay (%)</b>
Kuzey Amerika Ülkeleri	23156	1026.4	25.3
Güney Amerika Ülkeleri	6241	289.1	7.1
Avrupa ve Avrasya Ülkeleri	18924	898.2	22.1
Orta Doğu Ülkeleri	8076	371	9.1
Afrika Ülkeleri	3336	158.3	3.9
Asya Pasifik Ülkeleri	28301	1316.1	32.4

## 2.4.2 Petrol ve türevleri

### 2.4.2.1 Yakıtlar

#### 2.4.2.1.1 Sıvılaştırılmış Petrol Gazları (LPG)

Rafineri ve doğal gaz prosesleri sırasında çıkan propan, bütan veya bu ikisinin karışımları olan parafinik hafif hidrokarbonlar basınç altında kolaylıkla sıvılaşır. Asıl olarak propan ve bütandan oluşan LPG, yakıt amaçlı üretilir ve petrokimyasalların üretiminde bir ara maddedir. Önemli şartname kontrol testleri içinde buhar basıncı ve kirlilik testleri de vardır (Beşergil 2009). Sıvı LPG renksiz ve buhar kısmı görünmezdir. Saf LPG kokusuzdur ancak genellikle güvenlik amacıyla bir koku ajanı merkaptan düşük konsantrasyonlarda katılır. Normal atmosferik basınç ve sıcaklık altında LPG gaz halinde bulunmaktadır. Basınç altında düşük sıcaklıkta sıvılaştığından kolayca depolanır (Parkash 2010).

#### **2.4.2.1.2 Nafta**

Nafta 100-310 °C aralığında kaynayan C5-C10 hidrokarbonlardan oluşan ham petrolün hafif sıvı damıtma ürünüdür. Nafta ham petrolün atmosferik damıtma ve birçok ikincil rafinasyon işlemleri sonucu üretilir. Diğer petrol ürünleri motorin, fuel-oil, gazyağı gibi ürünlerin aksine direk yakıt olarak kullanılmaz. Ancak plastik ve polimerler, sentetik elyaf petrokimya hammaddesi üretiminde kullanılır. Rafinerilerde nafta benzin üretiminin hammadde kaynağıdır (Parkash 2010).

#### **2.4.2.1.3 Benzin**

Benzin ürünü motor benzini ve uçak benzini olarak iki genel grup altında toplanır. Bu iki tür benzin de kendi içlerinde çeşitli sınıflara veya derecelere ayrılırlar (Beşergil 2009).

**Motor Benzini:** En önemli rafineri ürünü olan motor benzini içten yanmalı motorlarda (uçak motorları dışında) kullanılan ve kaynama aralığı 35-215 °C dolayında olan hidrokarbonlar karışımıdır. Benzinin önemli kalite özellikleri oktan sayısı (vuruntu önleme), uçuculuk (motorun çalışması ve buhar sıkışması) ve buhar basıncıdır. Bu performansın karşılanması için ayrıca oksidasyon ve pasa karşı koruma amacıyla benzine gerekli katkı maddeleri ilave edilir (Beşergil 2009).

**Uçak benzini:** Pistonlu uçak motorlarının geliştirilmesiyle 1940'lı yıllarda kurşun bileşik katkı maddeleriyle harmanlanan değişik oktan sayılı uçak benzinleri (87, 100/130, 115/145 oktanlı) üretildi. Günümüzde üretilen uçak benzinleri oktan sayısı yükseltici kurşun bileşikleri içeren 80, 100, 100 LL ile kurşunsuz 82 oktanlı uçak benzinleridir (Beşergil 2009).

#### **2.4.2.1.4 Jet yakıtları (Gazyağı)**

Gazyağı ham petrolün 150 – 260 °C arasında kaynama noktasına sahip fraksiyonundan oluşur. Nafta ve benzinden ağır, ancak motorinden hafiftir. Orta graviteye sahip bir ham petrolde (örneğin Arabistan ham petrolü) yaklaşık hacimce %16 oranında gazyağı vardır. Gazyağı rafineri tarafından ilk üretilen petrol ürünüdür. Bir asır önce elektrik gelmeden önce lambalarda, sokak ve ev aydınlatılmasında fenerler için gazyağı kullanılmıştır. Fakat hala kırsal topluluklarda gazyağı aydınlatma ve pişirmede elektrik ve LPG'nin yerine kullanılmaktadır. Örneğin Hindistan'da kırsal hanelerde 2006 yılında 12 milyon ton gazyağı aydınlatma ve pişirmede kullanılmıştır (Parkash 2010).

Petrol ürünleri içinde yer alan benzin, gaz yağı, motorin gibi yakıtların içinde bulunan parafin, özellikle dizel araçlarda düşük sıcaklıklarda sıvı akışkanlığını donduracak kadar sıvılık özelliğini kaybeder. Bu açıdan uçak motorlarında dizel yakıt kullanılamamaktadır. Parafin dizel yakıtı göre az oranda da olsa benzin içinde de bulunur. Bu açıdan çok düşük sıcaklıklarda sıvının akışkanlığını kaybetmemesi için gazyağı kullanılır. Yanıcılığının yanı sıra düşük sıcaklıklarda sıvılık özelliğini kaybetmediği için %20 oranında hava taşıtlarında kullanılan yakıtların içine karıştırılır. Benzinden daha zor alev alır ama benzinden daha fazla da ısı verir. Yanma açısından çok ince olan gazyağı saf hâlde kullanıldığında yarattığı aşırı sıcaklık ile motorun yanmasına ya da pistonların yatak sarmasına sebebiyet verebilir (Anonim 2012e).

Gazyağının parlama derecesi olan 40 °C'nin altında herhangi bir ateş temasında yanmamasından ötürü "Uçak Yakıtı" olarak da kullanılmaktadır. Böylece herhangi bir kaza/kırım anında yangın çıkartma riski asgari seviyeye indirgenmektedir. Gazyağı

yakıtının donma noktası -47 °C ila -49 °C olduğundan dolayı, içerisinde su yoksa, benzin tank manifoldlarından donmadan kolayca motora akar. Gazyağı yakıtı havacılık alanında JET-A1 yakıtı olarak da bilinir. Daha teknik bir ifadeyle günümüzde jet motorlu uçaklarda kullanılan gazyağı yakıtının bilinen diğer adları JET-A, JET-A1, JET-B, JP-4, JP-5, JP-7 ve JP-8'dir (Anonim 2012e).

#### **2.4.2.1.5 Motorin**

Ham petrolün damıtılması sırasında 200 – 300 °C kaynama aralığında alınan ana ürün motorindir. Motorin dizel motoru yakıtıdır. Yanma ısını mekanik güce çevirmek için en yeterli mekanizma olan dizel makinesi, benzin ve gaz makinelerinden takriben 30 yıl kadar sonra 1892 de Dizel tarafından keşfedildi. Yüksek kompresyonlu bir makinenin geliştirilmesinin sebeplerinden biri, daha ucuz yakıtların kullanılabilme arzusundan dolayı idi. Termik verim bakımından dizel makinesi gaz ve benzin makinelerinden daha verimlidir. Çünkü daha yüksek bir sıkıştırma oranı ile çalışır (Anonim 2012f).

Ekonomik önemi açısından motorin petrol ürünleri içerisinde en önemlisidir. 2007 yılında rafineriler günde 85 milyon barel petrol ürünü üretmiş, bunun 23 milyon bareli motorindir (Parkash 2010). Yapısındaki hidrokarbonlarda karbon sayısı 8 ile 16 arasında değişmektedir. Hidrokarbonların dışında %1 kükürt, %0.02 kül miktarına ve çok az azota müsaade edilir. Motorinlerin en düşük Setan sayısı 40 olmalıdır.

Tutuşabilirlik, motorinin silindir içinde hava ile karışarak kendi kendine alev alabilme kabiliyetidir. Dizel motorlarında kullanılan motorinin tutuşma kabiliyetinin yüksek olması istenir. Dizel motorlarının sıkıştırma zamanı sonunda kızgın hava içine püskürtülen motorinin kendi kendine tutuşması ile çalışır. Dizel motorlarında vuruntu; hava içerisine püskürtülen yakıtın tutuşma gecikmesinden dolayı birikmesi ve çok miktarda yakıtın aniden yanması sonucu oluşan yüksek basınç dalgaları ve sıcaklık olarak tanımlanır. Motorinin tutuşma kabiliyeti; setan sayısına bağlı olarak değişmektedir. Setan sayısındaki artış tutuşma gecikmesini azaltmakta, düşük setan sayısı ise tutuşma gecikmesini artırarak dizel vuruntusuna neden olmaktadır. Setan

(C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) düz zincirli bir parafindir ve tutuşma kabiliyeti 100 olarak kabul edilir. Alfametilnaften'in (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) tutuşma kabiliyeti "0" kabul edilmiştir. Motorinde bulunan setan ve alfametilnaften oranı motorinin setan sayısını vermektedir. %65 setan ve %35 alfametilnaften karışımının setan sayısı 65'tir. Dizel motorlarda setan sayısı 70'in üzerinde olduğunda yanma kötüleşmekte ve is miktarı artmaktadır. Setan sayısı 40'ın altında olduğunda ise tutuşma gecikme süresi uzamakta ve dizel vuruntusu meydana gelmektedir. Çalışma şartlarına göre dizel motorlarında kullanılacak motorinin setan sayısı 40 ile 70 arasında olmalıdır (Anonim 2006).

#### **2.4.2.1.6 Diğer petrol ürünleri**

Yukarda saydığımız petrol ürünleri dışında aşağıdaki ürünlerde elde edilir.

- Petrokimyasal ürünler (Plastik)
- Asfalt
- Fuel oil
- Kayganlaştırıcı maddeler
- Parafin
- Katran

#### **2.5 Plastikler**

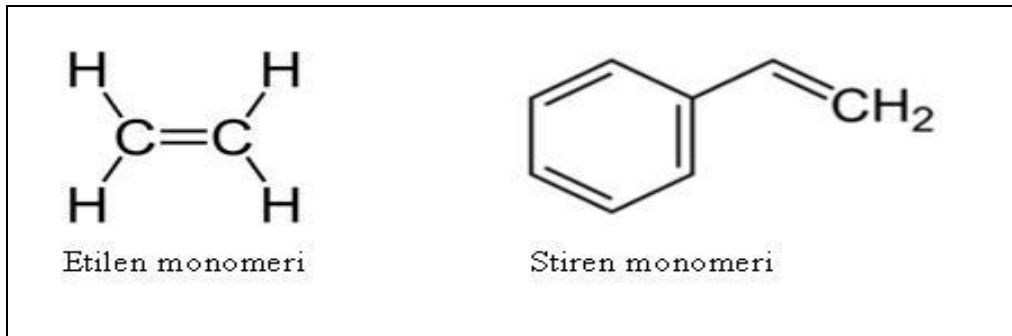
Plastikler petrol ve doğal gaz gibi doğal kaynaklardan elde edilen hidrokarbonlar kullanılarak üretilir. Plastikler, esas yapıyı oluşturan polimerin saf halinden doğrudan üretilebildiği gibi plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine katkı maddelerinin eklenmesi ile de üretilebilmektedirler (Anonim 2010b ).

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşurlar. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılarıdır. Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen Yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir (Anonim 2012g). Plastiklerin başlıca

özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilmeleridir. Plastikler iki gruba ayrılabilir. Temel zincir yapısı selüloz gibi bir doğal üründen türemiş olan yarı sentetik plastikler ile küçük birimlerden ya da monomerlerden kimyasal yolla yapılmış zincirleri içeren tam sentetik plastiklerdir. Bir polimerin, bileşenleri olan monomerlerden oluşturulma sürecine, polimerleştirme adı verilir. Plastiklerin sağladığı bir çok avantaj kullanım oranlarını arttırmaktadır.

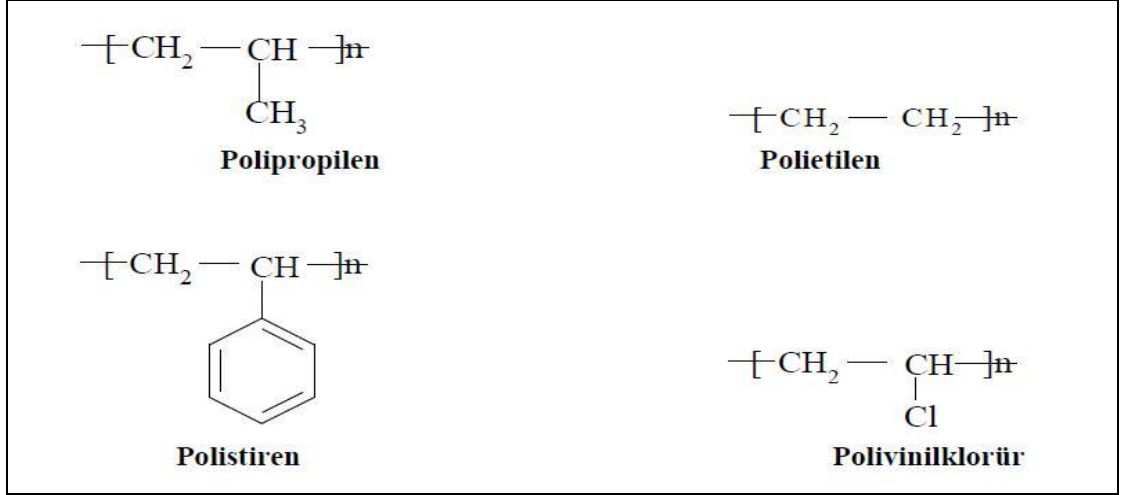
1. Hafif olduđundan tařıma maliyetini dūřürmektedir.
2. Dayanıklıdır ve oldukça güvenli bir kap oluşturmaktadır.
3. Değişik biçimler verilebilmektedir. Esnek veya rijit biçimlerde yapılabilmesi mümkündür.
4. İyi bir yalıtıcıdır.
5. Nemli yiyecekler ve mikrodalga fırında kullanıma elverişlidir (Güler 1997).

Polimer adı ise "poli + meros (ok + parçalı)" olarak Yunanca'dan gelmektedir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlanan küçük ve basit kimyasal birime mer (tekrarlanan birim), polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer denir. Çiftli bağ, üçlü bağ, iki ve daha fazla fonksiyonel gruplar içeren monomerler vardır.



şekil 2.5 Monomerler (Saçak 2010)

Polimerler, monomer olarak bilinen küçük moleküllü grupların birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.



Şekil 2.6 Polimerler (Saçak 2010)

Plastikler ise, polimerlere oksitlenmeyi önleyici, kayganlaştırıcı, plastikleştirici, renklendirici gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen malzemelerdir. Plastikler genel olarak ısıya ve çözücüye karşı gösterdikleri davranışlara göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç grupta incelenebilirler.

### 2.5.1 Termoplastikler

Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldığında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan haline gelirler. Bu tip ısıl davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastikler, yumuşama noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, örneğin enjeksiyonla, bir kalıp içine doldurulup soğutulularak istenilen şekillere sahip plastik malzemelere dönüştürülebilirler. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle termoplastikler termosetlere göre daha ekonomiktir.

En çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki sınıflandırılmıştır;

- Polietilenler (PE),

- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinilklorür (PVC),
- Polietilen Tereftalat (PET),
- Polibütlen Tereftalat (PBT),
- Stiren Akrilonitril (SAN),
- Naylon,
- Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS),
- Diğer termoplastikler (Öksüz 2006).



Şekil 2.7 Termoplastik ürünler (Anonim 2012k)

### 2.5.2 Termosetler

Termoset plastikler zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ yapı), ısı ile sertleşip bir daha yumuşama göstermeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler. Aldıkları şekli muhafaza ederler. Çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Termoset plastikler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Termoset plastiklerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya veya 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

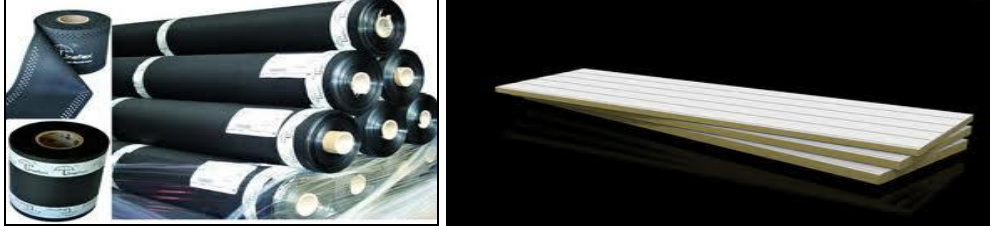
kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya reçine denir. Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine termoset reçineler tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. En sık kullanılan termosetler arasında polyester, epoksi, fenolformaldehit bulunmaktadır.



Şekil 2.8 Termoset ürünler(Anonim 2012k)

### 2.5.3 Elastomerler

Ne termoplastikler kadar yumuşak ne de termosetler kadar sert olmayan plastiklerdendir. İç yapılarında zincirler arası kimyasal bağlar daha seyrek bağlanmıştır. Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında anında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlerdir. Elastomerler, gösterdiği yüksek elastikiyet sayesinde bu ismi almıştır. Elastomerlerin en önemli bu özelliği, tamamen molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip ağsı yapıdan kaynaklanmaktadır. En sık kullanılan ve bilinen elastomerler poliizopiren (ya da doğal kauçuk), polibütadiyen, poliizobütilen, ve poliüretandır.

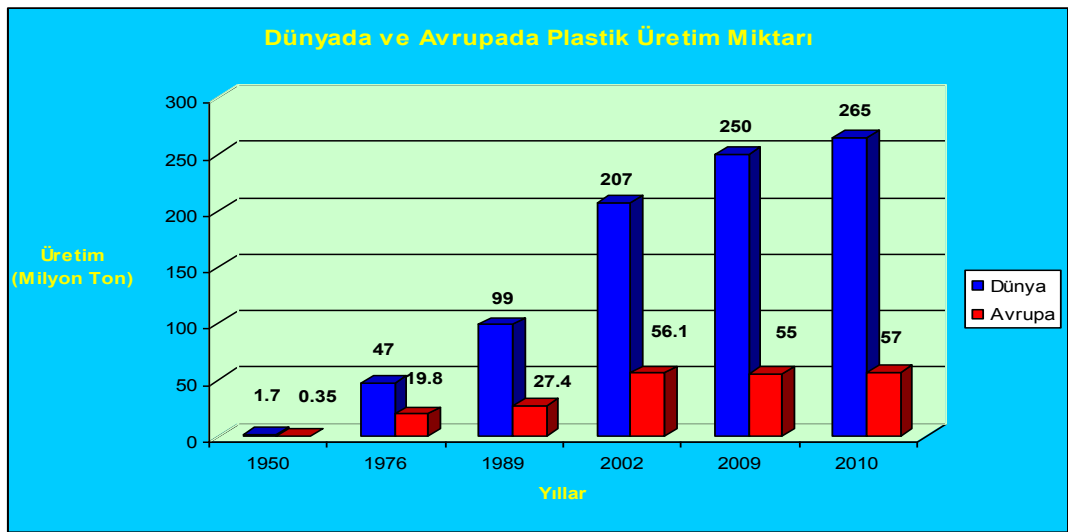


Şekil 2.9 Elastomer ürünler(Anonim 2012k)

## 2.6 Plastik Üretimi ve Tüketimi

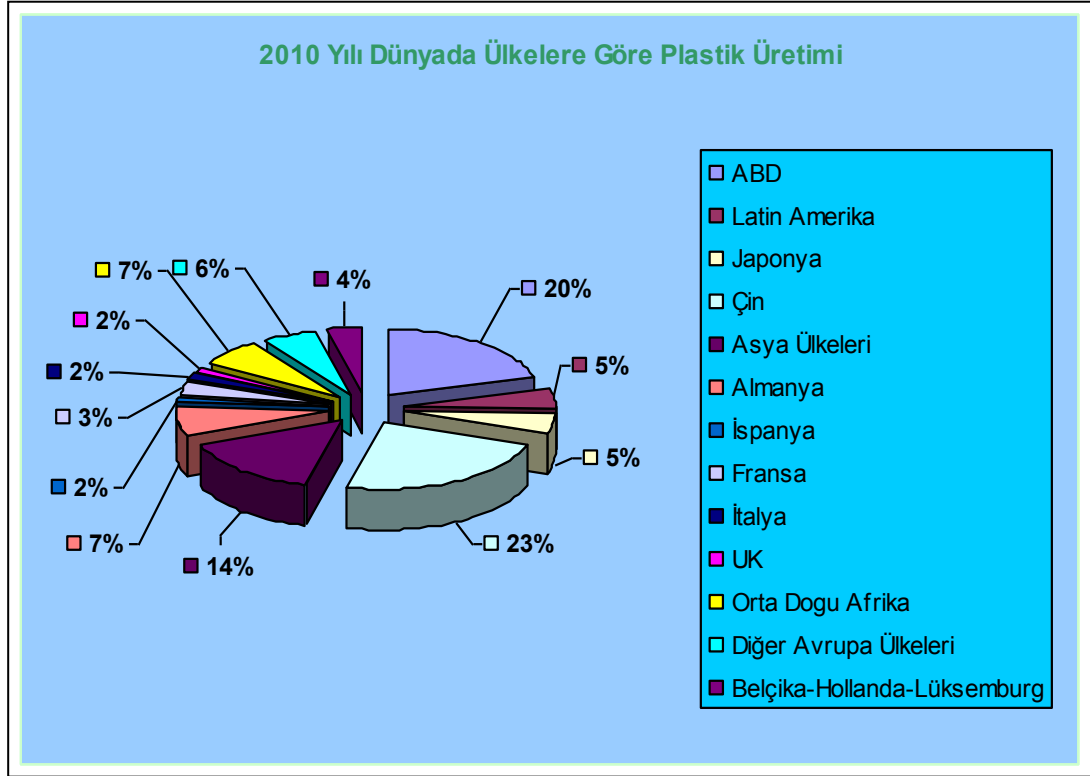
Plastikler bütün dünyada demir, tahta ve cam gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Bunun yanı sıra plastiklerin metal, kauçuk, inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle de birlikte kullanılmaları, gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır. Gerek ekonomiklik gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer malzemelere göre üretimini ve tüketimini hızla artırmaktadır.

Dünyadaki üretimi 1950 yılında 1.7 milyon ton olan plastikler, 2010 yılına gelindiğinde 265 milyon tona ulaşmıştır. Aynı şekilde Avrupa'daki üretimde 0.35 milyon tondan 57 milyon tona çıkmıştır.



Şekil 2.10 Dünyada ve Avrupa'da plastik üretimi (Anonim 2012c)

Üretilen bu plastiklerin ülkelere göre dağılımına bakıldığında ise ilk sırayı %23 pay ile Çin almaktadır. Çin'i, %20 lik pay ile ABD ve %14 lük payla Latin Amerika ülkeleri takip etmektedir.



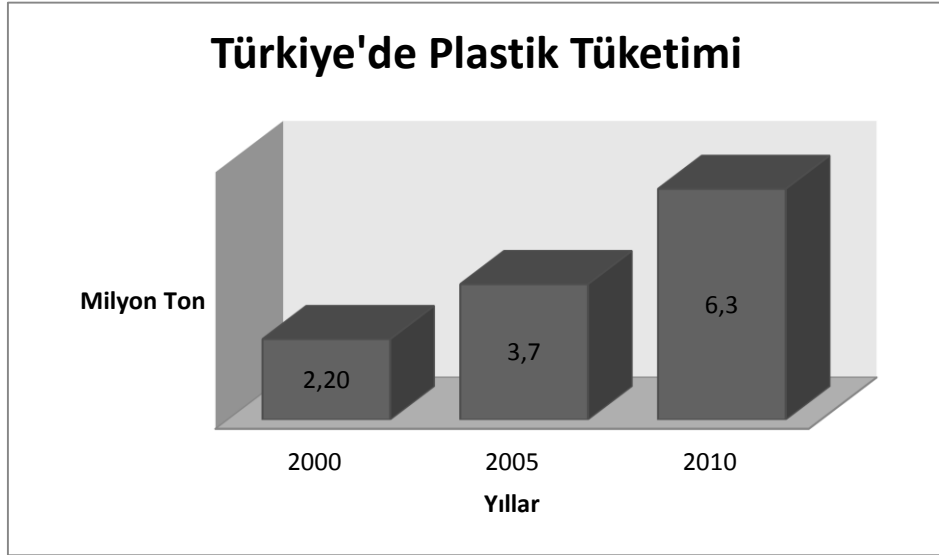
Şekil 2.11 Plastiklerin ülkelere göre üretimi (Anonim 2010c)

Plastik sektöründe yerli üretimin payı %15, ithalatın payı ise %85 olarak gerçekleşmiştir. Hammadde de dışa bağımlılık büyük orandadır. Nitekim 2010 yılında toplam hammadde arzı içinde 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 hammaddeleri %100 oranında ithalatla karşılanmaktadır.

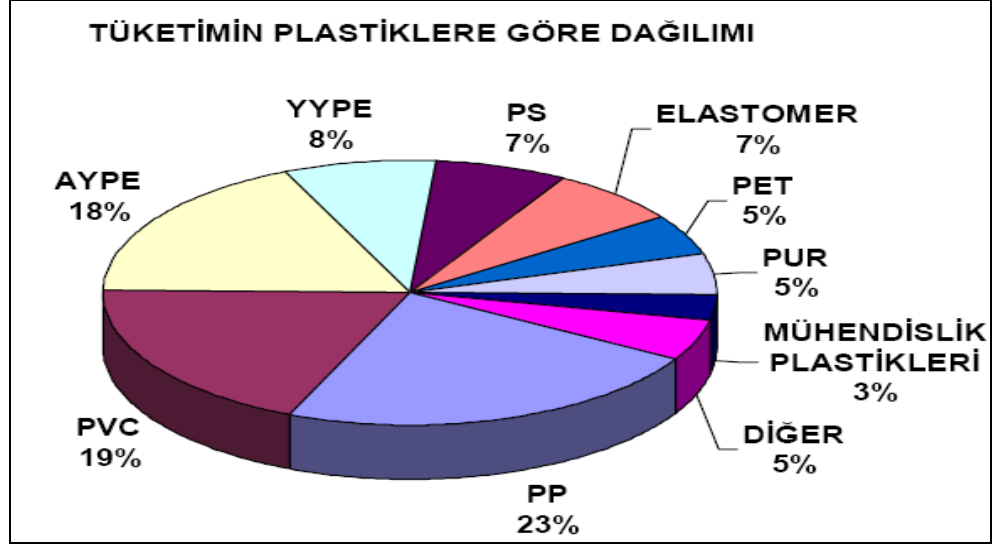
Çizelge 2.4 Toplam plastik hammadde arzı içinde üretim ve ithalatın payı (Ton)  
(Anonim 2012h)

	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

Türkiye’de plastik tüketimine bakacak olursak; 2000 yılında 2.2 milyon ton olan miktar, 2010 yılında 6.3 milyon tona ulaşmıştır. Plastiklerin türlerine göre tüketiminin dağılımına bakıldığında günlük hayatta sık karşılaştığımız PP, AYPE, PVC ve YYPE gibi plastikler ilk sırada yer almaktadır.



