

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİETİLEN ATIKLARDAN ELDE EDİLMİŞ PİROLİZ SIVISININ
POLİMERİZASYONU**

Emine KANGALLI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2007

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ danışmanlığında, Emine KANGALLI tarafından hazırlanan “**Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu**” adlı tez çalışması 23/05/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Hasip YENİOVA

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİETİLEN ATIKLARDAN ELDE EDİLMİŞ PİROLİZ SIVISININ POLİMERİZASYONU

Emine KANGALLI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Plastik atıklar çevre kirliliğinde önemli yere sahiptir. Başta ambalaj sektörü olmak üzere bir çok sektörde yaygın kullanımı, plastiklerin üretimini ve kullanım sonrası atık oluşumunu artırmaktadır. Plastikler kimyasal yapıları itibarıyla tabiat şartlarında çok zor bozunduklarından atıldıkları çevrede kirliliklere sebep olmaktadır. Diğer taraftan, petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı olması ve dünya petrol rezervinin de sınırlı olması, atık plastiklerin geri kazandırılmasını hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır.

Bu çalışmada; alçak yoğunluk polietilenin (AYPE) ısıl pirolizi ile elde edilen sıvı ürün içerisindeki doymamış bileşenlerin, bir Friedel-Crafts katalizörü olan susuz $AlCl_3$ ile polimerizasyon şartları araştırılmıştır. AYPE, yarı kesikli bir reaktörde, 380, 480, 580mmHg vakumda ve atmosferik basınçta, 450 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Oluşan sıvı ürünlerin bileşimleri GC/MS kullanılarak analizlenmiş ve iyot sayıları belirlenmiştir. Piroliz sonucunda karbon sayıları C7-C36 arasında, iyot sayıları 78-92 arasında değişen, olefin ve parafin karakterinde yapıları içeren hidrokarbon ürünler elde edilmiştir. Piroliz sıvı ürünü karıştırmalı bir cam reaktörde, toluen ortamında çözülerek susuz $AlCl_3$ eşliğinde polimerleştirilmiştir. Polimerizasyona; sürenin, sıcaklığın, katalizör oranının ve çözücü oranının etkisi incelenmiştir. Bu parametreler için optimum polimerizasyon şartları belirlenmiştir. Bu optimum şartlarda süre 5 saat, sıcaklık -10 °C, katalizör oranı %7 ve çözücü oranı hacimce 1/3(piroliz sıvısı/toluen) olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda sayıca ortalama mol kütlesi 2700 olan oligomerler üretilmiştir. Polimerizasyon verimi % 87 olarak bulunmuştur. Ürünün molekül ağırlığı GPC ile belirlenmiştir.

Ayrıca stiren monomeri varlığında oluşan oligomere karışım oranlarının etkisi incelenmiştir. Stiren oranının artmasıyla oluşan oligomerin molekül ağırlığında, yumuşama noktasında ve verimde artış gözlenmiştir. Farklı vakum basınçlarında elde edilen piroliz sıvıları ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen polimerizasyon ürünlerinin molekül ağırlıklarında ve verimde çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Ancak daha yüksek vakumda elde edilen piroliz sıvılarının polimerizasyonu ile elde edilen ürünün molekül ağırlığında ve polimerizasyon veriminde bir miktar azalma gözlenmiştir. Son deney grubunda polimerizasyondan önce piroliz sıvısı distillenmiş ve elde edilen distilat polimerizasyonda kullanılmıştır. Bu şartlarda sayıca ortalama mol kütlesi 2800 olan ürünler elde edilmiştir.

2007, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimerizasyon, α -olefin, olefin, polietilen, piroliz, plastik atık

ABSTRACT

Master Thesis

POLYMERIZATION OF THE LIQUID PRODUCTS GAINED FROM PYROLYSIS OF POLYETHYLENE

Emine KANGALLI

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Plastic wastes have an important role in environmental pollution. The common usage of plastics in many sectors, especially in packaging, increases the production of plastics and formation of plastic wastes. Because of their chemical composition, plastic wastes do not decompose easily in the nature and cause pollution in the places where they were disposed. On the other hand, the material which is used for plastic production is petroleum originated and the petroleum resources are limited. Therefore, these situations make the recycling of plastic wastes necessary in terms of the effective usage of raw material sources.

In this study, the polymerization conditions of unsaturated components of thermal pyrolysis products of low density polyethylene (LDPE) using anhydrous AlCl_3 , which is a Friedel-Crafts type catalyst. LDPE is pyrolyzed in semi-batch reactor under various pressures; such as ;atmospheric, 380 mmHg, 480 mmHg, 580 mmHg vacuum at 450 °C. The composition of liquid products was analyzed by using GC/MS and iodine number was determined for each sample. Hydrocarbon numbers distribution between C7-C36 and the iodine number between 78-92 were obtained from pyrolysis liquid products of LDPE.. The liquid products were polymerized in a glass reactor in the presence of anhydrous AlCl_3 in toluene medium. The effects of time, temperature, catalyst ratio, solvent ratio parameters on polymerization were investigated and optimum polymerization condition for these parameters were determined. 5 hours reaction time, -10 °C temperature, 7 % catalyst ratio, 1/3 solvent ratio (the liquid products/toluene, by volume) was found as the optimum condition. The yield of polymerization was 87 % and the number average molecular weight was 2700 .The yield was determined using GPC.

Also, the effect of mixture ratio was investigated in the presence of styrene. It was observed that the molecular weight of the oligomer, softening point and the efficiency were increased when the styrene ratio was increased. When the liquid pyrolysis products obtained under different conditions were used in polymerization, the molecular weight of the oligomer and the efficiency didn't change much. However some decrease was observed in the molecular weight of the oligomer and in the yield when the liquid pyrolysis products obtained under high vacuum were used. In the last group of experiments, the liquid pyrolysis products were distilled before polymerization and the distillate was used in polymerization. After oligomerization the number average molecular weight was 2800 .

2007, 110 pages

Key Words: Polymerization, α -olefin, olefin, polyethylene, pyrolysis, plastic waste

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda maddi ve manevi destek olan danışman hocam Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ'ya, beni her konuda yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ali KARADUMAN'a, bana her zaman vakit ayıran ve her konuda yardımcı olan sevgili hocam Dr. Emine YAĞMUR'a, Dr. Emir ŞİMŞEK'e ve çalışmalarım süresince beni destekleyerek her türlü fedakarlıkta bulunan eşime ve aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Emine KANGALLI

Ankara, Mayıs 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Dünya Geneline ve Türkiye’de Plastik Üretim ve Tüketim Durumu.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1 Termoplastikler.....	13
2.2 Termosettig Plastikler.....	14
2.3 Polietilen.....	15
2.4 Plastik Atık Kaynakları.....	18
2.5 Plastik Geri Kazanımı.....	21
2.5.1 Birincil geri kazanım.....	21
2.5.2 İkincil geri kazanım.....	22
2.5.3 Üçüncül geri kazanım.....	22
2.5.4 Dördüncül geri kazanım.....	22
2.6 Piroliz.....	23
2.7 Alkanlar.....	24
2.8 Alkenler.....	25
2.9 Polimerlerin Sentezi.....	25
2.10 Polimerizasyon Derecesi.....	28
2.11 Yüksek Polimer, Düşük Polimer.....	30
2.12 Homopolimer, Kopolimer.....	30
2.13 Polimerlerin Mol Kütlesini Belirleme Yöntemleri.....	31
2.14 Friedel-Crafts Katalizörleri.....	32
2.15 Hidrokarbon Reçineler ve Kullanım Alanları.....	33
2.15.1 Yapıştırıcılar.....	34
2.15.2 Baskı mürekkepleri.....	35

2.15.3 Kauçuk katkı maddeleri.....	35
2.15.4 Koruyucu kaplamalar.....	35
2.15.5 Diğer uygulama alanları.....	35
2.16 Kaynak Özetleri.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1 Materyal.....	45
3.2 Yöntem.....	45
3.2.1 Yarı kesikli piroliz sistemi.....	46
3.2.1.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi.....	46
3.2.1.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri.....	47
3.2.2 Polimerizasyon sistemi.....	49
3.2.2.1 Polimerizasyon deney sistemi.....	49
3.2.2.2 Polimerizasyon deneyleri.....	50
3.3 Ürün Analizleri.....	53
3.3.1 Sıvı ürün analizleri.....	53
3.3.1.1 GC/MS.....	53
3.3.1.2 Hanus yöntemi.....	53
3.3.2 Polimer analizleri.....	54
3.3.2.1 GPC.....	54
3.3.2.2 Yumuşama noktası.....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
4.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi Deney Bulguları.....	56
4.2 Polimerizasyon Sistemi Deney Bulguları.....	61
4.2.1 Polimerizasyona sürenin etkisi.....	62
4.2.2 Polimerizasyona katalizör oranının etkisi.....	68
4.2.3 Polimerizasyona sıcaklığın etkisi.....	74
4.2.4 Polimerizasyona çözücü oranının etkisi.....	81
4.2.5 Polimerizasyona stiren oranının etkisi.....	87
4.2.6 Polimerizasyona farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının etkisi.....	93
4.2.7 Piroliz sıvısının polimerizasyondan önce distillenmesinin etkisi.....	99
4.2.8 Genel bulgular.....	100
5. SONUÇ.....	103

KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGELER DİZİNİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
D _p	Polimerizasyon derecesi
D _{pw}	Kütlece-ortalama polimerizasyon derecesi
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometresi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ko	Katalizör Oranı
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
lp	Piroliz sıvısının elde edildiği piroliz şartı
M _m	Monomerin mol kütlesi
M _n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M _o	Yinelenen birimin mol kütlesi
M _p	Polimerin mol kütlesi
M _w	Ağırlıkça ortalama mol kütlesi
N	Azot Gazı
OYPE	Orta Yoğunluk Polietilen
P	Ortam vakumu
PBT	Polibütilen Tereftalat
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
R	Isıtma hızı
SAN	Stiren Akrilonitril
so	Çözücü oranı
sto	Stiren oranı
T	Sıcaklık
t	Süre
T _e	Yumuşama Sıcaklığı

T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofuran
V_1	Örnek Deney İçin Harcanan Tiyosülfat Çözeltisi, mL
V_2	Tanık Deney İçin Harcanan Tiyosülfat Çözeltisi, mL
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1950-2004 yılları arası dünya plastik ve çelik üretimi.....	4
Şekil 1.2 2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini.....	5
Şekil 1.3 2004 yılı dünya plastik üretiminin üretici ülkeler itibariyle dağılımı.....	5
Şekil 1.4 Tipler itibariyle 2004 yılı dünya plastik talebi.....	6
Şekil 1.5 2004 yılında Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri.....	8
Şekil 1.6 Türkiye'de plastik mamulleri yurtiçi tüketimi.....	9
Şekil 1.7 2005-2010 yılları arasında Türkiye plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketim miktarları tahmini.....	10
Şekil 2.1 PE fabrika kapasitelerindeki değişim.....	18
Şekil 2.2 Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı.....	19
Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi.....	46
Şekil 3.2 Polimerizasyon deney sistemi.....	49
Şekil 3.3 Ayırma hunisi düzeneği.....	51
Şekil 3.4 Distilasyon deney sistemi.....	52
Şekil 3.5 Yumuşama noktası deney sistemi.....	55
Şekil 4.1 AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı.....	56
Şekil 4.2 AYPE'nin 380 mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı.....	57
Şekil 4.3 AYPE'nin 480 mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı.....	58
Şekil 4.4 AYPE'nin 580 mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı.....	59
Şekil 4.5 AYPE'nin a. Atmosferik, b. 380mmHg, c. 480mmHg, d.580mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı karşılaştırması.....	60
Şekil 4.6 PS'nin alıkonma sürelerinin log(Mn) ve log(Mw) değerleri ile değişimi.....	62
Şekil 4.7 Polimerizasyon verimine süresinin etkisi.....	63
Şekil 4.8 Sürenin yumuşama noktasına etkisi.....	64
Şekil 4.9 Farklı sürelerde elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1 saat,	

b. 2 saat, c. 3 saat, d. 4 saat, e. 5 saat, f. 6 saat.....	65
Şekil 4.10 Polimerizasyon süresinin Mn ve Mw değerine etkisi.....	67
Şekil 4.11 Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi.....	68
Şekil 4.12 Polimerizasyon verimine katalizör oranının etkisi.....	69
Şekil 4.13 Yumuşama noktasına katalizör oranının etkisi.....	70
Şekil 4.14 Farklı katalizör oranlarında elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. %1, b. %3, c. %5, d. %7, e. %10, f. %15.....	71
Şekil 4.15 Katalizör oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi.....	73
Şekil 4.16 Katalizör oranı ile iyot sayısının değişimi.....	74
Şekil 4.17 Polimerizasyon verimine sıcaklığın etkisi.....	75
Şekil 4.18 Yumuşama noktasına sıcaklığın etkisi.....	76
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. -16°C, b. -10°C, c. -5°C, d. 0°C, e. 5°C, f. 10°C, g. 21°C, h. 30°C.....	77
Şekil 4.20 Sıcaklığın Mn ve Mw değerlerine etkisi.....	80
Şekil 4.21 Sıcaklığın iyot sayısına etkisi.....	80
Şekil 4.22 Polimerizasyon verimine çözücü oranının etkisi.....	81
Şekil 4.23 Yumuşama noktasına çözücü oranının etkisi.....	82
Şekil 4.24 Farklı çözücü oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/toluen) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 1/1, c. 1/2, d. 1/3, e. 1/5, f. 1/7....	83
Şekil 4.25 Çözücü oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi.....	86
Şekil 4.26 Çözücü oranının iyot sayısına etkisi.....	86
Şekil 4.27 Stiren oranının polimerizasyon verimine etkisi.....	88
Şekil 4.28 Stiren oranının yumuşama noktasına etkisi.....	89
Şekil 4.29 Farklı stiren oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/stiren) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 3/1, c. 1/1, d. 1/3, e. 0/1.....	91
Şekil 4.30 Stiren oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi.....	92
Şekil 4.31 Stiren oranının iyot sayısına etkisi.....	93
Şekil 4.32 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının polimerizasyon verimine etkisi.....	94
Şekil 4.33 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının yumuşama noktasına etkisi.....	95
Şekil 4.34 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. Atmosferik, b. 380mmHg	

c. 480mmHg, d.580mmHg.....	96
Şekil 4.35 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının Mn ve Mw değerlerine etkisi.....	98
Şekil 4.36 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının iyot sayısına etkisi.....	98
Şekil 4.37 Distillenen piroliz sıvısı ile yapılan polimerizasyon sonucunda elde edilen ürünün GPC kromatogramı.....	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çeşitli ülkelerde kişi başına plastik tüketim değerleri.....	7
Çizelge 1.2 Türkiye’de üretilen plastik hammadde cinslerine göre üretim kapasitesinin dağılımı.....	8
Çizelge 1.3 Türkiye’de kişi başına termoplastik tüketim değerleri.....	10
Çizelge 2.1 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerler.....	14
Çizelge 2.2 İstanbul’da günlük atık miktarları.....	20
Çizelge 3.1 AYPE’nin özellikleri.....	45
Çizelge 3.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deney şartları.....	47
Çizelge 4.1 PS standartlarının alıkonma süresi ile Mn ve Mw değerlerinin değişimi....	61
Çizelge 4.2 Farklı parametreler ile Mn ve Mw değerleri değişimi.....	101

1. GİRİŞ

Günümüzde insanların en temel amaçlarından biri yüksek kalitede bir yaşam sürdürmektir. Bu durum tüketim artışına ve buna bağlı olarak da atık miktarının ve çevre kirliliğinin artmasına sebep olmaktadır (Subramanian 2000). Hızlı sanayileşme ve teknolojinin daha yaygın kullanımı atık kaynaklarını her geçen gün artırmakta, toplumları daha iyi bir çevre bilinci kazanmaya zorlamaktadır.

Katı atıklar çevre kirliliğinde çok önemli bir yere sahiptir. Plastik atıklar katı atıkların yaklaşık % 10'unu (hacimce %30) oluşturmaktadır (Goodman 1991). Gerek ekonomiklik, gerekse kolay uygulanabilirlik, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Anonim 2006). Her türlü malzemenin ve özellikle gıda maddelerinin ambalajlanmasında, kısa zamanda teknolojisi değişen elektrik elektronik cihazların (televizyon, bilgisayar, v.s.) üretiminde ve otomotiv sanayiinde yaygın kullanımı plastiklerin üretimini artırmaktadır. Bu yaygın kullanımı sonucunda çok fazla miktarda plastik atık oluşmakta ve sonuçları öngörülemeyen çevre kirliliğine sebep olmaktadır (Voss 1989). Özellikle sanayileşmiş ülkelerde atıkların çevreye olan negatif etkilerini azaltmak için ciddi önlemler alınmak zorundadır (Pinto 1999).

Günümüzde plastik atıkların giderilmesinde en yaygın kullanılan yöntemler arazi doldurma ve enerji elde etmek üzere yakma işlemleridir. Ancak her iki yöntem de çevreyle ilgili çok çeşitli problemlerle ilişkilendirildikleri için atık değerlendirmede yeterli birer çözüm olarak görülmemektedir (Pinto 1999). Arazi doldurma ve üzerini örtme işleminde, atıkların büyük hacimler kaplaması, depolama yapılacak alanların her geçen gün azalması, maliyetin yüksek olması ve doldurulan alanlarda yeraltı suları, yeryüzü suları veya yağış gibi tabiat olaylarının etkisiyle atıkların dağılması ve geniş alanların kirlenmesi (arazi kirlenmesi) gibi sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca doğal bozunma sonrası meydana gelebilecek olumsuz etkiler tümüyle bilinmemektedir. Bu sebeplerden dolayı atıklar, daha alternatif sağlıklı yöntemler geliştirilerek geri dönüştürülmeli ve ekonomiye katkı sağlanmalıdır (Shabtai 1998).

Plastik atıklar 1970'li yıllardan beri yakılarak enerji üretiminde de kullanılmaktadır. 1987 yılında Almanya'da oluşan 2,1 milyon ton plastik atığın önemli bir kısmı (1,65 milyon ton) yakılmıştır (Sturn 1990). Yakma işlemiyle atıklarda oluşan hacim azalması ve belirli bir bölgenin kirlenmesinin önlenmesi avantaj olarak görülebilse de yanma sonucu toksik bileşiklerin ortama verilmesi (emisyon) ve çevreye zararlı pek çok ürün oluşması bu işlemin dezavantajları olarak görülmektedir (Pinto 1999). Ayrıca yakma işleminin gerçekleştirildiği tesisler, tesisin kurulumu ve yanma sonucu oluşan zararlı gazların etkisiz hale getirilmesi için yapılan harcamalar bakımından yeterince ekonomik değildirler. Bu nedenle alternatif değerlendirme yöntemleri önem kazanmaktadır.

Diğer taraftan plastiklerin tekrar işlenerek kullanılması alternatif bir çözüm olarak görülmektedir. 1996 yılında Amerika'da arazi doldurması şeklinde giderilen atıkların miktarı % 60.9'dan % 55.5 oranına düşmüştür. Yine Amerika'da 1997 yılında 317 bin ton yüksek yoğunluk polietilen (YYPE) şişe ve 294 bin ton polietilen tereftalat (PET) şişe geri dönüşüm prosesleri ile değerlendirilmiştir (Subramanian 2000). Ancak plastik atıkların tekrar işlenerek kullanılması sadece termoplastik polimerler için mümkündür (Orbay 1990). Tekrar işleme sonucu elde edilen ürünler aynı amaçlı kullanım için uygun görülmemektedir. Bunun nedeni, elde edilen ikincil ürünün geri dönüşüm prosesi ile molekül ağırlığının düşmesi, mekanik ve fiziksel özelliklerinin değişmesidir (Scaffaro 2006). Dolayısıyla dönüşüm yapılan plastikler de belli bir kullanımdan sonra atık haline gelmektedir.

Petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı olması, buna karşılık dünya petrol rezervinin de sınırlı olması ve her geçen gün enerji talebinin artması atık plastiklerin geri kazandırılmasını hammadde kaynaklarının etkin kullanımı bakımından zorunlu kılmaktadır. Her geçen gün plastik tüketimi artmaktadır. Ancak atık plastiklerin çok az bir bölümü geri dönüştürülmektedir. Amerika'da 2001 yılında çoğu plastik atık yakma ve arazi doldurması şeklinde giderilmiş ve sadece % 13'ü geri dönüştürülmüştür. Avrupa Plastik Sanayi Kurulu tarafından 1998'de belirtilen raporda ise plastik tüketimi yaklaşık 31.4 milyon tonu bulmuştur. Bunun 29.3 milyon tonu petrole dayalı üretimden oluşan polimerden sağlanmakta, kalan 1.07 milyon tonu (% 3.4) ise geri dönüşümden elde edilmektedir.

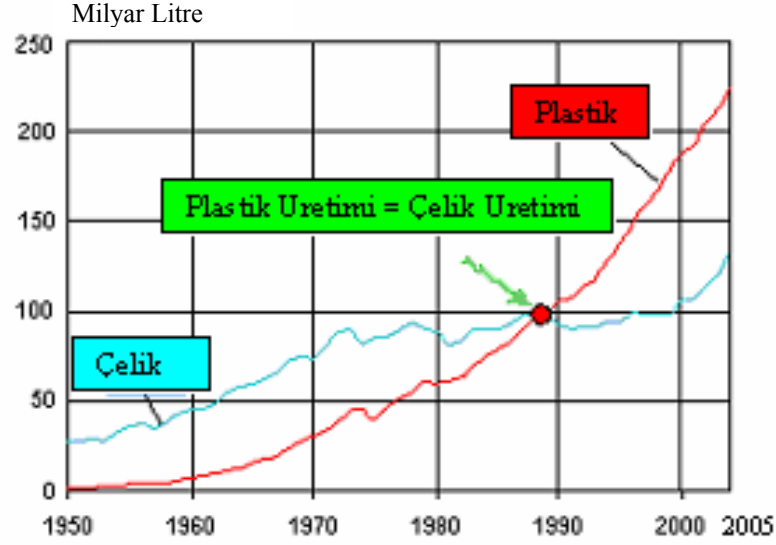
Plastik atıkların, özellikle de polietilen (PE) atıkların yakıt benzeri ürünlere veya daha kıymetli kimyasallara dönüştürülmesi gelecek vadeden bir çözüm olarak görülmektedir (Herberg 1993, Schimer 2001, Karagöz 2003, Kaminsky 2004). Burada bahsedilen daha kıymetli kimyasal ürünler, polietilen atıkların ısı parçalanması sonucu oluşan kondanase edilebilir sıvı ürünlerden alfa-olefinler, yağlama yağları, alkoller, yüzey kimyasalları, karboksilli asitler ve benzeri değerli ürünlerdir (Ikura 1998). Son yıllarda bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Çalışılan proseslerin başında hidroliz, gazlaştırma ve piroliz gelmektedir (Onu 1999, Watanabe 2001). Özellikle hidrojenleme ve piroliz üzerinde en çok durulan yöntemlerdir (Kaminsky 2004).

Daha önce bölümümüzde yapılan çalışmalarda değişik şartlarda PE atıkların parçalanması sonucunda karbon sayıları C_8 - C_{40} arasında değişen parafinik yapıda doymuş ve doymamış ürünleri birlikte kapsayan sıvı ürün edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün analizlenmesiyle, sıvı ürünün yaklaşık % 50 'sini olefinik bileşiklerin oluşturduğunu göstermişlerdir (Alagöz 2002, Koç 2003, Sezer 2007).

Bu çalışmada amaç; polietilen plastik atıkların ısı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün içerisindeki doymamış bileşenlerin $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak polimerizasyona tabi tutulması ve bu polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilebilecek hidrokarbon reçinelerinin oluşum şartları ve özelliklerinin belirlenmesidir.

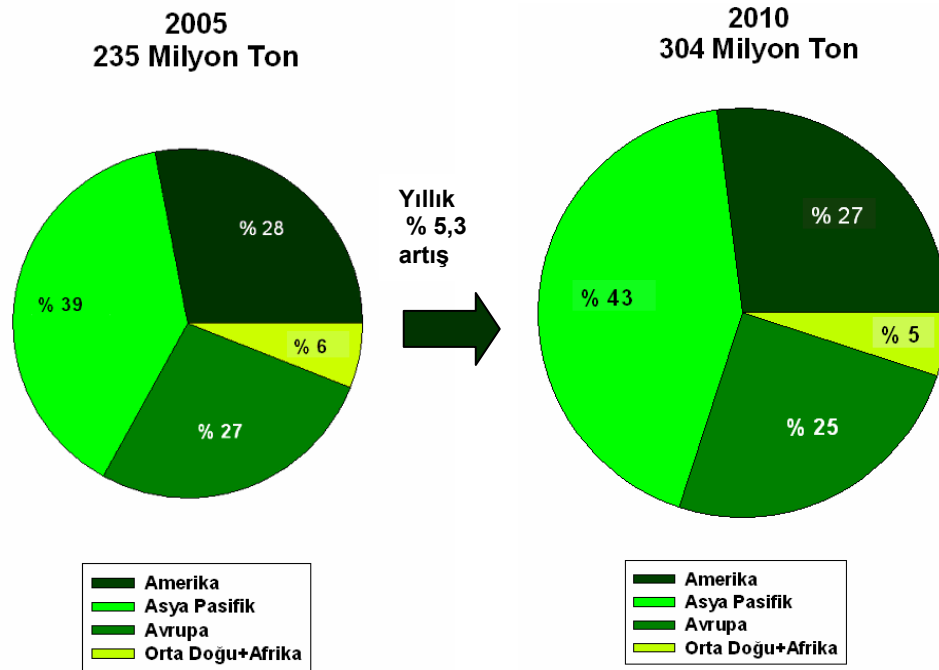
1.1 Dünya Geneline ve Türkiye’de Plastik Üretim ve Tüketim Durumu

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 tüketimini hızla artırmaktadır (Pagev 2004). Plastiğin bu kadar yaygın kullanımı neticesinde 1989 yılında plastik üretimi hacimsel olarak çelik üretimi ile aynı miktara ulaşmıştır (Şekil 1.1), (Kaminsky 2004).



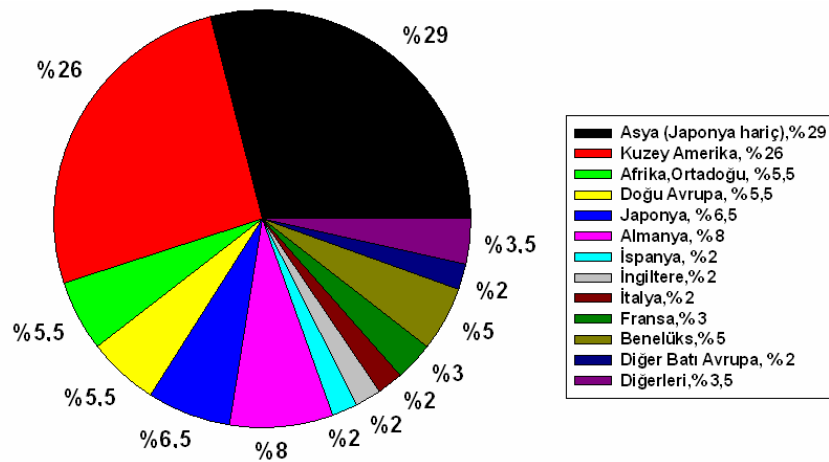
Şekil 1.1 1950- 2004 yılları arası dünya plastik ve çelik üretimi karşılaştırması (Anonim 2006)

1949 yılında küresel plastik üretimi 1,3 milyon ton civarında iken 1976 yılında 50 milyon tonu, 1989 yılında 100 milyon tonu, 2002 yılında 200 milyon tonu aşmış ve 2005 yılında 235 milyon tona ulaşmıştır. Dünya plastik üretimi 1950-2005 yılları arasında geçen 55 yıllık süre içinde yılda ortalama % 9,9 artış hızı ile gelişmiştir .Bu hızlı gelişme neticesinde dünya plastik talebinin 2010 yılına kadar yılda ortalama % 5,3 oranında artacağı ve 2010 yılında 304 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir (Şekil 1.2). 2005 yılında % 39 olan Asya Pasifik’in payının 2010 yılına kadar % 43’e çıkması, Avrupa’nın payının ise % 27’den % 25’ e düşmesi beklenmektedir.



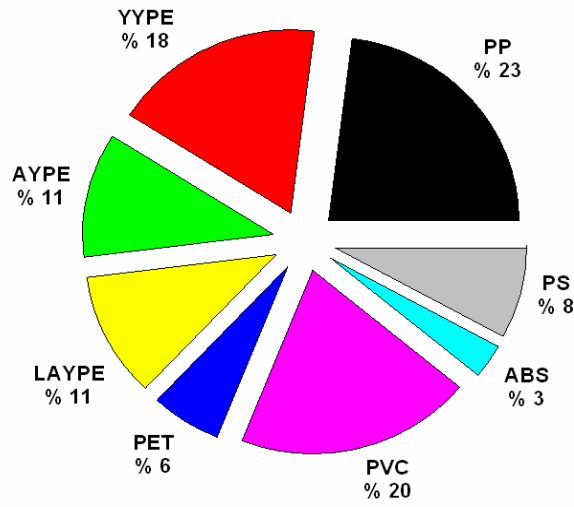
Şekil 1.2 2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini (Anonim 2006)

2004 yılı dünya plastik üretiminin ülkeler itibariyle dağılımı Şekil 1.3’de görülmektedir. Bu dağılıma göre, 2004 yılında 225 milyon ton olarak gerçekleşen dünya toplam plastik üretiminde, Asya (Japonya dışında)% 29’luk pay ile birinci, Kuzey Amerika 26 ‘lık pay ile ikinci, Avrupa ise %24’lük pay ile üçüncü sıradadır. Almanya, Avrupa ülkeleri içinde birinci sıradadır.



Şekil 1.3 2004 yılı dünya plastik üretiminin üretici ülkeler itibariyle dağılımı (Anonim 2006)

Dünya plastik üretiminin tipler itibariyle dağılımı Şekil 1.4’de görülmektedir. Buna göre, PE üretimi % 40’lık payla ilk sırada yer almakta olup, PE’den sonra en çok üretilen diğer plastiklerin sırasıyla PP, PVC ve PET olduğu görülmektedir. Son yıllarda bu plastiklerin dünya pazarında paylarının giderek artmasının başlıca sebepleri arasında, başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere, dünyada bir çok ülkede geri dönüşümleri mümkün olmayan termosetting plastiklerin daha az kullanılması, bunların yerine geri dönüşümleri yapılabilen termoplastiklerin kullanılması verilebilir.



Şekil 1.4 Tipler itibariyle 2004 yılı dünya plastik talebi

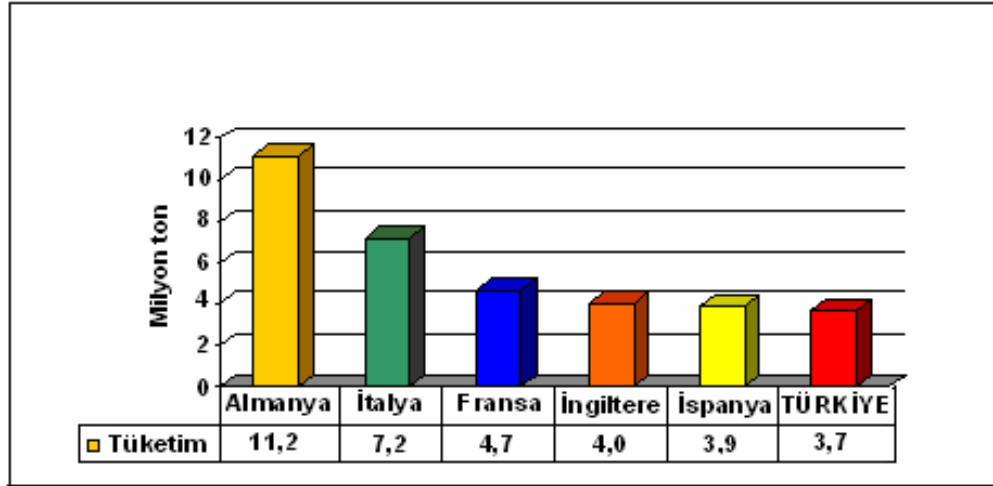
2004 yılında değişik ülkelerdeki kişi başına plastik tüketim miktarları Çizege 1.1’de görülmektedir. Çizelgeye göre, Türkiye’de kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi 36,8 kg/kişi olup, gelişmiş ülkelerdeki 80–100 kg/kişi’lik düzeyin çok gerisinde kalmaktadır. Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde tüketim değerlerinin hızla artacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.1 Çeşitli ülkelerde kişi başına plastik tüketim değerleri (2004, kg/kişi)
(Kaynak: CMAI)

ÜLKE ADI	AYPE	YYPE	PVC	PP	PS	ABS	TOPLAM
ABD	21,2	22,6	20,8	20,6	10,1	2,3	97,6
KANADA	33,6	18,5	19,8	20,1	6,7	2,1	100,8
BATI AVRUPA	19,8	12,5	13,8	20,4	4,9	2,3	73,7
TÜRKİYE	9,7	2,4	8,5	12,1	2,6	1,5	36,8
BREZİLYA	5,2	2,8	2,7	6,8	1,5	1,3	20,3
HİNDİSTAN	0,6	0,7	0,5	0,9	0,2	0,1	2,9
DİĞER	6,7	4,8	3,9	8,3	2,1	2,3	28,1

Plastik sektörü, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de özellikle son yirmi yıldır gelişme gösteren genç sektörlerden birisidir. Kaydedilen gelişme ile doğru orantılı olarak sektörün üretim kapasitesi de artış göstermiştir. Plastik ambalaj sanayii başta olmak üzere, tıptan inşaat, tekstilden otomotive kadar çok sayıda sanayi kolunda kullanılması ve kullanımının giderek artması nedeniyle, plastik mamul kullanan diğer tüm sanayi kollarındaki üretim performansının, plastik üretim kapasitesinin artmasına doğrudan etkisi olmaktadır.

