



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

PENTAERİTRİTOL PROSES ATIĞININ POLYESTER POLİOL
ÜRÜNÜNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çağatay SÖNMEZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

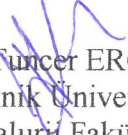
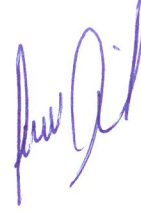
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 18.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans
Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi

Doç. Dr. Serkan EMİK
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimde ve iş hayatım boyunca mühendislik ve hayati tecrübeleriyle bana ışık tutan, örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmamda tecrübelerinden ve mühendislik bilgilerini benden esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmamda tecrübelerinden faydalandığım, değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada yardım ve hoşgürüsünü esirgemeyen fabrika müdürüm Kimya Mühendisi Mustafa AKYÜREK'e, iş yaşamım boyunca kendisinden çok şeyler öğrendiğim, bilgi birikimini ve tecrübesini benimle her zaman paylaşan işletme müdürüm Kimya Yüksek Mühendisi Yüksel AKYÜZ'e, çalışma arkadaşlarım Onur ÖZKAYA ve Fehmi ATAŞ'a, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Kerim Can ÜNLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen, her durumda ve zorlukta yanımda olan en değerlilerim babam Mesut SÖNMEZ, annem Münire SÖNMEZ ve ablam Bedriye SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2019

Çağatay SÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvi
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. PENTAERİTRİTOL BULUŞU VE OLUŞUMLARI.....	3
2.1.1. Pentaeritritol Yan Reaksiyon Mekanizmaları	5
2.1.1.1. Dipentaeritritol (DPE).....	5
2.1.1.2. Formal Yapılı Pentaeritritol Bileşenleri (MFC, MFL).....	6
2.1.1.3. Tripentaeritritol (TPE)	7
2.1.2. Pentaeritritol Atık Çözültisi	8
2.2. POLYESTER POLİOL.....	9
2.2.1. Polyester Poliöl Tarihçesi, Kullanım Alanları ve Dünya Piyasasındaki Yeri.....	9
2.2.2. Polyester Poliöl Oluşumu ve Özellikleri.....	11
2.2.3. Alifatik Polyester Poliöl.....	13
2.2.4. Aromatik Polyester Poliöl.....	14
2.2.5. Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar	15
2.2.6. Polyester Poliöl Kontrol Parametreleri	17
2.2.6.1. İşlevsellik.....	17
2.2.6.2. Hidroksil Sayısı ve Yüzdesi	17
2.2.6.3. Ortalama Molekül Ağırlığı ve Ekvivalent Ağırlık.....	18
2.2.6.4. Asit Sayısı.....	19
2.2.6.5. Su Muhtevası.....	19
2.2.6.6. Renk	19
2.2.6.7. Viskozite.....	19
2.2.6.8. Kırılma İndisi Metodu ile Kaybedilen Glikol Tayini	19

2.3. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU.....	20
2.4. POLİÜRETAN.....	22
2.4.1. Poliüretan Tarihçesi, Temel Kimyası ve Dünya Piyasasındaki Yeri	22
2.4.2. İzosiyanat	25
2.4.2.1. İzosiyanat Reaksiyonları	26
2.4.2.2. İzosiyanat İndeks.....	28
2.4.3. Poliüretan Polimerizasyon Teknikleri.....	29
2.4.3.1. Prepolimer Tekniği	29
2.4.3.2. Tek Atış Tekniği	30
2.4.4. Poliüretan Köpük Üretimi.....	30
2.4.4.1. Esnek Poliüretan Köpük Yapısı	32
2.4.4.2. Sert Poliüretan Köpük Yapısı	33
2.5. SOLVENT EKSTRAKSİYONU	34
2.6. DİSTİLYASYON	37
2.6.1. Distilasyon Türleri	38
2.6.1.1. Basit Distilasyon	38
2.6.1.2. Flaş Distilasyon.....	38
2.6.1.3. Fraksiyonlu Distilasyon.....	38
2.6.1.4. Vakumla Distilasyon.....	39
2.6.2. Zeotropik ve Azeotropik Karışımların Distilasyonu.....	40
2.7. BUHARLAŞTIRMA	42
2.7.1. Düşen Film Buharlaştırıcılar	43
2.7.2. Karıştırıcı İnce Film Buharlaştırıcılar	44
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	46
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR	46
3.1.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar	46
3.1.2. Analizlerde Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.1.3. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	49
3.2. PENTAERİTRİTOL ATIK ÇÖZELTİSİ AYIRMA İŞLEMLERİ	50
3.2.1. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Vakum Distilasyonu ile Arttırılması.....	51
3.2.2. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması İşlemi.....	51
3.2.3. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi	52