Şekil 2.12 Türkiye’de plastik tüketimi (Anonim 2003)



Şekil 2.13 Türkiye’de plastik tüketiminin türlere göre dağılımı (Anonim 2003)

## 2.7 Plastik Çeşitleri ve Kullanım Alanları

### 2.7.1 Polietilen tereftalat (PET,PETE)

Mutfak eşyası, meşrubat, yiyecek ve içecek kapları, plastik tüp, boru, oyuncak, imalatında sıklıkla kullanılan PET, işlevselliği kadar düşük maliyeti ve tamamen geri dönüşülebilir olması nedeniyle de tercih edilebilir. Ayrıca, ucuz süpermarket çantası, poşeti ve torbalarının yapımında geniş kullanım alanı vardır.

### 2.7.2 Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)

Çöp ve alışveriş poşetleri, şampuan kutuları, motor yağı kutuları, margarin ve yoğurt kutularında kullanılır. Geri dönüşümü sonrası drenaj borusu, piknik masaları, döşeme, yağ kutuları, deterjan kutuları olarak değerlendirilebilir.

### **2.7.3 Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)**

Genellikle esnek olması gereken ürünlerde kullanım alanı bulunmakla birlikte sıkılabilir şişeler, besin saklama kapları olarak kullanılır.

### **2.7.4 Polivinil klorid (PVC)**

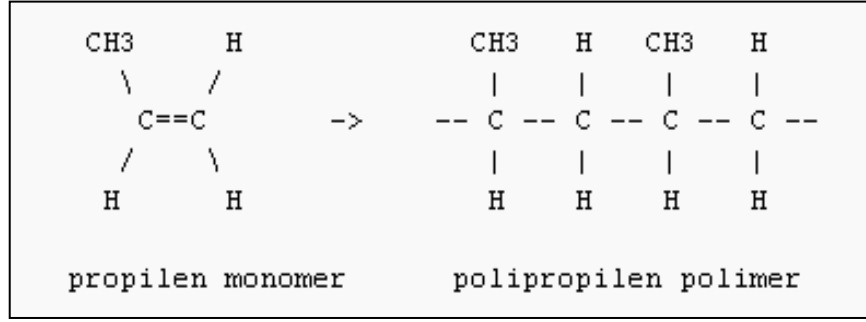
Özellikle yapı sektöründe kullanılmakta olup, kapı ve pencere profilleri, vinil cephe kaplaması, boru ve tesisat malzemeleri, elektrik kabloları, döşeme, hobi malzemeleri yapımında kullanılır. Ayrıca su ve atık su endüstrisinde boru hatları için çok yaygın olarak kullanılır.

### **2.7.5 Polikarbonat ve diğerleri (PC)**

Polikarbonat; CD, gözlük, güvenlik camı, trafik ışığı, lens yapımında yaygın olarak kullanılır. Akrilik, ABS (Akrilonitril bütadien stiren), fiberglas, naylon, poliaktik asit tipindeki plastikler diğer olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle sert plastikler bu gruba dahildir.

### **2.7.6 Polipropilen (PP)**

Polipropilenin atomik yapısı  $CH_2=CH-CH_3$  şeklindedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen  $TiCl_3$  katalizörü etkisinde aradaki çift bağ açılarak açık kalan uçlara  $CH_3$  ve H radikallerinin bağlanması sonucu polimer oluşur. Mukavemeti ve yumuşama sıcaklığı oldukça yüksek olup sudan hafiftir. Kimyasal yönden inerttir ve su emmesi çok azdır. Bu nedenle büyük ölçüde şişe, mutfak ve laboratuvar malzemesi üretiminde elverişlidir. Ayrıca ambalaj, paketleme ve çuval üretiminde kullanılır.



Şekil 2.14 Polipropilenin oluşumu (Anonim 2012i)

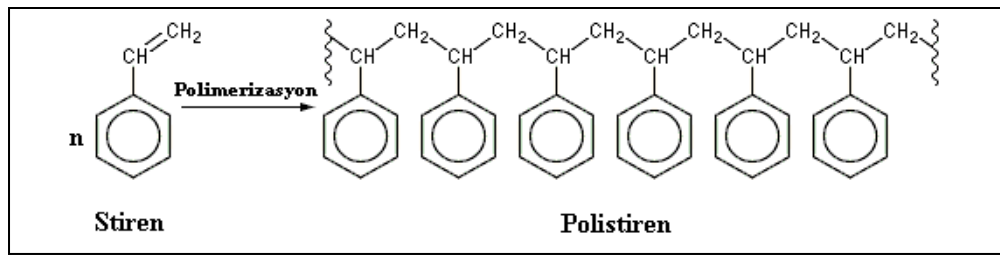
Çizelge 2.5 Polipropilenin teknik değerleri (Anonim 2012i)

POLİPROPİLEN TEKNİK DEĞERLER			
	Birim	Test Metodu ISO	Değer
<b>Genel Özellikler</b>			
Özgül Ağırlık	gr/cm <sup>3</sup>	1183	0,92
Su Emme (Doymuş)	%	62	0,1
<b>Mekanik Özellikler</b>			
Çekme Dayanımı	Kg/cm <sup>2</sup>	527	300
Elastik Modül	MPa	527	1250
Kopma Uzaması	%	527	>50
Darbe Dayanımı (İzod, çentikli)	Kj/m <sup>2</sup>	180	7
Sertlik	Shore D	868	70
<b>Termal Özellikler</b>			
Maksimum Sürekli Çalışma Sıcaklığı	°C	-	100
Minimum Sürekli Çalışma Sıcaklığı	°C	-	5
Isı Genleşme Katsayısı	°C <sup>-1</sup>	11359	1,6x10 <sup>-4</sup>
<b>Elektriksel Özellikler</b>			
Dielektriksel Dayanımı	Kv/mm	60243	55

### 2.7.7 Polistiren (PS)

PS, bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir. Eterler, ketonlar, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözerler veya etkilerler. UV-ışınları PS'in bozunmasına neden olur ve bu özelliğinden dolayı uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir. Dış ortamda UV-ışınları ve nem etkisiyle belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır, mekanik özellikleri de zayıflar (Saçak 2010).

Monomer haldeki stirenden zincir katılma serbest radikal polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Oda sıcaklığında, polistiren katı bir polimerdir, Enjeksiyon veya ekstrüzyon yolu ile yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilmekte ve işlenmektedir. Stiren başlatıcılı yada başlatıcı olmadan da polimerleşebilmektedir. Başlatıcı olarak  $Bz_2O_2$  (benzoil peroksit), AIBN (azobisisobütironitril) gibi başlatıcılar kullanılmaktadır. Saf halde saydamdır. Kokusuz olmakla beraber çevre ve kimyasal etkilere karşı direnci düşüktür. Gevrek olmakla beraber kolay işlenir ve ucuzdur. Radyo kabinleri, oyuncak, mutfak eşyaları ve iç aydınlatma panoları üretiminde kullanılır.



Şekil 2.15 Polistiren Oluşumu (Anonim 2012j)

PS köpükler, PS'in bir başka uygulama alanıdır. PS köpükler yaygın olarak ambalajlama, ses ve ısı yalıtımı vb. yerlerde tüketilirler. Ayrıca PS'nin, divinil benzen ile stiren yanında çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek, jel geçirgenlik kromatografisi ve iyon değiştirici reçinelerde kullanılması gibi sınırlı kullanım alanları da vardır (Karaduman 1998, Saçak 2005, Çelikköğüş 2010).

Çizelge 2.6 Polistirenin teknik değerleri

<b>Polistirenin Teknik Değerleri</b>	
Yoğunluk	1050 kg/m <sup>3</sup>
EPS Yoğunluğu	16–640 kg/m <sup>3</sup>
Dielektrik Sabiti	2.4–2.7
Elektrik İletkenliği (s)	10–16 S/m
Isıl İletkenlik (k)	0.12 W/(m·K)
Elastisite Modülü (E)	3000–3600 MPa
Gerilme Direnci (st)	46–60 MPa
Kopmada Uzama	%3–4
Camsı Geçiş Sıcaklığı	95 °C
Erime Sıcaklık Aralığı	210-250 °C
Vica tB	90 °C
Doğrusal Uzama Katsayısı	8×10 <sup>-5</sup> /K
Özgül Isı (c)	1.34 kJ/(kg·K)

## 2.8 Plastik Atıklar

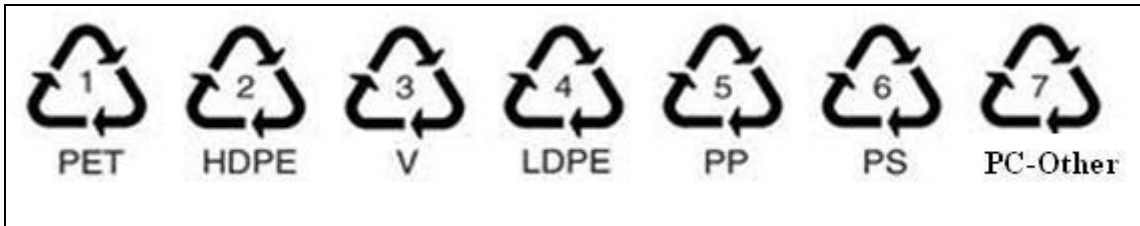
Çevresel etkileri açısından plastikler, bozunma sıcaklıklarının yüksek olması, UV ışınlarına dayanıklı olmaları ve doğada döngüyü sağlayan biyolojik aktivitelere karşı dirençli olmalarından dolayı uzun süre bozunmadan kalabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı doğayı kirletmekte ve geri kazanımı toplumsal gereklilik haline gelmektedir. Ayrıca plastiklerin özellikle petrole dayalı ürünler olması ve petrolün de sınırlı kaynaklara sahip olması düşünüldüğünde atık hale geçen bu değerli malzemelerin geri kazanımı, ülke ekonomisi ve çevre için büyük önem arz etmektedir.

Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; süper marketler, alış-veriş merkezleri, ev atıkları gibi kentsel atıklar, ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sektörlere göre sınıflandırılabilir. Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam, inşaat, ziraat, tekstil vb. atıklar gibi katı atıklar da bulunmaktadır. Katı atıklar içinde plastikler hem miktar olarak hem de hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır (Karaduman 1998). Batı Avrupa’da katı atıklar ağırlıkça %9.1 oranında plastik içermektedir. Bu da Batı Avrupa’da her yıl 13 milyon ton’dan daha fazla plastik atık üretildiğini göstermektedir. Bununla birlikte kentsel katı atık plastikleri için geri dönüşüm oranı %10 civarındadır (Williams vd. 2007).

Türkiye’de oluşan atıklara bakacak olursak;

- 2008 yılı kentsel katı atık miktarı (TÜİK) 24,360,863 ton/yıl’dır. (1.15 kg/kişi-gün, 420 kg/kişi-yıl)
- 2007 yılında plastik ambalaj miktarı (ÇOB) 351,354 tondur.
- 2010 yılı plastik atık miktarı 650,000-700,000 ton aralığındadır.
- 2010 yılında ürünlerini plastik ambalajlar ile piyasaya sunan üreticilerin, piyasaya sürdüğü plastik ambalajların %37’sinin geri kazanımını sağlama yükümlülüğü bulunmaktadır.
- 2010 yılında tüm üreticilerin bu yükümlülüğünü yerine getirdiğini, ayrıca kamuoyunda yürütülen bazı geri dönüşüm kampanyalarıyla da bu oranın %50’ye çıktığı varsayılırsa, geriye kalan 325,000-350,000 ton plastik atığının enerjiye dönüştürülmesi mümkün görülmektedir (Anonim 2011b).

Bu dönüşümün çevre açısından önemi de büyüktür. Aşağıda şekil 2.16’de plastiklerin geri dönüşüm kodları verilmiştir.



Şekil 2.16 Plastik geri dönüşüm kodları

## 2.9 Plastiklerin Geri Kazanımı

Özellikle son yıllarda artan çevre bilincinin etkisiyle ve kaynakların etkin kullanımı bakımından plastik atıkların geri kazanımı oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle birçok ülkede, geri dönüşümü mümkün olan termoplastiklerin kullanılması yönünde özendirici düzenlemeler ve yasal zorunluluklar getirilmiştir. Ayrıca Plastiklerin geri dönüşümü, hammadde ihtiyacının azalması, nüfus artışı ile beraber ortaya çıkan tüketimin doğal dengeyi bozmasının önlenmesi, atıkların çevreyi kirletmelerinin önlenmesi, plastiği sıfırdan üretmek yerine atık kullanımı ile enerji tasarrufunun sağlanması açısından önemlidir.

Plastik atıklar üç yöntemle geri kazanılabilir. Bunlar;

- Mekanik geri kazanım
- Enerji geri kazanım (Yakma)
- Kimyasal geri kazanım (Piroliz, Isıl Bozundurma)

### 2.9.1 Mekanik geri kazanım

Plastik atıkların tekrar işlenerek kullanılması işlemidir. Sadece termoplastik polimerlerde mümkün olabilmektedir. İki yönteme ayrılır.

**Birincil Geri Dönüşüm:** Bu yöntemde asıl amaç atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere yakın eşdeğerde ürün elde etmektir.

**İkincil Geri Dönüşüm :**Atık plastikten orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede mamul üretimine yönelik geri dönüşümdür. İkincil geri dönüşüm ile elde edilen plastik atıklar genel olarak ikinci sınıf kalitesiz mamullerin üretiminde kullanılmaktadır.

Birincil ve ikincil geri dönüşüm ekonomik olarak avantajlı gözükmeyle birlikte plastiklerin tekrar eritilip işlenmesinde, sürekli aynı mamulü elde etmek mümkün olamamakta, esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan niteliklerinde düşme olmaktadır. Bu yönden birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlıdır.

### **2.9.2 Enerji geri kazanım (Yakma)**

Plastik atıklardan enerji geri kazanmak için yapılan bir yakma işlemidir. Bu yöntemde plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır. Özellikle son yıllarda çıkan çevre kanunları ve diğer yaptırımlar yüzünden en son düşünülmesi gereken yöntemdir. Diğer yandan atıkların yakılması sonucu meydana gelecek toksit özelliğe sahip gazlar yüzünden insan sağlığı açısından da mahsurlu bir yöntemdir. Ayrıca, bir çok proseste potansiyel kaynak olarak kullanılabilen bu atıkların yakılarak ısı kaynağı olarak kullanılması en kötü değerlendirme şekli olarak nitelenmektedir.

### **2.9.3 Kimyasal geri kazanım**

Plastiklerin başta monomerlerini üretmek amacıyla değerli kimyasallara dönüştürülmesi işlemidir. Depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirme sırasında oluşan problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji, yakıt ve kimyasal hammaddelere (polimer, monomer) dönüştürülmesini zorunlu hale getirmiştir. Gerek mekanik ve gerekse kimyasal geri kazanımda plastik atıkların toplanması, temizlenmesi ve ayrılması geri kazanım oranını artırmaktadır.

Genel olarak kimyasal geri kazanım :

- Depolimerizasyon (Hidroliz, metanoliz, glikoliz)
- Gazlaştırma (önemli ürün sentez gazı)
- Isıl Bozunma (Pirroliz, Eş-pirroliz, Hidrojen Ortamında Parçalanma (Hidrojenasyon))

### 2.9.3.1 Depolimerizasyon

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

### 2.9.3.2 Gazlaştırma

Bu teknikle plastik atıklar 50-70 bar basınç altında yakılarak 1300-1500 °C sıcaklığa maruz bırakılır ve sisteme saf O<sub>2</sub> ilavesi yapılır. Bunun sonucunda H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O gazları üretilir.

### 2.9.3.3 Isıl bozunma

**Hidrojen Ortamında Parçalanma (Hydrogenation):** Plastik atıkların hidrojen ortamında ısı etkisiyle (500 °C) benzin ve motorin gibi petrokimya endüstrisinde kullanılacak değerli ürünler elde edilir.

**Piroliz:** Atık plastiğin inert, vakum, indirgen ve oksidatif gibi ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemidir. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren zincirlerde kırılmalar olmakta ve değişik büyüklükte doymuş ve doymamış hidrokarbon ürünleri oluşmaktadır. Bu yöntem ısıtma hızı ve piroliz ortamı açısından çeşitli sınıflara ayrılabilir. Isıtma hızına göre yavaş piroliz ve çabuk piroliz olmak üzere ikiye ayrılır.

- Yavaş piroliz: Maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatlerce sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.
- Çabuk piroliz: Maddenin piroliz ortamında kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir.

Piroliz ortamına göre;

- Basınç altında,

- Vakum altında,
- Oksidatif vb. olarak adlandırılabilir.

**Eş-Proliz (Co-Pyrolysis):** İki farklı hammadde kaynağının birleştirilerek piroliz edilmesi işlemine eş-piroliz denir. Bu işlemde, iki farklı maddenin pirolizi yapıldığında birbirlerine sinerjik etki yaparak daha iyi sonuçlar elde etme amaçlanmaktadır. Günümüzde eş piroliz farklı atıkların piroliz yöntemiyle değerlendirilerek; çevre dostu yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi giderek önem kazanmaktadır.

## 2.10 Kaynak Araştırması

Plastik atıkların ve plastik atıklarla birlikte petrokimyasal atıkların birlikte ısıl bozundurulması ve pirolizine yönelik olarak literatürde birçok çalışma vardır (Kaminsky 1998, Karaduman 2002, Nagi Insura 2010, Elena Hajekova 2007, Siddiqui 2009, Tiikma 2007 vb.). Bu konudaki çalışmalar, katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz (Siddiqui 2009, Nagi Insura 2010, Ali 2011), çözücülü ortamda ısıl bozundurma (Karaduman 2002), plastik atıkların eş-pirolizi ve petrokimyasal atıklar ile plastiklerin ısıl bozundurulması şeklinde gruplandırılabilir.

Kaminsky vd. (1998), farklı bileşimlerde polietilen ve polistiren karışımının 685 ve 738 °C sıcaklık aralığında akışkan yataklı reaktörde eş-pirolizini çalışmışlardır. Akışkan yataklı reaktörde farklı sıcaklıklarda %65 poliolefin, %14 polistiren, %4 polivinilklorid ve %7 polyester içeren karışım ve %65 poliolefin, %25 polistiren ve %1 PVC içeren karışım olmak üzere iki tip karışım kullanılmıştır. Deneylerde, hidrojen, C1-C4 (metan, etan, eten propan, propen vb. gibi) gaz ürünler ve C5-C9 parafinler, benzen, toluen, ksilenler, etilbenzen, stiren, metil stiren gibi sıvı ürünler elde edilmiştir.

Karaduman vd. (2002a), otoklavda sikloheksan çözücülü ortamda AYPE plastik atıklarının ısıl bozundurmasını 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,

%4.7 katı, %75.6 sıvı, ve %19.7 gaz ürün elde edilmiştir. 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.

Karaduman vd. (2002b), yüksek basınçlı bir reaktörde 350–450 °C sıcaklık aralığında çözücülü ortamda polistiren plastik atıklarının ısıl bozundurulmasını incelemişlerdir. Çözücü olarak n-pentan, sikloheksan ve toluen kullanılmıştır. Çözücüsüz deneyde, 400 °C sıcaklığında %32 katı, %46.8 sıvı ve %21.2 gaz ürünü elde edilmiştir. Çözücü kullanıldığında sıvı yüzdesi yaklaşık iki kat arttığı ve katı kalıntısının ise %5'ten daha az olduğu görülmüştür. Sikloheksan çözücülü ortamda gaz ürünlerin metan, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> 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.

Tiikma vd. (2007), 25 ml'lik bir otoklavda killi şistten elde edilen ağır yağ ile polietilen atıklarının 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.

Hajekova vd. (2007), plastik atıkları ve karışımlarının (YYPE, AYPE/PP ve YYPE/AYPE/PP) 450 °C de ısıl parçalanmasını araştırmışlardır. Yalnız YYPE ile %79.8 viskoz sıvı , %17.0 gaz, %3.2 kalıntı, AYPE/PP karışımından %79.4 viskoz sıvı, %17.2 gaz , % 3.4 kalıntı, YYPE/AYPE/PP karışımından da %82.4 viskoz sıvı , %13.8 gaz , %3.8 kalıntı elde etmişlerdir.. Elde edilen ürünlerden viskoz sıvıyı nafta ile 780 °C ve 820 °C de krakinke tabi tutmuşlar ve elde edilen ürünün bileşenlerini

incelemişlerdir. Elde edilen ürünün çoğunluğunu metan, etilen, propilen ve 1-3 Bütadien gaz ürünlerinin oluşturduğunu bulmuşlardır.

Siddiqui ve Redhwi (2009), plastik atıklar ile hafif Arap petrol 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- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanmışlardır. Elde edilen sıvı ürünleri hekzanda çözünenler (HXs), toluende çözünenler (TOLS), THF de çözünen ve toluende çözünmeyen (THFs) ve THF ve organik maddelerde çözünmeyen (IOM) olarak fraksiyonlara ayırmışlardır. Polipropilenin petrol kalıntıları ile % 1 lik NiMo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ortamında 430 °C 60 dk da dönüşüm %89.8 olarak bulunmuştur. HXs değeri %50 ye yaklaşırken, TOLs, THFs ve IOM değerleri %5 civarında kalmıştır.

Insura vd. (2010), AYPE'nin 425 °C'deki pirolizine Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerin etkilerini araştırmışlardır. Katalizörlerin AYPE'nin bozunma sıcaklığını düşürdüğünü gözlemişlerdir. Katalizör yüklemesi kok oluşumunu artırmış olup, sıvı ürün miktarını az da olsa azalttığını ileri sürmektedirler. Ayrıca, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün oluşan üründeki alkan oranını artırması alken oranını düşürmesi Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile aynı olduğunu gözlemişlerdir. Her iki katalizörde oluşan ürünün petrol özelliğini iyileştirse de oluşan kok sıvı ürün oluşumunu azaltmıştır.

Ali ve Qureshi (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 m<sup>2</sup>/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

Bu bölümde, piroliz deney sisteminden, deney sisteminde kullanılan atıklardan ve katalizör hazırlanmasında bahsedilmiştir. Daha sonra piroliz deneylerinin yapılışı ve deneyler sonucunda elde edilen ürün analizleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

#### 3.1 Materyal

Yapılan çalışmada PP plastik atık olarak geri dönüşüm tesislerinden alınan granül halindeki plastik atık, PS plastik atık olarak ambalajlarda koruma amaçlı kullanılan köpük kullanılmıştır. Ağır aromatik olarak PETKİM’de karbon siyahı üretiminde kullanılan ağır aromatik atık kullanılmıştır. Ayrıca çizelge 3.1’de teknik özellikleri verilen İzmit TÜPRAŞ’ta kraking ünitesinin beslemesi olan HVGO’da ağır aromatik olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 HVGO’nun teknik özellikleri

Özellik	Birim	Değer	Sınır	Deney Yöntemi (ASTM)	Değer
Gravite 15,6 °C’da	API	22	En az	D 1298	21,3
Viskozite 100 °C’da	cSt	8,88	En çok	D 445	8,23
Viskozite 100 °C’da	SSU	55	En çok	D 88	
Parlama noktası	°C	145	En az	D 93	155
Kükürt	% Ağırlık	2,5	En çok		2
Conradson Karbon Residi	% Ağırlık	0,35	En çok	D 189 or D 4530	
Akma noktası	°C	49	En çok	D 97	
Renk	ASTM	Raporlanır		D 1500	<5,5
Anilin noktası	0C	Raporlanır		D 611	
Vanadyum	ppm	1	En çok		
Damıtma				D 1160	
IBP	°C	280	En az		340
50%	°C	460	En çok		457
90%	°C	545	En çok		531
EP	°C	Raporlanır			575

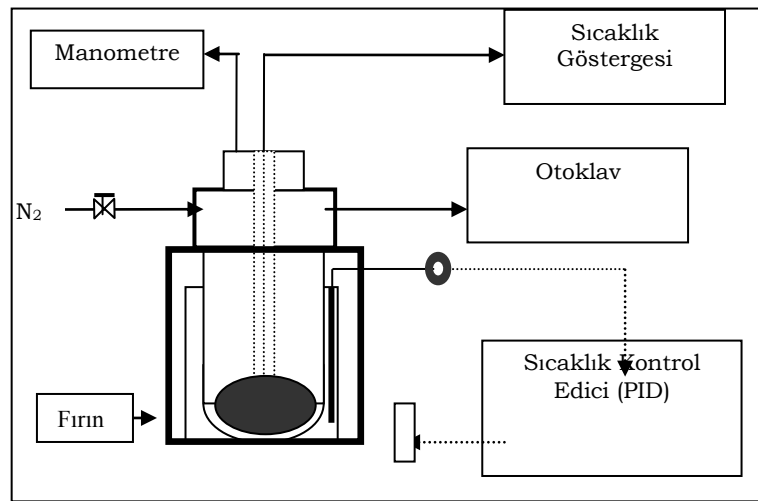
Katalizör olarak ise  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  destek maddeli Cu, Ni ve Zr metal tuzlarından sentezlenen katalizörler kullanılmıştır. Kullanılan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nın özellikleri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fiziksel özellikleri

Özellikler	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Şekil ve büyüklüğü	Küresel 3-5 mm
Yüzey alanı (BET), $\text{m}^2/\text{g}$	350
Toplam gözenek hacmi, Hg, cc/gm	0.59
Ortalama gözenek çapı, $\text{Å}$	67

### 3.2 Deney Sistemi

Deneyle, tarafımızca tasarlanan yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı, 250 ml hacminde, paslanmaz çelik reaktörde (Otoklav) gerçekleştirilmiştir. Reaktörün üstüne basınç takibi için bir manometre, gaz giriş ve çıkışı için bir vana monte edilmiştir. Şekil 3.1'de olduğu gibi reaktör, PID kontrol edicili bir yüksek sıcaklık fırını içine yerleştirilmiştir. Fırının ve reaktör içinin sıcaklıkları 2 adet Ni-CrNi ısıl çift kullanılarak ölçülmüştür. Deneylede inert ortam sağlamak için azot gazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Isıl bozondurma deney sistemi (otoklav)



Şekil 3.2 Otoklav



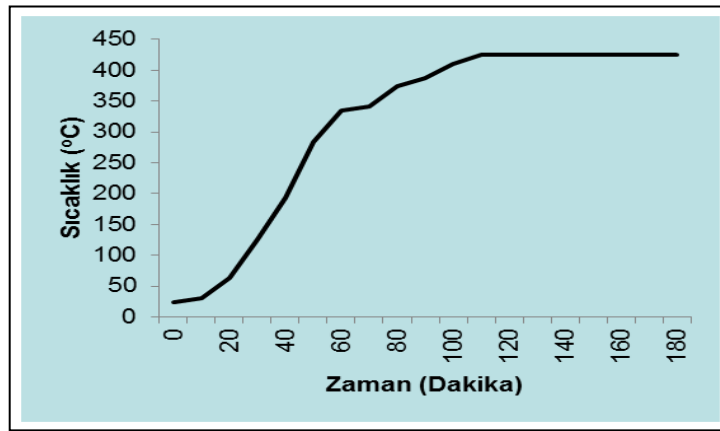
Şekil 3.3 Deneş sistemi

### 3.3 Yöntem

#### 3.3.1 Isıl bozundurma deneyi

Isıl bozundurma deneyleri katalizörsüz ve katalizörlü olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm deneylerde toplam 15 gr atık kullanılmıştır. Deney sistemine malzeme konduktan sonra flanşlar cıvata ile sıkıldı ve hava alması önlenmiştir. Hem sızdırmazlık testi hem de inert ortam sağlamak için 8-10 bar arasında vanadan otoklava N<sub>2</sub> gazı verilmiştir. Daha sonra sızdırmazlık testi yapılmasına müteakip 5-10 dakika bekledikten sonra gaz boşaltılmıştır.

