



ÇÖZÜCÜ İÇERMEYEN GAZ FAZ ETİLEN
POLİMERİZASYONU: YENİ BİR REAKTÖR
ÇALIŞMASI

Gözde GEÇİM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ



T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇÖZÜCÜ İÇERMEYEN GAZ FAZ ETİLEN
POLİMERİZASYONU: YENİ BİR REAKTÖR
ÇALIŞMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde GEÇİM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

BURSA
Temmuz 2016

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“Gözde GEÇİM” tarafından “Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ” yönetiminde hazırlanan “ÇÖZÜCÜ İÇERMEYEN GAZ FAZ ETİLEN POLİMERİZASYONU: YENİ BİR REAKTÖR ÇALIŞMASI” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Doç. Dr. Yakup AYKUT
(Uludağ Üniversitesi, Tekstil Üniversitesi)

Doç. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH
(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği)

Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER
(Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği)

Tez Savunma Tarihi: 29/07/2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Murat ERTAŞ 29/07/2016

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Gözde GEÇİM

İmzası:

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrubesini ve değerli zamanını paylaŐan tez danıŐmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ' a, tez çalıŐmalarım sırasında benden maddi manevi tım desteklerini esirgemeyen baŐta sevgili eŐim Serkan GEÇİM ve motivasyonları için Ailem'e, çalışma arkadaŐlarımın hepsine özellikle deney ve analizlerimde yardımcı olan Mehtap ZEKMEKI, Hilal DOğANAY KATI ve Fatma ÖZKAN' a, deneylerimizin bir bölümünü gerçekleŐtirdięimiz Kimya Bölümü'ne, polimer karakterizasyonu analizlerini gerçekleŐtirdięimiz Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü'ne, tasarladığımız reaktörün yapımında emeiği geçen Makine Mühendisliği ğretim yemiz Sayın Yrd. Doç. Dr. Onur SARAY ve ekibine.ve ayrıca çalıŐmamızın bir kısmını 315M074 numaralı proje ile destekleyen TÜBİTAK'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU	
İNTİHAL BEYANI	
TEŞEKKÜR	
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
2 LİTERATÜR ÖZETİ	7
2.1 Polietilen	7
2.2 Polietilenin Sınıflandırılması	7
2.2.1 Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE/LDPE)	8
2.2.2 Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE/ LLDPE)	9
2.2.3 Orta Yoğunluklu Polietilen (OYPE/MDPE)	9
2.2.4 Çok Alçak Yoğunluklu Polietilen (VAYPE/VLDPE)	9
2.2.5 Çapraz Bağlı Polietilen (XLPE)	10
2.2.6 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE/ HDPE)	10
2.2.7 Ultra-Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)	10
2.3 Etilen Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizör Çeşitleri	11
2.3.1 Ziegler-Natta Katalizörü	12
2.3.2 Metalosen Katalizörü	13
2.3.3 Krom-Oksit Katalizörü	14
2.4 Polietilen Üretim Prosesleri	15
2.4.1 Çözelti Polimerizasyonu	15
2.4.2 Çamur (Slurry) Faz Polimerizasyonu	16
2.4.3 Gaz Faz Polimerizasyonu	24
2.5 Mini/Mikroreaktör Sistemi	28
3 MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Materyal Temini ve Özellikleri	31
3.2 Deney Düzenegi	32
3.3 Deneysel Yöntem	33
3.4 Deneylerin Yapılması	35
3.5 Taguchi Metodu	35
3.5.1 Taguchi Optimizasyon Deneylerinin Yapılması	38
3.6 Polimer Karakterizasyonu	39

4	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	43
4.1	Deneyisel Bulgular	43
4.2	Sıcaklık ve Basınç Etkisi	44
4.3	Taguchi Optimizasyon Deneyleri	48
4.3.1	Verim Hesaplamaları	49
4.3.2	Molekül Ağırlığı Hesaplamaları	52
4.3.3	DSC Verilerine göre Kristalinite (%) Hesaplamaları	52
4.4	Optimizasyon Deneyleri Varyans Analizi	54
4.4.1	Verim Değerleri için Varyans Analizi	54
4.4.2	Katalizör Aktivitesi için Varyans Analiz	54
4.4.3	Molekül Ağırlığı için Varyans Analizi	55
4.4.4	Kristalinite Değerleri için Varyans Analizi	56
4.5	Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	56
4.6	Polimer Karakterizasyonunun İncelenmesi	60
4.6.1	FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60
4.6.2	DSC Sonuçlarının Değerlendirilmesi	63
4.6.3	TGA Sonucunun Değerlendirilmesi	68
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	69
6	KAYNAKLAR	71
	EKLER	79
	ÖZGEÇMİŞ	105

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Dünyanın en büyük poliolefin liderleri,2002 [7]	2
Şekil 1.2 Polietilen ürün haritası [6]	3
Şekil 1.3 UHMWPE uygulama alanları	4
Şekil 1.4. Gaz, Çözelti ve Çamur faz proseslerinin karşılaştırılması [14]	5
Şekil 2.1 Polietilen kimyasal yapısı [17]	7
Şekil 2.2 Dallanma yapısına ve yoğunluğuna göre polietilenlerin sınıflandırılması [22]	8
Şekil 2.3 UHMWPE kristal ve amorf bölgeler [22]	11
Şekil 2.4 Katalizör sistemi ve polimerizasyon [8]	12
Şekil 2.5 PE üretimi için kullanılan katalizörlerin dağılımı, 2001 [27]	12
Şekil 2.6 Ziegler-Natta molekül yapısı [30]	13
Şekil 2.7 Olefin polimerizasyonunda kullanılan metalosen katalizörlerinin yapıları: (a) Cp ₂ ZrCl ₂ , (b) rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ , (c) iPr(Flu)(Cp)ZrCl ₂ and (d) Kısıtlı geometri katalizörü (CGC) [32]	14
Şekil 2.8 Phillips katalizörü [32]	15
Şekil 2.9 YYPE üretimi için Mitsui CX prosesi [22]	16
Şekil 2.10 YYPE/LAYPE çamur faz prosesi [37]	17
Şekil 2.11 Polietilen üretimi için Unipol prosesi [22]	25
Şekil 2.12 YYPE/LAYPE gaz fazı akışkan yatak polimerizasyonu [37]	25
Şekil 3.1 Deney düzeneği	33
Şekil 3.2 Polietilen çözelti sistemi	41
Şekil 3.3 Viskozite ölçüm sistemi	41
Şekil 4.1 Etilen polimerizasyonu şematik gösterimi [87]	44
Şekil 4.2 Katalizör değişimi şematik gösterimi [87]	44
Şekil 4.3 Farklı basınçlardaki verim değerleri	46
Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklardaki verim grafikleri (a) 30°C (b) 45°C (c) 60°C (d) 75°C	46
Şekil 4.5 Sıcaklık vs. erime sıcaklığı	48
Şekil 4.6 Sıcaklık vs. kristalinite(%)	48
Şekil 4.7 Verim değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri	57
Şekil 4.8 Katalizör aktivitesi değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri	58
Şekil 4.9 Molekül ağırlığı değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri	59
Şekil 4.10 Kristalinite (%) değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri	60
Şekil 4.11 1.,2.,3. ve 4. deneylerin FTIR analizi	61
Şekil 4.12 5.,6.,7. ve 8. deneylerin FTIR analizi	61
Şekil 4.13 9.,10.,11. ve 12. deneylerin FTIR analizi	62
Şekil 4.14 13.,14.,15. ve 16. deneylerin FTIR analizi	62

Şekil 4.15 Polietilenin 1500-700cm ⁻¹ aralığı FTIR analizi (1.Deney)	63
Şekil 4.16 Polietilen numunenin DSC analizi (2. optimizasyon deneyi)	64
Şekil 4.17 UHMWPE DSC analizi [39]	65
Şekil 4.18 Standart OYPE DSC analizi	66
Şekil 4.19 Standart YYPE DSC analizi	67
Şekil 4.20 Elde edilen polimerlerin TGA analizi	68



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1 Polietilen reçinelerin ticari sınıflandırılması [22]	8
Çizelge 2.2 Çamur Faz YYPE polimerizasyonu için reaktör şartları [22]	17
Çizelge 2.3 Katalizör yapısına göre elde edilen deney sonuçları	18
Çizelge 2.4 Akışkan-yatak prosesleri için genel reaktör şartları [22]	25
Çizelge 3.1 Ziegler-Natta katalizör özellikleri	31
Çizelge 3.2 Farklı TEA/Ti oranları için TEA miktarı	34
Çizelge 3.3 Sıcaklık ve basınç değerleri	35
Çizelge 3.4 Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri	38
Çizelge 3.5 Deneylerde analiz edilen sonuçlar	39
Çizelge 3.6 L16 Ortogonal düzene göre polietilen üretim prosesinin deney planı	39
Çizelge 3.7 IR bölgedeki polietilen absorpsiyon pikleri ve anlamları [86]	42
Çizelge 4.1 TEA/Ti:1 ve polimerizasyon süresi:60 dk iken sıcaklık ve basıncın verim üzerindeki etkisi	45
Çizelge 4.2 TEA/Ti:1 ve polimerizasyon süresi:60 dk iken sıcaklık ve basıncın erime sıcaklığı ve kristalinite üzerindeki etkisi	47
Çizelge 4.3 Birinci optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin verim değerleri	50
Çizelge 4.4 İkinci optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin verim değerleri	51
Çizelge 4.5 Optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı değerleri	52
Çizelge 4.6 Optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite değerleri	53
Çizelge 4.7 Verim değerleri varyans analizi	54
Çizelge 4.8 Katalizör aktivitesi değerleri varyans analizi	55
Çizelge 4.9 Molekül ağırlığı değerleri varyans analizi	55
Çizelge 4.10 Kristalinite değerleri varyans analizi	56

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

Semboller	Açıklama
°C	Celcius (Santigrad)
Cl	Klor
Br	Brom
I	İyot
Al	Alüminyum
Ti	Titanyum
Hf	Hafniyum
Zr	Zirkonyum
Å	Angstron
M_v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
$[\eta]$	İntrinsik Viskozite
ΔH	Polimerizasyon Enerjisi (J/g)
Kısaltmalar	Açıklama
CMAI	Chemical Market Associates, Inc.
PVC	Polivinil Klorür
PP	Polipropilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
AYPE	Alçak Yoğunluklu polietilen
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
UHMWPE	Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (Ultra-Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen)
XLPE	Çapraz Bağlı Polietilen
OYPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
ZN	Ziegler-Natta
MAO	Metilalüminoksan
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor (Tam Karıştırmalı Tank Reaktörü)
IV	Intrinsik Viskozite
APD	Average Particle Diameter (Ortalama Parçacık Boyutu)
TEA	Trietilalüminyum
TIBA	Triisobutilalüminyum
IPRA	İsopirenialüminyum
SEM	Scanning Electron Microscopy(Taramalı Elektron Mikroskopisi)
DEAL	Dietil Alüminyum Klorür
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
HI	Heterojenlik İndeksi (Polidispersite İndeksi)
H-NMR	Hidrojen- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
C-NMR	Karbon- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TMA	Trimetilalüminyum
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Saçılımı)

TGA	Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier-DönüŖümlü Infrared Spektroskopisi)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
HAD	Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği
ANOVA	Analysis of Variance (Varyans Analizi)



ÖZET

ÇÖZÜCÜ İÇERMEYEN GAZ FAZ ETİLEN POLİMERİZASYONU: YENİ BİR REAKTÖR ÇALIŞMASI

Gözde GEÇİM

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ

Temmuz 2016, 105 sayfa

Plastik endüstrisinin en önemli malzemelerinden olan polietilen molekül ağırlığı, yoğunluk ve kristalinite derecesine göre sınıflandırılmaktadır. Ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ise mükemmel malzeme özellikleri ve stratejik kullanım alanları ile endüstride ilgi çeken önemli bir polietilendir. Ancak literatür incelendiğinde, UHMWPE çalışmalarının genellikle katalizör geliştirme üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Çamur ve gaz faz prosesleri ile üretilen polietilenler olmasına rağmen, ısı transferi probleminin dolayısıyla yalnızca çamur faz prosesi ile UHMWPE üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle çamur faz prosesindeki gazdan sıvıya ve sıvıdan katıya gerçekleşen kütle transferi yüksek molekül ağırlıklı polietilen üretiminde sınırlayıcı faktör olmaktadır.

Bu çalışmanın temel hedefi UHMWPE üretimi için gaz faz prosesinin gerçekleştirilebilirliğini incelemek, etilen polimerizasyonunu etkileyen parametreleri ve optimum çalışma koşullarını belirlemek, yüksek molekül ağırlıklı polietileni gaz fazında sürekli akış reaktöründe üretebilmek için gerekli bilgileri elde etmektir.

Taguchi metodu, gaz faz etilen polimerizasyonunun optimizasyonu için yarı-kesikli mini reaktör sistemi ile birlikte kullanılmıştır. Sıcaklık, basınç, kokatalizör/katalizör

oranı ve polimerizasyon süresi deney parametreleri olarak belirlenmiştir. Taguchi'nin "daha büyük daha iyi" yaklaşımına göre yapılan optimizasyon çalışmasında parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Gaz faz prosesinde UHMWPE üretiminin mümkün olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte molekül ağırlığı üzerinde bütün parametrelerin etkisinin yüksek olduğu bulunmuştur. En etkili parametre monomer basıncı olarak belirlenirken, sıcaklık ve TEA/Ti oranı artışının belirli optimum değerlere kadar molekül ağırlığını arttırdığı, polimerizasyon süresinin artışı molekül ağırlığında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan yarı-kesikli mini reaktör sistemi, gaz faz prosesinin sürekli fazda gerçekleştirilebilmesi için önemli çıktılar elde edildiği bir ön çalışma olarak geliştirilmiştir ve 6.89 milyon g/mol değerinde molekül ağırlığına sahip polietilen üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: UHMWPE, Polietilen, Gaz Faz Polimerizasyonu, Taguchi Metodu

ABSTRACT

GAS PHASE ETYLENE POLYMERIZATION WITHOUT ANY SOLVENT: A NEW REACTOR STUDY

Gözde GEÇİM

Bursa Technical University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering Program
Master of Science Thesis
Asst. Prof. Dr. Ertuğrul ERKOÇ
June 2016, 105 pages

Polyethylene, the most important materials of plastic industry, is classified according to molecular weight, density and crystallinity. UHMWPE attracts attention in the industry with excellent material properties and usability in wide range areas of industry. However, when the open literature is investigated, it is understood that nearly all studies are focused on catalysts. Although many types of polyethylene can be produced by using slurry or gas phase, only slurry process is being used for UHMWPE production because of the heat transfer phenomena. Therefore, mass transfer from gas to liquid and from liquid to solid phase can be limiting factor for UHMWPE.

The aim of this study is to see the realizability of gas phase process for UHMWPE, determine important parameters and optimum working conditions, gather information to design a continuous reactor to obtain UHMWPE in gas phase.

Taguchi method was used to analyze optimization of gas phase ethylene polymerization performed by using a semi-batch minireactor system. Temperature, pressure, TEA/Ti and time were chosen as parameters. Effect of each parameter on results was determined according to “bigger is better” approach. It was shown that

UHMWPE formation in gas phase process is possible. Moreover, all parameters were effective for UHMWPE. While increasing temperature and TEA/Ti increased the molecular weight until optimum value, increasing the polymerization time had an adverse effect.

In this study, semi-batch minireactor system was developed as a pre-study of important outputs to perform gas phase process in continuous phase. Polyethylene with molecular weight of 6.89 million grams/moles was obtained.

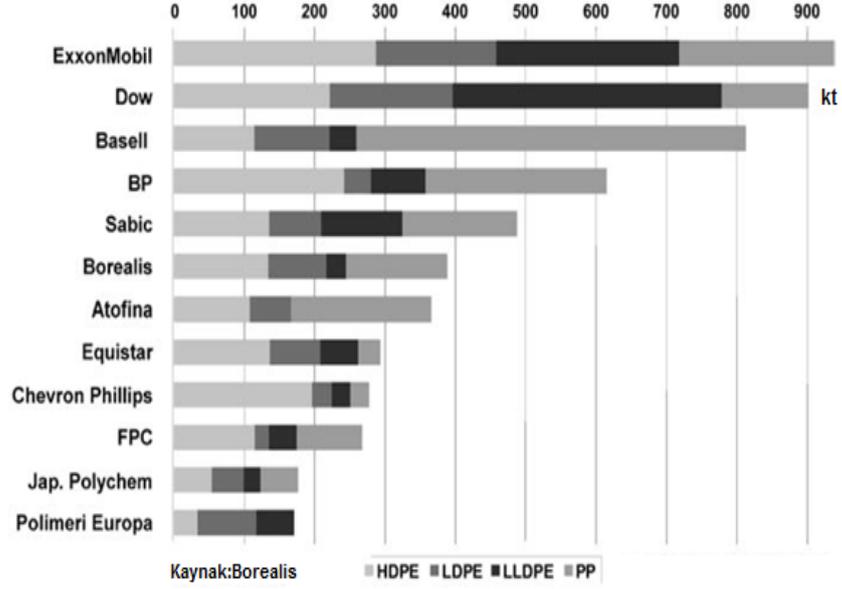
Keywords: UHMWPE, Polyethylene, Gas Phase Polymerization, Taguchi Method



1. GİRİŞ

Bilimsel gelişmelerin başladığı zamanlardan itibaren insanoğlu polimerleri giyinme, barınma ve yiyecek ihtiyaçları için kullanmaktadır. Yaşam standartlarını daha yüksek seviyelerde tutabilmek için ise sentetik polimerlere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır [1]. Sentetik polimerler büyük hacimde tüketilen polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve elastomerler gibi özel malzemeleri içermektedir [2]. Poliolefin endüstrisine olan talebin artış sebebi film, ambalajlama, makine elemanları, elektrik yalıtımı, mürekkep ve petrol katkı maddeleri gibi çok önemli endüstriyel alanlarda kullanılıyor olmalarıdır [3]. Amorf veya yüksek oranda kristalin yapı içeren poliolefinler, termoplastik, termoplastik elastomer veya termoset olarak davranmaktadır. Kullanım alanlarının fazlalığına ve sağladıkları faydalara karşın poliolefinler, yalnızca karbon ve hidrojen atomu içeren basit monomerlerden oluşmaktadır [4].

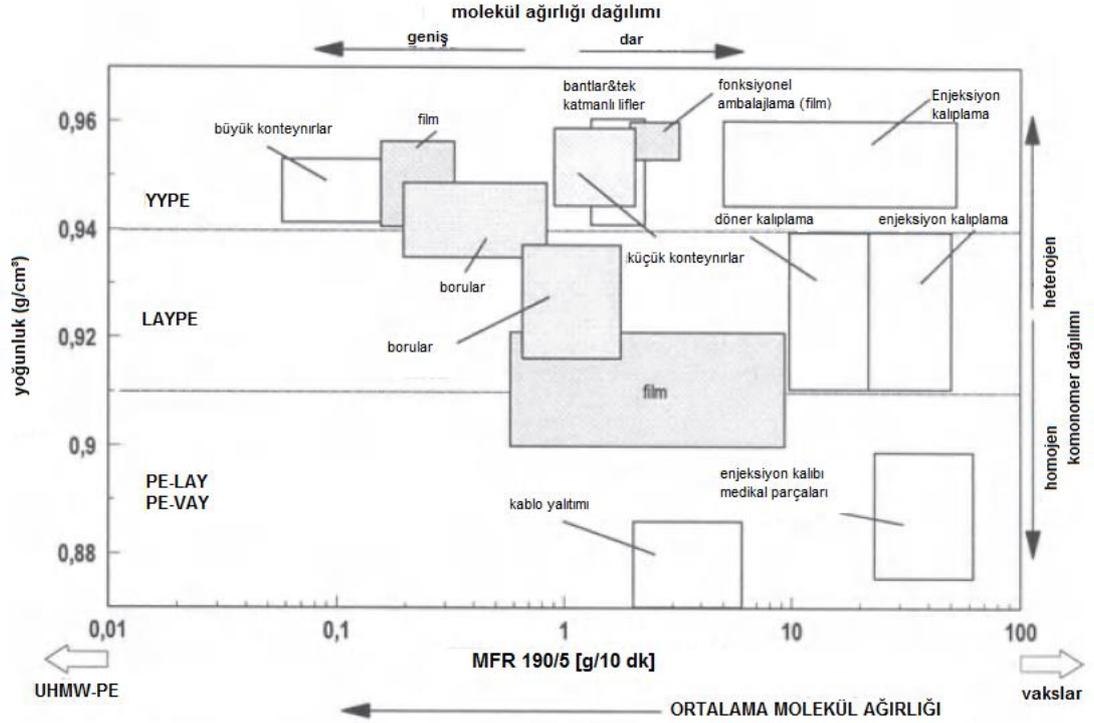
1950'li yıllarda Ziegler-Natta katalizörlerinin keşfedilmesiyle birlikte poliolefin endüstrisi gelişmeye başlamıştır. 2010 yılında yayınlanan CMAI raporuna göre polietilen ve polipropilenin 2009 yılı toplam üretimi 100 milyon tonu geçmektedir. Poliolefinlerde elde edilen bu yüksek başarının nedeni düşük üretim maliyetleri, iyi tanımlanmış molekül yapıları ve uygun katalizör ve polimerizasyon koşullarının tanımlanabilmesi ile kolaylıkla kontrol edilebilmeleridir [5]. Milenyumun üçüncü evresinden itibaren gelişim gösteren poliolefin endüstrisi bugüne kadar üretim kapasitesi veya talep miktarı açısından herhangi bir azalma göstermemiştir. Poliolefin endüstrisinin gelişimi, düşük maliyetli, düşük çevresel etkili polimerler ve prosesler ile minimum oranda kısıtlamayı gerektiren bir yaklaşım sergilemiştir. Poliolefinler, fiziksel ve mekanik özellikleri dolayısıyla kullanım alanlarının genişliği, toksik olmayan ve biyoyumlu yapıları, üretim ve kullanımları sırasındaki enerji birikimleri, düşük maliyetli ve kolaylıkla ulaşılabilir hammaddeleri, ekonomik, çok yönlü ve kirlilik yaratmayan üretim teknolojileri ile diğer plastıklere oranla çok fazla tercih edilmektedirler [6]. 2002 yılında yapılan bir araştırmada belirlenen dünyanın en büyük poliolefin üreticileri şekil 1.1'de gösterilmektedir [7].



Şekil 1.1 Dünyanın en büyük poliolefin liderleri,2002 [7]

Poliolefinler genel olarak polietilen ve polipropilen olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Diğer polimerlere göre kolay erişilebilir, hammadde temini kolay, çevresel olarak zararsız ve enerji kazanımı olarak da oldukça avantajlı olan polietilen bugün hayatımızın birçok alanında yer almaktadır. Uygun kokatalizör-katalizör sistemi ve polimerizasyon için uygun prosesin belirlenmesi ile polimer özellikleri ve yapısı açısından yeni ve çok fonksiyonlu birçok polietilen endüstriye kazandırılabilir [8]. Son çeyrekte oldukça başarılı bir yükseliş gösteren polietilenin ürün haritası, şekil 1.2’de polietilen eriyik akış hızı (MFR 190/5), yoğunluk ve komonomer miktarı değerlerine göre gösterilmektedir [6].

Yıllık %5 lik bir oranla artış göstererek üretimi 2005 yılında 66 milyon tonu geçen polietilen bugün termoplastik malzemeler içerisinde en çok kullanılan poliolefindir [9]. Polietilenin önemli bir çeşidi ve hacimsel olarak PVC ve PP den sonra en büyük ticari plastik olan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) için ise 2014 yılındaki raporlarda, toplam 57.5 milyon tonluk bir üretim kapasitesi ile dünya çapında 61.8 milyon dolarlık ciro elde edildiği belirtilmektedir. Ve bu değer 2022 yılına kadar 85.8 milyon dolara ulaşması beklenmektedir. Son beş yılda %22’lik artış gösteren global YYPE kapasitesinin %22’sini Orta Doğu, %16’sını Amerika, %14’ünü Çin ve %11’ini Batı Avrupa oluşturmaktadır [10-11].

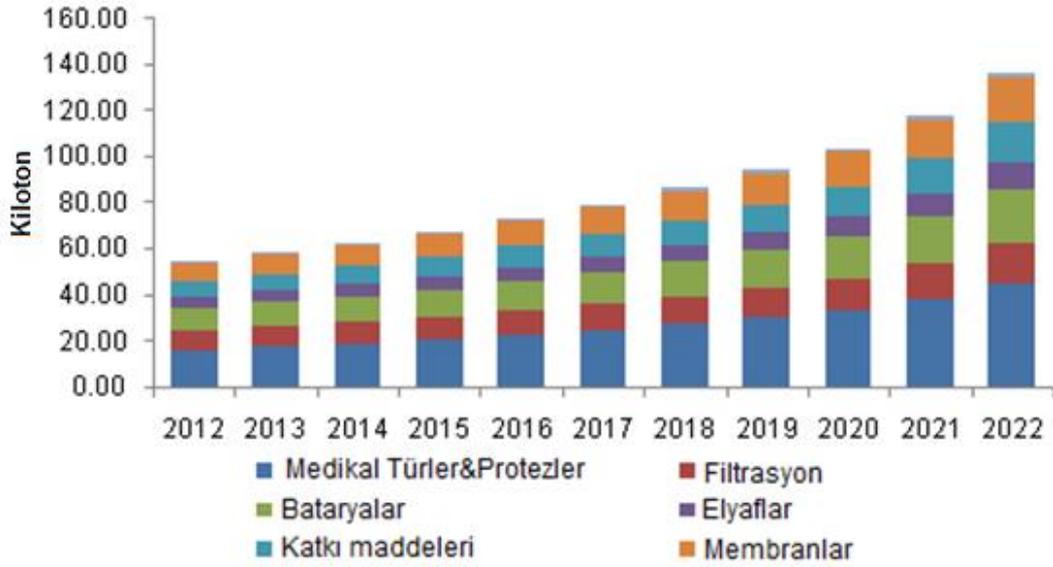


Şekil 1.2 Polietilen ürün haritası [6]

Türkiye'nin polietilen sektörü incelendiğinde ise yüksek ithalat düzeyinin korunacağı ve PE konusunda dışa bağımlılığın artacağı belirtilmektedir [12]. Yurtiçinde polietilen talebinin artması ile ithal hammadde oranının %89'a kadar çıkacağı ve 2013 yılı sonunda 2.5 milyar dolar olan ithalat rakamı 2018 sonunda 6,9 milyar dolara çıkacağı öngörülmektedir. Son 5 yılda, Türkiye PE ithalatının %14 arttığı, 815 bin ton olan ithalat miktarının ise 1.5 milyon tona çıktığı belirtilmektedir. PE ithalat oranları incelendiğinde, %17'sini AYPE, %22'sini LAYPE, %44'ünü YYPE ve %18'ini diğer PE çeşitlerinin (UHMWPE, XLPE, OYPE vb.) oluşturduğu görülmektedir. 2013 yılı sonunda ülke çapında toplam 1 milyon 794 bin ton PE kullanılmıştır, ancak yerli üretim bu tüketimin yalnızca 354 bin tonunu karşılamıştır. İthalat ortalama artış hızı olarak da en yüksek ülkeler arasında bulunan ülkemizde PE birim fiyatı 1700 dolar/ton ile 1661 dolar/ton olan küresel birim fiyatının üzerine çıkmaktadır [12].

Yüksek çarpma dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, yüksek fleksibilite ve kimyasallara ve katkı maddelerine karşı reaktivitesi oldukça düşük olan polietilenin stratejik bir çeşidi olan ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) küresel marketinin ise 2022 itibari ile 2.60 milyar dolara çıkması öngörülmektedir. 2014

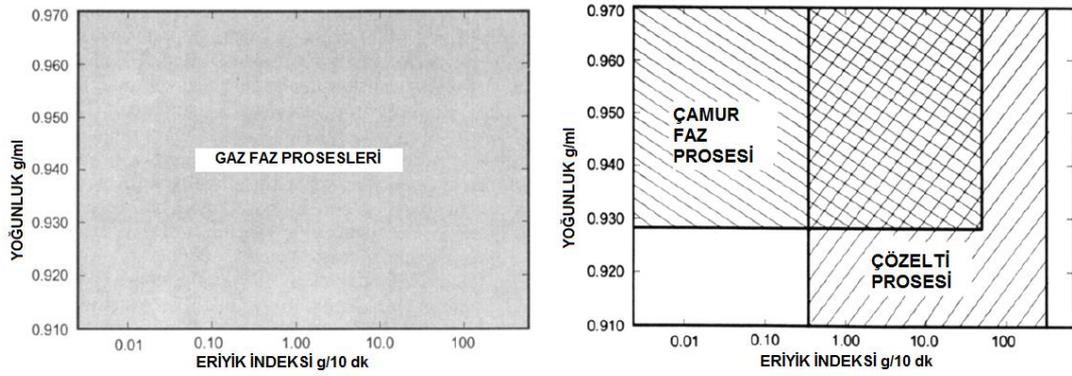
yılında alınan verilerde %28'lik bir dilimle en çok UHMWPE kullanımı sağlık ve protez alanında gerçekleşmiştir. 2014 yılında 180 kilotonluk bir market ihtiyacı olan UHMWPE talebinin, 2022 yılında 410 kilotona çıkması beklenmektedir. UHMWPE marketinin %75'ini Celonese Corporation, LyondellBasell ve Braskem üretici firmaları karşılamaktadır [13].



Şekil 1.3 UHMWPE uygulama alanları

Polietilen üretiminde başlıca çözelti, çamur ve gaz faz prosesleri kullanılmaktadır. Şekil 1.4'te polietilenin üretimi için kullanılan gaz, çözelti ve çamur faz proseslerinin karşılaştırılması yer almaktadır. Çamur faz polimerizasyonu ile üretilen polietilenler geniş bir akış indeksi aralığına sahip iken polimerin yoğunluk aralığı sınırlıdır, ancak çamur faz polimerizasyonu UHMWPE üretimi için uygun değerleri sağlamaktadır. Çözelti polimerizasyonu ile ise elde edilen polietilenin değer aralığı oldukça geniş olup, akış indeksi ile sınırlandırılmıştır ve 0.01 g / 10 dk. gibi çok düşük bir akış indeksi değerine sahip UHMWPE için uygun bir proses değildir. Gaz faz polimerizasyonunda ise yoğunluk ve akış indeksi değerlerine göre bir sınırlandırma yapılmamaktadır. Ayrıca çamur ve çözelti proseslerinde kullanılan çözeltilerin ayrılması gibi ek proseslerin ve ekipmanların gerekliliği hem maliyet hem de zaman kaybı açısından dezavantajlı olmaktadır. Gaz fazında ise daha basit ekipmanların kullanımı ve ortamda sıvı faz olmadığından viskozite ve çözünürlük gibi değerler sınırlayıcı faktör olarak bulunmamaktadır. Buna karşın gaz faz prosesinin de dezavantajları bulunmaktadır. Gaz fazın ısı transfer verimliliğinin sıvı faza göre

düşük olması nedeniyle ek olarak inert ısı transfer ajanı kullanılması gerekmektedir. Kullanılan yüksek aktiviteli katalizörler nedeniyle küçük parçacıklar ısı transfer yüzeylerinde, kompresör bıçaklarında reaktör kanallarında birikebilmektedir [14]. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde polimerizasyonlarda kullanılan reaktörün arka planda kaldığı görülmüştür. Bu nedenle polimerizasyonda sıvı fazın varlığını ve ek ekipman kullanımını kaldırabilmek, gaz fazında etilen polimerizasyonun verimliliğini araştırabilmek ve genelde kullanılan akışkan yataklı reaktörlerin dezavantajlarını yok edebilmek için mini/mikro reaktörler önemli bir alternatif olarak değerlendirilebilmektedir.



Şekil 1.4. Gaz, Çözelti ve Çamur faz proseslerinin karşılaştırılması [14]

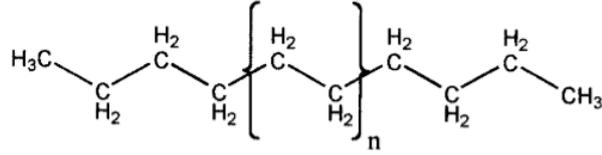
Son zamanlarda mini/mikro reaktörler kullanılarak yapılan kimyasal sentezler dikkat çekmektedir. Çünkü mini/mikro yapıların makro reaktörlere göre daha etkili kütle ve ısı transferinin olması, karışımların hızlı elde edilmesi ve alıkonma süresinin doğru bir şekilde kontrol edilmesi gibi önemli avantajları vardır. Mikro reaktörlerin avantajlarından biri olan etkili ısı transferi ise polimerizasyon reaksiyonlarının en önemli özelliklerinden biridir. Genellikle polimerizasyon sırasındaki ısı üretimi reaktör hacmi ile artmaktadır, ancak oluşan ısının uzaklaştırılma kapasitesi artan reaktör hacmi ile ters orantılı olarak azalmaktadır. Bunun sebebi reaktör hacmi arttığında yüzey alanı/hacim oranının azalmasıdır. Böylece reaktör duvarlarından atılan ısı miktarında düşüş gözlenmektedir. Bu yüzden mini/mikro reaktörler egzotermik polimerizasyon reaksiyonları için oldukça avantajlıdır. Reaktör boyutu azaldıkça ısı transferi daha hızlı ve sıcaklık kontrolü daha etkili gerçekleşmektedir. Böylece elde edilen polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı daha iyi kontrol edilmektedir [15-16].

Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ise, çok yüksek molekül ağırlığı nedeni ile sertlik, darbe dayanımı ve aşınma direnci olarak birçok malzemeden üstün özelliklere sahiptir ve literatür araştırılması yapıldığında yalnızca çamur faz polimerizasyonun ve genellikle kullanılan katalizörün geliştirilmesine yönelik çalışmalara yoğunlaştığı görülmektedir. Gaz faz etilen polimerizasyonları YYPE bazında literatürde var olmakla birlikte, belirtilen çalışmalarda etilen polimerizasyonun kinetiği ve kullanılan katalizör ile ilgili çalışmalar çamur faz prosesine göre oldukça az yer almaktadır. Yine de YYPE için yapılan çalışmalar benzer kimyasal yapıya ve proseslere sahip olduklarından dolayı UHMWPE için de referans alınabilmektedir. Mini/mikro reaktörler ile yapılan etilen polimerizasyonu çalışmaları ise yok denecek kadar az olup, UHMWPE 'in üretiminin gerçekleştirildiği Mini/mikro reaktör çalışması bulunmamaktadır. Malzeme özellikleri ve kullanım alanları olarak oldukça stratejik bir malzeme olan ve ülkemizde üretimi bulunmayan UHMWPE üretimi için yapılan bu çalışma büyük önem arz etmektedir. Sunulan çalışma gaz fazında ve başlangıç olarak yarı-kesikli mini reaktörde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle UHMWPE üretimi için önemli olan proses parametreleri belirlenerek bu parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu etkilerin araştırılmasında da Taguchi Optimizasyon Yöntemi kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1.Polietilen

Polietilen, oldukça geniş kullanım alanına ve çeşitliliğine sahip, plastik endüstrisinin en önemli malzemelerinden biridir. Basit bir kimyasal yapıya sahip olan polietilen, bir çift hidrojen atomu içeren kovalent bağlı karbon zinciri ve bu zincir uçlarını sonlandıran metil gruplarından oluşmaktadır [17]. Bazı polietilen reçineleri, yapılarında kimyasal formülü $-(CH_2-CH_2)_n-$ olan lineer polimer zincirleri içerirken, burada n değeri yaklaşık 1,000 ile 10,000 değerleri arasında değişir, diğer polietilen reçineleri ise zincirlerinde dallanmalar içermektedir [18]. Etilen monomerinde bulunan çift bağın polimerizasyon sırasında katalizör varlığında kırılması ile oluşan doğrusal polietilenin kimyasal yapısı şekil 2.1’ gösterilmektedir. Renksiz ve yanıcı bir gaz olan etilen gazı çoğunlukla petrol ürünlerindeki etan veya benzin fraksiyonlarının parçalanması ile elde edilmektedir [19].



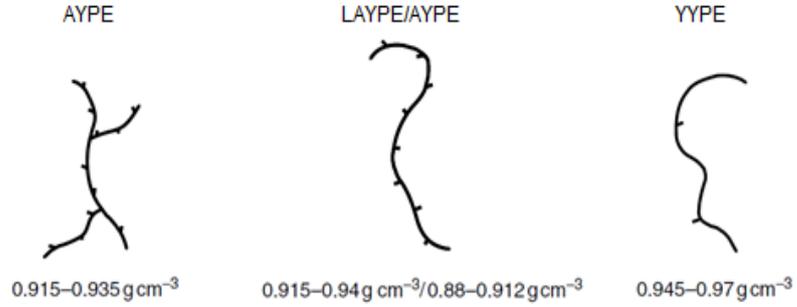
Şekil 2.1 Polietilen kimyasal yapısı [17]

Polietilen, film olarak çanta ve ambalajlarda, kaplama olarak kâğıt endüstrisinde, metal, tel ve cam yalıtımında, değişik sıvı, su, gıda ürünleri vb. için kullanılan şişelerde, kaplarda, evsel ve endüstriyel atık konteynirlerinde, oyuncaklarda ve değişik çeşitleri bulunan boru ve boru sistemlerinde kullanılmaktadır [20].

2.2.Polietilenin Sınıflandırılması

Etilen polimerizasyonu için yeni katalizörlerin ve yeni proseslerin keşfedilmesi ile tarih boyunca farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polietilen çeşitleri üretilmiştir. Bu sınıflandırma elde edilen polimerin akış indeksi denilen reoloji parametresine göre yapılmaktadır. Akış indeksi terimi de polimerin ortalama molekül ağırlığı ve kristalinite derecesi olarak tanımlanan zincir yoğunluğunu kapsamaktadır. Kristalin yapısı ve özkütle değerleri polietilen malzemenin işlenebilirliğini belirlemektedir [21]. Şekil 2.2 ve çizelge 2.1’de sırasıyla dallanma yapılarına göre

polietilenin sınıflandırılması ve polietilen çeşitlerine göre özelliklerinin değerlendirilmesi gösterilmektedir [22].



Şekil 2.2 Dallanma yapısına ve yoğunluğuna göre polietilenlerin sınıflandırılması [22]

Çizelge 2.1 Polietilen reçinelerin ticari sınıflandırılması [22]

		α-olefin içeriği, mol%	Kristalinite derecesi, %	Özkütle, g/cm³
Yüksek Yoğunluklu reçineler	YYPE	$0 < x < 0.5$	60-65	0,960-0,941
Ultra-yüksek molekül ağırlıklı reçineler	UHMA YYPE	0	39-75	0,935-0,930
Orta Yoğunluk reçineler	OYPE	$1 < x < 2$	45-55	0,940-0,926
Lineer Düşük Yoğunluklu reçineler	LAYPE	$2.5 < x < 3.5$	30-45	0,925-0,915
Çok düşük yoğunluklu reçineler	ÇAYPE	> 4	< 25	$< 0,915$
Düşük yoğunluklu reçineler	AYPE	0	45-55	0,910-0,940

2.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE/LDPE)

Alçak yoğunluklu polietilen, yoğunluğu $0.915-0.940 \text{ g/cm}^3$ değerleri arasındadır. Molekül ağırlığı 500 g/mol olan vaks yapılı ürünlerden başlayıp molekül ağırlığı 60000 g/mol olan çok sert ürünleri de kapsamaktadır. AYPE' i diğer polietilenlerden ayıran en önemli özelliği, polimer zincir yapısında hem uzun hem de kısa zincir dallanmalarının bulunmasıdır. Ayrıca polimer zincir yapısında, çeşitli polar komonomerleri de içermesi diğer bir özelliğidir. Yüksek basınç polietilen olarak da

bilinen AYPE, 810-2760 bar ve 132-332 °C basınç ve sıcaklık değerlerinde, boru sistemli (tubular) veya karıştırmalı reaktörler kullanılarak elde edilmektedir. Proses olarak yüksek basınç gerektiren AYPE üretiminin, yüksek enerji sarfiyatı ve ilk yatırım esnasında yüksek maliyet gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Birçok uygulamada kullanılan AYPE' in en geniş bölümünü film olarak işlenen sınıfı oluşturmaktadır [20].

2.2.2.Linear Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE/ LLDPE)

Polietileni daha düşük yoğunluklarda üretebilmek için, küçük miktarlarda α -olefin içeren yarı kristalin yapıda kopolimerler polimerizasyona katılmaktadır. Yüksek basınçlarda radikal polimerizasyon reaksiyonları ile üretilen LAYPE, yapısında uzun dallanmalar içerdiği için linear olarak adlandırılmakta ve molce %2,5-3,5 değerlerinde α -olefin içermektedir. LAYPE, kopolimerinde içerdiği α -olefin çeşidi ve içeriği, bileşimi, dallanma istikrarı, yoğunluk, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımlarına bağlı olarak çok farklı reçine tipleri içermektedir. Kullanılan olefinler 1-butene, 1-hexene, 4-metil-1-penten ve 1-oktendir. Ticari olarak üretilen ve yoğunluğu 0.925-0.915 g/cm³ aralığında olan LAYPE, molekül ağırlığı olarak ise dar bir aralığa sahip olmakla birlikte 50000-200000 g/mol değerlerinde üretilmektedir [21].

2.2.3.Orta Yoğunluklu Polietilen (OYPE/MDPE)

Orta yoğunluklu polietilen, üretim prosesinde molce yüzde 1-2 değerlerinde α -olefin kullanılan, yoğunluk değeri 0.940-0.926 g/cm³ ve kristalinite değeri %55-45 olan polietilenin önemli bir çeşididir. Orta yoğunluklu polietilen geomembran ve boru uygulamalarında kullanılmaktadır [21].

2.2.4.Çok Alçak Yoğunluklu Polietilen (VAYPE/VLDPE)

Çok alçak yoğunluklu polietilen, etilen ve kopolimerleri varlığında üretilen ve α -olefin içeriği molce yüzde 4'ten büyük olan bir polietilen çeşididir. Polimerin kristalinite derecesi %25'den, yoğunluğu ise 0.915 g/cm³'den daha düşüktür [21].

2.2.5.Çapraz Bağlı Polietilen (XLPE)

XLPE, peroksitler ve ultraviyole veya elektron demeti ışınlarının oluşturduğu serbest radikaller kullanılarak çoğunlukla orta yoğunluklu veya yüksek yoğunluklu polietilenin çapraz bağlanması ile üretilmektedir. Bunun yanı sıra vinilsilan bileşeni kullanılarak polietilen zincirinin çapraz bağlanması da sağlanmaktadır. Mükemmel çevresel stres gerilimi dayanımına (ESCR) ve çok düşük sürtünme katsayısına sahip olan XLPE ev sızdıran tesisatlarının boru sistemlerinde oldukça tercih edilmektedir [23].

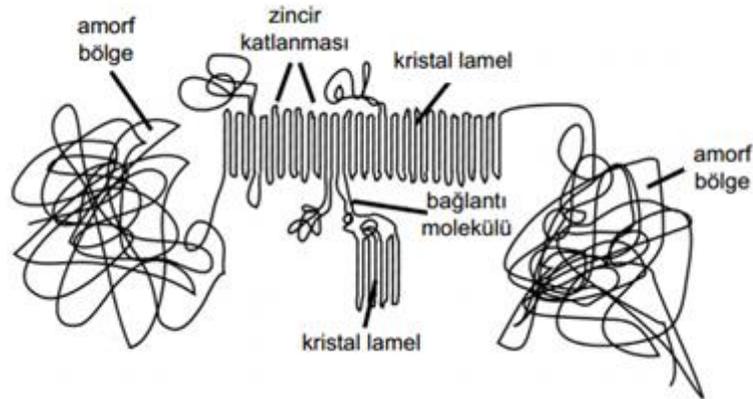
2.2.6.Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE/ HDPE)

Yüksek yoğunluklu polietilen genellikle Ziegler-Natta polimerizasyonu ile üretilmektedir. YYPE molekülleri lineer yapıda veya yok denecek kadar az dallanmaya sahiptir. Bu yüzden de malzeme oldukça serttir ve çekme direnci açısından da çok güçlüdür. YYPE' in aksine 1-20 bar gibi düşük basınç proseslerinde üretilen YYPE'in molekül ağırlığı 200,000-500,000 g/mol ve yoğunluk değeri 0.940-0.970 g/cm³ aralığındadır. Kimyasal olarak inert ve gazlara karşı geçirgen olan bu malzemenin başlıca kullanım alanları su boruları, tel ve kablo yalıtımı, plastik konteynırlar ve saklama torbalarıdır [24].