Türkiye 2005 yılında 3,7 milyon tona yaklaşan plastik işleme kapasitesi ile Avrupa ülkeleri içinde İspanya'dan sonra 6.ncı sırada yer almaktadır (Şekil 1.5). Almanya 11,2 milyon ton'luk tüketim miktarıyla ilk sırada yer almakta, Almanya'yı İtalya, Fransa ve İngiltere takip etmektedir.



Şekil 1.5 2004 yılında Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri

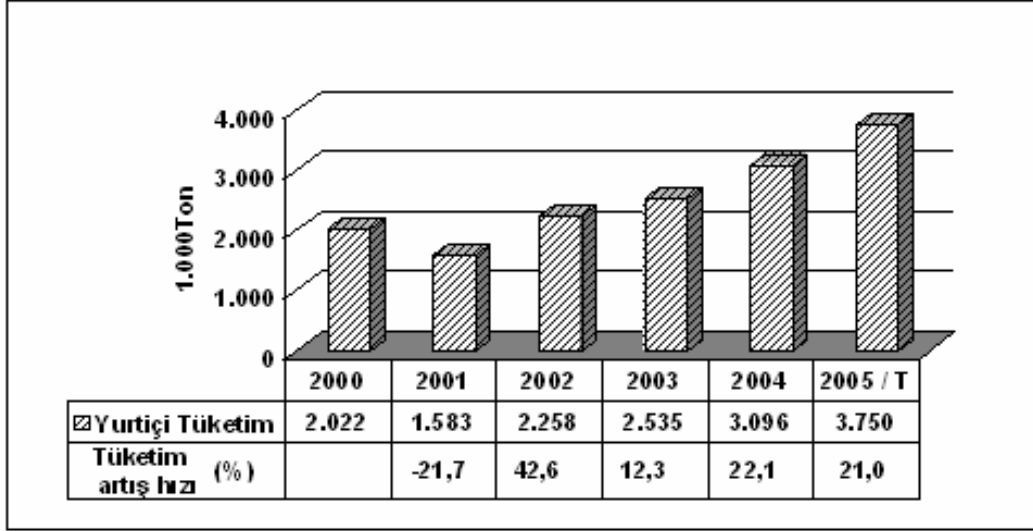
Türkiye'nin 2005 yılı itibariyle plastik hammadde üretim kapasitesi yılda 844.000 ton olup bunun 700.000 tonu (%83) PETKİM'e, 67.000 tonu PS üreten BAŞER ve TÜPRAŞ'a 77.000 tonu da mühendislik plastikleri imal eden diğer firmalara aittir.

2000-2005 yılları arasında, plastik hammadde üretim kapasitesi, PETKİM'de % 22, sektörde de toplam olarak % 20 oranında artış göstermiştir. 2005 yılı itibariyle, plastik hammadde kurulu kapasitesi içinde % 37 ile en büyük pay AYPE'ye ve %18 ile PVC'ye aittir (Çizelge 1.2), (Anonim 2006).

Çizelge 1.2 Türkiye'de üretilen plastik hammadde cinslerine göre üretim kapasitesinin dağılımı (%) (Anonim 2006)

	2.000	2.005
AYPE	30	37
PVC	28	18
PP	11	17
YYPE	9	11
MÜH.PLAST	9	9
PS	13	8
TOPLAM	100	100

Türkiye’de 2001 yılındaki finansal krizde % 22 oranında azalan plastik mamul tüketimi 2002 yılında % 43 oranında artış göstermiştir. 2003 yılında % 12 oranında artan tüketimin 2004 yılında tekrar % 22 arttığı görülmektedir (Şekil 1.6).



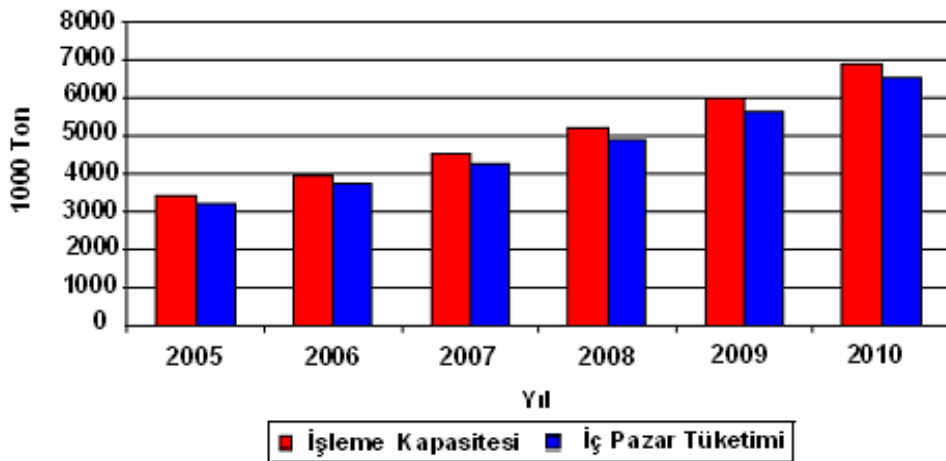
Şekil 1.6 Türkiye’de plastik mamulleri yurtiçi tüketimi (Anonim 2006)

Çizelge 1.3’ de de görüleceği gibi 1995 yılında 15.7 kg olan kişi başına termoplastik tüketimi 1999 yılında 24,3 kg’ a ulaşmış yani %55 artmıştır. 1999 yılında ekonomide görülen %6.4’ lük küçülmeye rağmen kişi başına termoplastik tüketiminin 1999 yılında da artmış olması dikkat çekicidir. Türkiye’ de kişi başına termoplastik tüketiminin yıllık ortalama artış hızı %11.5 olarak gerçekleşmiştir. 2000 yılında kişi başına tüketim 26,9 kg iken bu değer 2005 yılında 53,4 kg’ a ulaşmış, yaklaşık iki katı bir artış meydana gelmiştir.

Çizelge 1.3 Türkiye’ de kişi başına termoplastik tüketim değerleri (kg/kişi)
(Kaynak:CMAI)

Yıllar	Kişi Başına Tüketim (kg/kişi)
1995	15,7
1996	17,5
1997	20,6
1998	23,9
1999	24,3
2000	26,9
2001	30,8
2002	35,3
2003	40,5
2004	46,4
2005	53,4

Şekil 1.7’de Türkiye’de plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketiminin 2005-2010 yılları arasındaki tahmini gerçekleşme miktarları görülmektedir. Buna göre 2005 yılında yaklaşık 3,5 milyon ton civarında olan yıllık plastik işleme kapasitesi ve tüketim miktarının 2010 yılında yaklaşık 6,5-7 milyon ton civarında olacağı tahmin edilmektedir



Şekil 1.7 2005-2010 yılları arasında Türkiye plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketim miktarları tahmini (Pagev 2004)

Gerek mevcut durum , gerekse özetlediğimiz gelişme perspektifi içinde atık miktarının gelecek yıllarda, hem ülkemizde hem de dünyada daha fazla artacağı beklenen bir durumdur .Bu nedenle atık miktarının azaltılması için çalışmalar yapılması ve oluşan atıkların değerlendirilmesi önem arz etmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir. Plastikler ise, polimerlere oksitlenmeyi önleyici, kayganlaştırıcı, plastikleştirici, renklendirici gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile elde edilen malzemelerdir. Bir monomer polimerizasyon yoluyla başka bir monomerle ya da aynı monomerlerin birbirlerine katılmasıyla, tekrarlanan ünitelerden oluşan çok uzun zincir şeklinde bir makromolekül meydana getirmektedir. Böylece çeşitli monomer veya monomer kombinasyonları kullanılarak çeşitli tipte plastikler elde edilebilmektedir (Basan 2001).

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemişlerdir. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman Kimyager Herman Stauding' dir. Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers, naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanın da çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır (Öksüz 2006).

Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosetting olmak üzere iki grupta incelenirler.

2.1 Termoplastikler

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

En çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki sınıflandırılmıştır;

- Polietilenler (PE),
- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinilklorür (PVC),
- Polietilen Tereftalat (PET),
- Polibütilen Tereftalat (PBT),
- Stiren Akrilonitril (SAN),
- Naylon,
- Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS),
- Diğer termoplastikler.

Toplam plastiklerin kullanım ve üretim istatistiklerine bakıldığında termoplastiklerin termosetting plastiklerden daha çok kullanıldığı görülmektedir. Termosetting plastikler toplam plastikler içinde yaklaşık % 13 gibi bir değere sahiptir ve geri kalan % 87'si termoplastiklerdir (Brewer 1989).

2.2 Termosetting Plastikler

Termosetting 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. Termosetting plastikler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler.

Termosetting plastiklerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilen 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.

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

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

2.3 Polietilen

Termoplastik grubu bir plastik olan polietilen ilk defa 1884'de Kustavson tarafından sentezlenmiştir. Sanayide üretimi ise 1938'de İngiltere'de yüksek basınç altında 500 atm ve 180-200 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Polietilen, etilen molekülünün yüksek basınçta veya düşük basınç ve organo-metalik katalizörleri eşliğinde katılma polimerizasyonu ile üretilir. Yüksek basınç polimerleri kristal yapılı, balmumu görünüşünde, polimer molekülleri biraz dallanmış, sağlam ve erime sıcaklığı 110-125 °C'dir. Düşük basınç ürününün molekülleri dallanmamış, daha yoğun, daha az geçirgen ve daha sağlam polimerlerdir. Yumuşama sıcaklığı 137 °C'dir ve asit ile alkalilere dayanıklıdır (Baysal 1994).

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

Polietilenlerin bazı etkilere karşı direncini ve dayanımını artırmak, özelliklerini iyileştirmek için bazı kimyasal maddeler katkı maddesi olarak bu plastiklere katılır. Bu maddelerden bazıları oksitlenmeyi önleyiciler (anti oksidantlar), kaydırıcı ve bloklamayı önleyiciler ve UV kararlılık sağlayıcılardır.

Oksitlenmeyi önleyiciler (anti oksidantlar):

Bu tür kimyasal maddeler genellikle fenolik yapıda olup primer ve sekonder antioksidant olarak iki gruba ayrılır. Primary antioksidantlar diğer bir deyişle radikal

söndürücüler polimerin ısıtılması esnasında makromolekülün parçalanması ile ortaya çıkan radikalleri etkisiz hale getirir çoğalmasını önler. Sekonder anti oksidantlar ise polimerin oksijenli ortamda bozunması ile oluşan hidroksiperoksitleri parçalar ve bozunmanın devamını engeller. Bu iki antioksidantın değişik oranlardaki karışımları polimerin uzun süre bozunmaya karşı dirençli olmasını sağlar.

Kaydırıcı ve bloklaşmayı önleyiciler:

Kaydırıcı olarak kullanılan kimyasal yağ asitlerinin aminleri (stearik asit , oleik asit), bloklaşmayı önleyici olarak kullanılan kimyasal da % 90 ın üzerinde silisyum dioksit ihtiva eden inorganik birleşiklerdir. Kaydırıcı ile birlikte kullanılan bloklaşma önleyicilerde yağ absorbsiyonu önemlidir. Bloklaşmayı önleyici katkılarda tane büyüklüğü dağılımı ve maddenin yağ absorbsiyonu çok önemlidir.

UV kararlılık sağlayıcılar:

Güneş ışığının ultraviyole kesimi her türlü karbon- karbon bağına etki eder ve bu bağı zaman içinde zayıflatarak kırılmasına neden olur. Bunu önlemek geçmek için polimer içine güneşin etkisini polimerden önce soğuran kimyasal maddeler konur.

Polietilen molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Düz zincirli polietilenin elde edilmesi çok zor ve özel koşullar gerektirir. Düz zincirli polietilen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olarak bilinir ve özel katalizörler kullanılarak üretilir. Bu nedenle pahalıdır. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ise dallanmış polietilendir ve kolay elde edilir. Özel koşullar gerektirmediği için ucuzdur. Çok büyük olan polimer moleküllerinin belli bir düzen içinde fiziksel olarak bir araya gelmeleri, belli bir örgü içinde yer almaları yani kristalleşmeleri çok zordur. Bu nedenle, düz zincirli YYSPE molekülleri, dallanmış AYPE moleküllerine göre belli bir dizin içinde nispeten daha kolay bir araya gelerek kristal yapı oluşturur (Basan 2001). Ayrıca yeni geliştirilen düşük basınçlı proseslerle orta yoğunluklu polietilen (OYPE) ve alçak basınçlı otoklav ve

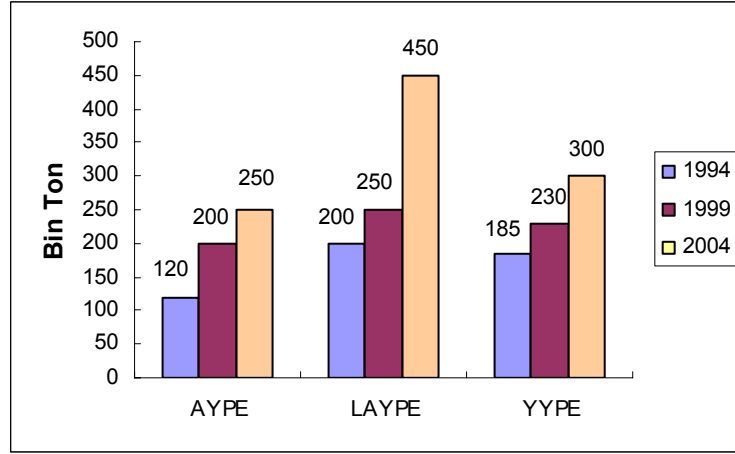
borusal reaktör (tübüler) kullanılarak lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE) üretilmektedir.

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) bir yüksek basınç reaktörlerinde (otoklav) veya boru tipi reaktörde, etilen monomerlerinin 1200-3000 atm basınç ve 130-350°C sıcaklıkta, organik peroksitlerin yardımıyla polimerizasyonundan elde edilir. AYPE'nin yoğunluğu 0.910-0.925 gr/cm³ arasında değişir.

YYPE ise titanyum tetraklorür katalizör (Ziegler-Natta katalizörü) ve organometalik kokatalizörler yardımıyla 10-20 atm basınç ve 70-80°C sıcaklıkta etilenin polimerizasyonu sonucu elde edilir. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) dallanmamış moleküler yapıya sahip olup yoğunlukları 0.948-0.968 gr/cm³ arasında değişir.

Orta yoğunluklu polietilen (OYPE) yoğunluğu 0.926-0.948 gr/cm³ arasında olup, yüksek veya alçak basınç proseslerinde elde edilir. LAYPE 1985' li yıllarda çok çabuk geliştirilen ve uygulamaya sokulan bir polietilen türü olup düşük basınç ve sıcaklıkta gaz fazlı reaktörlerde üretilir. Yoğunluğu normal AYPE gibi olup düşüktür.

PE sektöründe son yıllarda fabrika kapasitelerinde değişimler yaşanmıştır. Bu günün fabrikaları 10 yıl öncesine göre çok daha büyük kapasitelerde kurulmaktadır. Aşağıda Şekil 2.1'de PE fabrika kapasitelerindeki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 2.1 PE fabrika kapasitelerindeki değişim (Kaynak: CMAI)

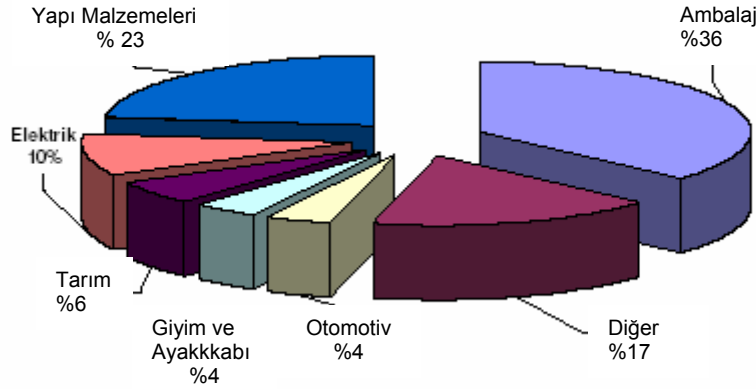
PE'ler ambalajdan otomotive, inşaattan tarıma birçok sektörde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle 80'li yılların başlarında çevre ile ilgili yeni düzenlemelerin de etkisi ile geri dönüşümü mümkün olan termoplastik grubuna ait polietilenler dünyada en çok kullanılan plastikler haline gelmiştir. Polietilenleri sera örtüleri, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj kaplama, enjeksiyon ürünleri, her türlü kablo ve elektrik elektronik yalıtımında, boru, mutfak eşyaları, oyuncaklar, metal üzerine kaplamalar gibi birçok alanda ayrıca, asit ve baza dayanımlarından dolayı, kimya sanayiinde ambalaj ve yüzey kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4 Plastik Atık Kaynakları

Plastik atıklar kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak iki sınıfta incelenebilir.

Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerinde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınması veya üretim hatasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan atıklar, toplam atığın yaklaşık % 10'unu oluşturur ve genelde temizdir. Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; kentsel atıklar (süper marketler, alış-veriş merkezleri ve ev atıkları vb.), ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir.

Şekil 2.2’de Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı görülmektedir. Buna göre başta ambalaj sektörü olmak üzere yapı malzemeleri, elektrik- elektronik, tarım, otomotiv ve giyim sektörü atıkları Türkiye’de önde gelen atık kaynakları arasında sayılabilir.



Şekil 2.2 Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı

Katı atıklar içerisinde plastikler, hem miktar olarak hem de hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır. ABD’de 1993 yılında yapılan bir araştırmaya göre, toplam kentsel atıkların % 9’ una yakın bir kısmını plastik atıklar oluşturmaktadır. Benzer bir şekilde Brezilya’da 1992 yılında yapılan bir araştırmada ise toplam katı atık içinde plastik atıkların % 13 civarında olduğu saptanmıştır (Jacqueline 1994).

Jacqueline’e (1994) göre, plastik atık oluşumu ülkelerin sosyo-ekonomik yapısıyla yakından ilişkilidir. Bu görüşü destekler şekilde ülkemizde, 2003 yılında İzmir’de yapılan bir çalışmada İzmir’in kentsel atıkları içindeki plastik atık oranı semtlerin gelir seviyelerine göre farklılık göstermesine karşın ortalama % 12, ticari bölgelerde % 23,2 ve endüstri bölgelerinde % 8,2 olarak tespit edilmiştir (Sarptaş 2003).

Ülkemizde kentlerde toplanan katı atıklarla ilgili bazı rakamlar ileri sürülmekte ve bu rakamlara göre 1960’lı yıllarda üretilen katı atık miktarının yılda 3-4 milyon ton olduğu, bugün ise yılda 15 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye’de Ataköy projesi ve Bursa geri kazanım projesi gibi projeler sayesinde bugün kağıt,

plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların % 40-60 oranında toplanarak geri kazanılabilmektedir (Alagöz 2002).

İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (İstaç A.Ş.) tarafından başlatılan proje ile ambalaj atıklarının (kağıt, karton, metal, plastik vs.) kaynağında evsel atıklardan ayrı olarak toplanması ve tekrar kullanılması hedeflenmektedir. Böylelikle tabii kaynaklarımızın tükenmesinin önlenebileceği, ayrıca ülke ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ithal edilen hurda malzemeye ödenen döviz miktarının da azaltılacağı düşünülmektedir (www.istac.com.tr).

İstanbul'da günlük ortalama atık üretimi 10.000 ton civarındadır. İstanbul'da oluşan atığın miktarı ve içeriği mevsimlere ve bölgelere göre değişmektedir. Günlük ortalama 10.000 ton olarak üretilen atığın içeriğine dair ortalama değerler şöyledir.

Çizelge 2.2 İstanbul'da günlük atık miktarları (İstaç A.Ş.)

Atık cinsi	Ortalama miktar(Ton)	Yüzde(%)
Organik maddeler	4.500	45
Kağıt	1.450	15.5
Kül	1.500	15
Plastik	950	9.5
Tekstil	560	5.6
İnert madde	440	4.4
Cam	380	3.8
Metal	220	2.2
Toplam	10.000	100

2.5 Plastik 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. Bugüne kadar ekonomik uygulanabilir bir yöntem ortaya konulmadığı için plastik atıkların giderilmesinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyanın birçok ülkesinde plastiklerin geri dönüşümünü sağlamak amacıyla , plastikleri atık haline geldiklerinde diğer atıklardan ayıklamak için numaralandırma yöntemi uygulanmaktadır. Örneğin PET için 1, YYPE için 2, PVC için 3, AYPE için 4, PP için 5, PS için 6 ve tüm diğer plastikler için 7 kodları verilmiştir (Hegberg 1993).

Kağıt, metal ve cam gibi katı atıkları oluşturan geri kazanım uygulamaları günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı atıklar içinde önemli bir yüzdeye sahip plastikler ise oluşan atığa göre ancak çok küçük oranlarda bölgesel değerlendirmelere tabi tutulmaktadır.

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

2.5.1 Birincil geri kazanım

Bu yöntem genelde termoplastikler için kullanılmaktadır. Amaç, atık plastiklerden , orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere eşdeğerde ürünlerin elde edilmesidir. Birincil geri kazanım yönteminde atık plastikler mekanik kıyıcılarla boyutları küçültülmekte, orijinal plastiklerle karıştırılıp tekrar işlenmektedir. Özellikle bu yöntemde, proses atıkları ve kullanım sonrası atıklardan, özellikle imalat esnasında büyük ambalajların

açılması sonucunda oluşan temiz olarak toplanabilen atıklar kullanılmaktadır. Bu tip atıkların geri kazanılması ucuz olduğu kadar da basittir. Atık plastiklerin bu yöntem ile kullanılabilmesi için temel şart orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer özellikte ürün elde etmektedir.

2.5.2 İkincil geri kazanım

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

2.5.3 Üçüncül geri kazanım

Üçüncül geri kazanım, kimyasal geri kazanım olarak da tarif edilmektedir. Bu geri kazanımda temel amaç, atık plastiklerden çeşitli kimyasallar veya değerli hammadde üretmesidir. Kimyasal geri kazanım yöntemi ile plastiklerin değerlendirilmesi üzerinde dünyada son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir bölümü piroliz yöntemi kullanılarak yapılmaktadır.

2.5.4 Dördüncül geri kazanım

Bu geri kazanım yönteminde plastikler enerjilerinden faydalanılmak üzere yakılırlar. Özellikle son yıllarda çıkan çevre kanunları ve diğer yaptırımlar nedeni ile bu yöntem pek fazla uygulanmamaktadır. Diğer taraftan atıkların yakılmasıyla oluşan toksik gazlar insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca, dördüncül geri kazanım yöntemi birtakım

üretimlerde potansiyel kaynak olarak kullanılabilecek böyle bir kaynağın değerlendirilmesinde en kötü yöntemdir.

Geri kazanım yöntemleri hakkında genel bir değerlendirme yapacak olursak birincil ve ikincil geri kazanım ekonomik olarak avantajlı gözükmeyle birlikte plastiklerin tekrar eritilip şekillendirilmesinde esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan niteliklerde düşme olmaktadır. Bu yöntem ile geri kazanımda sürekli aynı ürünü elde etmek mümkün olmamakta ve her işlemde ürün kalitesinde düşme olmaktadır. Bu nedenle birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlı gözükmemektedir. Dördüncül geri kazanım yönteminde ise plastik atıkların yakılması kaynak israfı yanında yakma esnasında baca gazı ile sürüklenen furan, dioksin ve ağır metal buharları gibi zararlı etkileri bulunan gazların giderilmesi ve kontrolü pahalı yatırımlar gerektirir. Üçüncül geri kazanım ise, gerek çevresel gerekse ekonomik olarak çok sorunları olmasına rağmen gelecek vaadeden bir yöntem olduğundan dolayı bugün dünyada üzerinde çok çalışılan bir yöntemdir (Karaduman 1998).

2.6 Piroliz

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemi olarak tanımlanır. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Piroliz yöntemi, ısıtma hızı ve piroliz ortamının farklılığı bakımından alt gruplara ayrılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır.

Yavaş pirolizde maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatler hatta günler sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliği ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalış süresidir. Çabuk pirolizi etkileyen parametreler, maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir.

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir. Bu reaksiyonlar karbonize olmuş katı bakiye kalana kadar sürdürülebilir.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir.

2.7 Alkanlar

Doymuş hidrokarbonlar olan alkanların genel formülü C_nH_{2n+2} 'dir. Doğal olarak yer gazı ve petrolde bulunurlar. Arıtılmış petrol ürünlerinde (rafine edilmiş), düz zincirli (n-parafin), dallanmış (i-parafin) oldukları gibi, genel formülleri C_nH_{2n} olan siklo alkanlar şeklinde de bulunurlar. Alkanların reaksiyona girme yetenekleri azdır.

Oda sıcaklığında C_1 - C_4 arası olan hidrokarbonlar gaz, C_5 - C_{25} arası olanlar sıvı ve daha çok karbon sayılı olanlar katıdır. Parafinler, tuz gibi sert katılardan olmayıp, düşük sıcaklıklarda yumuşama gösteren katılardır. Suda çözünmezler ancak benzen, hekzan, karbontetraklorür vb. gibi organik çözücülerde çözünürler. Parafinlerin erime ve

kaynama noktaları aynı karbon sayılı diğer organik bileşiklerinkinden daha yüksektir. Molekül büyüdükçe hem kaynama hem de erime noktaları yükselir. Genelde her bir CH_2 artışına karşı kaynama noktaları 30°C artar. Erime noktaları ise daha az artar. Hidrokarbonların sıvı hallerinin özgül ağırlıkları 1 g/ml 'den küçüktür. Molekül büyüdükçe özgül ağırlık artar. Gaz olanlar sıvılaştınca özgül ağırlıkları $0,4- 0,5 \text{ g/ml}$, sıvı olanları $0,6- 0,7 \text{ g/ml}$, katı olanları ise yaklaşık $0,8 \text{ g/ml}$ dolaylarındadır (Tüzün 1996).

2.8 Alkenler

Alkenler $\text{C}=\text{C}$ çift bağı içeren organik bileşiklerdir. Formülde birbirine eşit iki bağ çizgisi ile gösterilen alken çift bağı, gerçekte biri σ diğeri π olan iki farklı kimyasal bağdan oluşmuştur. Alkenlerde iki çift bağ bulunuyorsa bunlara alkadienler, üç çift bağı olanlara alkatrienler ve çok çift bağ bulunanlara ise alkapolienler denir.

Alkenlerin fiziksel özellikleri alkanlarınkine benzerdir. Kaynama ve erime noktaları molekül büyüdükçe büyür. Suda çözünmezler ancak organik çözücülerde çözünürler. Sıvı yoğunlukları küçük moleküllü alkenlerde $0,5 \text{ g/ml}$ 'den başlar ve en yüksek $0,8 \text{ g/ml}$ 'ye kadar çıkar. Alkenler katılma reaksiyonu verirler (Tüzün 1996).

2.9 Polimerlerin Sentezi

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

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

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

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

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

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinde birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu). Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden

yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoil peroksit, azobisisobütironitril türü bazı organik bileşikler ısı etkisi ile serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

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

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

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

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizör kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliesterleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. Katalizör olarak kullanılan

asit, katalizör tanımına uyarak yalnız tepkimeyi hızlandırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalır.

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

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

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

2.10 Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesi kavramı katılma polimerleri ve çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p) tanımı, zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısı (yinelenen

birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde yapılır. Bu nedenle katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen -n- simgesi polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. Polimerlere yönelik verilen polimerizasyon derecesi değerleri, mol kütesine benzer şekilde ortalama sayılardır.

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

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

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

Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesine, sayıca ortalama mol kütlesi monomerin mol kütesine bölünerek geçilir. Tek çıkış maddesi kullanılarak hazırlanan basamaklı polimerde D_p polimerin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütesine bölünerek hesaplanır. İki çıkış maddesinden elde edilen basamaklı polimerlerde ise polimerin mol kütesinin yapısal birimin mol kütesine bölümü D_p 'yi verir. Bu nedenle, yukarıda açıklanan yollarla bulunacak polimerizasyon dereceleri, sayıca-ortalama polimerizasyon derecesine karşılık gelir. Polimerler için, ayrıca, kütlece-ortalama polimerizasyon derecesi (D_{pw}) kavramı da kullanılmaktadır. Kütlece-ortalama

polimerizasyon derecesi; polimerin kütlece-ortalama mol kütlelerinin polimer türüne bağlı olarak monomer, yinelenen birim veya yapısal birim mol kütlelerine bölünmesi ile hesaplanır (Saçak 2004).

2.11 Yüksek Polimer, Düşük Polimer

Polimerler, mol kütlelerinin büyüklüğü açısından yüksek polimerler ve düşük polimerler şeklinde iki gruba ayrılırlar. Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10 000 -12 000 den daha küçük olan polimerlere düşük polimer, daha büyük mol kütleli olanlara yüksek polimer denir.

Polimer zincirinde bulunan ortalama yinelenen birim sayısı belli bir büyüklüğe ulaştığında polimerin yoğunluk, kırma indisi, kopma dayanımı gibi fiziksel özellikleri mol kütlelerinden bağımsız bir davranışa geçer. Bu kritik D_p değeri de, düşük ya da yüksek polimerler için bir ayırım sınırı olarak kullanılmaktadır.

Polimerlerin mol kütleindeki artış, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin viskozitesini yükselterek polimerin işlenmesini zorlaştırır. Bu nedenle, polimer fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütlesi yakınlığında elde edilen ürün kullanım açısından yeterlidir.

2.12 Homopolimer, Kopolimer

Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin, saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretilen, poli(vinilklorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir. Örneğin, krilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı kopolimeri verir.

Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleriyle kopolimer sentezlenebilse de, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezine daha uygundur ve ticari kopolimerlerin çoğu bu yöntemle üretilir.

2.13 Polimerlerin Mol Kütlesini Belirleme Yöntemleri

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

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

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

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

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile doğrudan polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır. Ölçümlerden elde

edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

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

2.14 Friedel-Crafts Katalizörleri

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

$AlCl_3$ ucuzluğu ve etkinliği sebebi ile çeşitli Friedel-Crafts sentezlerinde etkin olarak kullanıldığı gibi $AlBr_3$ ’de çeşitli organik çözücüler içerisindeki yüksek çözünürlüğü sebebiyle çeşitli araştırma çalışmalarında etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyum, demir, çinko, bor, titanyum, kalay, bizmut ve antimonun halojenürleri de endüstriyel uygulamalarda tek başlarına ya da birbirleri ile birlikte Friedel-Crafts katalizörleri adı altında kullanılmaktadır. Adı geçen katalizörlerden bazılarının aktiviteleri düşüktür. Bu nedenle bir başka katalizör ile birlikte kullanılırlar.

Literatürde metal halojenürleri ile yapılan bu tip tepkimeler Friedel-Crafts tepkimeleri genel başlığı altında incelenmektedir. Friedel-Crafts tepkimeleri alifatik hidrokarbonlarda hidrojen yer değiştirmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Friedel-Crafts katalizörleri, ayrıca aktif birer polimerizasyon aracı olarak da kullanılabilirler. Bu tür

kullanıma örnek olarak da benzilklorür'ün otokondenzasyonu sonucu oluşan kırılğan reçine verilebilir.

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

2.15 Hidrokarbon Reçineler ve Kullanım Alanları

Hidrokarbon reçineler; petrol distilatları, terebentin fraksiyonları, kömür katranı fraksiyonları, saf olefinik monomerlerin bir kısmı ve kağıt endüstrisi yan ürünlerinden elde edilen düşük molekül ağırlıklı, termoplastik polimerler olarak tanımlanabilir (Kirk and Othmer 1985). Bu reçinelerin ortalama molekül ağırlıkları 2000'den azdır. Molekül ağırlığı dağılımı genellikle jel geçirgenlik kromatografisi ile (gel permeation chromatography) ile belirlenir. Hidrokarbon reçineler düşük mukavemet ve esneklikleri nedeniyle, nadiren tek başlarına, daha çok kuruyan yağlarla, kauçuk ve diğer film oluşturuıcı maddelerle modifiye edilmek suretiyle kullanılır. Hidrokarbon reçineler, plastikleştiriciler (plasticizers), yapışkanlaştırıcılar (tackifiers), yumuşatıcılar ve işlemeye yardımcı maddeler olarak kullanılırlar. Bunların yanı sıra, bu reçineler, kauçuk ve kuruyan yağlar için takviye malzemelerinde ve sentetik reçinelerde kullanılırlar (Kirk and Othmer 1985). Hidrokarbon reçinler genelde petrol kökenli çözücülerin veya yakıtların rafinasyonu ile elde edilen atıklar olarak da tarif edilmelerine rağmen, endüstriyel kullanım alanları oldukça yaygındır. Bu reçineler viskoz sıvılarda; sert, kırılğan katılara değişen biçimlerde olabilirler.

Hidrokarbon reçineler yapılarına göre birkaç sınıfta incelenebilirler. Bu reçineler saf maddelerden elde edilmelerinin yanı sıra, genelde belli kaynama aralığına giren reçine oluşturuıcı maddelerden üretilir.

Düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon reçineler; kumaron-inden reçineler, reaktif reçineler, aromatik olmayan petrol reçineleri, aromatik petrol reçineleri, stiren reçineleri ve terpen reçineleri olarak sınıflandırılabilir. Tamamıyla aromatik yapıda olan reçineler; inden, stiren ve kumaron-inden reçinelerdir. Aromatik olmayan petrol reçineleri, düşük kaynama noktalı alifatik dienler ve polimerleşebilen olefinlerden elde edilir. Bunların ortalama molekül ağırlığı 90 civarındadır.

Düşük molekül ağırlıklı stiren reçineleri bir kısmı stirenden, diğer kısmı da α -metilstirenden veya α -metilstiren ve viniltoluenin karışımından elde edilir. Bu reçineler çok açık renkli ve oldukça pahalıdır.

En önemli terpen reçinesi, β -pinen polimerizasyonundan elde edilen reçinedir. α -pinen, β -pinen ve dipentenin polimerizasyonundan elde edilen terpen reçineleri yapıştırıcı alanında ve sıcak eriyik kaplamalarda önemli bir yer tutar. Terpen fenolleri de benzer özellik gösterir (Özel 1993).