Reaktör yüksek sıcaklık fırınına yerleştirildikten sonra fırın içi sıcaklığı ayarlamak için PID sıcaklık kontrol ediciye bağlı olan Ni-CrNi ısıl çifti fırınla reaktörün arasına yerleştirilmiştir. Reaktör içi sıcaklığı kontrol etmek için Ni-CrNi ısıl çiftli sıcaklık göstergesi reaktör içine monte edilmiş 3-4 mm çapındaki ağzı kapalı borunun içine konulmuştur. Daha sonra fırın çalıştırılarak deney başlatılmıştır. Yüksek sıcaklık fırınının sıcaklığı sıcaklık kontrol edici (PID) ile 10 dk aralıklarla 100 °C artırılmıştır. Şekil 3.4’de sıcaklığın zamanla değişimi görülmektedir. Otoklav içi, fırın içi sıcaklık ve basınç her 10 dakikada kayıt altına alınmıştır. Otoklav içi istenilen sıcaklığa ulaştığında bekleme süresi kadar aynı sıcaklıkta bekletilmiştir. Deney sonunda otoklav fırından çıkarılarak oda sıcaklığında soğutulmuştur.



Şekil 3.4 Sıcaklığın zamanla değişimi (yaklaşık 3.54 °C /dk)

Deneyleerde farklı parametreler kullanılarak sıvı, katı ve gaz ürün miktarlarındaki değişimler ölçülmüştür. Bu parametrelerin ilki sıcaklıktır. Deneyleer 375, 400, 425 ve 450 °C sıcaklıklarında yapılmıştır. PS'nin tek başına yapılan ısıl bozundurma deneyleeri ise 325, 350, 375 ve 400 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. PP ve PS'nin yalnız ısıl bozundurmasından sonra çizelge 3.3'de verilen karışımların deneyleeri bu dört sıcaklıkta yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Karışım deneyleeri

Karışım Adı	Karışım Oranı		
PP/PS	1/1		
PP/PS/AA	1/1/1		
PP/AA	1/1	3/1	5/1
PP/PS/HVGO	1/1/1		
PP/HVGO	1/1	3/1	5/1

Bekleme süresinin etkisinin belirlenmesi için belli sıcaklıkta 30,60 ve 90 dakika bekleme süreleri ile çizelge 3.4'deki deneyleer yapılmıştır.

Çizelge 3.4 Süre deneyleeri

Deney Adı	Deneyin yapıldığı sıcaklık (°C)
PP	375
PS	325
PP/PS 1/1	375
PP/PS/AA 1/1/1	375
PP/AA 1/1	400
PP/AA 5/1	400
PP/PS/HVGO	375
PP/HVGO 1/1	375
PP/HVGO 5/1	375

Daha sonra hazırlanan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destek maddeli Cu, Ni ve Zr metal tuzlarından sentezlenen katalizörlerle çizelge 3.5'deki deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3.5 Katalizörlü ısı bozundurma deneyleri

Katalizör	Deneyin Adı
% 5 Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PP T375 PP/PS 1/1 T375 PP/AA 5/1 T400 PP/HVGO 5/1 T375
% 10 Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
% 5 Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
% 10 Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
% 5 Zr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
% 10 Zr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Yapılan bu deneylerin sonunda reaktör oda sıcaklığında soğutulmuştur. Daha sonra vana açılarak içindeki gaz boşaltılmıştır. Flanşlardaki civatalar sökülerek reaktör içindeki sıvı ve katıyı alıp tartılmıştır. Sıvı ürün ve katı kalıntının miktarları tartım ile bulunmuş ve toplam reaktöre konan maddeden sıvı+katı miktar çıkartılarak gaz+kayıp ürün miktarı tespit edilmiştir. Sıvı, katı ve gaz+kayıp ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

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

$$\% \text{ Katı kalıntı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre konulan madde miktarı, g}} \times 100$$

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

Isıl bozundurma deney sisteminde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı (Toplam Dönüşüm) olarak kabul edilmiştir ve oluşan katı kalıntının reaktöre konulan madde miktarından çıkarılması ile belirlenmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre konulan madde miktarı, g} - \text{katı kalıntı, g}}{\text{Reaktöre konulan madde miktarı, g}} \times 100$$

### 3.3.2 Katalizör hazırlanması

Isıl bozundurmada katalizör olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destek maddeli %5 ve %10'luk Cu, Ni ve Zr metal tuzlarından sentezlenen katalizörler kullanılmıştır. Destek maddesi olan  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Damla Kimya Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir. Katalizör hazırlama emdirme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Burada destek malzemesinin gözeneklerine istenilen konsantrasyonda metal tuzu çözeltisi ile doldurulmuştur. Aşağıda katalizör hazırlanması ile ilgili örnek verilmiştir.

%10 Cu metali içeren 15 g  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü hazırlamak için 13.5 g  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve 1.5 g Cu metali gerekli olduğu hesaplanmıştır. Cu metali  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  tuzundan sağlanmıştır.

- 1.5 g Cu metali için gerekli  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  tuzu miktarı,  $(232.59 \text{ g } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} / 63.55 \text{ g Cu}) \cdot 1.5 \text{ g} = 5.489 \text{ g}$  eşitliği ile bulunur.
- 5.489 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  tuzu tartılır ve 20 mL saf suda çözülür.
- Çözeltiye 13.5 g  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eklenir.
- 24 saat çözelti- taşıyıcı temas süresi sonunda  $120^\circ\text{C}$  'da 4 saat etüvde kurutulur.
- $300^\circ\text{C}$  'da 30 dakika,  $450^\circ\text{C}$  'da 30 dakika ve  $750^\circ\text{C}$  'da 3 saat olmak üzere toplamda 4 saat kalsine edilir.

### **3.3.3 Sıvı ürünlerin analizleri**

Deneyleerin sonunda elde edilen sıvıların yakıt olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla alevlenme (parlama) noktası, fraksiyonlu destilasyon, anilin noktası analizleri yapılarak setan indeksi hesaplanmış olup, sıvı ürün bileşenlerinin belirlenmesi için GC-MS analizi yapılmıştır.

### **3.3.4 Alevlenme (Parlama) noktası**

Sıvı bir yakıtın yanabilmesi için, bu yakıtın buharı ile havanın belirli oranlar dahilinde karışması gerekmektedir. Bir yakıt ne kadar kolay buhar haline gelebilirse, hava ile yanıcı bir karışım oluşturması da o derece 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. Motorin yakıtlarında alevlenme noktası minimum 55 °C, havacılık yakıtlarında ise 38 °C'dir.

Alevlenme noktası tayini Pensky-Martens Flash Point Tester cihazında yapılmıştır.

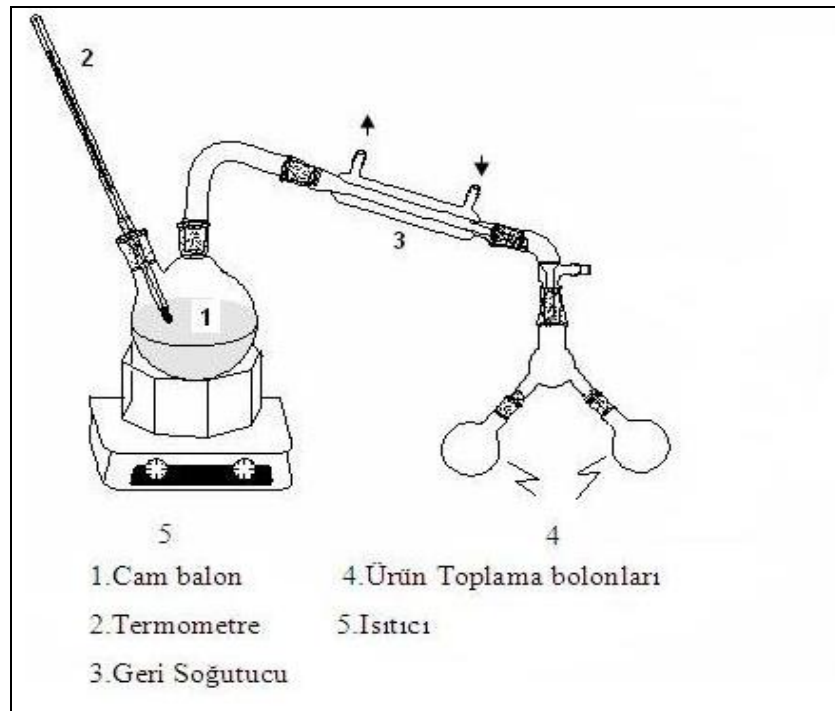
### **3.3.5 Fraksiyonlu destilasyon**

Fraksiyonlu destilasyon bir sıvı karışımındaki bileşenlerin önce buharlaştırılması ve sonrada soğutulması sonucunda birbirinden ayrıştırılması işlemidir. Destilasyon, kimi zaman birden çok sıvının oluşturduğu bir karışımdan sıvı ürünlerin ayrılması ve saflaştırılmasında, kimi zamanda safsızlık olarak nitelenen bir sıvının uzaklaştırılması

için tercih edilir. Çizelge 3.6’da destilasyon sistemi deney şartları ve şekil 3.5’de destilasyon deney düzeneği verilmiştir.

Çizelge 3.6 Destilasyon sistemi deney şartları

<b>Sıcaklık Aralığı</b>	0-150 °C	150-235 °C	235-350 °C
<b>Ürün</b>	İlk Ürün	Ara Ürün	Son Ürün



Şekil 3.5 Destilasyon düzeneği

### 3.3.6 Yoğunluk tayini

Fraksiyonlu destilasyon sonucu elde edilen ürünlerin yoğunlukları hangi yakıtın içerisinde değerlendirilmesi için belirlenmiştir. Yoğunluklar Anton Paar Density Meter cihazı ile bulunmuştur.

### 3.3.7 Anilin noktası tayini

Anilin, aromatik hidrokarbonları her zaman, parafinik hidrokarbonları ise sıcakta çözebilen bir çözücüdür. Hidrokarbonların ne kadar aromatik ya da ne kadar parafinik olduğunu anlamak için yapılır. Belirli bir hacimdeki hidrokarbonun, aynı hacimdeki anilin içerisinde, minimum çözünme sıcaklığına anilin noktası denir. Eşit miktarda sıvı numune ve eşit miktarda anilin kaba koyulur ve karıştırıcı ile karıştırılır. Ortam sıcaklığında görüntü bulanıktır. Sıcaklık artışı ile birlikte çözünme gerçekleşmeye başlarken ortam şeffaflaşır ve bu sıcaklık anilin noktası olarak kaydedilmiştir. Anilin noktası sıcaklığına bakılarak analizini yapmış olduğumuz numunenin aromatik ağırlıklı mı yoksa parafinik ağırlıklı mı olduğuna bakılmıştır.

### 3.3.8 Setan sayısı tayini

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 vuruntu 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 iki ayrı sıvı muhtelif nispetlerde karıştırılarak numune yakıtın vuruntusuna eşit vuruntu yapan durum setanın % si olarak tespit edilir. Burada kullanılan setan, kendiliğinden ateşlenme hassası çok iyi olan ve itibari olarak 100 kabul edilen bir mayi, Alfa – Metil

naftalin ise kendiliğinden ateşleme kabiliyeti çok zayıf ve itibari olarak "O" kabul edilen bir mayidir. Mesela %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. Çizelge 3.7'de dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı görülmektedir.

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

Çizelge 3.7 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

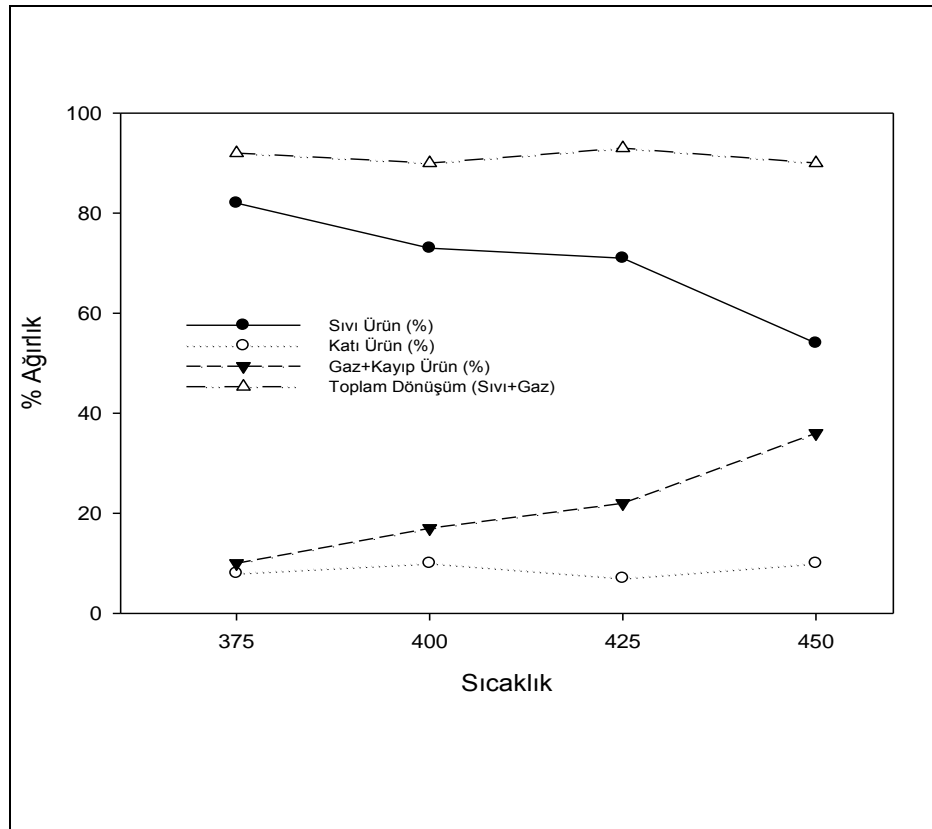
### 3.3.9 GC-MS analizleri

Sıvı ürün bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla GC-MS analizleri yapılmıştır. Sıvı ürün analizleri ThermoFinnigan marka GC-MS sisteminde RTX-5MS kapiler kolon (uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm) kullanılarak analizlenmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 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-1 ısıtma hızında 270 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir. Kapiler kolonda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 1 ml /dk dır. Split oranı 1/14 ve iyon kaynağı sıcaklığı 240°C'dir. Otonumuneci (Autosampler) enjeksiyon miktarı 1 µl dir. Bileşen tanımlanması Wiley kütüphanesinde yapılmıştır.

#### 4. DENEY BULGULARI

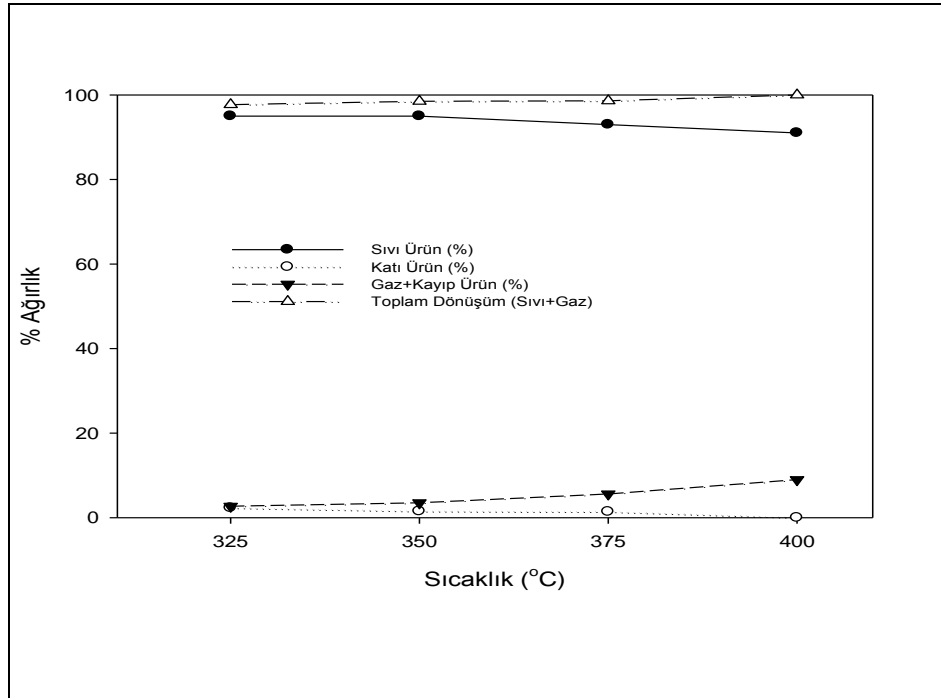
Bu çalışmada; plastik atıklar olan PP ve PS ile ağır aromatik ve HVGO petrokimyasallarının basınç altında ısı ve katalitik olarak eş-pirolizi yapılmıştır. PP ve PS plastik atıklarının ayrı ayrı ve belli oranlarda karışımları, rafinerilerin ağır vakum fraksiyonu (HVGO) ve Ağır Aromatik atıklar ile belli oranlarda karışımları ısı ve katalitik olarak eş-pirolizi tabi tutulmuştur. Oluşan ürünlere sıcaklığın, karışım oranının, bekleme süresinin ve katalizörün etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve deney sonucu elde edilen bulgular aşağıda açıklanmıştır.

##### 4.1 Isıl Bozundurmaya Bozundurma Sıcaklığının Etkisi



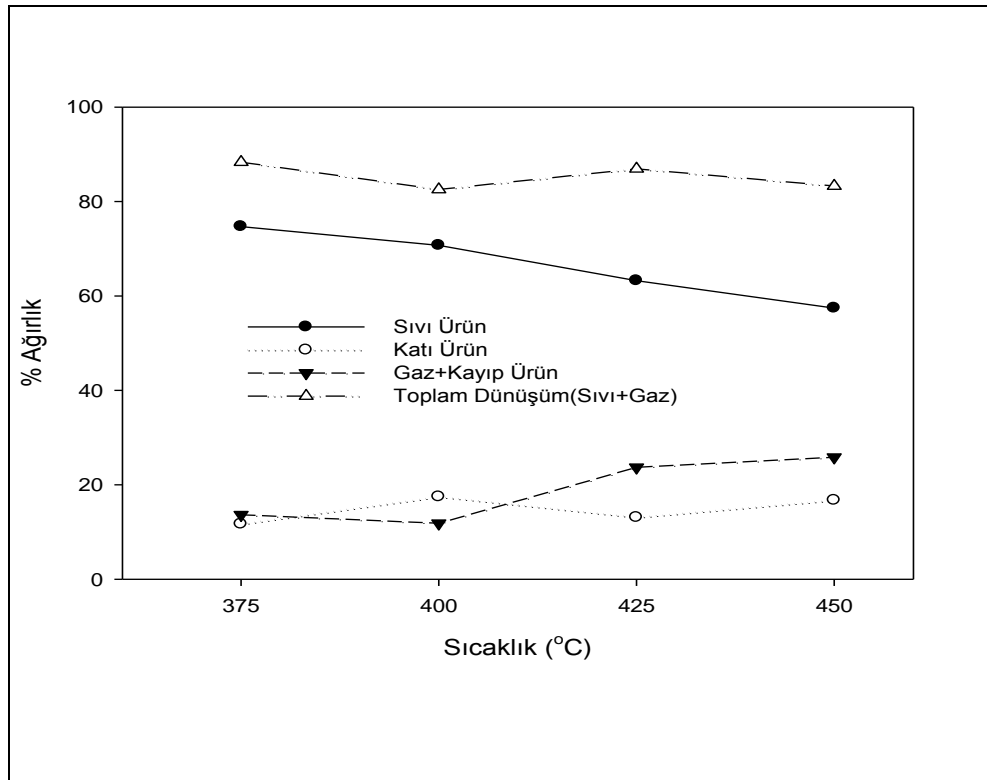
Şekil 4.1 PP'nin ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP'nin ısı bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C sıvı ürün miktarı %82.30, katı kalıntı miktarı %8.07, gaz + kayıp miktarı ise %9.63 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %91.93 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 375 °C'de %82.30 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %72.71, katı için %10.26, gaz + kayıp miktarı için %17.13 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %10 oranında düşmüştür. Gaz ürünler %8 oranında artmıştır. Sıvı üründeki düşüş PP polimerinin 375 °C'de bozunduğu, sıcaklığın yükselmesi ile sıvı ürünün gaz ürününe dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400°C'den 425°C'ye yükseltildiğinde aynı şekilde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında fazlaca bir düşüş, gaz miktarında ise fazlaca bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında ise az dalgalanma olsa da ciddi değişim olmamıştır.



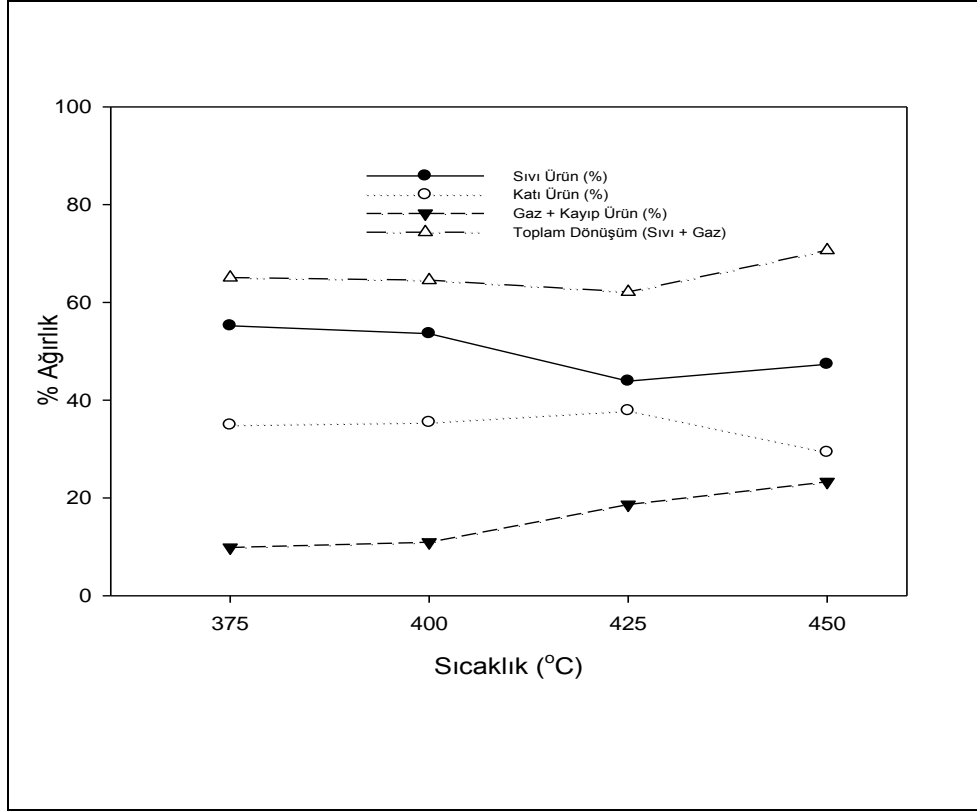
Şekil 4.2 PS'nin ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PS'nin ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 325 °C'de %94.84, katı kalıntı miktarı %2.35, gaz+kayıp ürün miktarı ise %2.81 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün miktarı en yüksek 325 °C'de gerçekleşmiştir. Sıcaklık 325 °C'den 350 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarı %94.80, katı kalıntı miktarı %1.55, gaz+kayıp ürün miktarı ise %3.65 olmuştur. Sıvı ürün miktarında çok az bir düşüş olmuş, katı kalıntı miktarı yaklaşık %1 azalmış, gaz ürün miktarı ise yaklaşık %1 oranında artmıştır. Sıcaklık 350 °C'den 375 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarı %93.28, katı kalıntı miktarı %1.38, gaz+kayıp ürün miktarı ise %5.34 bulunmuştur. Sıcaklık 400 °C'ye çıkartıldığında sıvı ürün miktarı %91.25 olarak bulunmuştur. Katı kalıntı miktarı ise oluşmamıştır. Gaz ürün miktarı ise %8.75 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile PS tamamen bozunmuş, ancak sıcaklık yükselmesiyle sıvı ürünlerde gaz fazına geçmiştir. Toplam dönüşüm miktarı sıcaklık artışı ile artmış 400 °C'de %100 olarak gerçekleşmiş, ancak sıvı ürün miktarında düşüş olmuştur.