2.2.7.Ultra-Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), etilen gazının polimerizasyonu ile elde edilen, yoğunluğu 0.930-0.935 g/cm³ ve molekül ağırlığı 3-10 milyon g/mol değerlerinde olan lineer bir polietilendir. Yüksek molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin düzenli kristal yapısından dolayı UHMWPE, mühendislik plastikleri içerisinde yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı ile en sert ve en yüksek darbe dayanımına sahip termoplastiktir [25]. Ester, amid, hidroksil gibi gruplar içermediğinden kimyasal maddelere, UV ışınlarına ve mikroorganizmalara karşı oldukça dirençlidir. UHMWPE sahip olduğu malzeme özellikleri açısından önemli kullanım alanına sahip katma değeri yüksek bir malzemedir. Darbelere dayanıklı yapısından dolayı tekstil endüstrisindeki dokuma makinelerinin hareketli parçalarında, sürtünmeye karşı oldukça dirençli yapısından dolayı sentetik buz olarak buz pateni pistlerinde kullanılmaktadır. Medikal sanayide kalça, omuz ve diz implantlarında, tel ve kablo üretiminde ise birincil tabakaların üstlerinde mekanik

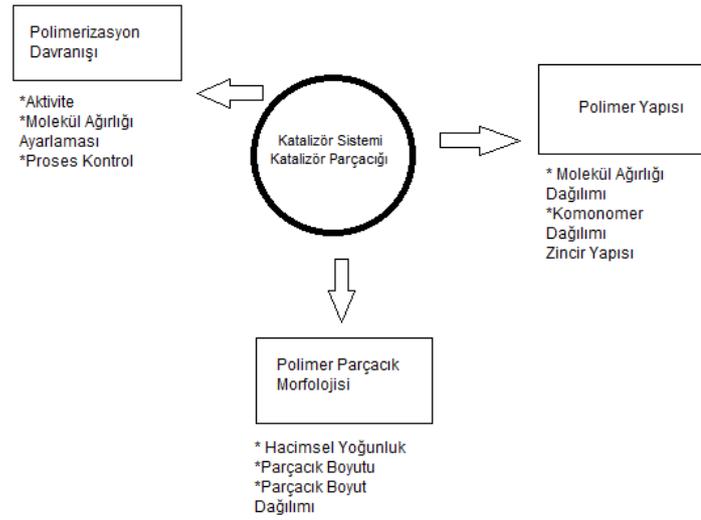
koruma sağlanması amacıyla yalıtım malzemesi olarak tercih edilmektedir. Otomotiv ve kağıt endüstrisinde, yüksek mekanik özelliklerinden dolayı sızdırmazlık halkası, kılavuz levha ve silme paneli olarak kullanılmaktadır. UHMWPE' in uzun ve düzenli zincir yapısı nedeniyle, %85 ve üzeri kristalinite derecesine sahip olarak üretilen fiberler, savunma sanayinde kurşungeçirmez yeleklerde ve kasklarda kullanılarak dayanma mukavemeti olarak çok yüksek, ağırlık olarak ise hafif ürünlerin üretimi için tercih edilmektedir [26]. UHMWPE, ilk olarak Karl Ziegler tarafından 1950'li yıllarda etilen gazının yüksek reaktivliğe sahip organotitanat katalizörlüğünde polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [24]. Polimerizasyon mekanizması ve yapısal olarak yüksek yoğunluklu polietilene (YYPE) benzeyen UHMWPE, optimize edilen proses şartları, kullanılan katalizörlerin bileşim ve aktivasyon farklılığından dolayı daha uzun zincir yapısına ve YYPE' nin 10-100 katı kadar yüksek molekül ağırlığına sahiptir.



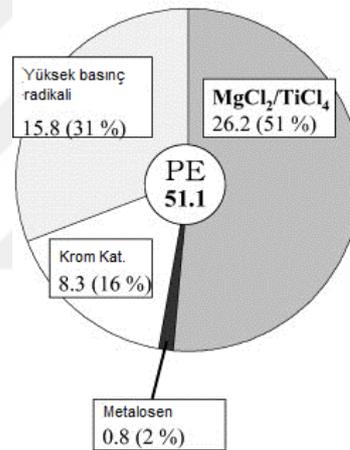
Şekil 2.3 UHMWPE kristal ve amorf bölgeler [22]

2.3. Etilen Polimerizasyonunda Kullanılan Katalizör Çeşitleri

Polietilenin üretimi ve gelişimi için anahtar rol oynayan katalizör sistemi polimer parçacık morfolojisi, polimer yapısı ve polimerizasyon koşulları için oldukça önemlidir. Katalizör sistemi proses ile mükemmel derecede uyumlu olmalıdır. Heterojen proseslerde (çamur ve gaz faz) polimerizasyon yalnızca polimer parçacıkları içerisinde gerçekleşir. Bu parçacıklar oluşan polimerlerin hacimsel yoğunluk, parçacık boyutu ve parçacık boyutu dağılımı gibi özellikleri katalizör sistemi ile doğrudan ilişkilidir. Şekil 2.4'te katalizör ve polimerizasyon arasındaki ilişki gösterilmektedir [8]. Şekil 2.5 ise genel olarak polietilen üretiminde kullanılan katalizörlerin yüzdelik dilimlerini göstermektedir [27].



Şekil 2.4 Katalizör sistemi ve polimerizasyon [8]

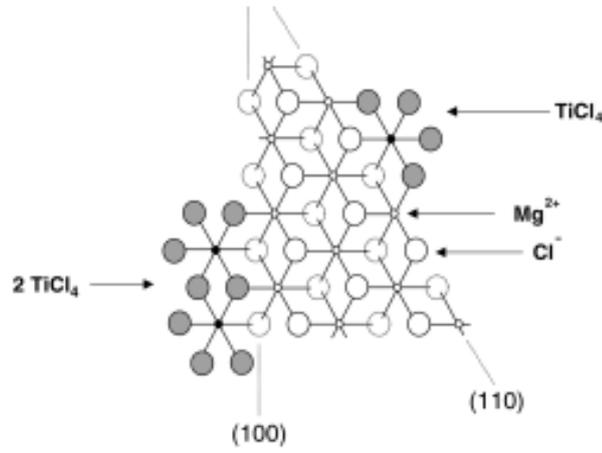


Şekil 2.5 PE üretimi için kullanılan katalizörlerin dağılımı, 2001 [27]

2.3.1. Ziegler-Natta Katalizörü

Ziegler-Natta (ZN) katalizörleri genelde TiCl₂ alt yapılı kullanılmakta olup, mikro kristalin çerçevede keskin noktalara sahip olduğundan oldukça benzer aktif birimler (site) içermektedir. Yüksek aktivite ve mükemmel polimer parçacık morfolojisinden dolayı en çok kullanılan ZN katalizörü MgCl₂ destekli TiCl₄'tür [28]. ZN katalizörleri genellikle magnezyum klorür, silika gibi inorganik bir yapı içerisinde desteklendirilir ve bu durumda katalizör aktivasyonunun artışı sağlanır. Katalizör yapısında kullanılan titanyum gibi geçiş metalleri genelde alüminyum alkil (triethylalüminyum, triisobütillalüminyum vb.) kokatalizörü varlığında aktif yapıya dönüştürülmektedir. Titanyum bileşenlerini destekli yapıya dönüştürmek için birçok

teknik kullanılmaktadır, genellikle titanyum tetraklorür, silika ve mikro kristalin yapıdaki magnezyum diklorür üzerine desteklendirilmektedir [29].

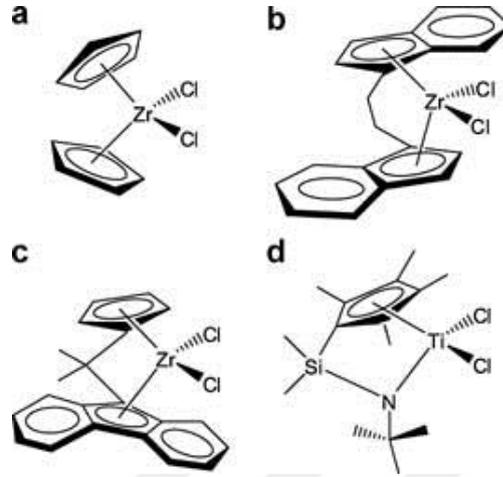


Şekil 2.6 Ziegler-Natta molekül yapısı [30]

2.3.2. Metalosen Katalizörü

Metalosen katalizörleri, ZN katalizörlerinin tek aktif birime sahip olan yapılarıdır. Heteroatomik ligandlara sahip organometalik bileşikler, metalosen (tek-site) katalizörleri olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan heteroatomik ligandlar, boraril, azaborolinil, piridinil, pirolil, indolil, karbazolil veya quinolinil gruplar, organometalik bileşikler ise titanyum, zirkonyum veya hafniyum gibi geçiş metallere aittir. Metalosen katalizörleri alkil alüminyum, alkil alüminyum halojenür gibi alüminoksan olmayan kokatalizörler ile aktive edilmektedir [29]. Tek-birim katalizörleri, hidrokarbon çözücülerde çözünebildikleri için homojen katalizörler olarak sınıflandırılmaktadır [20]. Ancak çamur veya gaz fazında kullanılmak üzere sentezlenen metalosen katalizörlerinin katı bir madde üzerine desteklendirilmesi gereklidir, böylece heterojen ortam içeren ticari Ziegler Natta proseslerinde kullanılmaları mümkün olabilmektedir [31]. Metalosen katalizörleri genellikle zincir dağılımı açısından yüksek oranda benzer yapıya ve dar bir molekül ağırlığına sahip YYPE ve LAYPE' in sentezinde kullanılmaktadır. Çözelti formunda veya inert taşıyıcılar üzerine destekli olarak uygulanmaktadır. Metilalüminoksan (MAO), metalosen katalizörleri için en yüksek verimli aktivatördür, ancak olefin polimerizasyonlarında kullanılan metilalüminoksanın iki dezavantajı bulunmaktadır: (i) katalizör yapısındaki geçiş metallerine oranla çok büyük miktarda MAO

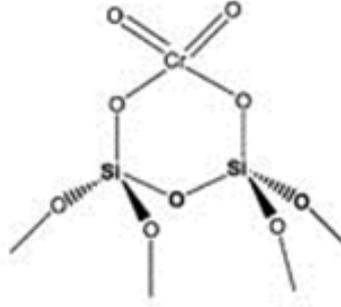
kullanılmaktadır. (ii) yapısında trimetilalüminyum içeren MAO geçiş metallerini indirgemekte ve katalizör aktivitesini düşürmektedir [31].



Şekil 2.7 Olefin polimerizasyonunda kullanılan metalosen katalizörlerinin yapıları: (a) Cp₂ZrCl₂, (b) rac-Et(Ind)₂ZrCl₂, (c) iPr(Flu)(Cp)ZrCl₂ and (d) Kısıtlı geometri katalizörü (CGC) [32]

2.3.3. Krom-Oksit Katalizörü

Phillips katalizörleri olarak da bilinen krom-oksit katalizörleri, YYPE' i lineer zincirler ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olarak sentezlemek için kullanılmaktadır. Benzer katalizörler aynı zamanda etilen/ α -olefin kopolimerlerinin sentezi için de tercih edilmektedir. Elde edilen bu polietilenler alçak yoğunluklu lineer polietilen (AYLPE) olarak tanımlanır ve yaygın olarak üretilen lineer alçak yoğunluklu polietilenden (LAYPE) ayırmak için de kullanılır. Bütün krom oksit katalizörleri inert gözenekli substratlar üzerine, genellikle silika, desteklendirilmektedir [33]. Phillips katalizörleri için aktivatör (kokatalizör) gerekli olmamakla birlikte polimerizasyonu başlatabilmeleri için yüksek sıcaklıklarda aktive edilmeleri gerekmektedir. Zincir transfer ajanı olarak kullanılan hidrojen ise krom katalizörleri için etkili olmamaktadır.



Şekil 2.8 Phillips katalizörü [32]

2.4. Polietilen Üretim Prosesleri

2.4.1. Çözelti Polimerizasyonu

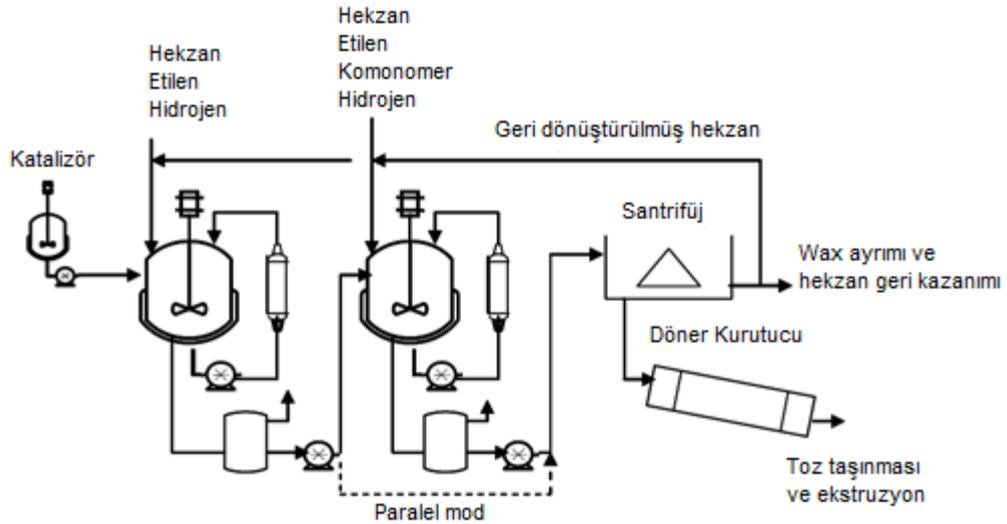
Çözelti polimerizasyonunda, etilen gazı hidrokarbon çözeltisi içerisinde çözdürülmekte ve katalizör sistemi 100 bar ve 200-300°C proses şartlarında, bu çözelti ile karıştırılarak reaktöre beslenmektedir. Elde edilen polimeri, çözelti ve monomer kalıntılarından ayırmak için birçok aşamadan geçirilmesi gerekmektedir [34]. Çözelti polimerizasyonu genellikle diğer proseslere göre daha kısa alıkonma süresine sahip olduğu için düşük molekül ağırlıklı polietilenlerin üretilebilmesi için uygundur. Kullanılan Ziegler-Natta katalizörlerinin çözücü içerisinde çözdürülebilmesi için homojen formda herhangi bir aktif destek yapısı katılmadan kullanılmaktadır. Ek olarak, elde edilen polimerin çözelti içerisinde çözülmüş halde olması gerekmektedir ki buda polimerizasyonun çalışma sıcaklığını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden reaksiyon sıcaklığı polietilenin erime sıcaklığı üzerinde belirlenmektedir, daha zayıf çözücüler için daha yüksek sıcaklıklar homojen çözelti polimerizasyonu için uygulanmaktadır [35].

WO 2001021668 A1 [29] patenti tek-birim katalizörler ve alüminoksan içermeyen aktivatörlerin kullanıldığı ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen üretimini kapsamaktadır. Deneyle molekül ağırlığını azaltan α -olefin komonomerleri, aromatik çözücü ve hidrojen yokluğunda yapılmıştır. Tek-birim katalizörü, organometalik bileşik olarak tanımlanan heteroatomik ligand (boraril, azoboranyl, piridinil, pirolil, quinolil) içeren geçiş veya lantanit metallere oluşmaktadır ve katalizöre oranla 0.5-50 mol değerlerinde alüminoksan içermeyen alkil alüminyum, alkil alüminyum halojenür, trialkilborür ile aktive edilmektedir. Polimerizasyonu kolayca kontrol edebilmek için 50-80°C sıcaklık ve 3.45-138 bar basınç değerleri ile

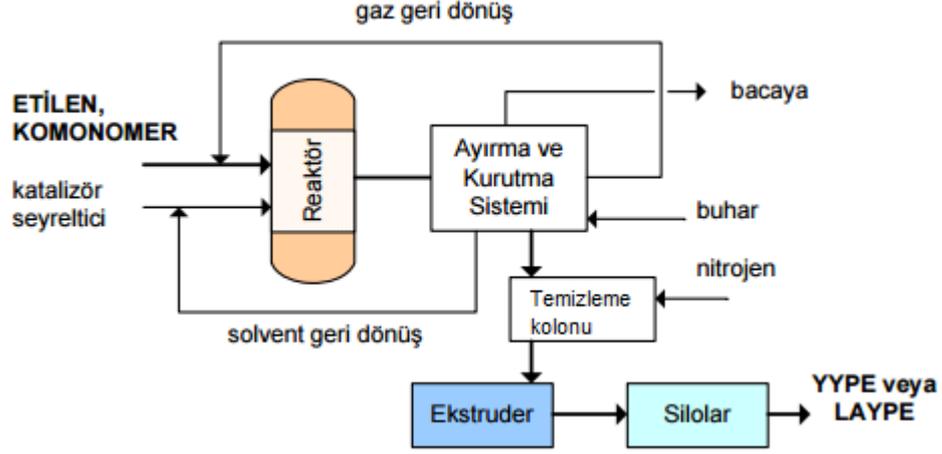
pentan, heksan, heptan gibi doymuş alifatik ve halkalı hidrokarbon çözücü kullanılarak çözelti polimerizasyonu uygulanmıştır.

2.4.2. Çamur (Slurry) Faz Polimerizasyonu

Çamur faz polimerizasyonu, inert bir seyreltici ortam içerisinde askıda kalmış olan heterojen katalizörler ve bu ortamda çözünen etilen gazı ile tam karıştırmalı tank reaktörlerinde (CSTR) gerçekleşmektedir [18]. Polimerizasyon, 5-10 bar, 80-90°C değerlerinde ve 100 m³ lük karıştırmalı reaktörlerde uygulanmaktadır. Kullanılan seyreltik çözelti heksan gibi düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbondur. Katalizör ve bileşenleri çamur formda reaktöre beslendikten sonra monomer akışı başlatılmakta ve uygun reaksiyon koşullarında (sıcaklık ve basınç) polimerizasyon gerçekleştirilmektedir. Elde edilen çözücünün ayrılması için polimer, santrifüjleme, akışkan yataklı kurutucuda kurutma gibi işlemlerden geçirildikten sonra son ürün olarak elde edilmektedir [36]. Şekil 2.9'da ve şekil 2.10'da YYPE üretimi için uygulanan Mitsui CX prosesi ve çamur faz prosesi genel gösterimi mevcuttur.



Şekil 2.9 YYPE üretimi için Mitsui CX prosesi [22]



Şekil 2.10 YYPE/LAYPE çamur faz prosesi [37]

Çizelge 2.2'de ise endüstride kullanılan çamur faz polimerizasyonu için uygulanan proses şartları gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Çamur Faz YYPE polimerizasyonu için reaktör şartları [22]

Proses	Reaktör Çeşidi	Çözücü	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Reaktör Basıncı (bar)	Kalma Süresi (saat)
Mitsui	Seri veya paralel bağlı 2 adet karıştırılmalı otoklav	Hekzan	80-85	<8	2
Basell (Hostalen Prosesi)	Seri bağlı 2 adet karıştırılmalı otoklav	Hekzan	80-85	<8	1-5 (reaktör başına)
Equistar-Maruzen-Nissan	Seri bağlı 2 adet karıştırılmalı otoklav	Hekzan	80-85	<11	2x2
Chevron-Philips	Tek Devre (çoklu-bacak)	İsobütan	85-100	30-35	1
Borealis-Borstar	Devre/Akışkan Gaz	Süperkritik propan	85-100	60-65	

Paulik vd. [38], UHMWPE'in molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımını kontrol edebilmek ve kinetik hesaplamalarını belirleyebilmek için çamur faz prosesini klasik Ziegler-Natta katalizörleri ile tek reaktörde ve çok aşamalı reaktörlerde gerçekleştirmiştir. Kullanılan reaktörler, polimerizasyon sırasında ortaya çıkan ısıyı uzaklaştırabilmek için dinamik güç dengeli olarak tercih edilmiştir. Elde edilen polimerler kristal yapı (morfoloji), molekül ağırlığı ve kimyasal bileşim olarak değerlendirilerek, sıcaklık, basınç, kütle transferi, karıştırma ve bileşenler proses kontrolü için parametre olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile katalizör aktivitesinin

azaldığı ve sıcaklığın monomer gazının çözüldüğü ortamdan ayrılmasında başlatıcı bir fiziksel etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca reaksiyona monomer, katalizör ve kokatalizör dışında hidrojen eklemesi yapılarak ve zincir transfer reaksiyonlarının kontrol edilmesi amaçlanarak orta molekül ağırlığında polietilenlerin (mPE) elde edildiği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda polimerizasyon hızını ölçebilmek için reaktör sıcaklığı ve basınç değerleri sabit alınarak ısı akış özellikleri reaksiyon kalorimetresi yöntemi ile ölçülmüştür.

WO 2013087185 A2 [39] patentinde Mg ve Ti bileşenlerini içeren katalizör sisteminin UHMWPE üretmek için kullanıldığı çamur faz sistemi açıklanmaktadır. Çalışmanın amacı parçacık çapı 200 µm'den küçük, hacimsel toz yoğunluğu yüksek, boşluk oranı (span ratio) düşük, yüksek katalizör aktivitesi ve molekül ağırlığında polietilenler üretmektir [39]. Nippon oil şirketinin sahip olduğu patent çalışması ise magnezyum dihalojenür - titanyum bileşiği (Mg:Ti= 0.05-10) ve alüminyum trihalojenür-silikon bileşiği (Al:Si =0.01-10) içeren katalizör sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çamur faz UHMWPE prosesini içermektedir. Bu çalışmanın amacı yüksek akışkanlığa sahip, lif içermeyen ve çözücülerde kolayca çözünebilen polimerler elde etmektir. Bu yüzden ürünlerin ortalama parçacık çapı küçük ve parçacık boyut dağılımı dar olmalıdır. Nihai ürünün molekül ağırlığı değerleri çizelge 2.3'te verilen intrinsik viskozite değerleri ile ölçülmüştür [40].

Çizelge 2.3 Katalizör yapısına göre elde edilen deney sonuçları
(Katalizör Miktarı: 10 mg, Sıcaklık: 70°C, Basınç: 9.8 bar)

No	Süre (dk)	MgCl ₂ / C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti (g/g)	AlCl ₃ / Si(OC ₂ H ₅) (g/ml)	Hacimsel Yoğunluk (g/cm ³)	İV (dl/g)	APD (µm)	Aktivite gPE/g kat.s
1	60	1,9/13,6	20/40	0,34	16,6	245	5500
2	60	1,9/13,6	10/40	0,31	16,0	230	4400
3	60	1,9/13,6	10/30	0,30	16,1	195	4800
4	60	1,9/54,4	20/40	0,33	16,0	210	5350
5	60	1,9/13,6	20/40 (SiCl ₄)	0,34	16,1	350	4900

Saudi-Basic Industries Corporation (SABIC)'in sahip olduğu W0 2009127410 A1 [41] numaralı patent çalışmasına göre 50-250 µm çapında ortalama parçacık boyutu,

100-350 kg/m³ hacimsel yoğunluğu ve parçacık boyut dağılımı 0.8 den yüksek olan polimerler 20-200°C ve 2-40 bar şartlarında gerçekleştirilen çamur faz polimerizasyonu ile üretilmektedir. Prosesteki katalizör, organik oksijen içeren Mg bileşeni ve titanyum alkoksit ile birlikte trietilalüminyum (TEA), triisobutilalüminyum (TIBA) veya tri-n-hekzilalüminyum gibi AlR₃ kokatalizörü kullanılarak elde edilmektedir. 10 litrelik otoklav reaktörü, patente göre hazırlanan etilen ve katalizör sistemine seyreltici olarak eklenen 5 litre hekzan çözücüsü ile 150 dk'lık polimerizasyonlarda kullanılmaktadır. Deneylerin sonucunda elde edilen polietilen 494 gram, 260 kg/cm³ hacimsel yoğunluğu, 83 µm ortalama parçacık boyutu ve 0.277 N/mm² akış değerindedir.

Padmanabhan vd. [42], MgCl₂ destekli TiCl₃ katalizörünü, Varsol çözeltisi içerisinde 75°C'de 2 saat kullanarak ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen üretmiştir. Molekül ağırlığı kontrolü için sisteme hidrojen beslemesi yapılmıştır. Etilen ve hidrojenin kısmi basınçları değiştirilerek verim, ortalama molekül ağırlığı, hacimsel yoğunluk ve ortalama parçacık çapı parametreleri belirlenmiş ve yüksek oranda kullanılan hidrojenin polietilenin molekül ağırlığını azalttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra basınç değerlerindeki artış hidrojen etkisinin aksine molekül ağırlığını arttırmıştır. Padmanabhan vd. [43] başka bir çalışmada ise aynı katalizör sistemi çamur fazda varsol yerine hekzan ile kullanılmış olup, çözücü ortamının polimer üzerindeki etkileri incelenmiştir. Önceki çalışmalarına ek olarak sıcaklık değerleri değiştirilmiş ve hekzan kullanımının molekül ağırlığı değerini azalttığı gözlemlenmiştir.

Padmanabhan vd. [44] UHMWPE' in molekül ağırlığını analiz ederek Al/Ti oranı, kokatalizör/katalizör türü ve kullanım miktarlarının etkisini incelemiştir. Katalizör yapısındaki fazla Al, sonlandırma reaksiyonunda büyüyen zincire transfer olduğundan polimerizasyonda Al/Ti oranı çok önemlidir. Kullanılan katalizörler, titanyum içeriğine göre hazırlanarak AlRR'₂ (eşit miktarlarda TIBA ve isopirenialüminyum) ve TEA kokatalizörleri de karşılaştırılmıştır. TEA aktivasyonu ile kullanılan katalizör sisteminde, AlRR'₂ ye göre daha iyi verim değeri elde edilmesine karşın, TEA içerisindeki alüminyum zincir transfer ajanı olarak davrandığı için polietilenin molekül ağırlığını düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Çamur faz polimerizasyonun kinetiği üzerinde farklı çözücülerin kullanım etkisi ise Padmanabhan ve Sarma [45] tarafından çalışılmıştır. Magnezyum etoksit/ titanyum tetraklorür ve TIBA/ isopirenialüminyum (IPRA) kullanılarak hazırlanan Ziegler-Natta katalizörü (A) ile di-isobütil ftalat iç donoru eklenerek oluşturulan Ziegler-Natta (B) katalizörü karşılaştırılmıştır. Aktivasyon enerjisi 5-12 kcal/mol olarak belirlenmiş ve etilen derişiminin polimerizasyon kinetiği üzerinde direkt olarak etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşamada kokatalizör/katalizör oranı ve sıcaklık parametreleri sabit tutulmuştur. Yapılan deneylerin sonucu olarak, etilenin çözünürlüğünün, çözücü ortamından etkilendiği ve çözücüdeki karbon sayısı arttığında etilen çözünürlüğünün azaldığı gözlemlenmiştir.

Çift destekli $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ katalizörü TEA kokatalizörlüğünde ve hidrojen zincir transfer ajanı kullanılarak UHMWPE üretimi için kullanılmıştır [46]. Çalışma için optimum koşullar 55-70 °C sıcaklıkları arasında TEA:Ti=770:1 ve %50-60 kristalinite oranında, viskozite ortalama molekül ağırlığı 3.42×10^6 g/mol olan polietilen için belirlenmiştir. Bu çalışmada TEA oranı optimum değerden daha yüksek oranda çalışıldığında ve sistemde gereğinden fazla H_2 kullanıldığında polimerizasyon aktivitesinin azaldığı gösterilmiştir. Kristalinite ve erime noktası değerleri ise başka bir çalışmada YYPE ile karşılaştırılmaktadır [15]. Katalizör yapılarının SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizör ve TEA' un sert bir şekilde reaksiyona girdiği ve polimerizasyonun ilk dakikalarında bu durumun katalizörün küresel yapısında zarara sebep olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın amacı polimerizasyon sırasında parçacık yapısında etkili olan faktörleri belirlemektir. Başka bir çalışmada ise MgCl_2 ve SiO_2 tarafından desteklendirilen TiCl_4 katalizörleri, Zohuri vd. [47] tarafından etilenin polimerizasyon verimliliğini ve sıcaklık, basınç ve sisteme eklenen hidrojen gibi parametrelerin etkilerini incelemek için kullanılmıştır.

WO 1991002012 A1 [48] çalışmasında, molekül ağırlığı 1×10^6 ile 25×10^6 g/mol aralığında değişen, çok yüksek molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polietilenler üretilmiştir. Bu çalışmada Ziegler-Natta katalizörleri yerine bis(siklopentadienil) bileşenleri ve Grup IVB metalleri içeren katalizörler MAO aktivatörler ile birlikte kullanılmıştır. Çamur faz polimerizasyonu 1 L otoklav reaktörde 60 °C ve 6.2 bar şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Polietileni ultra yüksek molekül ağırlıklarında üretebilmek için kullanılan başka bir patentte ise [49] kil, aktivatör ve geçiş metali içeren yarısı piridin içerikli tek-birim katalizörleri kullanılmıştır. Çamur faz polimerizasyonu, 75-135 °C sıcaklıklarında ve 34-138 bar basınçlarında gerçekleşmekte olup, kil polietilenin mekanik özelliklerini geliştirmek için eklenmiştir. 8-quinolinoksitanyum tribenzil, silika ile desteklendirilerek 70°C'de 1 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polietilen 5.25×10^6 g/mol molekül ağırlığı, 0.32 g/cc yoğunluğu ve 33100 kg PE/mol kat./s katalizör aktivitesine sahiptir [52]. Köprülü ve köprüsüz indenoindol geçiş metal kompleksi, alüminoksan ve bor aktivatörü içeren grup 4 geçiş metal bileşiği, UHMWPE üretebilmek için WO 2013020896 A1 [50] numaralı patentte kullanılmıştır. Katalizör sisteminin sertliği, katalizör aktivitesinde ve katalizörün kullanım ömrünü arttırmıştır. Çalışmada $MgCl_2$ destekli Ti ve Zr bazlı bidandat iminonaftoller 60°C, 5-25 bar ve 0.03 mM katalizör konsantrasyonunda kullanılmıştır.

EP 2591021 A2 [51] çalışması ise katalizör olarak fenolat eter ligandlarının grup 4-komplekslerinin kullanılması ile molekül ağırlığı değeri 20×10^6 'dan yüksek molekül ağırlıklı polietilen üretimini göstermektedir. Patent, 50 mikrondan küçük çaplı silika, alüminyum, kil, zeolit veya magnezyum klorür ile desteklendirilen aromatik grup ve Hf ve Zr metallerinin kombinasyonlarını içeren grup 4 komplekslerinin kullanımını özetlemektedir. Bu çalışmada UHMWPE' i karakterize etmek için ek olarak bazı parametreler belirlenmiştir. Katalizördeki zirkonyum ve alüminyum miktarları ağırlıkça 40-160 ppm aralığında olmalı, ayrıca katalizör yapısı bor içermemelidir. Ek olarak, polimer parçacıklarının ortalama parçacık çapı (d_{50}), 10-1500 μm arasında olmalıdır. Çamur faz polimerizasyonları, 65-85°C de, 4-40 bar şartlarında ve 15-210 dk gerçekleştirilerek, etilenin hacmine oranla %0-10 miktarlarında hidrojen polimerin molekül ağırlığını ayarlamak için sisteme eklenmiştir. Quinolinoksi ve piridinoksi ile hazırlanan tek-birim katalizörler ise yüksek molekül ağırlıklı polietilenler üretebilmek için 6020493 (1999) numaralı patentte kullanılmıştır. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı değerinde artış ve fiziksel özelliklerinde iyileştirme sağlanmıştır [52].

Jones Jr. [53] tarafından ise Ziegler-Natta ve Metalosen katalizörleri farklı sıcaklık ve basınç parametrelerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. DEAL, TIBA ve MAO

aktivatörleri, çözücü ve paslanmaz çelikten yapılmış karıştırmalı tank reaktörler çalışmada uygulanmıştır. Destekli $TiCl_3$ katalizörlerinin daha iyi aktivite değerleri vermesinin yanı sıra, bisetilsiklopentadienil hafniyum diklorür ve bisfluorin zirkonyum diklorür molekül ağırlığı değeri açısından daha başarılı sonuçlar göstermiştir.

Mitsui Chemicals [54] tarafından keşfedilen post-metalosen tanımlı Bis (fenoksi-imin) geçiş metal kompleksleri ise molekül ağırlığı karakteristiklerini geliştirmek için ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen üretiminde kullanılmıştır. Khaubunsongserm vd. (2013), N-(3,5-diklorosalisilidin)-2', 6'-difloroanilin, N-(3,5-dibromosalisilidin)-2', 6'-difloroanilin, N-(3,5-diiyodosalisilidin)-2', 6'-difloroanilin ligandlarını, Cl, Br ve I halojenleri ile değiştirerek bis(fenoksi-imin) katalizörlerini sentezlemişlerdir. Çalışma, elde edilen komplekslerin geometri optimizasyonlarını ve enerji hesaplamalarını gösteren Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi (DFT) analizlerini içerdiğinden dolayı oldukça özgündür. Ek olarak, katalizör aktivitesi için eklenen fenoksi-halojenürlerin etkisini araştırabilmek için molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı karakteristikleri farklı sıcaklık, katalizör, MAO derişimi ve polimerizasyon süresi için analiz edilmiştir [55].

UHMWPE üretimi için, MAO ile aktive edilmiş bis(fenoksi-imin)tityum diklorür katalizörü Talebi vd. [56] tarafından kullanılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı karşılaştırılmıştır. Çalışmada elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı, 1000000 g/mol' ü geçiyorsa eriyik reometri, altında ise jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi ile ölçülmüştür. Deneyler süresince analiz edilen ilk parametre polimerizasyon süresidir ve molekül ağırlığını olumlu yönde etkilemiştir, ancak buna bağlı olarak polimerlerin HI (heterojenlik indeksi) değeri de yükselmiştir. Bu parametrenin aksine, yüksek sıcaklık değerleri ise etilen çözünürlüğünü, monomer derişimini ve çoğalma reaksiyonunun süresini azaltmıştır. Çoğalma evresi polimerizasyonun en önemli aşamalarından biridir, zincir transferinin aktivasyon enerjisi çoğalmadan daha yüksek olursa zincir gelişimi kırılabilir ki buda daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna sebebiyet verir. Sonuç olarak bu çalışmada kokatalizör/katalizör oranı, MAO' nun büyük oranda fazla kullanımı polimerizasyon polaritesini etkileyen olumsuz parametreler olarak belirlenmiştir.

Önceki çalışmalardan da görüldüğü üzere metalosen katalizörleri genellikle destekli ve MAO, TEA veya DEAL kokatalizörler ile aktive edilerek kullanılmaktadırlar. Böylece katalizör yapısı heterojen olmakta ve aktif birim heterojenliği polimerin molekül ağırlığı dağılımını yükseltmektedir. Silika ile desteklendirilen metalosen kompleksi, MAO ile aktive edildiğinde istenilen özellikleri karşılamamaktadır. Gözenek çapının, gözenekliliğin ve destek olarak kullanılan silika yapısının kullanıldığı Tisse vd.'in [57] çalışmasında ise, kinetik parametrelerin, molekül ağırlığı ve HI değerinin molekül özelliklerini nasıl etkilediğini araştırılmıştır. Katalizördeki destek, yapıyı sabit forma getirmek ve polimer morfolojisini kontrol edebilmek için kullanılmıştır. Destek parçacıklarının çapını arttırmak, daha uzun indüksiyon periyoduna ve daha yavaş polimerizasyon hızına neden olmuştur. Katalizör yapısının aktivasyonunu yüksek oranda gerçekleştirebilmek için silika desteğinin yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiği bu çalışmada öne sürülmüştür. Ancak deney sonuçlarına göre gözenek hacmini ve silika yüzey alanını arttırmanın katalizör kompleksinin aktivitesinde çok önemli bir etkisi olmadığı ve dahası molekül ağırlığı ve aktif destek miktarı arasında herhangi bir ilişkinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Chen vd. [58] yüksek oranda aktif nikel katalizörlerini diğer çalışmalardan farklı olarak dallanmış UHMWPE elde etmek için kullanmıştır. Tolüen bu çalışmada çözücü olarak kullanılmıştır, bunun sebebi ise nikel katalizörün polar çözücülere karşı hassas olmasıdır. Dallanma özelliği H-NMR spektroskopisi ile tayin edilirken, metil dallanmaları C-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Çalışmalarda polietilen molekül ağırlığı 3×10^6 g/mol e kadar ulaşmıştır. Bu çalışmaya göre nikel katalizörü 50°C veya altındaki sıcaklıklar için etilen polimerizasyonunda aktif katalizör olarak rol almaktadır.

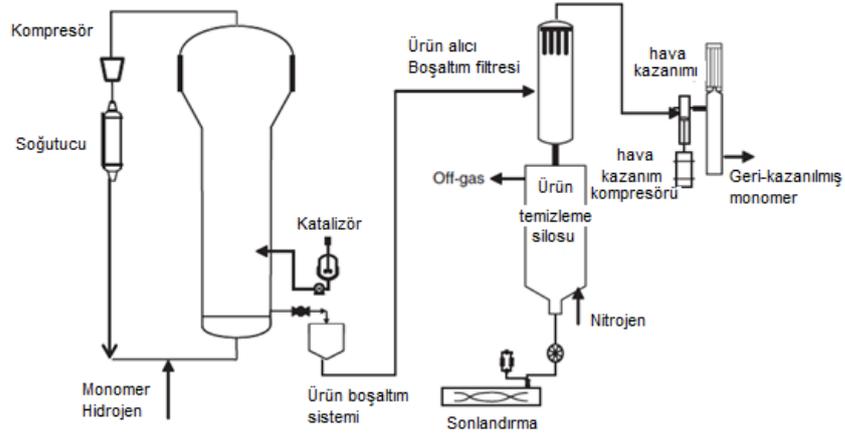
Titanyum bazlı yeni bir katalizör olan GuaTiLCl₂ (Gua'nın anlamı 1,2-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,3-dietilguanidinato, L ise fenoksit veya amid gibi bir monoanyonik ligand), yüksek molekül ağırlıklarında ve aktivitelere polietilen üretebilmek için Hass vd. [59] tarafından sentezlenmiştir. Ligandların bağ uzunlukları ve açılarını belirten özellikleri çalışmada yer almaktadır. Belirtilen prosedüre göre hazırlanan beş farklı kompleks, metilalüminoksan kokatalizörlüğünde 2 bar, 50°C ve 15 dk süre ile tolüen içerisinde gerçekleşen etilen polimerizasyonunda

kullanılmıştır. Sonuç olarak, 1. ve 3. kompleksler 20000 g/mol molekül ağırlığı ve 2.5 HI değerleri göstermiş, kompleks 2 ile polimerizasyon gerçekleştirilememiştir. Gua ligandlarının kullanımı, titanyum merkezine daha fazla elektron vermesi açısından avantajlıdır ve bu durum yapıdaki π bağlarının artmasına bağlı olarak Ti-N bağlarının kuvvetini arttırmaktadır. Ek olarak, polimerizasyondaki zincir transferi metilalüminoksandaki trimetilalüminyuma olan ligand transferi ile tanımlanmaktadır. Bu yüzden, bu transferi engellemek için, yapıdaki serbest TMA' u ayırmak üzere kullanılan MAO kokatalizörü kurutulmuştur ve ikinci kısımda zincir transferi olmaması nedeniyle daha yüksek molekül ağırlıkları, fakat aynı zamanda daha yüksek HI değerleri elde edilmiştir.

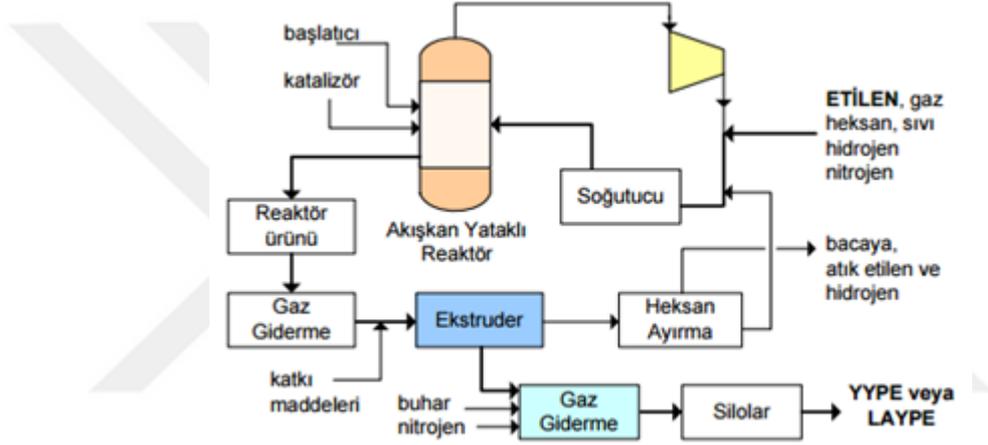
Jones ve Armoush [24] klasik Ziegler-Natta, metalosen ve non-metalosen katalizörleri kullanarak elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı ve aktivite özelliklerini karşılaştırmıştır. Ziegler-Natta katalizörleri DEAL, TEA veya MAO ile aktive edilerek katalizörün aktivitesini arttırmak için desteksiz ve $MgCl_2$ veya silika destekli olarak sentezlenmiştir. Buna karşın, metalosen katalizörleri ile elde edilen polimerler yeterli molekül ağırlıklarında daha iyi parçacık boyut dağılımı göstermiştir. Fenoksi-imin katalizörleri ise aktivite ve molekül ağırlığı açısından en iyi sonuçları göstermiştir. Pokasermsong ve Praserthdom [60] ise yeniden kristallendirme metodu ile elde edilen $MgCl_2$ destekli ve kimyasal metot ile elde edilen $Mg(OEt)_2$ destekli katalizörleri etilen polimerizasyonu için karşılaştırmıştır. XRD ve TGA sonuçları göstermiştir ki polimerizasyon sırasında $Mg(OEt)_2$ 'de $MgCl_2$ 'e dönüşmüştür, bu yüzden direkt olarak $MgCl_2$ 'ü destek olarak kullanmak $Mg(OEt)_2$ kullanılan metoda göre daha yüksek aktivite değerleri elde edilmesini sağlamıştır.