3.2.4. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi.....	54
3.2.5. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Suyun Ksilen ile Azeotropik Nokta Oluşturarak Uzaklaştırılması İşlemi.....	56
3.2.6. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Etil Asetat ile Ekstraksiyonu İşlemi.....	57
3.2.7. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Tetrahidrofuran ile Ekstraksiyonu İşlemi	59
3.3. POLYESTER POLİOL REAKSİYONLARI DENEMELERİ.....	64
3.4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ DENEMELERİ.....	68
3.5. DENEMELER SÜRESİNCE YAPILAN ANALİZLER.....	71
3.5.1. Etüvde Katı Madde Tayini	71
3.5.2. İletkenlik Ölçümü	71
3.5.3. pH Tayini	71
3.5.4. Kül Tayini	71
3.5.5. Gaz Kromotografi Cihazında Pentaeritritol Dağılım Analizi	72
3.5.6. Polyester Poliolde Asidite Tayini	73
3.5.7. Polyester Poliolde Hidroksil Sayısı Tayini	74
3.5.8. Polyester Poliolde Viskozite Tayini.....	75
3.5.9. Polyester Poliol Reaksiyonu Kondensinde Kırılma İndisi Metodu ile Kaybedilen Glikol Tayini.....	76
3.5.10. Polyester Poliolde Su Tayini	76
3.5.11. Sert Poliüretan Köpükte Reaksiyon Profili Analizi.....	78
3.5.12. Sert Poliüretan Köpükte Serbest Yoğunluk Ölçümü.....	79
3.5.13. Sert Poliüretan Köpükte Basma Mukavemeti Ölçümü.....	79
3.5.14. Sert Poliüretan Köpüğün Taramalı Elektron Cihazıyla Görüntülenmesi	80
4. BULGULAR.....	82
4.1. PENTAERİTRİTOL ATIK ÇÖZELTİSİ AYIRMA İŞLEMLERİ BULGULARI.....	82
4.1.1. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Vakum Distilasyonu ile Arttırılması İşlemi Bulguları.....	83
4.1.2. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması İşlemi Bulguları.....	83
4.1.3. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Bulguları.....	84
4.1.4. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Bulguları.....	85

4.1.5. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Suyun Ksilen ile Azeotropik Nokta Oluşturarak Uzaklaştırılması İşlemi Bulguları	86
4.1.6. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Etil Asetat ile Ekstraksiyonu İşlemi Bulguları.....	86
4.1.7. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Tetrahidrofuran ile Ekstraksiyonu İşlemi Bulguları	88
4.2. POLYESTER POLİOL REAKSİYONLARI BULGULARI	93
4.3. SERT POLİÜRETAN KÖPÜK REAKSİYONLARI BULGULARI.....	102
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	109
KAYNAKLAR	117
EKLER	120
ÖZGEÇMİŞ	126