Şekil 4.3 PP/PS'nin (1/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

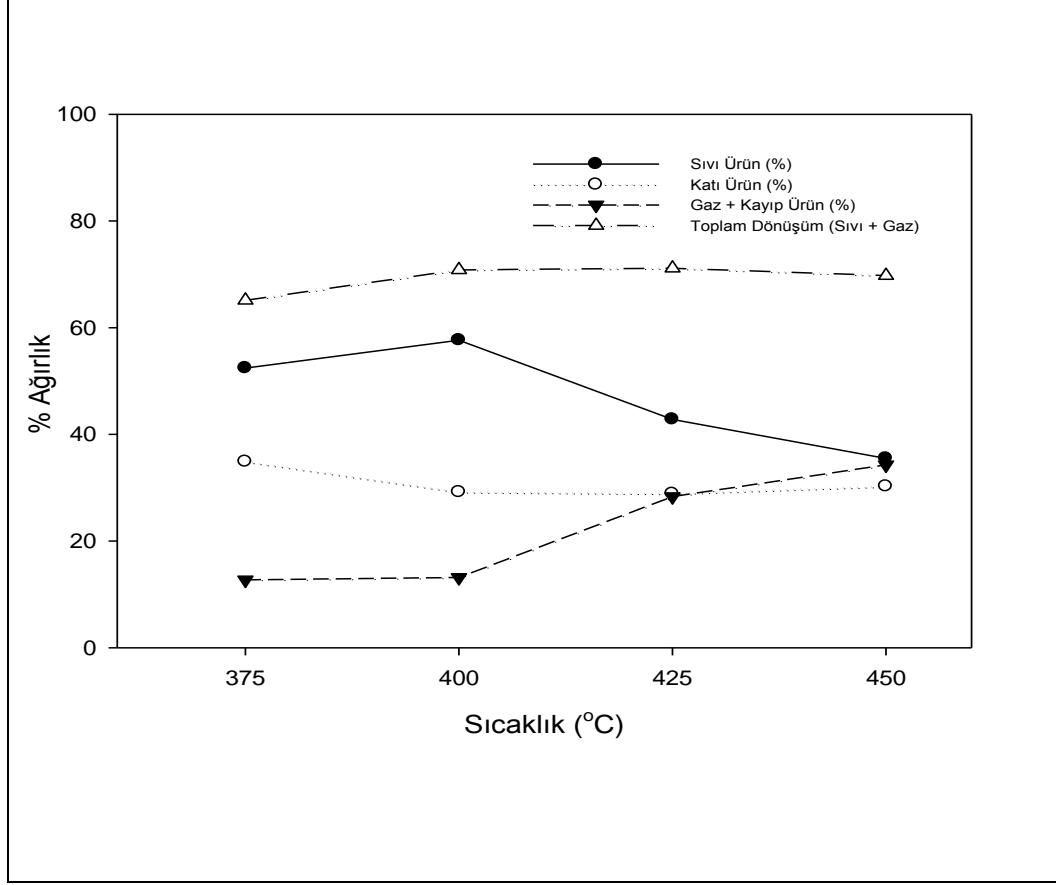
PP/PS'nin (1/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de sıvı ürün miktarı %74.70, katı kalıntı miktarı %11.66 , gaz + kayıp miktarı ise %13.64 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %88.34 olarak en yüksek bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 375 °C'de %74.70 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %70.71, katı için %17.45, gaz + kayıp miktarı için %11.83 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %4 oranında azalma olmuştur. Katı kalıntı miktarı %6 oranında artmıştır. Gaz ürünler ciddi bir değişim olmamıştır. Sıvı ürünlerdeki düşüş; sıvı ürünün karbonizasyonu ile katı ürün miktarını artmış, sıvı ürün miktarı azalmıştır şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarı %6'lık düşüş ile %57.43 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık yükselmesi ile sıvı ürünlerin gaz fazına geçmesi nedeniyle gaz miktarında ise 425 °C'deki miktara göre %2'lik artış meydana gelerek %25.85 olarak gerçekleşmiştir. Toplam dönüşüm miktarında 375 °C'den 400 °C'ye geçişte %6'lık bir düşüş olmuş olup, en yüksek dönüşüm 375 °C'de %88.34 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.4 PP/PS/AA'nın (1/1/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/PS/AA'nın (1/1/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.4'de verilmiştir. 375 °C'de sıvı ürün %55.22, katı kalıntı miktarı %34.92 , gaz + kayıp miktarı ise %9.86 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %65.08 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün miktarı 375 °C'de en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkarıldığında sıvı ürün miktarı %53.60, katı kalıntı miktarı %35.47, gaz + kayıp miktarı için %10.94 olmuştur. Sıvı ürün, katı kalıntı ve gaz + kayıp miktarında çok büyük değişiklikler olmamıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye çıkarıldığında sıvı ürün miktarı %10'luk düşüşle %43.49, gaz + kayıp miktarı %8'lik artışla %18.64 olarak gerçekleşmiştir. Sıvı ürünler sıcaklık artışı ile birlikte gaz fazına geçmiştir. Sıcaklık 425 °C'den 450°C'ye çıkarıldığında sıvı ürün miktarı %47.45, katı kalıntı miktarı %29.35, gaz + kayıp miktarı için %23.29 olmuştur. Toplam dönüşüm %70.65 ile en yüksek olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık artışı bir önceki sıcaklığa göre sıvı ürün miktarı ve gaz ürün

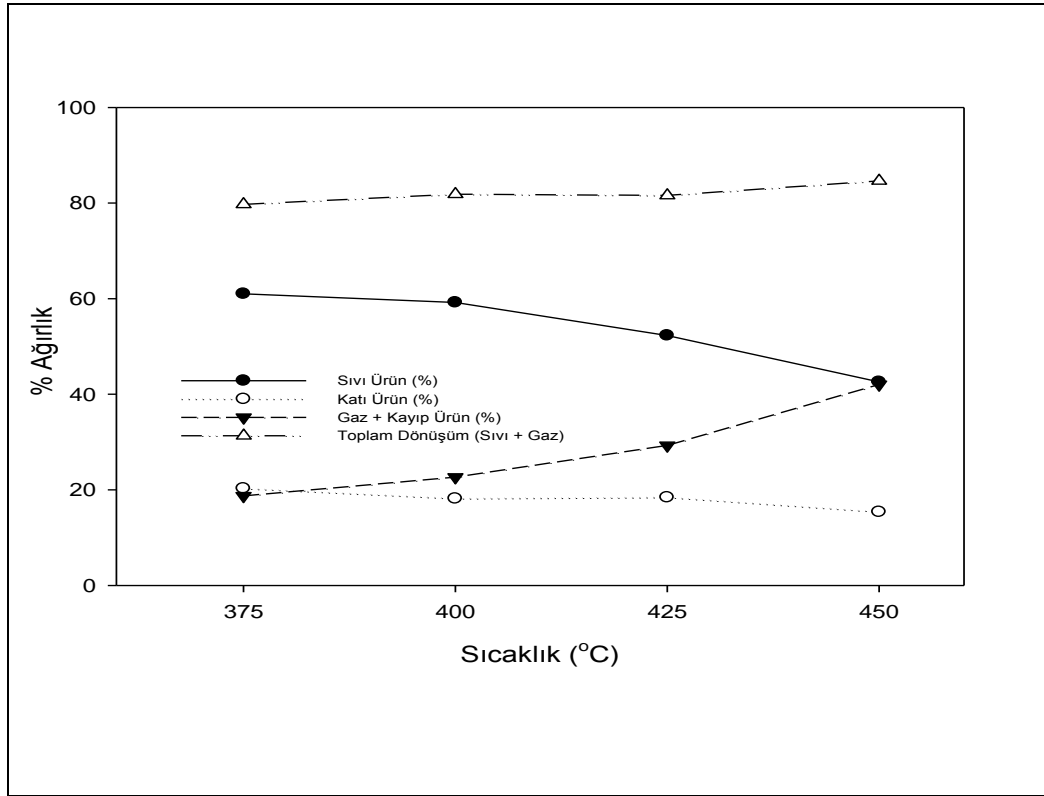
miktarını artırmış, katı kalıntı miktarını azaltmıştır. Sıcaklık artışı ile katı ürünler sıvı ürüne dönüşmüş ve aynı şekilde sıvı ürünlerde gaz fazına geçmiştir.



Şekil 4.5 PP/AA'nın (1/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/AA'nın (1/1) ısıl bozunmasında 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 %52.42, katı kalıntı miktarı %34.86, gaz + kayıp miktarı ise %12.72 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %65.14 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 400 °C'de %57.66 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %57.66, katı için %29.17, gaz + kayıp miktarı için %13.17 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %5 oranında artış olmuştur. Katı kalıntı miktarı %5 oranında

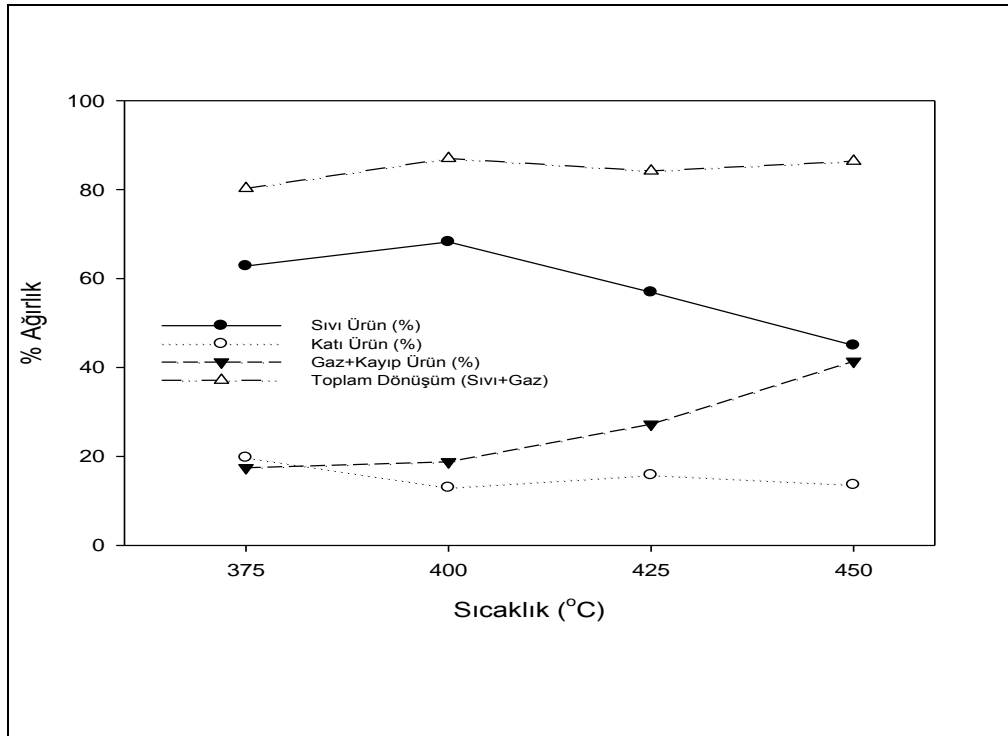
azalmıştır. Gaz ürünler ciddi bir değişim olmamıştır. Sıvı üründeki artış PP nin AA ile ısıl bozunması 400 °C’de tam gerçekleşmiştir. Sıcaklık 400 °C’den 425 °C’ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklık 425 °C’den 450 °C’ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında fazlaca bir düşüş, gaz miktarında ise fazlaca bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında 375 °C’den 400 °C’ye geçişte %5’lik bir artış olmuş, diğer sıcaklık artışlarında ise az dalgalanma olsa da ciddi değişim olmamıştır.



Şekil 4.6 PP/AA'nın (3/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

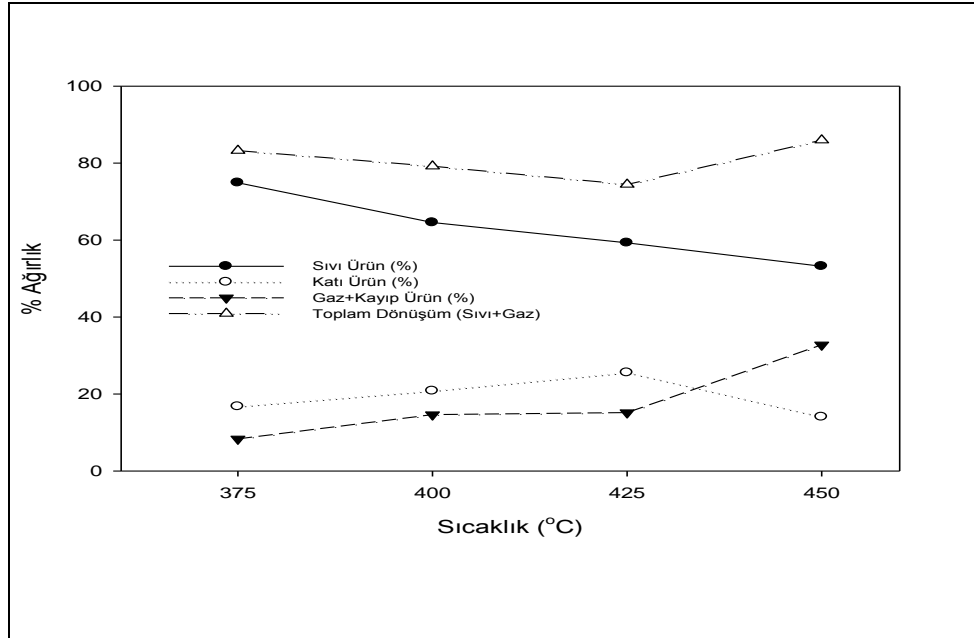
PP/AA'nın (3/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C sıvı ürün miktarı %61, katı kalıntı miktarı %20.27, gaz + kayıp miktarı ise

%18.73 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %79.73 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 375 °C'de %61 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %59.19, katı için %18.16, gaz + kayıp miktarı için %22.65 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %1 oranında düşmüştür. Gaz ürünler %4 oranında artmıştır. Sıvı üründeki düşüş PP polimerinin 375 °C'de bozunduğu, sıcaklığın yükselmesi ile sıvı ürünün gaz ürününe dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde aynı şekilde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında bir düşüş, gaz miktarında ise bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında ise az dalgalanma olsa da ciddi değişim olmamıştır.



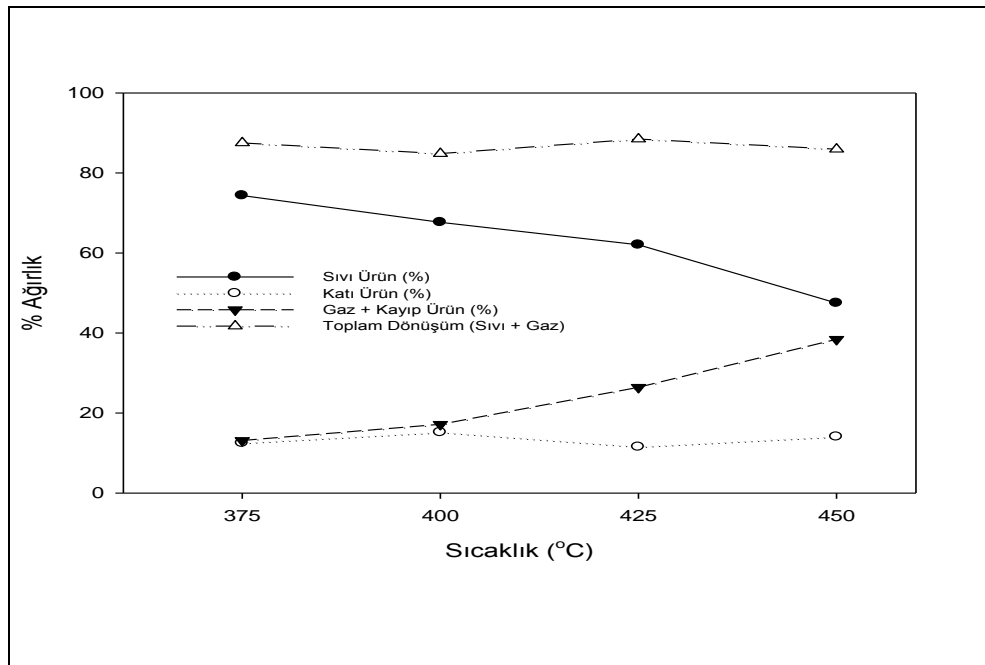
Şekil 4.7 PP/AA'nın (5/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/AA'nın (5/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.7'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de sıvı ürün miktarı %62.80, katı kalıntı miktarı %19.75, gaz + kayıp miktarı ise %17.45 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %80.25 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 400 °C'de % 68.24 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %68.24, katı için %12.99, gaz + kayıp miktarı için %18.77 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %5 oranında artış olmuştur. Katı kalıntı miktarı %7 oranında azalmıştır. Gaz ürünler ciddi bir değişim olmamıştır. Sıvı üründeki artış PP nin AA ile ısıl bozunması 400 °C'de tam gerçekleşmiştir. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında fazlaca bir değişim olmamıştır. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında fazlaca bir düşüş, gaz miktarında ise fazlaca bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında 375 °C'den 400 °C'ye geçişte %7'lik bir artış olmuş, diğer sıcaklık artışlarında ise az dalgalanma olsa da ciddi değişim olmamıştır.



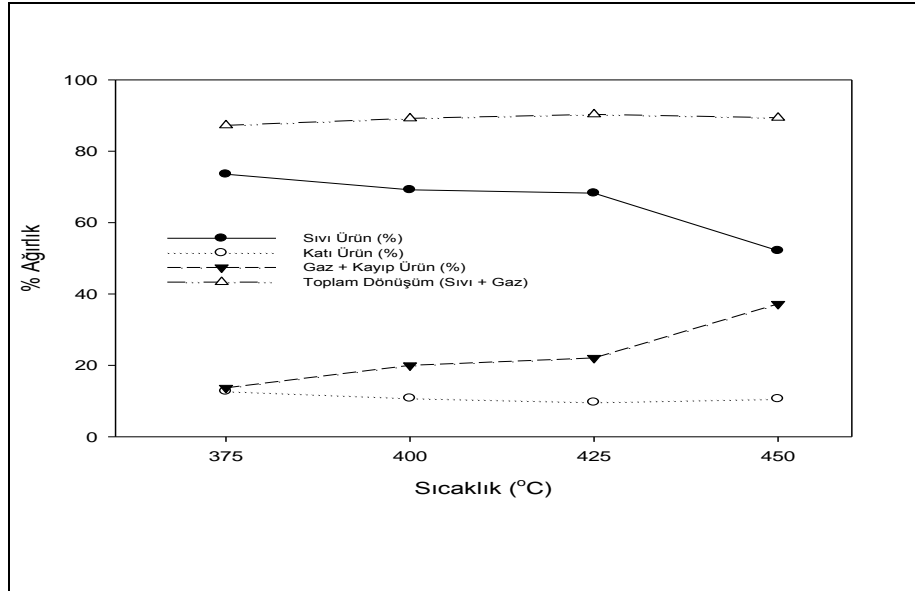
Şekil 4.8 PP/PS/HVGO'nun (1/1/11) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/PS/HVGO'nun (1/1/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de sıvı ürün miktarı %74.90, katı kalıntı miktarı %16.76, gaz + kayıp miktarı ise %8.34 olarak bulunmuştur. Toplam dönüşüm değeri ise %83.24 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün miktarı 375 °C'de %74.90 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %64.55, katı için %20.82, gaz + kayıp miktarı için %14.63 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %10 oranında düşmüştür. Gaz ürünler %6 oranında artmıştır. Sıvı üründeki düşüş sıcaklığın yükselmesi ile sıvı ürünün gaz ürüne dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde aynı şekilde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında ise %5'lik artış meydana gelip %25.55 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı ürün ve katı kalıntı miktarında bir düşüş, gaz miktarında ise iki kat artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında gaz ürünün fazla olması nedeniyle 450 °C'de %85.97 olarak en yüksek gerçekleşmiştir.



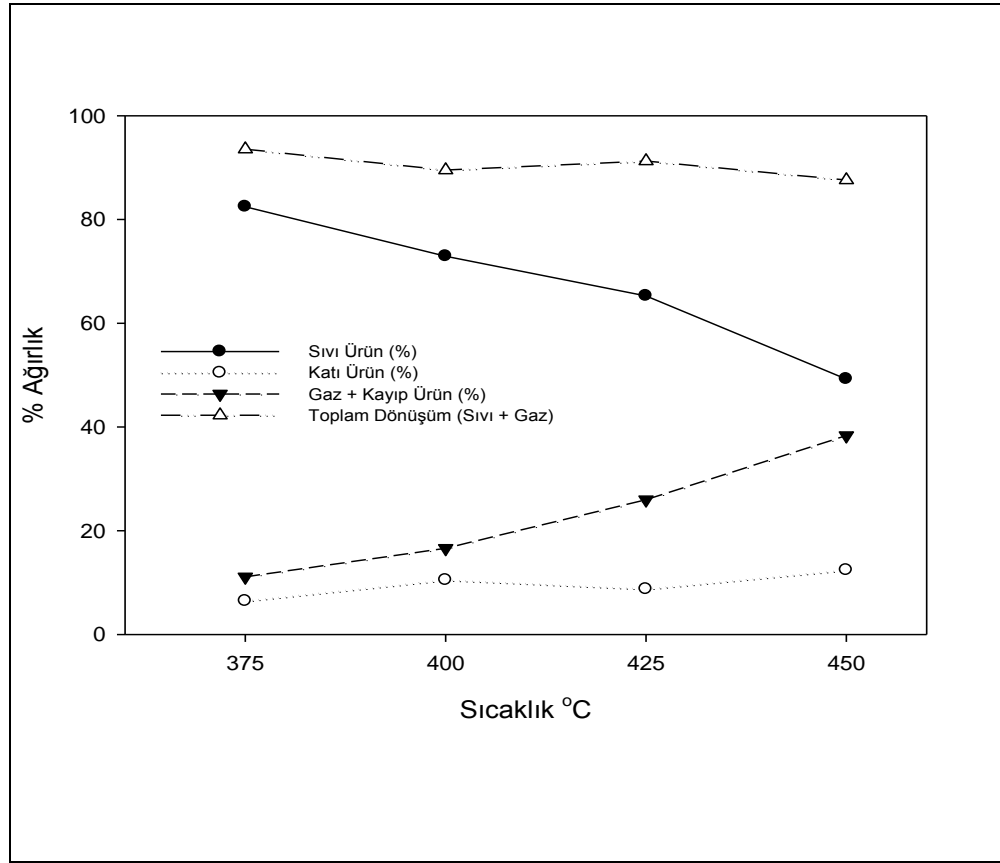
Şekil 4.9 PP/HVGO'nun (1/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/HVGO'nun (1/1) ısı bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.9'da verilmiştir. Yapılan deneylerde 375 °C'de sıvı ürün miktarı %73.31, katı kalıntı miktarı %13, gaz + kayıp miktarı ise %13.69 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %87 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün miktarı 375 °C'de %73.31 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %67.67, katı için %15.17, gaz + kayıp miktarı için %17.17 olmuştur. Sıvı ürün miktarındaki %6'lık düşüşe karşılık gaz ürünler %4 oranında artmıştır. Sıvı üründeki düşüş PP polimerinin 375 °C'de bozunduğu, sıcaklığın yükselmesi ile sıvı ürünün gaz ürüne dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde aynı şekilde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarı %11.52'lik oranla en düşük 425 °C'de oluşmuştur. Ayrıca toplam dönüşüm miktarı %88.48'lik değerle en yüksek gerçekleşmiştir. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında %15 oranında bir düşüş, gaz miktarında ise %12 oranında bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarı ise %3 oranında düşüşle %85.92 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.10 PP/HVGO'nun (3/1) ısı bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/HVGO'nun (3/1) ısı bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C sıvı ürün miktarı %73.56, katı kalıntı miktarı %12.75 , gaz + kayıp miktarı ise %13.69 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %87.25 olarak en yüksek bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 375 °C'de %73.56 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %69.19, katı için %10.80, gaz + kayıp miktarı için %20.01 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %4 oranında azalma olmuştur. Katı kalıntı miktarı %2 oranında azalmıştır. Gaz ürünler %7 oranında artmıştır. Sıvı üründeki düşüş; sıvı ürünlerin gaz fazına geçmesi şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarında azalma, gaz ürün miktarında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarı %9.66'lık oranla en düşük gerçekleşmiştir. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarı %17'lik düşüş ile %52.15 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık yükselmesi ile sıvı ürünlerin gaz fazına geçmesi nedeniyle gaz miktarında ise 425 °C'deki miktara göre % 13'lük artış meydana gelerek %38.35 olarak en yüksek gerçekleşmiştir. Toplam dönüşüm miktarında çok fazla dalgalanma olmayıp, en yüksek dönüşüm 425 °C'de %90.34 olarak gerçekleşmiştir.



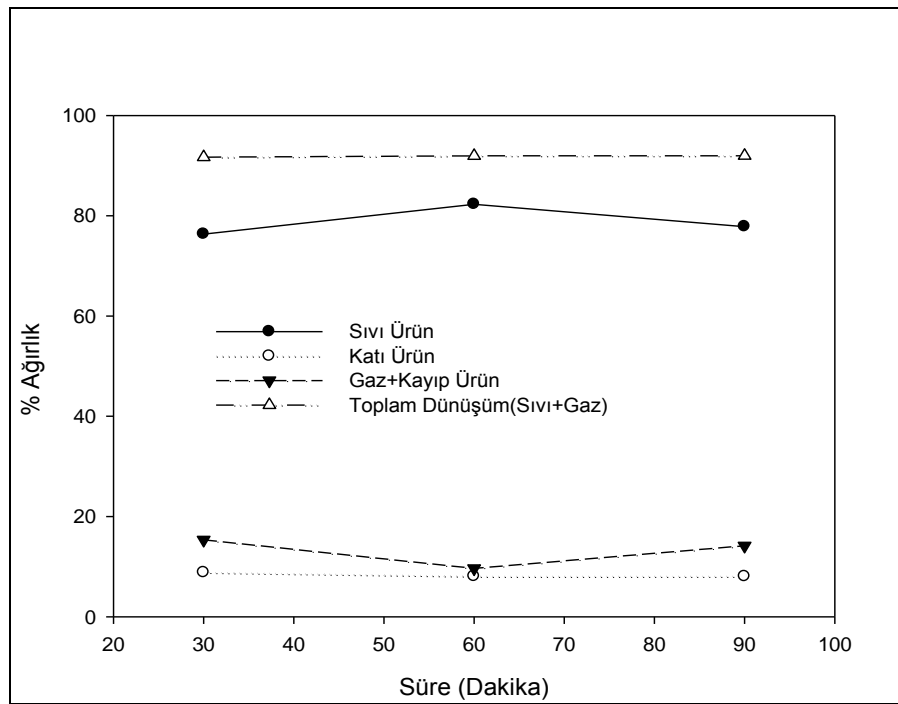
Şekil 4.11 PP/HVGO'nun (5/1) ısıl bozunmasının sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşümün (Sıvı+Gaz) sıcaklık ile değişimi

PP/HVGO'nun (5/1) ısıl bozunmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de sıvı ürün miktarı %82.45, katı kalıntı miktarı %6.45, gaz + kayıp miktarı ise %11.10 olarak bulunmuştur. Yine aynı sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri ise %93.55 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde sıvı ürün miktarı 375 °C'de %82.45 olarak en yüksek bulunmuştur. Sıcaklık 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında dönüşüm değerleri sıvı için %72.92, katı için %10.48, gaz + kayıp miktarı için %16.60 olmuştur. Sıvı ürün miktarında %10 oranında azalma olmuştur. Sıcaklık 400 °C'den 425 °C'ye yükseltildiğinde sıvı ürün miktarında %7 oranında azalma, gaz ürün miktarında %9 oranında artış meydana gelmiştir. Katı kalıntı miktarında da %2'lik düşüş olmuştur. Sıcaklık 425 °C'den 450 °C'ye yükseltilmesi durumunda ise sıvı miktarında fazlaca bir düşüş, gaz miktarında ise fazlaca bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sıvı ürünlerin

yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarında az dalgalanma olsa da ciddi değişim olmamıştır.