2.4.3. Gaz Faz Polimerizasyonu

Gaz Faz polimerizasyonu için endüstride akışkan yataklı veya karıştırmalı basınç reaktörleri kullanılmaktadır. Polimerizasyon 80-100°C ve 7-20 bar değerlerinde gerçekleştirilmektedir. Etilen gazı reaktöre dağıtıcı bir plakadan geçerek beslenmekte olup, katalizör reaktöre yatak şeklinde yerleştirilmektedir. Proses, polimerin erime noktasına yakın yapıldığı için uygun sıcaklık ve katalizör akış kontrolü yapılmalıdır [22]. Şekil 2.11 ve şekil 2.12'de etilen gaz faz prosesi için kullanılan Unipol prosesi ve standart proses şartları gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Polietilen üretimi için Unipol prosesi [22]



Şekil 2.12 YYPE/LAYPE gaz fazı akışkan yatak polimerizasyonu [37]

Çizelge 2.4’de ise endüstride kullanılan gaz faz polimerizasyonu için uygulanan proses şartları gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Akışkan-yatak prosesleri için genel reaktör şartları [22]

Proses	Reaktör Çeşidi	Operasyon Modu	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Reaktör Basıncı (bar)	Kalma Süresi (saat)
Unipol (Univation)	Akışkan Yatak	Yoğuşmalı/ Super Yoğuşmalı	90-110	20-25	~2
Lupotech G (Basell)	Akışkan Yatak	Yoğuşmalı	90-110	20-25	~2
Spherilene (Basell)	2 Akışkan Yatak	Yoğuşturmasız	70-90	20-25	~3
Innovene (Ineos)	Akışkan Yatak	Yoğuşmalı			~2

Tioni vd. [61] tarafından yapılan gaz faz polietilen polimerizasyonu dolgulu yataklı ve durgulu akım (packed bed stopped flow) mini reaktör (3 ml) sisteminde, zirkonesen kompleks ($\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$) katalizörü ve NaCl parçacıkları yatak dolgu malzemesi olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan durgulu akım reaktörleri ile polimerizasyonda ısı transferinin kontrol edilme mekanizması ve destekli metalosen katalizörü üzerinde gerçekleşen etilen polimerizasyonunun nasıl bir ilişki içerisinde olduğu analiz edilmektedir. Gaz fazında karşılaşılan en önemli sorun, polimerizasyonun ilk aşamasında parçacıkların fazla ısıtılması ve polimerizasyonun ekzotermik doğasından dolayı gerçekleşen sıcaklık sapmaları nedeni ile polietilenin erimesi (130°C), reaktörde birikim ve tıkanmaların gerçekleşmesidir. Bu nedenle verimli ısı aktarımının sağlanabilmesi polietilen üretiminde en önemli parametredir. Dalgulu yataklı reaktörler için kullanılan parçacık-gaz ısı transferi denklem 2.1 ile ifade edilmektedir. Çalışmada varılan en önemli sonuçlardan biri polimerizasyonun ilk aşamalarında düşük gaz hızlarında çalışılarak parçacıkların fazla ısınmasının engellenebilmesidir.

$$Nu = C + Re^a + Pr^b \quad (2.1)$$

a ve b, 0 ve 1 arasında değişen pozitif değerlerdir.

Nu: Nusselt Sayısı, Re: Reynold Sayısı, Pr: Prandlt Sayısı

$$Nu = \frac{hD_p}{k_f} \quad (2.2)$$

$$Re = \frac{\rho_f V_s D_p}{\mu_f (1-\varepsilon)} \quad (2.3)$$

$$Pr = \frac{Cp_f \mu_f}{k_f} \quad (2.4)$$

h parçacık ve ortam arasındaki ısı transfer katsayısı, D_p katalizör çapı, k_f akışkanın termal iletkenliği, ρ_f akışkan yoğunluğu, V_s akışkan yüzeysel hızı, μ_f akışkan viskozitesi, ε yatak gözenekliliği ve Cp_f ise akışkan spesifik ısısı olarak tanımlanmıştır.

Bergstra [35] etilen gazının çamur faz, gaz faz ve çözelti polimerizasyonlarının katalitik çalışmalarını önemli ölçüde incelemiştir. Etilen polimerizasyonunun çamur ve gaz fazında kinetik denklemlerinin karşılaştırılmasının yapılabilmesi için, polimerizasyon çamur fazda başlatılarak gaz fazında devam edilmiştir. Çamur fazda

kullanılan hekzan çözeltilisi ortamdan alınarak gaz faz için kullanılacak olan yatak malzemesi reaktöre eklenmiştir. Çalışmalarda gaz-sıvı kütle aktarımı ve difüzyon sınırlamaları ihmal edilmiştir. Reaksiyon hızı monomerin hacimsel derişimine bağılı olarak belirlenmiştir. Bu derişim çamur fazda etilenin hekzan içerisindeki çözünürlüğü, gaz fazında ise etilen gaz yoğunluğu ile ifade edilmektedir.

Yapılan gaz faz polimerizasyonu prosesleri 40-80 °C sıcaklık ve 3.5-6.5 bar basınç değerlerinde gerçekleştirilmiştir, gaz fazın ısı aktarım katsayısı düşük olduğundan inert ısı transfer ajanı olarak NaCl, teflon vb. yatak malzemesi olarak kullanılmıştır. Yatak malzemesi katalizörlerin uygun dağılımı, parçacıklar ve reaktör duvarı arasında daha iyi ısı transferi ve reaktörde sıcaklık ölçümlerinin daha güvenilir olmasını sağlamıştır [45]. Etilen polimerizasyonunda çamur faz kinetiğinde ise gaz-sıvı kütle transferi sınırlamaları, çözeltili ve polimer içerisindeki monomerin denge derişimleri ve difüzyon sınırlamaları önemli parametrelerdir. Literatürde yapılan çalışmalarda basınç ve sıcaklık etkisi ile gaz-sıvı kütle transferi değerleri fiziksel adsorpsiyon tekniğı ile belirlenmiştir [44].

Replika fenomeni polimer yapısının katalizör yapısından transfer edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle parçacık morfolojisi katalizörlü olefin polimerizasyonlarında olmazsa olmaz bir rol oynamaktadır. Katalizör morfolojisinin başlangıç evresinde parçalanması önem arz etmektedir ve 3 parametreye bağılıdır: destek malzemesinin yapısı, reaksiyon şartları ve polimerizasyon türü [62]. Polimerizasyonun ilk aşamalarına dikkat çekmek için durgulu (stopped flow) akım ve kısa duruşlu (short stop) reaktör çalışmaları dikkati çekmektedir. Bu iki metot, deneysel kurulum ve polimerizasyon türü açısından birbirinden farklılık göstermektedir. Özetlemek gerekirse, durgulu akım metodunda polimerizasyon iki akışla başlatılır ve sonlandırma ajanı ile bitirilir [63]; Ancak kısa duruşlu metot katalizör yatağı üzerinden geçen bir besleme akımı ile gerçekleştirilmektedir. Durgulu akım reaktörleri aynı zamanda sonlandırmalı akış reaktörleri olarak da adlandırılmaktadır, fakat bu reaktörler sonlandırma kısmını anında tespit ederken, sonlandırmalı reaktörler reaksiyonu kimyasal olarak sonlandırılmakta ve algılama kısmı çevrim dışı olarak yapılmaktadır [64]. Durgulu akım reaktörleri çamur faz polimerizasyonlarında kullanılırken kısa duruşlu metot gaz faz polimerizasyonları için uygulanmaktadır.

Martino vd. [65] katalizör ve polimer parçacığı analizleri polimer yapısını kontrol edebilmek için etilen polimerizasyonun ilk aşamalarını polimerizasyonu heptan içerisinde doymuş halde bulunan karbondioksit ile sonlandırarak çalışmışlardır. Bu metot ile birlikte etilenin kısa polimerizasyon süreleri incelenme fırsatı bulmuştur. Çalışmadaki reaktör, T-karıştırıcı ile sağlanan karışma bölgesi, kontrollü polimerizasyon süresini genişletmek için eklenen bir erteleme hattı ve katalizörün zehirlendiği sonlandırma bölümü içermektedir. İstenen akış hızlarını sağlamak için giriş ve çıkış akımlarındaki basınç farklarından yararlanılarak, tıkanmayı engellemek için vana gibi herhangi bir yan donanım kullanılmaması da bu çalışmanın en önemli çıktılarından biridir. Etilen polimerizasyonu çamur faz polimerizasyonu ile 80°C ve 8 bar değerlerinde TEA kokatalizörlüğünde heptan içerisinde gerçekleştirilmektedir. CO₂ ile sonlandırma metodu reaktörü soğutma metodundan daha hızlı olduğu için tercih edilmektedir. Deneylerin sonuçlarına bakıldığında, polimerizasyonun 1.4' üncü dakikasına kadar verim değeri tam bir artış gösterirken, katalizör aktivitesi 60000 g/g.s maksimum değerine ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır. Bu durum Ziegler-Natta katalizörlerinin çoklu aktif birim yapısından dolayı kaynaklanmaktadır. Ek olarak, molekül ağırlığı ve HI değerleri reaktörde kalma süresine göre karşılaştırılmıştır, polimer ve katalizör morfolojileri ise SEM ile görüntülenmiştir.

2.5. Mini/Mikroreaktör Sistemi

Mini/mikro reaktörler yaklaşık 1 µm-1 mm (mikro reaktör) ve 1 mm-100 mm (mini reaktör) boyutlarında kanalları, yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve tasarım özellikleri ile mükemmel karışımların elde edilebildiği ve reaksiyon kontrolünün makro reaktörlere göre daha kolay ve verimli bir şekilde yapıldığı yeni nesil reaktörlerdir [66]. Mini reaktörler küçük boyutlarına rağmen yüksek girdi alınabilmesi ve sürekli sistem olarak çalışılabilmesi nedeni ile ölçeklendirme işlemi yapmadan endüstriyel uygulamalarda kullanılarak verim açısından da makro reaktörler ile yarışabilecek kapasitede uygulamalarda söz sahibi olabilmektedir. Ancak mini/mikro reaktörler özellikle polimerizasyon reaksiyonları incelendiğinde literatür tarihi açısından çok yenidir ve bu konu sayı olarak oldukça az araştırmaya sahiptir [67].

Mahadevan [68] tez çalışmasında mikroreaktör sisteminde çamur fazda heterojen etilen polimerizasyonunu uygulamıştır. Çalışmada nanosilika (400 nm) destekli Rac-

etilen-bis(indenil) zirkonyum (IV) diklorür (EBI) katalizörü kullanılarak 28 bar basınç, 75 °C sıcaklık ve 0.05-2 ml akış değerlerinde 800 µm, 1.00 mm ve 2.37 mm mikroreaktör kanallarında etilen polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun hız denklemlerinin tanımlanması ve verimliliğin hesaplanabilmesi için öncelikle kesikli ve yarı-kesikli sistemlerde deneyler yapılarak kp (çoğalma) ve kd (sonlanma) sabitleri belirlenmiştir. Etilen akış hızı arttırıldığında molekül ağırlığı dağılımının genişlediği, katalizör akış hızı ve derişimi arttırıldığında molekül ağırlığı dağılımının daraldığı gözlenmiştir. Çok küçük kanal çapları için (0.8 mm ve 1 mm) yeterli reaksiyon sürelerinde, çok uzun kanalların ve küçük akış hızlarının gerekli olduğu belirlenmiştir. Mikro reaktör ve kesikli-yarı-kesikli reaktör çalışmaları karşılaştırıldığında, mikro reaktörlerin küçük hacimlerine karşın makro reaktörler ile aynı aktivite (kg PE/ mol [Zr]-s) değerlerinde sonuç vermesi oldukça önemli bir sonuçtur.

Silva vd. [69] tarafından sabit yataklı mikroreaktörler polietilenin gaz fazında morfolojik özelliklerinin analiz edilmesi için kullanılmıştır. Parçacık gelişimi, katalizörün parçalanması, kinetik mekanizması ve molekül ağırlığı dağılımları incelenerek gaz faz polimerizasyonun başlangıç ve çoğalma aşamaları hakkında bilgi edinilmiştir. Gözenekli metalden yapılmış bir kartuş içeren paslanmaz çelik mikroreaktör, SiO₂ ve MgCl₂ destekli ZN katalizörleri varlığında gerçekleştirilen etilen polimerizasyonu için kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre HI değerinin polimerizasyon süresinin uzatılması ile arttığı gözlemlenmiştir. Verimli ısı transferi sağlandığı takdirde (yatak dolgu malzemesi kullanımı ile) gelişen polimer zincirleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Paulik vd. [70], mikroreaktör ile gaz faz prosesini klasik Ziegler-Natta katalizörleri varlığında HAD (hesaplamalı akışkanlar dinamiği) yöntemi kullanarak polimerizasyon süresince oluşabilecek sıcak bölgeleri, gaz hızını ve polimerizasyon mekanizmasının performansını incelemiştir. Etilen polimerizasyonu oldukça ekzotermik bir reaksiyon olduğundan, parçacıkların aşırı ısınması söz konusudur ve bu yüzden polimerizasyon sırasında parçacık birikmesi ve reaktör kanallarının tıkanması gerçekleşmektedir. HAD analizi kütle ve momentum korunumu ile K-ε türbülans modelleri kullanılarak, gaz hızı 0.0165 m/s iken, 68000 mesh elementi ve 600 saniyelik simülasyonlar ile yapılmıştır. Ancak çalışmalarda elde edilen

polietilenin verimliliği, moleköl ağırlığı ve dağılımları, malzeme karakterizasyonu hakkında bilgi verilmemiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal Temini ve Özellikleri

Deneyleerde kullanılan Etilen ve Argon gazları Linde firmasından temin edilmiş olup sırasıyla %99.9 ve %99.9996 saflıktadır. Monomer olarak kullanılan etilen, C_2H_4 veya $H_2C=CH_2$ kimyasal formülüne sahip renksiz, yanıcı ve havadan daha hafif bir gazdır [71]. Etilen karbon-karbon çift bağlarına sahip en basit alken olmakla birlikte, asetilenden sonra en basit ikinci doymamış hidrokarbondur. Molekül yapısındaki π -bağı etilenin reaktivitesini sağlamaktadır. Çift bağ yüksek elektron yoğunluğunun olduğu bir bölgedir ve elektrofiller tarafından gerçekleşen ataklara karşı hassastır. Etilen reaksiyonları geçiş metallerinin etilene π ve π^* orbitallerini kullanarak bağlanması ile gerçekleşmektedir [72]. Argon gazı ise reaktörün sisteme bağlanması esnasında boru hatlarındaki safsızlıkların temizlenmesi için kullanılmaktadır.

Polimerizasyonda ticari olarak temin edilen %10'luk hekzan çözeltisi içerisindeki Ziegler-Natta katalizörü kullanılmıştır ve katalizör özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Ziegler-Natta katalizör özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Görünüm	-	Toz halinde katı
Renk	-	Açık kahve veya açık gri
Özgül Ağırlık	-	2.19-2.21
Hacimsel Yoğunluk	g/cm^3	0.3-0.4
Ti içeriği	mg.Ti / g.katalizör	78 min.
Aktivite	g.PE/g.katalizör	11200 min.

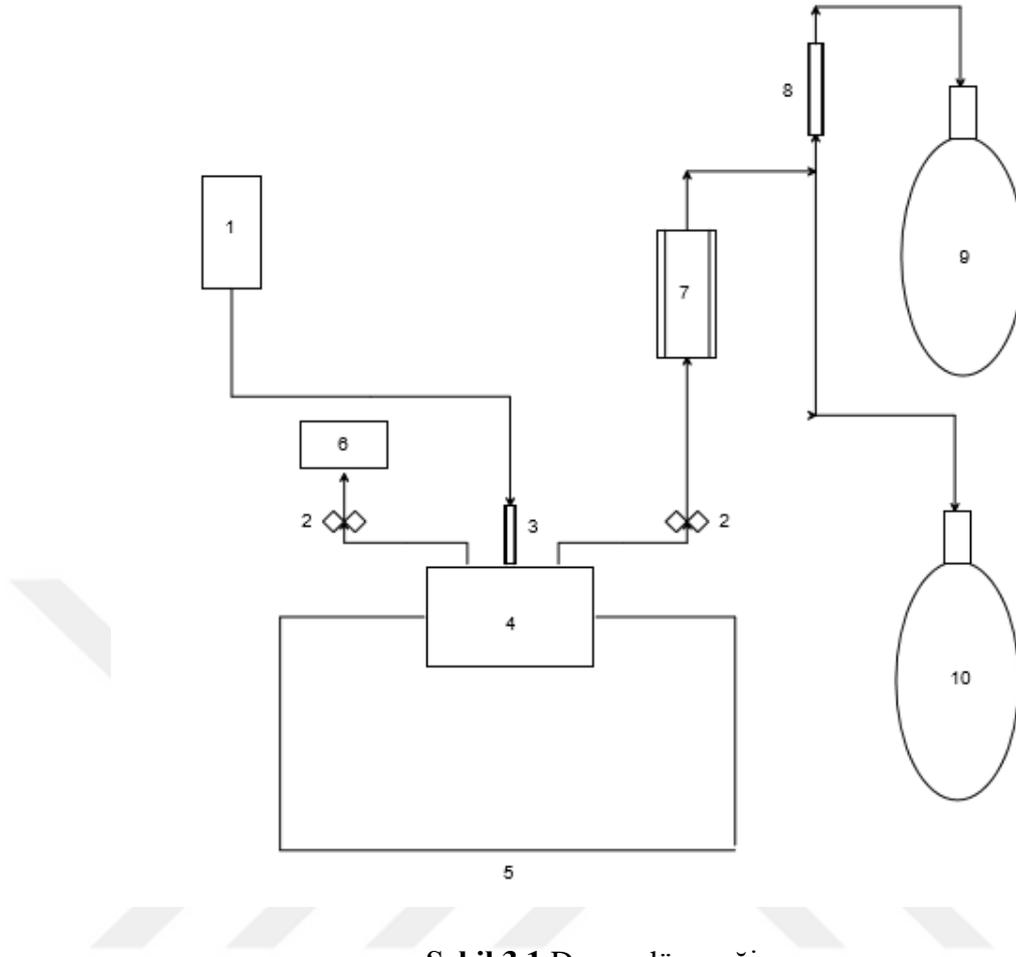
Kullanılan Ziegler-Natta katalizörü, $MgCl_2$ destekli $TiCl_4$ içermektedir. Katalizörün titanyum içeriği kullanılan kokatalizör oranını ayarlayabilmek için önemlidir. Deneyleerde kokatalizör olarak Trietilalüminyum (TEA) kullanılmıştır. TEA, Alfa Aesar firmasından ağırlıkça %25'lik hekzan çözeltisi içerisinde tedarik edilmiştir. TEA, kimyasal formülü $Al_2(C_2H_5)_6$ olan bir organoalüminyum bileşimidir. Katalizörü aktive etmek için kullanılan bu uçucu ve renksiz sıvı formülü TEA, su ile çok şiddetli tepkimeye girmekte ve hava içerisinde anında alevlenebilmektedir. Bu yüzden hekzan, heptan veya tolüen gibi bir hidrokarbon çözeltisi halinde ve kullanılmadığı

zamanlarda dahil olmak üzere, nem ve oksijen değerleri oldukça düşük Glove Box'ta yüksek saflıktaki argon ortamında saklanmaktadır.

Etilen gazı reaktöre beslenmeden önce kalsiyum klorür (CaCl_2) ve 3A°'luk Molecular Sieve içeren bir kolondan geçirilmektedir. Yine Alfa Aesar' dan temin edilen Molecular Sieve etilen gazı içerisindeki CO_2 , H_2O ve diğer safsızlıkları fiziksel olarak absorblarken, CaCl_2 nemi tutmak için kullanılmaktadır. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının tayin edilmesinde ise dekahidronaftalin (dekalin) çözücü olarak kullanılmaktadır.

3.2. Deney Düzenegi

Deneylerde katalizörün yerleştirildiği ve polimerizasyonun gerçekleştirildiği üç çıkışlı 9cmx9cm boyutlarında mini reaktör kullanılmıştır. Polimerizasyonun gerçekleşeceği sıcaklığı sabit tutabilmek için reaktör sıcak su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör üzerindeki çıkışlardan ortadakine termokupl monte edilerek reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık kaydedilmiştir. Çıkışlardan birinde etilen akış kontrolörü diğerinde ise geri-basınç kontrolörü bulunmaktadır. Geri basınç kontrolörü ile ortam basıncının istenilen değerde tutulması sağlanmaktadır. Etilen akış kontrolörüne ise etilen ve argon gaz silindir hatları bağlıdır. Etilen gaz silindir hattına, gazın saflaştırılması için Molecular Sieve ve kalsiyum klorür içeren gaz saflaştırma kolonu eklenmesi yapılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği düzenek şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deney düzeneği

1:Termometre, 2:Vana, 3:Termokupl, 4:Minireaktör, 5:Su Banyosu, 6:Geri Basınç kontrolörü, 7:Akış kontrolörü, 8:Gaz Safaştırma Kolonu, 9:Etilen Gaz Silindiri, 10:Argon Gaz Silindiri

3.3. Deneysel Yöntem

Ticari olarak temin edilen Ziegler-Natta katalizörünü aktive edebilmek için %25'lik heksan çözeltisi formundaki TEA, Mbraun MB10G model Glove Box içerisinde temin edilen kullanılmıştır. Kokatalizör/katalizör oranı literatür çalışmaları incelendiğinde uygun molekül ağırlığındaki polietileni elde edebilmek için uygulanan optimum değerler kullanılarak denklem 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'e göre belirlenmiştir.

$$100 \text{ mg katalizör} \times \frac{1 \text{ g katalizör}}{1000 \text{ mg katalizör}} \times \frac{1 \text{ mol TEA}}{189,667 \text{ g TEA}} = 5,27 \times 10^{-4} \text{ mol Ti} \quad (3.1)$$

$$\frac{TEA}{Ti} = 1 \quad (3.2)$$

$$5,27 \times 10^{-4} \text{ mol Ti} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol Ti}} \times \frac{1 \text{ mol TEA}}{2 \text{ mol Al}} \times \frac{228,34 \text{ g TEA}}{1 \text{ mol TEA}} = 0,0602 \text{ g TEA} \quad (3.3)$$

$$0,0602 \text{ g TEA} \times \frac{100 \text{ g TEA}}{25 \text{ g TEA}} \times \frac{1 \text{ ml}}{0,832 \text{ g}} = 0,289 \text{ ml} = 289 \mu\text{l TEA} \quad (3.4)$$

Çizelge 3.2 Farklı TEA/Ti oranları için TEA miktarı

Katalizör Miktarı (mg)	TEA/Ti	TEA (mg)	TEA (μl)
50	1	30,1	144
50	2	60,2	289
50	2.2	66,2	318
50	2.5	75,2	362

TEA-hekzan çözeltisi ile aktive edilen katalizör glove box içerisinde bekletilerek içerisindeki hekzanın uçması ve katalizörün tamamen kuru forma ulaşması sağlamıştır. Bu aşamalar gerçekleştirilirken glove box içerisindeki nem (H_2O) ve O_2 değerleri 0.5 ppm'den düşüktür. Kuru formda hazırlanan katalizör, Glove Box'ta reaktör içerisine yüklendikten sonra reaktörün kapağı arasındaki kauçuk sızdırmazlık elemanı ile birlikte kapatılır. Reaktör üzerindeki etilen ve basınç vanaları tamamen kapalı konuma getirilir. Katalizör reaktör içerisinde konulduktan sonra glove box'tan dışarı alınır ve sisteme argon akışı içerisinde bağlanır. Reaktörün yerleştirildiği su banyosunun sıcaklığı polimerizasyonun gerçekleşeceği sıcaklıktan 2 °C daha yükseğe ayarlanır ve reaktör içerisindeki sıcaklığın istenilen değere ulaşması reaktörde monte edilmiş olan termokupl ve sıcaklığın okunduğu termometre yardımı ile sağlanır. Reaktör içerisindeki sıcaklığın sabitlenmesi beklenirken argon akışı kapatılır ve etilen akışı beslenir. Uygulanacak sistem basıncına ulaşabilmek için sisteme beslenen etilen akışının basıncı istenilen değerden üç birim daha fazla değere ayarlanır. Polimerizasyon için gerekli sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşıldığında etilen vanası ve geri basınç vanası açılarak reaktör içerisine monomer akışı başlatılır. Belirlenen sürede polimerizasyon gerçekleştirilir ve tamamlandığında etilen akışı sonlandırılır. Reaktör sistemden alınarak kapağı açılır ve elde edilen polimer tartılır. Polimerden arındırılan reaktör hekzan ile temizlenerek etüvde kurutulduktan sonra bir sonraki deney için Glove Box'a yüklenir. Reaktörün hekzan ile yıkanması Glove

Box içerisindeki nem ve oksijen değerlerinin yükselmemesi için önemlidir. Polimer içerisindeki monomer kalıntılarının ve safsızlıkların temizlenmesi için, polimer sırası ile saf su, ağırlıkça %10'luk seyreltik HCl çözeltisi, saf su ile yıkanarak vakum altında 80 °C de 1 saat boyunca kurutulur. Çalışmalar sonunda elde edilen polimerlerin karakterizasyonu ve verim hesaplamaları yapılır.

3.4. Deneyleerin Yapılması

Molekül ağırlığı, verim ve kristalinite değerlerine göre optimum koşullardaki polietilenin üretilebilmesi için, öncelikle polimerizasyon süresi ve koatalizör/katalizör oranının sabit olduğu farklı sıcaklık ve basınç değerlerinin uygulandığı 16 deney gerçekleştirilmiştir. 60 dakika boyunca ve TEA/Ti:1 oranına sahip aktif Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanıldığı deneylerin sıcaklık ve basınç şartları çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Sıcaklık ve basınç değerleri

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)
30	3
45	7
60	10
75	15

3.5. Taguchi Metodu

Deneysel tasarım, bir prosesdeki girdi değişkenlerinde yapılan değişikliklere karşılık sonuç üzerinde gerçekleşen değişikliklerin gözlemlenmesi ve yorumlanması olarak tanımlanmaktadır [73]. Klasik deneysel tasarım metodları, sistemi etkileyen parametrelerin arttığı durumlarda çok fazla sayıda deneyin yapılmasını gerektirdiğinden oldukça karmaşık ve endüstri açısından kullanımı verimli olmayan yöntemlerdir. Bu problemi çözmek için, çok geniş bir parametre aralığı ve buna karşılık çok az deney sayısı gerektiren Taguchi yöntemi, Genichi Taguchi tarafından 1950'li yıllardan itibaren uygulanmaya başlamıştır [74]. Taguchi metodunda, ortogonal diziler kullanılarak kontrol edilemeyen faktörlerin etkileri minimuma indirilmeye çalışılmaktadır [75]. Bu yöntem kesirli faktöriyel tasarım olup, tüm

faktörlerin deneylere eşit sayıda katılımlarıyla en iyi performans veren seviyelerin bulunmasını amaçlamaktadır [76]. Ortogonal dizinler $L_a(b^c)$ şeklinde gösterilmektedir. L, Latin kare tasarımı, “a” deney sayısı, “b” parametrelerin seviye sayısı, “c” ise parametre sayısını ifade etmektedir. Deney seviyeleri 2 ile 5 arasında değişen ortogonal dizinler kullanılmaktadır [77]. Taguchi yöntemine göre parametre tasarımı yapmak için uygulanan prosedür 8 adımdan oluşmaktadır:

- (i) Problemin ve deneyin amaçlarının tanımlanması,
- (ii) Nihai ürünün kalitesini belirten ürün karakteristiklerinin belirlenmesi,
- (iii) Belirlenen karakteristikleri etkileyen parametrelerin/faktörlerin seçilmesi,
- (iv) Her bir parametre için çalışılacak seviyelerin belirlenmesi,
- (v) Parametre ve seviye sayısına uygun ortogonal dizinin seçilmesi,
- (vi) Ortogonal dizine göre deneysel çalışmaların yapılması,
- (vii) Deney sonuçlarının analizi ve parametreler için uygun seviyelerin belirlenmesi,
- (viii) Onaylama deneylerinin yapılması.

İlk beş adım planlama aşamasını, altıncı adım deneysel çalışma aşamasını, son iki adım ise analiz aşamasını göstermektedir. Onaylama deneyleri parametre tasarımı açısından oldukça önemlidir ve deney koşullarının geliştirilmesi için optimum şartların belirlenmesini amaçlamaktadır [78].

Taguchi, proses parametrelerinin geçerli değerlerini ve toleransları belirlemek için 3 aşamalı bir yaklaşım izlemiştir: Sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı. Sistem tasarımında, mühendislik ve bilimsel yaklaşımlarla temel proses kurulumu belirlenir. Parametre tasarımında, sistem parametrelerinin sınırları belirlenir. Tolerans tasarımında ise belirlenen sistem parameteleri için kabul edilebilir tolerans değerleri belirlenir [79].

Taguchi, performans karakteristiklerini etkileyen değişkenleri iki kategoride incelemektedir. Tasarım parametreleri ve gürültü kaynakları. Gürültü kaynakları performans karakteristiklerini hedef değerlerinden saptıran değişkenlerdir [80].

Bu yönetime göre kontrol edilebilen faktörlerin ve kontrol edilemeyen faktörlerin performans karakteristiği üzerindeki etkisini ölçebilmek ortalama ve standart

sapmayı içeren performans istatistiği S/N (İşaret/Gürültü) kriter olarak alınmaktadır. Belirli bir hedef için, üç adet S/N oranı belirlenmektedir [81].

Küçük değer en iyi durum için

$$S/N = -10 \log \left[\frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} \gamma_i^2 \right] \quad (3.5)$$

Büyük değer en iyi durum için

$$S/N = -10 \log \left[\frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} \frac{1}{\gamma_i^2} \right] \quad (3.6)$$

Hedef değer en iyi durum için

$$S/N = 10 \log \left[\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right] \quad (3.7)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{\eta} \sum \gamma_i \quad (3.8)$$

$$s^2 = \frac{1}{\eta-1} \sum (\gamma_i - \bar{y})^2 \quad (3.9)$$

η : Deneysel veriler

γ_i : Standart sapma

S : Deneysel veriler

Taguchi nin deney tasarımında seçilen durum ne olursa olsun S/N oranı en büyük değer olarak alınır. Bununla birlikte seçilen faktörlerin deney sonucunu ne oranda etkilediğini ve sonuçların güven aralığını belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapılır. Tasarımda kullanılan seviyelerin sonuçlar üzerinde nasıl bir değişikliğe yol açtıklarını belirtmek için S/N oranının değişkenliğini gösteren SST (toplam kareler toplamı) değeri hesaplanır [82].

$$SST = \sum_{i=1}^n (\eta_i - \eta_m)^2 \quad (3.10)$$

η_i = Ölçülen değerden hesaplanan S/N

η_m = Ölçülen değerden hesaplanan S/N ortalaması

n = Toplam deney sayısı

SST değeri faktörlerin ayrı ayrı karelerinin toplam değerleri ve hata payının kareleri toplamı olan SSE değerinden oluşmaktadır.

$$SSA(SSB, SSC, \dots, SSE) = \sum_{i=1}^{k_a} [\eta_{a_i} x (\eta_{a_i} - \eta_m)^2] \quad (3.11)$$

k_a =a faktörünün seviye sayısı

η_{a_i} = a faktörünün i seviyesindeki deney sayısı

η_m =ortalama S/N

3.5.1 Taguchi Optimizasyon Deneylerinin Yapılması

Bu çalışmada etilen gaz faz polimerizasyonu için uygun parametrelerin ve bu parametrelerin deney sonuçları üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Uygun polietilenin elde edilebilmesi için belirlenen parametreler sıcaklık, basınç, TEA/Ti ve polimerizasyon süresidir. Deney sayısını azaltabilmek ve parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkilerini verimli bir şekilde inceleyebilmek için çalışmalarda Taguchi Optimizasyonu uygulanmıştır. 4 parametre ve 4 seviyeye sahip deneyler için L16 ortogonal dizilimi seçilmiştir. Parametre seviyeleri incelenen literatür çalışmalarına göre elde edilecek sonuçlar için en düşük ve yüksek sınır koşulları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Seviye	A (Sıcaklık) (°C)	B (Basınç) (bar)	C (TEA/Ti)	D (Süre) (dk)
1	30	3	1	30
2	45	7	2	60
3	60	10	2.2	90
4	75	15	2.5	120

Polietilen üretim prosesi üzerinde kontrol edilemeyen parametrelerin etkisini gözlemleyebilmek için deneyler farklı zamanlarda olmak üzere iki kez tekrarlanmıştır. Polimerizasyon deneylerinde seçilen parametrelerin etkilerinin analiz edildiği sonuçlar çizelge 3.5’de gösterilmiştir. Verim ve katalizör aktivitesi değerlerinin elde edilebilecek en yüksek değerlerde olması öngörülmektedir. Üretilen polietilenlerin UHMWPE olarak tanımlanabilmesi için kristalinite değerinin %39-75, molekül ağırlığı değerinin $3-10 \times 10^6$ g/mol değerleri aralıklarında olması gerekmektedir.

Çizelge 3.5 Deneylerde analiz edilen sonuçlar

Sonuç No	Sonuç
1	Verim (g PE/g katalizör.s)
2	Katalizör Aktivitesi (g PE/g katalizör)
3	Kristalinite (%)
4	Molekül Ağırlığı (g/mol)

Çizelge 3.6 L16 Ortogonal düzene göre polietilen üretim prosesinin deney planı

Deney No	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

3.6. Polimer Karakterizasyonu

Elde edilen polietilenlerin molekül ağırlığı değerlerini belirleyebilmek için Ubbelohde viskozimetresi yöntemi ile hesaplanan intrinsik viskozite değerleri kullanılmıştır. 2 mg olarak tartılan polimerler sırası ile 20,25 ve 30 ml dekalin ile

seyreltilerek 150 °C de 2 saat boyunca karıştırılarak çözdürülmüştür. Daha sonra polimer çözeltisi sıcaklığını 135 °C’de sabit tutabilmek için kullanılan yağ banyosu içerisindeki Ubbelohde tüpüne transfer edilmiştir. Ubbelohde tüpünde zaman ölçümlerinin yapılacağı iki çizgi arasında çözeltinin akması sağlanarak, kronometre yardımı ile akış süresi belirlenmiştir. Değerlerin hassasiyeti için ölçümler 3 kez tekrarlanarak ortalama süre hesaplanmıştır. Viskoziteyi hesaplayabilmek için aynı prosedür ile dekalinin de Ubbelohde içerisindeki akışı ölçülmüştür. Her bir polimer çözeltisi için ölçülen akış değerlerine göre çizilen derişim ve spesifik viskozite/derişim grafiklerine göre intrinsik viskozite değerleri belirlenmiştir. Polimer çözeltisi içerisindeki polimer derişimi sıfır iken belirlenen intrinsik viskozite hesaplamaları aşağıda gösterilmiştir [83].

Bağıl viskozite;

$$\eta_r = \frac{t_{\text{çözeltili}}}{t_{\text{çözücü}}} \quad (3.12)$$

Spesifik Viskozite;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3.13)$$

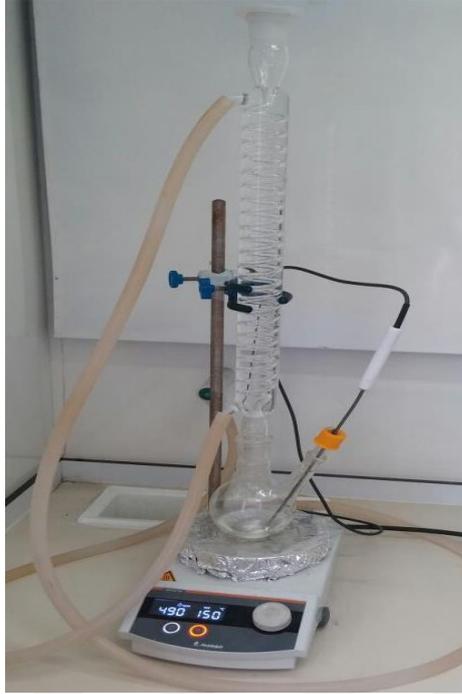
İntrinsic Viskozite;

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \quad (3.14)$$

Hesaplanan intrinsik viskozite değerleri Mark-Houwink-Sakurada denklemi esas alınarak hesaplanan molekül ağırlığı değerleri için kullanılmıştır.

$$M_v = K[\eta]^\alpha \quad (3.15)$$

K ve α değerleri bu denklemde kullanılan ampirik sabitler olup, polimerin çözücüsüne ve viskozimetre içerisindeki akışın ölçüldüğü sıcaklığa bağlıdır, çalışmada kullanılan çözücü için bu parametreler Ek 1’de bulunmaktadır. Elde edilen polimerlerin çözdürülme ve sabit viskozite banyosunda akış ölçme aşamalarının gösterimi şekil 3.2 ve şekil 3.3’de yer almaktadır.



Şekil 3.2 Polietilen çözelti sistemi



Şekil 3.3 Viskozite ölçüm sistemi

Üretilen polimerlerin saflığı ve terminal vinil grupların varlığı Thermo Nicolet iS50 FT-IR spektrometresi ile $500-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Terminal vinil grupları yaklaşık 910 cm^{-1} ve dallanmaya bağlı trans vinilen grupları ise 965

cm^{-1} dalgaboyu değerinde titreşim vermektedirler. Üretilen polimerlerin termal özellikleri Perkin Elmer DSC 8000 ile analiz edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak, polimerlerin kristalinite oranları, gösterdikleri erime ısısı ile %100 kristalin polimerin göstereceği değer (293 J/g) ile karşılaştırılarak belirlenmiştir [84]. DSC analizlerinde öncelikle $5 \pm 0,5$ mg değerlerinde polimerlerin sıcaklıkları 50°C den 180°C ye $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızı ile arttırılarak polimerin birinci erime sıcaklığı elde edilmiştir. Daha sonra aynı hızla tekrar 50°C ye soğutulan polietilenin sıcaklığı ikinci kez 180°C 'ye kadar arttırılmıştır [85]. Bunun sebebi, ilk erime ile polimerdeki safsızlıkların ve polimer kristalin yapısındaki düzensizliklerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Bu yüzden DSC analizlerinde erime noktaları ve ΔH değerleri ikinci erime eğrisi baz alınarak yapılmıştır. Ayrıca polimerin bozuna sıcaklığının ve yapı içerisindeki inorganik katalizör kalıntılarının belirlenebilmesi için TGA analizi yapılmıştır. TGA analizi ile polimer sıcaklığı 30°C 'den başlayarak $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızı ile 600°C 'ye kadar arttırılmıştır.

Çizelge 3.7 IR bölgedeki polietilen absorpsiyon pikleri ve anlamları [86]

Frekans (cm^{-1})	Pik Tanımı	Yoğunluk
2919	CH_2 Asimetrik Gerilme	Güçlü
2851	CH_2 Simetrik Gerilme	Güçlü
1473 ve 1463	Bükülme Deformasyonu	Güçlü
1377	CH_2 simetrik Deformasyon	Zayıf
1366 ve 1351	Sallanma Deformasyonu	Orta
1306	Döndürme Deformasyonu	Zayıf
1176	Sallanma Deformasyonu	Çok Zayıf
731-720	Sallama Deformasyonu	Orta

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bulgular

Etilen gazının polimerizasyonu Ziegler-Natta katalizörü varlığında gerçekleşen başlangıç, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmaktadır. Ziegler-Natta katalizörü TEA ile aktive edildiğinde öncelikle aktif merkez oluşumu gerçekleşmektedir. Reaktöre etilen gazının gönderilmesi ile birlikte zincir oluşum reaksiyonu başlatılmaktadır. Sisteme verilen etilen gazı beslemesi devam ettikçe polimer zincirinin oluşumunu sağlayan çoğalma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Katalizör aktivitesi sonlandırıldığında veya ortamdaki monomer tükendiğinde ise etilen polimerizasyonun sonlanma reaksiyonu oluşmaktadır [87]. Etilen polimerizasyonunun moleküler yapıda gösterimi ve katalizör aktivasyonunun oluşumu şekil 4.1 ve şekil 4.2'de yer almaktadır [87].