2.15.1 Yapıştırıcılar

Yapıştırıcılar, hidrokarbon reçinelerin en yaygın kullanım alanlarından biridir. Toluen, ksilen, kloroform gibi herhangi bir çözücüde veya suda çözülmek suretiyle kullanılan yapıştırıcıların yanısıra, hiç çözücü kullanmadan uygulanan yapıştırıcılar da mevcuttur. Günümüzde ambalaj sanayinin gelişmesi ve gıda sanayine kısıtlamalar getirilmesi nedeniyle, sıcak eriyik (hot-melt) ve basınca hassas yapıştırıcılar daha fazla kullanılmaktadır.

Sıcak eriyik yapıştırıcılar, oda sıcaklığında katı ve kırılgan olan termoplastik maddelerdir. Bu maddeler ısıtıldıklarında yumuşar, soğutulduklarında katılaşırlar. Sıcak eriyik yapıştırıcılar, 155 °C- 205 °C'ye ısıtıldıklarında eriyen ve bu halde kullanılan maddelerdir. Bu tip yapıştırıcılar laminasyon, kitap ve defter kaplama, paketleme gibi birçok alanda kullanılırlar. Yapıştırıcılar kullanım amaçlarına ve kullanım yerlerine göre

sınıflandırılabilirler. Örneğin, basınca hassas yapıştırıcılar, sıcak eriyik yapıştırıcılar ve soğuk uygulama yapıştırıcıları gibi.

2.15.2 Baskı mürekkepleri

Hidrokarbon reçineler; sıcakta muamele edilen kopya ve doku ofsetlerinde , yayım stampası ve taş baskı mürekkeplerinde, alkolde ve suda çözünen mürekkeplerde oldukça fazla kullanılmaktadır.

2.15.3 Kauçuk katkı maddeleri

Hidrokarbon reçineler, araba lastikleri, ayakkabı tabanları ve topukları, hortumlar, endüstriyel amaçlı kayışlar, döşeme bezi, elektrik teli izolasyon malzemesi ve kauçuk temelli malzemelerin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır.

2.15.4 Koruyucu kaplamalar

Endüstri ve ticari ölçek uygulamaları için, boyalar ve cilalar katı ya da çözelti halinde hidrokarbon reçine ihtiva ederler.

2.15.5 Diğer uygulama alanları

- Kopya kağıdı yapımında
- İlaç tabletlerine parlaklık veren kaplamalarda
- Boya ve vernik yapımında
- Plastikleştirici yapımında
- Parlatici malzemelerin yapımında
- Yer cilası yapımında (Özel 1993)

2.16 Kaynak Özetleri

Plastik atıkların değerlendirilmesi ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar daha çok plastik atıkların ısıl veya katalitik bozundurulması, bozundurma şartlarının ve oluşan ürün dağılımının belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Alagöz vd. (2002) AYPE plastik atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasının optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Deneysel çalışmalar yarı kesikli bir deney sisteminde yapılmış, AYPE'nin bozundurulması ile elde edilen bakiye, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümüne sıcaklık, basınç ve sürenin etkisi incelenmiştir. Deneyler 350- 475 °C sıcaklık, 200-600 mmHg vakum ve 30-90 dakika süre aralıklarında yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin GC/MS analizleri yapılarak içeriği tanımlanmıştır. Çalışmada deneysel tasarım yöntemi kullanılarak regresyon modeli elde edilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu yöntemle reaksiyon koşullarını ve deneysel sonuçları en iyi şekilde temsil eden polinom denklemler elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemlerin kullanılması ile maksimum sıvı ürün verimi, iyot sayısı ve C10-C20 elde etmek için optimum koşullar tayin edilmiştir. Bu optimum koşullar 450 °C sıcaklık, 300 mmHg vakum ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda teorik olarak maksimum sıvı verimini % 96, C10-C20 fraksiyonunda elde edilen sıvıya göre verimi % 77 ve iyot sayısını 80 olarak bulmuşlardır. Optimum koşullarda yapılan deneylerden elde edilen değerlerin bu teorik deneylerle uyumlu olduğunu gözlemişlerdir.

Williams *et al.* (1999) AYPE'nin bozundurulması petrokimyasal ürünlere dönüşümünü araştırmıştır. Çalışmada, akışkan yataklı bir reaktör de kullanılmış, sıcaklık 500-700°C aralığında değiştirilerek ürün dönüşümüne ve dağılımına etkisi tartışılmıştır. Gaz ürünün temel bileşenlerinin H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀ ve C₄H₈ olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürün dönüşümünün hızla arttığı ifade edilmiştir. AYPE' nin pirolizi ile elde edilen yağ ve vaks fraksiyonlarının analizi neticesinde bu fraksiyonların temel bileşenlerinin alifatik yapıları alkan, alken ve alkadienler olduğu, ayrıca sıcaklık artışı ile bu ürünlerin konsantrasyonunda düşüş olduğu belirtilmiştir. Yağ

fraksiyonunda sıcaklığın 700°C üzerinde olduğu koşullarda tek halkalı aromatik bileşenlerin derişiminin arttığı ve polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlendiği bildirilmiştir.

Bagri *et al.* (2002) zeolit katalizörü kullanarak AYPE'nin pirolizini ve piroliz ürünlerinin verimini araştırmışlardır. Çalışmada hidrokarbon gazlarının ve sıvı veriminin katalitik ortamda sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Çalışmada iki kısımdan oluşan sabit yataklı bir reaktörü dairesel bir fırına yerleştirerek piroliz yapmışlardır. Birinci reaktörden çıkan piroliz ürünleri reaktörün ikinci kısmına alınarak burada bozundurma ürünleri Y-Zeolit ve ZSM-5 katalizörü ile temas ettirilmektedir. PE 500°C' de pirolizle bozundurulduktan sonra katalizör yatağına alınarak 400, 450 ,500 550 ve 600°C sıcaklıklarda tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin temel yapısının alifatik bileşiklerden oluştuğu ve bileşimininde de, alkadienler, alkanlar ve alkenlerden oluşan hidrokarbon karışımı olduğu belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadığı zaman aromatik hidrokarbon oranının çok az olduğu katalizör kullanıldığı zaman ise aromatik bileşimli ürünlerin oluştuğu ve sıcaklık artışı ile bu oranın artış gösterdiği belirtilmiştir. Aromatik ürünlerdeki tek halkalı temel bileşenlerin, toluen, etilbenzen, ve ksilenler olduğu, iki ve üç halkalı bileşenlerin ise temelde naftalin ve bunların metil türevlerinin olduğu görülmüştür. Y-Zeolit katalizörü kullanıldığında elde edilen yağ fraksiyonundaki aromatik hidrokarbonların, ZSM-5 katalizörü ile elde edilen değerlerle karşılaştırılması yapıldığında, yağ fraksiyonundaki aromatik hidrokarbonların ZSM-5 katalizörlü ortamda çok daha az oluştuğu görülmüştür.

Mastral *et al.* (2002) YYPE nin akışkan yatak bir reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Sıcaklık ve kalma süresinin, ürün dağılımı ve gaz ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Deneyler, 650, 685, 730, 780 ve 850°C sıcaklıklarında 0,64 – 2,6 saniye arasındaki kalma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan toplam yirmi deneysel çalışmada YYPE azot gazı ile birlikte akışkan yatağa beslenmiştir. Azot gazı akışkanlaştırıcı ve taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deney sonuçları, bu koşulların gaz ürün dağılımına, yağ ve vaks verimi üzerine etkin olduğunu göstermiştir. 640°C sıcaklıkta elde edilen temel ürünlerin krem renginde ve vaks yapılı olduğu belirtilmiştir. Bu ürünün oranı, 0.8 saniye reaktörde kalış süresinde %79,7; 1.5 saniye reaktörde kalış

süresinde ise %68.5 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda gaz verimi 1 saniyede %11.4 oranında iken, 1.5 saniyede %31.5' e yükselmiştir. Elde edilen vaks yapısını, C₃₀ ve daha yüksek karbon sayılı hidrokarbonların oluşturduğu ileri sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının hızlı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780°C' da ve 1.34 saniyede %86.4 oranında gerçekleşirken aynı koşullarda yağ fraksiyonunun veriminin %9.6 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Gaz ürünündeki temel bileşenlerin metan, etilen ve propilen olduğu, yağlı fraksiyonun ise temelde yüksek aromatik bileşenlerden (benzen, naftalin, vs.) oluştuğu belirtilmiştir. H₂, CH₄, N₂ ve C₂H_x-C₅H_x gazları dolgu bir kolon ve moleküler elek kullanılarak gaz kromatografî ile analizlenmiştir.

Onu *et al.* (1999) HZSM-5 ve modifiye edilmiş PZSM-5 katalizörlerini kullanarak polietilen ve polipropilenin ısı ve katalitik bozundurulmasını incelemişlerdir. Gaz ve sıvı ürünlerin bileşiminin katalizörlerin asiditesi ve sterik etkilerine ve polimerin tipine bağlı olarak farklılık gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Çalışmada gaz ürünün daha çok C₃ fraksiyonu içerdiği ve sıvı ürünlerin bileşiminin temelde aromatik yapılardan oluştuğu belirtilmiştir. Katalitik bozundurma ile gaz ürün veriminin artış gösterdiği ve sıvı ürün veriminin düştüğü, ayrıca bu ürün bileşimlerinin ısı bozundurma ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir.

Kiran *et al.* (2000) polietilen (PE) ve polistiren (PS) kullanarak plastiklerin termal davranışlarının tespit edilmesi konulu bir çalışma yapmışlardır. Plastiklerin termal davranışlarının görmek için Grey-King piroliz cihazı ve Termogravimetrik (TGA) analiz cihazı kullanmışlardır. Deneyde 5g örnek alınarak 5°C/dk' lık ısıtma programıyla piroliz gerçekleştirilmiştir. Gaz, sıvı ve vaks (kremsi, mumsu yapıda) olarak 3 grup ürün elde edilmiştir. Ürünler gaz kromatografî-kütle spektrometresi (GS/MS) ve NMR' da analizlenmiştir. PE için kütle kaybının başladığı sıcaklık 398°C, yarılanma sıcaklığı 449°C, maksimum bozunma hızının görüldüğü sıcaklık 465°C ve PE' in tamamen gaz, sıvı ve vaks ürünlere dönüştüğü sıcaklık 475°C olarak belirlenmiştir.

Walendziewski and Steininger (2001), polietilen ve polistiren atıkların ısı ve katalitik bozundurulmasını hidrojen atmosferinde bir otoklavda çalışmışlardır. Elde edilen ürünler analizlendiğinde, bu ürünlerin yapılarının doymamış hidrokarbonlar, kaynama noktalarının dizel yakıtı kaynama noktası aralığında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünleri Pt katalizörlüğünde, gazolin ortamında hidrojenasyona tabi tutmuşlardır. Atık poliolefinlerin ısı krakinginde optimum sıcaklığın 410-430 °C aralığında olduğu ve katalitik prosesin daha düşük sıcaklıklarda (390°C) gerçekleştiği, reaksiyon süresinin ise 1.5 saat olduğu belirtilmiştir. Gaz ürünlerin %90'ından fazlasının ve sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıklarının 360 °C'den düşük olduğu bulunmuştur.

Anderson *et al.* (1997), YYPE ve karışık plastik atıkların ısı ve katalitik bozundurulmasını farklı reaktör tiplerinde çalışmışlardır. Deneyler, 27 cm³'lük borusal bir reaktörde ve 150 cm³'lük otoklav reaktörde 400-435°C sıcaklık aralığında 60 dk'lık reaksiyon süresince azot ve hidrojen gazı atmosferinde yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda TiCl₃ ve HZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. Her iki plastik türü için de 435°C sıcaklık ve 150 cm³'lük otoklavda TiCl₃ katalizörü varlığındaki bozundurulma sonucunda yağ veriminin YYPE için %88.7, karışık plastik örnekleri için %86.6 olduğu kaydedilmiştir. Aynı çalışmada azot gazı atmosferinde yapılan deneylerin (ısı) hidrojen atmosferine göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. TiCl₃ katalizörü ile YYPE'nin bozundurulmasında en yüksek yağ verimi %88.7, HZSM-5 zeolit katalizörü ile yapılan deneylerde ise yağ verimi %77.8 olarak elde edilmiştir. TiCl₃ katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen yağ fraksiyonunda %84 oranında n-parafinler, HZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalarda ise elde edilen yağ fraksiyonunda yaklaşık %34 oranında hoş kokulu ürünlerin olduğu gözlemlenmiş ve bunların yaklaşık %22'sinin naftalin ve naftalin türevli bileşenler olduğu belirtilmiştir.

Scott *et al.* (1999), plastik atıklardan sıvı yakıtların elde edilmesi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışma, kesikli bir reaktör sisteminde, çözücülü ortamda, zeolit katalizörü üzerinde, 350-450 °C sıcaklık aralığında ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bozunmuş büyük moleküllü hidrokarbonların kaynama noktalarının 525 °C'nin altında olduğu belirlenmiştir. Deneylerde polietilen ve polipropilen ayrı ayrı ve karışım halinde reaktöre beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda,

plastığın toplam olarak gaz ve sıvıya dönüşüm oranının genelde %90-98 arasında gerçekleştiği belirtilmiştir. % 20-55 arasındaki oranın gaz ürün olduğu ve büyük miktarda propilen ve bütilen içerdiği, kalan ürünlerin % 32-70 arasındaki oranında alınan yağ veriminin temelde hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ileri sürülmüştür. Bunun yanında çok az miktarda distillenemeyen koklaşma ürünü gözlenmiştir. Karışık plastik beslemenin yüksek dönüşümde fazla etkili olmadığı ifade edilmiştir.

Ding *et al.* (1997), YYPE ve kullanım sonrası oluşan plastik atıkların ısıl ve katalitik bozundurulmasını amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada, 27 cm³ hacimli bir tüp ve 150 cm³ hacimli bir otoklav reaktör kullanılmıştır. Plastiklere, 400-435 °C sıcaklık aralığında azot ve hidrojen gazı atmosferinde ısıl ve katalitik olarak bozundurma yapılmıştır. Katalizör olarak TiCl₃ ve HZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. YYPE ve plastik atıkların her ikisinde de 430 °C sıcaklığa kadar fazla bir bozunma olmazken, katalitik ortamda TiCl₃ varlığında 435 °C sıcaklıkta YYPE'nin %88.7, plastik atıkların % 86.6 oranında bozunduğu gözlenmiştir. HZSM-5 katalizörü varlığında ise bu oranların daha düşük olmasının yanı sıra gaz ürün veriminin YYPE için %21.2, plastik atıklar için %17.6 oranında gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca HZSM-5 katalizörü varlığında aromatik hidrokarbonların TiCl₃ ortamına göre daha yüksek oranda oluştuğu vurgulanmıştır.

Ishihara *et al.* (1990), polietilen plastikleri kesikli ve sürekli çalışan bir reaktör sisteminde ısıl ve katalitik olarak bozundurmaya amaçlamıştır. Çalışmada, sürekli sistemde çalıştırılan 370 mm uzunluğunda ve 27 mm çapında silindirik reaktör kullanılmıştır. Gazlaştırma prosesi süresince polimerin bozundurulmasının sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada polietilenin bozundurulmasından elde edilen ürünlere oligomer halkalarının uzunluğunun etkisi direkt olarak bulunamamış, fakat sıvı fraksiyonun ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (Mw) 200-400 arasında olduğu belirtilmiştir. 430 °C sıcaklıkta katalizör (% 13 Al₂O₃) varlığında gaz dönüşümü yaklaşık % 72 iken, bu oranın katalizör kullanılmadığında % 7 civarında olduğu gözlenmiştir.

Miskolezi *et al.* (2005), YYPE atığın ısı ve katalitik bozundurulmasını incelemiştir. 5-7 mm partikül boyutu aralığında 200g polimer atık %3 katalizör, 500 cm³ pyrex kesikli bir reaktörde 7 dm³ h⁻¹ akış hızında N₂ kullanılarak 1 saat 400 °C, 420 °C ve 450 °C’de piroliz edilmiştir. Katalizör olarak FCC, HZSM-5 ve klinoptilolit kullanılmıştır. Bu katalizörlerin ve tepkime sıcaklıklarının ürün verimine ve bileşimlerine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ısı bozundurma ve farklı katalizörler kullanılarak elde edilen gaz ürün veriminin; ısı < klinoptilolit < FCC < HZSM-5 şeklinde, sıvı ürün veriminin ise ısı < klinoptilolit < HZSM-5 < FCC şeklinde arttığını bulmuşlardır. Isı bozunma ile ürün dağılımı C5-C28 karbon sayısı aralığında iken katalitik bozunma ile C5-C25 karbon sayısı aralığına düşmüştür.

Benzer bir çalışma Karagöz vd. (2003) tarafından yapılmıştır. Makalede beş farklı katalizör kullanılarak YYPE’nin katalitik ve ısı bozundurulması incelenmiştir. M-Ac katalizörü ve 435 °C piroliz sıcaklığında % 60.5 sıvı ürün verimi % 22.2 gaz ürün verimi elde edilirken, aynı katalizör ile 450 °C piroliz sıcaklığında % 49.9 sıvı ürün verimine ve % 42.5 gaz ürün verimine ulaşılmıştır.

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

Koç vd. (2002) AYPE plastik atıkların ısı bozundurulması sonucu oluşan ürünlerden lineer alkol elde edilmesini araştırmışlardır. Çalışmada ısı ortamda vakum altında bozun durulan AYPE’ den elde edilen sıvı ürünlerden uzun zincirli lineer alkol eldesi amaçlanmıştır. Deneyler, kesikli çalışan bir reaktör sisteminde AYPE plastiklerin bozundurulması ile elde edilen sıvı ürünleri oligomerizasyon reaksiyonlarına sokarak

reaksiyon neticesinde oligomerleşmeyen doymuş hidrokarbonların destilasyonla ayrılması ve daha sonra borik asit (H_3BO_3) varlığında alkol reaksiyonuna sokulması işlemlerini kapsamaktadır. Alkol reaksiyonunda oluşan boratlar daha sonra hidrolizlenerek lineer uzun zincirli alkollere dönüşümü sağlanmıştır. Yapılan GC analizleri sonucu alkol dönüşüm oranının yaklaşık %68 olduğu belirlenmiştir.

AYPE'nin katalitik ısı bozundurulması Py-GC/MS kullanılarak Serrano *et al.* (2005) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak HZSM-5 ve Al-MCM-41 katalizörleri kullanılmış ve bu katalizörlerin kararlılığı 550 °C ile 800 °C arasındaki sıcaklıklarda test edilmiştir. Isıl bozunma ile C6-C35 karbon sayısı arasında olefin ve parafinler elde edilirken, katalitik bozunma ile C6-C20 gibi daha küçük karbon sayılı ürünlerin elde edildiği bulunmuştur. HZSM-5 katalizörü kullanıldığında hafif olefinler ve aromatik türler (benzen, toluen, ksilen) oluşurken, Al-MCM-41 katalizör kullanıldığında ise aromatik bileşenler azalmış, uzun zincirli lineer, dallanmış ve siklik hidrokarbon türleri oluşmuştur.

Plastik atıkların bozundurulmasıyla oluşan ürün dağılımının incelenmesi üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi, tekrar işlenmesi ile ilgili fazla çalışma yer almamaktadır. Bu nedenle bu parçalanma ürünlerinin nasıl değerlendirileceği konusunda yapılan araştırmalar sonucunda, doymamış bileşenler içeren bu ürünlerin Friedel-Crafts katalizörleri ile polimerizasyonunun gerçekleştirilerek, birçok kullanım alanı olan hidrokarbon reçinelere dönüştürülebileceği düşünülmektedir. Özellikle α -olefinler polimerizasyonda önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Literatürde monomerlerden Friedel-Crafts katalizörleri kullanılarak reçine eldesi üzerine birçok çalışma yer almaktadır.

Vasile *et al.* (1985) polietilen piroliz ürünlerinin stiren ile kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Piroliz sıvı ürünleri ve stiren 1:1 oranında karıştırılarak komonomer karışımı hazırlanmış ve hacimce % 25 oranında toluen içerisinde çözülerek karışım homojen hale getirilmiştir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmış ve 60 °C sıcaklıkta 72 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon

sonrasında polimerize olmayan komonomerler ürünün metanolle veya etanolle yıkanmasıyla ve 80-90 °C sıcaklıkta kurutulmasıyla uzaklaştırılmıştır. Ürün analizleri viskozimetre, jel geçirgenlik kromatografisi, yumuşama noktası tayini, IR, H-NMR spektrofotometre ve optik mikroskop yöntemleriyle yapılmıştır. Bu deney şartlarında yalnızca stirenin polimerizasyon verimi % 97 olarak bulunmuştur. Kopolimer içerisindeki piroliz sıvı ürünlerinin miktarı % 18 ile % 34 (kütlece) arasında değişmektedir. Yalnızca piroliz sıvısının polimerizasyon reaksiyonları sonucunda piroliz sıvısının polimerize olmadığı ancak viskozitesinde ve yumuşama noktasında bir artış olduğu gözlenmiştir.

Khan and Akhtar (1990), β -pinen ve stirenin benzen ve toluen çözeltilerindeki kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada katalizör olarak $AlCl_3$ kullanılmış ve deneyler 10 °C'de gerçekleştirilmiştir. β -pinen ve stirenin kopolimerizasyon hızının toluende benzendekine göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Burada toluen ve benzenin katyonik polimerizasyonda sadece seyreltici olarak değil aynı zamanda zincir transfer aracı olduğuna dikkat çekmişlerdir. Elde ettikleri kopolimerin IR analizlerini yapmışlardır. Ayrıca ürünün viskozitesinin ve kırılma indisinin yardımıyla H ve C değerlerini belirlemişlerdir. Polistiren % 92.3 C ve % 7.7 H içerirken poli (β -pinen) % 88.2 C ve % 11.8 H içermektedir. Kopolimer ise % 89-91 C ve % 9-10.5 H içerir. H ve C yüzdesindeki bu değişimin β -pinen'in büyüyen polimer zincirindeki stiren moleküllerinin bağlanması olduğuna karara verilmiştir. Elde edilen kopolimerin yüksek yapışkanlık özelliğine sahip, sarı-kahverengi arası renkte katı bir madde olduğunu belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, stiren, β -pinen ve α -metil stirenin terpolimerizasyonunu, $AlCl_3$ eşliğinde toluen ortamında 10-12 °C'de gerçekleştirmişlerdir. 2800-4800 arasında mol kütlelerine sahip çoğu organik çözücüde çözünen, sarımsı kahverengi saydam terpolimer elde edilmiştir. Bu ürünün yapıştırıcı olarak kullanılabileceğine değinilmiştir (Khan and Akhtar 1990).

Khan *et al.* (1985), α -pinen ile stirenin katyonik kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Kopolimerizasyon işlemi, $AlCl_3$ katalizörlüğünde ve çözücü olarak benzen kullanılarak 10 °C'de gerçekleştirilmiş ve sonuçta yumuşama noktası 82-85 °C olan bir kopolimer elde edilmiştir. Ürünün kopolimer olup olmadığını, ürünün poli α -pinenin ve

polistirenin ayrı ayrı IR spektrumlarını alıp kıyaslamak suretiyle kanıtlamışlardır. Aynı zamanda elementel analiz yapılarak da ürünün kopolimer olduğu belirlenmiştir. Araştırmacı bir diğer makalede, α -pinen ile α -metilstirenin katyonik kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Tepkime sıcaklığı, 10-12°C arasında tutulmuş, çözücü olarak benzen katalizör olarak ise $AlCl_3$ kullanılmıştır. Sonuçta yumuşama noktası 32-40 °C olan bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünün yumuşama noktasının düşük olmasına rağmen oldukça yapışkan ve oda sıcaklığında yarı katı olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca α -metilstirenin kopolimerizasyon üzerinde etkili olduğu sonucuna varmışlardır (Khan *et al.* 1987).

Pietila *et al.* (1970), β -pinen, α -metil stiren ve stiren terpolimerizasyonunu araştırmışlardır. Polimerizasyon işlemi 30 °C sıcaklıkta, susuz $AlCl_3$ katalizörlüğünde, m-ksilen çözücülüğünde gerçekleştirilmiştir Tepkime tamamlandıktan sonra ortamdan katalizörü uzaklaştırmak amacıyla ortama önce benzen daha sonra sırasıyla su ve HCl eklenmiştir. β -pinenin her iki monomer ile hem kopolimer hem de terpolimer oluşturduğunu belirlemişlerdir. Ürünün kopolimer ve terpolimer olduğuna jel geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlığı dağılımlarını belirlemek suretiyle karar vermişlerdir. Her iki durumda da ortamda homopolimer oluştuğunu gözlemlemişlerdir..

$MgCl_2$ ile sikloolefinlerin polimerizasyonu Buchacher *et al.* (1997) tarafından incelenmiştir. Yüksek verimle ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 54450 olan ürün elde edilmiştir. Polimer FTIR, NMR ve GPC ile değerlendirilmiştir. Saccheo *et al.* (1998), etilenin ve stirenin polimerizasyonunu incelemişlerdir. 50 °C, 5 atm basınçta yapılan polimerizasyon sonucu oluşan polimerin molekül ağırlığı GPC ile belirlenmiştir. Jossifov *et al* (2002), sikloolefin olan norbornen ile benzoqinonun kopolimerizasyonunu incelemiştir. Polimerizasyonda katalizör olarak $WOCl_4 + AlCl_3$ Friedel-Crafts katalizörü kullanılmıştır. Tepkime 90 °C'de 4 saat sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Benzen, toluen ve klorbenzende çözünen polimer sentezlenmiştir. Stanzel *et al.* (2003), titanyumtetraklorid ile etilenin oligomerizasyonunu toluen çözeltisi içinde gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 650-1620 g mol⁻¹ olan polimeri elde etmeyi başarmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda materyal olarak Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'den sağlanan Petilen F2-12 tipi Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de AYPE'nin özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3.1 AYPE'nin özellikleri

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

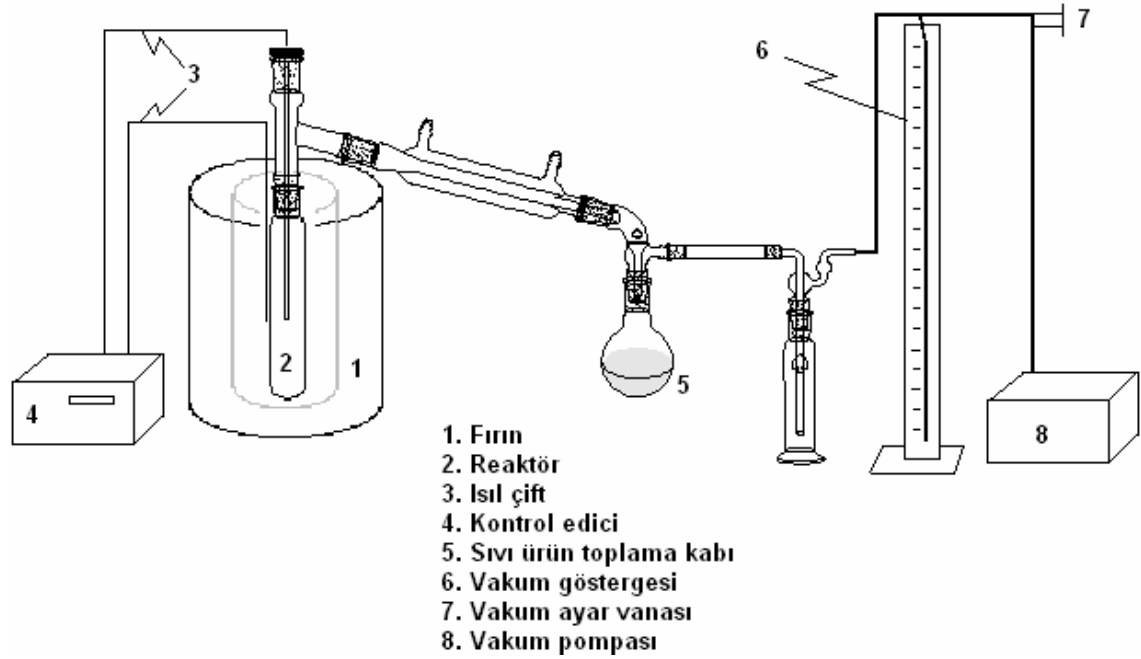
3.2 Yöntem

Deneysel çalışmalarda, yarı kesikli piroliz deney sisteminde AYPE piroliz edilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün AlCl₃ katalizörü kullanılarak polimerizasyon deney sisteminde polimerleştirilmiştir. Bu deney sistemleri, kullanılan maddeler ve deney şartları aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1 Yarı kesikli piroliz sistemi

3.2.1.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

AYPE'nin pirolizinin gerçekleştirildiği yarı kesikli piroliz deney sistemi Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, PID kontrol edicisi, geri soğutucu, sıvı ürün toplama kabı ve vakum sisteminden oluşmaktadır. Reaktör 4 cm çapında ve 26 cm uzunluğundadır ve pyrex camdan yapılmıştır. Reaktörde vakumda seçilen bir basınçta ve atmosferik basınçta çalışmak mümkündür. Reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve bu sıcaklıkta sabit tutmak için, reaktör yüksek sıcaklık seramik fırın içerisine dikey olarak yerleştirilmiştir. Fırın 5 cm iç çapında 45 cm uzunluğunda seramik borudan imal edilmiştir. Seramik boru etrafına 1.5 kW gücüne sahip A-1 kantel tel sarılmıştır. Fırın 1000 °C'ye çıkabilmektedir ve PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Reaktörün iç sıcaklığı ise, reaktörün kapağında bulunan ucu kapatılmış

boru içine sürülen NiCr-Ni ısıtıcı ile reaktörün merkezinde sıcaklık ölçümü ve kontrolü yapılabilmektedir. Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünlerin yoğunlaştırılması için su soğutmalı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılamayan buhar ürünler, tuz-buz karışımı ile dış tarafından soğutulan sıvı ürün kabına gelmekte ve burada toplanmaktadır. Faz ayırıcının gaz faz çıkışında vakum manometresi, silika-jel ve cam pamuğunda oluşan bir tuzak ve vakum pompası bulunmaktadır. Bu vakum sistemi ile istenilen vakum basıncı değerleri sağlanabilmektedir.

3.2.1.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri

Bölümümüzde daha önce yapılan çalışmalarda farklı deney şartlarında AYPE'nin pirolizi incelenmiştir (Alagöz 2002, Koç 2003, Sezer 2007). Bu çalışmalarda değişen piroliz şartlarına bağlı olarak değişik oranlarda gaz, sıvı ve katı ürünler elde edilmiştir. Farklı şartlarda karbon sayıları C_7 - C_{40} arasında değişen doymuş ve doymamış ürünleri birlikte kapsayan sıvı ürünler elde edilmiştir.

Bu çalışmada AYPE yarı kesikli bir piroliz sistemde Çizelge 3.2'de verilen şartlarda piroliz edilmiştir. Bu dört farklı şartta piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün polimerizasyon sisteminde hammadde olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deney şartları

Sıcaklık, °C	Piroliz süresi, dk	Isıtma hızı, °C dk ⁻¹	Basınç, mmHg
450	60	30	380
450	60	30	480
450	60	30	580
450	60	30	Atmosferik

Yarı kesikli piroliz sisteminde deneyler yapılırken reaktöre yaklaşık 100 g örnek konularak reaktörün kapağı kapatılmış ve reaktör dikey olarak yüksek sıcaklık seramik fırını içine yerleştirilmiştir. Geri soğutucu ve sıvı ürün toplama kabı sisteme bağlanmış ve sistemin çıkışına vakum sistemi takılmıştır. Geri soğutucuda yoğunlaşan ürünlerin ve buhar fazda sürüklenen yoğunlaşabilen ürünlerin tümünü tutmak için sıvı ürün toplama kabı tuz-buz karışımı içine yerleştirilmiştir. Reaktörün merkezine NiCr-Ni ısıtıcı çifti takılmıştır. Vakum pompası açılmış ve vakum manometresinden istenilen değer okunacak şekilde vana ile vakum değeri ayarlanmıştır. PID kontrol edici istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına getirilmiştir. Belirlenen piroliz süreleri boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir.

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

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

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Sıvı toplama kabında toplanan sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

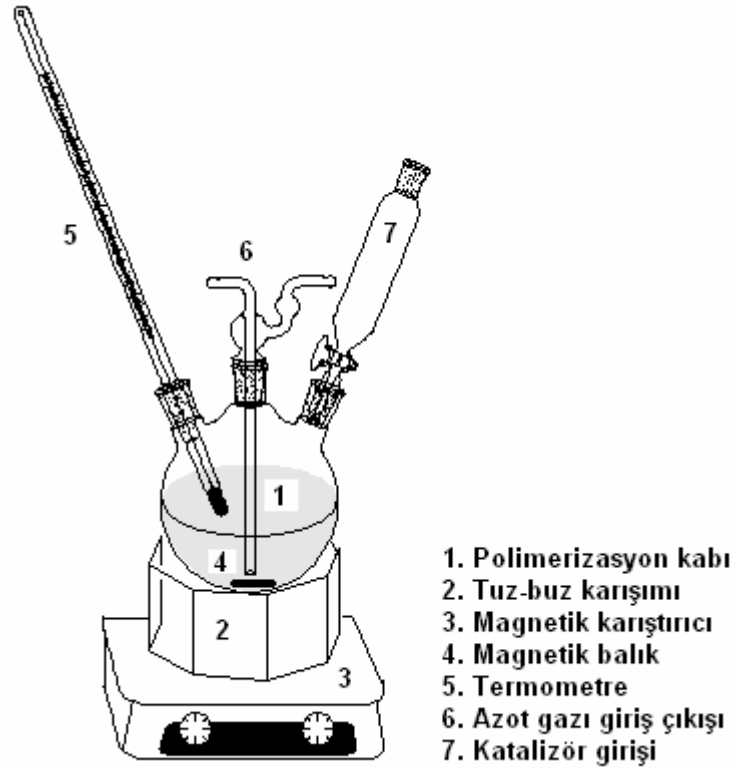
$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - (\text{katı kalıntı} + \text{sıvı}), \text{ g}}{\text{Reaktöre beslenen örnek, g}} \times 100$$

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

3.2.2 Polimerizasyon sistemi

3.2.2.1 Polimerizasyon deney sistemi

Polimerizasyon deney sistemi Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 Polimerizasyon deney sistemi

Polimerizasyon deney sistemi, polimerizasyon kabı, magnetik karıştırıcı, tuz-buz banyosu, magnetik karıştırıcı, magnetik balık, termometre ve azot gazı giriş ve çıkışı ve katalizör girişinden oluşmaktadır. Polimerizasyon kabı olarak 250 mL’lik üç ağızlı cam balon kullanılmıştır. AYPE’nin 450 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında; 380 mmHg, 480 mmHg, 580 mmHg vakum basınçlarında ve atmosferik basınçta yarı kesikli piroliz deney sisteminde pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünler polimerizasyon sisteminde girdi olarak kullanılmıştır.