#### 4.2. Isıl Bozundurmaya Bekleme Süresinin Etkisi

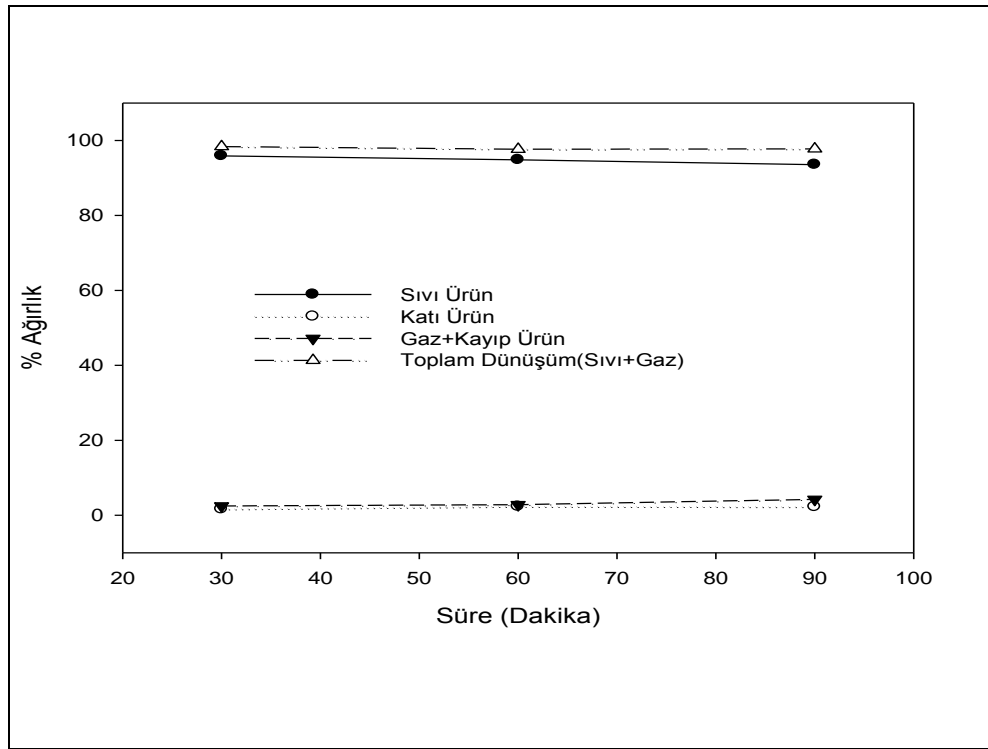
Yapılan deneylerde elde edilen ürünlere bekleme süresinin etkisinin görülmesi için reaktör içi sıcaklık istenilen seviye ulaştığında 30, 60 ve 90 dakika aynı sıcaklıkta bekletilmiştir. Yapılan deneylere ilişkin veriler aşağıdadır.



Şekil 4.12 PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %76.34, katı kalıntı miktarı %8.31 ve gaz +kayıp miktarı ise %15.35 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %91.69 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi %6 artarak %82.30 olarak gerçekleşmiştir. Bu artışın sebebi bekleme süresinin artırılması PP'nin

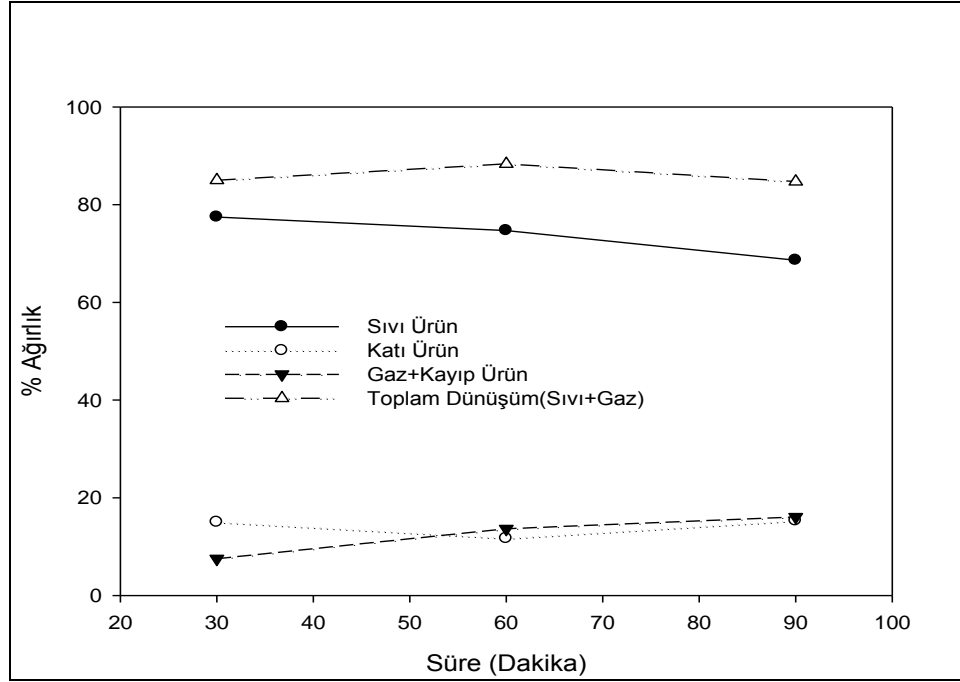
bozunmasını artırdığı şeklinde değerlendirilmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün miktarı %77.83, katı kalıntı miktarı %8.02, gaz+kayıp ürün miktarı %14.15 ve toplam dönüşüm %91.98 olarak gerçekleşmiştir. Sıvı ürün miktarındaki düşüşün ve gaz+kayıp miktarının artışının sebebi sürenin uzatılması ile meydana gelen sıvı ürünlerinin gaza dönüşmesi şeklinde tespit edilmiştir. Bekleme süresinin PP'nin ısıl bozundurmasında toplam dönüşüm miktarı oranına ise çok etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.13 PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.13'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 325 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %95.90, katı kalıntı miktarı %1.64 ve gaz +kayıp miktarı ise %2.47 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %98.36 olarak en yüksek bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesinde çok bir değişim olmamış ve %94.84 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya

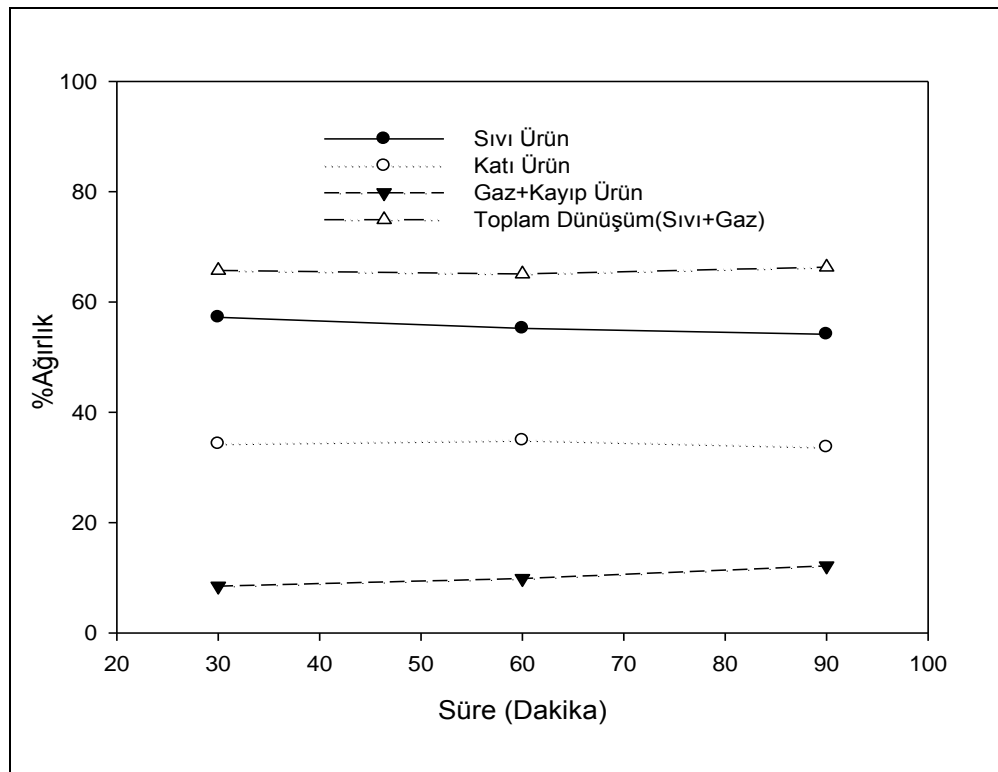
çıkartıldığında sıvı ürün miktarı %93.54, katı kalıntı miktarı %2.23, gaz+kayıp ürün miktarı %4.23 ve toplam dönüşüm %97.77 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 90 dakika olduğu deneyde gaz ürün miktarı çok az artış gösterse de bekleme süresinin PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerine çok etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.14 PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.14'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %77.47, katı kalıntı miktarı %15 ve gaz +kayıp miktarı ise %7.53 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %85 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi yaklaşık %3 azalarak %74.70 olarak gerçekleşmiştir. Bu azalışın sebebi PS atıklarının daha düşük sıcaklıkta bozunması ile oluşan sıvı ürünlerin gaz ürüne dönüşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Öyle ki bekleme süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya çıkmasıyla gaz ürün miktarı yaklaşık %6 oranında artarak %13.64 olarak gerçekleşmiştir. Aynı sürede

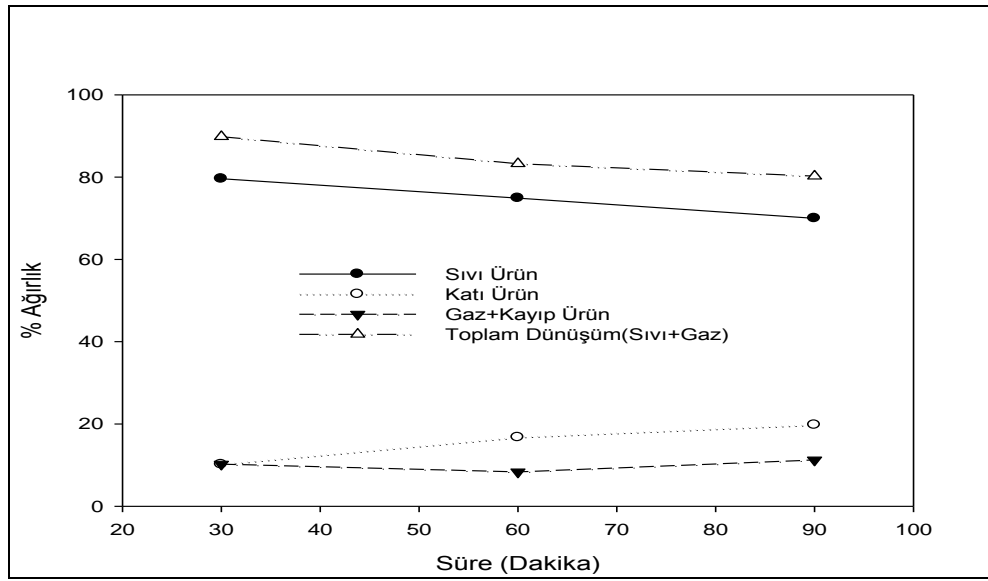
katı kalıntı miktarı ise %11.66 ile en düşük oranda gerçekleşmiştir. Katı kalıntı miktarının düşük sürede fazla olması PP atıklarının bozundurmasının tam olmaması, 90 dakika bekleme süresinde fazla olmasının nedeni ise uzun bekleme süresi nedeniyle ürünlerin yanarak karbonizasyon olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün miktarı %68.64, katı kalıntı miktarı %15.28, gaz+kayıp ürün miktarı %16.08 ve toplam dönüşüm %84.72 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.15 PP/PS/AA'nın (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/PS/AA'nın (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısı bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.15'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısı bozundurmada sıvı ürün miktarı %57.22, katı kalıntı miktarı %34.29 ve gaz +kayıp miktarı ise %8.49 olarak bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresinde yapılan deneyde toplam dönüşüm değeri ise %65.71 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya

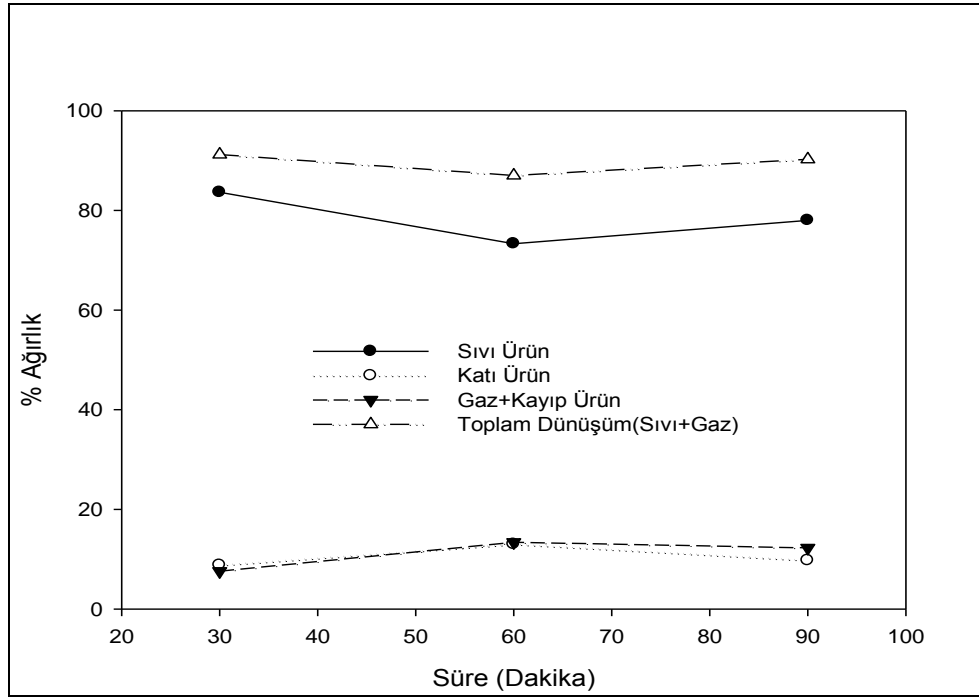
çıkartıldığında sıvı ürün, katı kalıntı ve gaz ürün oranları üzerinde çok etkisi olmamış, sıvı ürün %55.22, katı kalıntı %34.92 ve gaz +kayıp miktarı ise %9.86 olarak gerçekleşmiştir. Yine bu sürede toplam dönüşüm oranı %65.08 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya çıkmasıyla aynı şekilde oluşan ürünlere etkisi olmamış, sıvı ürün %54.16, katı kalıntı %33.68, gaz + kayıp miktarı ise %12.16 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında toplam dönüşüm değeri bir önceki bekleme süresine göre çok fazla değişmemiş ve %66.32 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16 PP/PS/HVGO'nun (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/PS/HVGO'nun (1/1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %79.61, katı kalıntı miktarı %10.18 ve gaz +kayıp miktarı ise %10.22 olarak bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresinde yapılan deneyde toplam dönüşüm değeri ise %89.82 olarak en yüksek bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi yaklaşık %5 azalarak %74.90, katı kalıntı yaklaşık %6 artarak %16.76 olarak gerçekleşmiş, gaz ürün için çok büyük bir değişim olmamıştır. Katı kalıntı miktarındaki artışın sebebi ortamdaki HVGO'nun sürenin

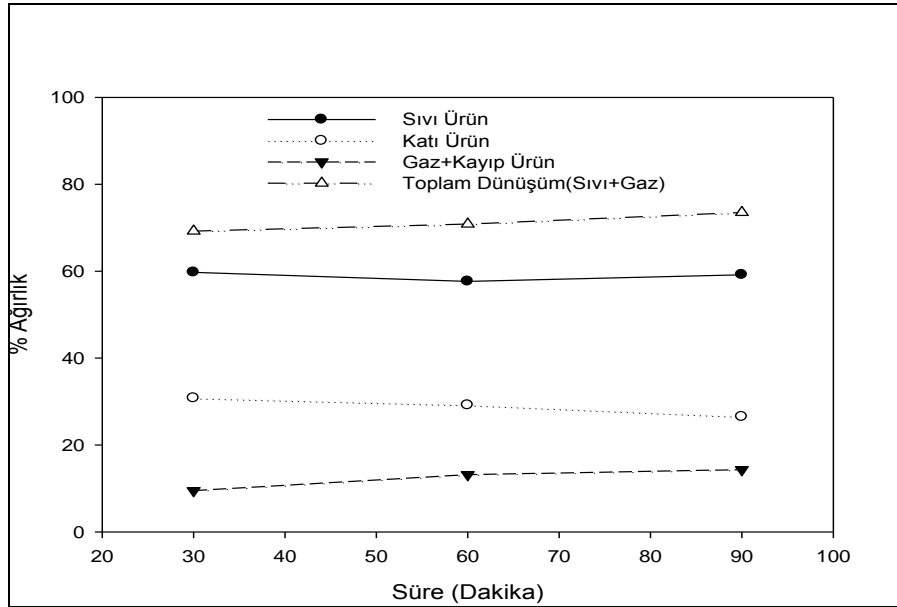
uzamasıyla karbonizasyona uğraması şeklinde yorumlanmıştır. Yine bu sürede toplam dönüşüm oranı % 83.24 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya çıkmasıyla sıvı ürün %68.98, katı kalıntı %19.78, gaz + kayıp miktarı ise %11.24 olarak gerçekleşmiştir. Sürenin uzamasıyla sıvı üründe düşüş, katı kalıntı ve gaz üründe artış olmuştur. Bu artışın sebebi sıvı fazdaki ürünlerin karbonizasyonu sonucu katı kalıntı oluşturması ve gaz fazına geçmesi şeklinde yorumlanmıştır. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında toplam dönüşüm değeri bir önceki bekleme süresine göre yaklaşık %3 azalarak, %80.22 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.17 PP/HVGO'nun (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/HVGO'nun (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %83.63, katı kalıntı miktarı %8.79 ve gaz +kayıp miktarı ise %7.58 olarak bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresinde yapılan deneyde toplam dönüşüm değeri ise %91.21 olarak en yüksek bulunmuştur. Bekleme süresi 60

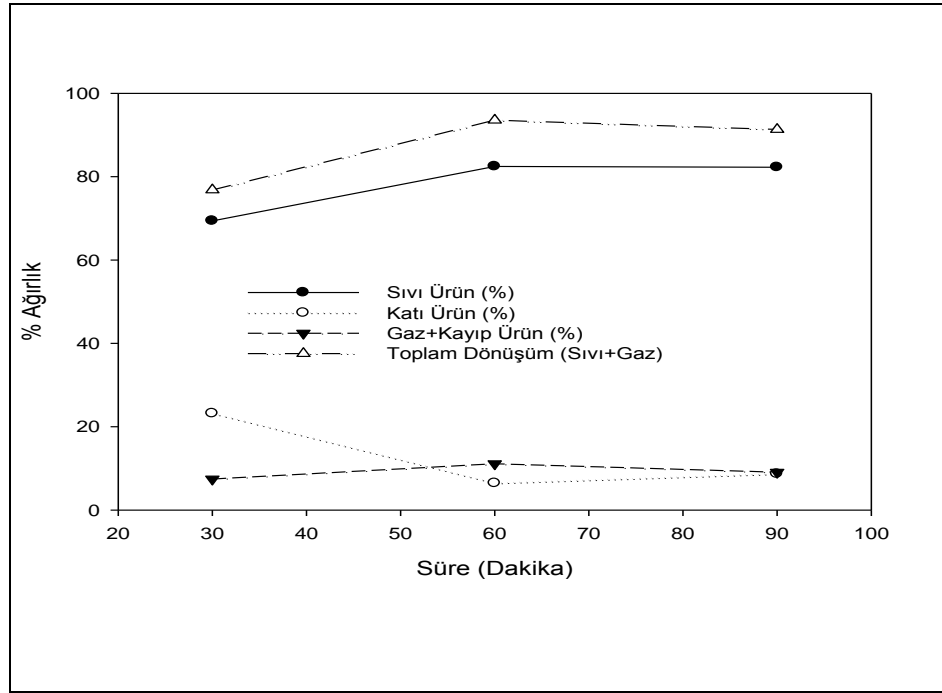
dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi yaklaşık %10 azalarak %73.31, katı kalıntı ve gaz ürünler ise yaklaşık %5 artarak, katı kalıntı için %13, gaz ürün için %13.69 olarak gerçekleşmiştir. Bu artışın sebebi ortamdaki HVGO'nun sürenin uzamasıyla karbonizasyona uğraması, PP atıklarının ise sürenin uzamasıyla sıvı faza geçen kısmının gaz fazına geçmesi şeklinde yorumlanmıştır. Yine bu sürede toplam dönüşüm oranı %87 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya çıkmasıyla sıvı ürün %77.99, katı kalıntı %9.76, gaz + kayıp miktarı ise %12.25 olarak gerçekleşmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında toplam dönüşüm değeri bir önceki bekleme süresine göre yaklaşık %3 artarak, %90.24 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.18 PP/AA'nın (1/1) 400 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/AA'nın (1/1) 400 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 400 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %59.74, katı kalıntı miktarı %30.78 ve gaz +kayıp miktarı ise %9.49 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %69.22 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi yaklaşık %2 azalarak %55.22 olarak gerçekleşmiştir. Bu azalışın sebebi oluşan sıvı

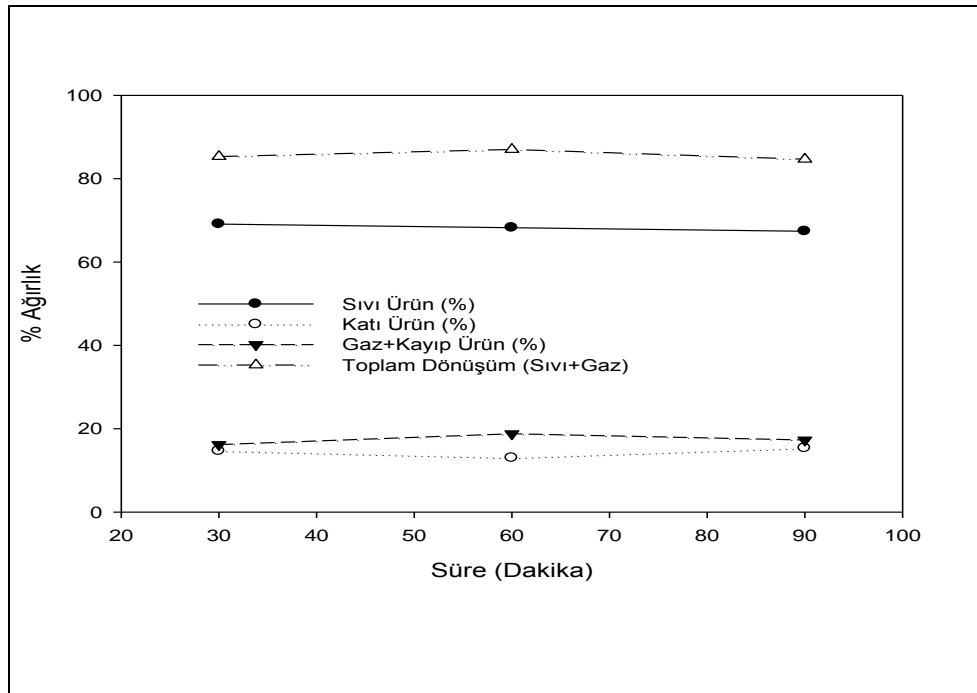
ürünün bekleme süresinin artmasıyla gaz fazına geçmesi şeklinde yorumlanmıştır. Yine bu sürede katı kalıntı miktarı %29.17, gaz ürün ise %13.17 oranında gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya çıkmasıyla sıvı ürün miktarında %2 artma olarak %59.17, katı kalıntı miktarı ise yaklaşık % 3 oranında azalmıştır. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında toplam dönüşüm değeri bir önceki bekleme süresine göre %3 artarak %73.50 olarak en yüksek gerçekleşmiştir.



Şekil 4.19 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.19'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %69.38, katı kalıntı miktarı %23.18 ve gaz +kayıp miktarı ise % 7.45 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %76 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesi yaklaşık %13 artarak %82.45 olarak gerçekleşmiştir. Bu artışın sebebi PP atıklarının 30 dakika bekleme süresinde bozunmayan miktarının sürenin uzamasıyla bozunması şeklinde yorumlanmıştır. Yine bu sürede katı kalıntı miktarı %6.45 ile en düşük

gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya çıkmasıyla sıvı ürün miktarında değişim olmamış, katı ürün miktarı ise yaklaşık % 2 oranında artmıştır. Katı kalıntını artması ortamda bulunan HVGO'nun sürenin uzamasıyla karbonizasyona olması şeklinde değerlendirmiştir. Bekleme süresi 90 dakikaya çıkartıldığında toplam dönüşüm değeri bir önceki bekleme süresine göre fazla değişmemiş ve %91.33 olarak gerçekleşmiştir.