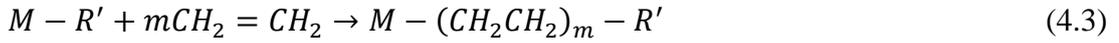
Aktif Merkez Oluşumu;



Zincir Başlangıç (Initiation) Reaksiyonu;

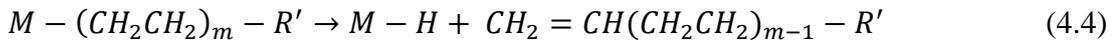


Zincir Çoğalma Reaksiyonu;

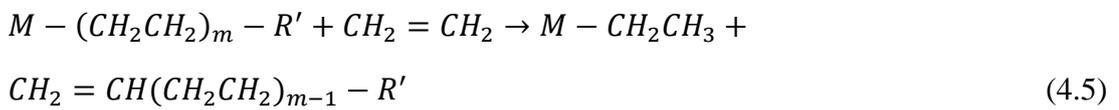


Zincir Sonlanma Reaksiyonları;

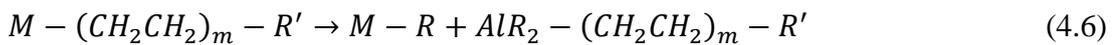
Spontane gelişen sonlanma Reaksiyonu (β -hibrid eliminasyonu);

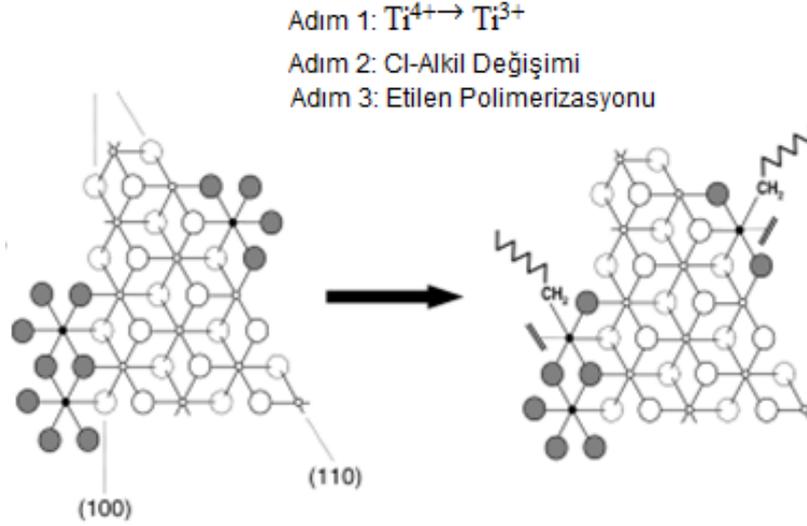


Monomere gerçekleşen zincir transferi;

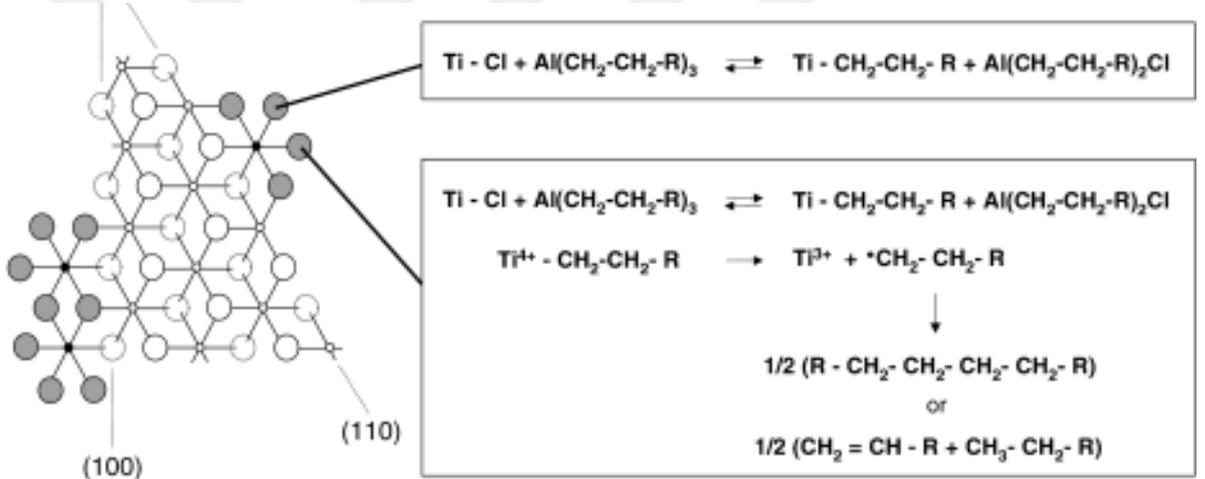


AlR_3 e gerçekleşen zincir transferi;





Şekil 4.1 Etilen polimerizasyonu şematik gösterimi [87]



Şekil 4.2 Katalizör değişimi şematik gösterimi [87]

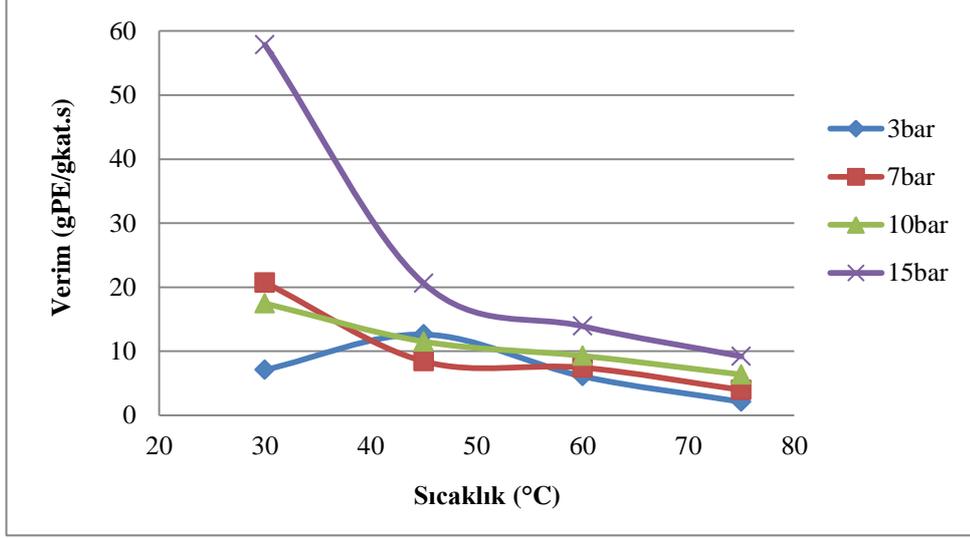
4.2. Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Polimerizasyon süresi ve TEA/Ti oranının sabit olarak alındığı, sıcaklık ve basınç değişim etkilerinin incelendiği deney sonuçları çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Literatürde yapılan ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen çalışmaları incelendiğinde proses sıcaklığının 30-75 °C, etilen basıncının ise 3-15 bar değerleri arasında seçilmesine karar verilmiştir. Böylece sıcaklık ve basınç değerlerinin alt ve üst sınırlarının verimlilik, katalizör aktivitesi, kristalinite ve molekül ağırlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.1' e göre farklı sabit basınçta gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık artışı ile verim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

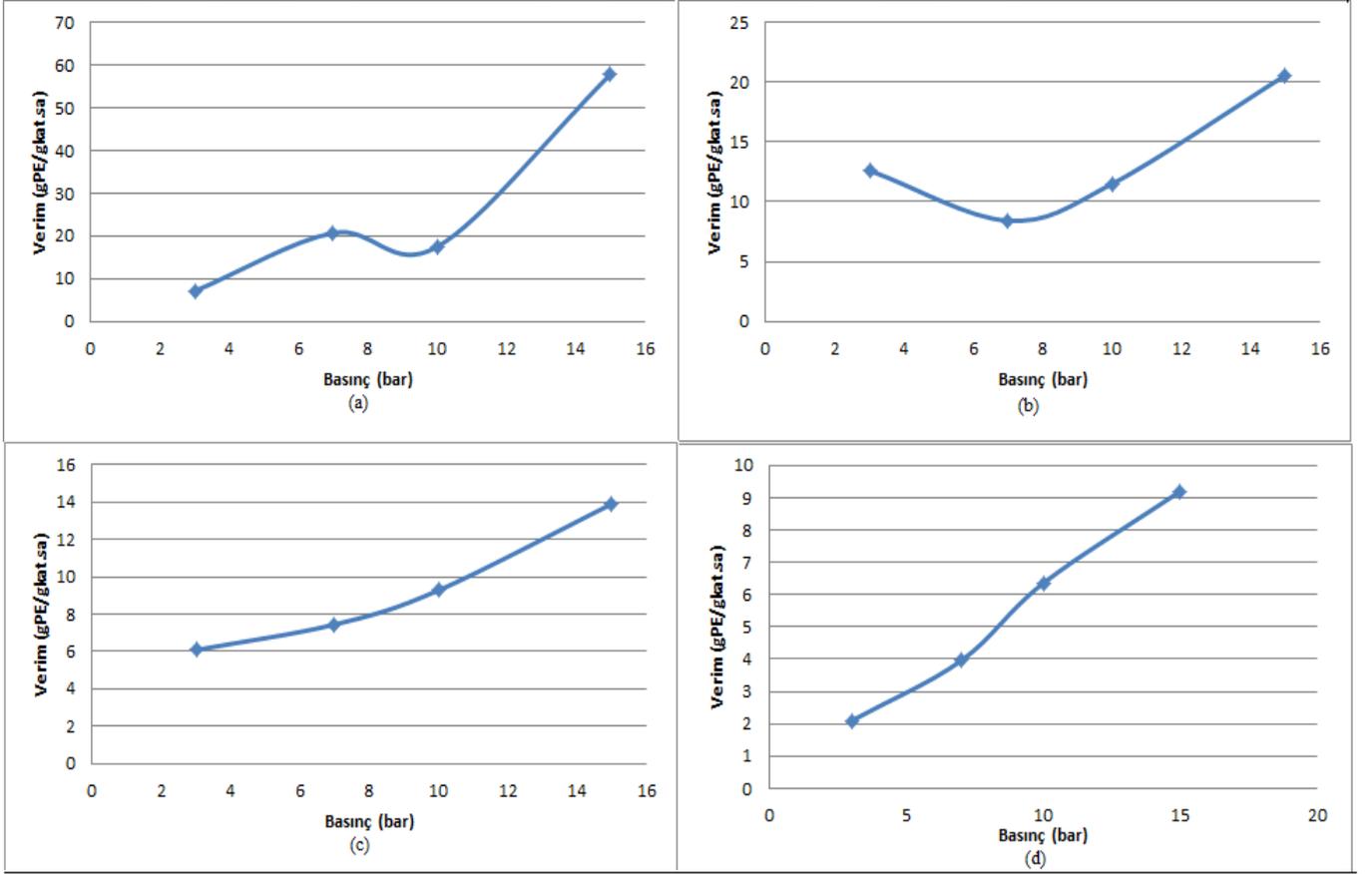
Çizelge 4.1 TEA/Ti:1 ve polimerizasyon süresi:60 dk iken sıcaklık ve basıncın verim üzerindeki etkisi

D. No	Sıcaklık (°C)	Basınc (bar)	Verim (gPE/g kat.sa)
1	30	3	7,10
2	45	3	12,61
3	60	3	6,08
4	75	3	2,10
5	30	7	20,72
6	45	7	8,42
7	60	7	7,44
8	75	7	3,95
9	30	10	17,46
10	45	10	11,50
11	60	10	9,28
12	75	10	6,35
13	30	15	57,86
14	45	15	20,58
15	60	15	13,90
16	75	15	9,20

Farklı basınçlarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünlerin verim değerleri şekil 4.3'de gösterilmektedir. Yüksek basınç ve düşük sıcaklık değerlerinde en yüksek verim değerinin elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.4'de ise her bir sıcaklık değeri için basınç vs. verim grafikleri bulunmaktadır. Her bir sıcaklık için grafik incelendiğinde, monomer basıncının artışı ile verim değerinin doğrusal olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3 Farklı basınçlardaki verim değerleri



Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklardaki verim grafikleri (a) 30°C (b) 45°C (c) 60°C (d) 75°C

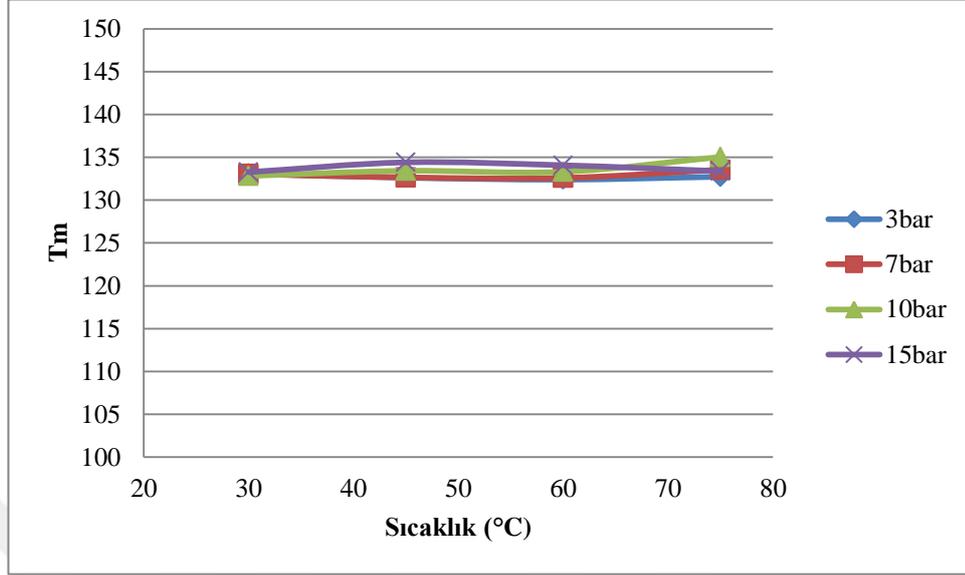
Sıcaklık ve basınç değişimlerinin erime sıcaklığı ve kristalinite değerlerinin karşılaştırılması ise DSC ile tayin edilerek yapılmıştır. Çizelge 4.2’de elde edilen T_m ve kristalinite değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.2 TEA/Ti:1 ve polimerizasyon süresi:60 dk iken sıcaklık ve basıncın erime sıcaklığı ve kristalinite üzerindeki etkisi

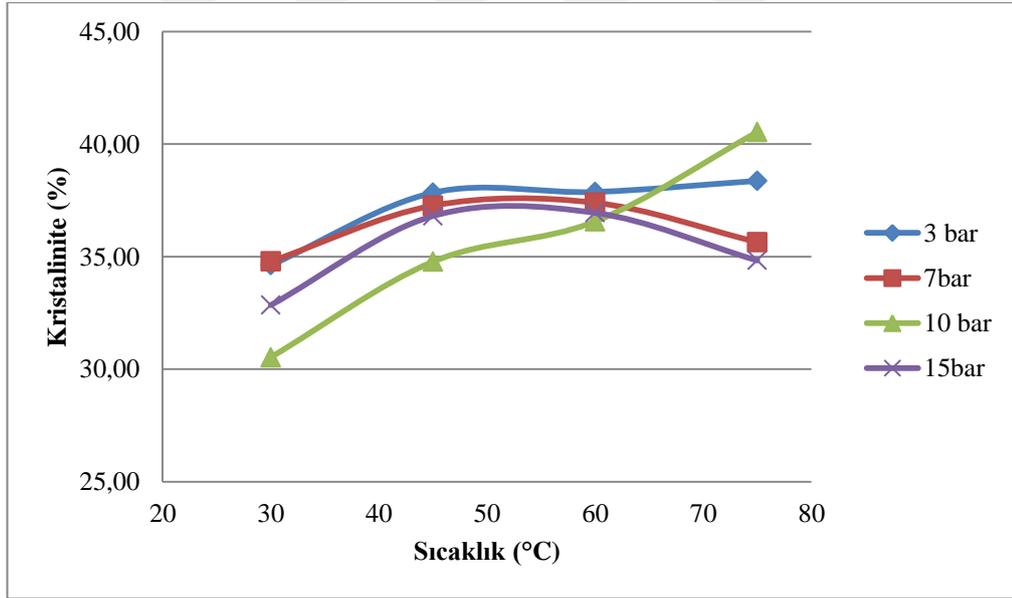
D. No.	Sıcaklık (°C)	Basınc (bar)	T_m (°C)	Kristalinite (%)
1	30	3	133,09	34,62
2	45	3	132,62	37,84
3	60	3	132,4	37,87
4	75	3	132,73	38,37
5	30	7	133,05	34,78
6	45	7	132,65	37,27
7	60	7	132,59	37,39
8	75	7	133,55	35,65
9	45	10	133,42	34,77
10	30	10	132,83	30,53
11	60	10	133,3	36,56
12	75	10	135,04	40,53
13	45	15	134,41	36,80
14	30	15	133,27	32,84
15	60	15	134,07	36,95
16	75	15	133,38	34,83

Şekil 4.5 ve şekil 4.6’da ise farklı proses şartlarında elde edilen polimerlerin T_m ve kristalinite değerleri karşılaştırılmaktadır. 10 bar ve 75 °C’de üretilen polimerlerin en yüksek erime sıcaklığına ve kristalinite değerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük basınç değerlerinde (3 ve 7 bar) gerçekleştirilen sıcaklık artışının erime sıcaklığı üzerinde azalan etkisinin olduğu görülmektedir. 15 bar değerinde yapılan deneylerde belirli bir sıcaklık değerine kadar erime sıcaklığının arttığı daha sonra ise azaldığı, 10 bar deneylerinde ise erime sıcaklığının lineer olmasa da artan sıcaklık değeri ile arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık ve basınç değişim grafikleri incelendiğinde polimer erime sıcaklığı üzerinde 2-3°C’lik artışa sebep olduğu görülmüştür. Bu yüzden erime sıcaklığı değerleri polietilenin karakteristik özelliklerini belirlemek için tek başına yeterli değildir. Elde edilen polimerlerin kristalinite değerleri ise 60°C’ye kadar her

bir basınç değeri için artış gösterirken, 75°C’de yapılan deneylerde yalnızca 10 bar ile elde edilen polimerin kristalinite değeri artmıştır.



Şekil 4.5 Sıcaklık vs. erime sıcaklığı



Şekil 4.6 Sıcaklık vs. kristalinite(%)

4.3.Taguchi Optimizasyon Deneyleri

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde polimerizasyon sıcaklığı ve basıncının, etilen molekül ağırlığı üzerinde önemli etkileri olduğu görülmektedir. Ancak bu iki parametrenin yanı sıra, gaz faz etilen polimerizasyonu için göz önünde bulundurulması gereken önemli parametreler bulunmaktadır. Bunlardan en

önemlileri kokatalizör/katalizör oranı ve polimerizasyon süresidir. Sistem üzerinde etkili olan parametreler ve etkiledikleri sonuçlar arttıkça deney sayılarında artış olmaktadır. Daha az sayıda deney yapabilmek ve sistem üzerinde etkili parametrelerin önemini kavrayabilmek için uygulanan Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile etilen polimerizasyonu için uygun koşullar, önemli parametreler ve bu parametrelerin etkileri belirlenmiştir. STATISTICA programı kullanılarak elde edilen analizlerde “Büyük Değer En İyi” yaklaşımı uygulanmıştır. Bu yaklaşıma göre her bir parametrenin deney sonuçlarında elde edilen en yüksek sonucu optimum seviye olarak belirlenmiştir.

4.3.1. Verim Hesaplamaları

Çizelge 4.3 ve çizelge 4.4’de optimizasyon deneylerinde elde edilen polietilenlerin miktar, katalizör aktivitesi ve verim değerleri gösterilmiştir. Kullanılan katalizör miktarına göre elde edilen polimer miktarı katalizör aktivitesi, kullanılan katalizör ve polimerizasyon süresine göre elde edilen polimer miktarı ise polimerizasyon verimi olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 4.3 Birinci optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin verim değerleri

D. No	T (°C)	P (bar)	TEA/Ti	Süre (dk)	Polimer Miktarı (mg)	Katalizör Aktivitesi (g PE/g kat.)	Verim (gPE/g kat.sa)
1	30	3	1	30	408,9	8,18	16,36
2	30	7	2	60	809,7	16,19	16,19
3	30	10	2,2	90	1792	35,84	23,89
4	30	15	2,5	120	635,5	12,71	6,36
5	45	3	2,2	60	2110,0	42,20	42,20
6	45	7	2,5	30	1343,5	26,87	53,74
7	45	10	1	120	1194,0	23,88	11,94
8	45	15	2	90	2223,8	44,48	29,65
9	60	3	2,5	90	1250,0	25,00	16,67
10	60	7	2,2	120	3475,3	69,51	34,75
11	60	10	2	30	629,0	12,58	25,16
12	60	15	1	60	925,6	18,51	18,51
13	75	3	2	120	861,6	17,23	8,62
14	75	7	1	90	765,7	15,31	10,21
15	75	10	2,5	60	634,6	12,69	12,69
16	75	15	2,2	30	643,6	12,87	25,74

Çizelge 4.4 İkinci optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin verim değerleri

D. No	T (°C)	P (bar)	TEA/Ti	Süre (dk)	Polimer Miktarı (mg)	Katalizör Aktivitesi (g PE/g kat.)	Verim (gPE/g kat.sa)
1	30	3	1	30	650,0	13,00	26,00
2	30	7	2	60	540,0	10,80	10,80
3	30	10	2,2	90	1057,8	21,16	14,10
4	30	15	2,5	120	789,4	15,79	7,89
5	45	3	2,2	60	1629,3	32,59	32,59
6	45	7	2,5	30	1568,8	31,38	62,75
7	45	10	1	120	3612,0	72,24	36,12
8	45	15	2	90	2067,2	41,34	27,56
9	60	3	2,5	90	574,8	11,50	7,66
10	60	7	2,2	120	1678,5	33,57	16,79
11	60	10	2	30	1245,8	24,92	49,83
12	60	15	1	60	2138,0	42,76	42,76
13	75	3	2	120	1299,3	25,99	12,99
14	75	7	1	90	944,2	18,88	12,59
15	75	10	2,5	60	232,0	4,64	4,64
16	75	15	2,2	30	1327,3	26,55	53,09

4.3.2. Molekül Ağırlığı Hesaplamaları

Ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçülen polimerlerin intrinsik viskozite değerleri eşitlik 3.5, 3.6 ve 3.7' ye göre, molekül ağırlığı değerleri ise eşitlik 3.8'e göre belirlenmiştir. Hesaplanan intrinsik viskozite değerleri ve molekül ağırlıkları çizelge 4.5'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek molekül ağırlığı değerinin 6.89 g/mol ile 7. deneyde elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5 Optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı değerleri

D. No	T (°C)	P (bar)	TEA/Ti	Süre (dk)	IV [η] (g/dl)	Mv (g/mol)
1	30	3	1	30	7,26	1,02
2	30	7	2	60	21,56	5,18
3	30	10	2,2	90	12,78	2,38
4	30	15	2,5	120	13,84	2,68
5	45	3	2,2	60	8,87	1,38
6	45	7	2,5	30	18,64	4,17
7	45	10	1	120	26,11	6,89
8	45	15	2	90	21,11	5,02
9	60	3	2,5	90	13,55	2,59
10	60	7	2,2	120	18,25	4,04
11	60	10	2	30	9,80	1,60
12	60	15	1	60	21,94	5,32
13	75	3	2	120	6,71	0,91
14	75	7	1	90	24,75	6,37
15	75	10	2,5	60	9,48	1,52
16	75	15	2,2	30	3,12	0,29

4.3.3. DSC Verilerine göre Kristalinite (%) Hesaplamaları

Erime sıcaklığı ve kristalinite değerleri polietilenlerin proses edilebilirliğini incelemek için kullanılan çok önemli parametrelerdir. Üretilen polietilenlerin sınıfını belirlemek için de etkili birer parametre olan bu değerler DSC ile belirlenmiştir.

Deneysel yöntemde belirtilen prosese göre analiz edilen polietilenlerin T_m ve kristalinite değerleri çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Optimizasyon deneyleri için yapılan birinci ve ikinci seri deneylerinin kristalinite değerleri ve erime sıcaklıkları arasında bazı farklılıklar görülmektedir. Bunun sebebi etilen gazının hızının çalışmada bir parametre olarak alınmamış olup etkisinin olmadığı ön görülmesi olabilir. Çünkü kristalinite sonuçları da incelendiğinde etilen gaz hızının seri deneyler arasında farklılığa sebep olduğu görülmüştür. Bu yüzden sonraki çalışmalarımızda araştırılacak önemli bir parametre de etilen gazının reaktöre besleme hızı olacaktır. Bu deneylerde elde edilen en yüksek kristalinite değeri %57,24 olarak hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen bütün polimerlerin kristalinite değerleri, UHMWPE için uygun olan kristalinite değeri aralığındadır.

Çizelge 4.6 Optimizasyon deneylerinde elde edilen polimerlerin erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite değerleri

D. No	T (°C)	P (bar)	TEA/Ti	Süre (dk)	T_m -1 (°C)	Kristalinite 1(%)	T_m -2 (°C)	Kristalinite 2(%)
1	30	3	1	30	133,35	40,52	134,62	42,90
2	30	7	2	60	134,33	43,43	134,27	39,65
3	30	10	2,2	90	134,98	41,28	135,67	45,97
4	30	15	2,5	120	135,2	40,69	135,22	40,65
5	45	3	2,2	60	134,72	47,12	134,61	38,03
6	45	7	2,5	30	134,71	44,60	136,05	49,21
7	45	10	1	120	134,35	41,88	135,92	42,29
8	45	15	2	90	136,44	46,70	137,07	50,81
9	60	3	2,5	90	135,66	53,64	135,26	45,22
10	60	7	2,2	120	136,61	57,24	136,04	44,07
11	60	10	2	30	133,57	44,47	136,77	50,40
12	60	15	1	60	135,01	43,16	136,80	46,51
13	75	3	2	120	135,85	50,68	136,12	47,98
14	75	7	1	90	134,78	50,01	135,94	44,25
15	75	10	2,5	60	136,25	52,25	136,22	44,70
16	75	15	2,2	30	136,73	50,24	137,40	53,81

4.4. Optimizasyon DeneYleri Varyans Analizi

Optimizasyon deneYlerinin tasarımında seçilen sıcaklık, basınç, TEA/Ti ve polimerizasyon süresi faktörlerinden, hangisinin sonuçlar üzerine etkisinin daha anlamlı olduğunu belirleyebilmek için F testi yapılmıştır. Bir faktör için hesaplanan F değerinin F-tablo değerinden büyük olması faktör etkisinin anlamlı olduğunu göstergesidir.

4.4.1. Verim Değerleri için Varyans Analizi

Verim değeri için S/N oranına göre yapılan varyans analizi çizelge 4.7'de gösterilmektedir. F testi, hesaplanan F değerlerinin Ek 2'de yer alan %95 güven seviyesi için F(3,19) tablo değerleriyle karşılaştırılarak yapılmıştır. Sıcaklık, TEA/Ti ve polimerizasyon süresi parametrelerinde hesaplanan F değerlerinin F_{tablo} değerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir. Verim sonucu için en etkili parametre en yüksek F değeri ile sıcaklık olmakla birlikte TEA/Ti oranının da yine yüksek bir F değeri ile çok önemli olduğu tespit edilmiştir. Polimerizasyon verim değerleri için öncelik sıralaması sıcaklık, TEA/Ti, polimerizasyon süresi ve basınç şeklindedir.

Çizelge 4.7 Verim değerleri varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (DF)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	F	P
Sıcaklık	3	1457,11	485,70	8,48	0,056
Basınç	3	79,64	26,55	0,96	0,512
TEA/Ti	3	461,91	153,97	8,11	0,060
Süre	3	571,41	190,47	3,98	0,143

4.4.2. Katalizör Aktivitesi için Varyans Analiz

Katalizör aktivitesi değerleri üzerinde proses parametreleri etkilerinin incelendiği varyans analizi sonuçları çizelge 4.8'de verilmiştir. Aktivite için en önemli parametre en yüksek F değeri ile sıcaklıktır. Parametrelerin etkinlik sırası ise sıcaklık, polimerizasyon süresi, TEA/Ti ve basınç şeklindedir.

Çizelge 4.8 Katalizör aktivitesi değerleri varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (DF)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	F	P
Sıcaklık	3	1183,53	394,51	8,48	0,056
Basınç	3	129,30	43,10	0,96	0,513
TEA/Ti	3	1272,38	424,13	2,26	0,260
Süre	3	214,41	71,47	3,98	0,143

4.4.3. Molekül Ağırlığı için Varyans Analizi

Molekül ağırlığı değerleri üzerindeki parametrelerin etkilerinin incelendiği varyans analizi çizelge 4.9'da verilmiştir. F değerleri incelendiğinde molekül ağırlığı üzerindeki en etkili parametrenin en yüksek F değeri ile basınç olduğu belirlenmiştir. Bu durum reaktöre gönderilen etilen monomerinin basıncı arttırıldıkça molekül ağırlığının artması olarak tanımlanmıştır. Diğer sonuçların aksine molekül ağırlığı üzerinde bütün parametrelerin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Her bir parametre için belirlenen F değerleri diğer sonuçların varyans analizlerinde elde edilen F değerlerinden büyük oranda büyüktür. Bu yüzden molekül ağırlığı üzerinde etkili olan bütün parametrelerin öneminin büyük olduğu ve hiçbir parametrenin bu analize göre ihmal edilemeyeceği belirlenmiştir. Parametrelerin etkinlik sırası ise basınç, TEA/Ti, sıcaklık ve polimerizasyon süresi şeklindedir.

Çizelge 4.9 Molekül ağırlığı değerleri varyans analizi

Faktör	Serbestlik Derecesi (DF)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	F	P
Sıcaklık	3	202,65	67,55	57,02	0,0038
Basınç	3	254,39	84,80	71,58	0,0027
TEA/Ti	3	225,33	75,11	63,40	0,0033
Süre	3	162,40	54,13	45,70	0,0053

4.4.4. Kristalinite Değerleri için Varyans Analizi

Kristalinite değerleri üzerinde proses parametrelerinin varyans analizi sonuçları ise çizelge 4.10'da verilmiştir. Sıcaklık değişiminin polimerlerin kristalinite değeri üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlenirken, TEA/Ti oranı ve polimerizasyon süresi de kristalinite sonucu için önemli parametrelerdir. Parametrelerin etkinlik sırası sıcaklık, polimerizasyon süresi, TEA/Ti ve basınç şeklindedir.

Çizelge 4.10 Kristalinite değerleri varyans analizi

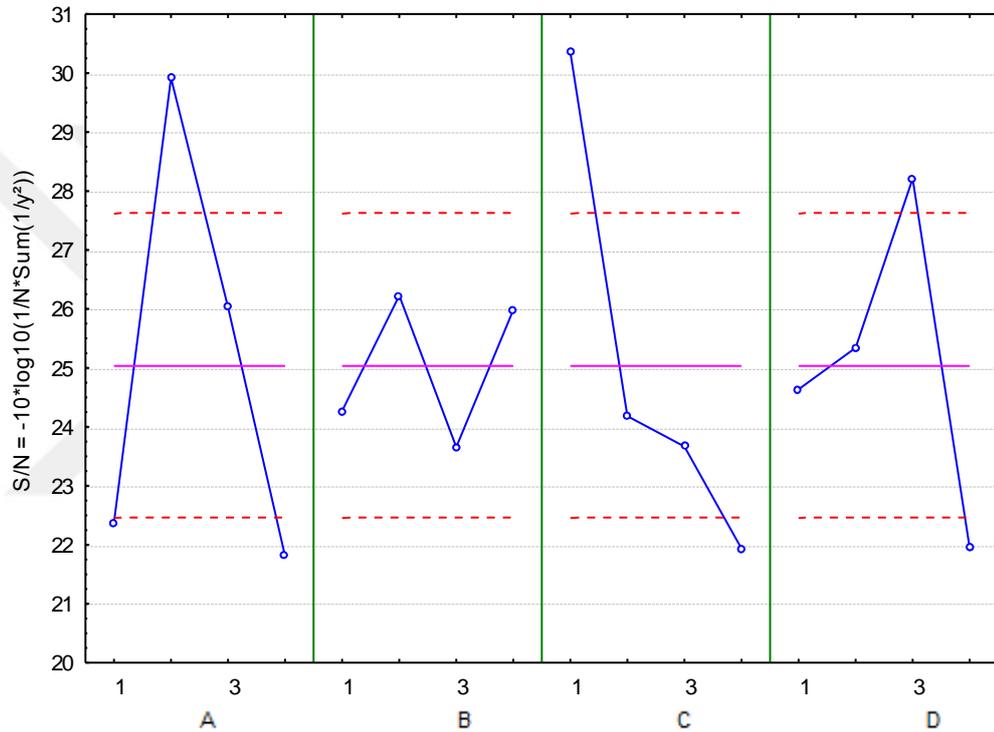
Faktör	Serbestlik Derecesi (DF)	Kareler Toplamı (S)	Varyans (V)	F	P
Sıcaklık	3	1457,11	485,70	14,08	0,067
Basınç	3	79,64	26,55	0,77	0,868
TEA/Ti	3	461,91	153,97	4,46	0,388
Süre	3	571,41	190,47	5,52	0,436

4.5. Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Optimizasyon deneyleri için parametre seçiminde etilen polimerizasyonunda kullanılan proses parametreleri dikkate alınmıştır. Bu bağlamda sıcaklık, basınç, TEA/Ti ve polimerizasyon süresi incelenecek parametreler olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da veriler STATISTICA yardımıyla analiz edilmiştir. Etilen gaz faz polimerizasyonunda analiz edilen sonuçlar polimerizasyon verimi, katalizör aktivitesi, kristalinite ve molekül ağırlığıdır. UHMWPE üretebilmenin önemli çıktıları ise yüksek molekül ağırlığı ve yüksek kristalinite değeridir. Bunun yanı sıra polimerizasyonlar için elde edilen ürünün verimi ve kullanılan katalizörün aktivitesi de yüksek değerde olmalıdır. Bu yüzden çalışmada elde edilen veriler "Büyük Değer En İyi (S/N)" yaklaşımına göre analiz edilerek polimerizasyon için en uygun koşullar belirlenmiştir. Elde edilen değerlerle, faktörlerin seviyelerine karşı grafikleri çizilmiştir. Grafiklerdeki en tepe noktalar temsil ettiği bileşik açısından faktörlerin en iyi seviyelerini göstermektedir.

Şekil 4.7'de polimerizasyon verimi için kontrol parametreleri S/N değerleri ve çizelge 4.7'de varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.7 ve çizelge 4.7 incelendiğinde

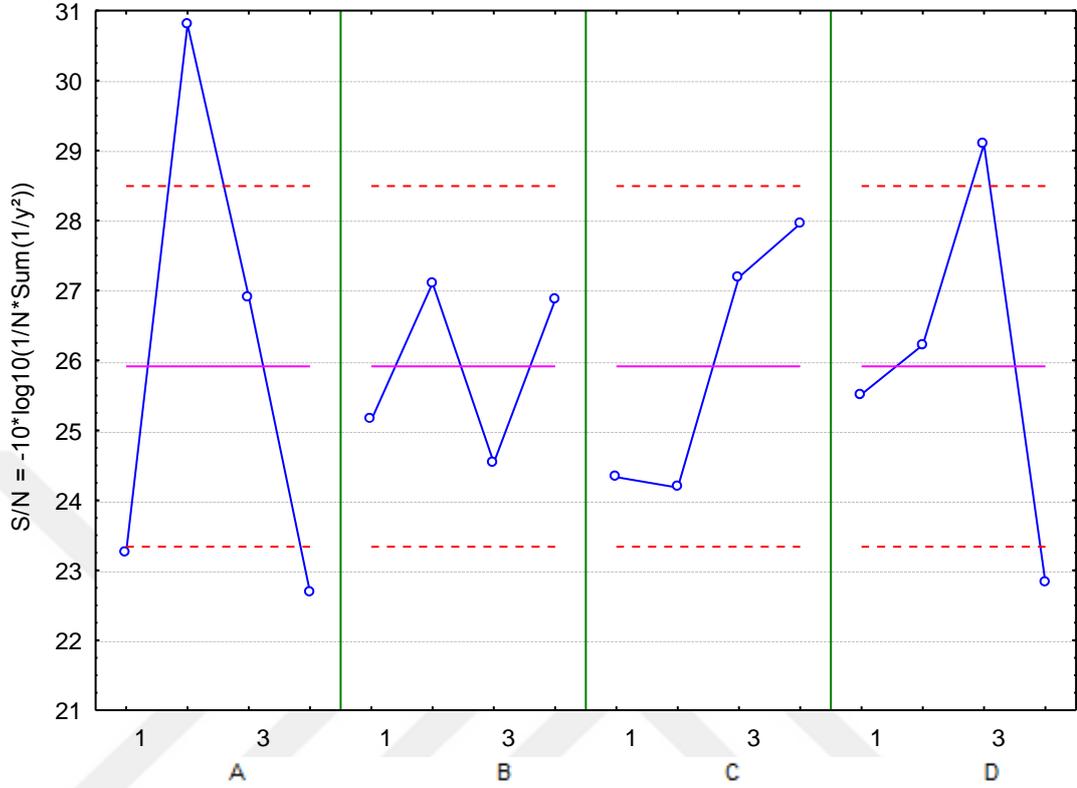
polimerizasyon verimi üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması TEA/Ti, süre ve basınçtır. Sıcaklığın ikinci seviyesinde belirli sürede kullanılan katalizör miktarı ve elde edilen polimer miktarına göre belirlenen verim değeri maksimum değerdedir. Varyans analizine göre yine yüksek bir F değeri ile en etkin ikinci parametre olarak belirlenen TEA/Ti oranı arttıkça polimerizasyon veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık ve polimerizasyon süresi artışlarında ise elde edilen optimum koşullardan sonra polimerizasyon sonucunun azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.7 Verim değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri

Şekil 4.8'de katalizör aktivitesi için kontrol parametreleri S/N değerleri ve çizelge 4.8'de varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.8 ve çizelge 4.8 incelendiğinde katalizör aktivitesi üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması polimerizasyon süresi, TEA/Ti oranı ve basınçtır. Sıcaklığın ikinci seviyesinde kullanılan katalizör miktarına göre edilen polimer miktarı ve böylece katalizör aktivitesi maksimum değerdedir. Sıcaklık, basınç ve polimerizasyon süresi parametrelerinde optimum seviyelerde en yüksek aktivite değerleri elde edilirken TEA/Ti oranının artışı ile katalizör aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir. ZN katalizöründeki titanyum geçiş metallerinin aktif hale gelmesini sağlayan TEA kokatalizör miktarındaki artışın teorik olarak da katalizör aktivitesini

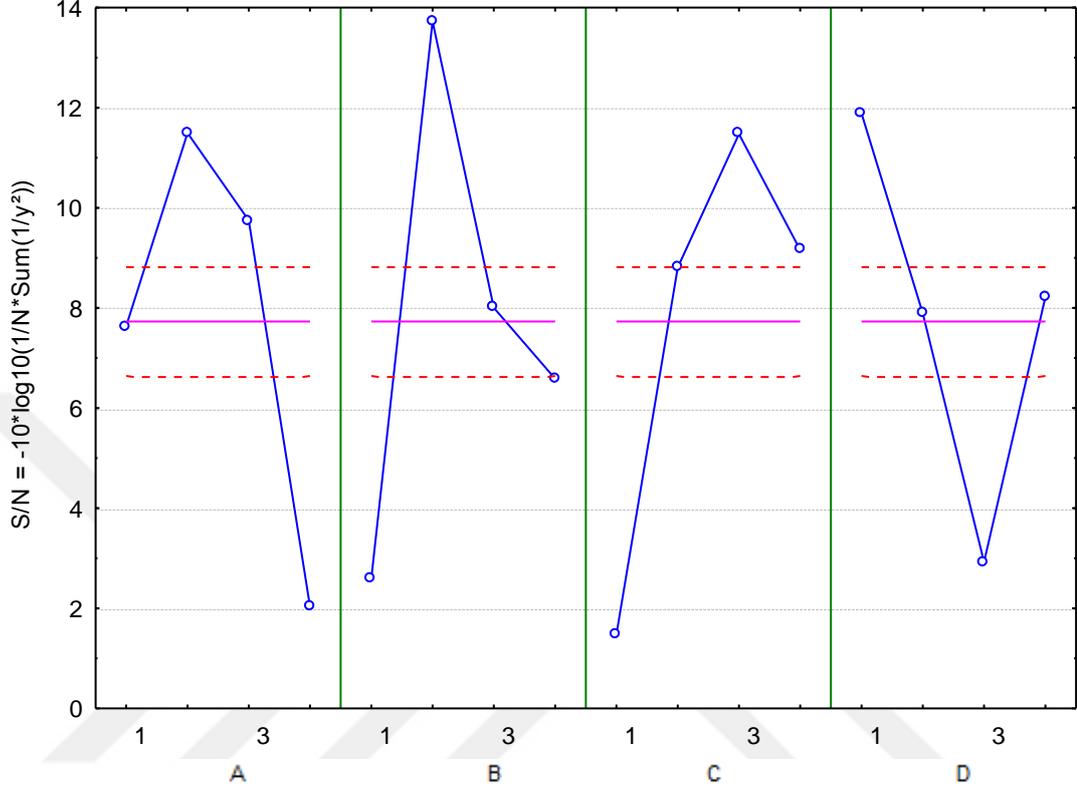
arttırdığı bilinmektedir. Böylece elde edilen deneysel sonuçlarında teorik bilgi ile uyum gösterdiği analiz edilmiştir.



Şekil 4.8 Katalizör aktivitesi değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri

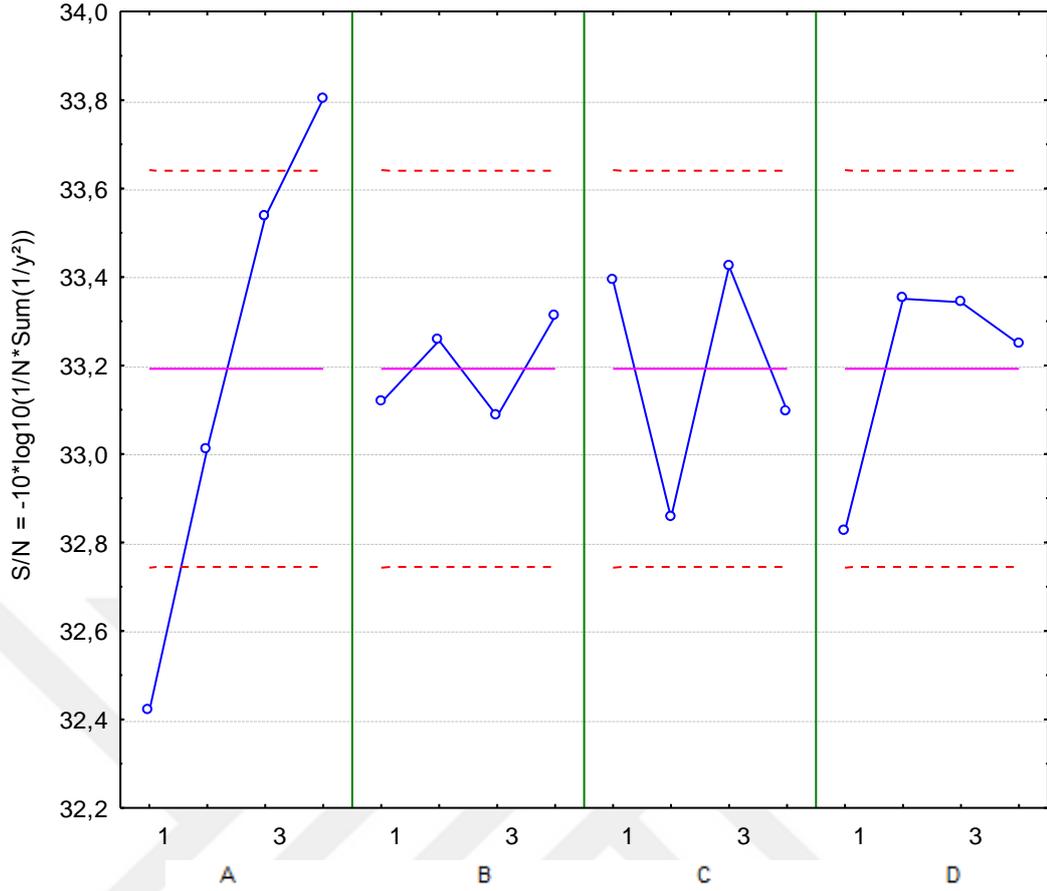
Şekil 4.9’da molekül ağırlığı için kontrol parametreleri S/N değerleri ve çizelge 4.9’da varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.9 ve çizelge 4.9 incelendiğinde molekül ağırlığı üzerine en etkili parametrenin basınç olduğu görülmektedir. Optimum değerlere kadar sıcaklık, basınç ve TEA/Ti oranı parametreleri arttırıldığında molekül ağırlığında artış olduğu gözlemlenirken, polimerizasyon süresi arttığında molekül ağırlığı değerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada en önemli sonuç olan molekül ağırlığı değeri, elde edilen polimerlerin türünü belirlemek için kullanılan en önemli çıktıdır. Sıcaklık ve basınç parametrelerinin molekül ağırlığı üzerindeki etkileri eş zamanlı gözlemlenirken, basınç parametresinin varyans analizi sonuçlarında olduğu gibi S/N vs parametre grafiğinde de etkisinin en yüksek değerde olduğu görülmüştür. TEA/Ti oranı 2.2 optimum değerine kadar molekül ağırlığı üzerinde arttırıcı etkide bulunmasına karşın bu oran üzerindeki TEA kullanımı molekül ağırlığı değerini azaltmıştır. Bu durum gereğinden fazla TEA kullanımı ile gelişmekte olan zincirlerin alüminyuma transfer edilerek zincir

sonlanmalarına sebep olması ile açıklanmaktadır. Gerçekleşen zincir transfer reaksiyonu ile elde edilen polietilenin molekül ağırlığı değerinde azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.9 Molekül ağırlığı değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri

Şekil 4.10 kristalinite (%) sonucu için kontrol parametreleri S/N değerleri ve çizelge 4.10'da ise varyans analizi verilmiştir. Şekil 4.10 ve çizelge 4.10 incelendiğinde kristalinite üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması TEA/Ti, süre ve basınçtır. Sıcaklığın dördüncü seviyesinde DSC verilerine göre elde edilen ΔH değeri ile birlikte kristalinite (%) maksimum değerdedir. Basınç, TEA/Ti ve polimerizasyon süresi parametreleri için değerler optimum seviyelerde iken, sıcaklık artışının kristalinite değerini arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 Kristalinite (%) değeri için kontrol parametrelerinin S/N değerleri

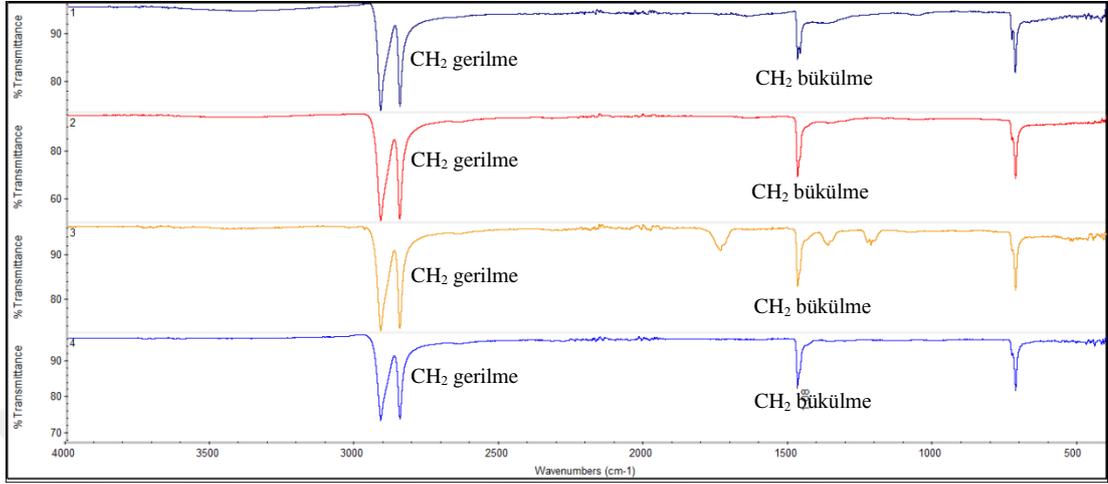
4.6. Polimer Karakterizasyonunun İncelenmesi

Deneylerde elde edilen polimerlerin karakterizasyonu FTIR, DSC ve TGA analizleri ile yapılmıştır. FTIR analizi ile polietilen yapı içerisindeki vinil gruplarının ve katalizör kalıntısı gibi monomer safsızlıklarının belirlenmesi hedeflenmiştir. DSC analizi ile erime sıcaklığı ve kristalinite değerleri belirlenmiştir. Yapılan TGA analizinde polietilenin bozulma sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki kütlece yüzde kaybı hesaplanmıştır.