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Monopentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.	4
Şekil 2.2: Dipentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.....	6
Şekil 2.3: Siklik Monoformal Pentaeritritol (MFC) Kimyasal Bağ Yapısı.	6
Şekil 2.4: Lineer Monoformal Pentaeritritol (MFL) Kimyasal Bağ Yapısı.....	7
Şekil 2.5: Lineer Monoformal Pentaeritritolün Sulu Asidik Ortamda Bozunumu.	7
Şekil 2.6: Siklik Monoformal Pentaeritritolün Sulu Asidik Ortamda Bozunumu.	7
Şekil 2.7: Tripentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.....	8
Şekil 2.8: 2011 Yılı Dünya Poliöl Üretim Türü Dağılımı.....	10
Şekil 2.9: 2012 Yılı Dünyada Aromatik-Alifatik Polyester Poliöl Üretimi.....	10
Şekil 2.10: Adipik Asit ve 1,6 Hekzandiol Reaksiyonuyla Oluşan Alifatik Polyester Poliöl.	14
Şekil 2.11: Ftalik Anhidrit ve Dietilen Glikölün Polikondenzasyon Reaksiyonu.	15
Şekil 2.12: Monomer Eklemeli Polikondenzasyon Reaksiyonu.	21
Şekil 2.13: Ftalik Anhidrit ile Gliserol Kondenzasyon Tepkimesiyle Oluşan Çapraz Bağlı Polyester.	22
Şekil 2.14: Polirüretan Reaksiyonu.....	23
Şekil 2.15: 2012 Yılı Dünyada Polimer Üretimi.....	24
Şekil 2.16: 2012 Yılı Dünyada Poliüretan Köpük Üretimi.	25
Şekil 2.17: İzosiyanat Elektron Yapısı.....	25
Şekil 2.18: Prepolimer Oluşum Mekanizması.	29
Şekil 2.19: Prepolimer Tekniği ile Poliüretan Yapı Oluşumu.	29
Şekil 2.20: Prepolimer Yapısı ve Su Reaksiyonu ile Üretan ve Üre Yapıların Oluşumu.	30
Şekil 2.21: Birbirleri İle Çözünemeyen Solventler.	35
Şekil 2.22: Basit Distilasyon Düzeneği Örneği.....	38

Şekil 2.23: Fraksiyonlu Damıtma Düzeneği.	39
Şekil 2.24: Vakum Distilasyon Düzeneği.	40
Şekil 2.25: Düşen Film Buharlaştırıcı Prosesi.	44
Şekil 2.26: İnce Film Buharlaştırıcı Görseli.	45
Şekil 3.1: Basit Distilasyon Düzeneği.	52
Şekil 3.2: Pilot İnce Film Buharlaştırıcı Görseli.	53
Şekil 3.4: Pilot Düşen Film Buharlaştırıcı Görseli.	54
Şekil 3.5: Düşen Film Buharlaştırıcı Ön Görünümü Çizimi.	55
Şekil 3.6: Su ve m-Ksilenin 1 Bardaki Molce Karışım Oranları ve Azeotropik Kaynama Sıcaklıkları.	56
Şekil 3.7: THF ve Pentaeritritol Atık Çözeltisi Ekstraksiyonu Yöntemi Akış Şeması.	60
Şekil 3.8: Dinlendirme Fazındaki Pentaeritritol Atık Çözeltisi ve THF Karışımı.	61
Şekil 3.9: Polyester Poliöl Reaksiyon Düzeneği.	66
Şekil 3.10: Karl Fischer Cihaz Düzeneği.	78
Şekil 3.11: Basma Mukavemeti Test Cihazı.	80
Şekil 4.1: THF:PAÇ Oranı 2:1 Denemesinin Kütle Denkliği.	93
Şekil 4.2: Deney-9 Polyester Poliöl Reaksiyonu Madde Denkliği.	101
Şekil 4.3: EPAÇ Esaslı Polyester Poliöl Örnekleri.	101
Şekil 4.4: EPAÇ Esaslı Polyester Poliolden Elde Edilen Sert Poliüretan Köpükler.	104
Şekil 4.5: Deney 9 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.	106
Şekil 4.6: Deney 12 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.	107
Şekil 4.7: Deney 16 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.	107
Şekil 4.8: Muadil Polyester Poliöl Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.	108
Şekil 5.1: 45 °C'deki Farklı THF:PAÇ Oranlarına Göre Ayırma Verimleri.	111
Şekil 5.2: Hidroksil Sayısının Basma Muhavemeti Etkisi.	113
Şekil 5.3: Viskozite ve Asidite Değerlerinin Dokunma Zamanlarına Etkisi.	115