3.2.2.2 Polimerizasyon deneyleri

AYPE'nin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin polimerizasyonu üzerine

- Tepkime süresinin
- Katalizör oranının
- Sıcaklığın
- Çözücü oranının

etkisini belirlemek amacı ile dört grup deney yapılmıştır.

Bu temel deneylerle belirlenen optimum polimerizasyon şartlarında da, polimerizasyona

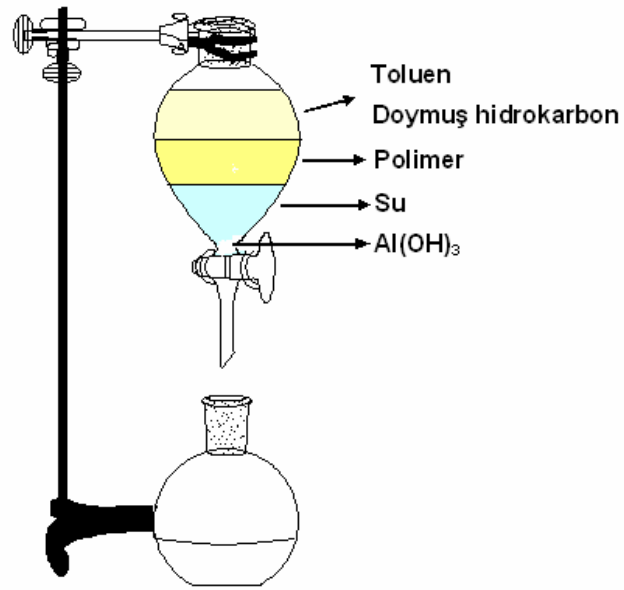
- Stiren oranının
- 380mmHg, 480 mmHg ve 580mmHg'daki farklı vakum basıçlarda elde edilen piroliz sıvılarının
- Piroliz sıvısının polimerizasyondan önce distilasyonunun

etkisi incelenmiştir.

Polimerizasyona tepkime süresinin, katalizör oranının, sıcaklığının ve çözücü oranının etkisini belirlemek amacı ile yapılan temel deneylerde, hammadde olarak AYPE'nin atmosferik basınçta 450 °C'de, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 60 dk' da pirolizi sonucunda elde edilen ve iyot sayısı 92 olan sıvı ürün kullanılmıştır.

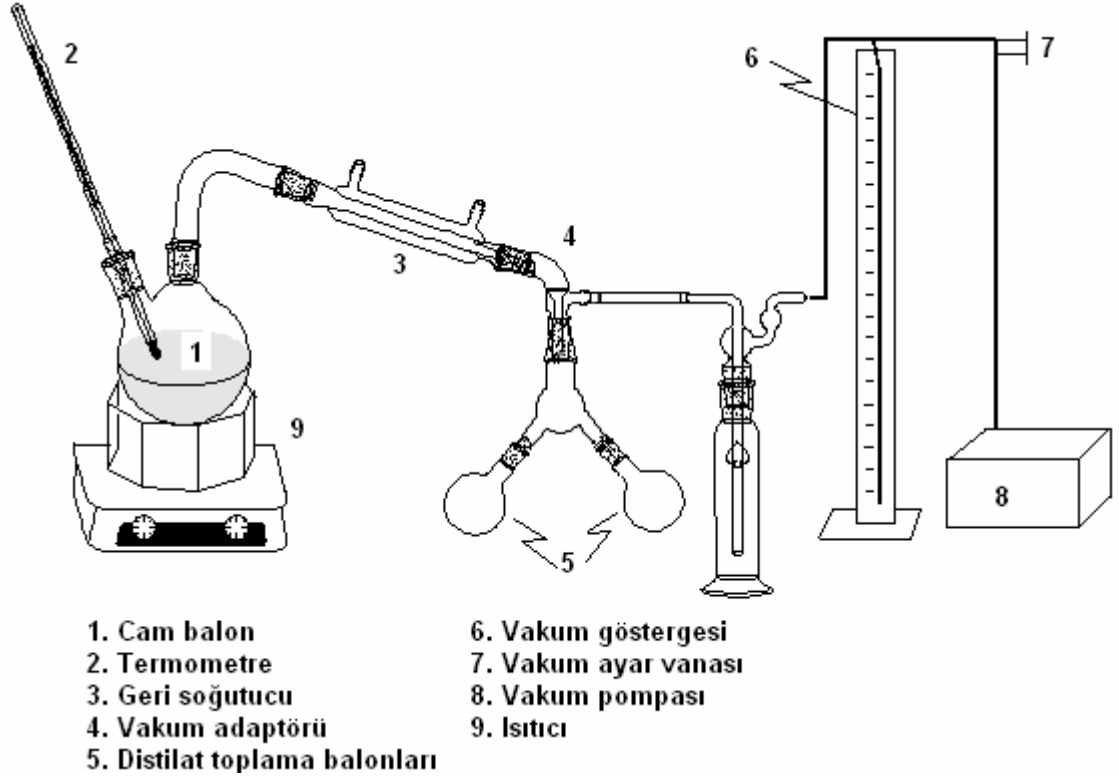
Polimerizasyon deneyleri, 250 mL'lik üç ağızlı cam balonda gerçekleştirilmiştir. 10g piroliz sıvısı belirlenen oranda toluende çözülerek polimerizasyon kabına eklenmiştir. Polimerizasyon kabı içinde tuz-buz karışımı bulunan kaba yerleştirilmiştir. Kap ise bir magnetik karıştırıcının üzerine konulmuştur. Kabın içine magnetik balık atılarak karıştırma işlemi başlatılmıştır. Bu işlemin ardından ağzı kapatılan polimerizasyon kabından, katalizör ilavesinden yaklaşık 30 dk önce 5 mL dk⁻¹ akış hızında azot gazı geçirilmeye başlanmış ve reaksiyon boyunca gaz geçirmeye devam edilmiştir. İstenilen oranda katalizör sisteme hızlı bir şekilde ilave edilmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra kabın ağzı sıkı bir şekilde tekrar kapatılmıştır. Tuz-buz karışımının ve polimerizasyon ortamının sıcaklığı termometre ile tepkime süresi boyunca kontrol

edilmiştir. Belirlenen tepkime süresi sonunda polimerizasyon reaksiyonunu durdurmak için ortama su eklenmiştir. Böylece katalizör ile su tepkimeye girmekte ve katalizör $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşerek çökmektedir. Polimerizasyon kabında, oluşan ürün, tepkimeye girmemiş monomer (doymamış hidrokarbonlar), doymuş hidrokarbonlar, toluen, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve su bulunmaktadır. Bu karışımdan polimeri uzaklaştırabilmek için karışıma bir miktar daha toluen eklenerek karışım Şekil 3.3'te görülen ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisinde alttan su fazı alınmıştır. Üst faz distilasyon sistemine alınarak distillenmiştir.



Şekil 3.3 Ayırma hunisi düzeneği

Distilasyon deney sistemi Şekil 3.4’de görülmektedir.



Şekil 3.4 Distilasyon deney sistemi

Distilasyon deney sistemi cam balonlar, termometre, geri soğutucu, vakum adaptörü, inek memesi ve vakum pompasından oluşmaktadır. Ayırma hunisinden alınan üst faz balona konulmuştur. Yaklaşık 150 °C sıcaklığa kadar distilasyonun ardından polimerizasyon ürünü ile bir arada bulunan toluen, doymuş hidrokarbonlar ve tepkimeye girmemiş monomer (doymamış hidrokarbonlar) sistemden ayrılır. Balonda kalan ise polimerizasyon ürünüdür. Polimerizasyonun ardından başlangıçta polimerizasyon kabına konulan piroliz sıvısı ve oluşan polimer kütlesi kullanılarak % verim hesaplanmıştır.

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

3.3 Ürün Analizleri

Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler GC/MS ile analizlenmiştir. Sıvı ürünlerin iyot sayıları Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen piroliz sıvısının polimerizasyonu ile elde edilen ürün GPC ile analizlenmiştir. Ayrıca ürünün yumuşama noktası halka-bilye (ring-ball) yöntemi ile ASTM E-28 standardına göre belirlenmiştir.

3.3.1 Sıvı ürün analizleri

3.3.1.1 GC/MS

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

3.3.1.2 Hanus yöntemi

İyot sayısı, yağların doymamışlık ölçüsü olup uygulamada ağırlık olarak 100 kısım yağın bağladığı iyodun ağırlığı olarak belirtilir. Hanus yöntemine göre iyot sayısı deneyi yapılırken, 200 mL'lik cam kapaklı şişe içine örnek hassas tartım ile alınır. Örnek 10 mL kloroformda çözülür. Bir pipetle 25 mL Hanus çözeltisi (Hanus çözeltisi, 6,5 g iyotun buzlu asetik asitte çözünmesi ve üzerine 4 g brom katılarak buzlu asetik asit ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanır.) eklenir. Kısa bir zaman çalkalanır ve karanlık bir yerde 1 saat bekletilir. Bu süre sonunda şişeye 20 mL % 10'luk KI çözeltisi, 100 mL damıtık su eklenir. Süratle renk sarı oluncaya kadar 0.1 N ayarlı Na₂S₂O₃

  zeltisi ile titre edilir. Birkaç mL nişasta çözeltisi eklenerek titrasyon renksizli e kadar devam edilir. Tanık deneyde aynı şartlarda yapılır ve aynı şekilde titre edilir.

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

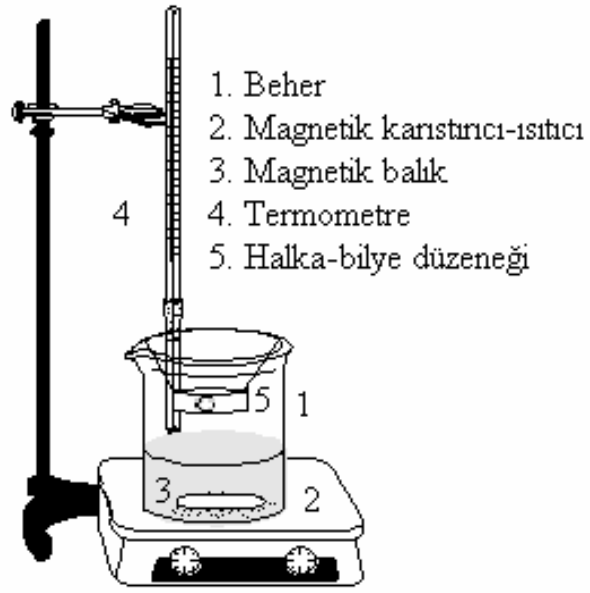
3.3.2 Polimer analizleri

3.3.2.1 GPC

Polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünün molekül ağırlığı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, oda sıcaklığında phenosel 10u linear 2 (300x7.80 mm, 10 micron) kolon ve UV-Vis dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı faz 1.3 mL dk⁻¹ akış hızında THF (Tetrahidrofuran)'dir. Standart olarak, 162, 1698, 2140, 5270 ve 10000 sayıca ortalama mol kütlesine sahip PS kullanılmıştır. 1 g L⁻¹ derişiminde THF'de hazırlanan örneklerden 10  L beslenmiş ve 280 nm dalga boyunda analizlenmi lerdir.

3.3.2.2 Yumu ama noktası

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



Şekil 3.5 Yumuşama noktası deney sistemi

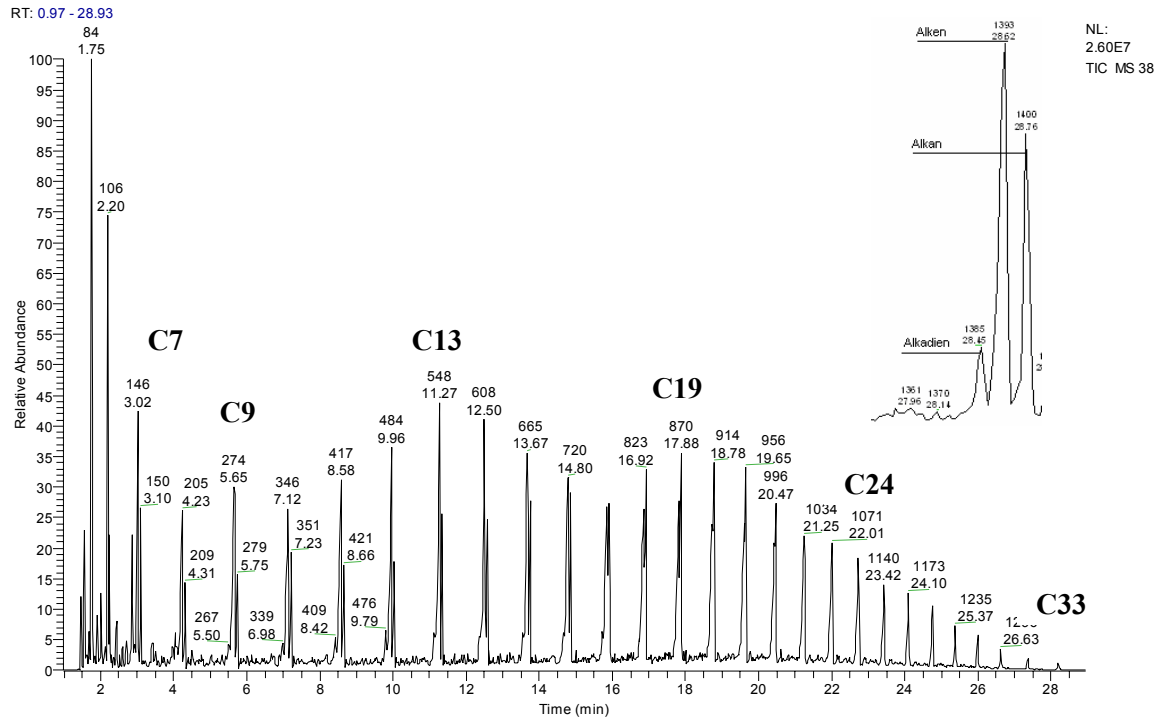
Beher su ile doldurulmuş ve magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerine oturtulmuştur. Beherin içine karıştırmayı sağlamak amacı ile magnetik balık atılmıştır. Ürün eritilerek halka içine dökülmüş ve donması sağlanmıştır. Halka, kenarlarında bulunan tel yardımı ile beherin içine yerleştirilmiştir. Bilye ise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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, alçak yoğunluk polietilenin (AYPE) yarı kesikli piroliz sisteminde pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak polimerizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler ve deney bulguları aşağıda açıklanmıştır.

4.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi Deney Bulguları

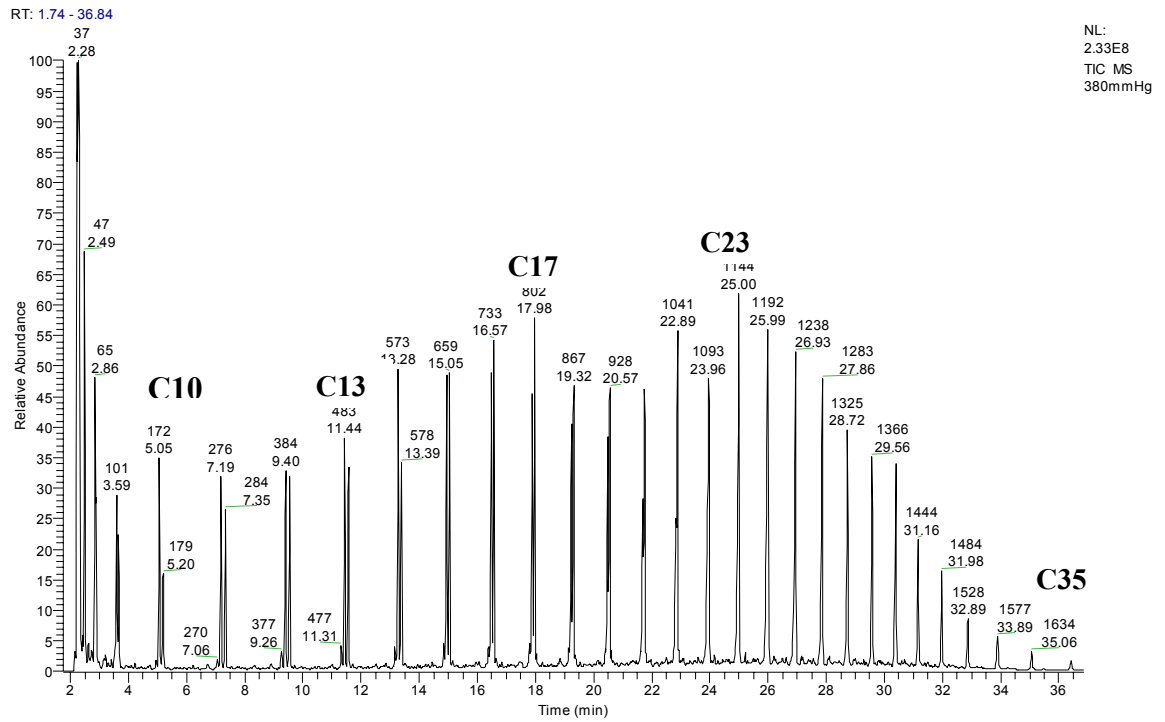
AYPE yarı kesikli piroliz deney sisteminde, 450 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde ve 30 °C dk^{-1} ısıtma hızında, atmosferik basınçta ve farklı vakum basınçlarda piroliz edilmiştir. Piroliz ile elde edilen hidrokarbon karışımı sıvı ürün polimerizasyon sisteminde girdi olarak kullanılmıştır. AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GS/MS kromotogramı Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, R: 30 °C dk^{-1})

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi AYPE’nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürün $C_7 - C_{33}$ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu sıvı ürünün iyot sayısı Hanus Yöntemi ile 92 olarak belirlenmiştir. Kromotogramdaki bir piki büyüttüğümüzde soldan sağa doğru doymamıştan doymuşa giden bir yapı söz konusudur. Belli bir karbon sayısına kadar her bir pikin dien, monoen ve doymuşunu içerdiği görülmektedir. Buna göre; $C_7 - C_{16}$ arası ürünlerde doymamışlığın daha fazla olduğu, C_{17} ‘den sonra ise doymamışlığın azalıp doymuşluğun arttığı görülmektedir. C_{22} ’den sonra ise hemen hemen tümüyle doymuş ürünler elde edildiği görülmektedir.

AYPE’nin 380mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GS/MS kromotogramı Şekil 4.2’de sunulmuştur.

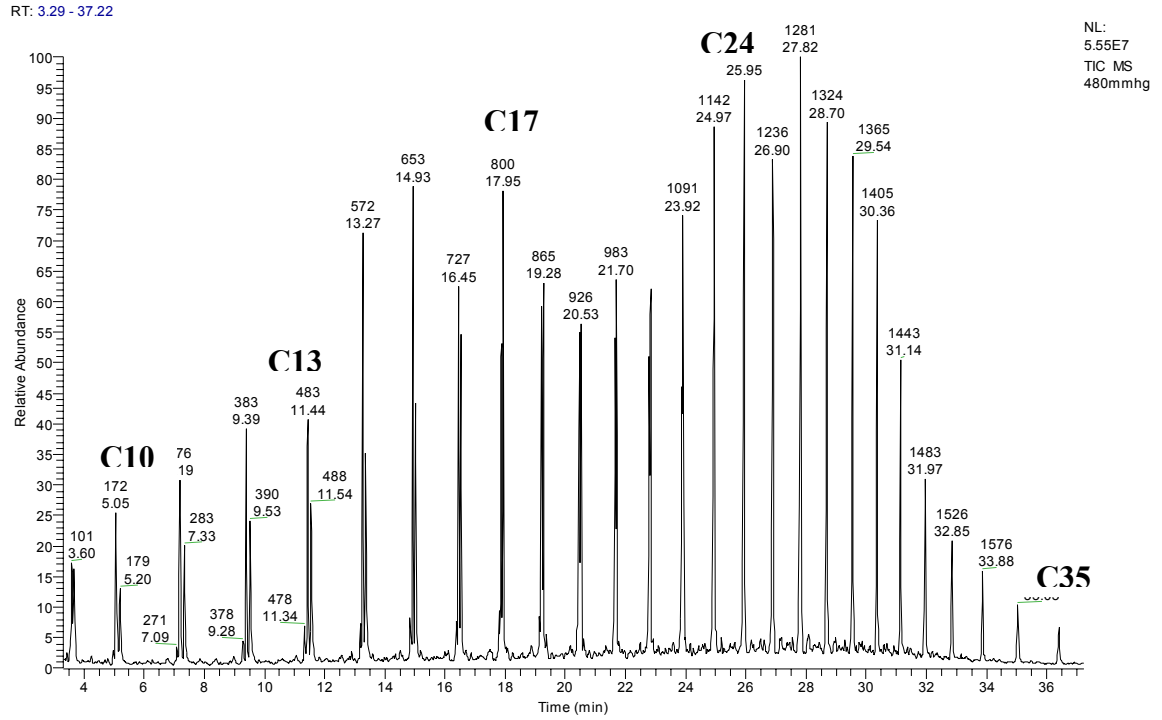


Şekil 4.2 AYPE’nin 380mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı (T: 450 °C, P: 380 mmHg, t: 60 dk, R: 30 °C dk⁻¹)

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi AYPE’nin 380 mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürün $C_9 - C_{35}$ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu sıvı ürünün iyot sayısı Hanus Yöntemi ile 86 olarak bulunmuştur. Kromotogram incelendiğinde $C_9 -$

C₁₅ arası ürünlerde doymamışlığın daha fazla olduğu gözlenmiştir. C₁₆ – C₃₅ arası ürünlerde ise doymamışlığın azalıp doymuşluğun arttığı görülmektedir.

AYPE'nin 480mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GS/MS kromotogramı Şekil 4.3'de görülmektedir.

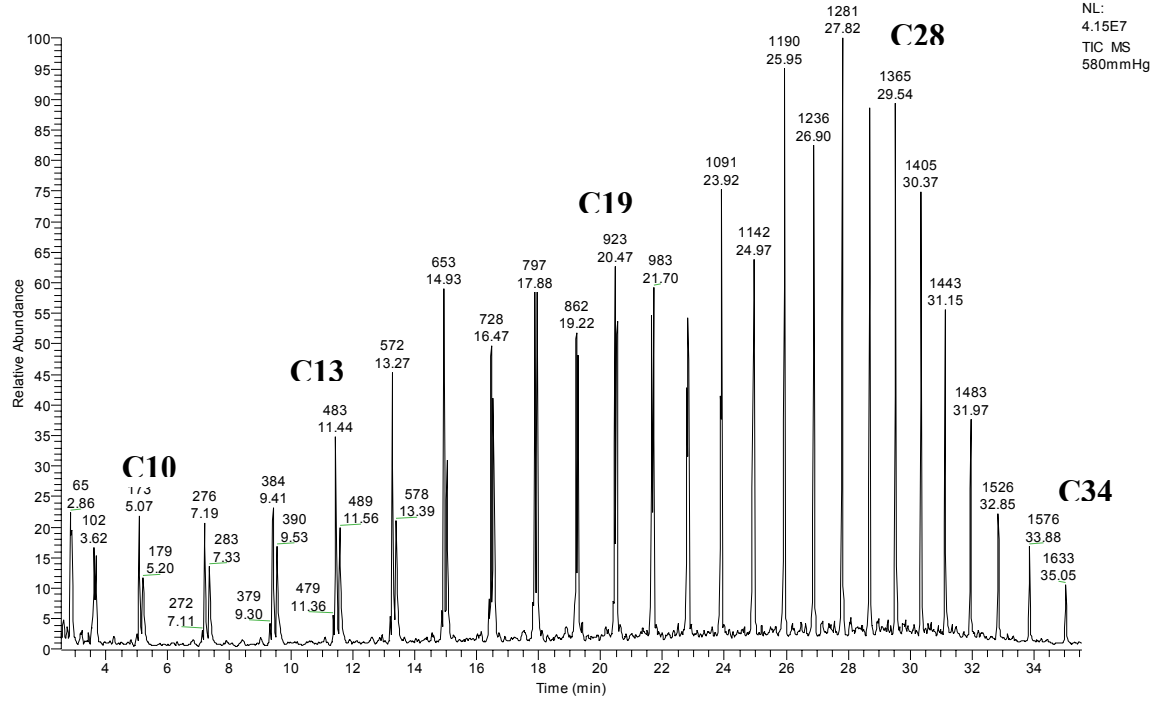


Şekil 4.3 AYPE'nin 480mmHg vakum basıncında pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı (T: 450 °C, P: 480 mmHg, t: 60 dk, R: 30 °C dk⁻¹)

Şekilde görüldüğü gibi AYPE'nin 480 mmHg vakum basınçta pirolizi ile elde edilen ürünler C₉ – C₃₅ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu sıvı ürünün iyot sayısı Hanus Yöntemi ile 82 olarak bulunmuştur. Kromotogram incelendiğinde ,C₁₆ karbon sayılı ürünlere kadar doymamışlığın artmakta olduğu, C₁₇'den sonra ise doymamışlık azalıp ve doymuşluğun arttığı görülmektedir.

AYPE'nin 580mmHg vakum basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GS/MS kromotogramı Şekil 4.4'de görülmektedir.

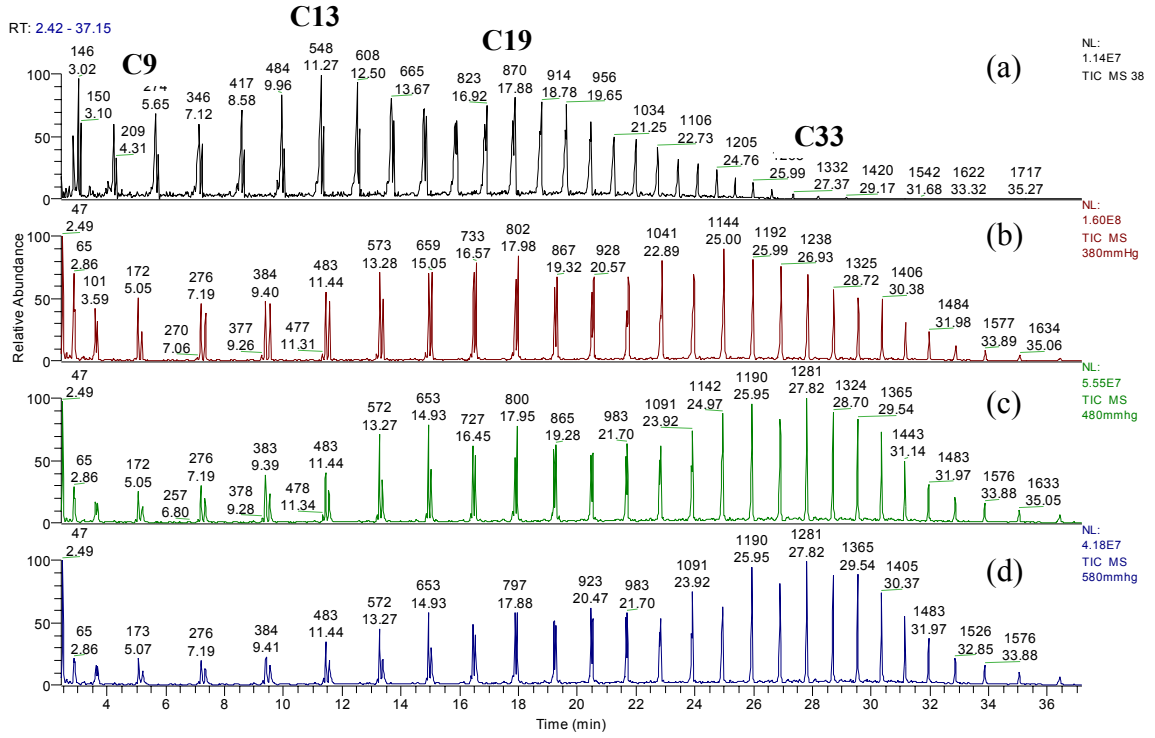
RT: 2.54 - 35.54



Şekil 4.4. AYPE'nin 580mmHg vakum basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramı (T: 450 °C, P: 580 mmHg, t: 60 dk, R: 30 °C dk⁻¹)

Şekil 4.4 incelendiğinde AYPE'nin 580mmHg vakum basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün C₉ – C₃₄ arası hidrokarbonlardan oluştuğu görülmektedir. Bu sıvı ürünün iyot sayısı da Hanus Yöntemi ile 78 olarak bulunmuştur. Bu kromotogramda da, atmosferik, 380 mmHg ve 480 mmHg basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürün dağılımına benzer şekilde, C₁₆ karbon sayısına kadar doymamışlığın arttığı, C₁₇'den sonra ise doymamışlığın azalıp, doymuşluğun arttığı görülmektedir.

Daha önce bahsedildiği gibi, deneysel çalışmalarda AYPE'nin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünler polimerizasyon sisteminde girdi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerinin doymamışlığı polimerizasyon için önem arz etmektedir. Doymamışlığın farklı basınçlara göre nasıl değiştiğini daha iyi incelemek için; yukarıda verilmiş olan kromotogramlar sırasıyla atmosferik basınçta 380 mmHg, 480 mmHg ve 580 mmHg vakum basınçlarda olmak üzere Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 AYPE'nin a. Atmosferik, b. 380 mmHg, c. 480 mmHg, d. 580mmHg .basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromotogramları karşılaştırması (T: 450 °C, t: 60 dk, R: 30 °C dk⁻¹)

Şekil 4.5 incelendiğinde, atmosferik basınçta C₇-C₂₀ arası ürünler miktar olarak daha fazla iken, uygulanan vakum arttıkça C₂₀₊ ürün fraksiyonunun daha fazla olduğu görülmektedir. Uygulanan vakum arttıkça, ağır fraksiyon miktarı da artmaktadır. Bu durum, vakum altında yapılan deneylerde, AYPE'nin birincil parçalanması ile oluşan ağır ürünlerin ikincil bir parçalanmayla daha küçük ürünlere dönüşmesine fırsat kalmadan, ağır ürünlerin vakumla ortamdan uzaklaşması şeklinde yorumlanabilir.

Sonuç olarak AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün doymamışlığının en fazla olduğu, uygulanan vakumun artmasıyla ise doymamışlığın azaldığı gözlenmiştir.

4.2 Polimerizasyon Sistemi Deney Bulguları

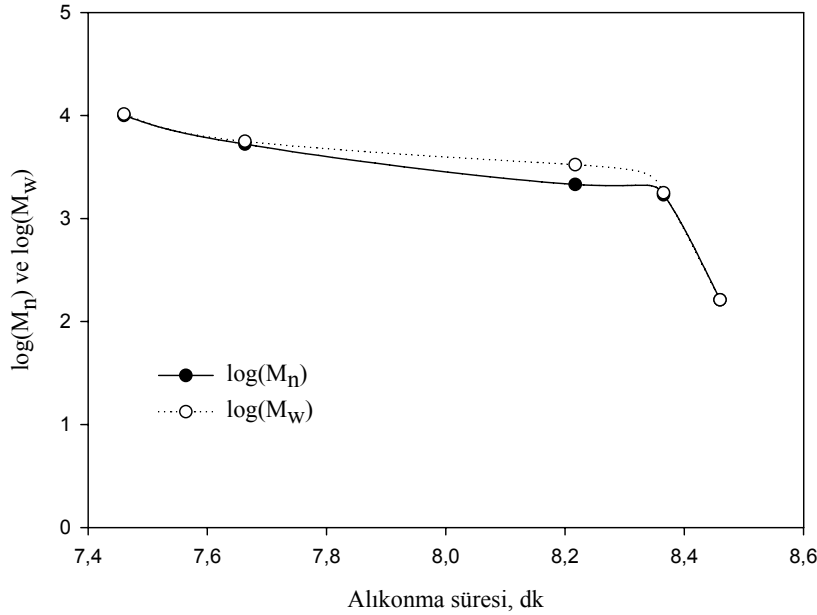
AYPE piroliz sıvı ürünlerinin polimerizasyonunda katalizör olarak AlCl_3 , çözücü olarak ise toluen kullanılmıştır. Toluene burada daha homojen bir reaksiyon ortamı sağlamaktadır. Toluene bu tip polimerizasyonlarda sadece seyreltici olarak değil aynı zamanda zincir transfer aracı olduğu bilinmektedir (Khan and Aktar 1990). Bu sistemde ilk olarak tepkime süresinin (t), katalizör oranının (ko), sıcaklığın (T) ve çözücü oranının (so) polimerizasyona etkisini incelemek üzere dört grup deney yapılmıştır. Bu dört parametre için belirlenen optimum polimerizasyon şartında polimerizasyona; stiren oranının (sto) etkisi incelenmiştir. Ayrıca farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının (lp) ve polimerizasyondan önce piroliz sıvısının distilasyonunun polimerizasyonu nasıl etkilediğini incelemek üzere deneyler yapılmıştır.