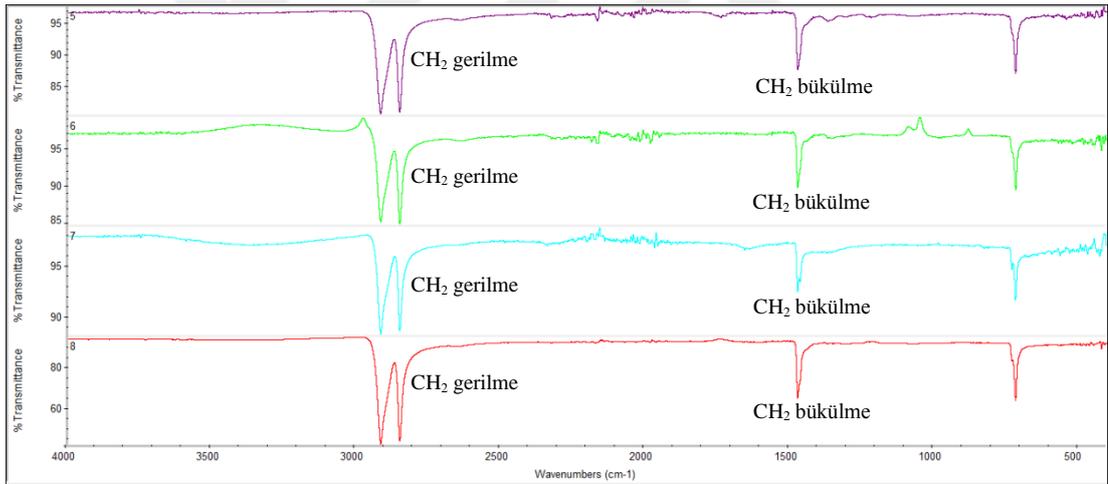
4.6.1. FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

500-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında infrared spektroskopisi yöntemi ile taranan polimerlerin analiz sonuçları şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'de gösterilmektedir. Analizler optimizasyon deneyleri için yapılan ilk 16 deneye aittir. Deneysel yöntemde de belirtildiği üzere, elde edilen polietilenler 2910-2850 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} civarlarında dalga boylarında pik vermiştir. Bu pikler literatürde belirtilen polietilen pikleri ile örtüşmektedir. Bu pikler dışında herhangi bir pikin

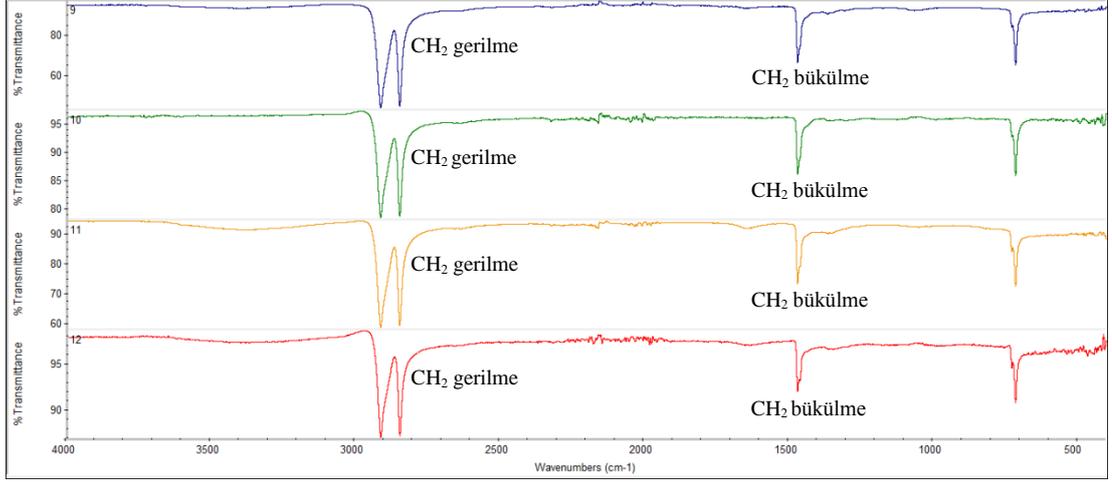
genel anlamda FTIR analizlerinde gözlemlenmemesi ise, polietilenin genel yapısı içerisinde 910 cm^{-1} civarlarında pik veren vinil gruplarını ve monomer safsızlıklarını içermediğini göstermektedir.



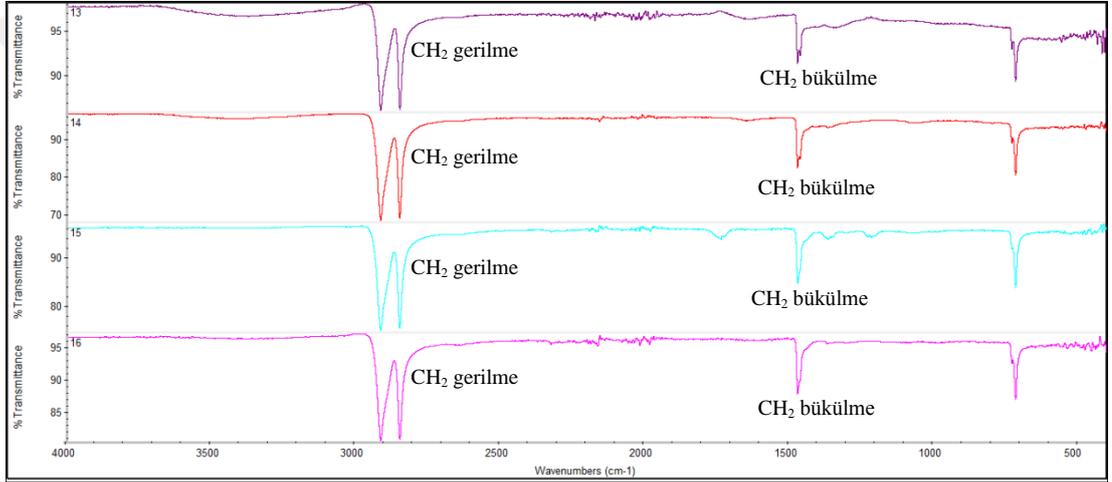
Şekil 4.11 1.,2.,3. ve 4. deneylerin FTIR analizi



Şekil 4.12 5.,6.,7. ve 8. deneylerin FTIR analizi

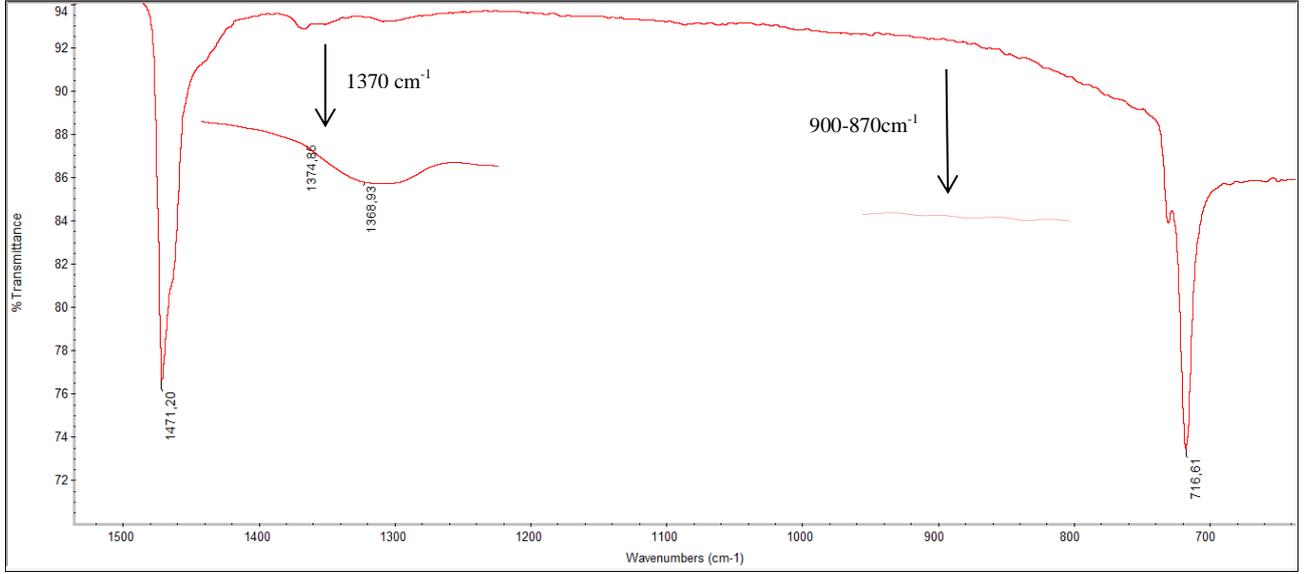


Şekil 4.13 9.,10.,11. ve 12. deneylerin FTIR analizi



Şekil 4.14 13.,14.,15. ve 16. deneylerin FTIR analizi

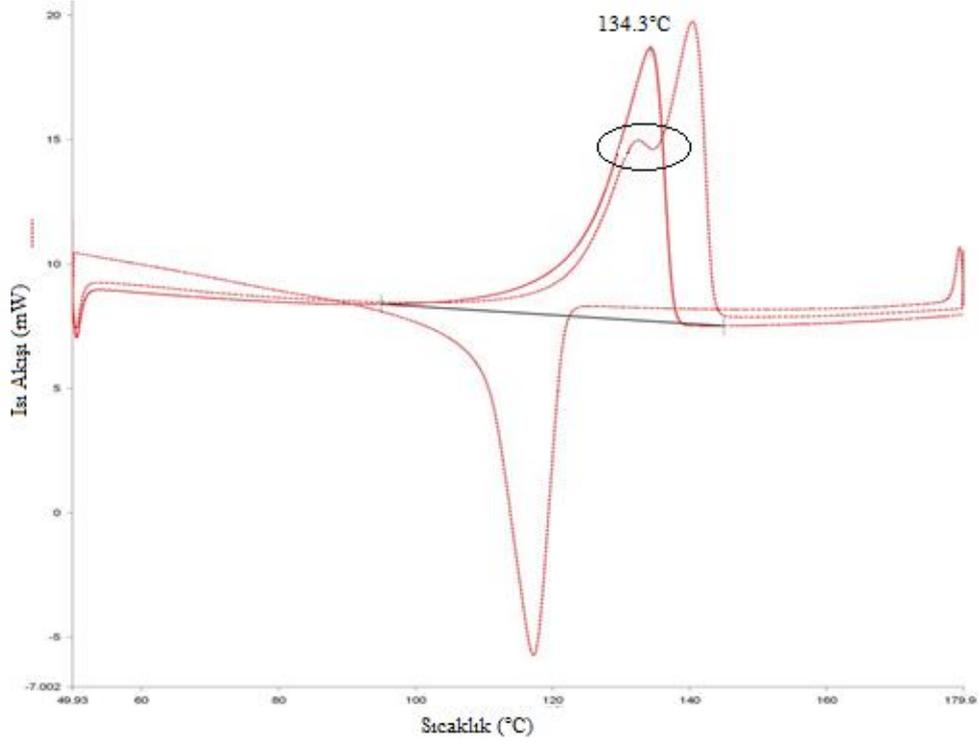
FTIR analizi ile PE türünü belirleyebilmek için $1500-700\text{ cm}^{-1}$ aralığını büyüterek incelemek gerekir. 1370 cm^{-1} 'lerdeki dallanma genelde vinil grupları olarak adlandırılır. Bu piklerde dallanma görüldüğünde PE içerisinde de vinil grupları varlığından dolayı dallanma bulunmaktadır. Elde edilen polimerlerde şekil 4.15'de gösterildiği üzere 1370 cm^{-1} civarlarında dallanma gözlenmediğinden polietilenlerin türü YYPE veya UHMWPE olarak belirlenmiştir. Bu durumda $900-870\text{ cm}^{-1}$ arasına bakılarak dallanmanın yokluğu kesinleştirilmiştir. Ek 19-Ek bölümünde elde edilen her bir polimer için $1500-700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki ayrıntılı FTIR analizi verilmiştir.



Şekil 4.15 Polietilenin 1500-700cm⁻¹ aralığı FTIR analizi (1.Deney)

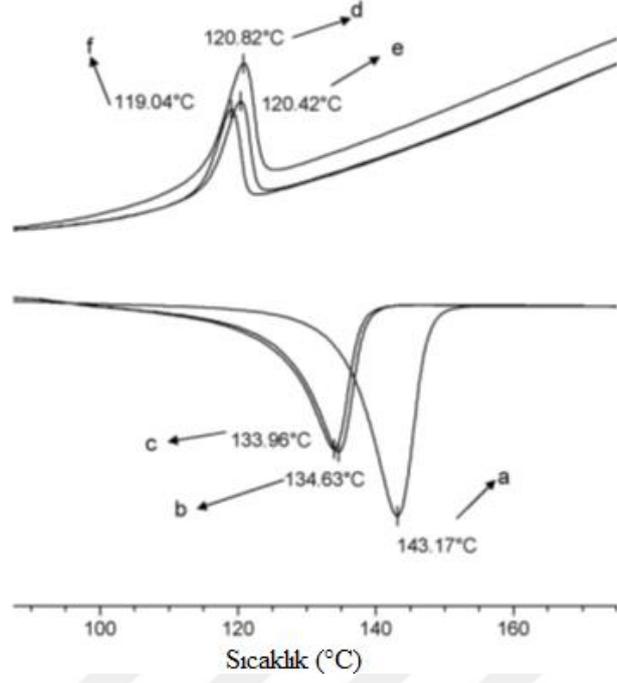
4.6.2. DSC Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Polietilenlerin her birinin farklı termal davranışı bulunmaktadır. Bu nedenler PE'lerin ayrımı DSC yardımı ile de yapılabilmektedir. YYPE ve UHMWPE içerisinde kristallenmeler daha iyi olduğundan erime sıcaklığı, AYPE ve LAYPE gibi dallanma içeren polietilenlerin 60°C'deki erime sıcaklığından daha yüksek değerde gözlemlenir. UHMWPE' in diğer polietilen türlerine göre daha keskin bir erime başlangıcı vardır. Buda yapıdaki kristalinite büyüklük farkının az olduğunu veya çok küçük kristalinite değerine sahip yapıların olmadığını gösterir. Uzun zincirler nedeni ile elde edilen UHMWPE' in erime sıcaklığı artar. Molekül zincirleri çok uzun olduğundan paketlenmede sorun oluşur ve yapı içerisinde oluşan kristal boşlukları nedeni ile erime eğrisinde ilave bir pik veya omuz oluşur. Şekil 4.16'da 2. deney ile elde edilen polietilenin DSC analizi gösterilmektedir. Numunenin erimesi 100 °C' ye yakın değerlerde başlamaktadır. Ayrıca erime eğrisinde uzun zincirlerin sebep olduğu kristal boşluklarından dolayı oluşan ekstra pik gözlemlenmiştir. Diğer deneylerde de elde edilen polimerlerin DSC analizleri Ek3-Ek18 arasında verilmiştir.



Şekil 4.16 Polietilen numunenin DSC analizi (2. optimizasyon deneyi)

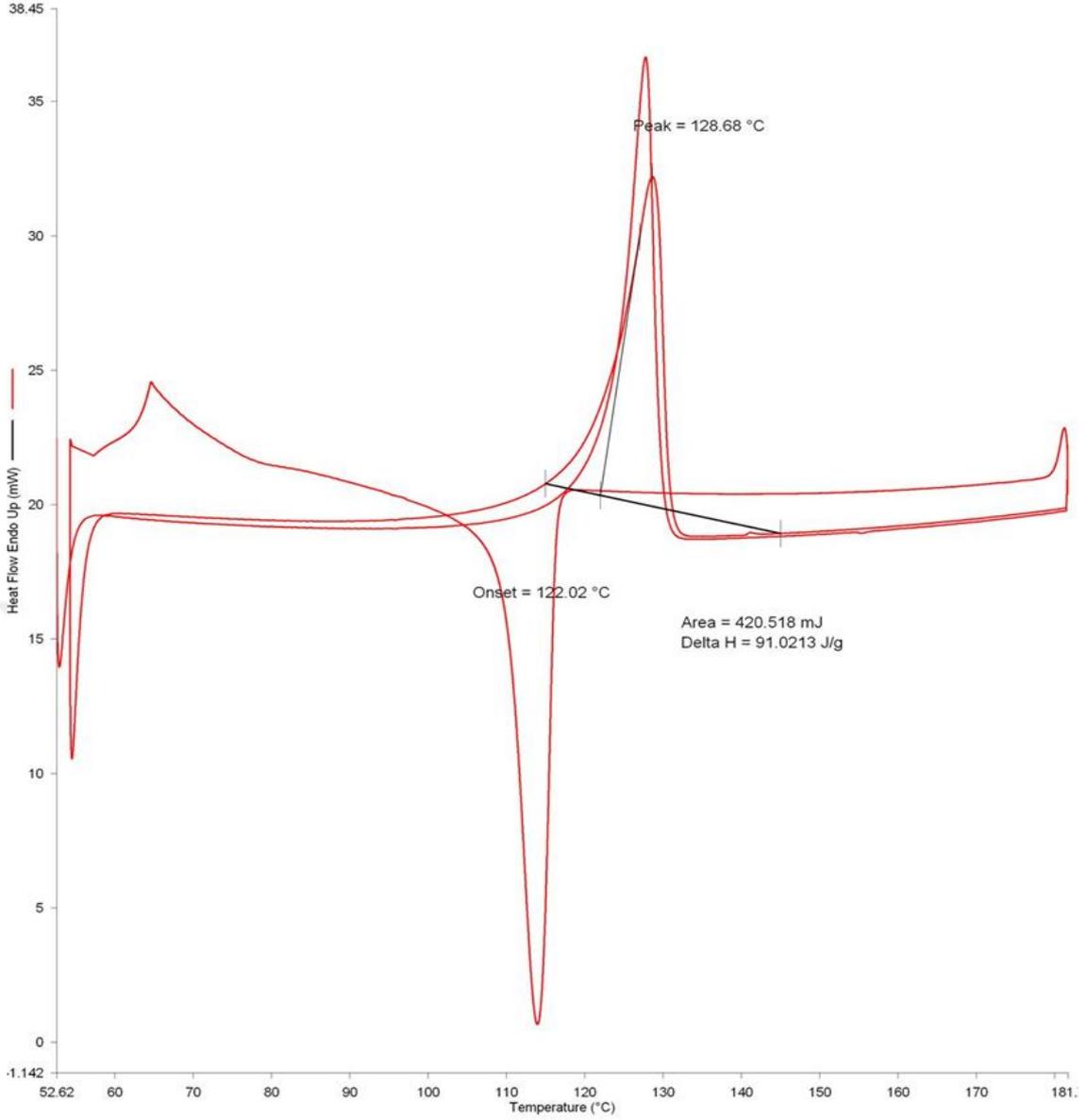
Şekil 4.17, şekil 4.18 ve şekil 4.19 literatürdeki UHMWPE ve standart OYPE ve YYPE polimerlerinin DSC analizlerini göstermektedir. Literatürden elde edilen UHMWPE DSC analizinde 10°C/dk ile üç çevrimde yapılmıştır. Bu sayede polimer içerisindeki safsızlıkların ve üretim prosesinden kaynaklı kısa zincirlerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. DSC analizine göre literatürden alınan UHMWPE' nin belirlenen erime sıcaklığı 133.96°C'dir. Çalışmada elde edilen polietilenlerin DSC analizlerine göre erime sıcaklıkları incelendiğinde literatüre çok yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. Ancak kristalinite değeri üzerinde etkili olan etilen akış hızı parametresi bu çalışmada ihmal edildiği için aynı koşullardaki deneylerde farklı kristalinite değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.17 UHMWPE DSC analizi [39]

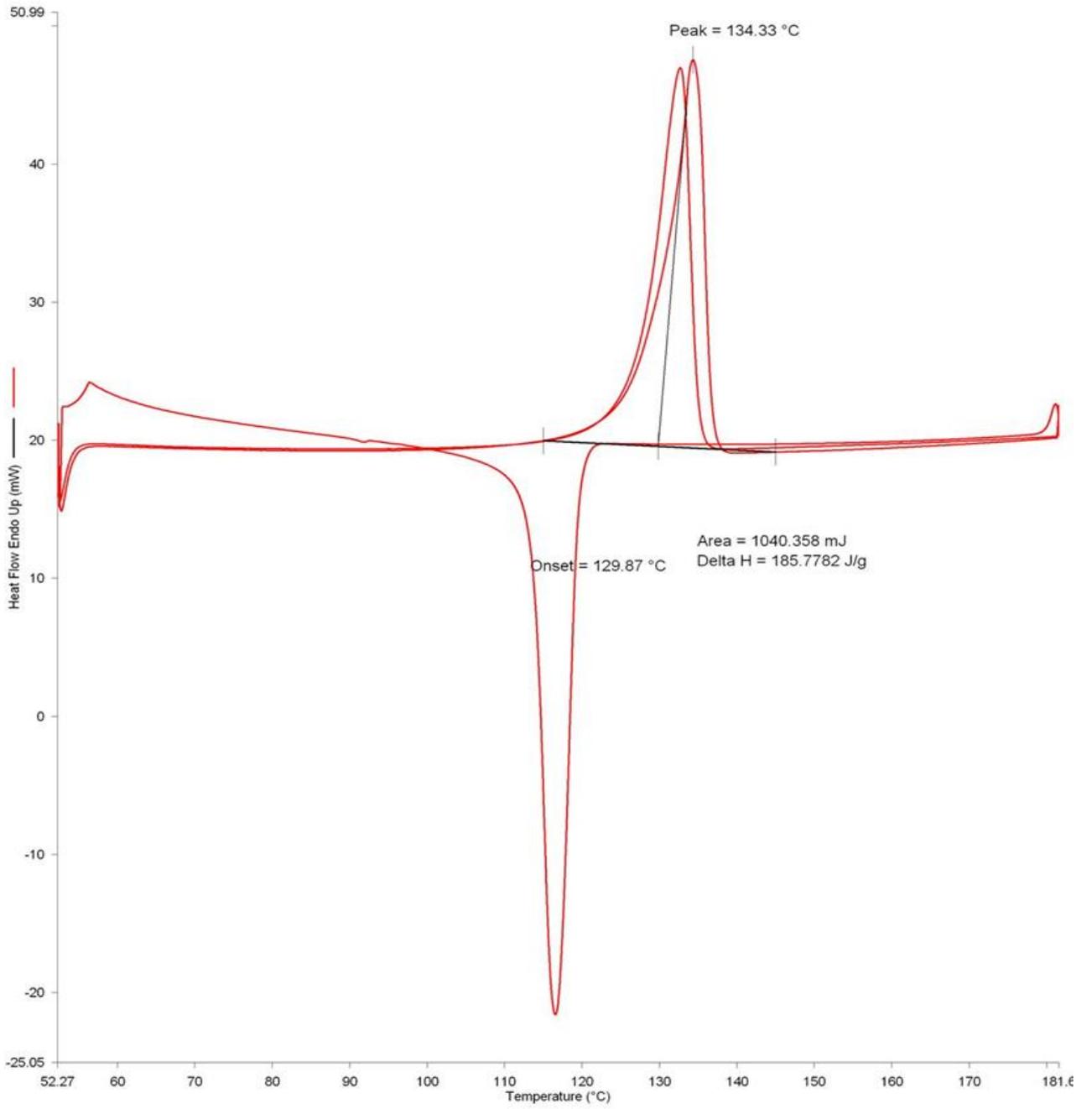
10°C/dk'lık 3 çevrim ile: Erime noktaları: (a) birinci (b) ikinci (c) üçüncü ısıtma çevrimleri ve donma noktaları (d) birinci (e) ikinci (f) üçüncü soğutma çevrimleri.

Şekil 4.18'de ise ticari olarak temin edilen standart OYPE'in DSC analizi gösterilmektedir. Polimerin erime sıcaklığı 128.68°C ve kristalinite değeri ise %31 olarak belirlenmiştir. Molekül ağırlığı ve yoğunluğu YYPE ve UHMWPE 'e göre düşük olan OYPE' nin erime sıcaklığı ve kristalinite değerleri de aynı şekilde daha az bulunmuştur.



Şekil 4.18 Standart OYPE DSC analizi

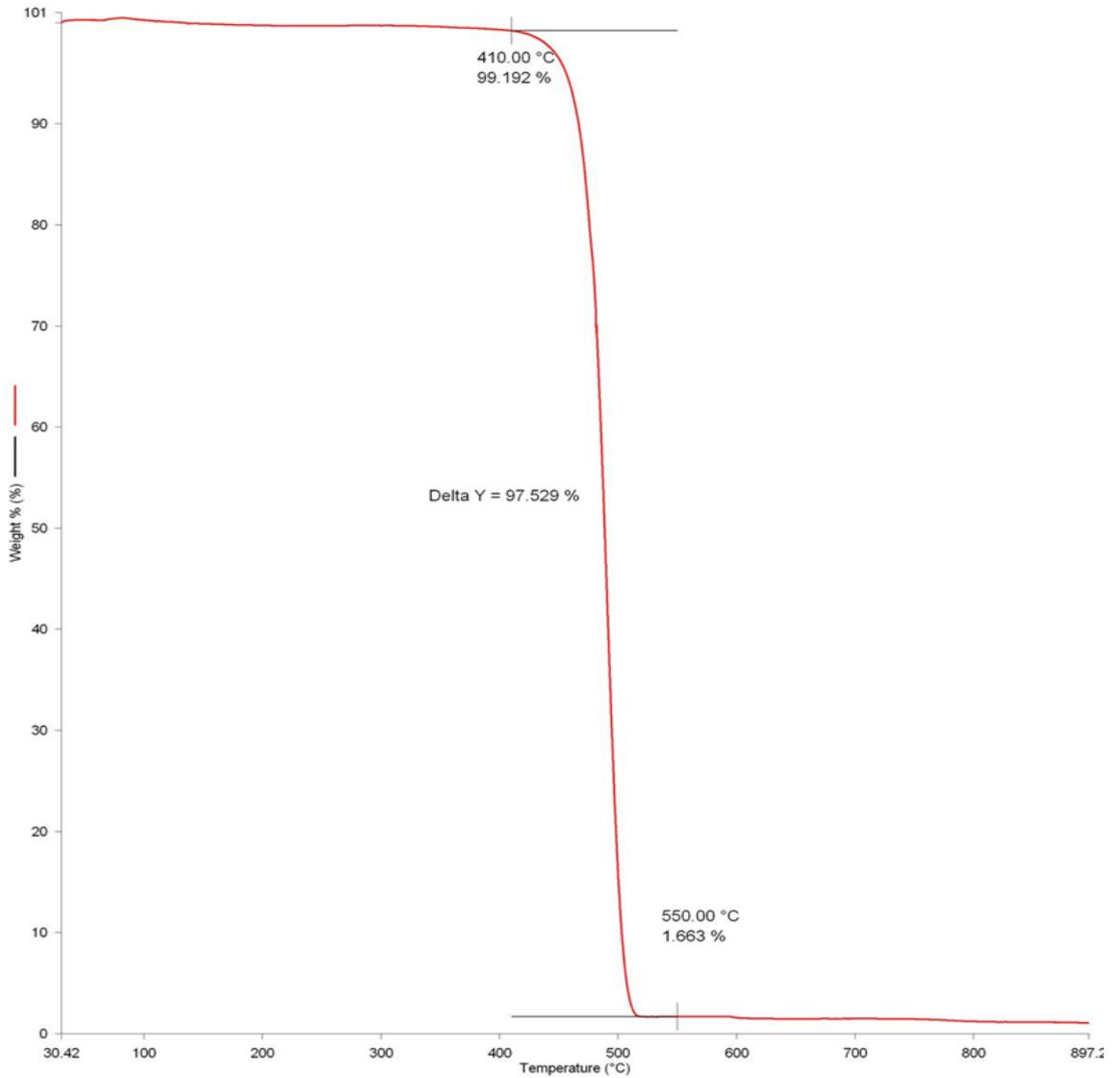
Şekil 4.19’da ise ticari olarak temin edilen standart YYPE’nin DSC analizi gösterilmiştir. DSC analizine göre polimerin erime sıcaklığı 134.33 °C ve kristalinite derecesi %63’tür. Standart malzeme ile belirlenen kristalinite derecesinin deney sonuçlarından yüksek olmasının sebebi standart malzemenin üretildikten sonra ekstrüderden geçirilerek granül forma getirilmesi ile zincirlere oryantasyon uygulanmış ve düzenli forma getirilmiştir.



Şekil 4.19 Standart YYPE DSC analizi

4.6.3. TGA Sonucunun Değerlendirilmesi

30°C'den başlayarak 600°C ye kadar 20°C/dk ile sıcaklığı arttırılan polimerin TGA analizi şekil 4.20'de gösterilmiştir. TGA analizine göre elde edilen polimerin analize koyulan 10 mg'lık kütesinin %97.53'ünün 410°C sıcaklığından itibaren bozunduğu gözlemlenmiştir. Polimer kütesi içerisinde kalan %1.663'lük miktar inorganik madde olarak tanımlanmıştır. Katalizör kalıntısı olarak belirlenen bu miktar kullanılan polimer miktarına oranla oldukça azdır. Polimerin bozunma sıcaklığı ise 410 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20 Elde edilen polimerlerin TGA analizi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gaz faz etilen polimerizasyonu ile ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen elde edebilmek için gerekli proses koşullarının belirlenmesinde Taguchi metodu kullanılmıştır. Bu çalışmada sıcaklık, basınç, kokatalizör/katalizör oranı ve polimerizasyon süresi parametre olarak incelenmiştir.

Deneyleerde yarı kesikli reaktör sistemi kullanılmış olup, etilen gazı reaktörde sabit fazda bulunan ve TEA ile aktive edilen Ziegler-Natta katalizörü üzerine sürekli fazda gönderilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde elde edilen polimerlerin verim ve katalizör aktivitesi değerleri hesaplanarak, kristalinite ve molekül ağırlıkları belirlenmiştir. Parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkisi incelenerek her bir sonuç için varyans analizi yapılmıştır.

Deneyleerde elde edilen polimerler sırasıyla saf su, hidroklorik asit, saf su ile yıkanarak 80°C vakumda kurutulduktan sonra karakterizasyon analizleri ve molekül ağırlığı hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda polietilenlerin erime sıcaklıklarının literatürdeki UHMWPE erime sıcaklığına yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca polimerlerin kristalinite değerleri UHMWPE için belirtilen kristalinite aralığı içerisinde bulunmuştur. Elde edilen polimerlerin en yüksek kristalinite değeri %57.24, erime sıcaklığı ise 137.40°C'dir. Varyans analizi ve S/N grafiklerine göre sıcaklık artışının kristalinite değerini arttırdığı, erime sıcaklığının sıcaklık ve basınç değişiminden önemli ölçüde etkilenmediği gözlemlenmiştir.

Kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak belirli sürelerde elde edilen polimer miktarı polimerizasyon verimi olarak tanımlanmıştır. Yapılan deneyleer sonucunda en yüksek verim değeri 62.75 g PE/g kat.s olarak belirlenmiştir. Varyans analizine göre TEA/Ti oranındaki artışın verim değerini azalttığı gözlemlenmiştir. Gaz faz üretim prosesinin endüstride uygulanabilirliği polimerizasyon verimi ve katalizör aktivitesi ile doğrudan ilişkili olduğu için bu değerlerin maksimum seviyelerde elde edilebilmesi amacıyla sistem geliştirilmesi yapılmıştır.

Deneysel yöntem bölümünde belirtilen intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı hesaplamaları sonucunda belirlenen parametrelerin bu sonuçlar üzerinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde sıcaklık artışının molekül ağırlığını en yüksek oranda azaltan parametre olduğu görülmüştür. Basıncın 3 bardan 7 bar

seviyesine artışı ise molekül ağırlığını en yüksek oranda arttıran değişim olmuştur. TEA/Ti oranı ise 2.2 maksimum değerine kadar molekül ağırlığını arttırmış, en yüksek değer kullanımında azaltıcı etkisi oldukça az olmuştur. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı zincirlerin polimerizasyonun ilk aşamalarında oluşması ve polimerizasyonun ilerleyen aşamalarında gerçekleşen zincir transferinden dolayı molekül ağırlığının düşmesi olarak açıklanmaktadır. Çalışmada polietilen en yüksek 6.89 milyon g/mol molekül ağırlığı değerinde elde edilerek gaz faz prosesinde yüksek molekül ağırlıklı polietilenlerin üretilebilirliği gözlenmiştir.

Bu çalışma gaz faz prosesinde UHMWPE üretebilmek için gerekli koşulların belirlenmesi ve bu koşulların optimizasyonunu incelemektedir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek molekül ağırlıklı polietilenler üretilebilmiş ve parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkileri verimli bir şekilde incelenebilmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre gaz faz etilen polimerizasyonu ile UHMWPE üretebilmek mümkündür. Bu doğrultuda belirlenen parametreler ve etkileri sürekli gaz faz reaktör sistemi için referans alınabilir. Deneylerde ihmal edilen ve kristalinite ve verim sonuçları üzerinde önemli etkilerinin olabileceği düşünülen etilen gazının akış hızı parametrelere eklenebilir. Elde edilen polimerler, XRD ve TEM analizleri ile ayrıntılı bir şekilde analiz edilerek yapıları hakkında kesin sonuçlara varılabilir. Ayrıca gaz faz etilen polimerizasyonun kinetiği ve ısı transferi incelenerek proses geliştirilmesi yapılabilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Stevens, M. P. *Polymer Chemistry: An Introduction* (2nd Edition), Oxford University Press, New York, 1990.
- [2] Dias M.L., Fernandes R.M., Cunha R.H. , Jaconis S., Silvino A.C., Highly Filled Clay Polypropylene Nanocomposites Prepared By in Situ Polymerization with Clay-Supported Magnesium/Titanium Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 403,2011,48.
- [3] Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T., FI Catalysts for Olefin Polymerization-A Comprehensive Treatment, *Chemical Reviews*, 111 (3), 2011, 2363.
- [4] Pritchard J., *Introduction to Polyolefins*, Philips Petroleum Company, Polyolefin Reaction Engineering, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [5] Chem Market Assoc Inc. (CMAI), "World Polyolefins Analysis," Chem Market Assoc Inc. (CMAI), Houston, 2010.
- [6] Galli P., Vecellio G., Polyolefins:The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*,2004, 42, 396.
- [7] Scheidl K., Proc. PE 2001 World Congress, Maack Business Services, 13-15 February, Zurich,2001.
- [8] Böhm L.L., Berthold J., Enderle H-F, Fleissner M., Polyethylene: Polymer with Future, Hostalen Polyethylene GmbH, Germany.
- [9] Kaiser UH., Müller WF, Proc. PE 2001 World Congress, Maack Business Services, Zurich, 13-15 February, 2001.
- [10] Business Wire, Research and Markets, <http://www.businesswire.com/news/home/20151210005461/en/Research-Markets-Global-High-Density-Polyethylene-HDPE>, Haziran 2016.
- [11] IHS Chemical Economy Handbook, <https://www.ihs.com/products/high-density-polyethylene-chemical-economics-handbook.html>, Haziran 2016.
- [12] Plasfed Dergisi,<http://www.sektorel.com/sector-haberleri/plastik-kaucuk/plasfed-raporu-polietilende-dis-bagimlilik-artacak>, Haziran 2016.
- [13] Grand View Research,<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-uhmwpe-market>, Haziran 2016.
- [14] Xie T., McAuley K.B., HSU J.C.C., Bacon D.W., Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 1994,449.
- [15] Reschetilowski W., *Principles of Microprocess Technology, Microreactors in Preparative Chemistry: Practical Aspects in Bioprocessing, Nanotechnology, Catalysis and more*, First Edition, 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [16] Ehrfeld W. , Golbig K., Hessel V, Löwe H. , Richter T., Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (3), 1999,1075.
- [17] Peacock A.J. , Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications, Marcel Dekker, NewYork, 2000.
- [18] Kissin Y.V., Polyethylene, End-Use Properties and Their Physical Meaning, Hanser Publications, Germany, 2013.
- [19] Ravve A., Principles of Polymer Chemistry, Chapter 5, Springer Science+Business Media LLC, New York, 1995.
- [20] Kissin Y.V. , Pebsworth L.W., Lieberman R.B., Lappin G.R., Nemeč L.H., Sauer J.D., Wagner J.D., Olefin Polymers,4, Van Nostrands Encyclopedia of Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.,2005.
- [21] Malpass D.B., Introduction to Industrial Polyethylene, Properties, Catalysis, Processes, 11, Scrivener Publishing,Wiley, 2010
- [22] Asua J.M., Polymer Reaction Engineering, 106, Blackwell Publishing, UK, 2007.
- [23] Introduction To Ziegler-Natta Polymerization,
http://studentsrepo.um.edu.my/4308/10/10._CHAPTER_ONE.pdf, Haziran 2016
- [24] Jones, R.L., Catalysts for UHMWPE, *Macromolecular Symposia*, 283-284,2009,88.
- [25] Kelly, J.M., Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Macromolecular Science , Part C: Polymer Reviews*, 42:3,2002, 355.
- [26] Suhm, J., Schneider M.J., Mülhaupt R., Influence of Metallocene Structures on Ethene Copolymerization With 1-Butene and 1-Octene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,128,1998, 215.
- [27] Kashiwa N., The Discovery and Progress of MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts, *Journal of Polymer Science Part A*, 42(1),2004, 1.
- [28] Padmanabhan, S., Synthesis of Ultra High Molecular Polyethylene: A Differentiate Material for Specialty Applications, *Materials Science and Engineering B*, 168, 2010, 132.
- [29] J.C. Liu, Preparation of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, (2001), WO 2001021668 A1
- [30] Böhm, L.L., High Mileage Ziegler Catalysts: Excellent Tools for Polyethylene Production, *Macromolecular Symposia* ,173,2001, 55.
- [31] Chung J.S., Hsu J.C. , A Kinetic Analysis on the Gas Phase Polymerization of Ethylene Over Polymer Supported (CH₃)₂Si[Ind]₂ZrCl₂ Catalyst, *Polymer*, 43, 2002, 1307.

- [32] Choi Y., Soares J. B. P. ,Supported Single-Site Catalysts for Slurry and Gas-Phase Olefin Polymerisation, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(3), 2011, 646.
- [33] Busico V., Cipullo R., Cutillo F., Friederichs N., Ronca S., Wand B., Improving the Performance of Methylalumoxane: A Facile and Efficient Method to Trap “Free” Trimethylaluminum, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (41), 2003, 12402.
- [34] Moynihan, T.K.. Evolution of Linear Polyethylene Process, *Canadian Chemical Engineering Conference*, 2, 1983, 565.
- [35] Bergstra M.F., Catalytic Ethylene Polymerization Novel Reactors for Kinetics in Gas, Slurry and Solution Processes, University Twente, Enschede The Netherlands, Basell Polyolefins, 2004.
- [36] Tait P.J.T., Ziegler Natta and Related Catalysts, Developments in Polymerization-2, *Applied Science Publishers*, 3 ,1979.
- [37] Endüstri Polimerleri, www.bayar.edu.tr/besergil/endustri_polimerleri.pdf, Haziran 2016.
- [38] Paulik,C., Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending , 1-Polymerization Process, Precise Kinetics, and Molecular Properties of UHMW-PE Polymers”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 6, 2012, 302.
- [39] Batnas-Geurts A.A., A Catalyst System for the Production of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, Saudi Basic Industries Corporation, WO 2013087185 A2,2013.
- [40] Shiraishi T., Process for Preparing Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, Nippon Oil Company, US 4962167 A, 1990.
- [41] Friederichs N.H., Process for the Production of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, Saudi Basic Industries Corporation, WO 2009127410 A1.2009
- [42] Padmanabhan S., Synthesis of Ultra High Molecular Polyethylene: A Differentiate Material for Specialty Applications, *Material Science and Engineering B*, 168 (1-3) ,2010, 132.
- [43] Padmanabhan S., Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Traditional Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst Systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (10), 2009, 4866.
- [44] Padmanabhan S., Sarma K.R., Sharma S., Patel V., Controlled Catalyst Dosing: An Elegant Approach in Molecular Weight Regulation for UHMWPE, *Macromolecular Reaction Engineering*, 3 (5-6), 2009, 257.
- [45] Padmanabhan S., Sarma K.R., Correlation of Arrhenius Parameters for UHMWPE Synthesis with Ethylene Solubility Characteristics in Different Polymerization Media, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (4), 2011, 2646.
- [46] Zohuri G., Bonakdar A.M., Damavandi S., Eftekhari M., Askari M., Ahmadjo S., Preparation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Using Bi-Supported

SiO₂/MgCl₂(spherical)/TiCl₄ Catalyst: A Morphological Study, *Iranian Polymer Journal*, 18 (7), 2009, 593.

[47] Zohuri G., Jamjah R., Mehtarani R., Haghghi M.N., Ahmadjo S., Slurry Polymerization of Ethylene Using Bisupported Ziegler-Natta Catalyst of SiO₂/MgCl₂(Ethoxide Type)/TiCl₄/TEA System, *Iranian Polymer Journal*, 12 (1), 2003, 31.

[48] Hlatky G.G., Very High Molecular Weight Polyethylene, Exxon Chemical Patents Inc, WO 1991002012 A1, 1991.

[49] Choi L.S., Olefin Polymerization with Pyridine Moiety-Containing Single-Site Catalysts, Equistar Chemicals, US 7091272 B2, 2001.

[50] Wassenaar J., Catalysts for Preparing Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), Total Research & Technology Feluy, WO 2013020896 A1, 2013.

[51] Ludtke K., Ehlers J., Robert D., Hufen J., Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, Its Production and Use, Ticona GmbH, EP 2591021 A2, 2013.

[52] Liu J.-C.X., Single-Site Catalyst Preparation, Equistar Chemicals, LP, US 6,020,493, 1999.

[53] Jones R.L., Catalysts for UHMWPE and UHMWPE-Copolymers, *Inorganica Chimica Acta*, 364 (1), 2010, 275.

[54] Makio H., Ochiai T., Tanaka H., Fujita T., FI Catalysts: A Molecular Zeolite for Olefin Polymerization, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352, 2010, 1635.

[55] Khaubunsongserm S., Hormnirun P., Nanok T., Jongsomjit B., Praserttham P., Fluorinated Bis(phenoxy-imine)Titanium Complexes with Methylaluminoxane for the Synthesis of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, *Polymer*, 54 (13), 2013, 3217.

[56] Talebi S., Duchateau R., Rastogi S., Kaschta J., Peters G.W.M., Lemstra J., Molar Mass and Molecular Weight Distribution Determination of UHMWPE Synthesized using a Living Homogeneous Catalyst, *Macromolecules*, 43 (6), 2010, 2780.

[57] Tisse V., Prades F., Briquel R., Boisson C., McKenna T., Role of Silica Properties in the Polymerization of Ethylene Using Supported Metallocene Catalysts, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211 (1), 2010, 91.

[58] Chen Z., Mesgar M., White P.S., Daugulis O., Brookhart M., Synthesis of Branched Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Using Highly Active Neutral, Single-Component Ni(II) Catalysts, *ACS Catalysts*, 5 (2), 2015, 631.

[59] Haas I., Hübner C., Kretschmer W.P., Kempe R., A Highly Efficient Titanium Catalyst for the Synthesis of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE), *Chemistry: A European Journal*, 19 (28), 2013, 9132.