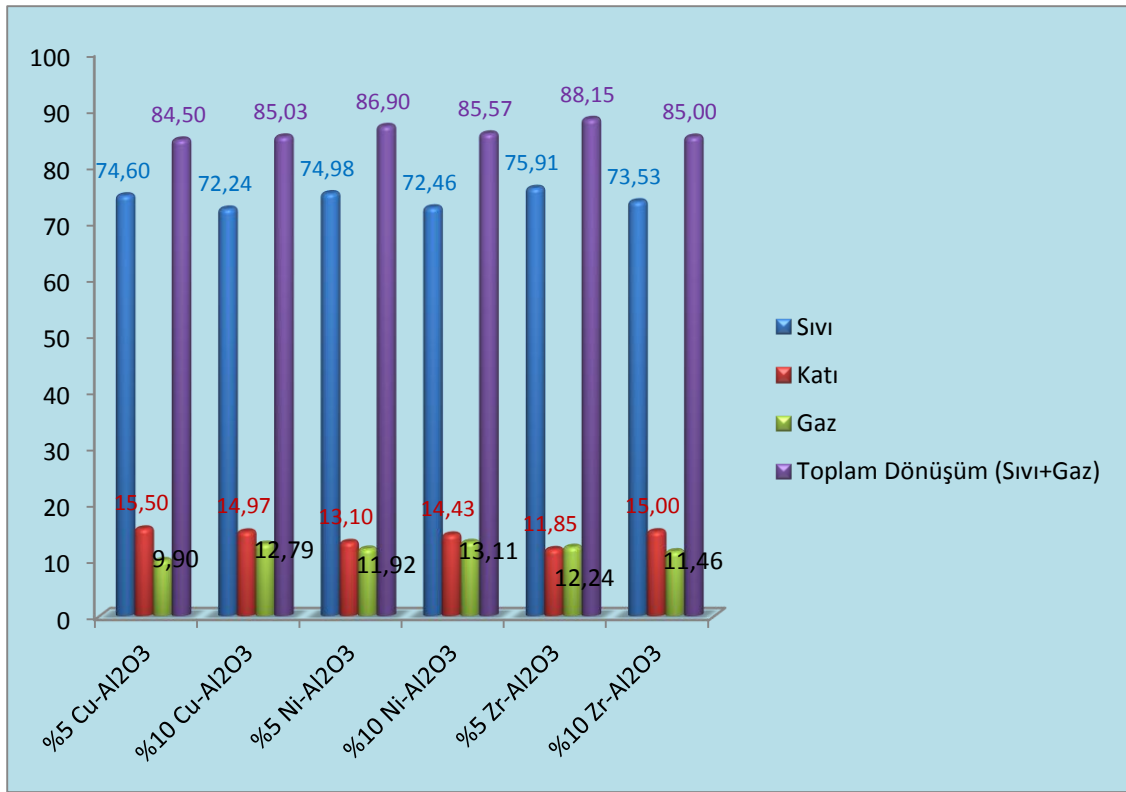
Şekil 4.20 PP/AA'nın (5/1) 400 °C'de yapılan ısıl bozundurmasına bekleme süresinin etkisi

PP/AA'nın (5/1) 400 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında oluşan sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüm değerlerinin bekleme süresi ile değişimi şekil 4.20'de verilmiştir. 400°C'de 30 dakika bekleme süresi ile yapılan ısıl bozundurmada sıvı ürün miktarı %69.10, katı kalıntı miktarı %14.70 ve gaz + kayıp miktarı ise %16.19 olarak bulunmuştur. Aynı sürede toplam dönüşüm değeri ise %85.30 olarak bulunmuştur. Bekleme süresi 60 dakikaya çıkartıldığında sıvı ürün yüzdesinde çok büyük bir değişim olmamış, %68.24 olarak bulunmuştur. Katı kalıntı miktarı %2 oranında azalmış, gaz ürün miktarı da %2 oranında artmıştır. Toplam dönüşüm miktarı bu bekleme süresinde %87.01 olarak en yüksek gerçekleşmiştir. Bekleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya

çıkmasıyla sıvı ürün miktarında yine çok büyük değişim olmamış, katı ürün miktarı ise yaklaşık %3 oranında artmıştır. Katı ürünün artması ortamda bulunan AA'nın sürenin uzamasıyla karbonizasyona olması şeklinde değerlendirmiştir. Bekleme süresi 90 dakika olduğu durumda toplam dönüşüm değeri %84.67 olarak gerçekleşmiştir.

#### 4.3 Isıl Bozundurmaya Katalizörlerin Etkisi

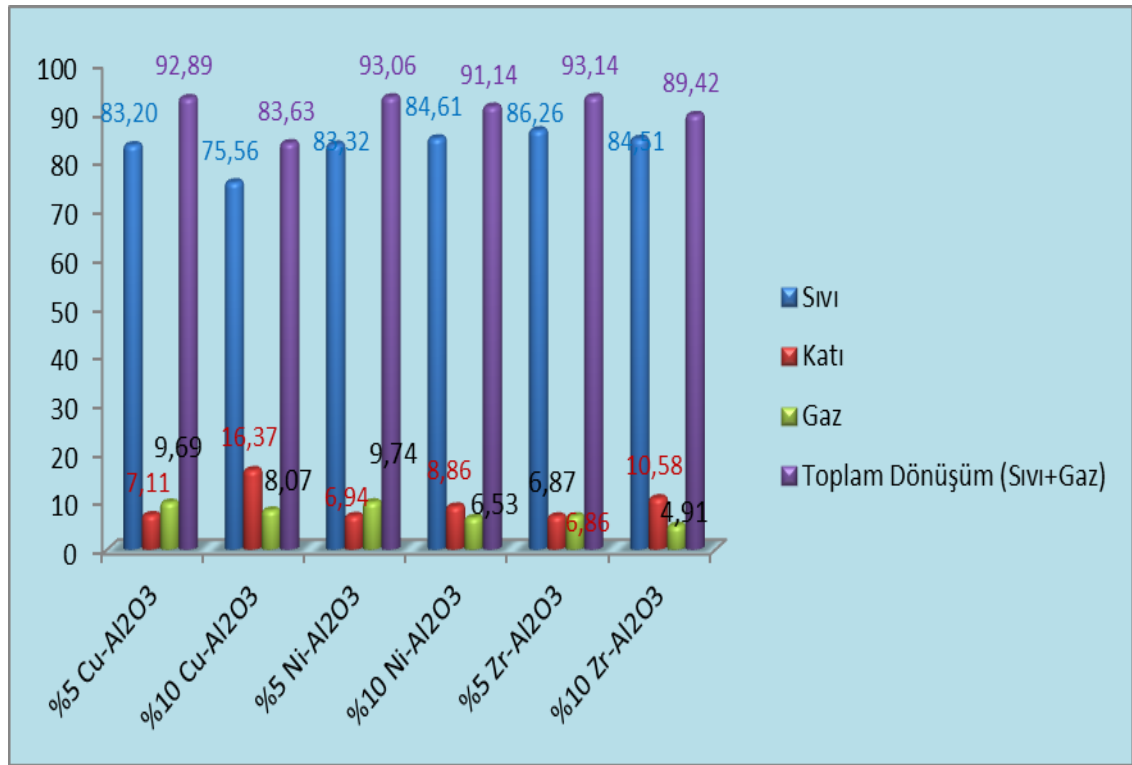
Isıl bozundurmaya katalizörlerin etkisini görmek amacıyla %5'lik ve %10'luk Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri hazırlanmıştır. Daha önce yapılan deneylerdeki verilere göre sıvı ürün miktarının en fazla olduğu sıcaklıklarda katalitik ısıl bozundurma deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylere ilişkin veriler aşağıdadır.



Şekil 4.21 PP'nin 375 °C'de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi

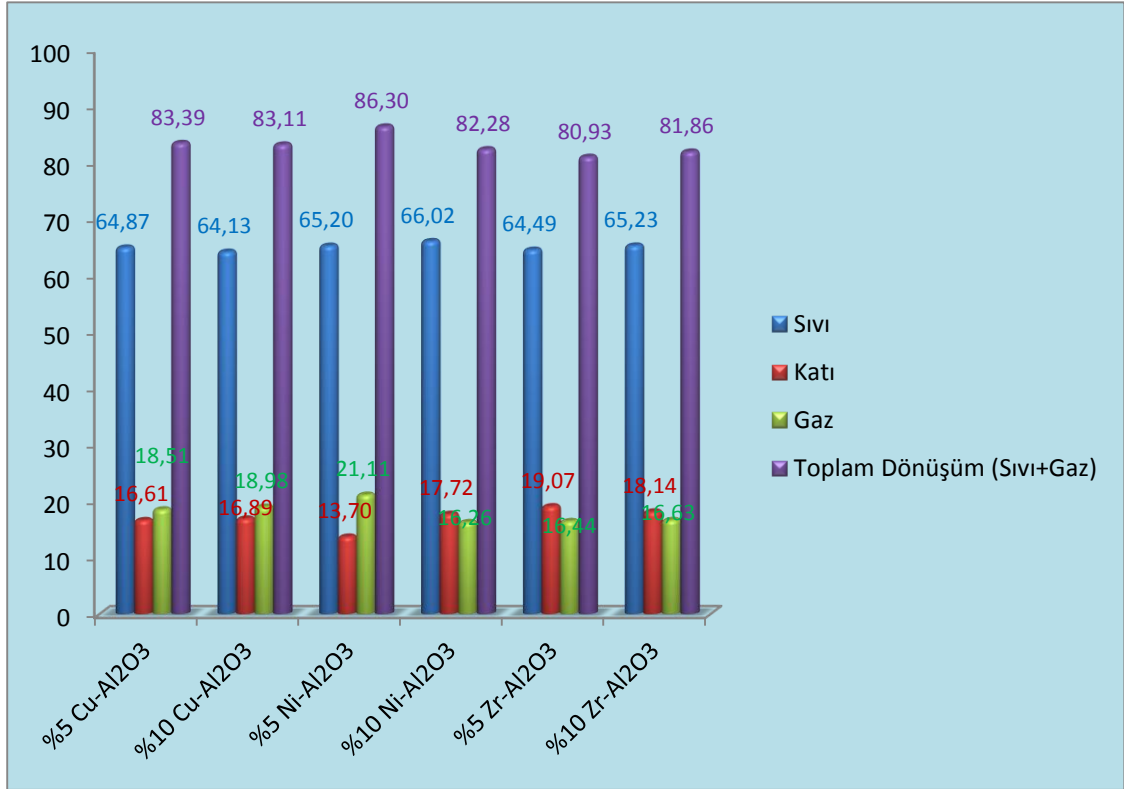
PP'nin 375 °C'de katalitik ısıl bozundurulmasında elde edilen bulgular şekil 4.21'de verilmiş olup, sıvı ürün miktarı en fazla %75.91 ile %5 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan

deneyde elde edilmiştir. Yine bu katalizörle yapılan deneyde katı ürün miktarı da %11.85 ile en düşük gerçekleşmiştir. Sıvı ürün miktarı en az %72.24 ile %10 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Katı ürün miktarı ise en fazla %15.50 ile %5 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Sıvı ürün miktarları diğer katalizörlerle yapılan deneylerde çok bir değişim göstermemiştir. Toplam dönüşüm miktarı ise en fazla %88.15 ile %5 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir.



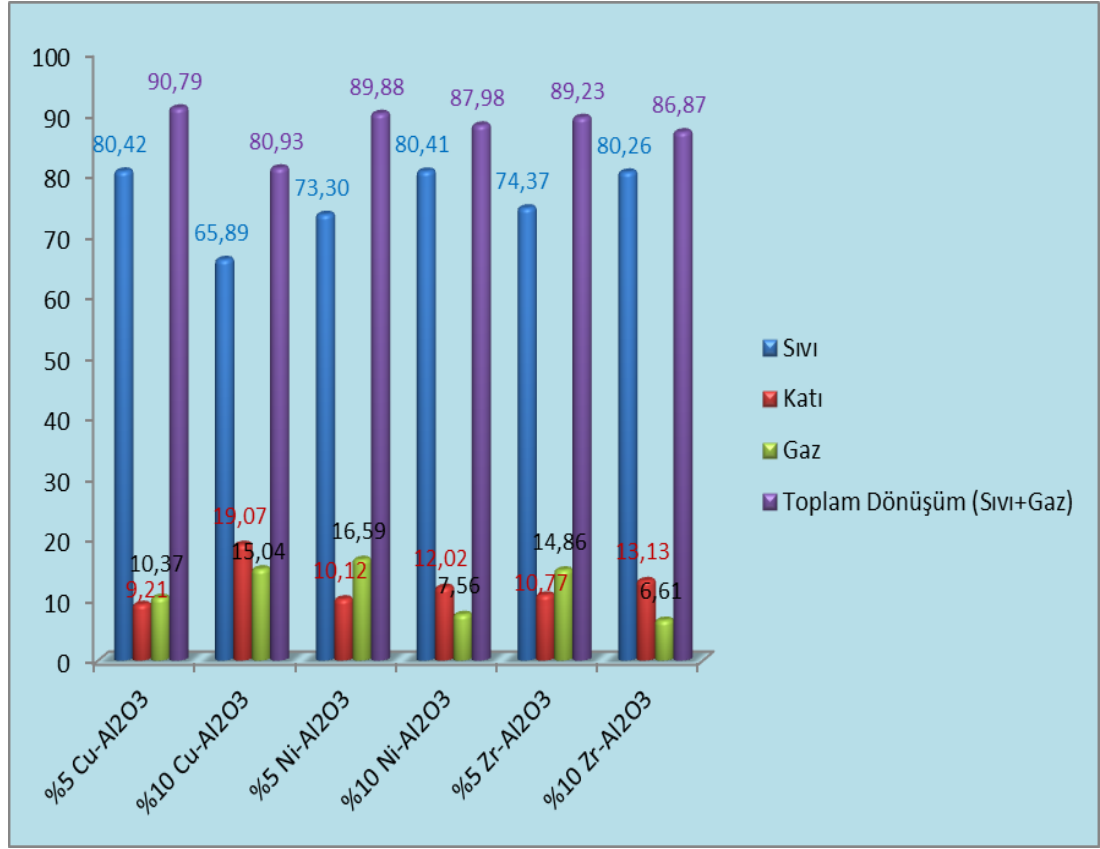
Şekil 4.22 PP/PS (1/1) 375 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi

PP/PS’nin 375 °C’de katalitik ısıl bozundurulmasında elde edilen bulgular şekil 4.22’de verilmiş olup, sıvı ürün miktarı en fazla %86.26 ile % 5Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Katı ürün miktarı da %6.86 ile yine bu katalizörle yapılan deneyde en düşük gerçekleşmiştir. Toplam dönüşüm miktarının en fazla %93.14 ile %5 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Sıvı ürün miktarı en az %75.56 ile %10 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Katı ürün miktarı ise en fazla %16.37 ile %10 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.23 PP/AA (5/1) 400 °C’de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi

PP/AA’nın (5/1) 400 °C’de katalitik ısıl bozundurulmasında elde edilen bulgular şekil 4.23’de verilmiş olup, sıvı ürün miktarı en fazla %66.02 ile %10 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Katı ürün miktarı da %13.70 ile yine bu katalizörle yapılan deneyde en düşük gerçekleşmiştir. Toplam dönüşüm miktarının en fazla %86.30 ile %5 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Sıvı ürün miktarı en az %64.13 ile %10 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Katı ürün miktarı ise en fazla %19.07 ile %10 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.24 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de ısıl bozundurulmasında katalizör etkisi

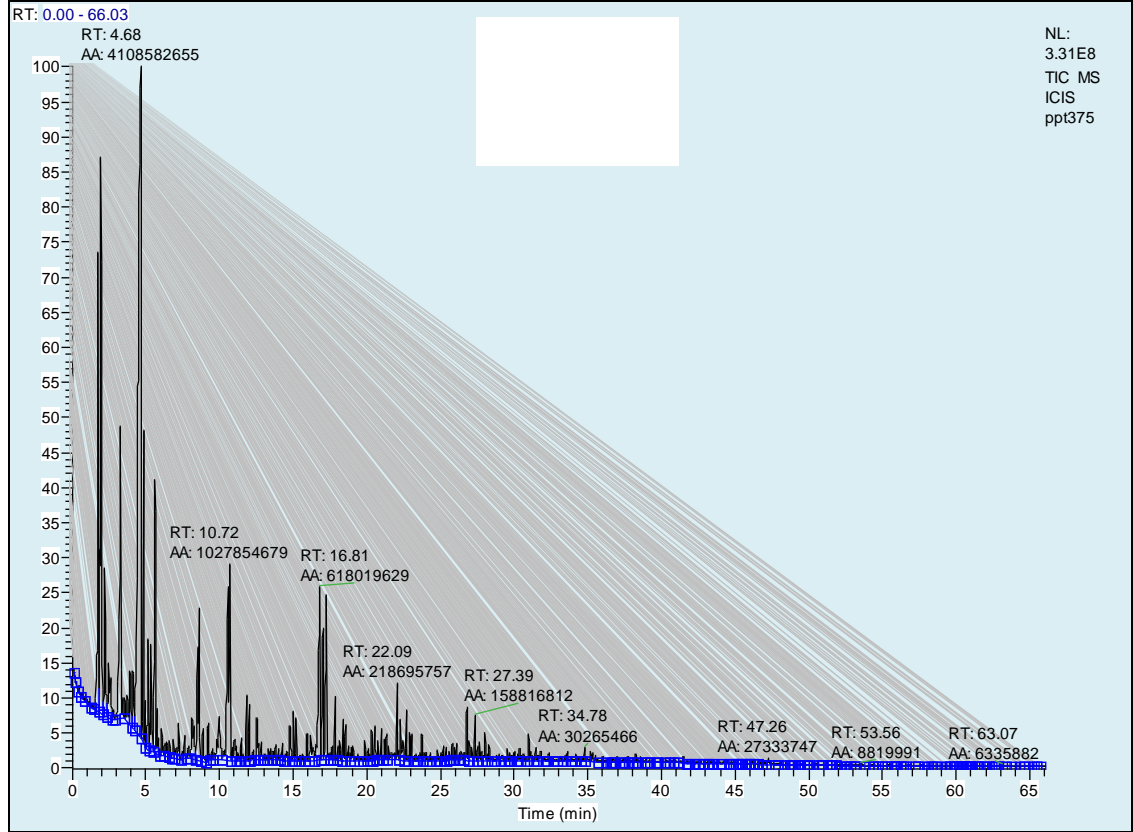
PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de katalitik ısıl bozundurulmasında elde edilen bulgular şekil 4.24'de verilmiş olup, sıvı ürün miktarı en fazla %80.42 ile %5 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. En az katı ürün miktarı da %9.21 ile yine bu katalizörle gerçekleşmiştir. Toplam dönüşüm miktarı en fazla %90.79 ile %5 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Sıvı ürün miktarı en az %73.30 ile %5 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Katı ürün miktarı ise en fazla %19.07 ile %10 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir.

#### 4.4 Sıvı Ürün Analizleri

Deney sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ile bileşen analizleri yapılmış, alevlenme noktası bulunmuş, fraksiyonlu destilasyonu yapılarak yoğunlukları, anilin noktası ve setan indeksleri bulunmuştur.

#### 4.4.1 GC-MS analizleri

Deney sonucu elde ettiğimiz sıvı ürünlerin GC-MS ile bileşen tanımlanması yapılmış, kromatogramda piklere denk gelen ürünler ile yüzdeleri belirlenmiştir.



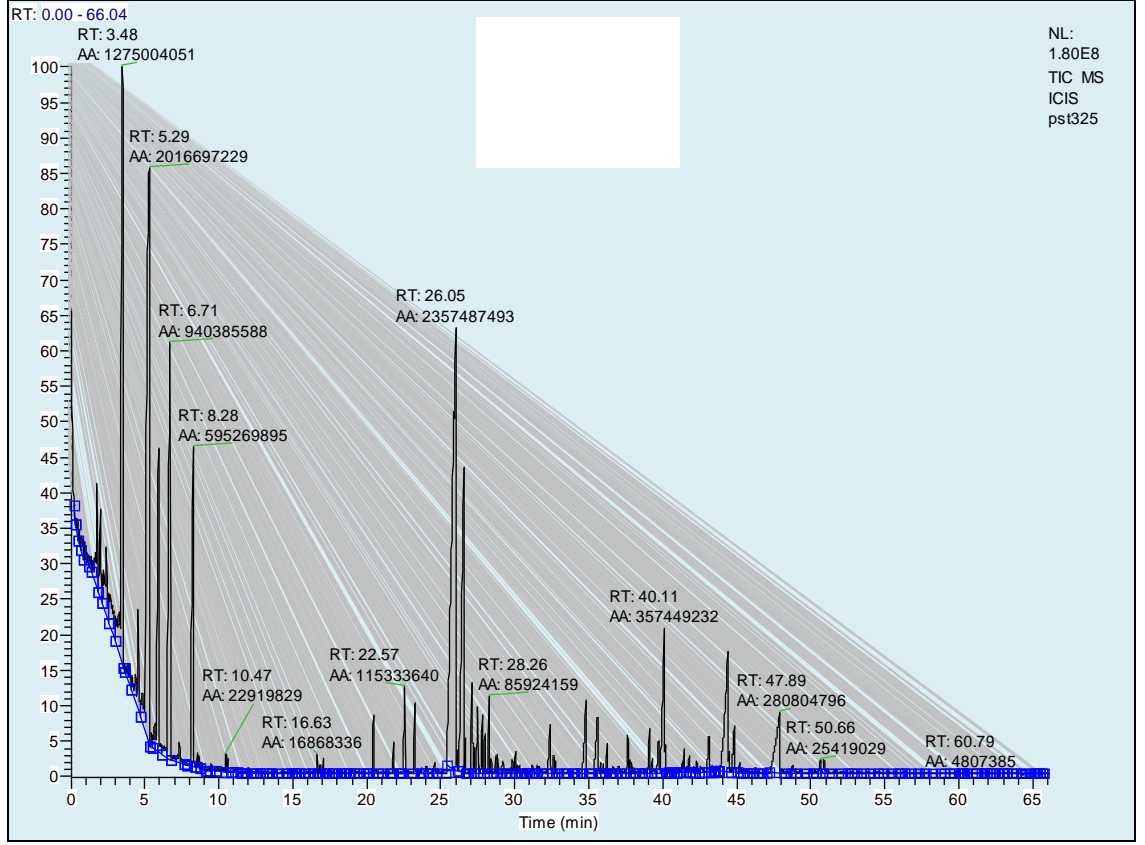
Şekil 4.25 PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı

PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.25 ve çizelge 4.1'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 35 dakika sürmüştür. PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla sırasıyla %23.93 oranında 1-Octene, %8 oranında methylcyclopentene, %5.99 oranında 2,6-dimethyl 7-octene, %5.7 oranında 3-ethylpentane, %5.26 oranında pentane gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir. Elde edilen

hidrokarbonların karbon sayılarına bakıldığında çoğunluğu C5-C10 arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.1 PP'nin 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi

<b>Alikonma Süresi, dakika</b>	<b>Bileşen</b>	<b>% Alan</b>	<b>Alikonma Süresi, dakika</b>	<b>Bileşen</b>	<b>% Alan</b>
1,74	Pentane	5,26	15,93	Tridecane	0,40
1,96	Methylcyclopentane	8,00	16,17	5-tridecane	0,66
2,2	2-methyl-1-hexene	2,52	16,81	2-tridecane	3,60
2,48	1-Heptene	1,42	17,02	4,5-dimetyl 2-undecane	1,93
3,28	3-Ethylpentane	5,70	17,27	1-tetradecene	2,82
3,92	n-propylcyclopentane	1,80	17,87	Pentadecene	0,60
4,68	1-Octene	23,93	18,16	trans-7-pentadecene	0,46
4,89	1,1,3-trimethyl-cyclohexane	3,36	18,41	1-Hexadecene	0,90
5,17	3,3,5-trimethyl-cyclohexane	1,08	20,33	n-Hexadecane	0,32
5,37	2-methyl-3-octyne	1,54	20,57	n-cetane	0,37
5,64	5-methyloctene	4,25	21	2-methyl pentadecane	0,31
6,05	1,1,2-trimethyl-cyclohexane	0,40	21,33	1-Heptadecene	0,46
6,43	7-methyl-3-octyne	0,40	22,09	5-Octadecene	1,27
6,86	2-methyl 1-octene	0,22	22,31	1-Octadecene	0,75
7,2	3-ethylheptane	0,74	22,93	1-nonadecene	0,55
7,63	1,3,5-trimethyl-benzene	0,43	25,18	6-methyl Octadecane	0,25
8,15	1-methylpentyl cyclopropane	1,31	26,1	Nonadecane	0,30
8,67	4-methyl octane	3,40	26,8	1-Eicosene	0,69
8,87	3,7-dimethyl 1-octene	0,34	27,39	10-Heneicosene	0,92
9,99	Decane	1,54	27,65	1-Docosene	0,41
10,72	2,6-dimethyl 7-octene	5,99	28,02	Docosane	0,40
11,03	4-Ethyloctane	0,54	30,05	Tricosane	0,27
11,84	3-methyl 1-Decene	0,63	30,36	3-hexyl heptadecane	0,20
12,02	9-methyl 1-Decene	0,46	30,99	Ethyl-cyclodocosane	0,45
13,81	Dodacane	0,36	31,76	Pentacosane	0,34
15,03	2,5,6 trimethyl -decane	0,49	35,18	7-hexyl-eicosane	0,37
15,21	2,6,7 trimethyl -decane	0,49			

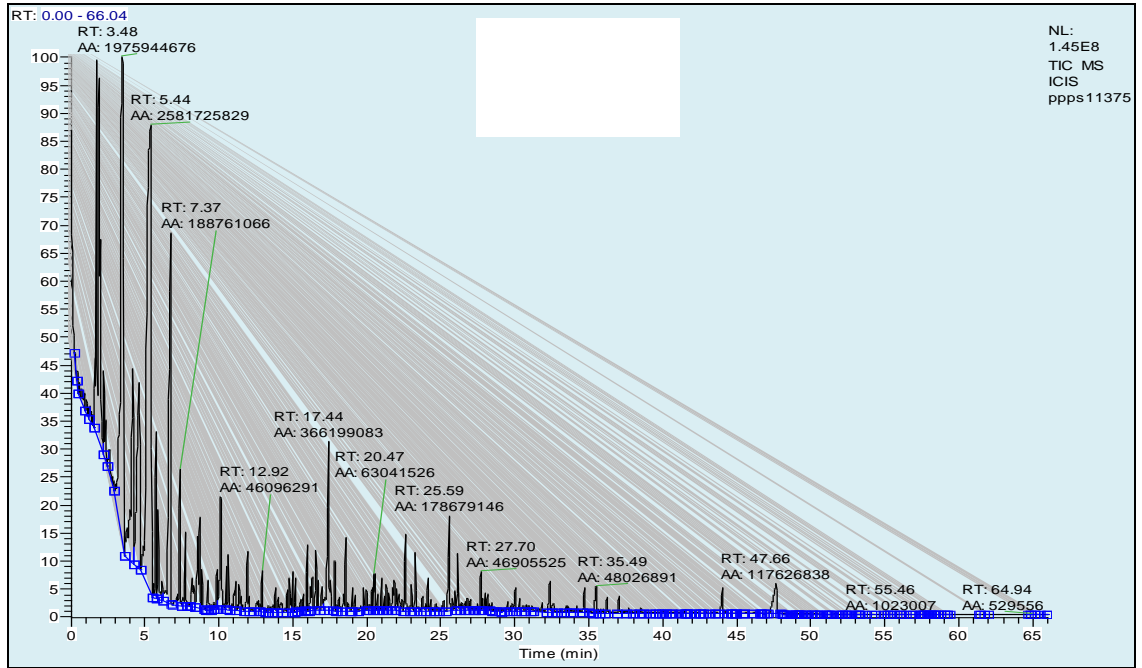


Şekil 4.26 PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozunurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı

PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozunurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.26 ve çizelge 4.2'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 50 dakika sürmüştür. PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozunurmasında elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla sırasıyla % 20.97 oranında 1,3-dipenhy-1-propane, %17.94 oranında ethylbenzene, %11.34 oranında methyl benzene, %5.29 oranında methylstyrene, %4.41 oranında styrene gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına bakıldığında çoğunluğu C7-C15 arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.2 PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi