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Pentaeritritol Reaksiyonlarında Reaktan, Sıcaklık, pH Etkileri.....	4
Tablo 2.2: Pentaeritritol Bileşenlerinin Molekül Ağırlıkları ve İşlevsellik Değerleri.....	5
Tablo 2.3: Bazı Zincir Uzatici, Çapraz Bağlayıcı ve Dikarboksilik Asitler.....	13
Tablo 2.4: Bazı Hidroksil Sonlu Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar.....	16
Tablo 2.5: Bazı Alifatik ve Aromatik Aminler.....	16
Tablo 2.6: Bazı İzosiyanat Çeşitleri.....	26
Tablo 2.7: Poliüretan Köpüklere Ham Madde ve Yapısal Değişken Etkileri.....	32
Tablo 2.8: Yapılarına Göre Solventler.....	36
Tablo 2.9: Su ile İkili Azeotropik Nokta Oluşturan Yapılar.....	41
Tablo 3.1: Denemelerde Kullanılan Kimyasallar.....	46
Tablo 3.2: Analizlerde Kullanılan Kimyasallar.....	48
Tablo 3.3: Kullanılan Ekipmanlar.....	49
Tablo 3.4: Etil Asetat Ekstraksiyonu Katı Madde Analizi Açıklama Yöntemi.....	58
Tablo 3.5: Tetrahidrofuran Ekstraksiyonu Katı Madde Analizi Açıklama Yöntemi.....	61
Tablo 3.6: Polyester Poliöl Referans Parametre Ölçümleri.....	65
Tablo 3.7: Sert Poliüretan Köpük Reaksiyonu Genel Formülasyonu.....	68
Tablo 3.8: Sert Poliüretan Köpük Son Ürün Kalite Kontrolü Referans Değerleri.....	70
Tablo 4.1: PAÇ Başlangıç Analizleri.....	82
Tablo 4.2: Başlangıç Atık Çözeltideki Pentaeritritol Bileşenleri Dağılımları.....	82
Tablo 4.3: PAÇ Vakum Distilasyonu İşlemi Sonuçları.....	83
Tablo 4.4: PAÇ Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.....	83
Tablo 4.5: İnce Film Buharlaştırıcı Optimum Çalışma Göstergeleri.....	84
Tablo 4.6: PAÇ Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.....	84

Tablo 4.7: İnce Film Buharlaştırıcı Çalışma Sıcaklıkları ve Basınçları.....	85
Tablo 4.8: PAÇ Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.....	85
Tablo 4.9: PAÇ İçerisindeki Suyun Ksilen İle Azeotropik Distilasyonu Sonuçları.....	86
Tablo 4.10: 55 °C'deki PAÇ ile Etil Asetat Ekstraksiyonu Analiz Sonuçları.....	87
Tablo 4.11: THF Ekstraksiyonunun Farklı Sıcaklıklardaki Bileşen Dağılımları.....	89
Tablo 4.12: Farklı Oranlarda THF ve PAÇ Ekstraksiyonu Sonuçları-1.....	90
Tablo 4.13: Farklı Oranlarda THF ve PAÇ Ekstraksiyonu Sonuçları-2.....	91
Tablo 4.14: THF:PAÇ oranı 2:1 Olan Denemenin Tüm Sonuçları.....	92
Tablo 4.15: EPAÇ Bileşenleri Dağılımı ve Gerekli Bilgiler.....	94
Tablo 4.16: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-1.....	95
Tablo 4.17: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-2.....	98
Tablo 4.18: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-3.....	100
Tablo 4.19: Bazı Polyester Poliöl Denemelerinden Sert Köpük Reaksiyonu Sonuçları.....	102
Tablo 4.20: Muadil Polyester Poliölün Sert PU Köpük Reaksiyonuna Etkisi Sonuçları.....	104
Tablo 4.21: Basma Mukavemeti Testi Sonuçları.....	106