- [60] Pokasermsong P., Prasertdom P., Comparison of Activity of Ziegler-Natta Catalysts Prepared by Recrystallization and Chemical Reaction Methods Towards Polymerization of Ethylene, *Engineering Journal* , 13 (1), 2009, 57.
- [61] Tioni E., Packed-Bed Reactor for Short Time Gas Phase Olefin Polymerization: Heat Transfer Study and Reactor Optimization, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 58 (1), 2012,256.
- [62] Taniike T., Thang V.Q., Binh N.T., Hiraoka Y., Uozumi T., Terano M., Initial Particle Morphology Development in Ziegler-Natta Propylene Polymerization Tracked with Stopped-Flow Technique, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (7), 2011, 723.
- [63] Liu B., Matsuoka H., Terano M., Stopped-Flow Techniques in Ziegler Catalysis, *Macromolecular Rapid Communications*, 22 (1), 2001, 1.
- [64] McKenna T.F.L., Tioni E., Ranieri M.M., Alizadeh A., Boisson C., Monteil V., Catalytic Olefin Polymerisation at Short Times: Studies Using Specially Adapted Reactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91 (4), 2013, 669.
- [65] Di Martino A., Broyer J.P., Spitz R., Weickert G., McKenna T.F., A Rapid Quenched-Flow Device for the Characterisation of the Nascent Polymerization of Ethylene Under Industrial Conditions, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (4), 2005, 215.
- [66] Iwasaki T., Free Radical Polymerization in Microreactors. Significant Improvement in Molecular Weight Distribution Control, *Macromolecules*, 38(4), 2005, 1159.
- [67] Besergil, "Commodity Plastics" www.bayar.edu.tr/besergil/5_polietilen, Haziran 2016.
- [68] Mahadevan M., Heterogenous Ethylene Polymerization in a Micro Reactor System, Master of Science Thesis, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, 2013.
- [69] Silva FM., Broyer J.P., Novat C., Lima E.L., Pinto J.C., McKenna T.F.L., Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerization: A Novel Short Stop Reactor, *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 2005,1846.
- [70] Paulik C., CFD Derived Results Lead to An Installation of An Overflow Technique in A Microreactor For Gas-Phase Ethene Homo Polymerization, *Macromolecular Reaction Engineering*, 9, 2015, 40.
- [71] ethylene, Cameo Chemicals, NOAA.
<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/8655>, Haziran 2016.
- [72] Ethylene:UV/Visible Spectrum, NIST Webbook.
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Mask=400>, Haziran 2016.
- [73] Besterfield D. H., Besterfield C., Besterfield G.H., Besterfield M., Total Quality Management, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1995.

- [74] Chapter 5 Taguchi Experimental Design, http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/17747/10/10_chapter%205.pdf, Temmuz 2016
- [75] Canıyılmaz E., Kutay F., Taguchi Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 18 (3), 2003, 51.
- [76] Mezarcıöz S., Oğulata R.T., Süprem Kumaşlarda Patlama Mukavemeti Değerinin Taguchi Ortogonal Dizayna Göre Optimizasyonu, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4, 2010, 320.
- [77] Kocabaş M., Çetin O., Baynal K., Improvement in Painting Department of Plastic Parts with Taguchi Orthogonal Design, *Proceedings of the 12 th International Symposium on Econometrics Statistics and Operations Research*, Pamukkale University, Denizli, 2011.
- [78] Cheng J.C., Lai W.T., Chou C.Y., Lin H.H., Determination of Sizing Conditions for E Class Glass Fibre Yarn Using Taguchi Parameter Design, *Materials Science and Technology*, 23(6), 683.
- [79] Genichi T, Experimental Designs, Edition 3 (1&2), Tokyo:Maruzen Publishing Company, Japanese, 1976.
- [80] Shewhart, Walter A., Economic Control of Quality of Manufactured Product, New York: D. Van Nostrand Company, 1931, Reprint. American Society for Quality Control, 1981.
- [81] Dehnad K., Quality Control, Robust Design and the Taguchi Method, 17, Wadsworth & Brooks/Cole Advanced Books & Software Pacific Grove, California, 1989.
- [82] Özçelik B., Özbay A., Determination Of Effect On The Mechanical Properties Of Polypropylene Product Of Molding Materials Using Taguchi Method, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 29, 2011, 289.
- [83] ASTM D1601, Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Ethylene Polymers, 1999.
- [84] Joo YL., Han OH., Lee HK., Song JK., Characterization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nascent Reactor Powders by X-ray Diffraction and Solid State NMR, *Polymer*, 41, 2000, 1355.
- [85] Miyamoto K., Nozaki T., Fujiwara A., Ultrahigh-Molecular Ethylene Polymer, US 2006/0287449 A1, 2006.
- [86] Zbinden R., Infrared Spectroscopy of High Polymers, Academic Press, New York, 1964
- [87] Kissin Y.V., Nowlin T.E., Mink R.I. , Ethylene Oligomerization and Chain Growth Mechanisms with Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, 26, 1993, 215.

[88] Wagner H., The Mark-Houwink-Sakurada Equation for the Viscosity of Linear Polyethylene, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14 (2), 1985,



EKLER



EKLER

Ek 1 Polietilen için Mark-Houwink Sabit Değerleri [88]

Çözücü	Sıcaklık (°C)	K ml/g x10 ³	α	MW aralığı	Numune örneği	MW metodu	Ref.
Dekalin	135	46	0.73	30000-640000	F	LS	7
	135	62	0.70	20000-1.05x10 ⁶	F	LS	8
	135	67.7	0.67	30000-1.0x10 ⁶	WP	LS	9
	135	53	0.725	4000-500000	F	C	10
1,2,4-Trikloro benzen	135	52.6	0.70	4000-676000	F	LS/MO/VP O	11
	130	39.2	0.725	8800-630000	F	LS/MO	4
	130	51	0.706	7600-600000	F	SEC	12
	130	49.5	0.715	20000-180000	WP	SEC	13
	130	43.4	0.724	37000-81000	WP	SEC	14
	140	32.3	0.735	1000-1x10 ⁶	F	LS	15
	135	52.3	0.70	7600-425000	F	VISC	16
	135	95.4	0.64	50000-222000	F	LS	17
1-Kloro-Naftalin	140	39.5	0.726	5000-700000	F	VICS	18
	129	27.1	0.71	50000-1x10 ⁶	F	LS	19
	125	43	0.67	50000x1x10 ⁶	WP	LS	20
Tetralin	130	55.5	0.684	8800-630000	F	LS/MO	4
	130	51	0.725	3800-96000	F	MO	21
	120	32.6	0.77	3000-500000	F,WP	VISC	22
o-Dikloro-benzen	130	43.5	0.76	22000-263000	F	MO	23
	138	50.6	0.7	20000-188000	F	LS	24
p-ksilen	135	209.2	0.735	100000-400000	F,WP	VISC	25
	105	17.6	0.83	11000-180000	F	MO	26
	105	16.5	0.83	140000-500000	F	LS	27

Semboller:

- F : Fraksiyon
WP : Bütün polimerler
LS : Işık Saçınım
C : Bir çözücü içerisindeki viskozite verisinin diğerine dönüşümü
MO : Membran Osmometrisi
VPO : Buhar basıncı Osmometrisi
SEC : Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
VISC : Mark-Houwink ile farklı çözücülerdeki viskozite belirlenmesi

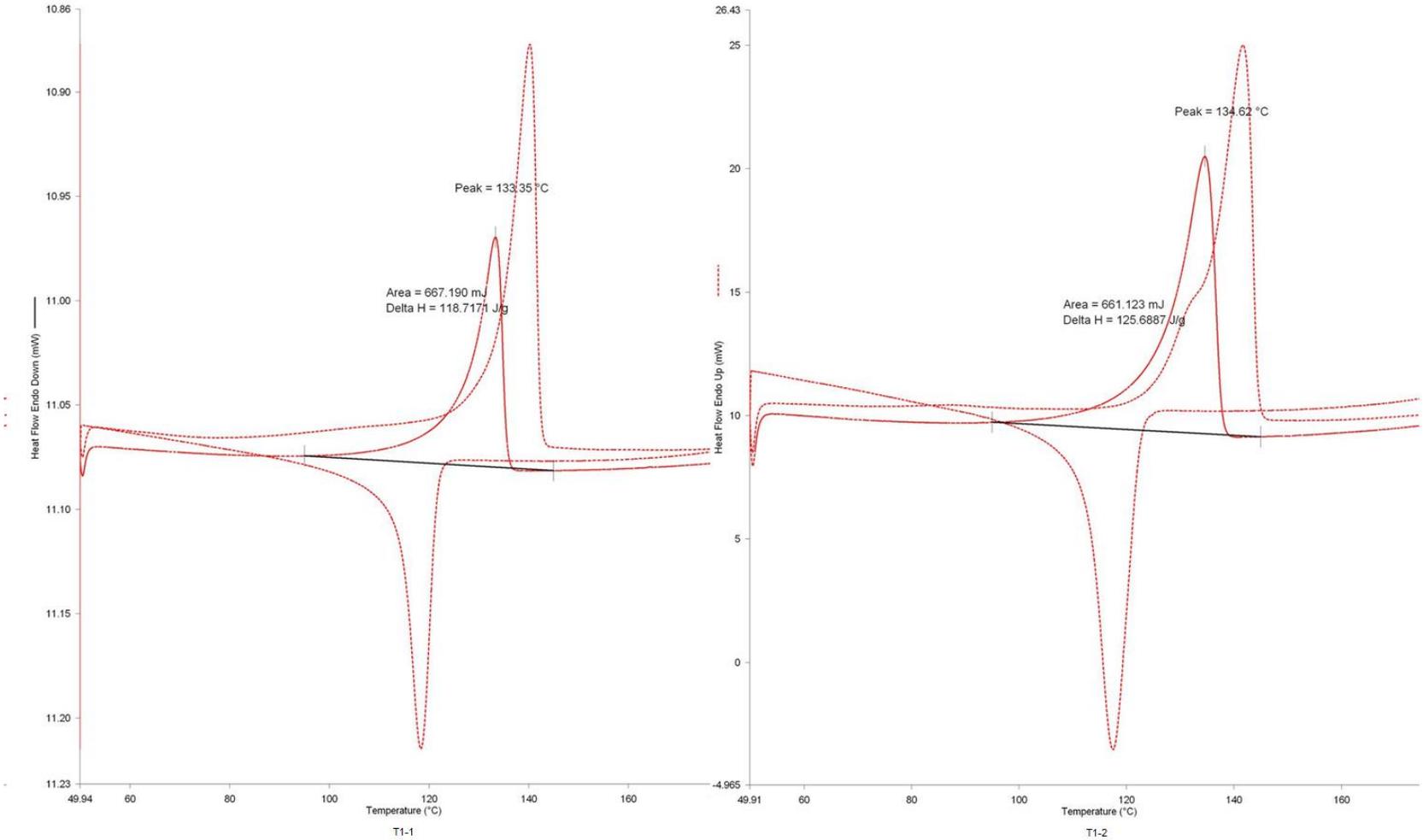


Ek 2 %95 güven seviyesi için F tablo değerleri

d _g /d _{f1}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	INF
1	161,448	199,500	215,707	224,583	230,162	233,986	236,768	238,883	240,543	241,882	243,906	245,950	248,013	249,052	250,095	251,143	252,196	253,253	254,314
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,413	19,429	19,446	19,454	19,462	19,471	19,479	19,487	19,496
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660	8,639	8,617	8,594	8,572	8,549	8,526
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688	5,658	5,628
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,773	4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431	4,399	4,365
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445	3,411	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,501	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005	2,967	2,928
9	5,117	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,937	2,901	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,136	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621	2,580	2,538
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646	2,609	2,571	2,531	2,490	2,448	2,405
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,341	2,296
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,178	2,131
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,791	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328	2,288	2,247	2,204	2,160	2,114	2,066
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106	2,059	2,010
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308	2,230	2,190	2,148	2,104	2,058	2,011	1,960
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017	1,968	1,917
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234	2,156	2,114	2,071	2,026	1,980	1,930	1,878
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124	2,083	2,039	1,994	1,946	1,896	1,843

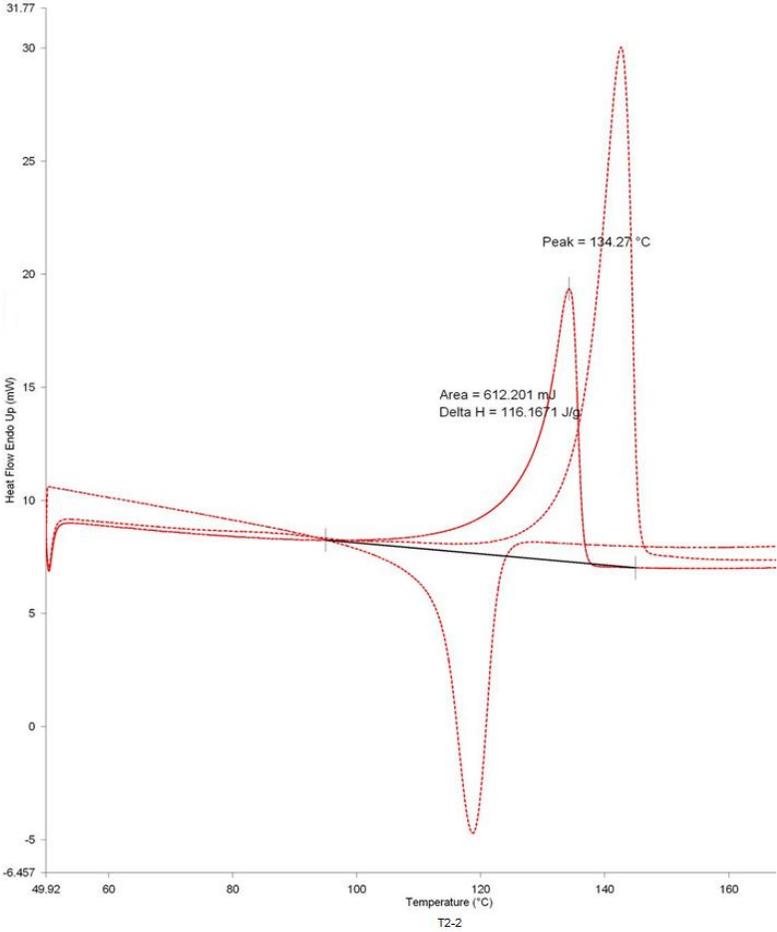
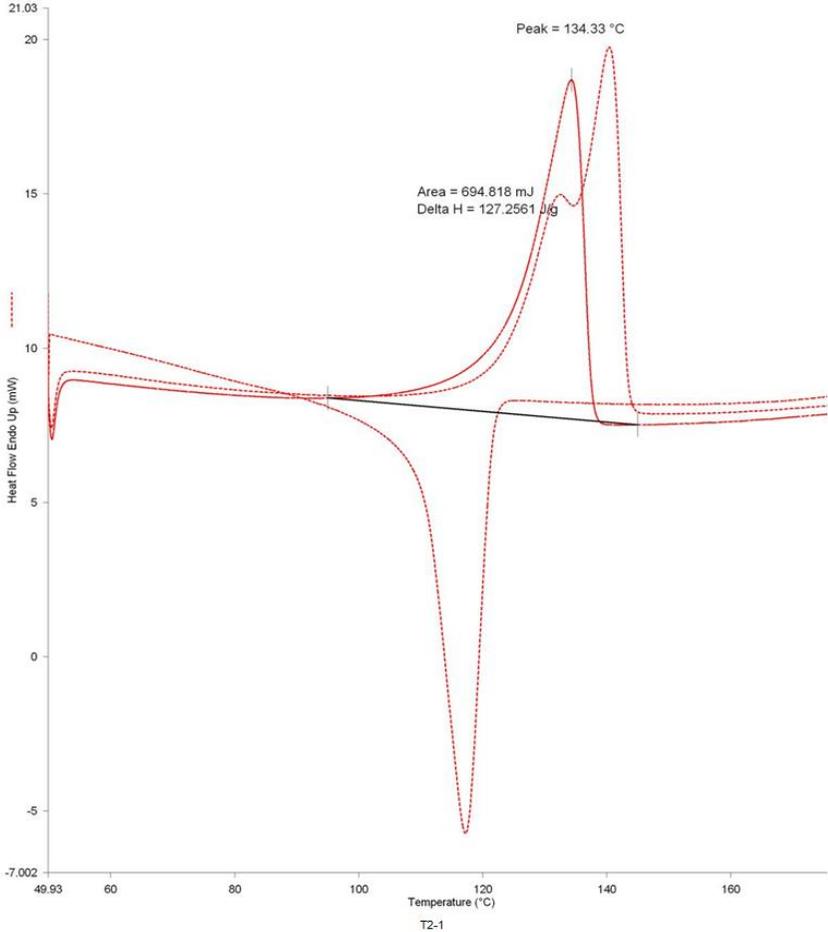


Ek 3 1. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



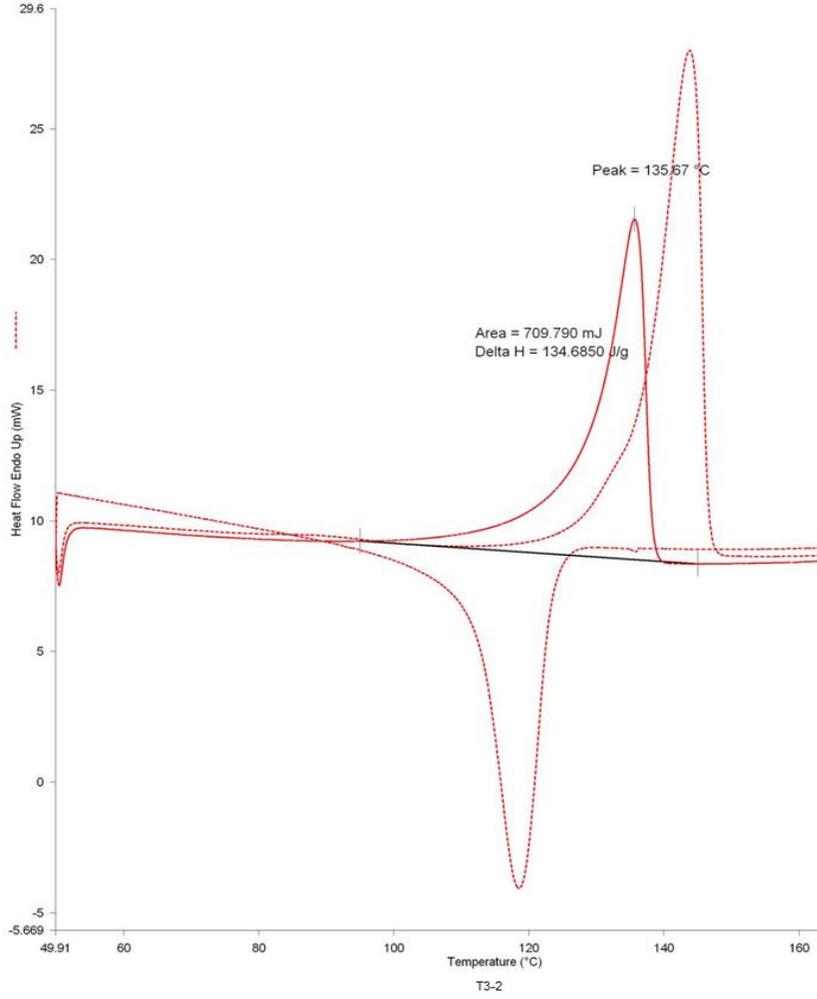
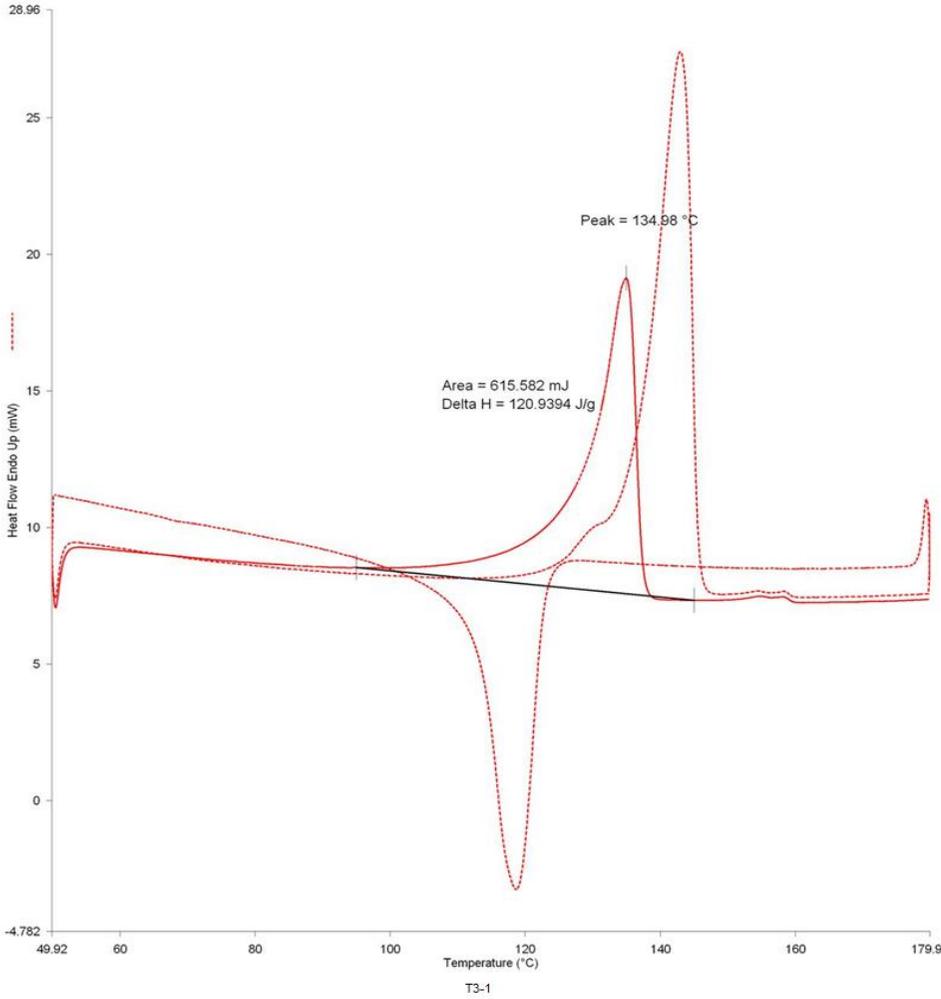


Ek 4 2. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



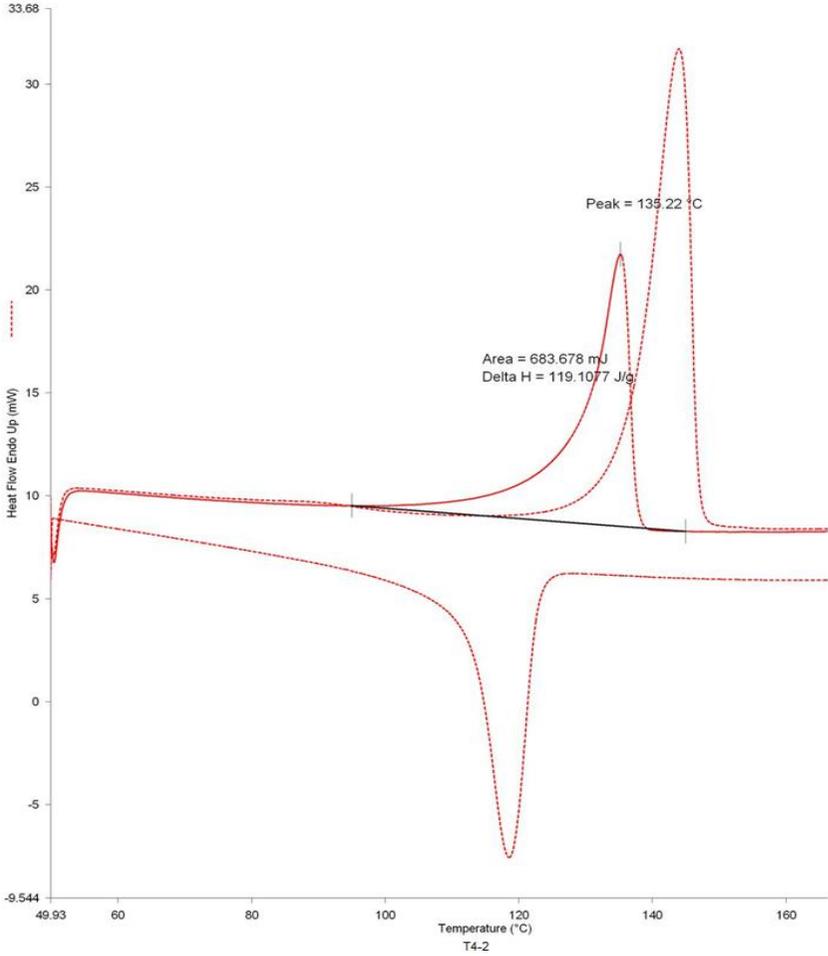
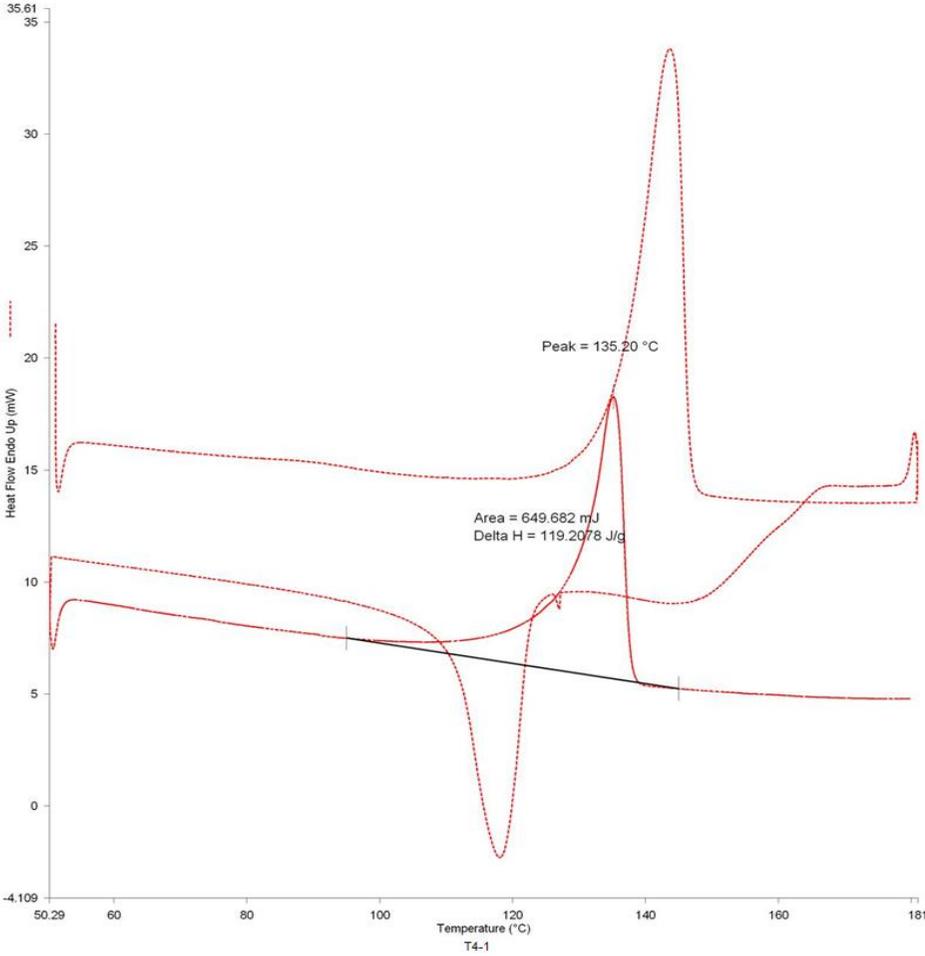


Ek 5 3. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



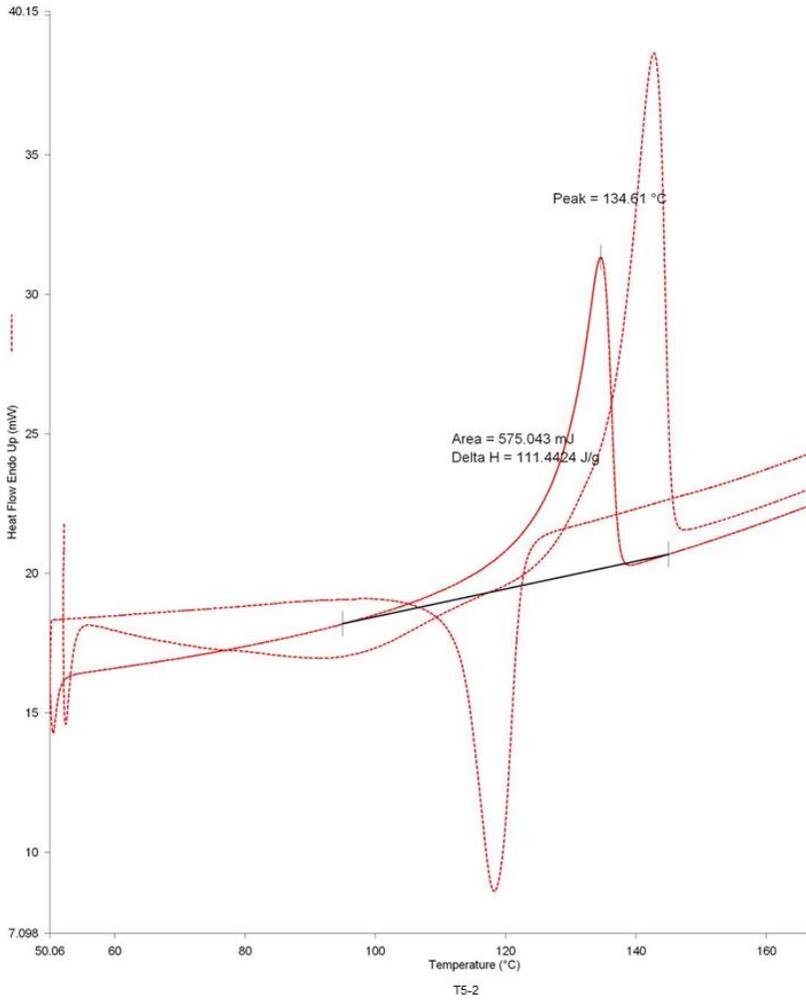
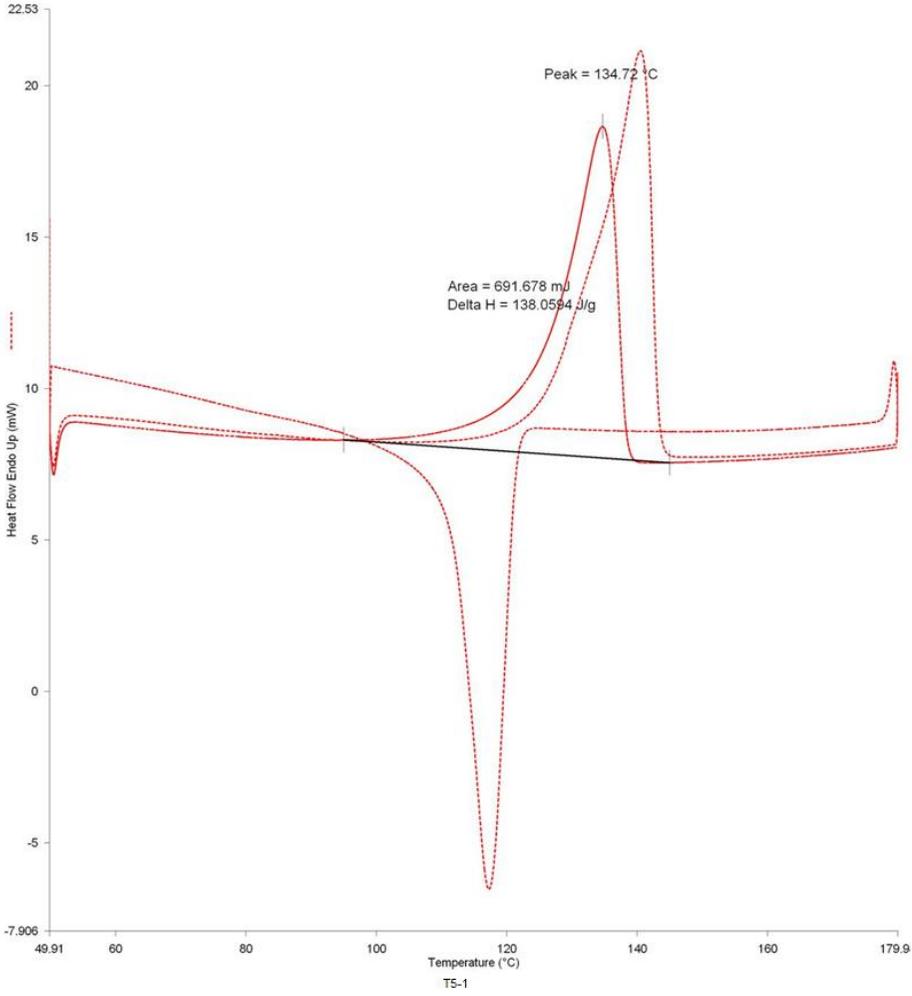


Ek 6 4. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



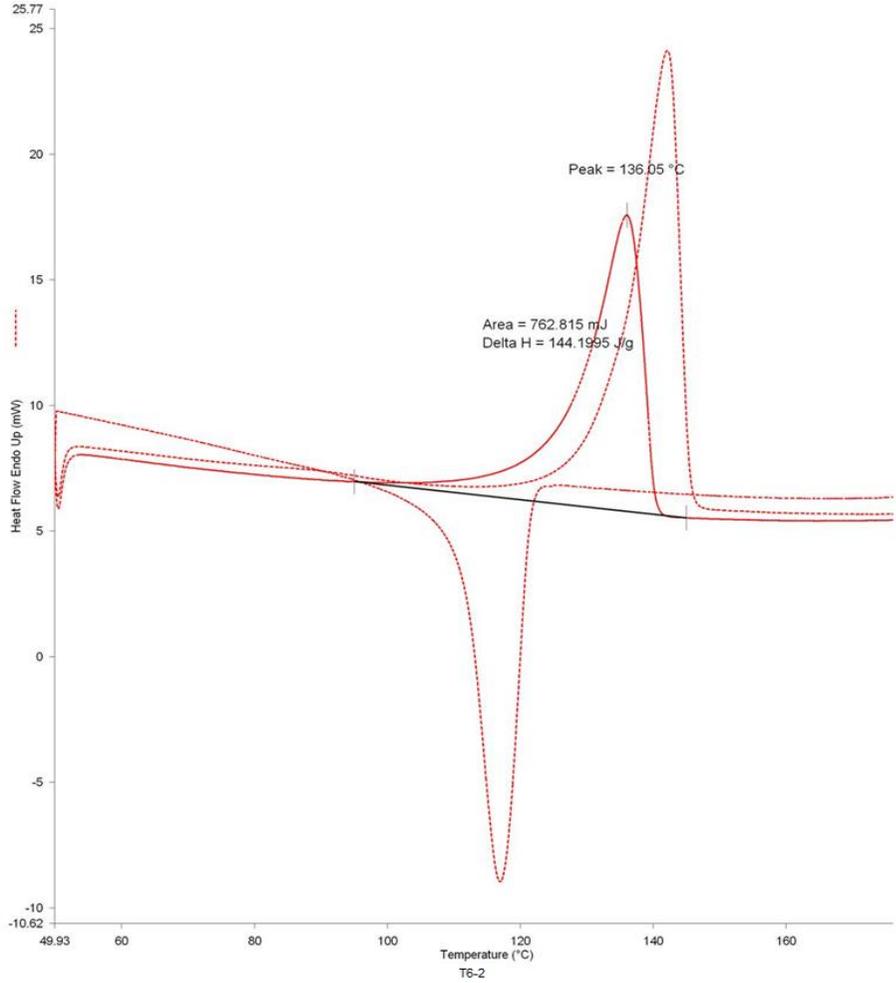
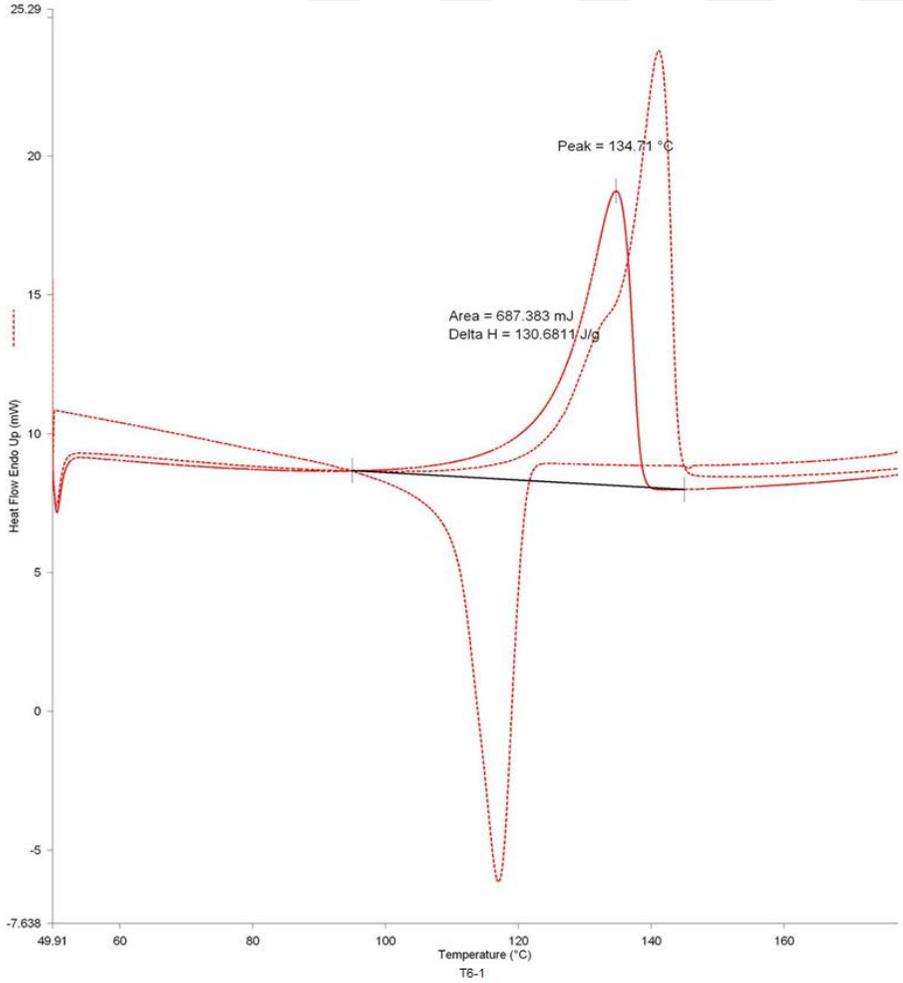


Ek 7 5. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



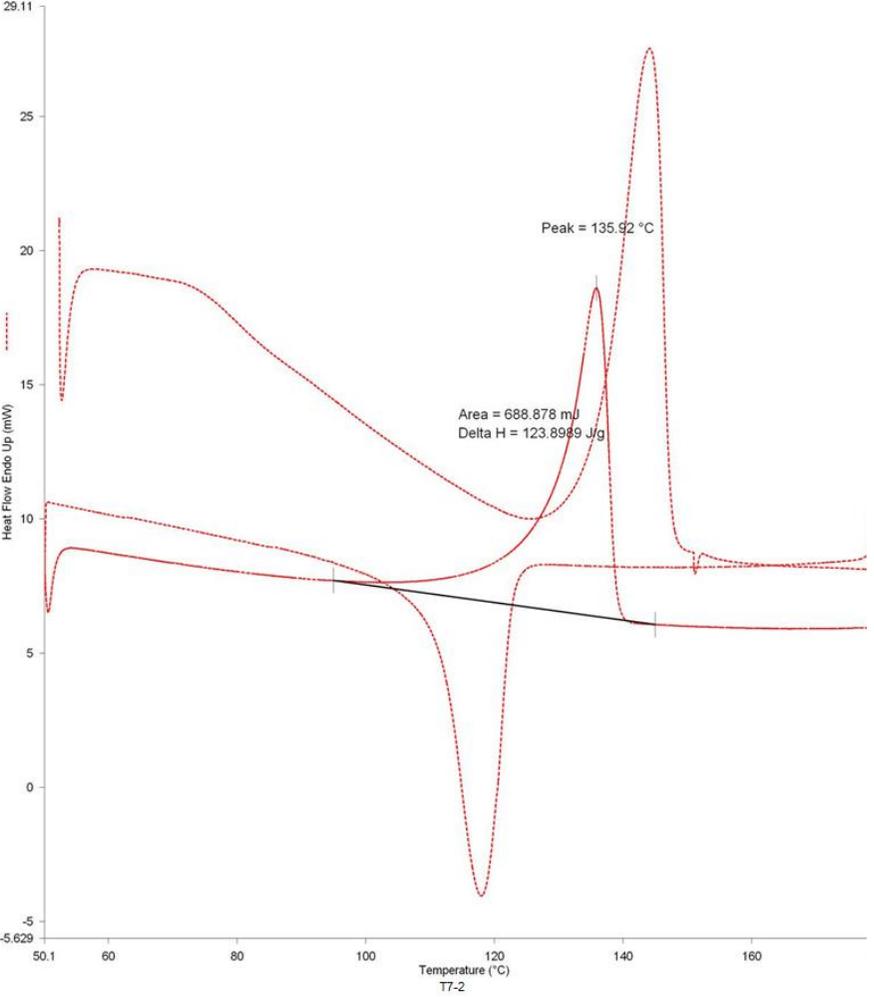
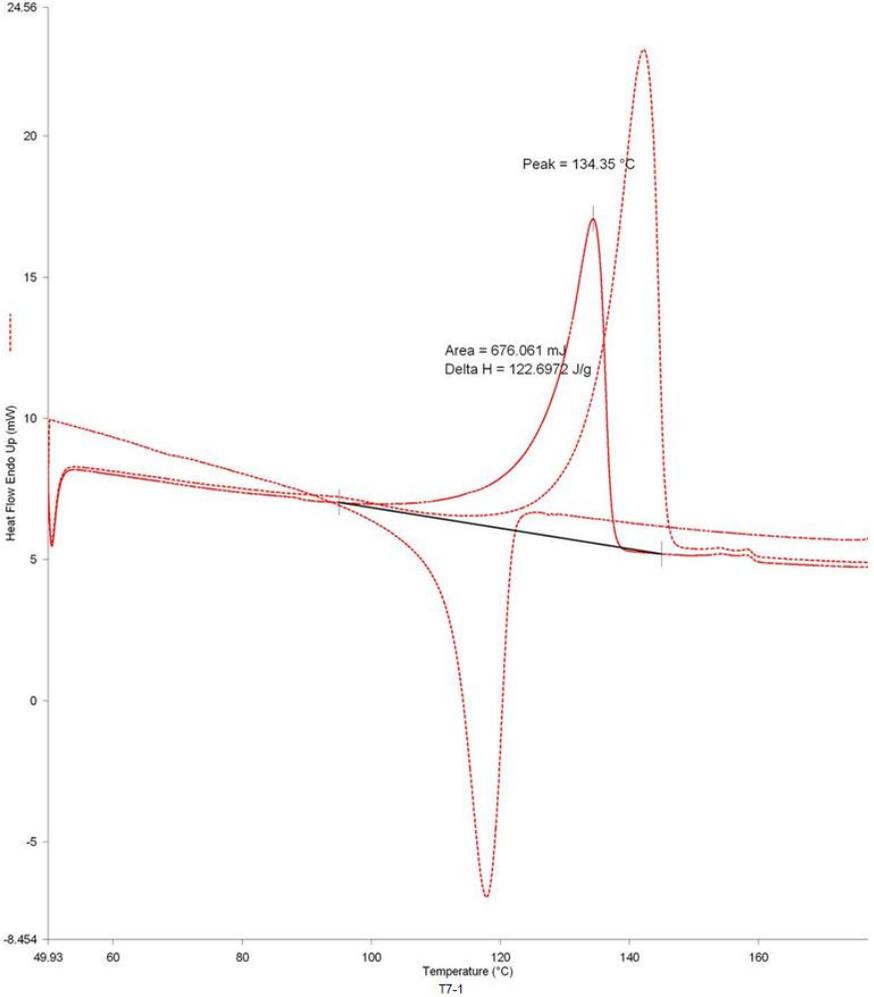