Alıkonma Süresi, Dakika	Bileşen	% Alan	Alıkonma Süresi, Dakika	Bileşen	% Alan
1,76	Isobutane	1,51	26,56	1,1-(1,3-propanediyl)bis-benzene	7,54
1,97	2-methyl-1-Pentene	1,39	27,13	1,1-diphenyl-ethylene	1,09
2,39	Benzene	1,84	27,51	1,1-cyclopropyidenebis-benzene	1,05
3,48	Methyl benzene	11,34	27,8	1,4-diphenyl-butane	0,94
4,51	1-Octene	2,22	28,26	Styrene,dimer	0,76
5,29	Styrene	17,94	28,84	1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-Naphthalene	0,30
5,92	ethylbenzene	4,41	29,83	decyl-benzene	0,15
6,71	1-ethylmethyl-benzene	8,36	32,6	9-phenyl-5H-benzocycloheptene	0,28
7,32	n-propyl-benzene	0,50	34,82	2-benzyl-Naphthalene	1,53
8,28	Methylstyrene	5,29	35,56	m-Terphenyl	1,06
8,54	2,3,4-trimethyl-hexane	0,16	36,25	diphenyl-benzene	0,35
9,98	2,2,3,3-tetramethylhexane	0,14	37	2-Benzylbiphenyl	0,13
10,47	4-ethyl-octane	0,20	39,09	1-methyldodecyl benzene	0,51
11,99	1-Butenyl benzene	0,12	41,43	2-Phenyltridecane	0,38
16,63	1-Dodecene	0,15	43,1	4,5-diphenylocta-1,7-diene	0,54
20,44	Diphenylmethane	0,60	47,89	Quaterphenyl	2,50
21,79	1,1-diphenylethane	0,29	50,66	3-phenethyl-1-phenyl-undecane	0,23
22,57	Dibenzyl	1,03	50,89	1-phenyl-3-(2phenethyl)hendecane	0,25
24,57	Methyl- Bibenzyl	0,14			
26,05	1,3-diphenyl-propane	20,97			

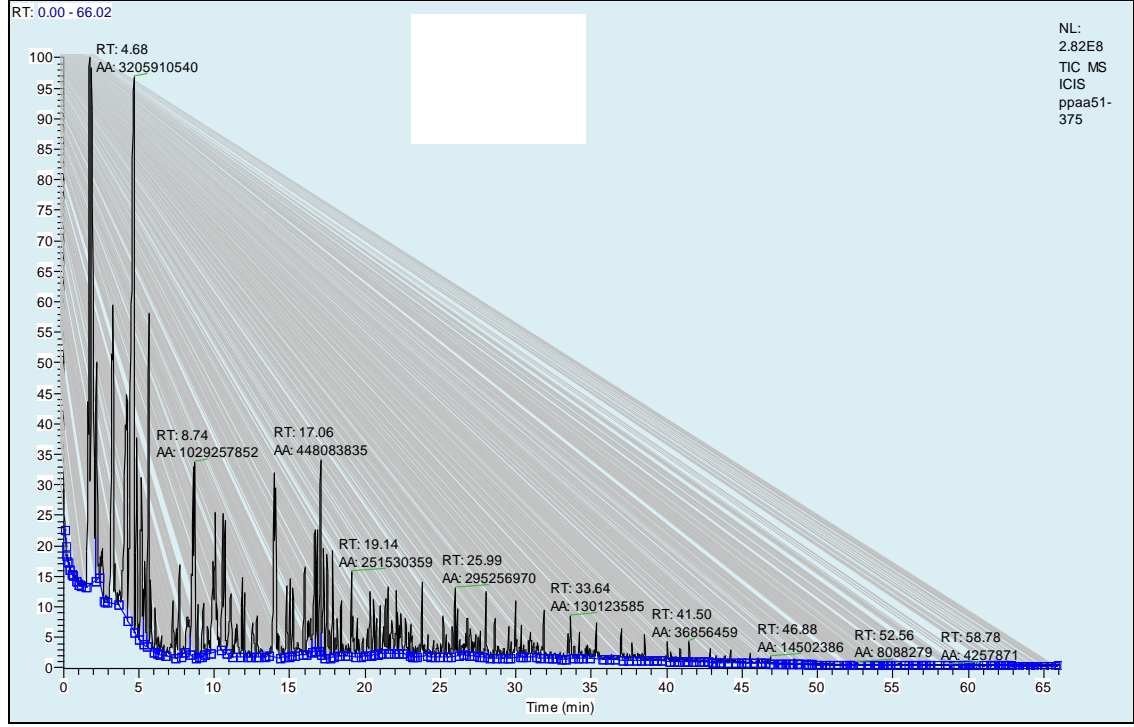


Şekil 4.27 PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı

PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.27 ve çizelge 4.3'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 47 dakika sürmüştür. PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla sırasıyla %22.60 oranında ethylbenzene, %17.30 oranında toluene, %10.14 oranında pentane, %8.77 oranında 1-ethyl-2-methylbenzene, %5.62 oranında 1-octene gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına bakıldığında çoğunluğu C5-C9 arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.3 PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi

Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan	Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan
1,74	Pentane	10,14	15,19	5,6-dimethyl-decane	0,27
2,22	2-Methyl-1-hexene	1,42	15,97	2,6,7-trimethyl-decane	0,61
3,48	Toluene	17,30	16,55	2,4,6-trimethyl-decane	0,94
4,18	1-Octene	5,51	17,44	1-phenyl-heptane	3,21
4,61	Octane	5,62	17,82	2,4-dimethyl undecane	0,38
5,44	Ethylbenzene	22,60	18,58	1-Phenyl-octane	0,91
5,9	Styrene	1,19	19,04	Tetradecane	0,40
6,76	1-ethyl-2-methyl benzene	8,77	19,78	Octyl-benzene	0,26
7,37	Propyl-benzene	1,65	21,32	Pentadecane	0,29
7,75	1,2,4-trimethyl-benzene	0,73	23,02	Decyl-benzene	0,28
8,18	2-Phenylpropene	0,60	23,26	(1-methylnonyl)-Benzene	0,74
8,71	2,3,4-trimethylhexane	2,29	25,59	Nonyl-Benzene	1,56
9,27	3,3-dimethyl-1-Octene	0,33	26,12	(3-Ethenyl-5,5-dimethylhexyl)-benzene	0,50
9,88	Decane	0,69	27,7	1,4-diphenyl-butane	0,41
10,65	3,7-dimethyl-1-Octane	0,68	27,98	Hexadecane	0,38
11,36	2-Phenylpentane	0,57	30,03	4,5-dihydro-pyrene	0,41
11,93	Isopentyl-benzene	0,78	32,36	1-Phenyl-Naphthalene	0,37
12,92	Phentylbenzene	0,40	34,68	1-(phenylmethyl)-Naphthalene	0,31
13,82	Dodecane	0,31	35,49	o-Terphenyl	0,42
14,01	(1,3-dimethyl-3-butenyl)-benzene	0,37	37,06	Triphenylmethane-13c	0,26
14,78	2,6-dimethyl decane	0,65	44,06	o-quarterphenyl	0,47
15,01	3,4-dimethyl-decane	0,30	47,66	1,2,4-triphenylbenzene	1,03

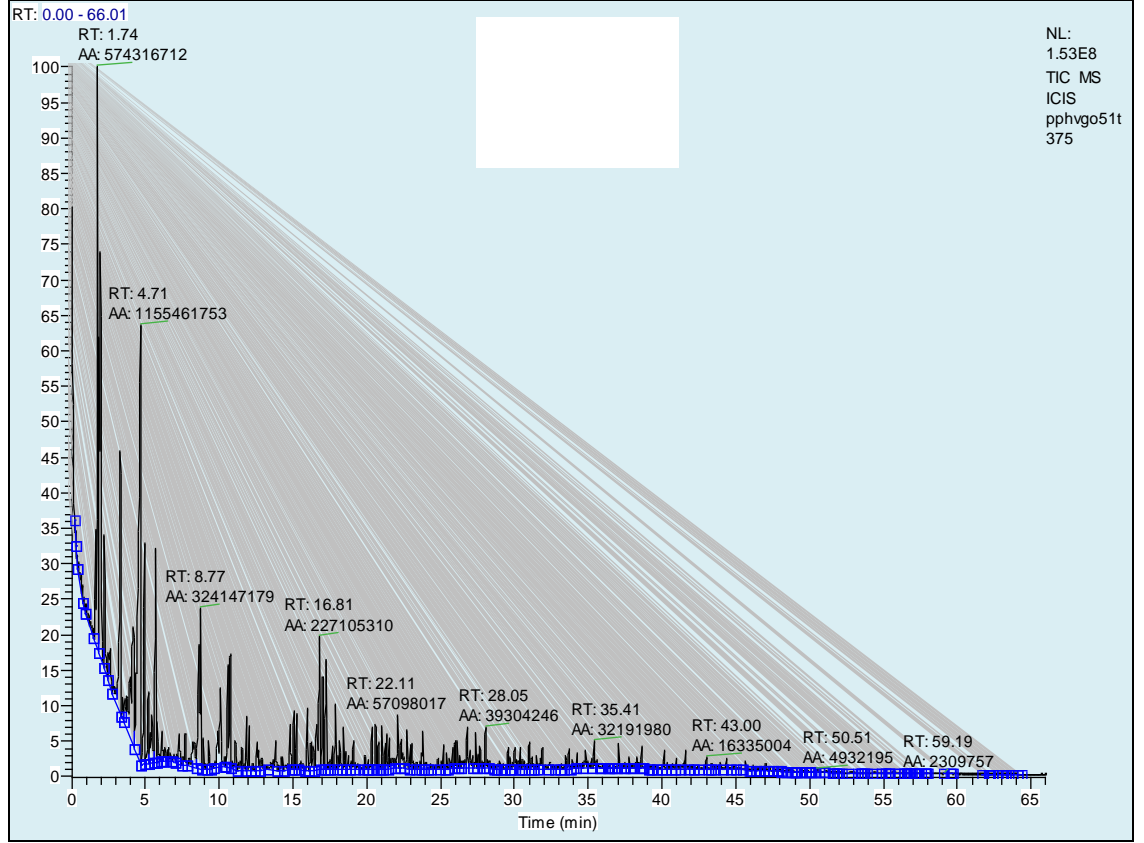


Şekil 4.28 PP/AA'nın (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı

PP/AA'nın (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.28 ve çizelge 4.4'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 37 dakika sürmüştür. PP/AA'nın (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla sırasıyla %15.27 oranında n-pentane, %12.82 oranında 5-methyl-1-heptene, %5.54 oranında octane, %5.41 oranında 4-methyl-1-heptane, %4.62 oranında 5-methyloctene gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına bakıldığında çoğunluğu C5-C12 arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.4 PP/AA'nın (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi

Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan	Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan
1,74	n-Pentane	15,27	17,27	7-methyl-2-undecene	1,09
2,2	2-methyl 4-Pental	2,41	17,5	2-Methylnaphthalene	1,24
2,57	2-methyl-1-hexene	0,75	18,15	4-Methyl-1-undecene	0,50
3,31	4-methyl-heptane	5,41	18,43	5-methyl-1-undecene	0,42
4,22	n-Octane	5,54	19,14	2-methyl-undecane	1,01
4,68	5-methyl-1-Heptene	12,82	19,5	Ethyl-naphthalene	0,43
4,89	1,3,5-trimethyl-cyclohexane	1,95	20,59	2,6-dimethyldecane	0,46
5,19	2,4-dimethyl-heptane	2,31	20,77	tridecane	0,30
5,41	2,3-dimethyl-3-heptene	0,95	21,02	tetradecane	0,32
5,7	5-Methyloctene-1	4,62	21,55	2,3,5,8-tetramethyl-decane	1,26
6,1	tripropylene	0,43	21,79	3-Methyl-tridecane	0,63
6,53	1,3,5-trimethylbenzene	0,32	22,09	1-Pentadecene	0,69
7,27	3-ethylheptane	0,87	22,39	5-methyl-tetradecane	0,54
7,7	1,2,3-trimethylbenzene	1,11	22,7	2,6,10-trimethyl-dodecane	0,57
8,24	n-nonene	1,04	23,05	Hexadecene	0,30
8,74	Decane	4,12	23,82	Hexadecane	1,03
8,92	3,7-dimethyl-1-Octene	0,36	25,19	Heptadecane	0,54
9,58	E-1-Phenyl-1-butene	0,35	25,99	Octadecane	1,18
10,09	3-ethyl-3-methylheptane	3,38	26,28	6-methyl-octadecane	0,24
10,6	2,6-Dimethyl-2-Octene	2,57	26,78	1-Nonadecene	0,58
11,1	2-methyl 3-ethylheptane	1,31	27,01	Nonadecane	0,43
11,51	2,2-dimethyl-3-Octene	0,73	27,34	3-Eicosene	0,38
13,99	Naphthalene	3,91	27,65	Eicosane	0,25
14,83	2-Methyl-Decane	0,70	28,05	heneicosane	0,64
15,06	4-Methyl-Decane	0,55	30	Docosane	0,80
15,24	2,6-dimethyl-nonane	0,60	30,97	1-Docosene	0,63
15,54	1-Dodecene	0,30	31,86	tricosane	0,55
16	4,6,8-trimethyl-1-Nonene	0,97	33,64	Pentacosane	0,52
16,68	n-dodecane	1,44	34,22	9-octyl-heptadecane	0,23
17,06	cyclopropane	1,79	34,77	cyclotetracosane	0,23
17,88	2,6,8-trimethyl-trans-4-nonene	0,92	36,98	Pentacosane	0,33



Şekil 4.29 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS kromatogramı

PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.29 ve çizelge 4.5'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 35 dakika sürmüştür. PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla sırasıyla %16.64 oranında 1-octene, %9.73 oranında 2-methyl-1-pentene, %8.27 oranında pentane, %6.63 oranında 2-methylhexane, %6.46 oranında 3-ethylpentene gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına bakıldığında çoğunluğu C5-C10 arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.5 PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS bileşen analizi

Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan	Alıkonma Süresi, dakika	Bileşen	% Alan
1,74	Pentane	8,27	15,26	n-Tridecane	0,67
1,96	2-methyl-1-Pentene	9,73	16	2,6,7-trimethyl-decane	0,84
2,22	5-methyl-1-hexene	2,37	16,22	2,6-dimethylundecane	0,95
2,63	2-methyl-2-hexene	1,29	17,88	1-Tetradecene	1,09
3,31	3-Ethylpentane	6,46	18,44	(1-methylheptyl)-cycloundecane	0,61
4,17	2-Methylhexane	6,63	19,09	2-methyltridecane	0,48
4,71	1-Octene	16,64	20,36	tetradecane	0,57
4,94	2-Ethyl-3-methyl-1-pentene	3,23	20,59	2-methyltetradecane	0,59
5,42	(1,2-dimethylpropyl)cyclopropane	1,38	21,04	pentadecane	0,43
5,72	4,4-dimethyl-1-heptene	3,37	21,37	Hexadecane	0,73
6,12	trans-2-methyl-3-octene	0,50	21,51	7-methyl hexadecane	0,73
6,55	1-methyl-2-pentyl-cyclopropane	0,42	22,11	1-Heptadecene	0,82
7,29	Nanone	0,77	22,72	Heptadecane	0,56
7,7	1,2,3-trimethylbenzene	0,59	23,07	1-Octadecene	0,59
8,33	Isopentyl-cyclopentane	1,30	23,79	2-methylheptadecane	0,47
8,77	3,5-dimethyloctane	4,67	25,99	Octadecane	0,63
10,09	3-Ethyl-3-methyl-heptane	2,48	26,8	1-Nonadecene	1,33
10,75	3,5-dimethyl 1-octane	3,49	27,39	Nonadecane	0,45
11,07	3-methyl-decane	0,80	27,67	2,6,10,14-tetramethyl-2-hexadecene	0,50
11,89	2,3-dimethyldecane	1,07	28,05	2-Methyleicosane	0,57
12,57	1-Dodecane	0,65	30,01	Heneicosane	0,60
13,86	Dodecane	0,78	33,68	Docosane	0,45
14,83	2-methylundecane	0,97	34,83	Tricosane	0,54
15,06	4-methyl-1-undecene	0,72	35,41	Tetradecane	0,46

Yapılan deneylerde elde edilen sıvıların GC-MS analizlerinde bileşenlerin karbon sayıları 1 ile 25 arasından değişmekte olup, çizelge 4.6'da detaylı şekilde verilmiştir. PP'nin 375 °C'deki ısıl bozundurma sıvı ürününün C5-C10 arasındaki hidrokarbonlar %75.91 oranında büyük bir kısmını oluşturmaktadır. PS'nin 325 °C'deki ısıl bozundurma sıvı ürününde ise C6'dan başlayan yoğunlaşma C9'a kadar devam etmektedir. Bu aradaki bileşenler %54.15 oranında kısmı oluşturmaktadır. PP/PS'nin (1/1) 375 °C'deki ısıl bozundurma sıvı üründe ise C5-C9 arasındaki hidrokarbonlar toplam bileşenin % 79.18'lik kısmını oluşturmaktadır. PP/AA'nın (5/1) 375 °C'deki ısıl bozundurma sıvı ürününün büyük kısmını C5-C10 arasındaki hidrokarbonlar oluşturmakta, buda %73.50'lik bir orana sahiptir. PP/HVGO'nun 375 °C'deki ısıl bozundurma sıvı ürününün büyük kısmı da C5-C10 arasında değişen hidrokarbonlardan oluşmakta olup, %74.08 oranına sahiptir.

Çizelge 4.6 Isıl bozundurma deneylerinde elde sıvıların GC-MS analizleri sonucu bileşenlerinin karbon sayıları

Karbon sayısı	Deney adı				
	PP-375	PS- 325	PP/PS-1/1-375	PP/AA-5/1-375	PP/HVGO-5/1-375
C4	--	1,51	--	--	--
C5	5,26	--	10,14	15,27	8,27
C6	8,00	3,23	--	2,41	9,73
C7	9,64	11,34	18,72	0,75	16,75
C8	27,01	25,11	34,92	23,77	21,25
C9	17,12	14,46	15,40	13,59	5,65
C10	8,88	0,46	2,25	17,72	12,42
C11	1,88	--	1,75	3,09	1,46
C12	1,25	0,15	1,90	10,23	4,19
C13	7,56	0,60	5,90	0,30	7,06
C14	2,82	2,40	1,58	2,21	2,75
C15	1,06	28,51	0,29	1,81	1,02
C16	1,89	3,29	2,07	1,32	1,45
C17	0,46	1,81	0,31	0,54	1,39
C18	2,03	1,41	0,42	1,18	1,69
C19	1,10	1,02	0,26	1,25	1,78
C20	0,69	0,54	--	0,63	0,50
C21	0,92	--	--	0,64	1,16
C22	0,81	--	--	1,43	0,45
C23	0,47	--	--	0,55	0,54
C24	0,45	2,50	1,50	0,23	0,46
C25	0,34	0,47	--	1,08	--

#### 4.4.2 Alevlenme noktası

Yakıtların oluşturdukları buharların kendiliğinden parladığı en düşük sıcaklığa alevlenme noktası denir. Alevlenme noktası analizi PENSKY-MARTENS FLASH POINT TESTER markalı cihazda yapılmıştır. Elde edilen ısıl bozundurma sıvılarının alevlenme noktaları çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Alevlenme Noktaları

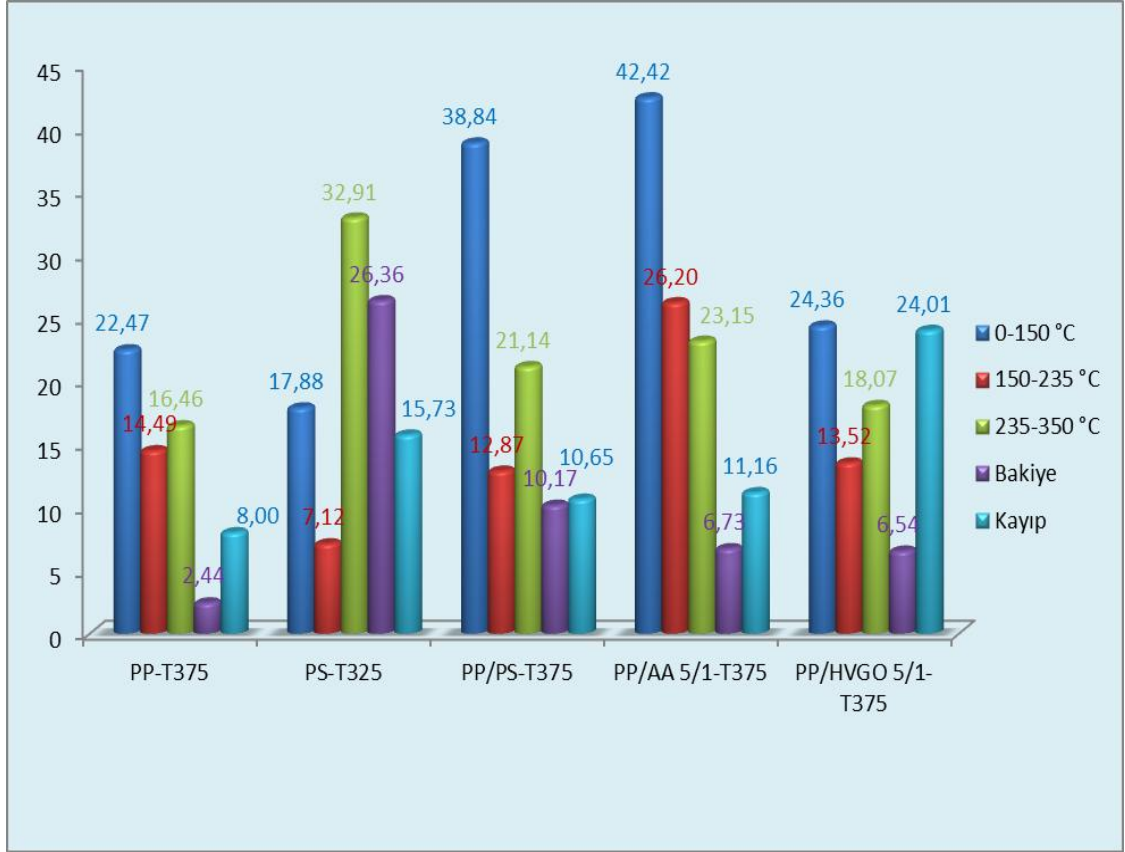
	Alevlenme Noktası (°C)
PP-T375	42
PP/PS-1/1-T375	46
PP/AA-5/1-T375	42
PP/HVGO-5/1-T375	42
PS-T325	52

#### 4.4.3 Fraksiyonlu destilasyon

Isıl bozundurma sonucu elde edilen sıvı ürünler fraksiyonlu destilasyon ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Genellikle destilasyon sonrasında yedi farklı fraksiyon meydana gelir. Bu fraksiyonlar;

1. Gaz, Kaynama aralığı: < 15.5 °C
2. Gazolin (Hafif Nafta), Kaynama aralığı: 15,5-149 °C
3. Kerosin (Orta Nafta), Kaynama aralığı: 149-232 °C
4. Gaz Yağı, Kaynama aralığı: 232-343 °C
5. Hafif vakum gazyağı, Kaynama aralığı: 343-371 °C
6. Ağır vakum gaz yağı, Kaynama aralığı: 371-566 °C
7. Atık, Kaynama aralığı: >566 °C (Anonim 11)

Bunun için verilen sıcaklık aralığında fraksiyonlar elde etmek amacı ile 15-150 °C, 150-235 °C, 235-350 °C aralığında şekil 4.30'da verilen üç fraksiyon elde edilmiştir.



Şekil 4.30 Isıl bozundurma sonucu elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonu

PP'nin 375 °C'deki ısıl bozundurma da elde edilen sıvı ürünün destilasyonun da 0-150°C sıcaklık aralığındaki fraksiyon ürünü %22.47 ile en çok elde edilmiştir. Bakiye %2.44 ile diğer sıvı ürünlerin bakiye miktarına göre en düşük gerçekleşmiştir.

PS'nin 325 °C'deki ısıl bozundurma da elde edilen sıvı ürünün destilasyonun da en fazla fraksiyon %32.91 oranı ile 235-350 °C aralığında gerçekleşmiştir. Bu miktar diğer sıvıların fraksiyonlarında elde edilen miktarlara göre en yüksek miktardır. Ayrıca bakiye miktarı %26.36 ile diğer sıvıların fraksiyonlarına göre en yüksek gerçekleşmiştir.

PP/PS'nin (1/1) 375 °C'deki ısıl bozundurma da elde edilen sıvı ürünün destilasyonun da en az fraksiyon %12.87 oranında 150-235 °C aralığında, en yüksek fraksiyon ise %38.84 ile 0-150 °C aralığında gerçekleşmiştir.

PP/AA'nın (5/1) 375 °C'deki ısıl bozundurma da elde edilen sıvı ürünün destilasyonun da en fazla çıkan fraksiyon 0-150 °C aralığında gerçekleşmiş olup, bu değer diğer sıvı ürünlerin destilasyonunda aynı sıcaklık aralığında elde edilen fraksiyon miktarları arasında en fazla olanıdır.

PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'deki ısıl bozundurma da elde edilen sıvı ürünün destilasyonun fraksiyonları arasında en fazla miktar %24.36 ile 0-150 °C aralığında elde edilmiştir. 150-235 °C aralığında %13.52, 235-350 °C aralığında ise %18.07 oranında fraksiyon ürünleri elde edilmiştir.

Elde edilen fraksiyon ürünlerin Anton Paar markalı yoğunluk cihazında 15 °C'de yoğunlukları belirlenmiştir. çizelge 4.8'de elde edilen fraksiyonların yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 4.8 Elde edilen fraksiyonların yoğunlukları

	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )				
	PP T375	PS T325	PP/PS-1/1-T375	PP/AA5/1 T375	PP/HVGO 5/1 T375
<b>Fraksiyon1 (0-150 °C)</b>	0,7256	0,8098	0,7748	0,7202	0,7263
<b>Fraksiyon2 (150-235 °C)</b>	0,7834	0,875	0,8325	0,8147	0,7758
<b>Fraksiyon3 (235-350 °C)</b>	0,8147	0,9578	0,8853	0,8694	0,8194

#### 4.4.4 Anilin noktası tayini ve setan sayısı

Fraksiyonlu destilasyon sonucunda elde edilen fraksiyonların anilin noktası bulunarak, buradan setan sayıları hesaplanmıştır. Çizelge 4.9’da elde edilen fraksiyon ürünlerin anilin noktaları, setan indeksleri ve setan sayıları verilmiştir.