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

%	: Yüzde
σ_{10}	: Köpükteki %10 Basma Oranındaki Basma Mukavemeti
σ_{maks}	: Köpükteki Maksimum Basma Mukavemeti
ϵ_m	: Köpükteki Deformasyon Yüzdesi
μS	: Mikrosimens
d/d	: Devir/Dakika
w/w	: Ağırlıkça Yüzde Derişim

Kısaltmalar

Açıklama

A.A	: Adipik Asit
A.V	: Ayırma Verimi
ACE	: Asetaldehit
cP	: Centipoise
DEG	: Dietilen Glikol
dk	: Dakika
DMCHA	: Dimetil Siklo Hekzil Amin
DPE	: Dipentaeritritol
DSKM	: Distilasyon Sonrası Katı Madde
EDEG	: Eklenen Dietilen Glikol Miktarı
EPAC	: Ekstrakt Fazdaki Formal Bileşen Yoğunluklu Pentaeritritol Atık Çözültisi
EqWPolyol	: Polyolün Ekivalent Ağırlığı
EtAc	: Etil Asetat
Ew	: Ekivalent Ağırlık
Ewİzo	: İzosiyanat Ekivalent Ağırlığı
F	: İşlevsellik Değeri
f	: Faktör
F.A	: Ftalik Anhidrit
FAL	: Formaldehit
g	: Gram

GC	: Gaz Kromotografi Cihazı
HS	: Hidroksil Sayısı
İndeks	: İzosiyanat İndeks
K.M	: Katı Madde
KayıpEtAc	: Kayıp Etil Asetat Miktarı
KayıpTHF	: Kayıp Tetrahidrofuran Miktarı
KDEG	: Kayıp Dietilen Glikol Miktarı
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
KOH	: Potasyum Hidroksit
kPa	: Kilopaskal
kV	: Kilovolt
KY	: Köpük Yoğunluğu
m³	: Metreküp
MA	: Molekül Ağırlığı
MDI	: Metilen Difenil Diizosiyanat
MFC	: Siklik Monoformal Pentaeritritol
MFL	: Lineer Monoformal Pentaeritritol
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
Mn	: Hidroksil Sayısına Dayalı Ortalama Molekül Ağırlığı
MPE	: Monopentaeritritol
mPolyol	: Polyol Ağırlığı
Mw	: Ortalama Molekül Ağırlığı
N	: Normalite
n	: Mol Sayısı
NCO	: İzosiyanat Reaktif Grup Sayısı
OH#	: Hidroksil Sayısı
PAÇ	: Pentaeritritol Atık Çözeltisi
Pes	: Polyester Poliöl
pMDI	: Polimerik Metilen Difenil Diizosiyanat
PU	: Poliüretan
s	: Saat

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
sn	: Saniye
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TEP	: Trietil Frosfat
THF	: Tetrahidrofuran
TPE	: Tripentaeritritol
Wasit	: Dikarboksilik Asitlerin Ağırlığı
Wçıkansu	: Reaksiyonda Oluşan Su Miktarı
WEqWasit	: Dikarboksilik Asitlerin Ekivalent Ağırlıkları
Wglikol	: Glikollerin Ekivalent Ağırlıkları



ÖZET

PENTAERİTRİTOL PROSES ATIĞININ POLYESTER POLİOL ÜRÜNÜNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağatay SÖNMEZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

19. yüzyılda buluşu yapılan ve 20. yüzyılda gelişimi hızlanan polyester poliöl ürünü, poliüretan köpük üretiminde önemli bir hammaddedir. Dünya piyasasındaki yeri ve önemi gün geçtikçe artmaktadır. Her yıl polyester poliöl üretim kapasitesi %4 kadar artmaktadır. Bu nedenle, polyester polyöl ürünüde pentaeritritol proses atıklarını değerlendirmek önemlidir.

Polyester polyöl ürünüde pentaeritritol proses atıklarının değerlendirilmesi için ayırma işlemleri gerçekleştirildi. Ayırma işlemlerinin amacı; pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki monopentaeritritol ve dipentaeritritölü pentaeritritol üretim prosesine geri kazandırmak ve pentaeritritol atık çözeltisi içindeki siklik monoformal pentaeritritölü polyester poliöl üretiminde değerlendirmektir.