Ek 8 6. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



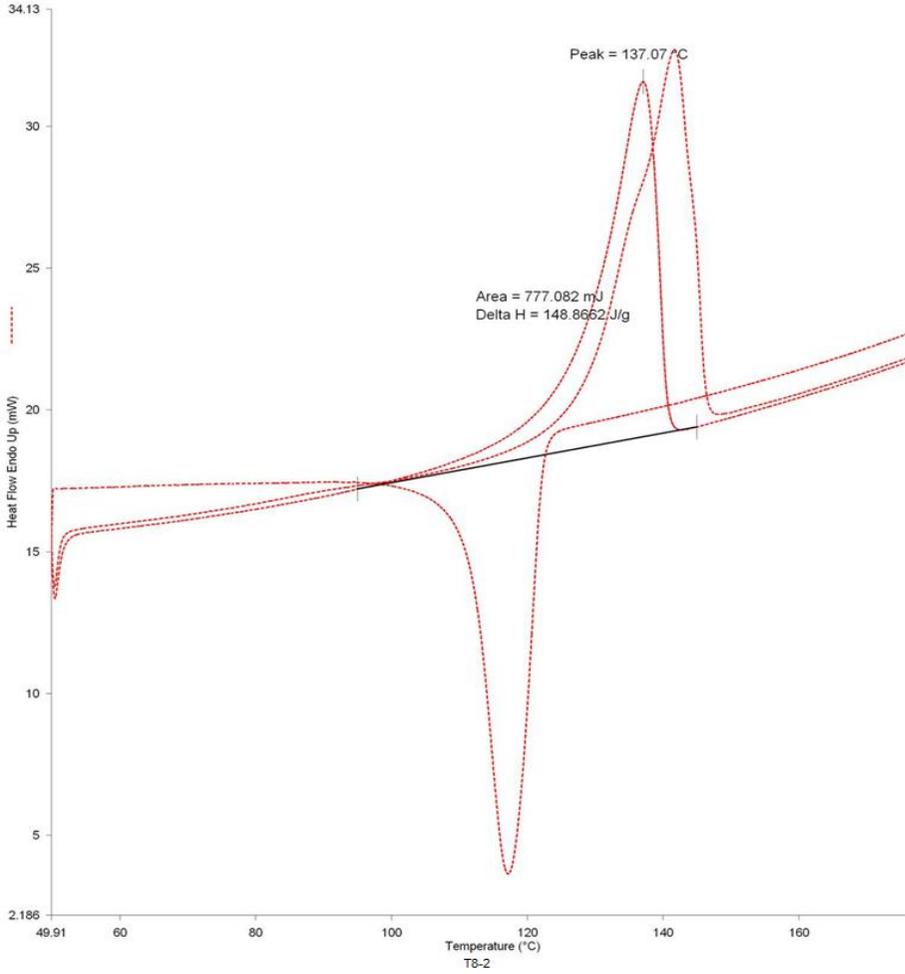
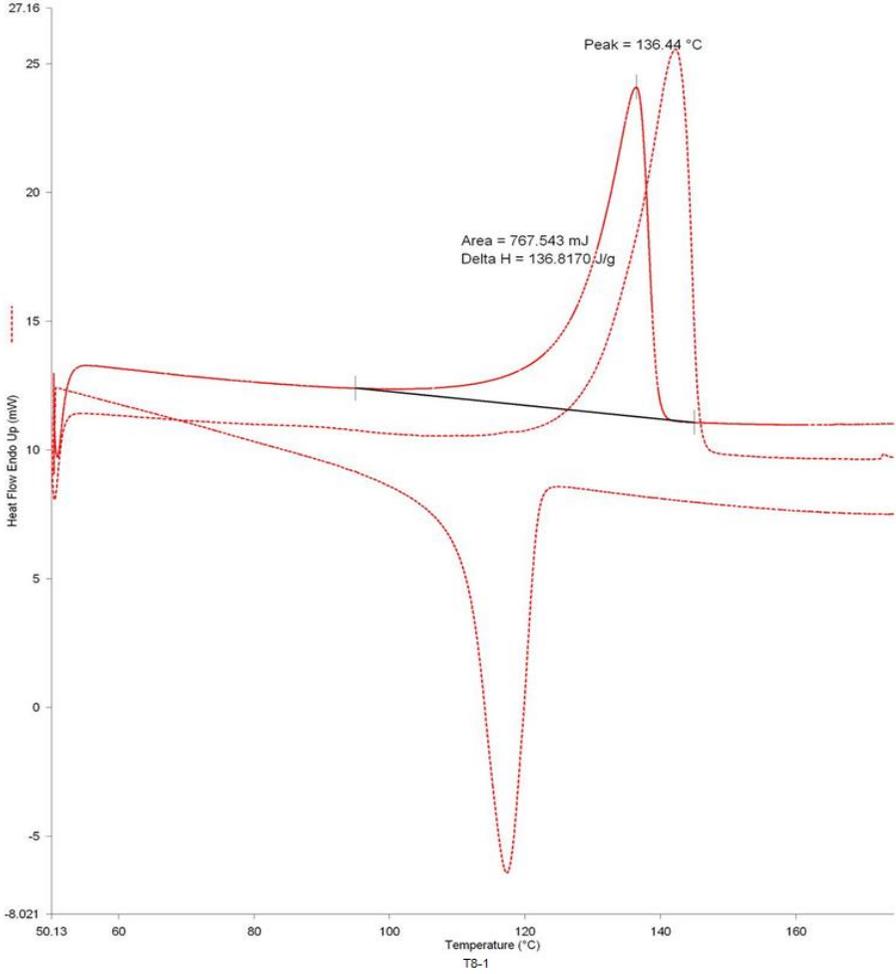


Ek 9 7. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



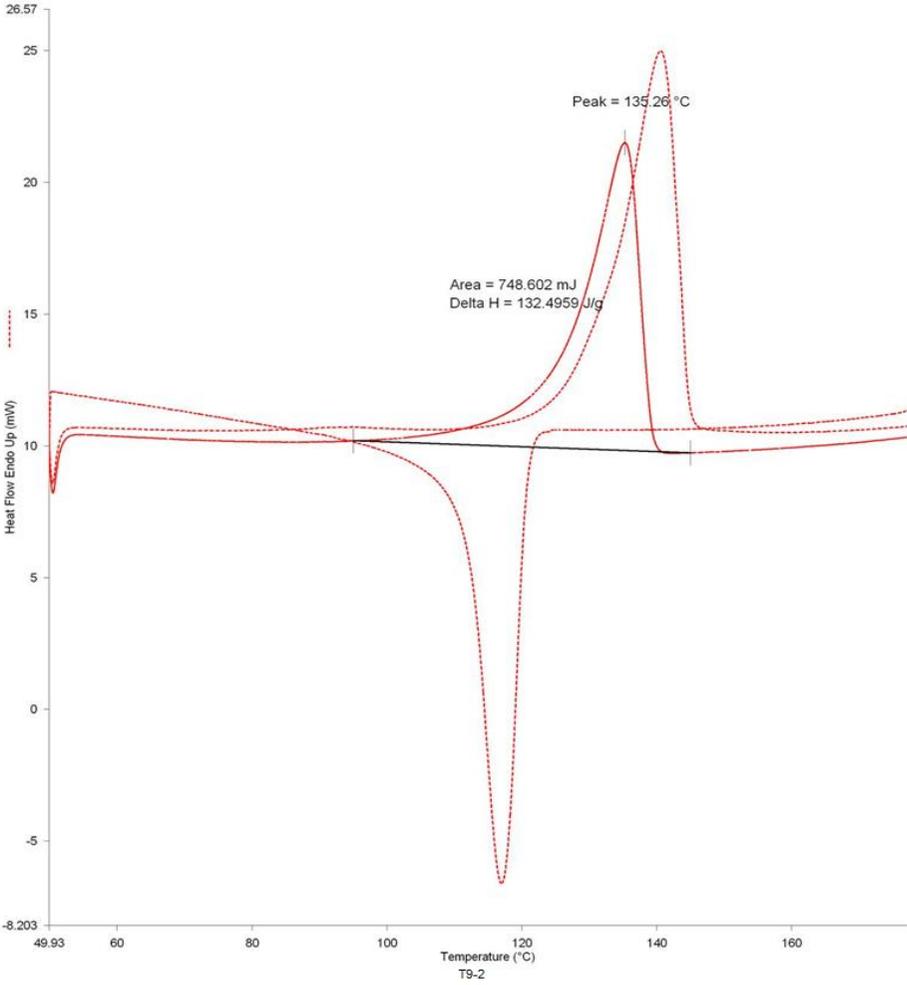
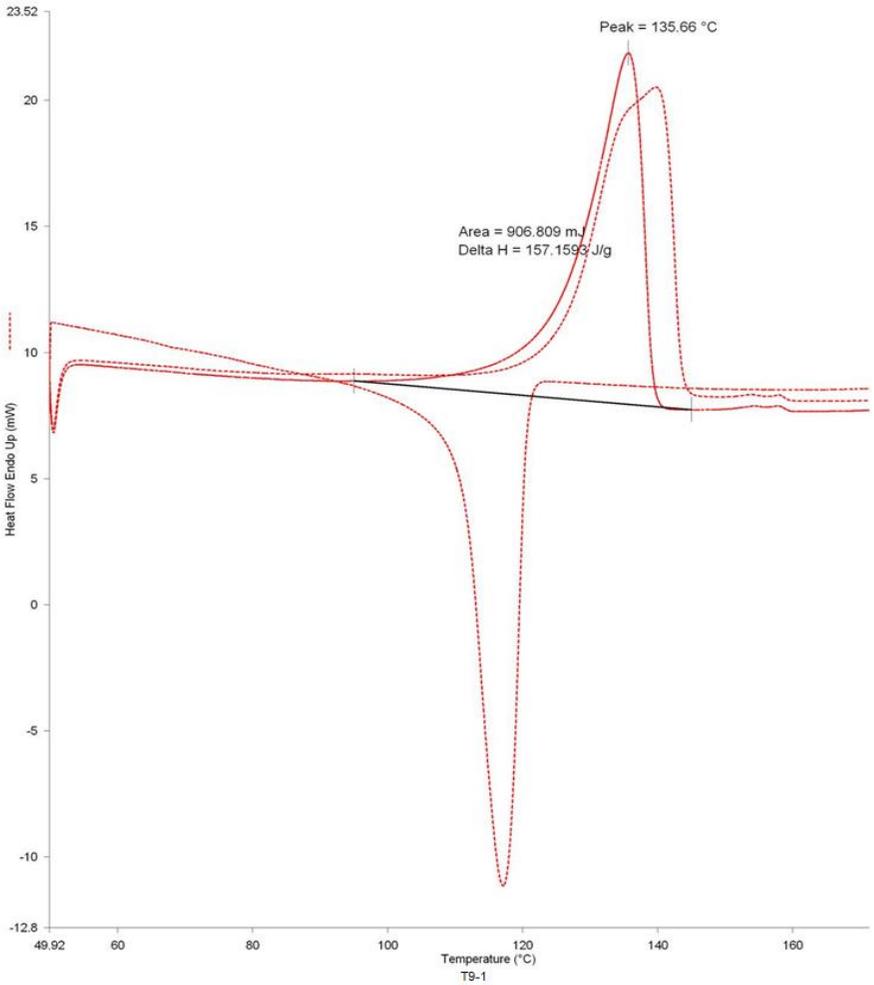


Ek 10 8. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



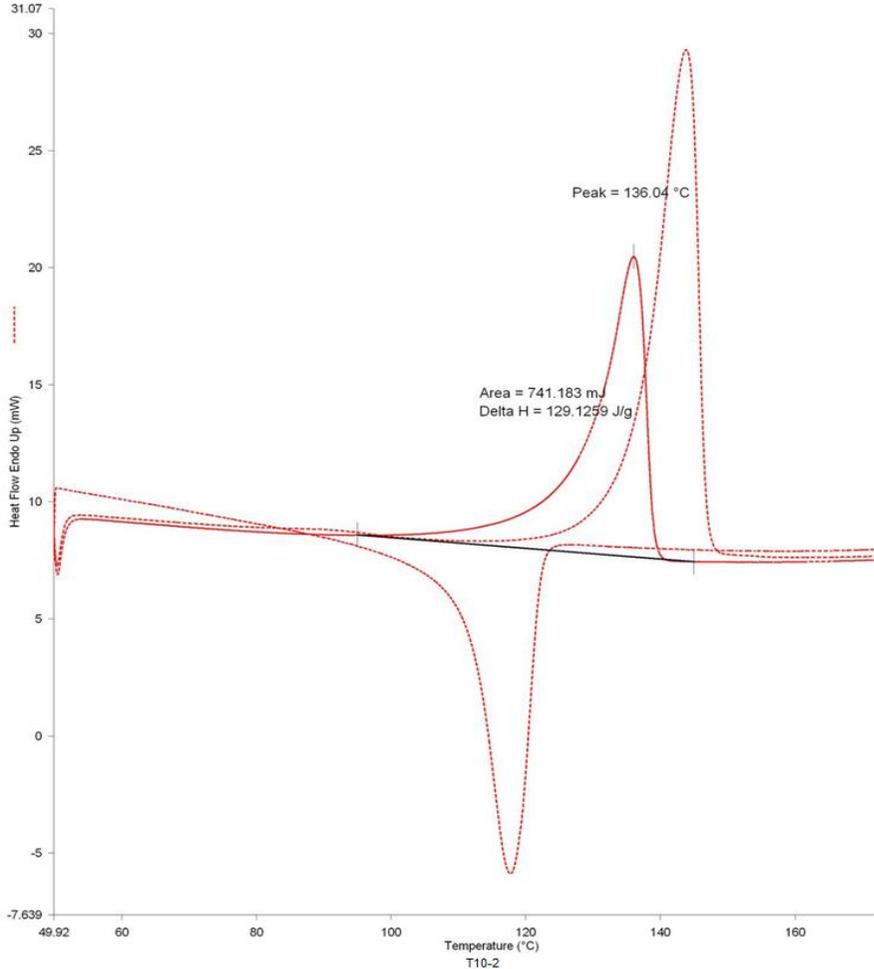
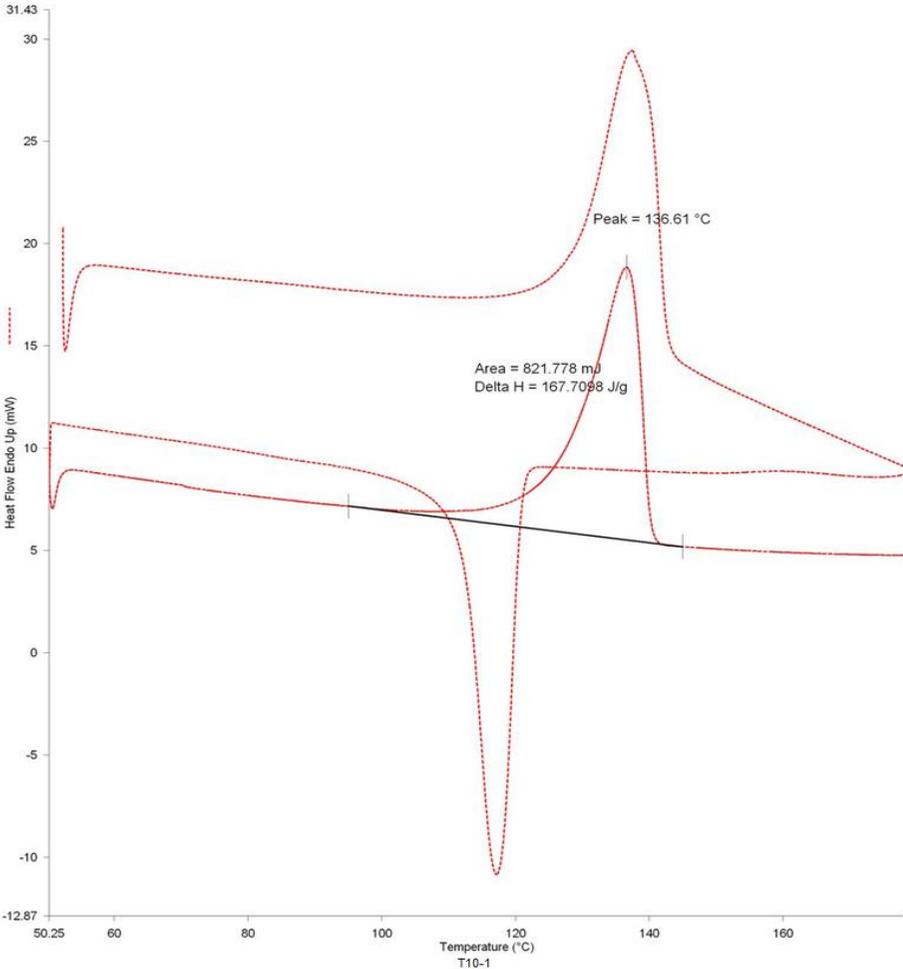


Ek 11 9. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



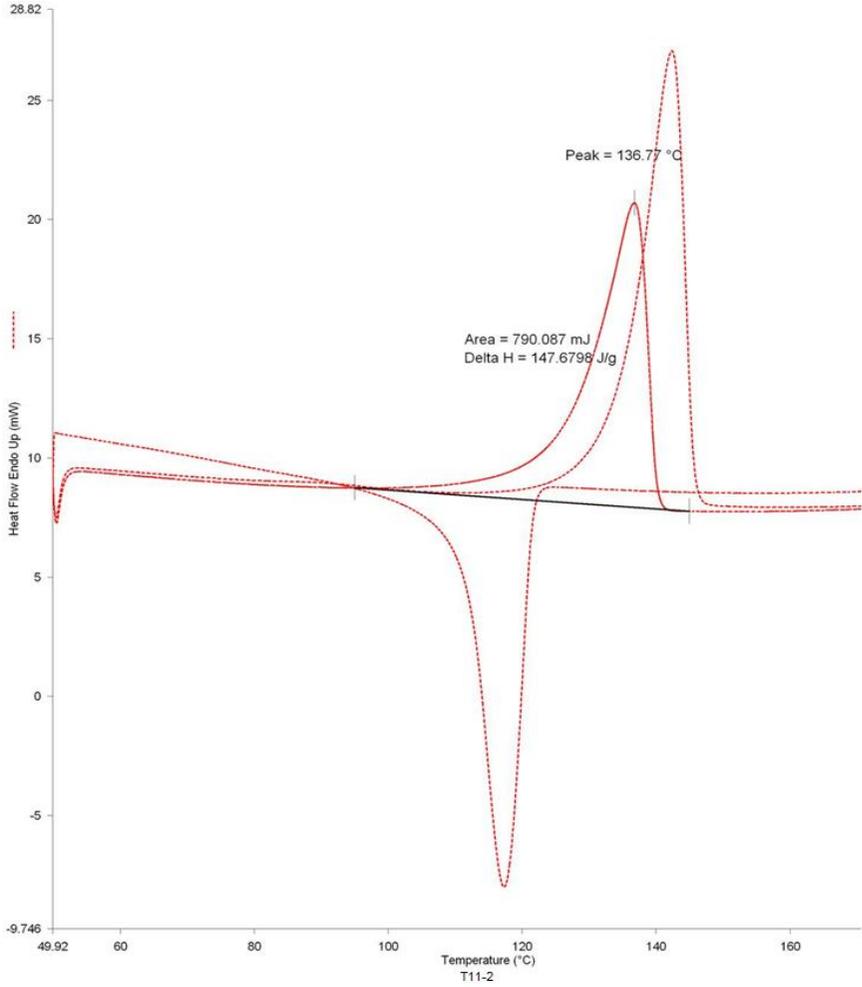
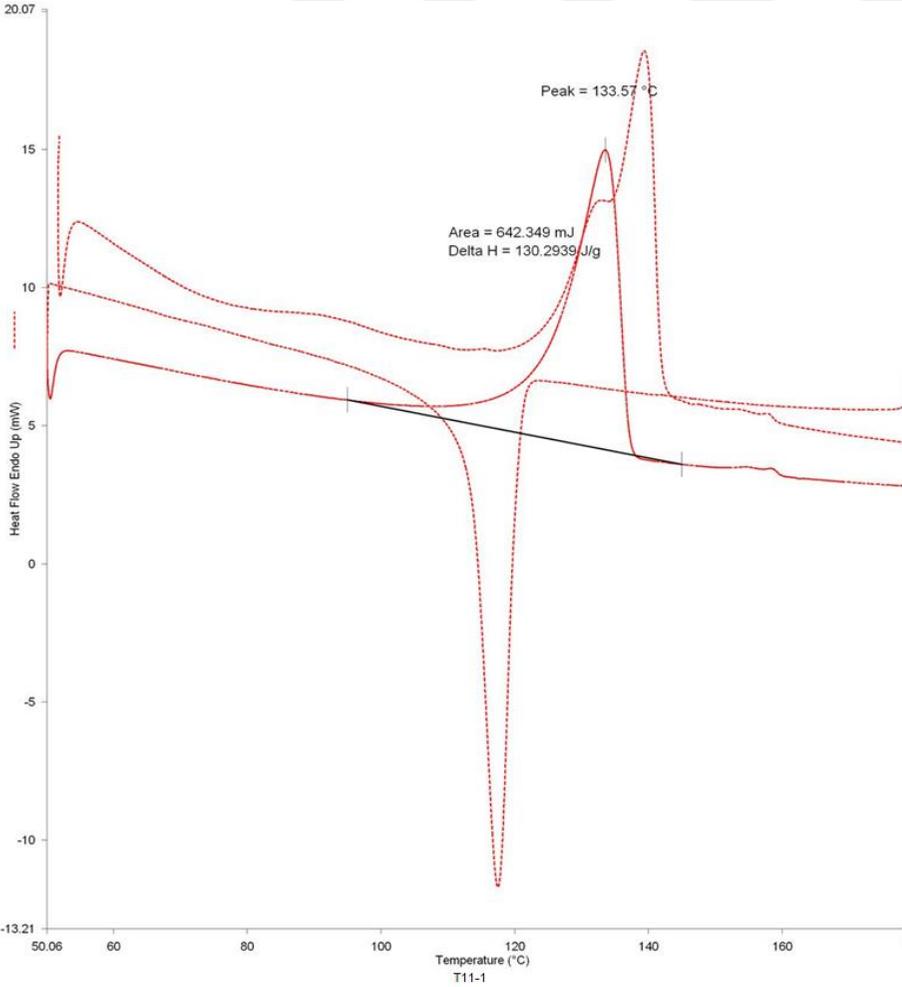


Ek 12 10. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



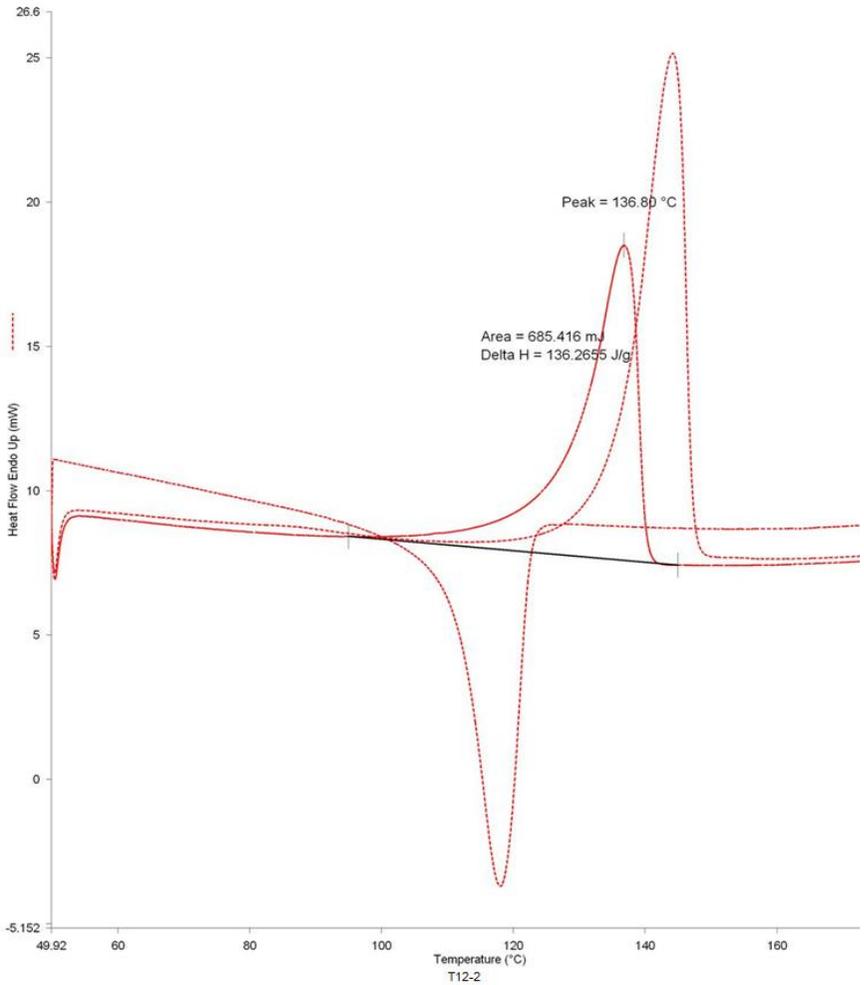
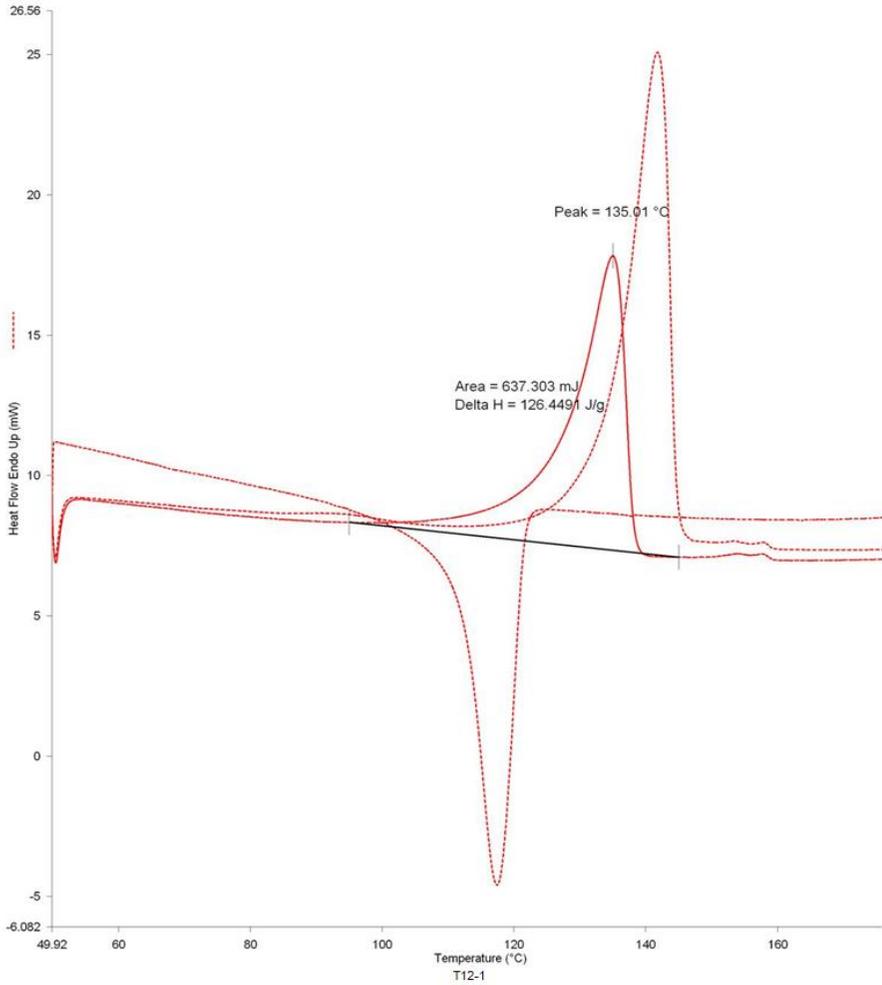


Ek 13 11. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



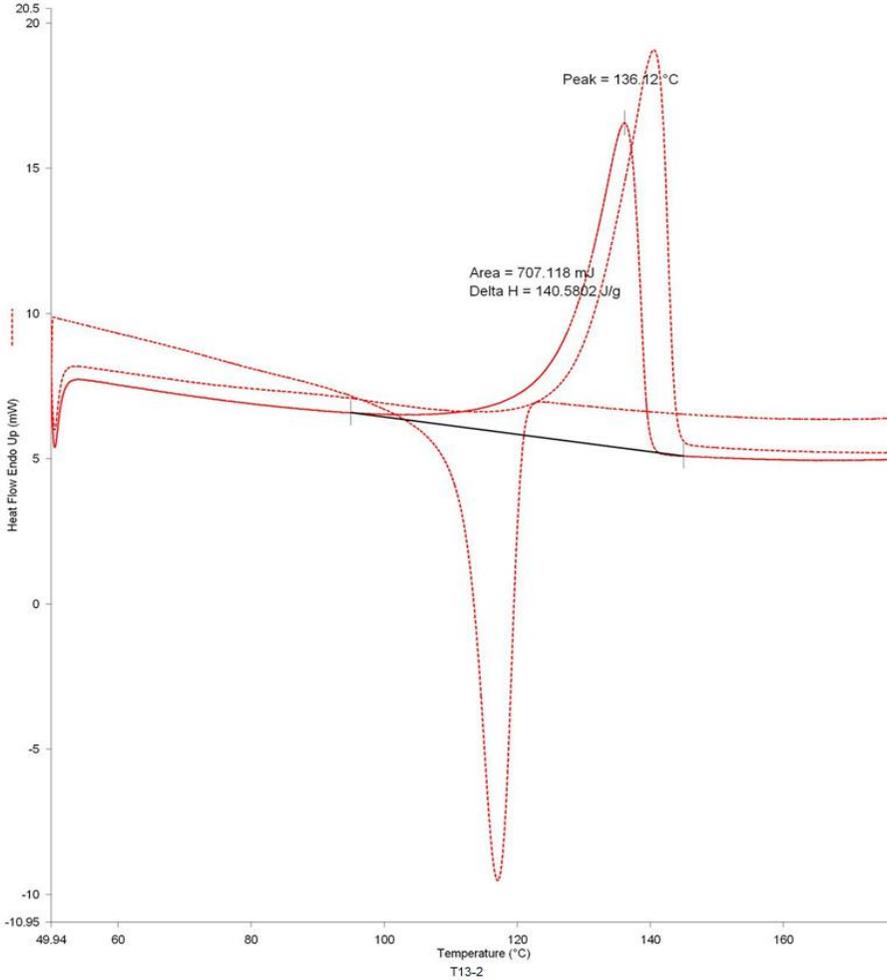
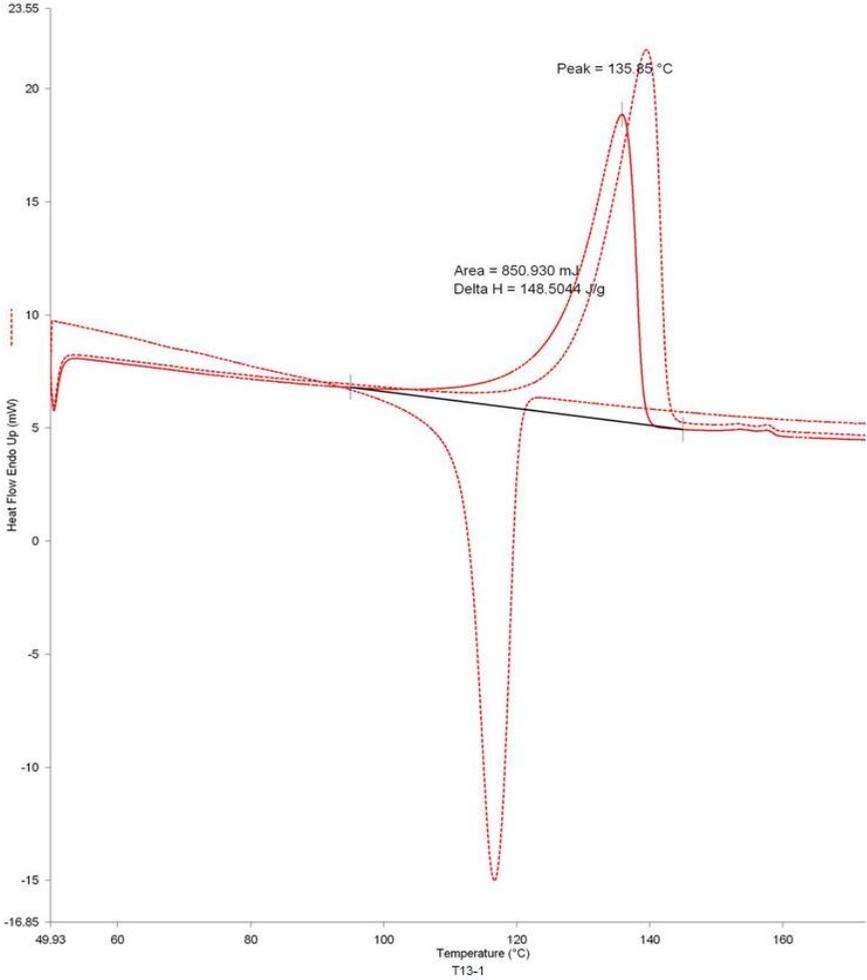


Ek 14 12. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



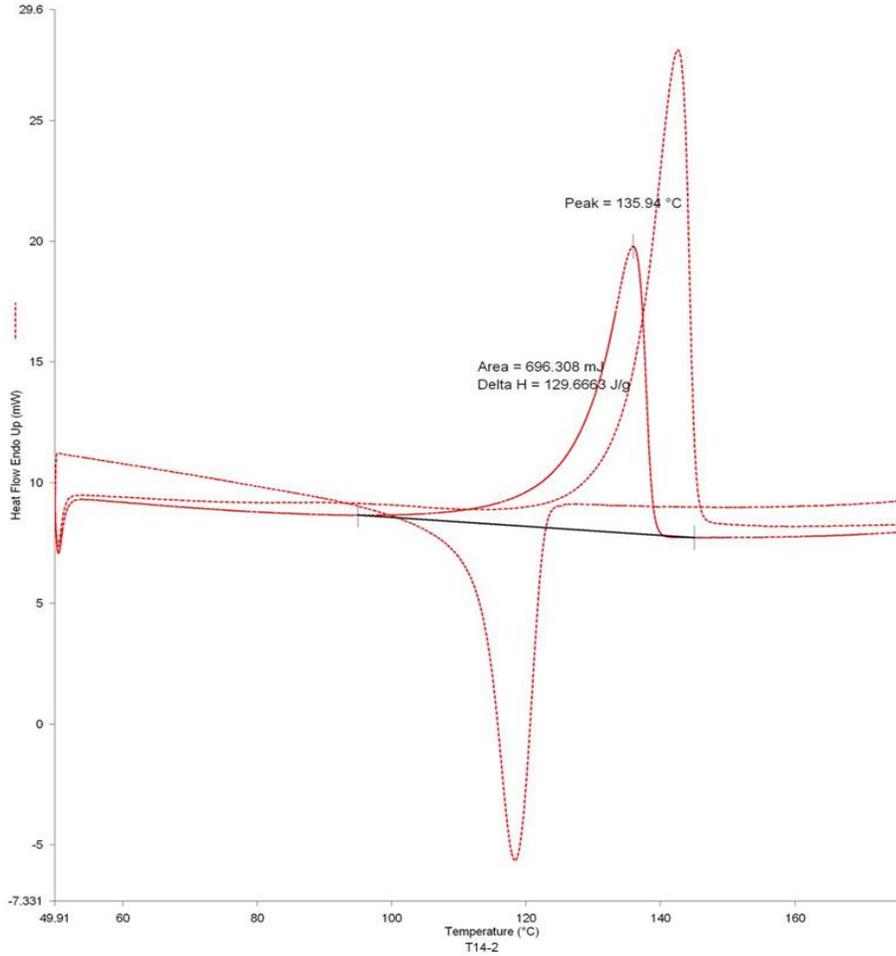
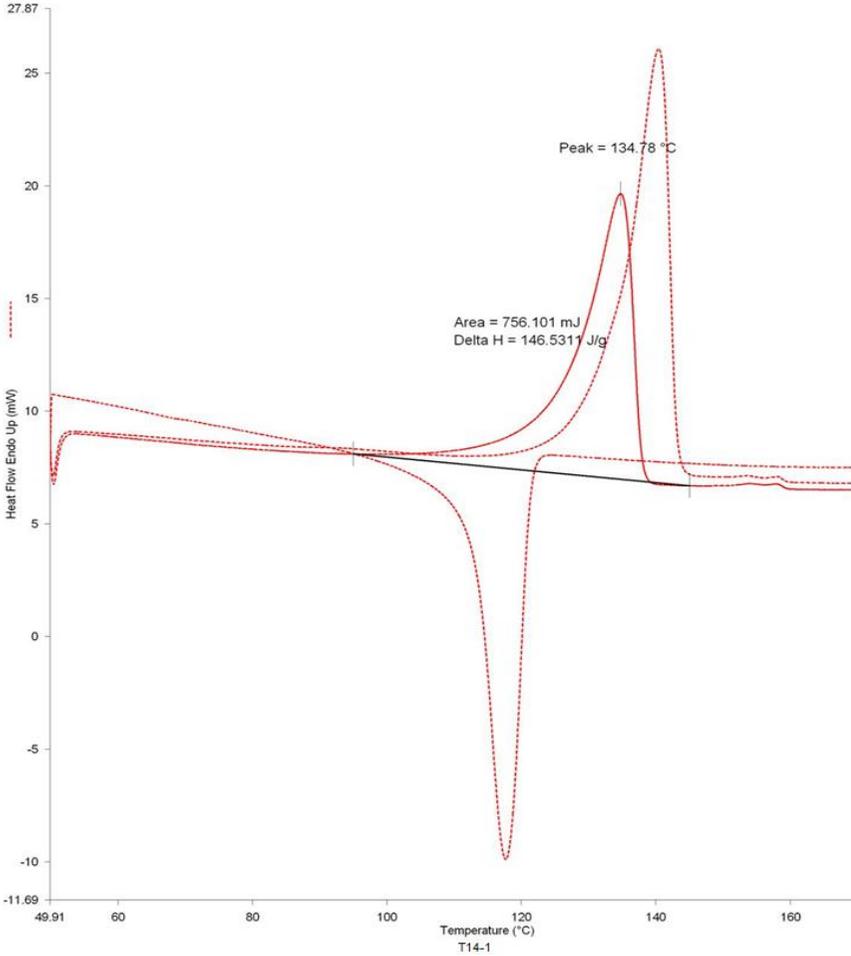


Ek 15 13. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



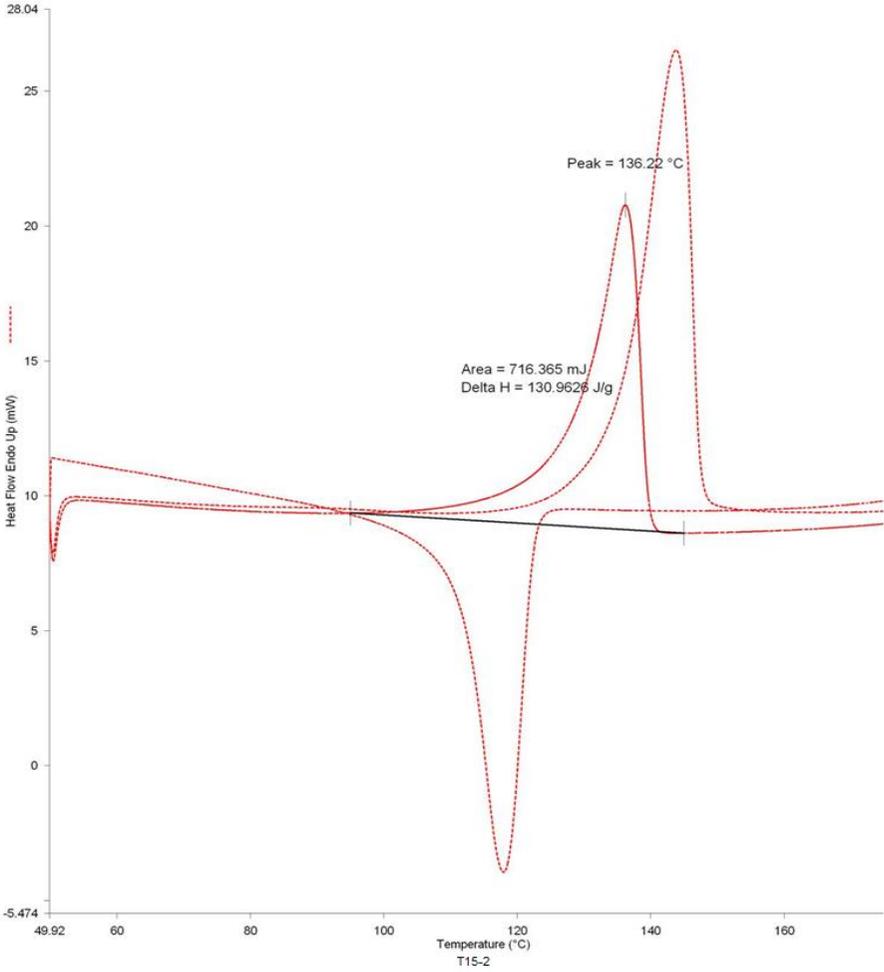
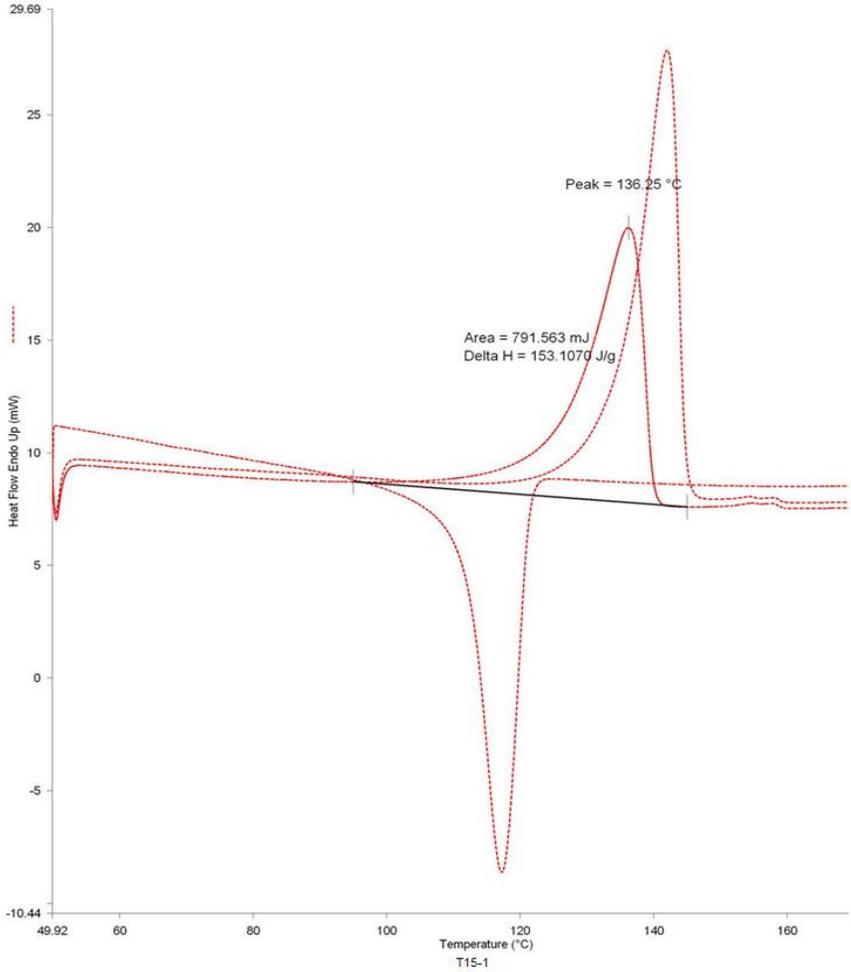