Polimerizasyon sonucu oluşan ürün GPC’de analizlenerek alıkonma süresi belirlenmiştir. Ürünün alıkonma süresi ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla da sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) ve ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) tayin edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi sayıca ortalama mol kütlesi ve ağırlıkça ortalama mol kütlesi bilinen polistiren (PS) standartları kullanılarak oluşturulmuştur. PS standartları GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de M_n ve M_w değerleri bilinen PS standartlarının alıkonma süreleri görülmektedir.

Çizelge 4.1 PS standartlarının alıkonma süresi ile M_n ve M_w değerleri değişimi

Alıkonma süresi, dk	M_n (g mol ⁻¹)	log(M_n)	M_w (g mol ⁻¹)	log(M_w)
8.460	160	2.209515	160	2.209515
8.365	1700	3.230000	1780	3.250000
8.217	2140	3.330414	2250	3.352183
7.663	5270	3.721811	5610	3.748963
7.460	10000	4.000000	10300	4.012837

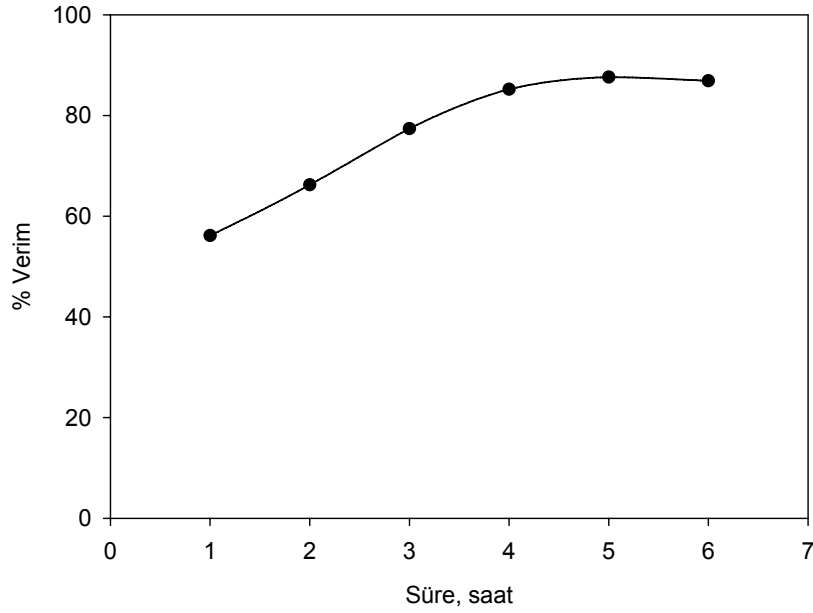
PS standartlarının alıkonma sürelerinin, mol kütlelerinin logaritmasına karşı grafiğe geçirilmesi ile Şekil 4.6’da sunulmuş olan kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.6 PS’nin alıkonma sürelerinin log(M_n) ve log(M_w) değerleri ile değişimi

4.2.1 Polimerizasyona sürenin etkisi

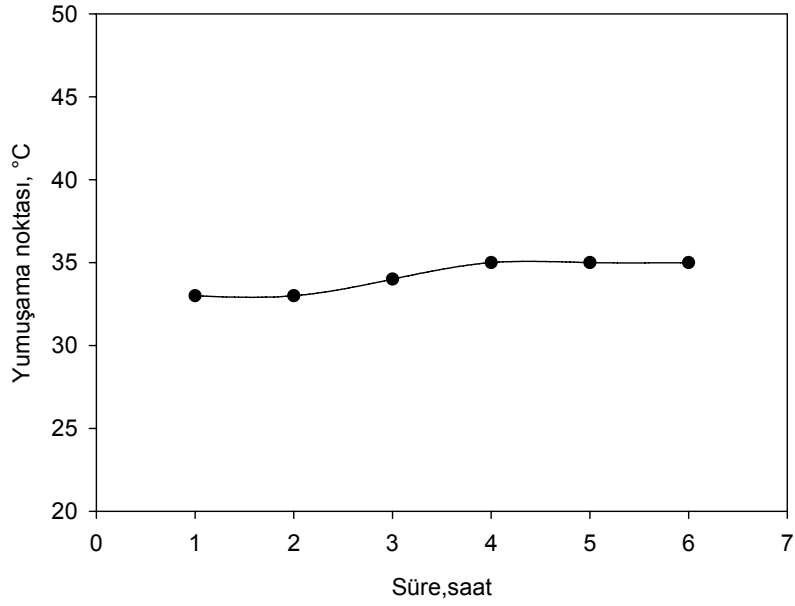
İlk deney grubunda; polimerizasyona tepkime süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler ağırlıkça % 10 oranında AlCl₃ katalizörü kullanılarak, -16°C’de, 25 mL toluen ortamında, 1 2, 3, 4, 5 ve 6 saat tepkime sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sürelerde gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonları sonunda, reaksiyon ortamına su eklenerek ürün bir ayırma hunisine alınmıştır. Burada AlCl₃ su fazı ile tamamen ayrılmıştır. Polimerizasyon ürününün bulunduğu organik faz ise distilasyon deney sistemine alınarak burada 150 °C sıcaklıkta ve 680 mmHg’da vakum distilasyona tabi tutulmuştur. Böylece ürünün çözücünden ve polimerize olmadan ortamda kalan doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan ayrılması sağlanmıştır. Polimerizasyon verimine sürenin etkisi Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7 Polimerizasyon verimine sürenin etkisi
(ko: %10, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil incelendiğinde polimerizasyon veriminin 4 saat'lik tepkime süresine kadar hızlı bir artış gösterdiği, 4. ve 5. saatler arasında daha düşük bir hızla artmaya devam ettiği, 5. saatten sonra ise çok fazla değişmediği görülmektedir. Polimerizasyon verimi 1.saat sonunda % 56 iken, 4. saatte %85, 5. saatte ise % 87 olarak belirlenmiştir. Buna göre 5 saatlik tepkime süresinin deneyin gerçekleştirildiği koşullarda yeterli olduğu yorumu yapılabilir.

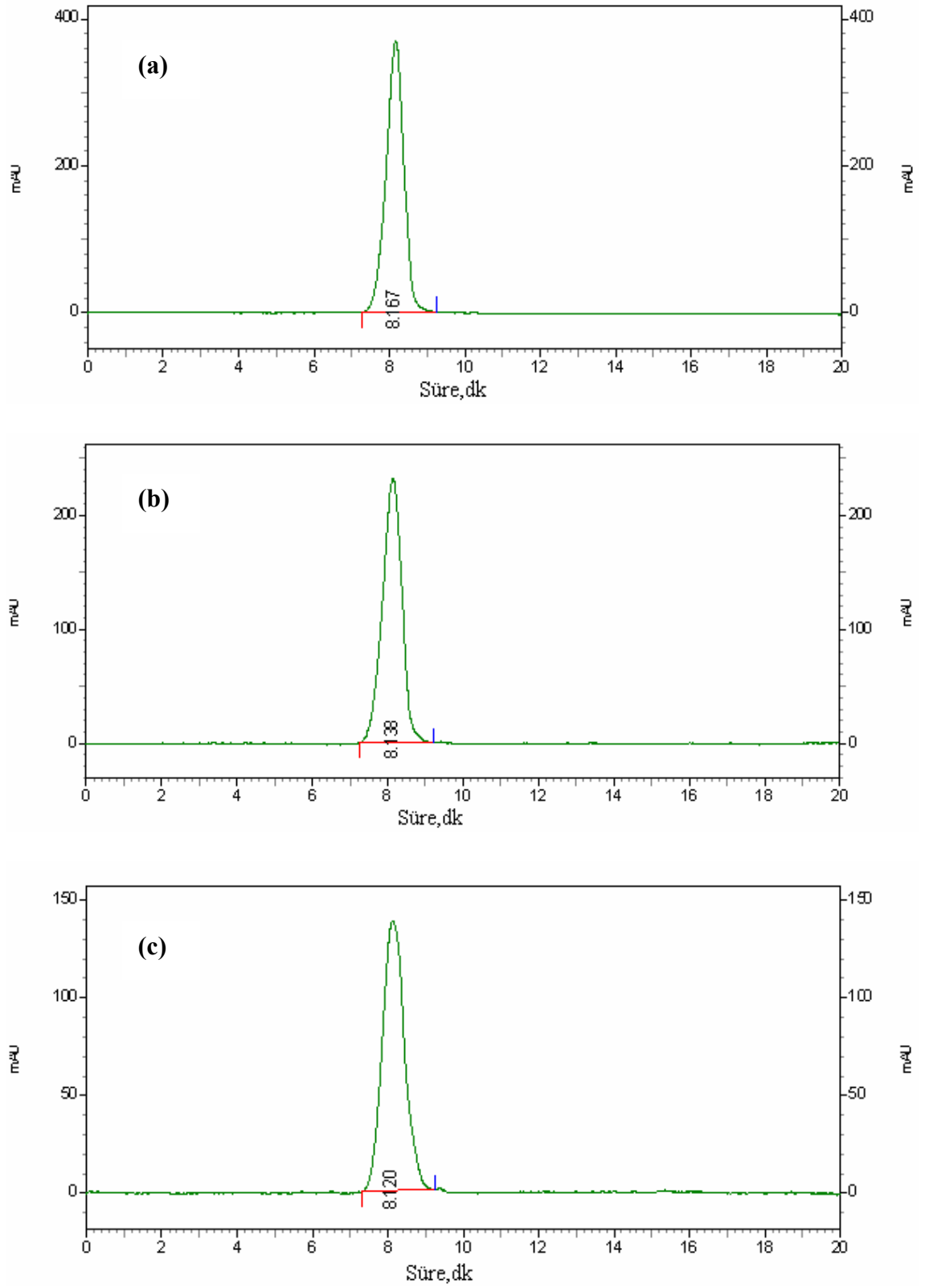
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresinin yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir.



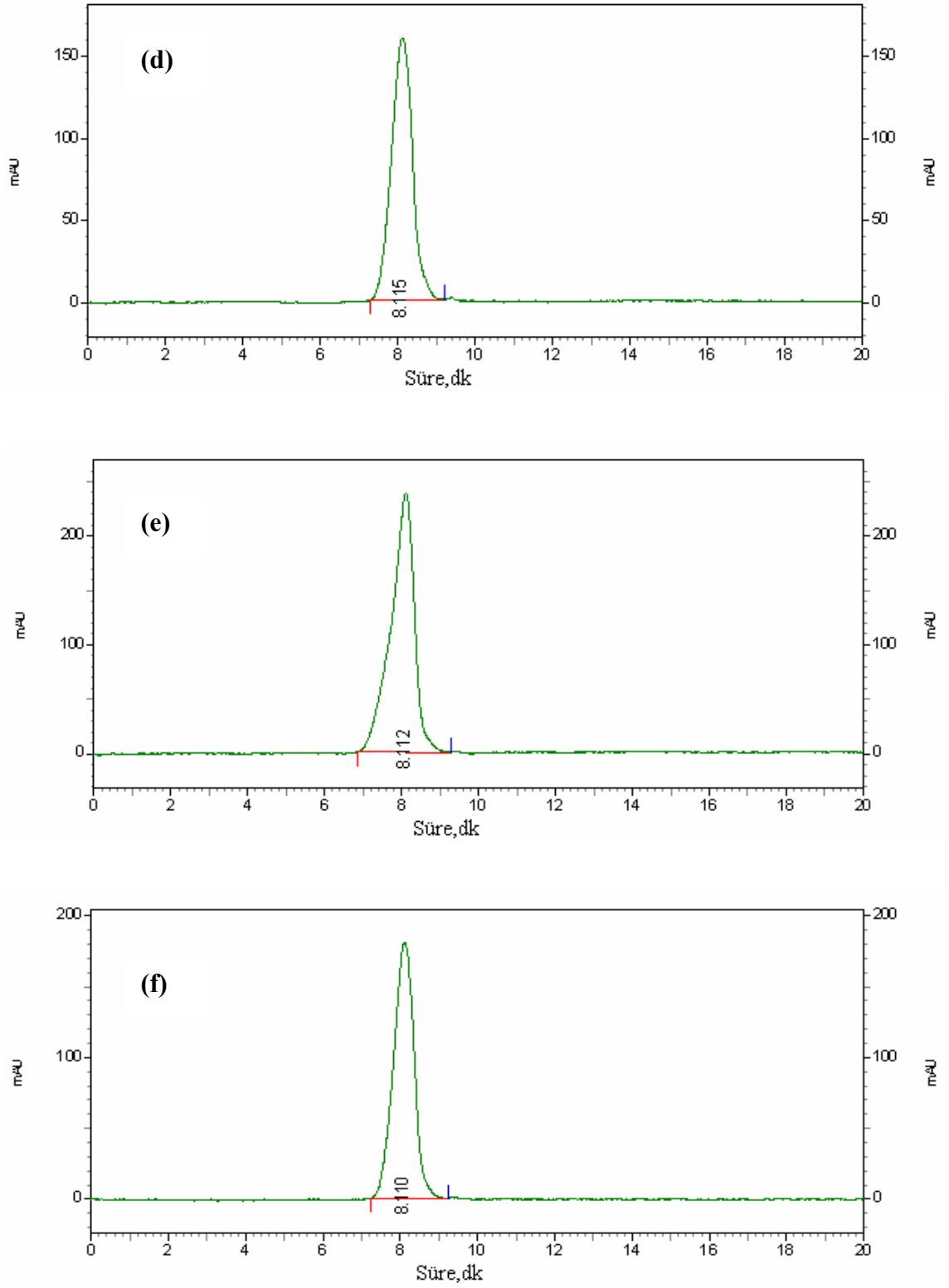
Şekil 4.8 Sürenin yumuşama noktasına etkisi
(ko: %10, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil 4.8’de de görüldüğü gibi yumuşama noktası süre arttıkça az da olsa artmaktadır, ancak çok büyük bir değişim göstermemektedir.

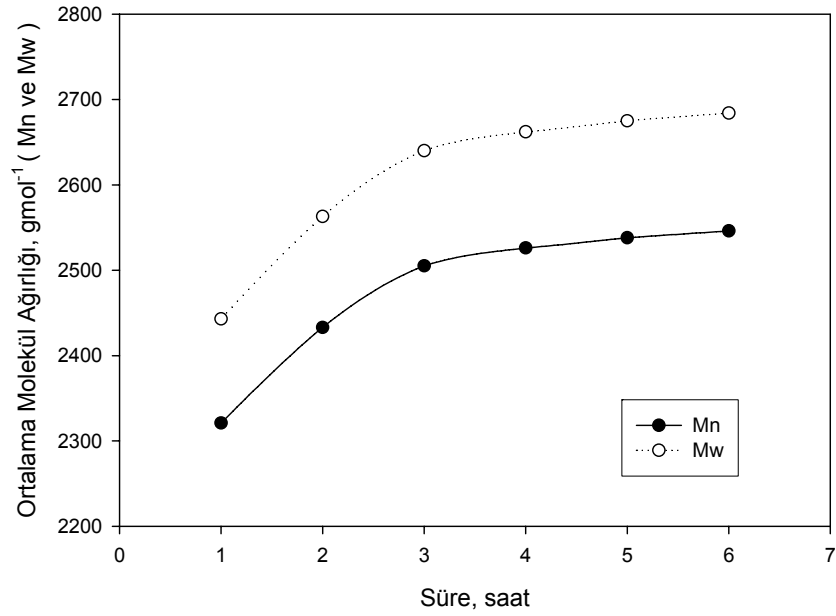
Polimerizasyonun farklı sürelerde gerçekleştirilmesi ile elde edilen ürünler GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi ve alıkonma süreleri ile ürünlerin Mn ve Mw değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin alıkonma sürelerini gösteren GPC kromotogramları Şekil 4.9’da sunulmuştur.



Şekil 4.9 Farklı sürelerde elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları
a. 1 saat, b. 2 saat, c. 3 saat, d. 4 saat, e. 5 saat, f. 6 saat



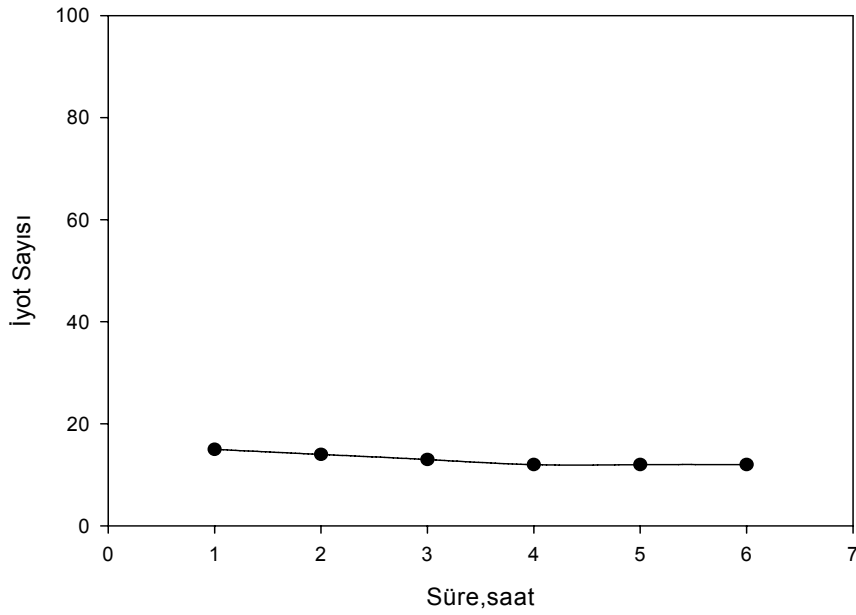
Şekil 4.9 Farklı sürelerde elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları
a. 1 saat, b. 2 saat, c. 3 saat, d. 4 saat, e. 5 saat, f. 6 saat (devam)



Şekil 4.10 Polimerizasyon süresinin Mn ve Mw değerlerine etkisi
(ko: %10, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil 4.10'da polimerizasyon süresinin Mn ve Mw değerlerine etkisi görülmektedir. Şekil incelendiğinde Mn ve Mw değerlerinin, sürenin artmasıyla bir miktar arttığı gözlenmiştir. 1 saatin sonunda oluşan oligomerin sayıca ortalama mol kütlesi 2320 iken, 6 saatin sonunda bu değer 2550 olarak tayin edilmiştir.

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.11'de görülmektedir.



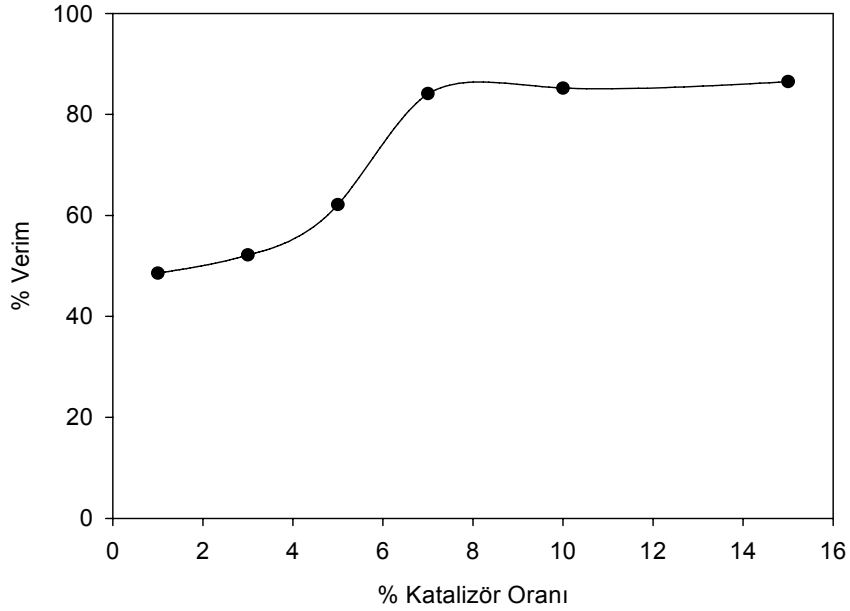
Şekil 4.11 Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi
(ko: %10, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi iyot sayısı süreyle çok büyük bir değişim göstermemektedir. Başlangıçta 92 olan iyot sayısı polimerizasyon sounda 12-15 arasındaki değerlere düşmüştür. 1 saatlik süre sonunda 15 olan iyot sayısı 2 ve 3 saatlik reaksiyon sürelerinin sonunda 13’e, 4,5 ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinin sonunda ise 12’ye düşmüştür.

4.2.2 Polimerizasyona katalizör oranının etkisi

İkinci deney grubunda; polimerizasyona katalizör oranının etkisi incelenmiştir. Deneyler 5 saat tepkime süresinde, -16°C’de ve 25 mL toluende çözülerek, piroliz sıvısının ağırlıkça % 1, % 3, % 5, % 7, % 10, % 15 ‘i oranında $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen katalizör oranlarında gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonları sonunda, reaksiyon ortamına su eklenerek ürün bir ayırma hunisine alınmıştır. Burada $AlCl_3$ su fazı ile tamamen ayrılmıştır. Polimerizasyon ürününün bulunduğu organik faz ise distilasyon deney sistemine alınarak burada 150 °C sıcaklıkta ve 680 mmHg’da vakum distilasyona tabi tutulmuştur. Böylece ürünün

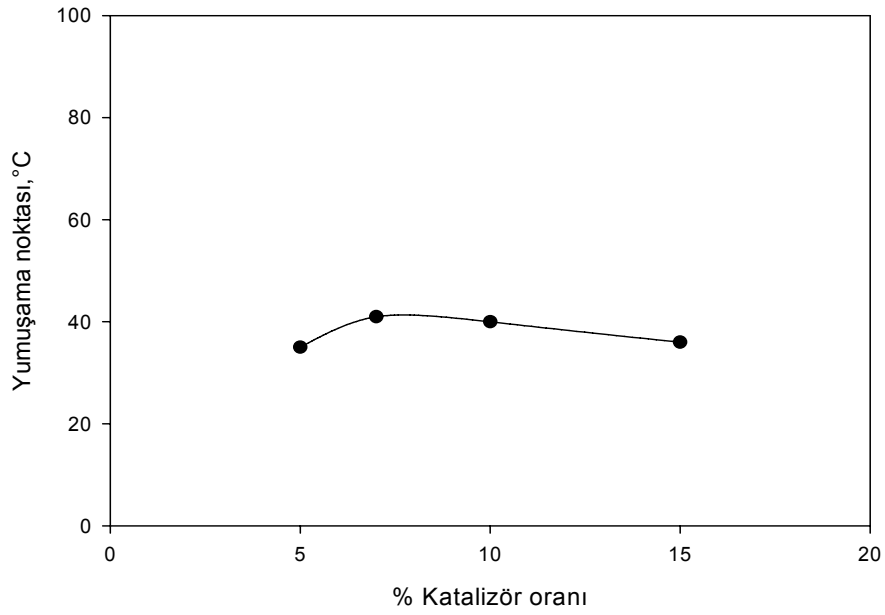
çözücüden ve polimerize olmadan ortamda kalan doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan ayrılması sağlanmıştır. Polimerizasyon verimine katalizör oranının etkisi Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12 Polimerizasyon verimine katalizör oranının etkisi
(t: 5 saat, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekilden de görüldüğü gibi %7 katalizör oranına kadar polimerizasyon verimi hızla artmakta, % 7’den sonra ise verimde çok fazla bir değişim olmamaktadır. Katalizör oranı % 1’den % 7’ye çıktığında polimerizasyon verimi de, % 48’den % 84’e çıkmıştır. % 10 ve % 15 oranlarında katalizör kullanıldığında ise verim % 85 ve %86 olarak gerçekleşmiştir. Buna göre % 7 katalizör kullanımının polimerizasyon için yeterli olduğu yorumu yapılabilir.

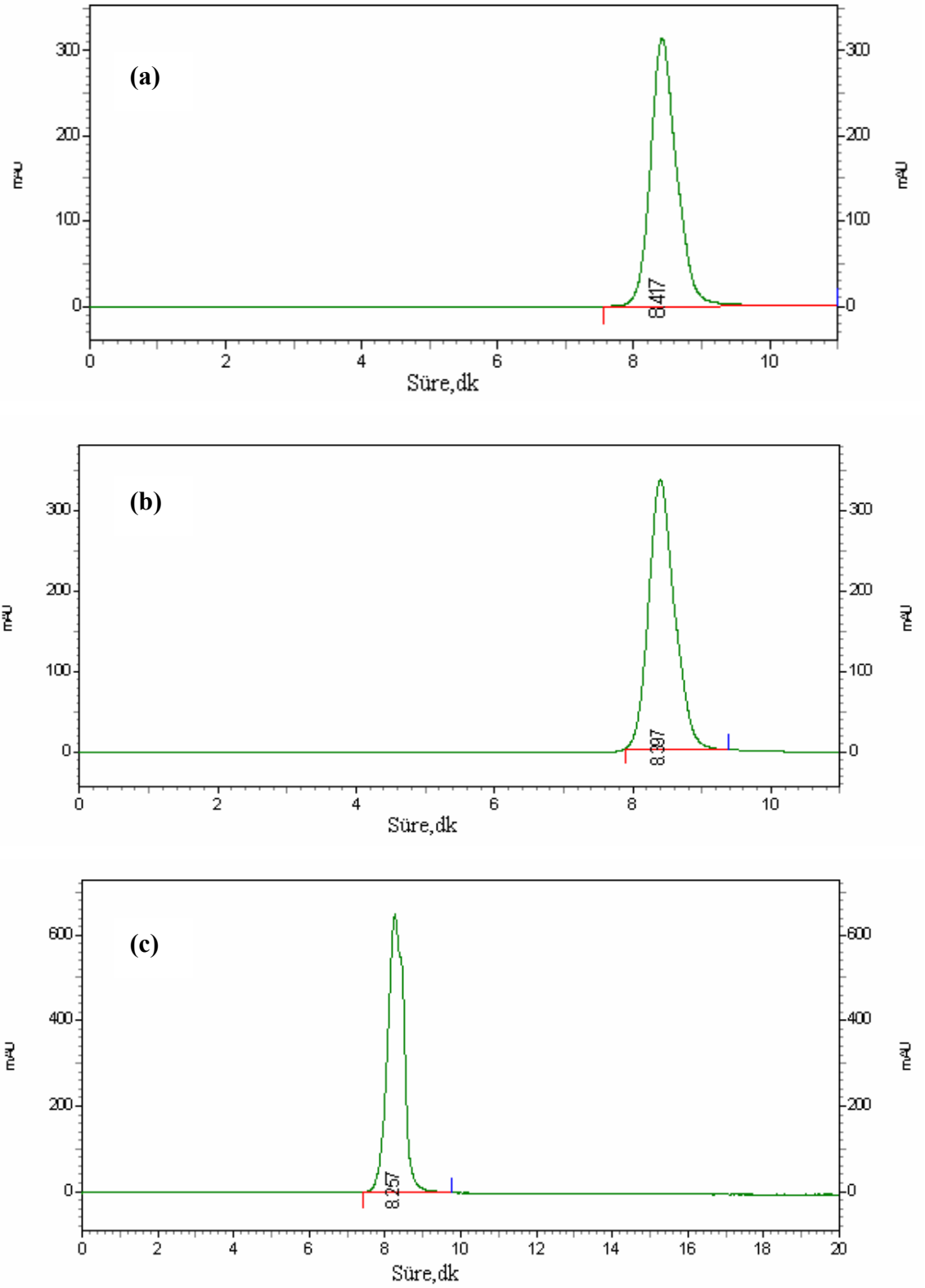
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Katalizör oranının yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.13’de verilmiştir.



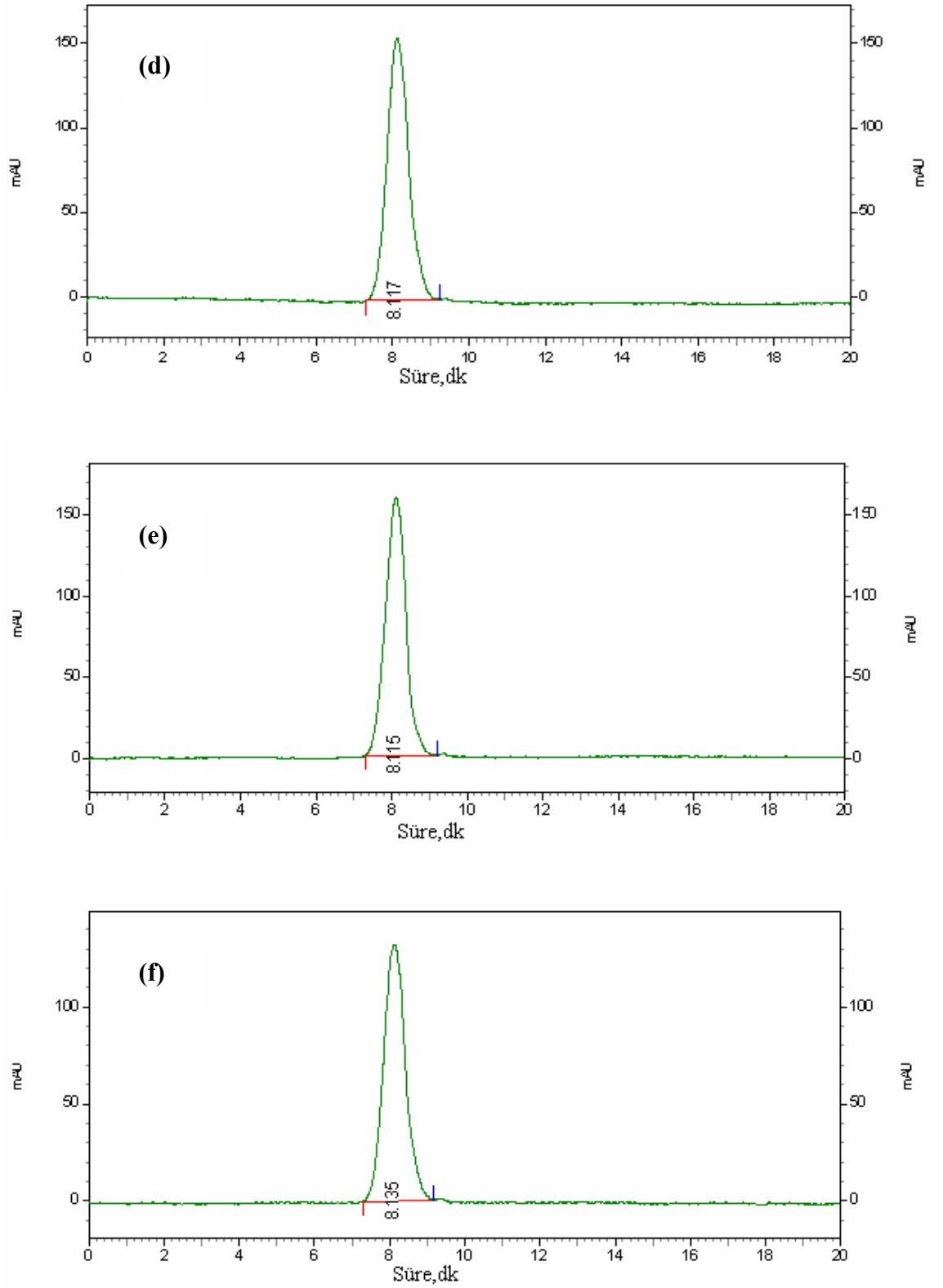
Şekil 4.13 Yumuşama noktasına katalizör oranının etkisi
(t: 5 saat, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

%1 ve % 3 oranlarında katalizör kullanıldığında elde edilen ürün yumuşama noktası ölçülemeyecek kadar sıvıdır. Katalizör oranı % 5'ten %7'ye arttırıldığında yumuşama noktası da artış göstermiştir. Ancak % 7'den daha yüksek katalizör oranlarında yumuşama noktasında düşüş gözlenmiştir. Bu durum, katalizör oranının artması ile kısa, çabuk ayrılan zincirlerin oluştuğu böylece yumuşama noktasının düştüğü şeklinde yorumlanabilir.

Farklı katalizör oranlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünler GPC'de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiş ve ürünlerin Mn ve Mw değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin GPC kromotogramları Şekil 4.14'te sunulmuştur.

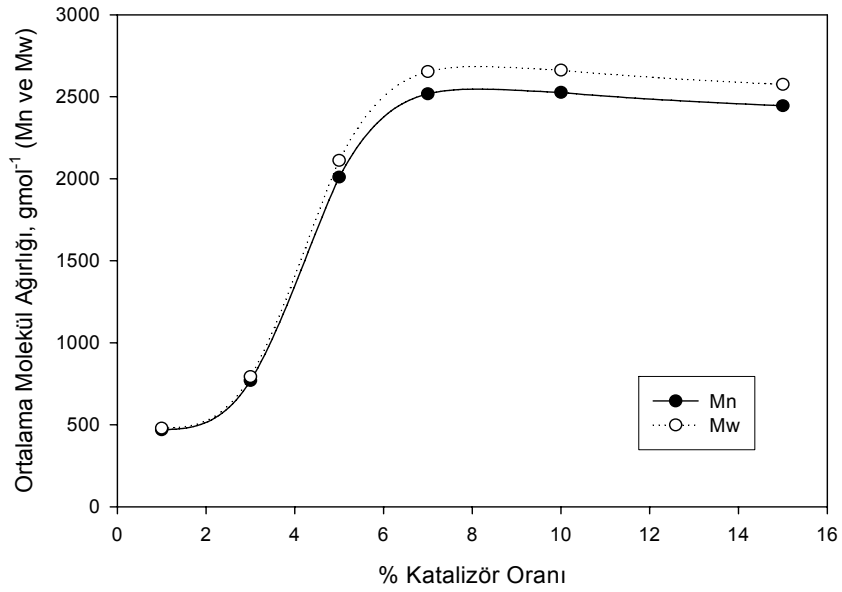


Şekil 4.14 Farklı katalizör oranlarında elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları
a. %1, b. %3, c. %5, d. %7, e. %10, f. %15



Şekil 4.14 Farklı katalizör oranlarında elde edilen rnlerin GPC kromotogramları
a. %1, b. %3, c. %5, d. %7, e. %10, f. %15 (devam)

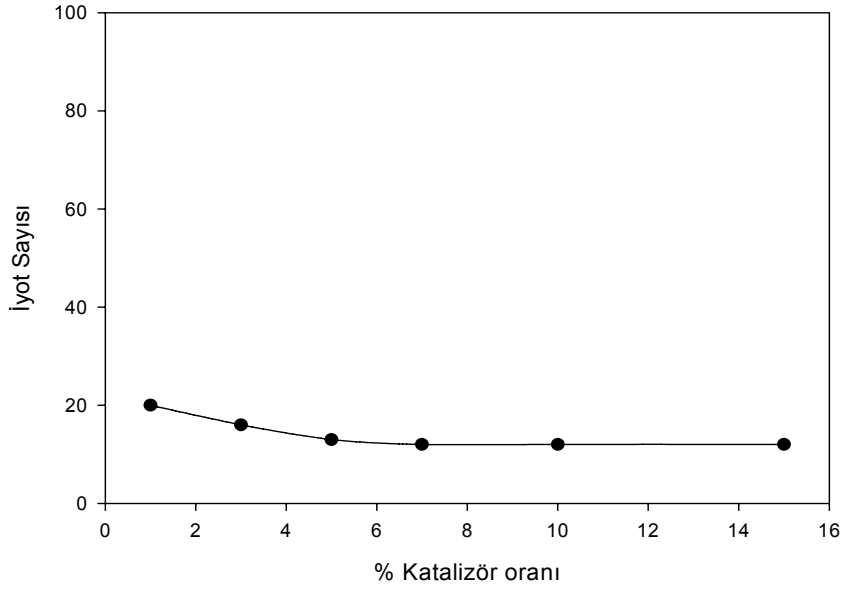
Şekil 4.15’de katalizör oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.15. Katalizör oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi
(t: 5 saat, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil incelendiğinde Mn ve Mw değerlerinin % 7 katalizör oranına kadar hızla arttığı, bu noktadan sonra ise az da olsa azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi katalizör oranının artmasıyla farklı bölgelerde daha çok reaksiyonun gerçekleşmesi ve kısa, çabuk ayrılan zincirlerin oluşmasıdır. % 7 katalizör kullanıldığında sayıca ortalama mol kütlesi 2520 olan oligomerler üretilirken, % 15 katalizör kullanıldığında mo kütlesi 2450’ ye düşmüştür.