Çizelge 4.9 Elde edilen fraksiyonların anilin noktası ve setan sayısı

	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Anilin Noktası °C	Anilin Noktası °F	API Gravite	Dizel İndeksi	Setan Sayısı
PP Frak.1 (0-150 °C)	0,7256	43	109,4	63,51	69,48	61,69
PP Frak.2 (150-235 °C)	0,7834	66	150,8	49,12	74,08	63,22
PP Frak.3 (235-350 °C)	0,8147	49	120,2	42,18	50,70	50,42
PP/AA 5/1 Frak.1 (0-150 °C)	0,7202	47	116,6	64,97	75,76	63,73
PP/AA 5/1 Frak.2 (150-235 °C)	0,8147	44	111,2	42,18	46,91	47,53
PP/AA 5/1 Frak.3 (235-350 °C)	0,8694	53	127,4	31,26	39,82	42,9
PP/HVGO 5/1 Frak.1 (0-150 °C)	0,7263	48	118,4	63,32	74,97	63,49
PP/HVGO 5/1 Frak.2 (150-235 °C)	0,7758	52	125,6	50,89	63,92	58,35
PP/HVGO 5/1 Frak.3 (235-350 °C)	0,8194	69	156,2	41,19	64,33	58,6

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

PP ve PS plastik atıklarının ayrı ayrı, rafinerilerde kraking ünitesinin beslemesi olan HVGO ve ağır aromatik atık ile belli oranlarda karıştırılarak katalizörsüz ve katalizörlü olarak ısıl bozundurulması yapılmıştır. Elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün miktarına sıcaklığın, karışım oranının, bozundurma süresinin ve katalizörün etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Katalizör etkisini görmek için  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli üç ayrı metal tuzundan sentezlenen %5'lik ve %10'luk katalizörler dört ayrı atık ve atık karışımı ile sıvı ürünün en yüksek olduğu sıcaklıkta çalışılmıştır. Katalizörsüz ısıl bozundurmada elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi yapılmış ve bileşenleri tanımlanmıştır. Elde edilen bileşenlerin karbon sayıları incelenmiştir. Beş ayrı karışımın ısıl bozundurulması sonucu elde edilen sıvının alevlenme noktasına bakılmıştır. Ayrıca bu beş ayrı karışımın ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvının fraksiyonlu destilasyonu yapılarak fraksiyon miktarları, bu fraksiyonların yoğunlukları, anilin noktası ve setan sayısı gibi yakıt özelliklerine bakılmıştır.

Sadece PP atık alınarak yapılan ısıl bozundurmada en fazla sıvı ürün miktarı 375 °C'de %82.30 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık , 375 °C'den 400 °C'ye çıkartıldığında sıvı ürün miktarında yaklaşık %10'luk bir düşüş meydana gelmiştir. Buna karşılık katı ürün miktarında %2'lik, gaz ürün miktarında ise yaklaşık %8'lik bir artış olmuştur. Bu durum PP atıklarının 375 °C civarında bozunmasını gerçekleştirdiği, sıcaklık yükselmesi ile sıvı ürünlerin gaz fazına geçtiği ve karbonizasyon sonucunda bir miktar katı ürün miktarını da artırdığı şeklinde açıklanmıştır. Sıcaklık 425 °C ve 450 °C'ye çıkartıldığında aynı şekilde sıvı üründe azalma, gaz ürün miktarında artma devam etmiştir. Katı ürün miktarının en az sıvı ürün miktarının en fazla olduğu sıcaklık olan 375 °C, PP atıklarının ısıl bozundurulması için en uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir.

PS'nin yalnız ısıl bozundurulması 325-400 °C arasında yapılmıştır. Literatürde Goa'nın (2010) yaptığı çalışmasının da desteklediği gibi PS atıklarının 325 °C gibi düşük sıcaklıklarda ısıl bozundurulmaya uğraması nedeniyle bu sıcaklık aralığı belirlenmiştir. PS'nin 325 °C'de yapılan ısıl bozundurma deneyinde en yüksek sıvı ürün %94.84

oranında bulunmuştur. Sıcaklığın 325 °C'den 350 °C'ye çıkması ile sıvı üründe kayda değer bir değişiklik olmayarak %94.80 oranında gerçekleşmiştir. Katı ürün miktarında ise sıcaklık artışı ile bir düşüş yaşanmış, ancak bu sıvı ürün miktarını artırmamıştır. Bunun nedeni sıcaklık artışı ile sıvı ürüne dönüşen katı miktarın sıvı üründen gaz ürüne dönüşen miktardan az olması olarak değerlendirilmiştir. Karaduman vd. (2002b), yüksek basınçlı bir reaktörde 400 °C sıcaklıkta çözücülü ortamda polistiren plastik atıklarının ısıl bozundurmasını incelemiş ve yaklaşık %93 sıvı ürün ve %5'in altında katı kalıntı elde etmiştir.

PP/PS'nin yapılan ısıl bozundurma deneyinde en fazla sıvı ürün 375 °C'de %75.70 oranında elde edilmiştir. Bu oran plastik atıkların tek başlarına yapılan ısıl bozundurma sonucu elde edilen sıvı miktarına göre düşüktür. Bunun sebebi bu karışımın olumlu yönde sinerjik etki yapmadığını göstermektedir. Sıcaklık artışı diğer deneylerde olduğu gibi gaz ürün miktarını arttırmıştır. Toplam dönüşüm ise 375 °C de %88.34 oranında en yüksek gerçekleşmiştir.

PP/AA karışımının en iyi sıvı verim verdiği karışım oranı 5/1 ve sıcaklık ise 400 °C'dir. PP/AA 5/1 oranında ve 400 °C'de yapılan ısıl bozundurma deneyinde sıvı ürün %68.24 oranında elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta karışım oranlarının 1/1 ve 3/1 olduğu deneylerde sıvı ürün sırasıyla %57.66 ve %59.19 oranında gerçekleşmiştir. Karışım içerisinde AA oranı düşükçe sıvı ürün miktarı artmıştır. Bunun nedeni AA içerisindeki hidrojen yüzdesinin PP içerisindeki hidrojen yüzdesinden düşük olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle parçalanma sırasında karbonizasyon meydana gelerek sıvı ürün miktarı düşmüş, katı kalıntı miktarı artmıştır. Yapılan ısıl bozundurma deneylerinde en düşük katı miktarı %12.99 oranında 400 °C'de ve PP/AA oranının 5/1 olduğu şartlarda gerçekleşmiştir. PP/PS/AA'nın 1/1/1 oranında yapılan deneylerde de sıvı ürün miktarı %55.22 ve toplam dönüşüm miktarı ise %70.65 oranında en yüksek gerçekleşmiş olup, bu oran tek plastik atıkla yapılan deneylerdeki sıvı ürün miktarı ve toplam dönüşüm miktarına göre düşüktür.

PP/HVGO karışımı ile yapılan ısı bozundurma deneylerinde sıvı ürün miktarı en yüksek 5/1 oranında ve 375 °C'de %82.45 olarak elde edilmiştir. Katı kalıntı miktarı %6.45 oranında bu şartlarda en düşük olarak gerçekleşmiştir. PP'nin tek başına yapılan ısı bozundurma deneyi ile karşılaştırıldığında yaklaşık aynı sıvı ürün miktarı yüzdesine sahiptir. Ancak katı miktarda %2 kadar bir azalma meydana getirmiştir. Bunun sebebi çözücü görevi yapan HVGO'nun parçalanmaya yardımcı olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Karışım oranında ki HVGO'nun artması sıvı ürün miktarını azaltmıştır.

PP'nin 375 °C'de 30 dakika bekleme süresinde yapılan ısı bozundurmasında elde edilen sıvı ürün miktarı %76.34 oranında gerçekleşmiş olup, bu değer 60 dakika bekleme süresinde %82.30, 90 dakika bekleme süresinde ise %77.83 oranında bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresi PP atıklarının bozunmasını tamamlaması için yeterli bir bekleme süresi olmamış, 90 dakika bekleme süresi ise sıvı ürünlerin gaz ürüne dönüşmesine neden olmuştur.

PS'nin 325 °C'de 30, 60 ve 90 dakika bekleme süresinde ısı bozundurma deneylerinde ise sıvı ürün miktarına bekleme süresinin çok bir etkisi olmamıştır. Ancak 90 dakika bekleme süresinde gaz ürün miktarı az da olsa artmıştır. Buda sıvı ürünlerin gaz ürüne dönüşmesi şeklinde açıklanmıştır.

PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de yapılan bekleme süresi deneylerinde en fazla sıvı ürün miktarı %77.40 oranında 30 dakika bekleme süresinde gerçekleşmiştir. Bu oran 60 dakika bekleme süresinde %74.7, 90 dakika bekleme süresinde ise %68.64 olarak bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresinde yapılan ısı bozundurma deneyinde katı kalıntı miktarı 60 dakika bekleme süresinde yapılan ısı bozundurma deneyinde elde edilen katı kalıntı miktarına göre %4 oranında fazla bulunmuştur. Bunun sebebi bekleme süresinin plastik atıkların bozunması için yeterli olmadığı şeklinde açıklanmıştır. Toplam dönüşüm miktarı da %88.34 olarak 60 dakika bekleme süresinde en yüksek elde edilmiştir. Oluşan sıvı ve gaz ürün miktarları toplamı bu bekleme süresinde ideal şartlardadır.

PP/AA'nın (5/1) 400 °C'de 30 dakika bekleme süresinde yapılan ısıl bozundurma deneyinde sıvı ürün miktarı %69.10 oranında en yüksek gerçekleşmiştir. 60 dakika bekleme süresinde elde edilen sıvı ürün miktarında ise çok büyük bir değişiklik olmamıştır. Bekleme süresinin 30 ve 90 dakika olduğu durumlarda katı kalıntı miktarı artmıştır. Sürenin 30 dakika olması bozunmanın tam gerçekleşmemesi, sürenin uzaması durumunda karbonizasyon meydana gelerek katı kalıntı miktarını arttırmıştır. Bu nedenle toplam dönüşüm de 60 dakika bekleme süresinde %87.01 oranında en yüksek gerçekleşmiştir.

PP/HVGO'nun (5/1) 375 °C'de yapılan bekleme süresi deneylerinde sıvı ürün 60 dakika bekleme süresinde en yüksek olarak %82.45 oranında gerçekleşmiştir. 30 dakika bekleme süresinde ise bu oran %69.38, 90 dakika bekleme süresinde ise %82.26 oranında gerçekleşmiştir. Sürenin artması sıvı ürün miktarını çok etkilemiştir. Toplam dönüşüm %93.55 oranında en yüksek olarak 60 dakika bekleme süresi deneyinde gerçekleşmiştir. Bu sürede yapılan deneyde sıvı ürün miktarı ve gaz ürün miktarının en fazla gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

PP'nin 375 °C'de katalitik ısıl bozundurma deneylerinde en fazla sıvı ürün miktarı %75.91 ile %10 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu değer katalizörsüz deneyde elde edilen sıvı miktarına göre %7 oranında daha düşüktür. Katı kalıntı miktarı ise %7 oranında daha fazladır. Diğer katalizörlü deneylerde de; sıvı ürün miktarında düşüş katı kalıntı miktarında artış gözlenmiştir. Katalizörlü deneyler karbonizasyonu hızlandırarak katı kalıntı miktarını arttırmıştır.

PP/PS'nin (1/1) 375 °C'de katalitik ısıl bozundurma deneyinde katalizörsüz deneye göre %5 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %5 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 10 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %5 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri ile yapılan ısıl bozundurma deneylerinde sıvı ürün miktarı artmıştır. Ancak en fazla artış %12'lik oranla %5 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu katalizörler bozunma için gereken aktivasyon enerjisini düşürüp daha fazla sıvı ürün

elde edilmesini sağlamıştır. En az katı kalıntı miktarı da %6.86 ile yine bu katalizör varlığında yapılan deneyde elde edilmiştir.

PP/AA'nın (5/1) katalitik ısıl bozundurma deneyinde ise sıvı ürün miktarı üzerinde katalizörlerin bir etkisi olmamış, sıvı ürün miktarında çok azda olsa düşüslere neden olmuşlardır.

PP/HVGO'nun (5/1) katalitik ısıl bozundurma deneyleri katalizörsüz deneyleri ile karşılaştırıldığında %5 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %10 Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinin çok fazla etki etmediği, ancak diğer katalizörlerin ters yönde etki ettiği görülmüştür.

Elde edilen GC-MS analizlerine göre PP'nin 375 °C'de ısıl bozundurma sıvısı içerisinde C5-C25 arasında değişen hidrokarbonlar bileşiminde bulunmuştur. Literatürde de Zadgaonkar'a (2006) göre PP'nin ısıl bozundurması sonucu elde edilen sıvının bileşimi C3-C25 arasında değişen hidrokarbonlardan oluştuğu vurgulanmaktadır. C5-C10'dan oluşan hidrokarbonlar %75.91, C10-C14'den oluşan hidrokarbonlar %22.38, C14-C18'den oluşan hidrokarbonlar %8.26 ve C19-C25'den oluşan hidrokarbonlar ise %4.77 oranına sahiptir. Elde edilen bu verilere göre yakıt özelliği açısından nafta ve gazyağı (kerosen) ağırlıklı olduğu söylenebilir. PP'nin ısıl bozundurma sıvısının alevlenme noktasına da bakıldığında 42 °C bulunmuştur. Gazyağı (kerosen) yakıtının alevlenme noktası da minimum 38 °C'dir.

PS'nin 325 °C'de ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizinde C5-C10'den oluşan hidrokarbonlar %54.61, C10-C14'den oluşan hidrokarbonlar %3.62, C14-C18'den oluşan hidrokarbonlar %37.42, C19-C25'den oluşan hidrokarbonlar ise %4.52 oranına sahiptir. Yakıt özelliği açısından bakıldığında nafta ve motorin özelliği göstermektedir. PS'nin ısıl bozundurma sıvısının alevlenme noktasına da bakıldığında 52 °C bulunmuştur. Motorin yakıtının alevlenme noktası da minimum 55 °C'dir.

PP/PS'nin 375 °C'de ısıl bozundurmasında elde edilen sıvının GC-MS analizinde C5-C10'den oluşan hidrokarbonlar %81.45, C10-C14'den oluşan hidrokarbonlar %13.38,

C14-C18'den oluşan hidrokarbonlar %4.67, C19-C25'den oluşan hidrokarbonlar ise %1.76 oranına sahiptir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına göre bakıldığında nafta özelliği göstermektedir.

PP/AA'nın 375 °C'de ısıl bozundurulmasında elde edilen sıvının GC-MS analizinde C5-C10'den oluşan hidrokarbonlar % 73.50, C10-C14'den oluşan hidrokarbonlar %33.55, C14-C18'den oluşan hidrokarbonlar %8.32, C19-C25'den oluşan hidrokarbonlar ise %5.81 oranına sahiptir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına göre bakıldığında nafta özelliği göstermektedir. PP/AA'nın ısıl bozundurma sıvısının alevlenme noktasına da bakıldığında 42 °C bulunmuştur.

PP/HVGO'nun 375 °C'de ısıl bozundurulmasında elde edilen sıvının GC-MS analizinde C5-C10'den oluşan hidrokarbonlar %74.08, C10-C14'den oluşan hidrokarbonlar %27.89, C14-C18'den oluşan hidrokarbonlar %8.30, C19-C25'den oluşan hidrokarbonlar ise %4.91 oranına sahiptir. Elde edilen hidrokarbonların karbon sayılarına göre bakıldığında nafta ve gazyağı (kerosen) özelliği göstermektedir. PP/HVGO'nun ısıl bozundurma sıvısının alevlenme noktasına da bakıldığında 42 °C bulunmuştur.

Yapılan ısıl bozundurma deneyinde elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonları sonucu 0-150 °C arasında en fazla fraksiyon %42.42 oranında PP/AA'nın (5/1) ısıl bozundurma sıvısında elde edilmiştir. 0-150 °C'de elde edilen fraksiyonun yoğunluğu 0.7202 g/cm<sup>3</sup>, anilin noktası 47 °C, setan sayısı ise 63.73 olarak bulunmuştur. 150-235 °C'de elde edilen fraksiyonun yoğunluğu 0.8147 g/cm<sup>3</sup>, anilin noktası 44 °C, setan sayısı ise 47.53 olarak bulunmuştur. Anilin noktasının düşmesi parafinik hidrokarbonların fraksiyon içinde azalmasından kaynaklanmaktadır. Setan sayısı anilin sayısı ile doğru orantılı, yoğunluk ile ters orantılı olup, anilin noktasında ki düşüş setan sayısına yansımıştır. Buradan parafinik hidrokarbon fazla ihtiva eden sıvı ürünlerin setan sayısının yüksek olacağı söylenebilir. 235-350 °C'deki fraksiyonun yoğunluğu 0.8694 g/cm<sup>3</sup> bulunmuş olup, yoğunluktaki artış setan sayısını düşürmüştür. Yakıt

özelliği açısından bakıldığında ilk fraksiyonun setan sayısı uygun gözükmemekte, (Motorin için setan sayısı minimum 51) ancak yoğunluk açısından uygun değildir.

PP'nin ısı bozundurma sıvısının fraksiyonlu destilasyonunda en fazla fraksiyon %22.47 ile 0-150 °C arasında elde edilmiştir. Bu fraksiyonun yoğunluğu 0.7256 g/cm<sup>3</sup> bulunmuş olup, yoğunluk açısından yakıt özelliğine bakıldığında kurşunsuz benzinin yoğunluğu içerisinde (Kurşunsuz benzinin yoğunluğu 0.720-0.775 g/cm<sup>3</sup> arasında) girmektedir. Diğer fraksiyonların yoğunlukları sırasıyla 0.7834 g/cm<sup>3</sup> ve 0.8147 g/cm<sup>3</sup> bulunmuş olup, yakıt özelliği açısından jet yakıtının yoğunluğu içerisinde (jet yakıtının yoğunluğu 0.775-0.840 g/cm<sup>3</sup> arasında) yer almaktadır.

PS'nin ısı bozundurma sıvısının fraksiyonlu destilasyonunda en fazla fraksiyon 235-350 °C aralığında %32.91 oranında elde edilmiştir. Diğer ısı bozundurma sıvılarının destilasyonun fraksiyon ürünlerine göre yoğunlukları daha yüksek bulunmuştur. Anilin noktası tayini deneylerinde anilin, oda sıcaklığında PS'nin fraksiyonları içerisinde çözülmüş olup, bu PS'nin ısı bozundurma sıvısı içerisinde parafinik hidrokarbonların az olduğunu göstermektedir.

PP/PS'nin (1/1) ısı bozundurma sıvısının fraksiyonlu destilasyonunda en fazla fraksiyon 0-150 °C aralığında %38.84 oranında elde edilmiştir. Ortamdaki PS elde edilen fraksiyonların yoğunluklarını yükseltmiştir. Bu nedenle yakıt özelliği açısından yoğunluklar jet ve motorin yakıtı yoğunlukları içerisinde girmektedir.

PP/HVGO'nun (5/1) ısı bozundurma sıvısının fraksiyonlu destilasyonunda en fazla ürün %24.36 oranı ile 0-150 °C aralığında elde edilmiştir. Elde edilen fraksiyonların setan sayıları motorin için belirlenen setan sayısı içerisinde yer almaktadır. Ancak yoğunluk açısından bakıldığında kurşunsuz benzin ve jet yakıtları içerisinde yer almaktadır.

## KAYNAKLAR

- Achilias, D.S., Roupakias C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A. and Antonakou, E.V. 2007. "Chemical Recycling of Plastic Wastes Made From Polyethylene (LDPE and HDPE) and Polypropylene (PP)". Vol.149, pp. 536-542.
- Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., 2008."Fuels from waste plastic by thermal and catalytic processes", American Chemical Society 7982-7992.
- Ali, M.F., Ahmed, SH. and Qureshi, M.S., 2011. "Catalytic coprocessing of coal and petroleum residue with waste plastics to produce transportation fuels" , Fuel Processing Technology, Vol.92. pp. 1109-1120.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P. and Baeyens, J., 2009. "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review". Waste Management Vol.29. pp. 2625–2643.
- Anonim. 2003. "TÜBİTAK plastik ürünleri sanayi raporu (2003)". TÜBİTAK 1-5 s., Ankara.
- Anonim. 2006. Web Sitesi: [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/modul.../525MT0112.pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul.../525MT0112.pdf), Erişim Tarihi: 08.07.2012.
- Anonim. 2009. Web Sitesi: <http://www.uevf.com.tr/uevf1/sunumlar/ot10-05.doc>, Erişim tarihi: 09.09.2012.
- Anonim. 2010a. Web Sitesi: [http://www.pagev.org.tr/contents\\_TR.asp?id=80&pid=692](http://www.pagev.org.tr/contents_TR.asp?id=80&pid=692), Erişim tarihi: 10.01.2012.
- Anonim. 2010b. Web Sitesi: [www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-75.pdf](http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-75.pdf), Erişim Tarihi: 12.08.2012.
- Anonim. 2010c. Web Sitesi: <http://www.plasticseurope.org/>, Erişim Tarihi: 25.08.2012.
- Anonim. 2011a. Web Sitesi: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2011.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2>, Erişim tarihi: 07.05.2012.
- Anonim. 2011b. Web Sitesi: <http://www.beyazdanismanlik.com/UserFiles/gelecek.doc>, Erişim Tarihi: 12.08.2012.
- Anonim. 2012a. Web Sitesi: <http://www.akmyo.kocaeli.edu.tr/altenerkaydersnot.pdf>, Erişim tarihi 01.09.2012.
- Anonim. 2012b. Web Sitesi: [http://www.enerji.gov.tr/yayinlar\\_raporlar/ Dunyada\\_ve\\_Turkiyede\\_Enerji\\_Gorunumu.pdf](http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/ Dunyada_ve_Turkiyede_Enerji_Gorunumu.pdf), Erişim tarihi: 09.10.2012.

- Anonim. 2012c. Web Sitesi: <http://www.tpao.gov.tr/tpfiles/userfiles/files/petrolmerak.pdf>, Erişim tarihi: 21.09.2012.
- Anonim. 2012d. Web Sitesi: <http://www.bp.com/bodycopyarticle.do?categoryId=1&contentId=7052055>, Erişim Tarihi: 08.08.2012.
- Anonim. 2012e. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kerosen>, Erişim Tarihi: 21.09.2012.
- Anonim. 2012f. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Mazot>, Erişim Tarihi: 21.09.2012.
- Anonim. 2012g. Web Sitesi: <http://plastiksanayiurunleri.blogspot.com/2011/12/plastik-nedir-ne-ise-yarar.html>, Erişim Tarihi: 18.09.2012.
- Anonim. 2012h. “Türkiye plastik izleme raporu (2011)”. PAGEV, 1-10 s., İstanbul.
- Anonim. 2012ı. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Polipropilen>, Erişim Tarihi: 24.07.2012.
- Anonim. 2012i. Web Sitesi: <http://www.ozgunplastik.gen.tr/Polipropilen.htm>, Erişim Tarihi: 24.07.2012.
- Anonim. 2012j. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Polistiren>, Erişim Tarihi: 24.07.2012.
- Anonim. 2012k. Web Sitesi: <http://dergiweb.com/bilim-teknik/dogaya-karisabilen-plastik-uretildi-3649>, Erişim Tarihi 12.08.2012
- Berberoglu, C.N. 1982. “Türkiye’nin Ekonomik Gelismesinde Elektrik Enerjisi Sorunu”. Doktora tezi. E.İ.T.İ.A Yayını No:245/165 Eskisehir.
- Beşergil, B. 2009. “Yakıtlar ve Yağlar”. Ege Üniversitesi Basımevi, 15-178 s., İzmir.
- Çelikköğüş, Ç. 2010. “Polistiren atıkların ısıl-katalitik pirolizi”. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 15 s., Ankara.
- Erşen, T. 2011. “Odun-polietilen karışımlarından dumansız yakıt üretimi”. Yüksek lisans tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 4-6, Elazığ.
- Gao, F. 2010. “Pyrolysis of waste plastic fuels”. Doktora tezi. Canterbury Üniversitesi. Yeni Zelanda.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1997 “Plastikler” Çevre sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 1s., 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, Vol. 79; pp. 196-204.
- Insura, N., Onwudili, J.A. and Willams, P.T., 2010, “Catalytic Pyrolysis of Low-Density Polyethylene over Alumina-Supported Noble Metal Catalysts” Energy Fuels Vol.24; pp. 4231-4240
- Kaminsky, W. and Joo-Sik K., 1998. “Pyrolysis of mixed plastics into aromatics”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.51; pp. 127-134
- Karaduman, A., Şimşek, E.H., Koçak, M.Ç. and Bilgesü, A.Y., 2002a, “Use of cyclohexane as solvent in thermal degradation of low density polyethylene wastes” , Polymer-Plastic Technology Engineering, Vol.41 (4); pp. 767-776.
- Karaduman, A., 2002b. “Pyrolysis of polystyrene plastic with some organic compounds for enhancing styrene yield”. Energy Sources, Vol.24; pp. 667-674.
- Karaduman, A., 1998. “Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması”. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. 144 s., Ankara.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deak, Gy. and Jover B., 2003. “Chemical recycling of waste polyethylene and polypropylene”. Petroleum and Coal, 125-130.
- Nazlı, F., 2007. “Petrolün geleceği ve Türkiye'nin enerji gerçeği”. Yüksek lisans tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 1-25 s., Kocaeli.
- Öksüz, U., 2006. “Polietilen atıkların pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu”. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 29 s., Ankara.
- Parkash, S., 2010. “Petroleum fuels manufacturing handbook”. Mc Graw Hill, 3-81s London.
- Saçak, M., 2010. “Polimer Kimyası”. Gazi Kitapevi, 5. Baskı, 2-63 s., Ankara.
- Saydam, N., 2012. “Polimetilmetakrilat (pmma) plastik atıkların katalitik pirolizi”. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 26 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, Vol.86; pp. 141-147.

- Tasdemiroglu, E., 1988. "Solar Energy Utilization: Technical and Economic Aspects". Mechanical Engineering Department, M.E. T.U. , Ankara.
- Tiikma, L., Tamvelius, H. and Luik, L., 2007. "Coproprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste" , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 79; pp. 191-195.
- Uysal, A., 2006. "Ham petrol fraksiyonlarının biyolojik bozunma sonrası fizikokimyasal özelliklerinin değişimi". Yüksek lisans tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 8-11 s.,Isparta.
- Williams, T.P. and Slaney, E., 2007. "Analysis products from the pyrolysis liquefaction of single plastics and waste plastics mixtures". Resources, Conservation and Recycling, Vol.51; pp. 754-769.
- Yamak, T., 2006. "Türkiye'nin alternatif enerji kaynakları potansiyeli ve ekonomik analizleri". Yüksek lisans tezi. Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 9 s., İstanbul.
- Zadgaonkar, A., 2006. "Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics". John Wiley and Sons,Ltd., 724 s., Australia.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet GÖKKAYA

Doğum Yeri : Türkoğlu

Doğum Tarihi : 12.09.1981

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Osmaniye Atatürk Lisesi (1995-1998)

Lisans : Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü (1998-2004)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2010– Ocak 2013)

### Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

- Ritaş Tekstil (G.Antep) (Mart 2004- Haziran 2004)
- MSB Akaryakıt İkmal ve NATO POL Tesisleri İşletme Bşk.lığı (Ankara)  
(Aralık 2005-)