Ek 16 14. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



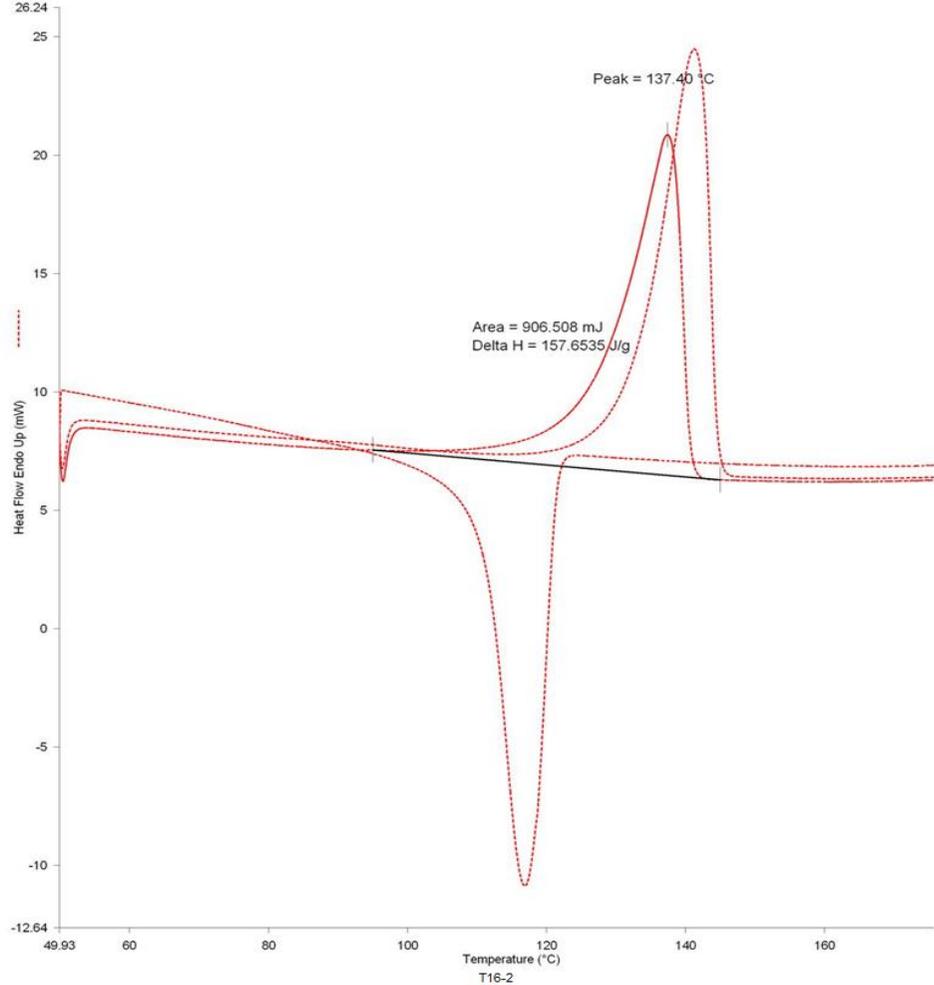
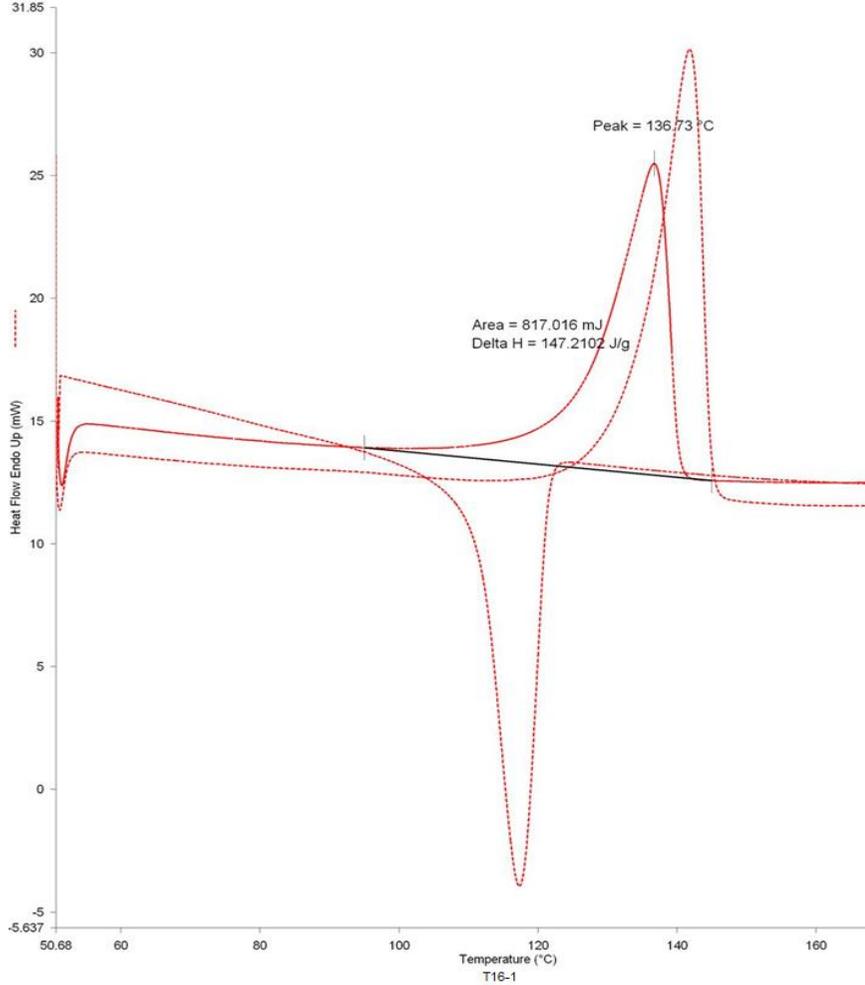


Ek 17 15. Optimizasyon deneyi DSC Analizi

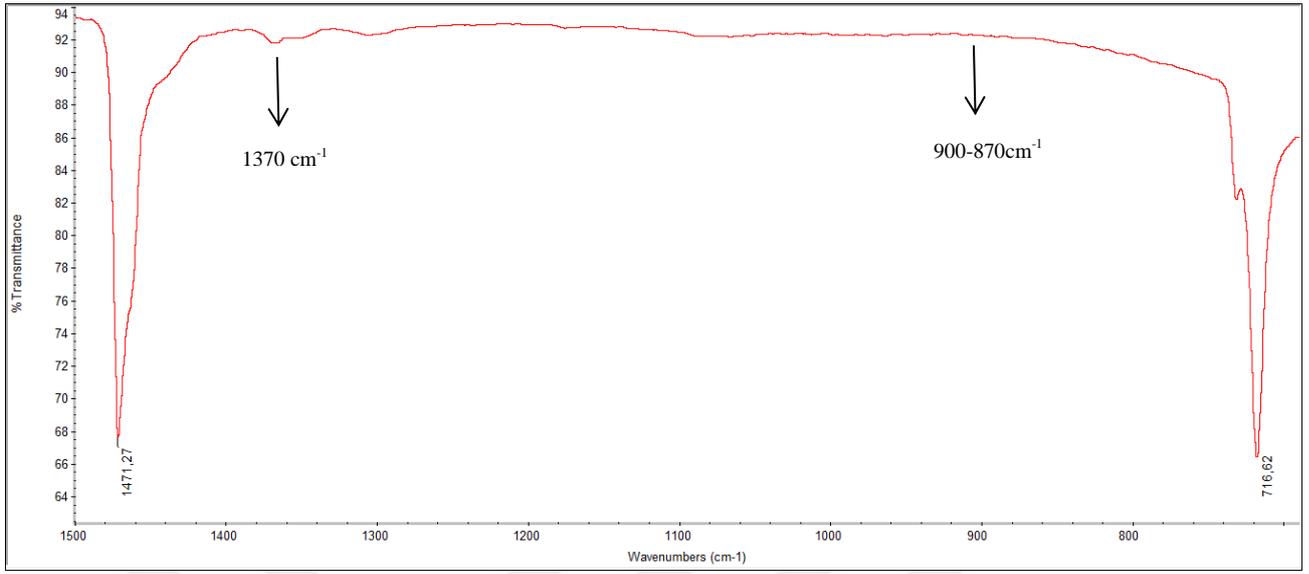




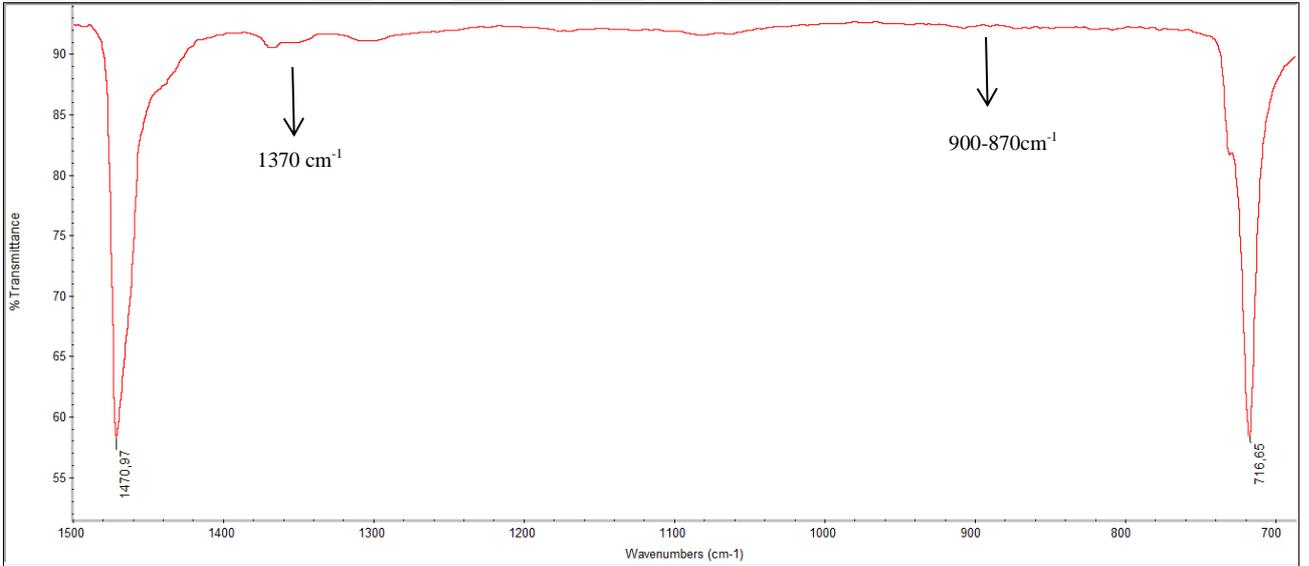
Ek 18 16. Optimizasyon deneyi DSC Analizi



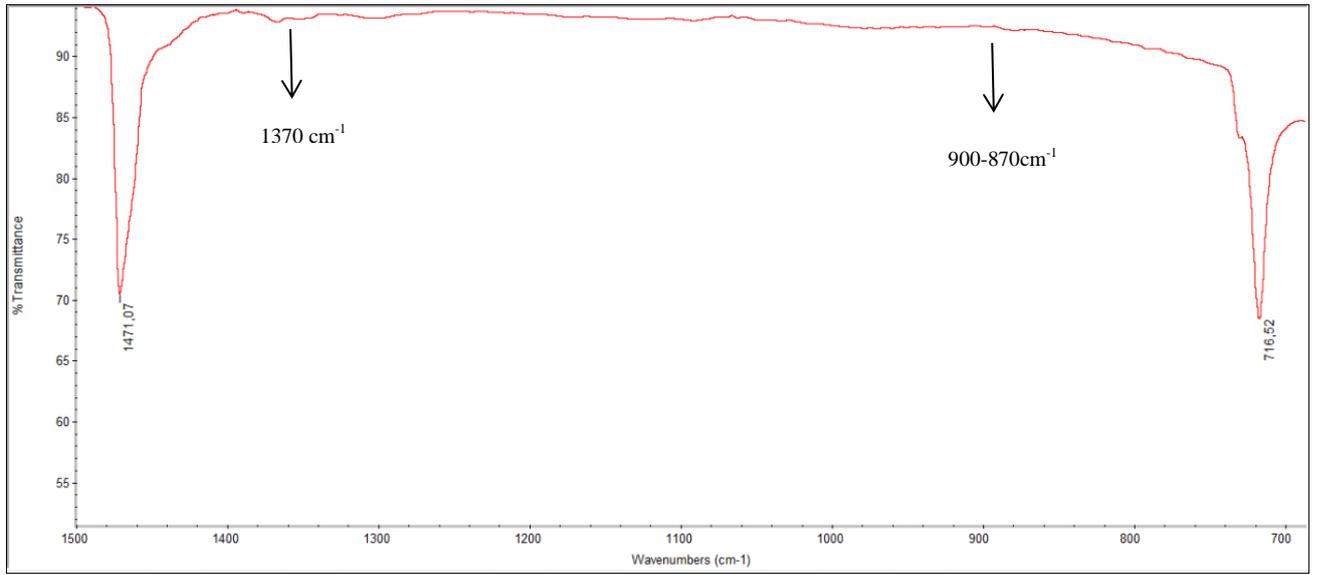
Ek 19 2. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



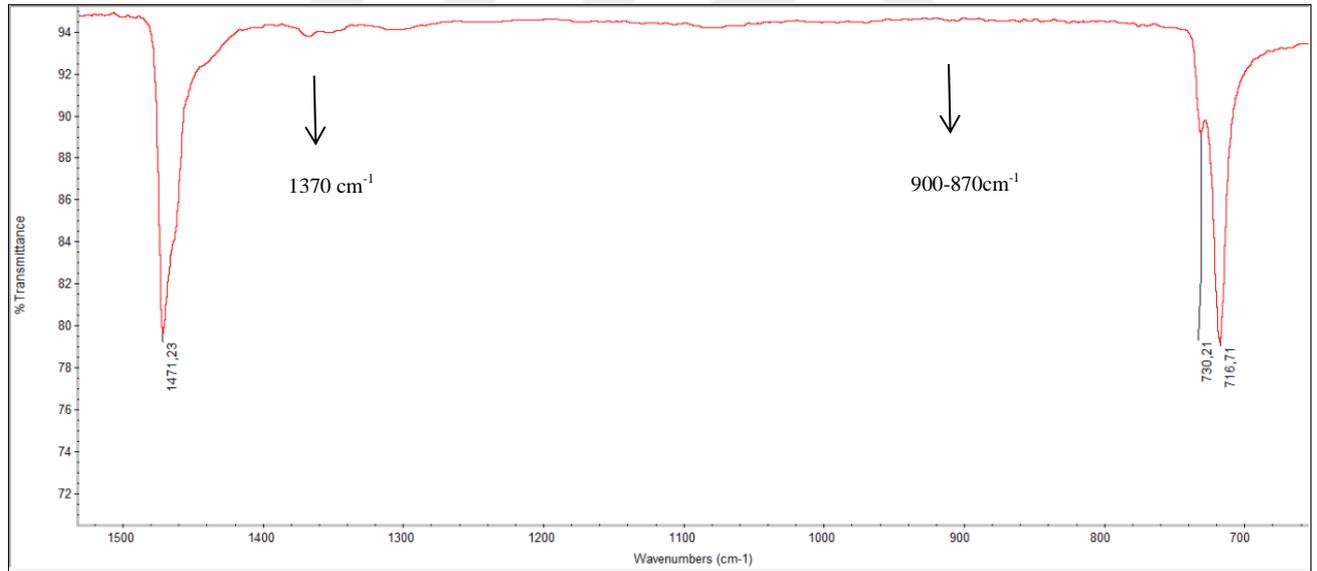
Ek 20 3. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



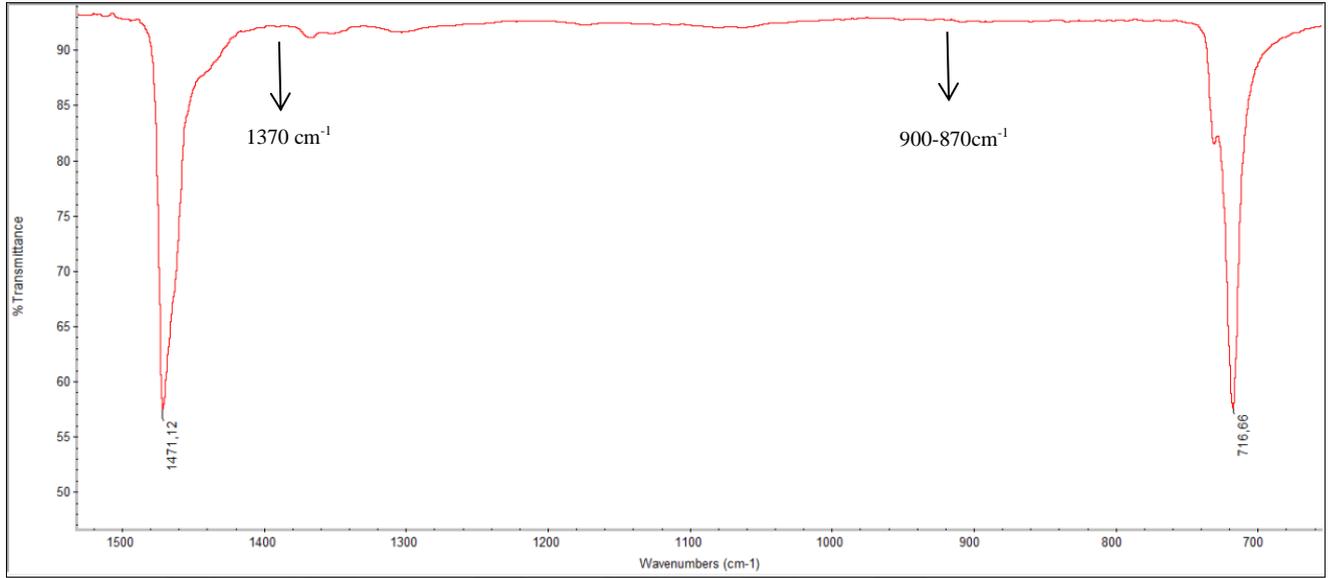
Ek 20 4. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



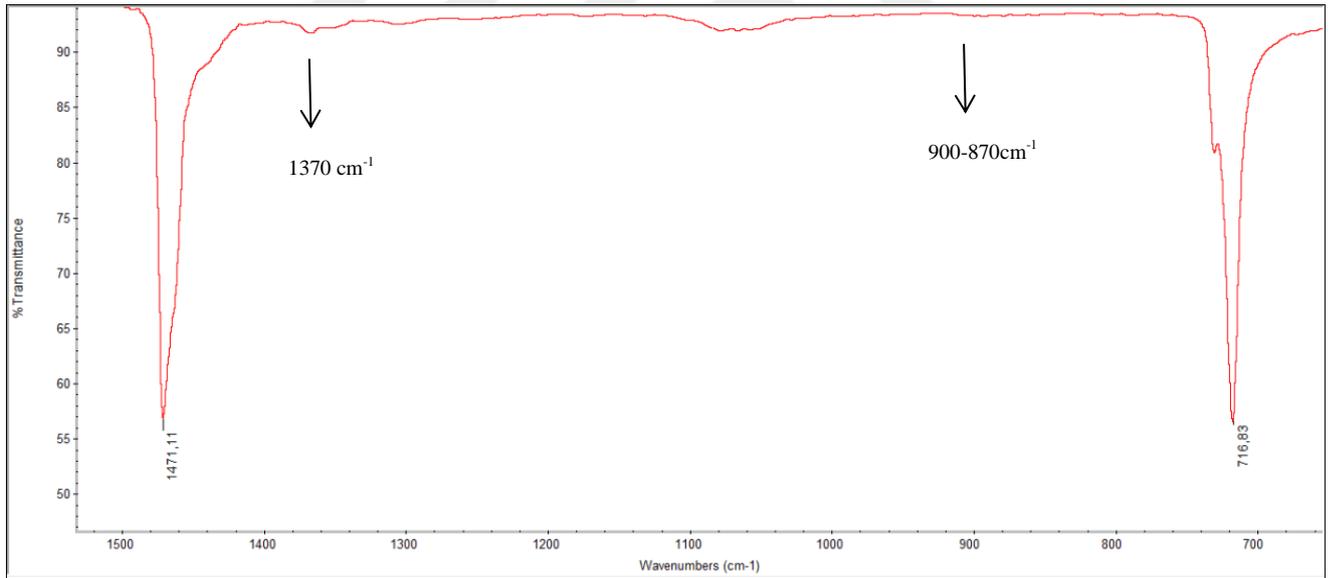
Ek 21 5. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



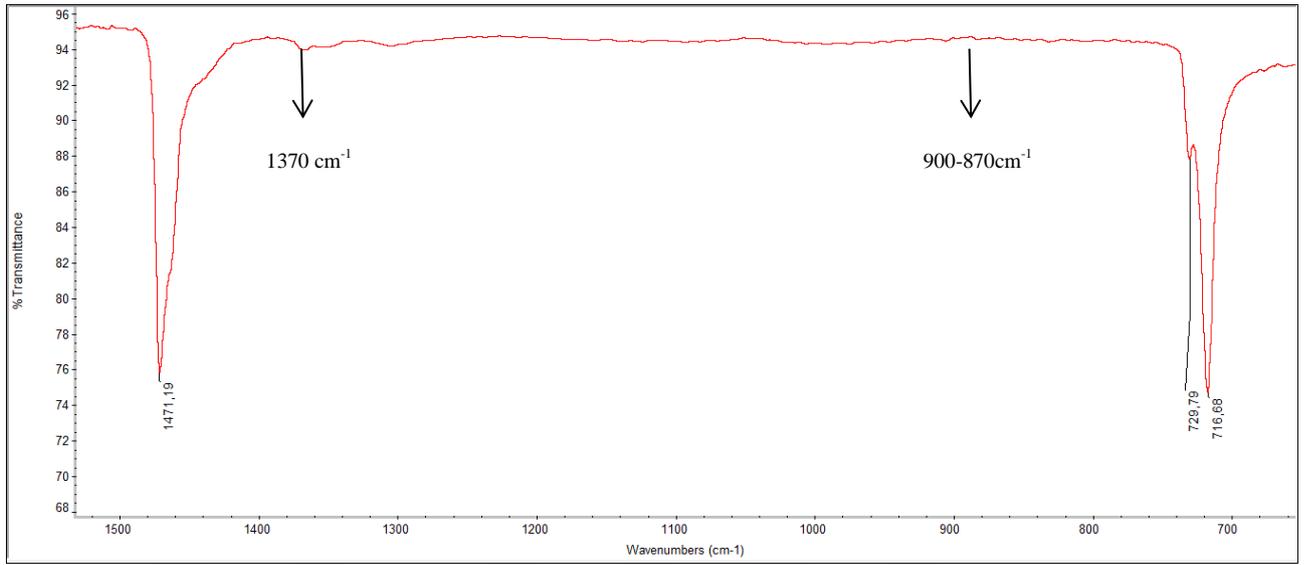
Ek 22 6. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



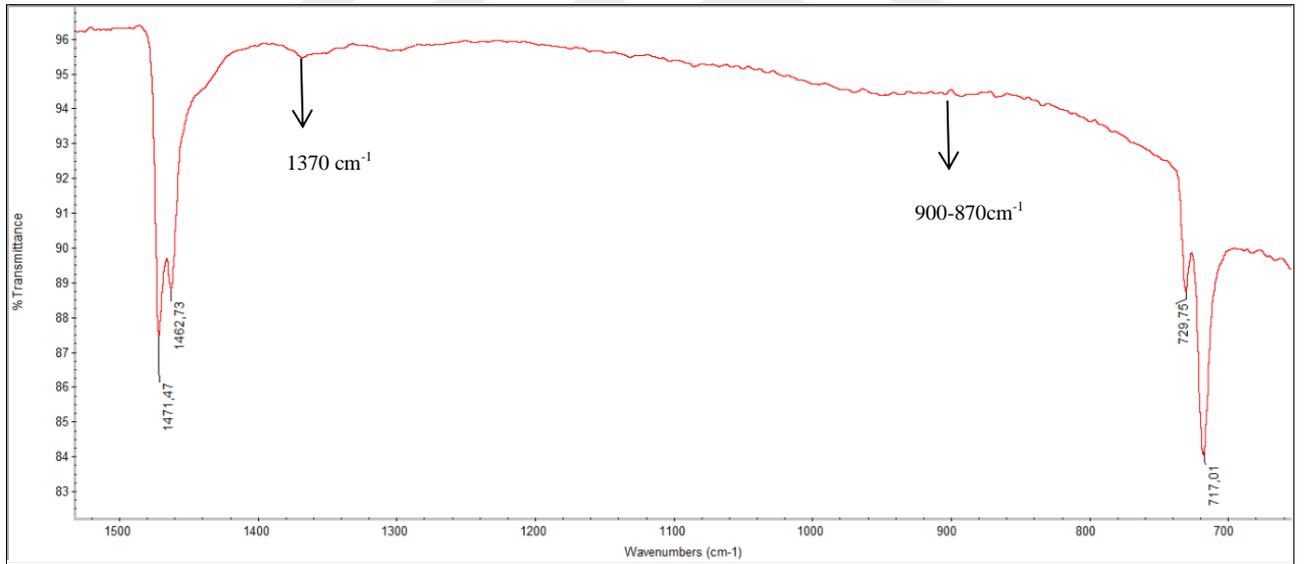
Ek 23 7. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



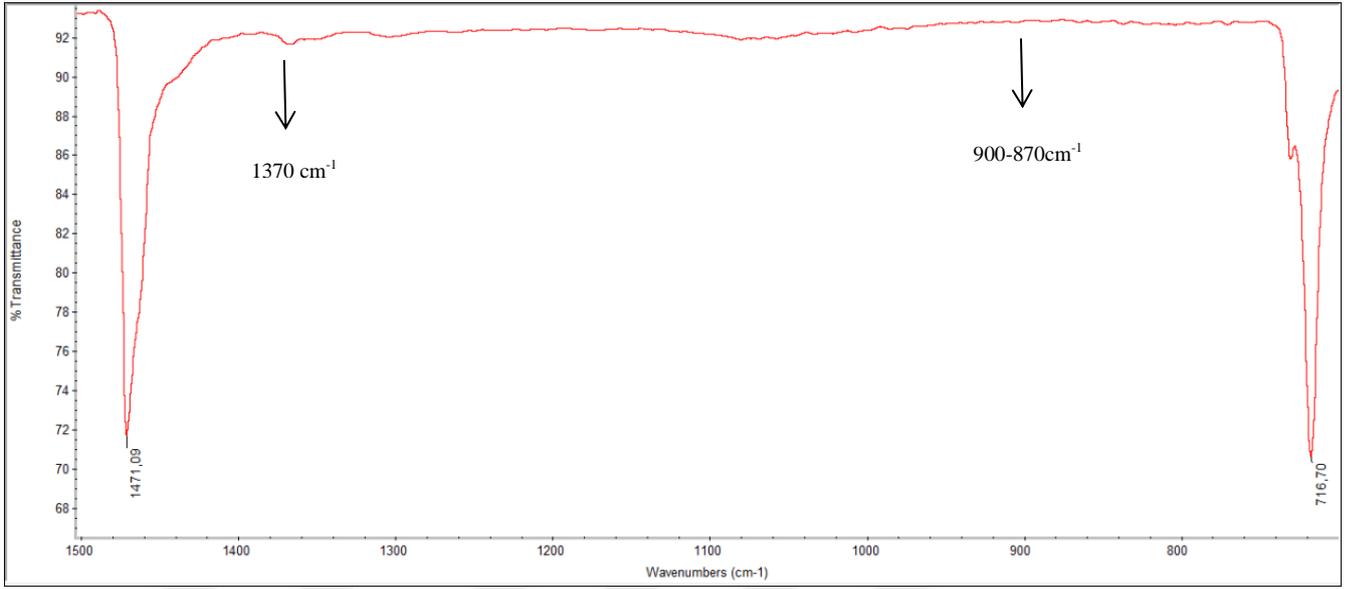
Ek 24 8. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



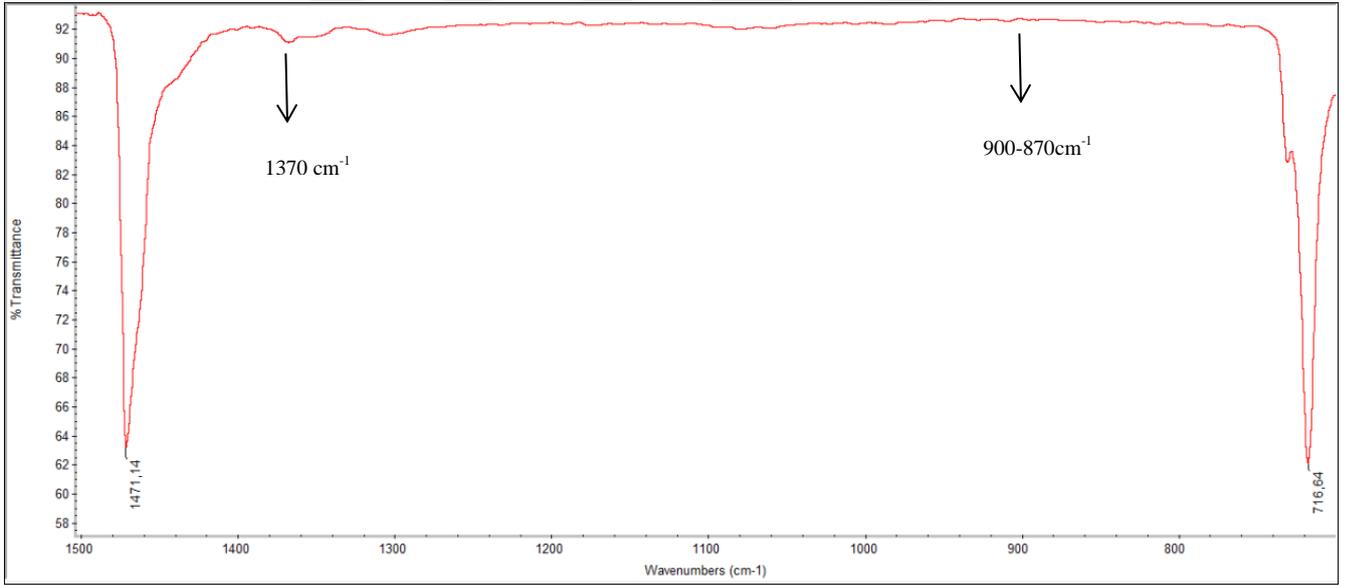
Ek 25 9. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



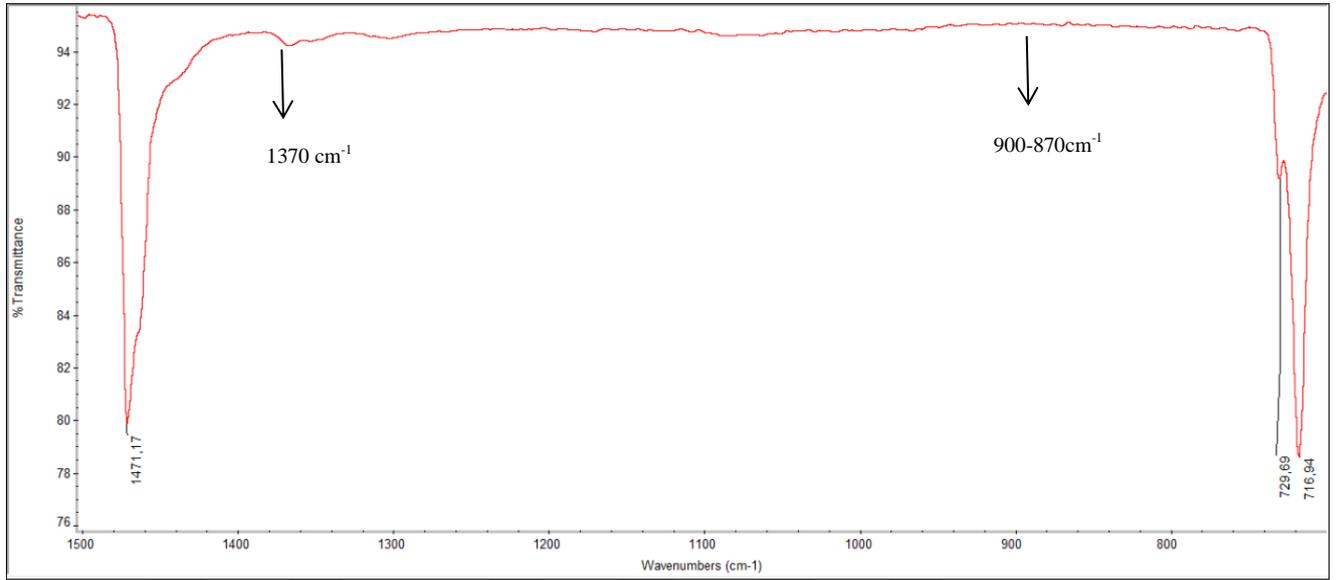
Ek 26 10. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



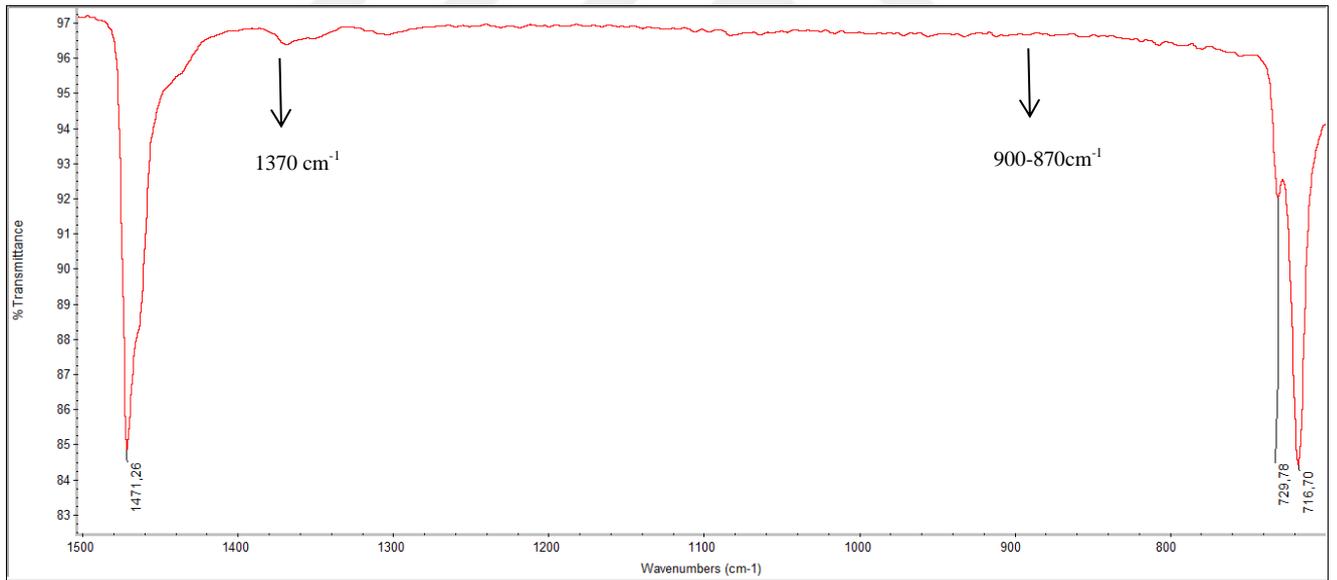
Ek 27 11. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



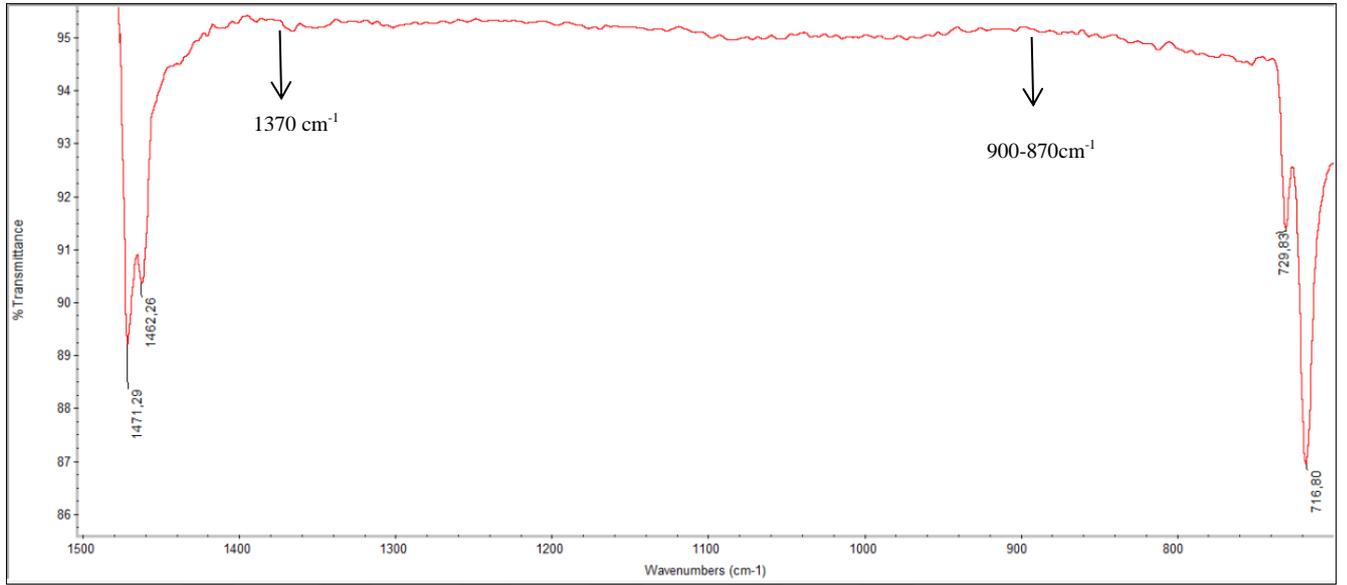
Ek 28 12. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



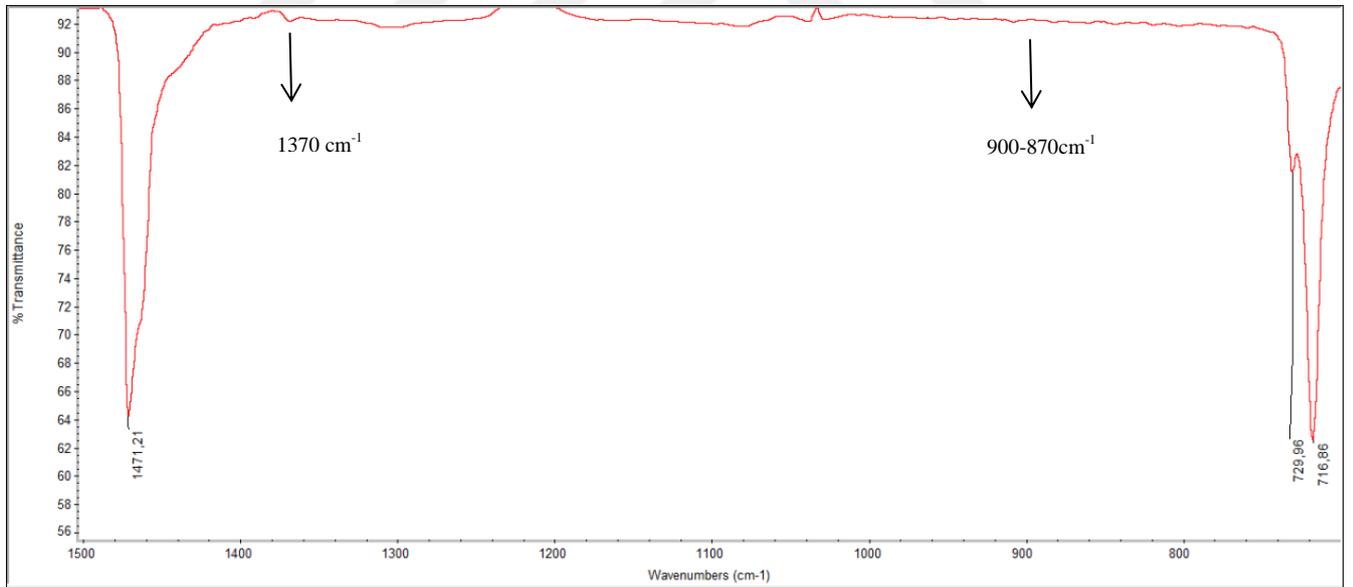
Ek 29 13. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



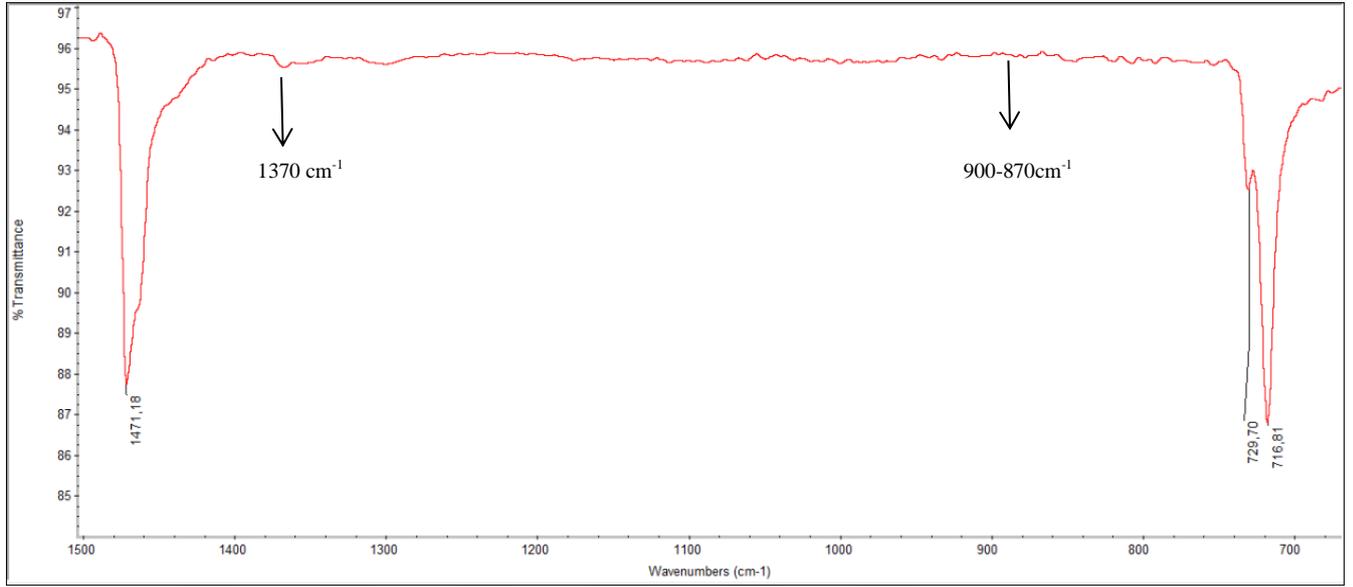
Ek 30 14. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



Ek 31 15. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



Ek 32 16. Optimizasyon Deneyi FTIR Analizi



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı : Gözde GEÇİM
Doğum Tarihi ve Yeri : 1990, SİLİVRİ
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : gozde.salkic@btu.edu.tr
gozdesalkic@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite Adı</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Kimya Mühendisliği	Hacettepe Üniversitesi	2013

İŞ TECRÜBESİ

<u>Yıl</u>	<u>Firma/Kurum</u>	<u>Görevi</u>
2013-2014	2M Kablo	ARGE Mühendisi

BİLİMSEL ÇALIŞMALARI

- **Makale**
 1. Ozekmekci, M., Salkic, G., Fellah, M.F., Use of zeolites for the removal of H₂S: A mini-review, Fuel Processing Technology,139,2015,49-60.
- **Bildiri**
 1. Salkic G., Erkoc E., Optimization of Gas Phase Ethylene Polymerization: A Micro/Mini Reactor Study, MACRO 2016 - 46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS, 100, İstanbul 2016.
- **Projede Görev Alma**
 1. BAP, 2015-01- 004 / Katma Değeri Yüksek Polimerizasyonlarda Yeni Teknolojiler:Mikro-Reaktör Teknolojisi ile Çözücü İçermeyen UHMWPE Üretimi, 2015-2016.
 2. TÜBİTAK 1005, 315M074,Çözücü İçermeyen Gaz Fazı Polimerizasyonu Ile Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen Üretimi, 2016-2017