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.16’da görülmektedir.

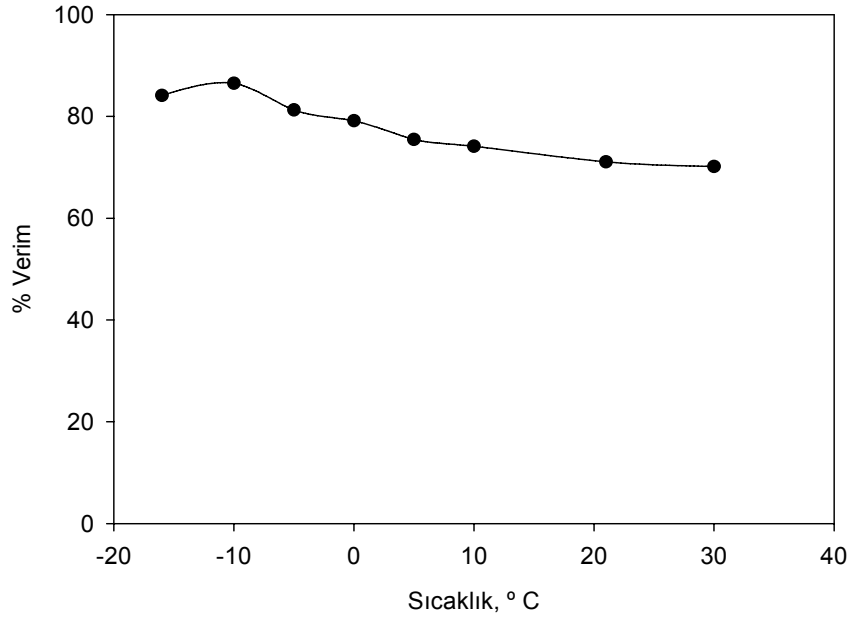


Şekil 4.16 Katalizör oranı ile iyot sayısının değişimi
(ko:/ 10, T:-16 °C, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil 4.16’da da görüldüğü gibi iyot sayısı katalizör oranıyla çok fazla bir değişim göstermemektedir. Ancak %1 oranında katalizör kullanıldığında polimerizasyon sonunda 20 olan iyot sayısı, %3, %5 ve %7 oranında katalizör kullanıldığında sırasıyla 16’ya,13’e ve 12’ye düşmüştür. %10 ve %15 katalizör oranlarında ise 12 olarak tayin edilmiştir.

4.2.3 Polimerizasyona sıcaklığın etkisi

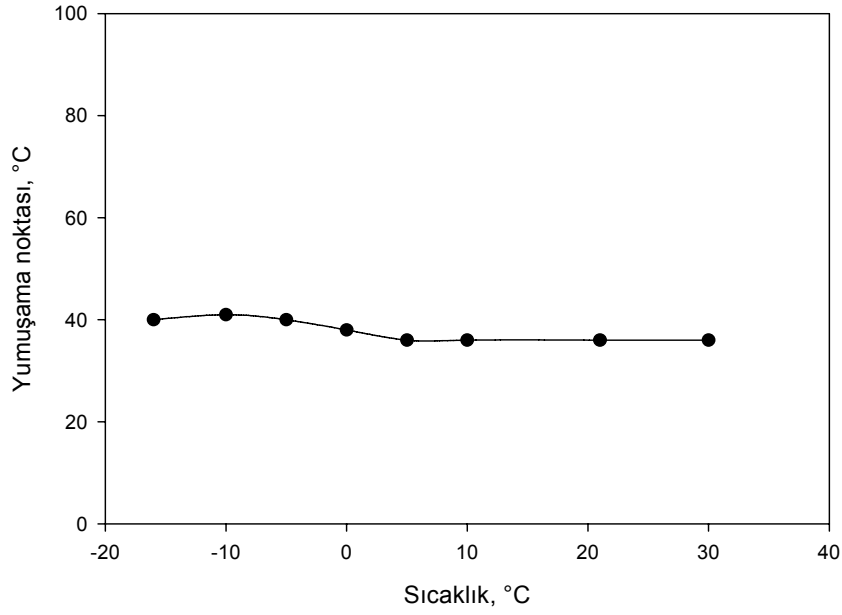
Üçüncü deney grubunda; polimerizasyona sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Deneyler 5 saat tepkime süresinde % 7 oranında $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak, 25 mL toluende çözülerek, -16 °C, -10 °C, -5 °C, 0 °C, 5 °C, 10 °C, 21 °C ve 30 °C tepkime sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonları sonunda, daha önceki deneylerde bahsedildiği gibi ortama su ilave edilerek $AlCl_3$ su fazı ile ayrılmıştır. Organik faz ise vakum distilasyona tabii tutularak oluşan oligomerlerin polimerizasyon ortamından ayrılması sağlanmıştır. Şekil 4.17’de polimerizasyon verimine sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 4.17 Polimerizasyon verimine sıcaklığın etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla verimde azalma olduğu görülmektedir. Özellikle sıfırın altındaki sıcaklıklarda polimerizasyon verimi daha yüksektir. Verim - 10 °C sıcaklıkta % 86 iken, 30 °C sıcaklıkta % 70'e düşmektedir. Reaksiyon ortamının soğutulması ile verimin artmasının sebebi tepkimenin ekzotermik olmasıdır.

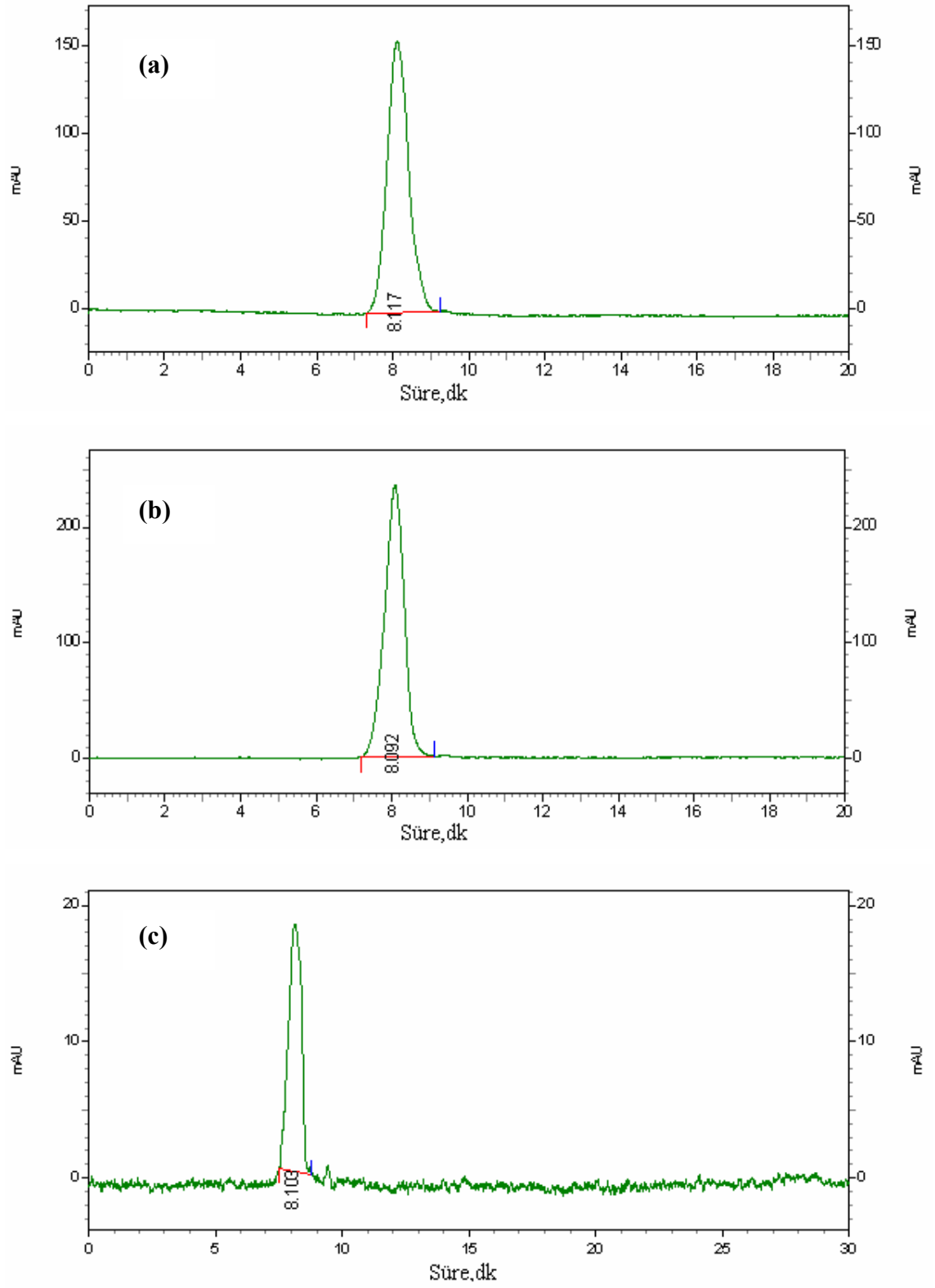
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Sıcaklığın yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir.



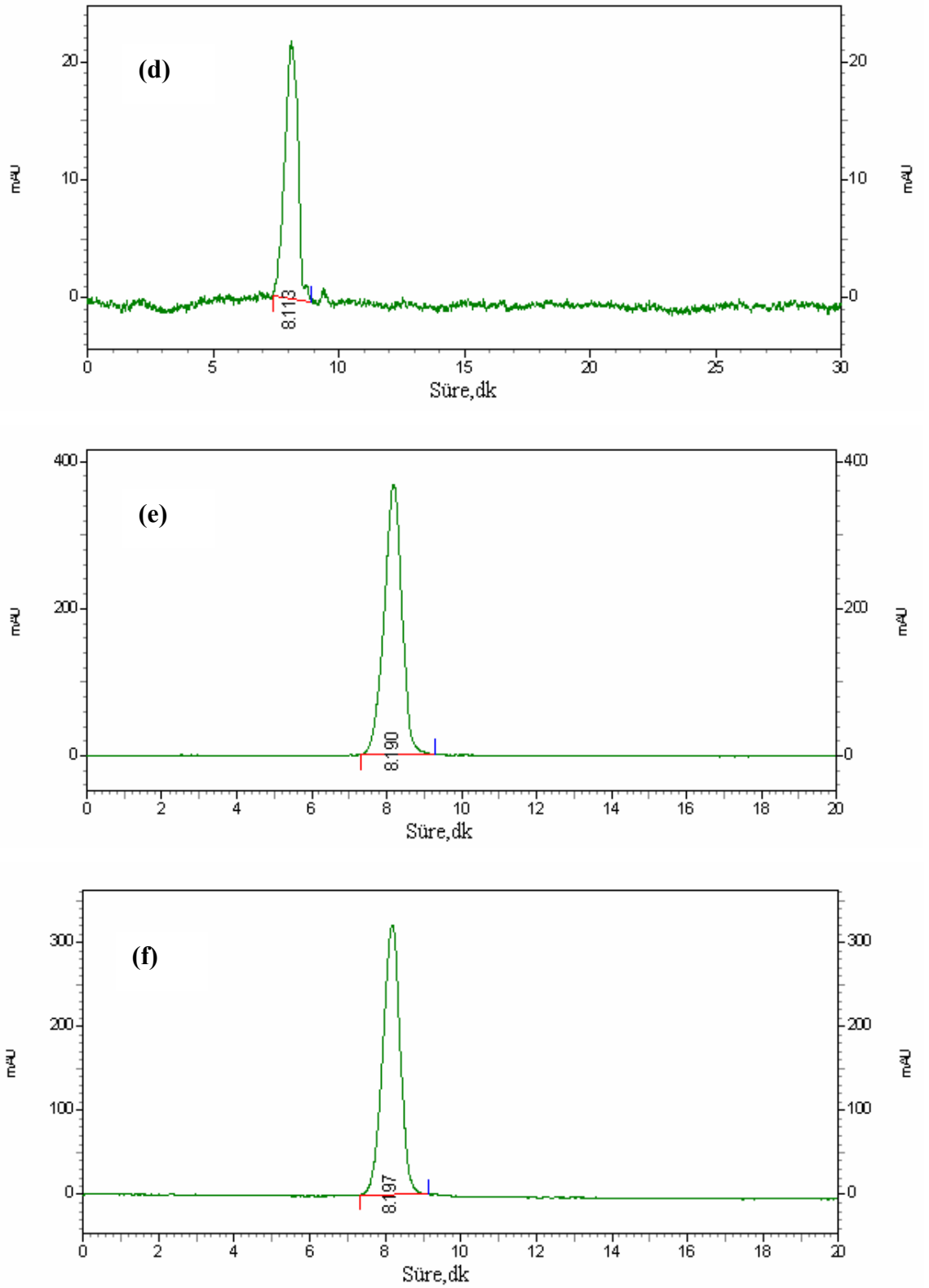
Şekil 4.18 Yumuşama noktasına sıcaklığın etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, so: 25mL, sto: %0, lp: atmosferik)

Yumuşama noktası sıcaklıkla çok önemli bir değişim göstermemektedir. Ancak artan sıcaklıkla beraber bir miktar azalma göstermiştir.

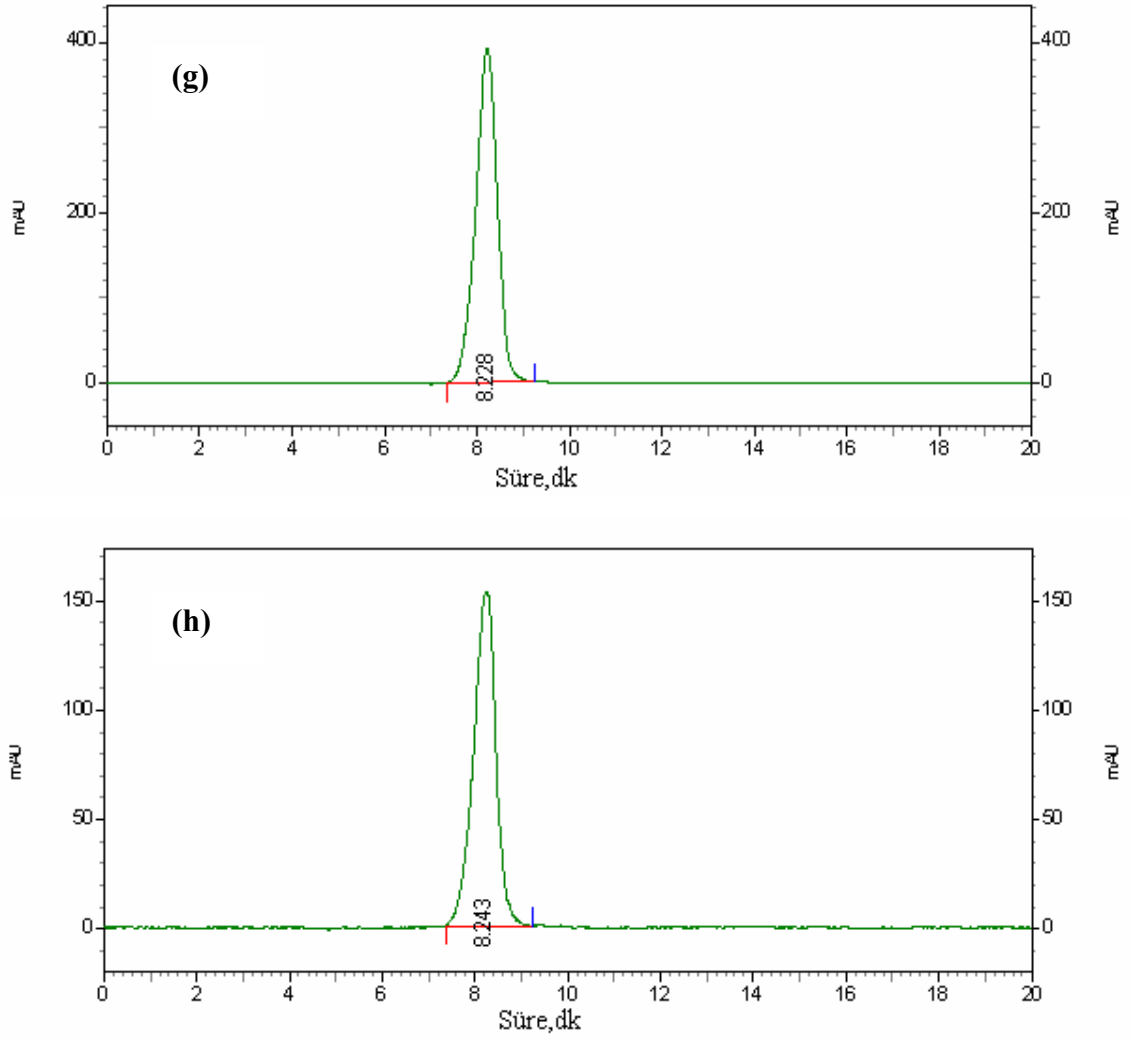
Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünler GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiş ve ürünlerin Mn ve Mw değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin GPC kromotogramları Şekil 4.19’de sunulmuştur.



Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. -16 °C, b. -10 °C, c. -5 °C, d. 0 °C, e. 5 °C, f. 10 °C, g. 21 °C, h. 30 °C

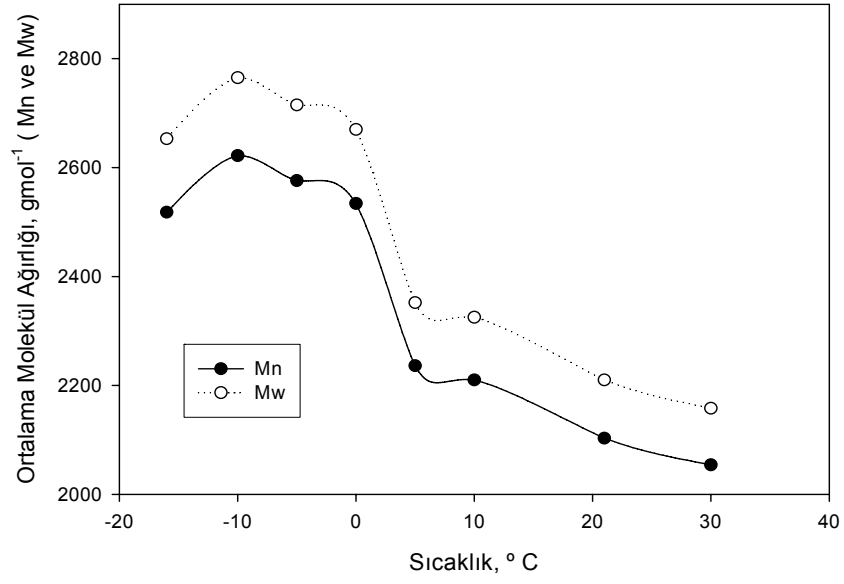


Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. -16 °C, b. -10 °C, c. -5 °C, d. 0 °C, e. 5 °C, f. 10 °C, g. 21 °C, h. 30 °C (devam)



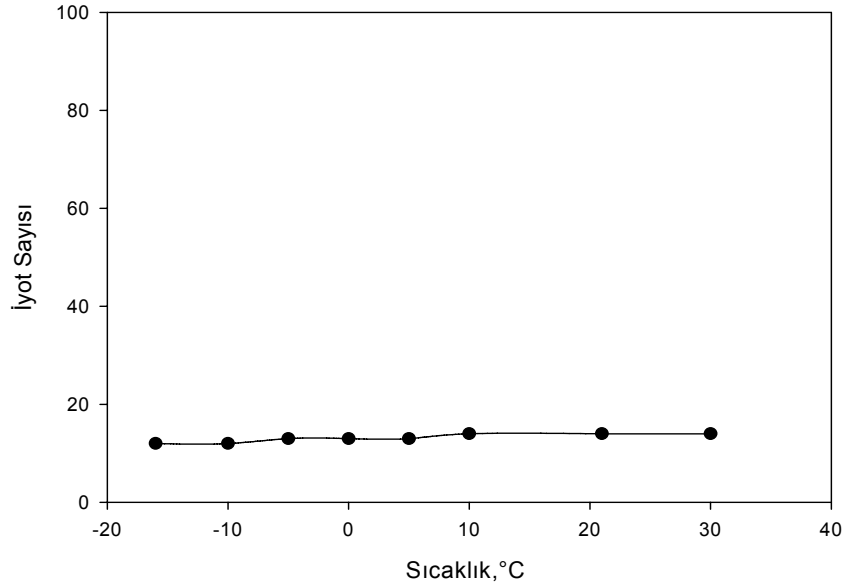
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin GPC kromatogramları a. -16 °C, b. -10 °C, c. -5 °C, d. 0 °C, e. 5 °C, f. 10 °C, g. 21 °C, h. 30 °C (devam)

Şekil 4.20’de sıcaklığın M_n ve M_w değerlerine etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla M_n ve M_w değerleri azalmaktadır. Tepkimenin ekzotermik olması nedeniyle sıcaklık arttığında sonlanma hızı artmakta olduğu, oligomerin büyüme hızının ise azalmakta olduğu yorumu yapılabilir. Sıcaklığın artmasıyla mol kütlesi düşük daha kısa zincirli oligomerler oluşmaktadır. -10 °C sıcaklıkta sayıca ortalama mol kütlesi 2620 olan oligomerler üretilmiştir. Sıcaklık 30 °C’ye çıktığında ise mol kütlesi 2100’e düşmüştür.



Şekil 4.20 Sıcaklığın Mn ve Mw değerlerine etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, so: 25mL, sto: %0 , lp:atmosferik)

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.21’de görülmektedir.

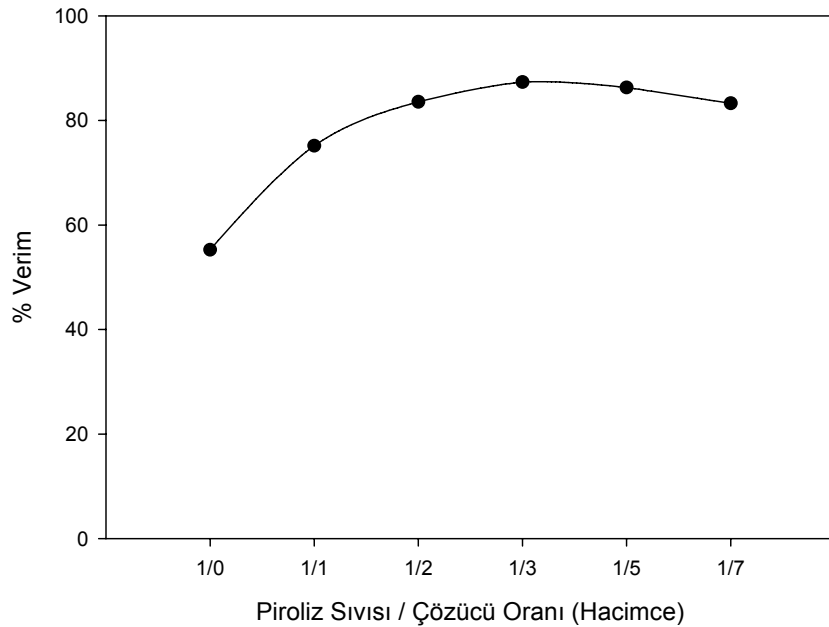


Şekil 4.21 Sıcaklığın iyot sayısına etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, so: 25mL, sto: %0 , lp:atmosferik)

Şekil 4.21’de de görüldüğü gibi iyot sayısı sıcaklıkla çok fazla değişmemektedir. Ancak sıcaklık artışıyla bir miktar artış göstermiştir.-16 °C’de iyot sayısı 12 iken, sıcaklık 30 °C’ye çıktığında iyot sayısı 14’e çıkmıştır.

4.2.4 Polimerizasyona çözücü oranının etkisi

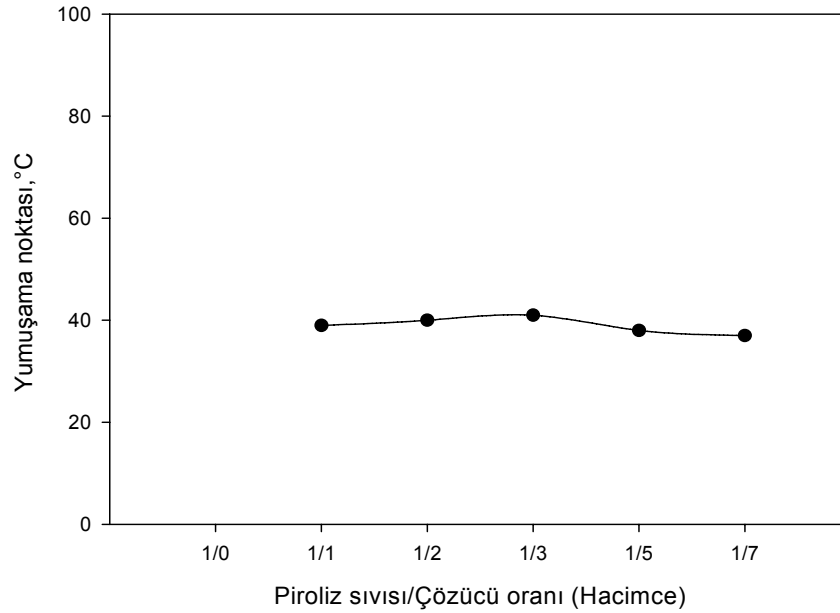
Dördüncü deney grubunda; polimerizasyona çözücü oranının etkisi incelenmiştir. Deneyler 5 saat tepkime süresinde, % 7 oranında AlCl_3 katalizörü kullanılarak ve - 10 °C sıcaklıkta, hacimce 1/0, 1/1, 1/2, 1/3, 1/5, 1/7 oranında piroliz sıvısı/toluen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun ardından, daha önceki deneylerde bahsedildiği gibi ortama su ilave edilerek AlCl_3 su fazı ile ayrılmış ve organik faz vakum distilasyona tabi tutularak oluşan oligomerler ayrılmıştır. Şekil 4.22’de polimerizasyon verimine çözücü oranının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.22 Polimerizasyon verimine çözücü oranının etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , sto: %0, lp: atmosferik)

Şekil incelendiğinde piroliz sıvısı/ çözücü oranının (hacimce) 1/3 olduğu noktaya kadar polimerizasyon veriminin arttığı, bu noktadan sonraki daha yüksek çözücü oranlarında ise verimin bir miktar azaldığı görülmektedir. Çözücünün hiç kullanılmadığı deney koşullarında verim % 55 olarak gerçekleşirken çözücü oranının 1/3 olduğu noktada verim % 87 olarak gerçekleşmiştir. Çözücü kullanılmadığı durumda verimin düşük olmasının sebebi polimerizasyon reaksiyonun gerçekleştiği ortamda homojen bir dağılımın sağlanamamış olmasıdır. Bu durumda, özellikle düşük sıcaklıklarda, sadece karıştırıcının döndüğü dar bir alanda karıştırma yapılabilir. Çözücü oranının 1/5 ve 1/7 olduğu deney şartlarında verim %86 ve % 83 olarak gerçekleşmiştir. Çözücü oranının artmasıyla verimin bir miktar da olsa azalmasının sebebi ise çok seyreltik reaksiyon ortamında polimeri veya oligomeri oluşturacak moleküllerin bir araya gelme olasılığının azalması şeklinde yorumlanabilir.

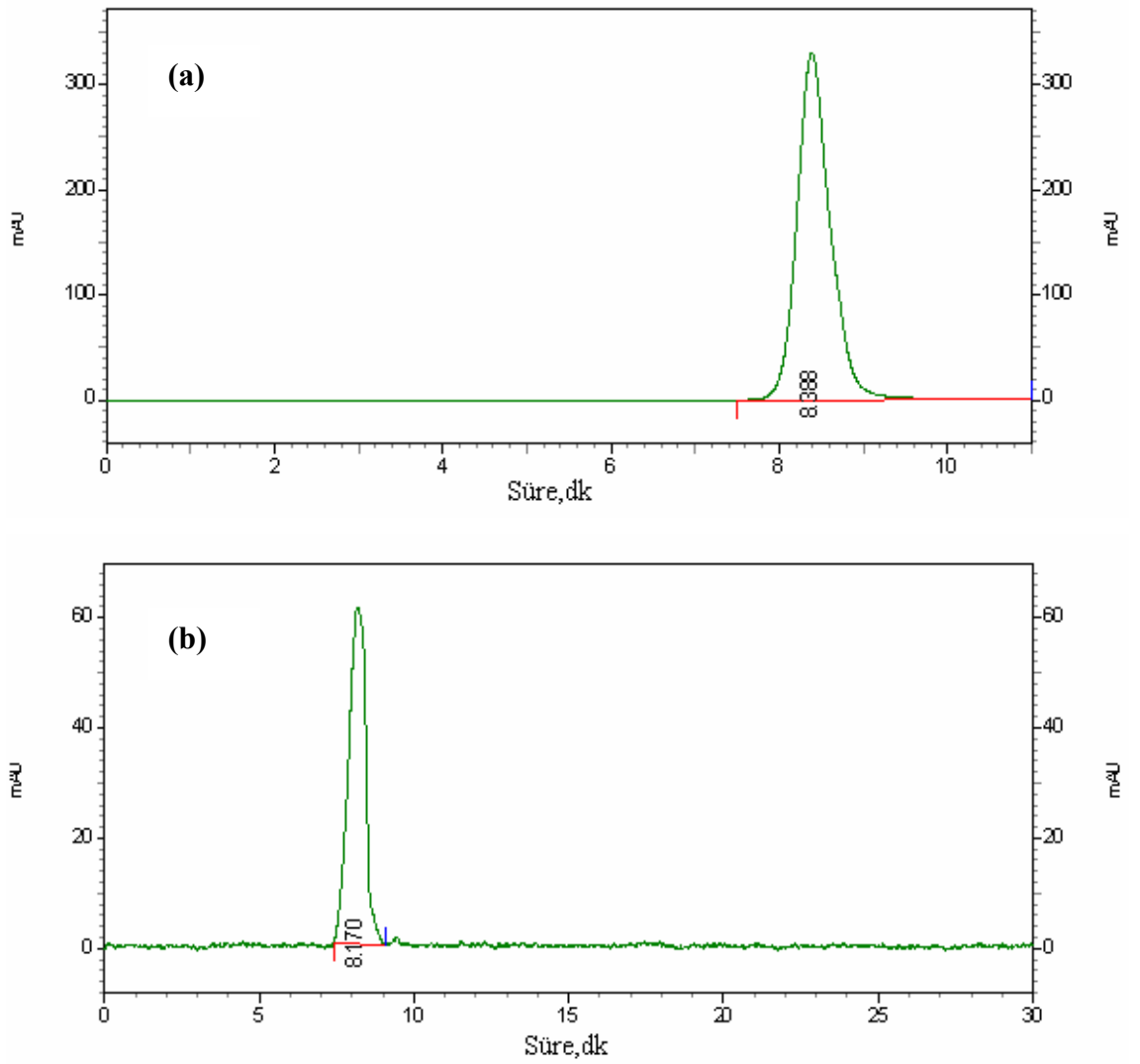
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Çözücü oranının yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.23’de verilmiştir.



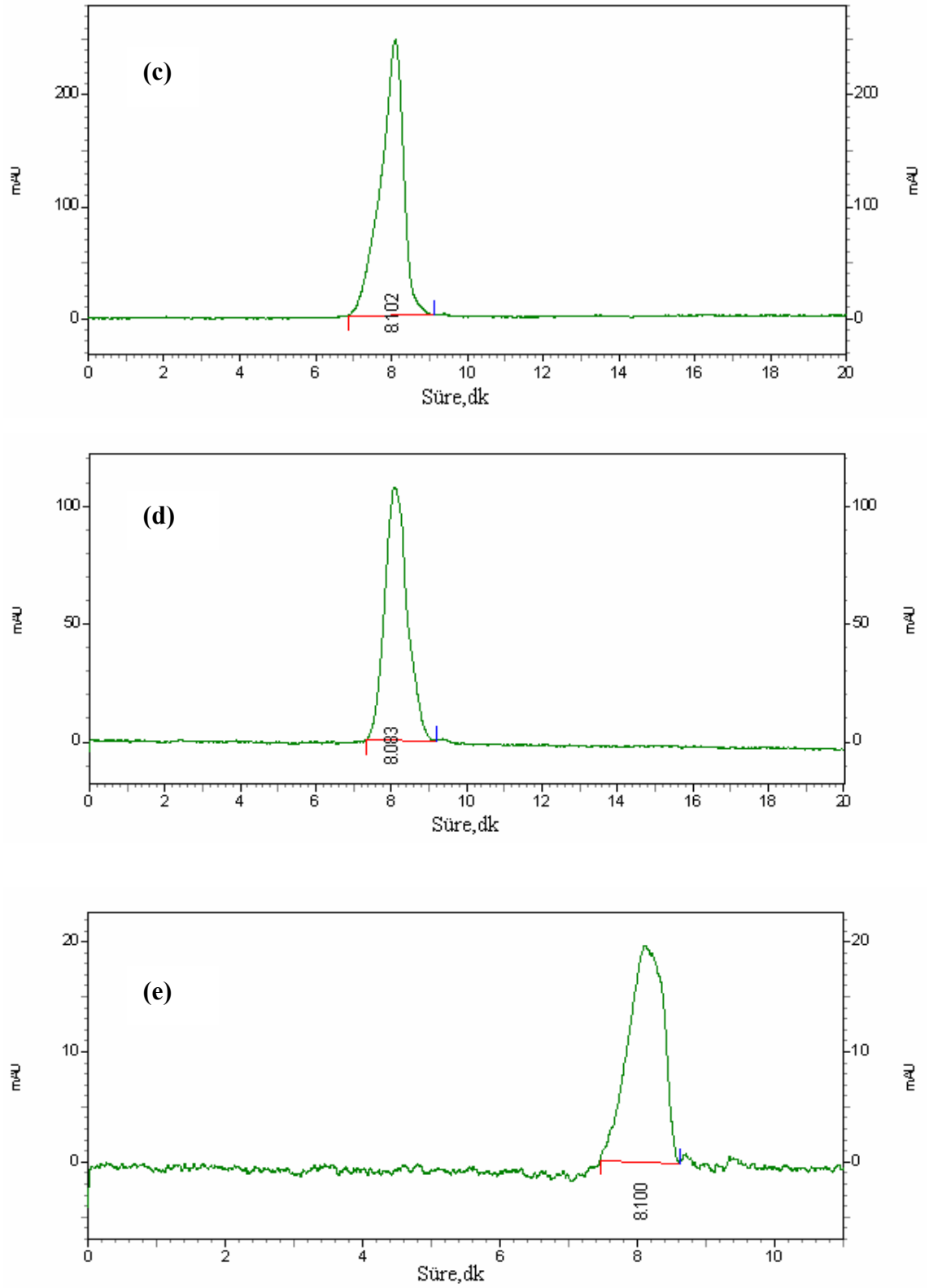
Şekil 4.23 Yumuşama noktasına çözücü oranının etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , sto: %0, lp: atmosferik)

Çözücü oranının değişmesiyle yumuşama noktasında çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak çözücü oranının 1/5 ve 1/7 oranlarında artmasıyla yumuşama noktası bir miktar düşüş göstermiştir.

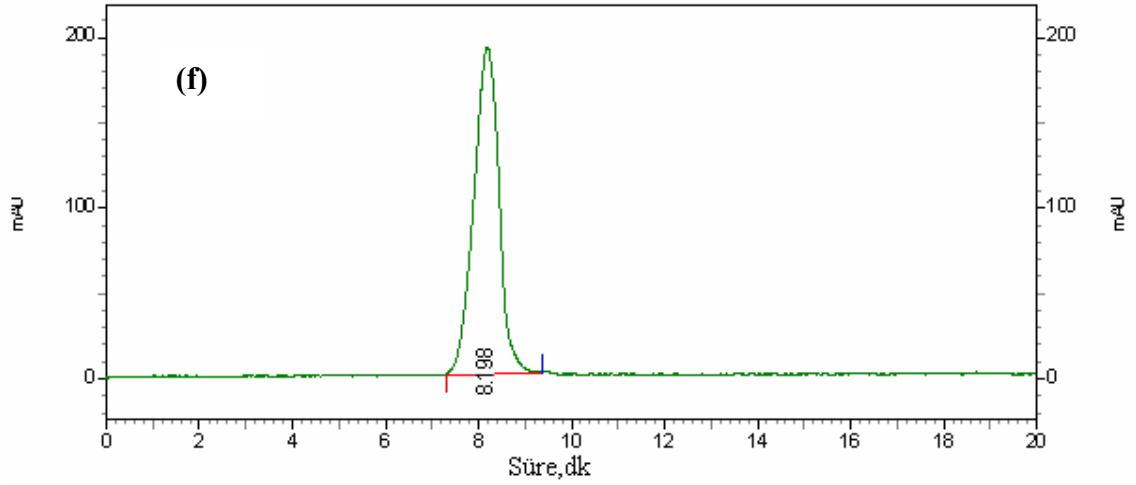
Farklı çözücü oranlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünler GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiş ve ürünlerin Mn ve Mw değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin GPC kromotogramları Şekil 4.24’te sunulmuştur.



Şekil 4.24 Farklı çözücü oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/toluen) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 1/1, c. 1/2, d. 1/3, e. 1/5, f. 1/7 (devam)

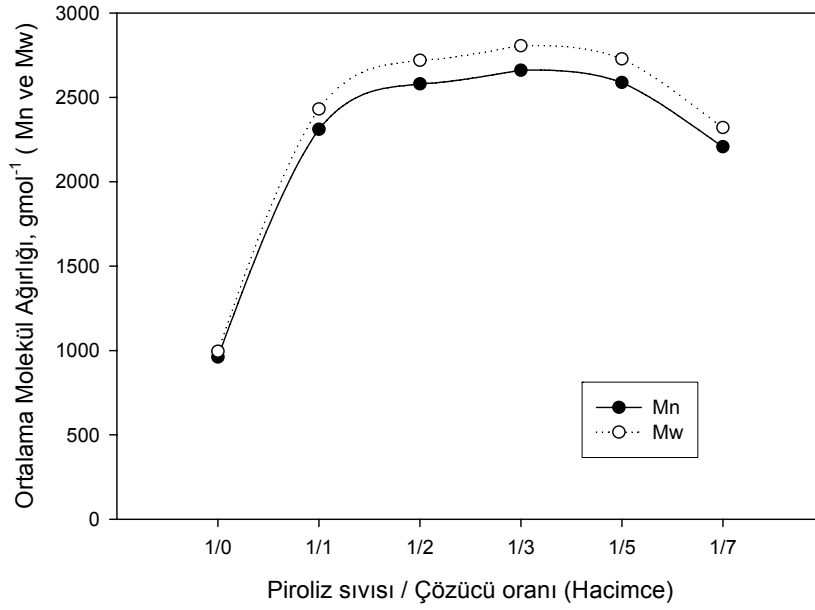


Şekil 4.24 Farklı çözücü oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/toluen) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 1/1, c. 1/2, d. 1/3, e. 1/5, f. 1/7 (devam)



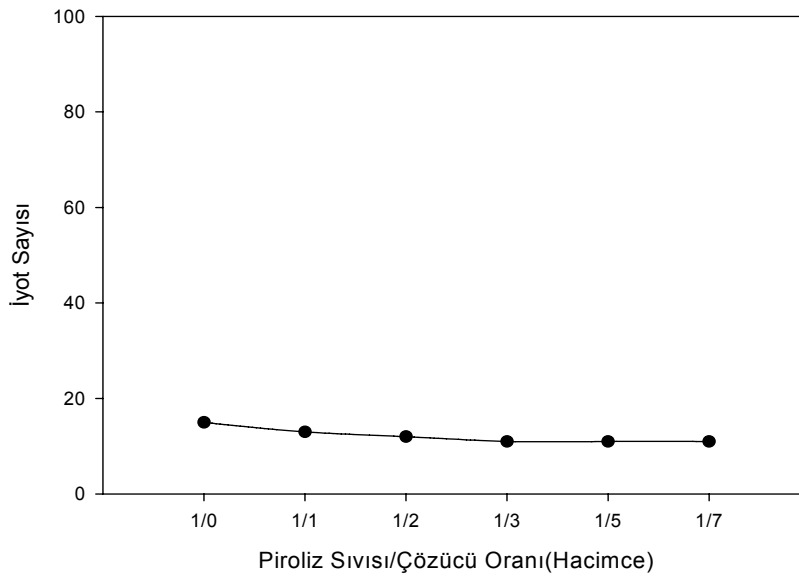
Şekil 4.24 Farklı çözücü oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/toluen) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 1/1, c. 1/2, d. 1/3, e. 1/5, f. 1/7 (devam)

Şekil 4.25'te çözücü oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi görülmektedir. Çözücü oranının artmasıyla belli bir noktaya kadar M_n ve M_w değerlerinde artış daha sonra ise bir miktar azalış görülmektedir. Çözücü kullanılmadan yapılan deney şartlarında sayıca ortalama mol kütlesi 960 olan oligomerler üretilirken, çözücü oranının 1/3 olduğu deney şartlarında sayıca ortalama mol kütlesi 2700 olan oligomerler üretilmiştir. Çözücü kullanılmadan yapılan deneyde homojen bir ortam sağlanamadığından mol kütlesi düşük oligomerler üretilmiştir yorumu yapılabilir. Çözücü oranının 1/5 ve 1/7 olduğu deneylerde M_n ve M_w değerlerinin bir miktar düşmesinin sebebi ise ortamın çok seyreltik olması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.25 Çözücü oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , sto: %0, lp:atmosferik)

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.26'de görülmektedir.



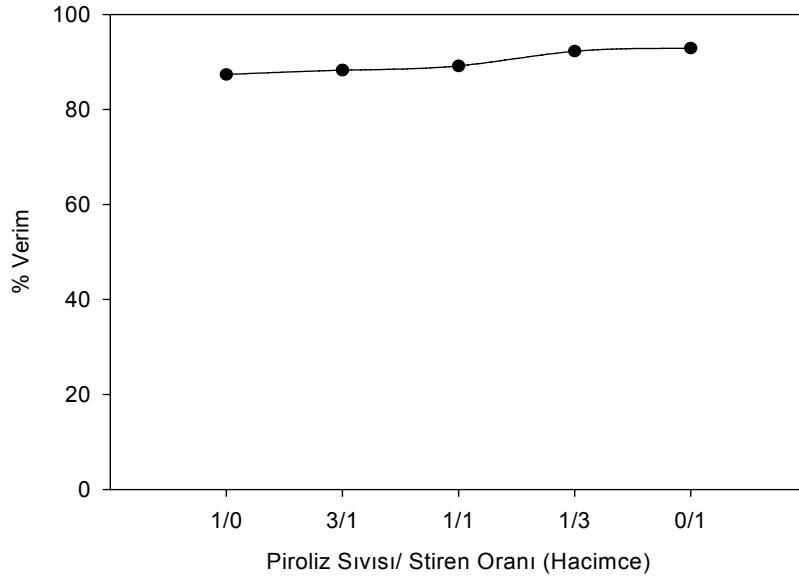
Şekil 4.26 Çözücü oranının iyot sayısına etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , sto: %0, lp:atmosferik)

İyot sayısı çözücü oranının değişmesiyle çok büyük bir değişim göstermemiştir. Ancak hiç çözücü kullanılmadan yapılan polimerizasyon işlemi sonunda iyot sayısı 15 iken, çözücü kullanıldığında 11-13 arasında bulunmuştur.

4.2.5 Polimerizasyona stiren oranının etkisi

Bu bölümde; polimerizasyona stiren oranının etkisi incelenmiştir. Deneyler, ilk dört set deneylerle belirlenen optimum şartlarda gerçekleştirilmiştir. Buna göre; süre 5 saat, katalizör oranı %7, sıcaklık $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve çözücü oranı hacimce 1:3 oranında piroliz sıvısı/ toluen olarak alınmıştır. Polimerizasyona stiren oranının etkisini incelemek için hacimce 1/0, 3/1, 1/1, 1/3, 0/1 oranlarında piroliz sıvısı/ stiren girdi olarak kullanılmış ve yukarıda verilen optimum şartlarda stiren oranının polimerizasyona etkisi araştırılmıştır. Polimerizasyon işlemi sonunda reaksiyon ortamına su eklenerek ürün bir ayırma hunisine alınmıştır. Burada AlCl_3 su fazı ile tamamen ayrılmıştır. Polimerizasyon ürününün bulunduğu organik faz ise distilasyon deney sistemine alınarak burada $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve 680 mmHg'da vakum distilasyona tabi tutulmuştur. Böylece ürünün çözücünden ve polimerize olmadan ortamda kalan doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan ayrılması sağlanmıştır.

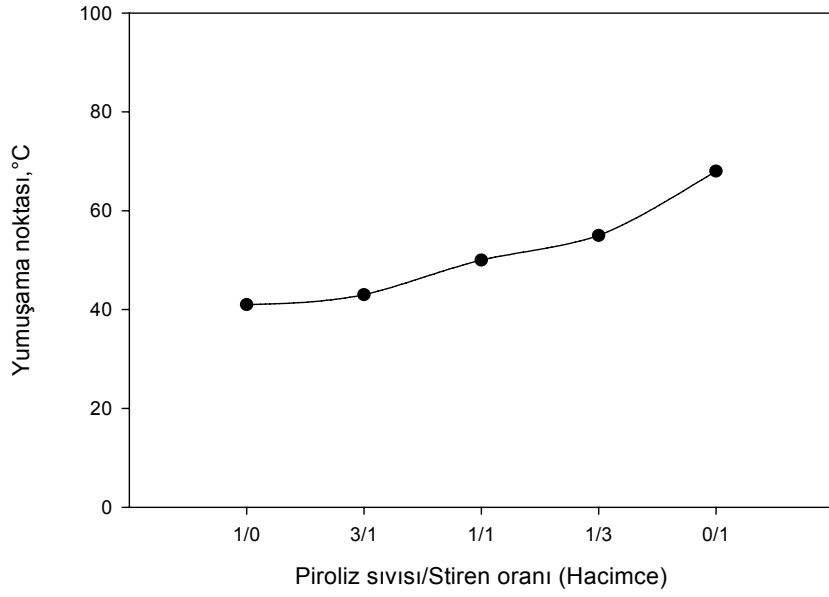
Şekil 4.27'de polimerizasyona stiren oranının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.27 Stiren oranının polimerizasyon verimine etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , lp:atmosferik, so: 1/3)

Şekilden de göüldüğü gibi, piroliz sıvısına farklı oranlarda stiren eklenerek yapılan deneylerde, stiren oranının artmasıyla verim artmaktadır. Belirlenen optimum süre, sıcaklık, katalizör oranı ve çözücü oranı şartlarında, stiren kullanılmadan yapılan deneyde polimerizasyon verimi % 87 olarak gerçekleşirken, yalnızca stiren kullanılarak yapılan deneyde polimerizasyon verimi % 93 olarak gerçekleşmiştir. Hacimce 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarında piroliz sıvısı/ stiren kullanıldığında ise verim değerleri sırasıyla % 88, % 89 ve % 92 olarak gerçekleşmiştir.

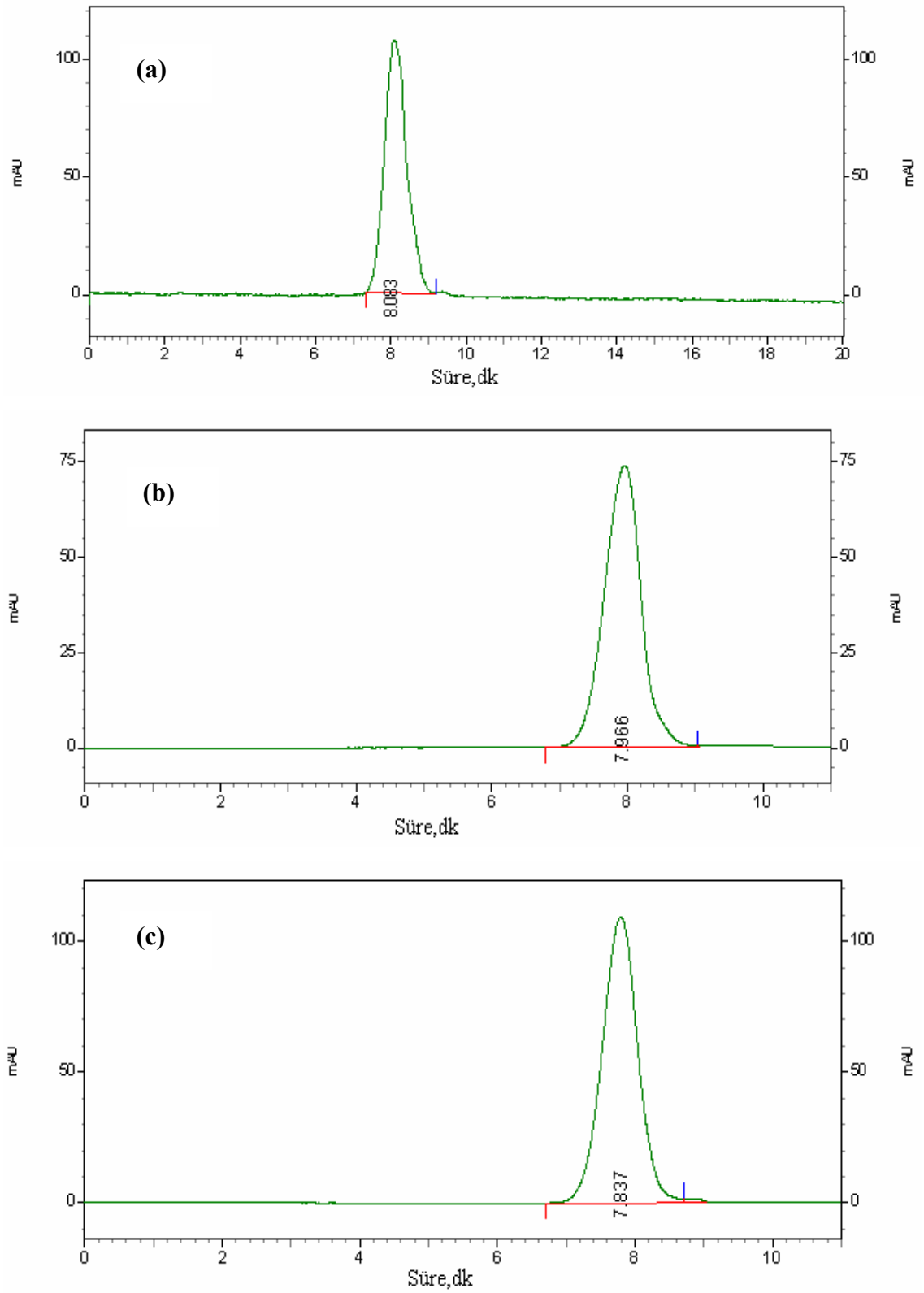
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Çözücü oranının yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.28’de verilmiştir.



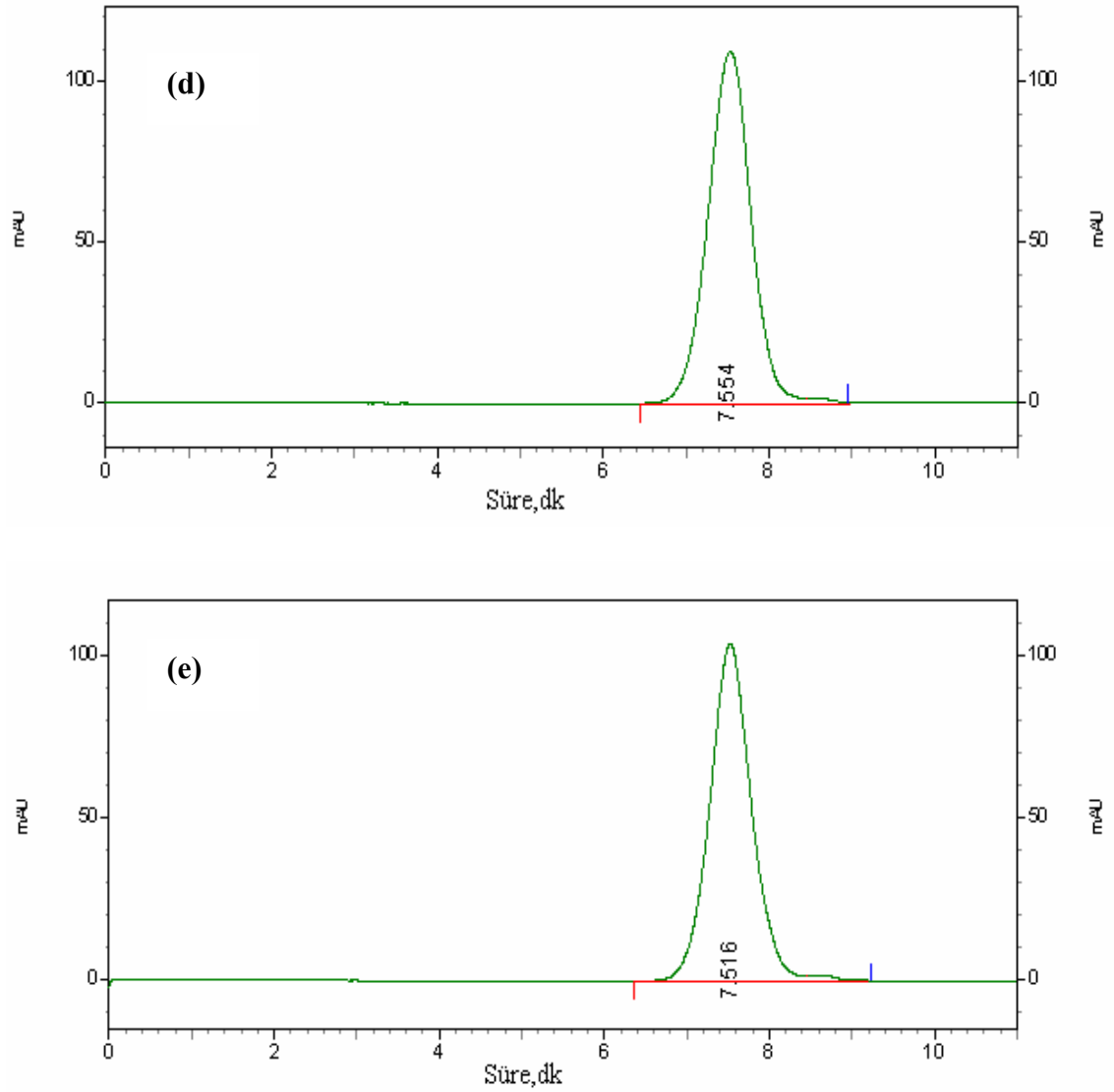
Şekil 4.28 Stiren oranının yumuşama noktasına etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , lp:atmosferik, so: 1/3)

Şekilden de görüldüğü gibi stiren oranının artmasıyla yumuşama noktasında belirgin bir artış gözlenmiştir. Stiren kullanılmadan gerçekleştirilen polimerizasyon işlemi sonunda oluşan ürünün yumuşama noktası 41 °C iken, 3/1, 1/1, 1/3 oranlarında piriliz sıvısı/stiren kullanıldığında yumuşama noktası sırasıyla 43 °C, 50 °C, ve 55°C'ye çıkmıştır. Yalnızca stiren kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon işlemi sonunda ise yumuşama noktası 68 °C'ye çıkmıştır.

Farklı stiren oranlarında yapılan deneyler sonucunda oluşan polimerler GPC'de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiş ve ürünlerin M_n ve M_w değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin GPC kromotogramları Şekil 4.29'da sunulmuştur.



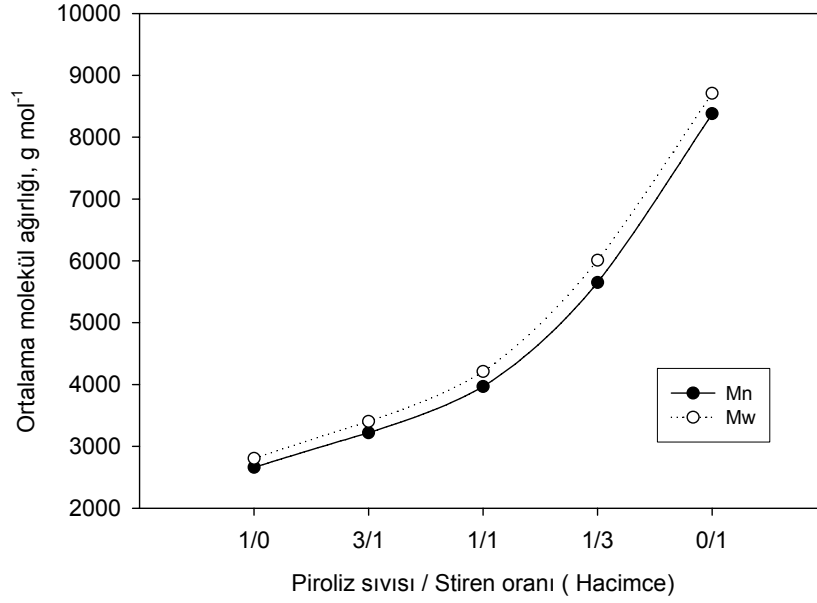
Şekil 4.29 Farklı stiren oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/stiren) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 3/1, c. 1/1, d. 1/3, e. 0/1



Şekil 4.29 Farklı stiren oranlarında (hacimce piroliz sıvısı/stiren) elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. 1/0, b. 3/1, c. 1/1, d. 1/3, e. 0/1 (devam)

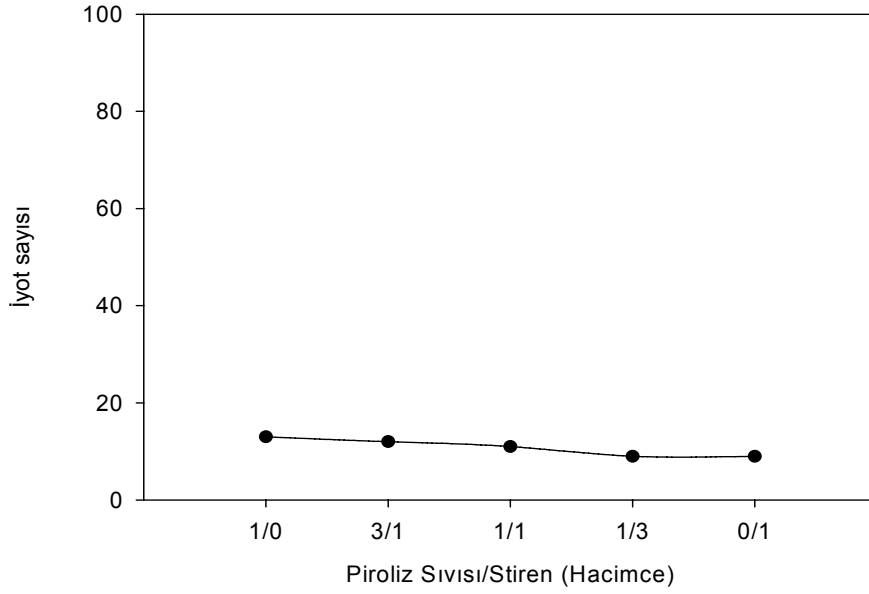
Şekil 4.30'da stiren oranının M_n ve M_w değerlerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, stiren oranının artması ile M_n ve M_w değerleri artmaktadır. Stiren oranının artmasıyla hem verim hem de ortalama mol kütlesi artmaktadır. Stiren kullanılmadan yapılan polimerizasyon işleminde oluşan ürünün ortalama mol kütlesi 2700 iken, hacimce 3/1, 1/1, 1/3 oranlarında piroliz sıvısı/stiren kullanıldığında sırasıyla sayıca ortalama mol kütlesi 3220, 3970 ve 5650 olan ürünler elde edilmiştir. Yalnızca stiren kullanılarak yapılan polimerizasyonda ise sayıca ortalama mol kütlesi 8380 olan

ürün elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, belirlenen deney şartlarında stirenin daha iyi polimerize olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 4.30 Stiren oranının Mn ve Mw değerlerine etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , lp:atmosferik, so: 1/3)

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.31’de görülmektedir.



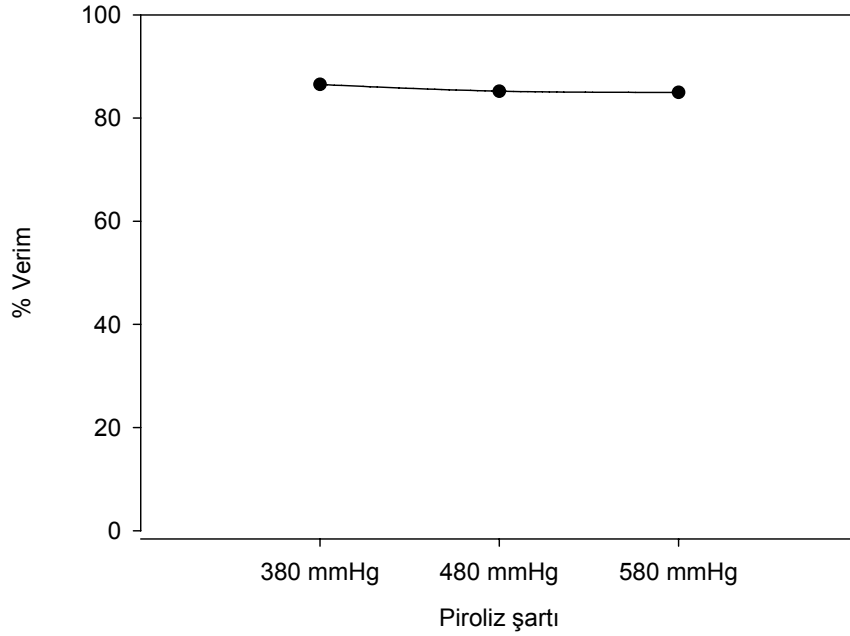
Şekil 4.31 Stiren oranının iyot sayısına etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , lp:atmosferik, so: 1/3)

Stiren oranının değişmesiyle iyot sayısında çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Ancak stiren miktarı arttıkça iyot sayısında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Stiren kullanılmadığında iyot sayısı 13 iken, 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında stiren kullanıldığında iyot sayısı sırasıyla 12, 11 ve 9 olarak bulunmuştur. Yalnızca stiren kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon işlemi sonunda da iyot sayısı 9 olarak tayin edilmiştir.

4.2.6 Polimerizasyona farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının etkisi

Bu bölümde yapılan deneylerle; polimerizasyona AYPE'nin farklı basınçlarda pirolizi ile elde edilen piroliz sıvılarının etkisi araştırılmıştır. Atmosferik basınçta ve 380 mmHg, 480 mmHg ve 580 mmHg vakum basınçlarda elde edilen piroliz sıvılarının polimerizasyonu, ilk dört grup deneylerle belirlenen optimum şartta ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Buna göre; süre 5 saat, katalizör oranı %7, sıcaklık -10 °C ve çözücü oranı hacimce 1/3 oranında piroliz sıvısı/ toluen olarak alınmıştır. Polimerizasyondan sonra daha önceki deneylerde bahsedildiği gibi ortama su ilave

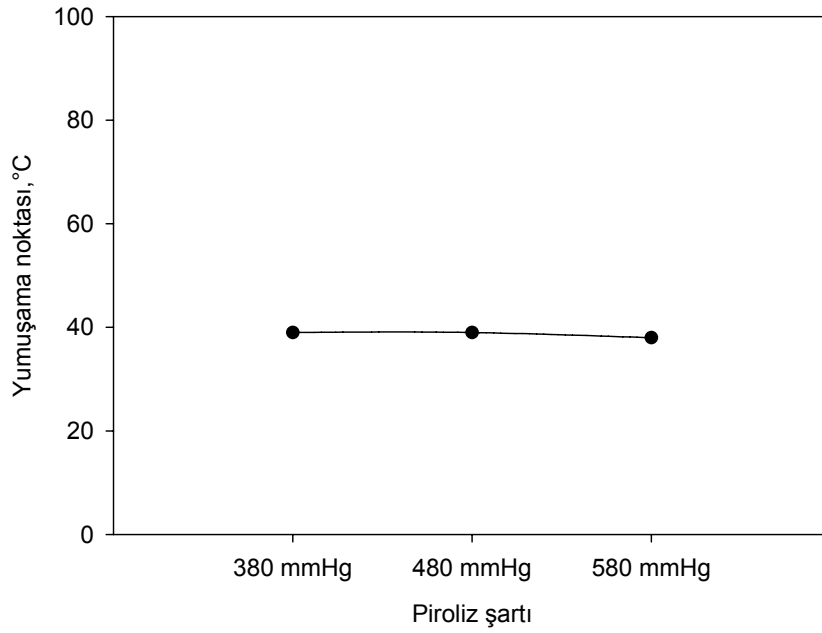
edilerek AlCl_3 su fazı ile ayrılmıştır. Organik faz vakum distilasyona tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre, farklı piroliz sıvılarının polimerizasyon verimine etkisi Şekil 4.32’de görülmektedir.



Şekil 4.32 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının polimerizasyon verimine etkisi (ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , so: 1/3, pso: 0)

Şekilden de görüldüğü gibi piroliz işlemi sırasında uygulanan vakum arttırıldıkça, polimerizasyon verimi az da olsa azalmaktadır. Atmosferik basınçta % 87 olarak gerçekleşen verim 380 mmHg, 480 mmHg ve 580 mmHg ‘da sırasıyla % 86, %85 ve % 85 olarak gerçekleşmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi piroliz işlemi sırasında uygulanan vakum arttıkça ağır ürün miktarı artmakta ve doymamışlık azalmaktadır. Buna bağlı olarak da polimerizasyon verimi bir miktar düşmektedir yorumu yapılabilir.

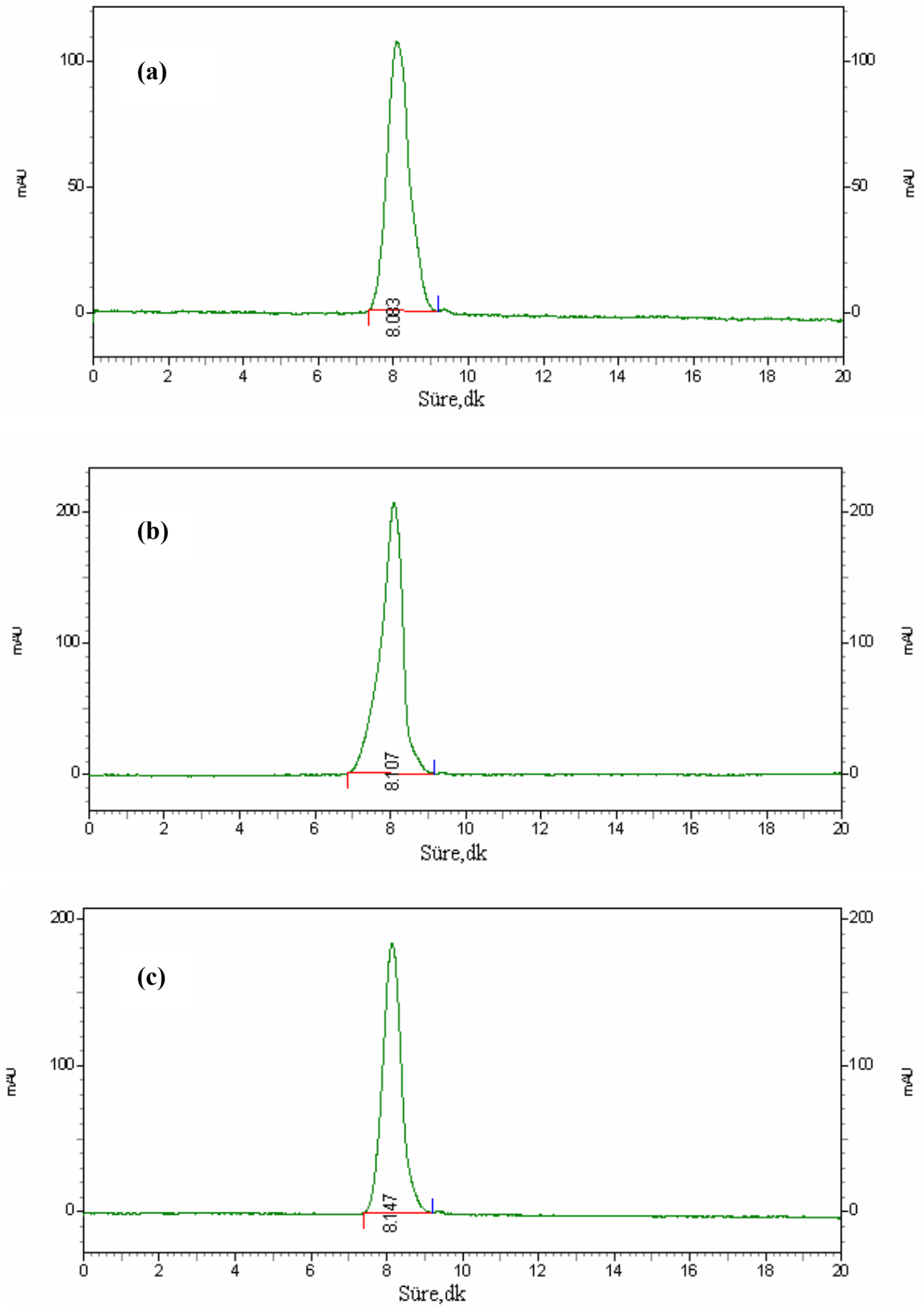
Oluşan ürünün yumuşama noktası halka-bilya yöntemi ile belirlenmiştir. Çözücü oranının yumuşama noktasına etkisi Şekil 4.33’de verilmiştir.



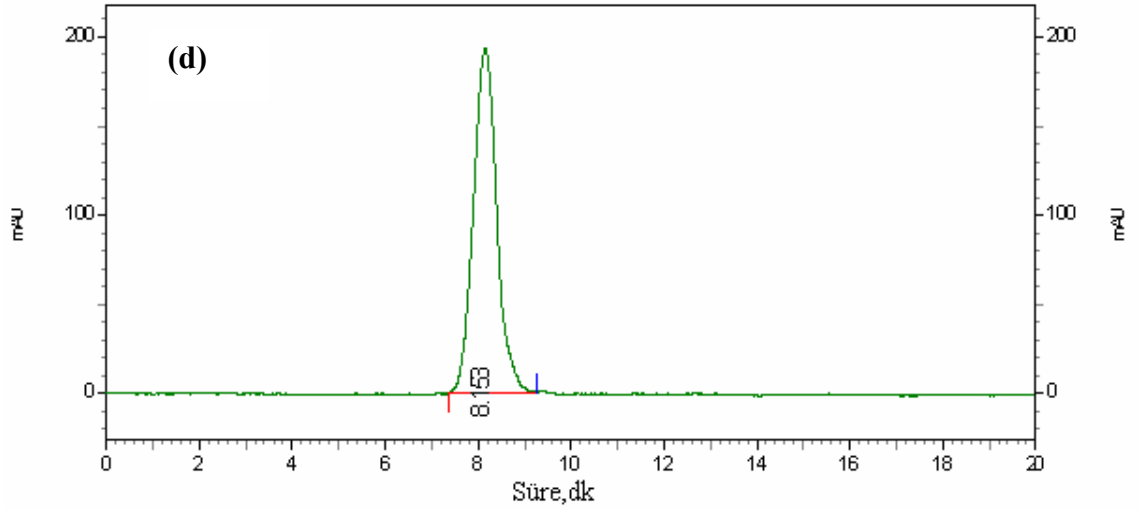
Şekil 4.33 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının yumuşama noktasına etkisi (ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , lp:atmosferik, so: 1/3)

Yumuşama noktası farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının kullanılmasıyla çok fazla bir değişim göstermemiştir. Ancak uygulanan vakumun artmasıyla yumuşama noktasında çok az bir düşüş gözlenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi piroliz sırasında uygulanan vakumun artmasıyla doymamışlık azalmaktadır. Buna bağlı olarak da oluşan oligomerin ortalama mol kütlesi azalmaktadır yorumu yapılabilir.

Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvıları kullanılarak yapılan deneyler sonucunda oluşan polimerler GPC’de analizlenerek alıkonma süreleri belirlenmiş ve ürünlerin M_n ve M_w değerleri hesaplanmıştır. Ürünlerin GPC kromatogramları Şekil 4.34’de sunulmuştur.

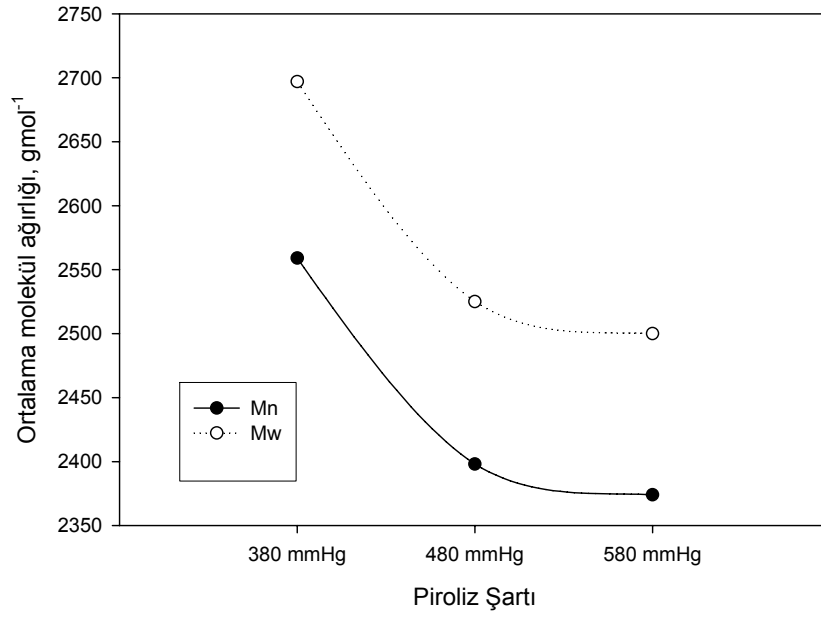


Şekil 4.34 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. Atmosferik, b. 380mmHg, c. 480mmHg, d. 580 mmHg



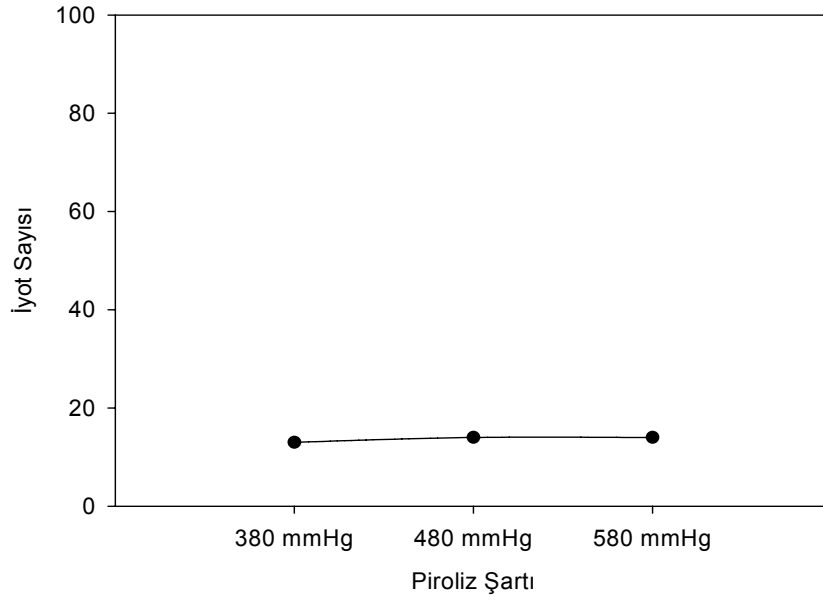
Şekil 4.34 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin GPC kromotogramları a. Atmosferik, b. 380mmHg, c. 480mmHg, d. 580 mmHg (devam)

Şekil 4.35’te farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının Mn ve Mw değerlerine etkisi görülmektedir. Şekil den de görüldüğü gibi, piroliz işlemi sırasında uygulanan vakum arttıkça, polimerizasyon sonrası mol kütlesi azalmaktadır. Atmosferik basınçta sayıca ortalama mol kütlesi 2700 olan ürünler elde edilirken, 380 mmHg, 480 mmHg ve 580 mmHg vakum basınçlarda sırasıyla 2560 , 2400 ve 2380 sayıca ortalama mol kütlesine sahip ürünler elde edilmiştir.



Şekil 4.35 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının Mn ve Mw değerlerine etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , so: 1/3, pso: 0)

Polimerizasyon sonucunda oluşan ürünün iyot sayısı Hanus yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi ile iyot sayısının değişimi Şekil 4.30'da görülmektedir.

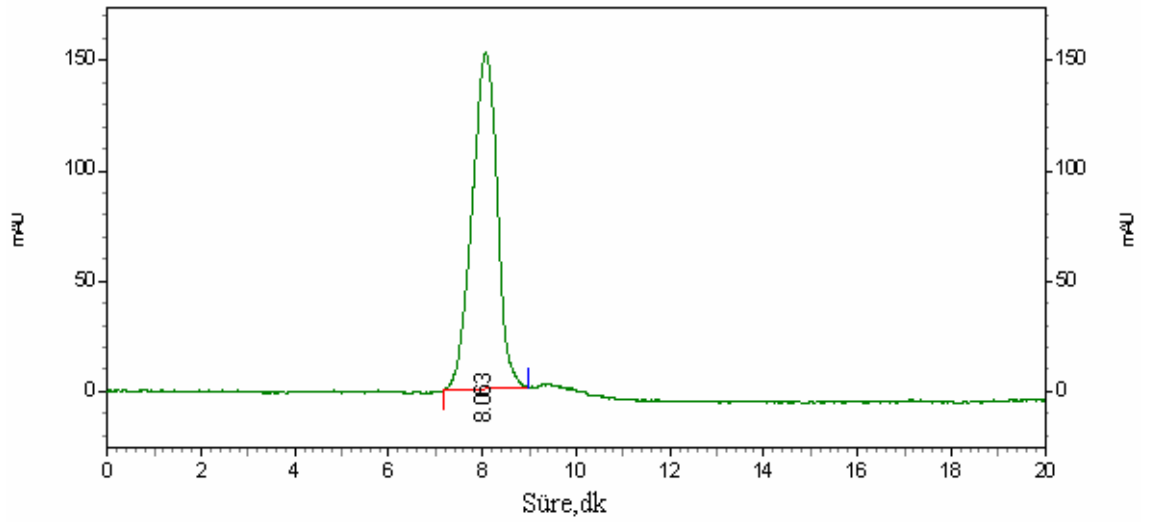


Şekil 4.36 Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının iyot sayısına etkisi
(ko: %7, t: 5 saat, T: -10 °C , so: 1/3, pso: 0)

Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının polimerizasyon işleminde kullanılmasıyla iyot sayısına bir değişim gözlenmemiştir.

4.2.7 Piroliz sıvısının polimerizasyondan önce distillenmesinin etkisi

Bu bölümde, AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde sıvı ürün vakum altında 164 °C'ye kadar distillenmiştir. Elde edilen distilat polimerizasyon sisteminde girdi olarak kullanılmıştır. Distilatın iyot sayısı 98 'dir. Bu deneyle, piroliz sıvısı içerisindeki doymamış yapıların polimerizasyondan önce ortamdan uzaklaştırılmasının polimerizasyonu nasıl etkilediği incelenmiştir. Yapılan deneyin sonucuna göre polimerizasyon verimi % 76 olarak gerçekleşmiştir. Bu şartlarda verim, distillenmeden kullanılan piroliz sıvısının veriminden düşüktür. Verimin düşük çıkmasının sebebi doymuş hidrokarbonların polimerizasyon ortamından önceden uzaklaştırılması olabilir. Elde edilen ürün GPC'de analizlenmiş ve Şekil 4.37'de verilen kromotorgram elde edilmiştir.



Şekil 4.37 Distillenen piroliz sıvısı ile yapılan polimerizasyon sonucunda elde edilen ürünün GPC kromotogramı

Bu kromotogramdan ve kalibrasyon eğrisinden yararlanarak sayıca ortalama mol kütlesi 2800 ve ağırlıkça ortalama mol kütlesi 2900 olan oligomerler üretilmiştir.

4.2.8 Genel bulgular

Yapılan tüm deneyler sonucunda farklı parametrelere göre elde edilen ürünün M_n ve M_w değerleri Çizelge 4.2’ de görülmektedir.

Çizelge 4.2 Farklı parametreler ile M_n ve M_w değerleri değişimi

Parametreler	Parametre değerleri	M_n	M_w
Polimerleştirilmemiş piroliz sıvısı	-	270	280
Süre, saat	1	2320	2440
	2	2430	2560
	3	2500	2640
	4	2530	2660
	5	2540	2680
	6	2550	2680
Katalizör oranı, %	1	470	480
	3	770	790
	5	2010	2110
	7	2520	2650
	10	2530	2660
	15	2450	2580
Sıcaklık, °C	-16	2520	2650
	-10	2620	2770
	-5	2580	2720
	0	2530	2670
	5	2240	2350
	10	2210	2330
	21	2100	2210
	30	2060	2160
Çözücü oranı Piroliz sıvısı/Toluen	1/0	960	1000
	1/1	2310	2430
	1/2	2580	2720
	1/3	2700	2800
	1/5	2590	2730
	1/7	2210	2320

Çizelge 4.2 Farklı parametreler ile M_n ve M_w değerleri değişimi (devam)

Stiren oranı Piroliz sıvısı/Stiren	1/0	2700	2800
	3/1	3220	3400
	1/1	3970	4210
	1/3	5650	6010
	0/1	8380	8710
Farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvısı	Atmosferik	2700	2800
	380 mmHg	2560	2700
	480 mmHg	2400	2530
	580 mmhg	2380	2500
Distilatın polimerizasyonu	Atmosferik basınçta elde edilen piroliz sıvısının 164 °C'ye kadar distilasyonu ile elde edilen distilat	2800	2900

5. SONUÇ

AYPE'nin pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürünlerin daha kıymetli ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada temel olarak iki deney sistemi kullanılmıştır. İlk olarak AYPE, yarı kesikli piroliz deney sistemine farklı şartlarda piroliz edilmiştir. İkinci deney sisteminde ise AYPE'nin pirolizi ile edilen sıvı ürün $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak polimerize edilmiştir.

AYPE yarı kesikli piroliz deney sisteminde 380mmHg, 480 mmHg, 580 mmHg vakum basınçlarda ve atmosferik basınçta piroliz edilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucunda iyot sayıları sırasıyla 86, 82, 78 ve 92 olarak değişen sıvı ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler GC/MS 'de analizlenerek ürün dağılımı incelenmiştir. Buna göre piroliz sonucunda karbon sayıları C7-C35 arasında değişen, doymuş ve doymamış ürünleri birlikte içeren hidrokarbon karışımı sıvı ürünler elde edilmiştir. Atmosferik basınçta elde edilen sıvı ürünlerin C7-C20 içeriği daha fazla iken, vakum basınçlarda elde edilen sıvı ürünlerin C20+ içeriğinin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Atmosferik basınçta elde edilen sıvı ürünün doymamışlığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Uygulanan vakumun artmasıyla doymamışlığın azalıp, doymuşluğun arttığı gözlenmiştir.

Polimerizasyon deney sisteminde AYPE'nin atmosferik basınçta pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin $AlCl_3$ katalizörü eşliğinde polimerizasyonuna; sürenin, katalizör oranının, sıcaklığın ve çözücü oranının etkisi incelenerek optimum polimerizasyon şartları belirlenmiştir.

Polimerizasyon süresinin 5 saate kadar artmasıyla polimerizasyon veriminin arttığı, Mn ve Mw değerlerinin ise bir miktar arttığı ancak çok büyük bir değişim göstermediği belirlenmiştir. Süre 1 saatten 5 saate arttığında verim %56'dan %87'ye çıkmıştır. Sayıca ortalama mol kütlesi ise 2320-2550 arasına değişen oligomerler üretilmiştir. Katalizör miktarının % 7 oranına kadar artmasıyla verimin hızla arttığı, bu noktadan sonra ise artış hızının azaldığı ve çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Mn ve Mw değerleri ise %

7 katalizör oranına kadar hızla artmış , %10 katalizör oranından daha yüksek katalizör oranlarında ise azalma göstermiştir. Katalizör oranı % 1 , % 7 ve % 15 iken sırasıyla sayıca ortalama mol kütlesi 470 , 2520 ve 2450 olan oligomerler üretilmiştir. Polimerizasyona tabi tutulmamış piroliz sıvısının sayıca ortalama mol kütlesi 270' dir. Katalizör oranının ortalama mol kütlesini önemli oranda değiştirdiği gözlenmiştir. Polimerizasyon tepkimesinin ekzotermik olması nedeniyle, sıcaklığın azalmasıyla verimde ve ortalama mol kütlesinde artış gözlenmiştir. Verim -10 °C sıcaklıkta % 86 iken, 30 °C sıcaklıkta % 70'e düşmektedir. -10 °C'de sayıca ortalama mol kütlesi 2620 olan oligomerler üretilirken, sıcaklık 30 °C'ye yükseldiğinde ortalama mol kütlesi 2100'e düşmüştür. Çözücü oranının polimerizasyona etkisi incelendiğinde ise çözücü oranının da polimerizasyon verimini ve üretilen oligomerlerin ortalama mol kütlesini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Hiç çözücü kullanılmadan yapılan deneyde verim %55, üretilen oligomerlerin ağırlıkça ortalama mol kütlesi ise 960 olarak belirlenmiştir. Hacimce 1/3 oranında (piroliz sıvısı/toluen) çözücü kullanıldığında verim % 87'ye , sayıca ortalama mol kütlesi ise 2700'e çıkmıştır. Çözücü daha homojen bir ortam sağlayarak polimerizasyon verimini ve mol kütlesini arttırmaktadır. Ancak çözücünün 1/3 oranından daha yüksek oranlarda kullanıldığı deneylerde ise verimde ve ortalama mol kütlesinde bir miktar düşüş gözlenmiştir.

Yapılan dört grup temel deneyler sonucunda ; sürenin 5 saat, katalizör oranının % 7, sıcaklığın -10 °C olduğu ve çözücü oranının hacimce 1/3 (piroliz sıvısı/toluen) olduğu koşullar optimum polimerizasyon şartları olarak belirlenmiştir.

Belirlenen optimum polimerizasyon şartlarında; polimerizasyona stiren oranının, farklı şartlarda elde edilen piroliz sıvılarının ve piroliz sıvısının polimerizasyondan önce distillenmesinin etkileri araştırılmıştır.

Hacimce 1/0, 3/1, 1/1, 1/3 ve 0/1 oranlarında piroliz sıvısı/stiren kullanılarak yapılan deneylerde stiren oranının artmasıyla hem verim hem de ortalama mol kütlesinin arttığı gözlenmiştir. Stiren kullanılmadan yapılan deneyde optimum polimerizasyon şartlarında verim %87, sayıca ortalama mol kütlesi 2700 iken sadece stiren kullanılarak yapılan

deneyde verim %92 ve ağırlıkça ortalama mol kütlesi 8380 olarak belirlenmiştir. Hacimce 3/1, 1/1 ve 1/3 oranlarında piroliz sıvısı/stiren kullanıldığında ise verim değerleri sırasıyla %88, %89 ve %92 olarak gerçekleşmiş, sayıca ortalama mol kütleleri ise sırasıyla 3220 , 3970 ve 5650 olarak belirlenmiştir. Yalnızca piroliz sıvısı kullanıldığında polimerizasyondan sonra oluşan ürünün yumuşama noktası 41 °C iken, yalnızca stiren kullanıldığında yumuşamama noktası 68 °C'ye yükselmiştir.

Atmosferik basınçta, 380 mmHg, 480 mmHg ve 580 mmHg vakum basınçlarda elde edilen piroliz sıvıları kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, polimerizasyon veriminin ve ortalama mol kütlesinin uygulanan vakumun artmasıyla bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Atmosferik basınçta verim %87, sayıca ortalama mol kütlesi 2700 iken, 380mmHg, 480mmHg ve 580 mmHg vakum basınçlarda sırasıyla verim % 86, %85, %85; sayıca ortalama mol kütlesi 2560 , 2400 ve 2380 olarak bulunmuştur. Verimdeki ve mol kütlesindeki düşüşün sebebinin piroliz işleminde uygulanan vakumun artmasıyla elde edilen sıvı ürün içeriğindeki doymamışlığın azalması olduğu düşünülmektedir.

Piroliz sıvısının polimerizasyondan önce 164 °C'ye kadar distillenmesi ile elde edilen ve iyot sayısı 98 olan distilatın, optimum şartlarda polimerizasyonu sonucunda sayıca ortalama mol kütlesi 2800 olan oligomerler üretilmiştir. Bu şartlarda polimerizasyon verimi % 76 olarak gerçekleşmiştir. Polimerizasyondan önce distilasyon işlemi ile sayıca ortalama mol kütlesinde bir miktar artış meydana gelmiştir. Verim, distillenmeden kullanılan piroliz sıvısının polimerizasyonu sonucunda ulaşılan verimden daha düşüktür. Bunun nedeni piroliz sıvısında bulunan doymuş hidrokarbonların polimerizasyon işleminden önce ortamdan uzaklaştırılması olabilir. Piroliz sıvısının polimerizasyonu ile üretilen oligomerlerin mol kütleleri çok yüksek değildir. Bunun nedenlerinden bir tanesi; piroliz sıvısının içerisinde doymamış hidrokarbonların yanısıra doymuş hidrokarbonların da bulunmasıdır. Doymuş hidrokarbonlar sıvı ürünün iyot sayısını düşürmektedir.

Polimerizasyon sırasında polimerizasyon ortamına oksijen girişini engellemek için ortamdan azot gazı geçirilmiştir. Azot gazı geçirilmeden yapılan polimerizasyon

deneylerinde siyaha yakın, koyu kahverengi renkte oligomerler üretilmiştir. Bu oligomerlerin sayıca ortalama mol kütlesi 400-600 civarındadır. Ancak ortamdan azot gazı geçirilerek yapılan deneylerde sarı, bal renginde sayıca ortalama mol kütlesi 470-2800 olan oligomerler üretilmiştir. Bu nedenle bütün deneyler ortamdan azot gazı geçirilerek yapılmıştır. Buna rağmen bir miktar oksijen polimerizasyon ortamına girerek polimer zincirinin büyümesini engellemiş olabilir. Bu da polimerizasyon verimini ve ortalama mol kütlesini düşüren faktörlerden biridir.

Üretilen oligomerlerin mol kütlesinin düşük olmasına sebep olan diğer faktörlerden biri de, polimerizasyon işlemi bittikten sonra polimerizasyon ortamından oluşan oligomerleri ayırmak için yapılan distilasyon işlemi olabilir. Distilasyon işleminde, oligomerler sıcaklığın etkisiyle tekrar parçalanmış olabilirler.

Sonuç olarak; yapılan deneylerle AYPE'nin yarı kesikli piroliz sisteminde pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün $AlCl_3$ katalizörü kullanılarak polimerizasyonu sonucunda, hidrokarbon reçinelerin üretilebileceği ve böylece büyük miktarlarda atık oluşturan AYPE'nin bu yöntemle değerlendirilebileceği bulunmuştur. Bundan sonraki çalışma ise farklı katalizörler kullanılarak polimerizasyon şartlarının araştırılması ve üretilen bu oligomerin kullanım alanlarının belirlenmesi olabilir.

KAYNAKLAR

- Alagöz, R. 2002. Polietilen atıkların vakum altında ısı bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-17 s., Ankara.
- Ali, S., Garforth, A.A., Haris, D.H., Rawlence, D.J. and Uemichi, Y. 2002. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysis Today*, 75; 247-255.
- Anderson, L. L., Liang, J. and Ding, W. 1997. Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post – Consumer Plastic Waste. *Fuel Processing Technology*, 51; 47 – 62.
- Anonim. 2001. Madencilik Özel İhtisas Raporu. DPT, 42-66 s., Ankara.
- Anonim. 2006. Plastik Sanayii Özel İhtisas Raporu. DPT, 1-92 s., Ankara.
- Bagri, R. and Williams, T. P. 2002. Catalytic Pyrolysis of Polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63; 29 – 41.
- Basan, S., 2001. Polimer kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi yayını, 24 s., Sivas.
- Baysal, B. 1994. Polimer kimyası. ODTÜ yayını, 33-34 s., Ankara.
- Buchacher, P., Fischer, W., Aichholzer, K.D. and Stelzer, F. 1997. *J. of Molecular Catalysis A*, 115; 163-171.
- Ding, W., Liang, J. and Anderson, L. L. 1997. Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post-consumer Plastic Waste. *Fuel Processing Technology*, 51; 47 – 62.
- Goodman, B. J. and Walter, D. K. 1991. Opportunities for Energy from Municipal Waste Technology. *Energy Source*, 13; 179 – 188.
- Hegberg, B.A., Hallenbeck, W. H. and Brenniman, G. R. 1993. Plastics Recycling Rates Resourca. *Conservation and Recycling*, 9; 89-107.
- Ikura, M., Stanciulescu, M. F. and Kelly, J. 1999. Short Contact Time Thermal Cracking of Carbonaceous Wastes to Alpha Olefines. *Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 89-105
- Ishihara, Y., Nanbu, H., Ikemura, T. and Takesue, T. 1990. Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor Sytem. *Fuel*, 69.
- Jacqueline, A. 1994. *Indusry and Environment*. Vol:17, Yayın No:2.
- Jossifov, C. and Ilieva, O. 2002. Copolymerization of benzoquinone with norbornene. *J. of Molecular Catalysis A*, 190; 235-239.
- Kaminsky, W. and Kim, J. S. 1999. Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 127-134.
- Karaduman, A. 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-22 s., Ankara.
- Karaduman, A., Koçak, M.Ç. and Bilgesü, A.Y. 2003. Flash vacuum pyrolysis of low density polyethylene in a free-fall reactor. *Polymer-Plastics technology and Engineering*, 42(2); 181-191.
- Karaduman, A., Şimşek, E.H., Çiçek, B. and Bilgesü, A.Y. 2001. Flash pyrolysis of polystyrene waste in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60; 179-186.
- Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M. and Song, C. 2003. Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas over non-acidic and acidic catalysts. *Applied Catalysis A*, 242; 51-62.
- Khan, A.R. and Akhtar, T. 1990. Cationic terpolymerization of styrene α -methyl styrene and β -pinene. *Pak. J. Sci. Res.*, 33(3); 73-76.
- Khan, A.R., Akhtar, T. and Yousufzai, A.H.K. 1987. Copolymers from α -pinene. Part 4.

- Pakis. J. Sci. Res. 30(4), 311-314.
- Khan, A.R., Yousufzai, A.H.K., Jeelani, H.A. and Akhter, T. 1985. Copolymers from α -pinene. J. Macromol. Sci. Chem. A, 22(12), 1673-1678.
- Kırk, R.E. and Othmer, D.F. 1953. Hydrocarbon resins. Encyclopedia of Chem. Tec., John Wiley and Sons, 1; 191-206.
- Kiran, N., Ekinci, E. and Snape, C.E. 2000. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. Resources Conservation and Recycling. 29; 273-283.
- Koç, A., Bilgesü, A., Alibeyli, R. and Koçak, M.Ç. 2004. A factorial experimental design for oxidative thermal decomposition of low-density polyethylene waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72; 309-315.
- Marvel, C.S., James, R. H. and Longong, T.D. 1959. Polymerization of β -pinene with zigler type catalysts. J. Polym. Sci. XL, 551-555.
- Mastral, F. J., Esperanza, E., Garcia, P. and Juste, M. 2002. Pyrolysis of HDPE in a fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63; 1-15.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deak, G., Jover, B. and Kallo, D. 2004. Thermal and thermocatalytic degradation of high-density polyethylene waste. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72; 235-242.
- Orbay, M. 1990. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi. Plastik, 32-37.
- Onu, P., Vasile, C., Ciocilteu, S., Ioioiu, E. and Darie, H. 1999. Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 49; 145-153.
- Özel, F.M. 1993. Hidrokarbon reçinelerinin polimerizasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 38-59 s., Ankara.
- Öksüz, U. 2006. Polietilen atıkların pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-44 s., Ankara.
- Pietila, H., Silova, A. and Sheffer, H. 1970. Cationic polymerization of β -pinene, styrene and α -methyl styrene. J. Of polymer Sci Part A-1, 8; 727-737.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999. Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 39-55.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999. Pyrolysis of Plastic Wastes. 2. Effect of Catalyst on Product Yield. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 57-71.
- Puente, G., Klocker, C. and Sedran, U. 2002. Conversion of plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC. Applied Catalysis B, 36; 279-285.
- Saccheo, S., Gioia, G., Grassi, A., Bowen, D.E. and Jordan, R.E. 1998. Olefin polymerization promoted by monodicarbollide complexes of group 4 metals. J. of Molecular Catalysis A, 128; 111-118.
- Saçak, M. 2004. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, 12-178 s., Ankara.
- Sarptaş, H., Dölgen, D., Alpaslan, N. ve Küçükgül, O. 2003. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Katı Atıklar. II. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu YEKSEM, İzmir.
- Schirmer, J., Kim, J. S. and Klemm, E. 2001. Catalytic Degradation of Polyethylene using Thermal Gravimetric Analysis and a Cycled-Spheres-Reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60; 205-217.
- Scheirs, J. and Kaminsky, W. 2006. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics. John Wiley and Sons, 605-621 s., UK.
- Scott, D. S., Czernic, S. K., Piskorz, J. and Radlein, A. G. 1990. Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. Energy and Fuels, 4; 407-411.

- Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodriguez, J.M. and San Miguel, G. 2005. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73; 79-87.
- Sezer, M.K. 2007. Şırnak-Silopi Asfaltiti ile Polietilenin Eşpirolizi ve Piroлиз Ürünlerinin Değerlendirilmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-28 s. Ankara.
- Sheffer, H., Greco, G. and Paik, G. 1983. The characterization of styrene- β -pinene polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 28; 1701-1705.
- Stenzel, O., Brüll, R., Wahner, U.M., Sanderson, R.D. and Raubenheimer, H.G. 2003. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid. *J. of Molecular Catalysis A*, 192; 217-222.
- Subramanian, P.M. 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resources Conservation and Recycling*, 29; 253-263.
- Tüzün, C., 1996. *Organik Kimya*. Palme Yayın Dağıtım. Ankara
- Vasile, C., Moroi, G., Sabliovschi, M., Boborodea, C. and Caraculacu, A. 1986. The copolymerization of the pyrolysis products of ethylene with styrene. *Acta Polymerica*, 37; 419-422.
- Voss, D. 1989. Plastic Recycling: New Bottles for Old. *Chemical Engineering Progress*, 85-10, 67-62.
- Walendziewski, J. and Steinirger, M. 2001. Thermal and Catalytic Conversion of Waste polyolefines. *Catalysis Today*, 65.
- Watanabe, M., Mochidui, M., Sawamoto, S., Adchiri, T. and Arici, K. 2001. Partial Oxidation of n-Hegzadecane and Polyethylene in Supercritical Water. *Journal of Supercritical Fluids*, 20; 257-266.
- Williams, P. T. and Williams, E. A. 1998. Fluidised bed Pyrolysis of LDPE to Produce Petrochemical Feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 107 – 126.
- Yuan, J.C., Silva, L.C., Gomez, P.T., Valrga, P., Campos, J.M., Ribeiro, M.R., Chien, J.C.W. and Marques, M.M. 2005. Living and block polymerization of α -olefines using a Ni(II)- α -diimine catalyst containing OSiPh₂Bu groups. *Polymer*, 46; 2122-2132.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emine KANGALLI

Doğum Yeri: ANKARA

Doğum Tarihi: 17.09.1981

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Lisesi (1995-1998)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (1998-2002)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (2003-2007)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2005-devam etmektedir.