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri denemelerinde vakumlu distilasyon, ince film buharlaştırıcı, düşen film buharlaştırıcı, ksilenle azeotropik distilasyon, tetrahidrofuran ve etil asetat ile ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu çalışmalardan en verimli olanı, tetrahidrofuran ile ekstraksiyon işlemi ve sonrasında basit distilasyon ile ekstrakttaki su ve tetrahidrofuranı ayırma işlemi olmuştur.

Tetrahidrofuran ile ekstraksiyon işleminde deneyler, farklı karışım oranları ve sıcaklıklarda yapılmış, uygun oran ve sıcaklık değeri bulunmuştur. Ekstrakt içindeki tetrahidrofuran ve su, basit distilasyon yöntemi kullanılarak ayrıldı, kalan tortunun katı madde miktarı ölçüldü ve pentaeritritol bileşenleri dağılım analizi gaz kromatografi cihazı yardımı ile ölçüldü. Sonrasında rafinat kısmın vakum filtre ile filtrasyonu gerçekleşmiş ve filtre üstü ürünün gaz kromatografi cihazı ile pentaeritritol dağılımı ölçülmüştür. Çalışma sonucunda ayırma veriminin 45°C ve tetrahidrofuran/pentaeritritol atık çözeltisi oranının 2:1 olduğu durumda en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.

Tetrahidrofuran ve pentaeritritol atık çözeltisinin ekstraksiyonu denemelerinde, ekstrakt kısmında ayırımı gerçekleştirilen siklik monoformal pentaeritritol bileşenlerinin çoğunlukta olduğu çözelti, polyester polioller reaksiyonlarında hammadde olarak kullanılmıştır. Bu reaktanın yanında dietilen glikol, gliserol, ftalik anhidrit, adipik asit kullanılmış ve 247-472 mgKOH/g aralığında hidroksil sayısına sahip polyester polioller elde edilmiştir. Polyester poliollerin uygun viskozite değerlerinde tutulması için reaksiyonlar 6-7 mgKOH/g asidite değeri aralıklarında durdurulmuştur. Böylece viskozite değerleri 20.000 cP değerinin altında tutulmuştur. Uygun referans aralıklarındaki polyester polioller, polimerik metilen difenil diizosiyanat ve farklı katkıları ile reaksiyona sokulmuş ve poliüretan sert köpük elde edilmiştir. Sert poliüretan köpüklerin dokunma süreleri 37-150 saniye aralığında ölçülmüştür. Elde edilen sert poliüretan köpüklerin yoğunlukları 35-45 kg/m³ aralığında ölçülmüştür. Basma mukavemetleri ise hidroksil sayısı ve köpük yoğunluğuna bağlı olarak 77-361 kPa aralığındadır. Sert poliüretan köpüklerin hücre yapısı SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Görüntüleme sonucunda açık ve kapalı hücrelerin oluştuğu görülmüştür.

Bu tezde, pentaeritritol atık çözeltisinin polyester polioller reaksiyonlarında kullanılabileceği gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen polyester poliollerden piyasa şartlarına uygun sert poliüretan köpük üretilebileceği görülmüştür.

Mayıs 2019, 126 sayfa.

Anahtar kelimeler: Pentaeritritol Atık Çözeltisi, azeotropik distilasyon, ince film buharlaştırıcı, düşen film buharlaştırıcı, polyester polioller, sert poliüretan köpük, ekstraksiyon, siklik monoformal pentaeritritol, polimerik MDI

SUMMARY

EVALUATION OF PENTAERYTHRITOL PROCESS WASTE IN POLYESTER POLYOL PRODUCT

M.Sc. THESIS

Çağatay SÖNMEZ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

The polyester polyol product, which was invented in the 19th century and accelerated its development in the 20th century, is an important raw material in the production of polyurethane foam. The place and importance of it in the world market is increasing day by day. Each year the production capacity of polyester polyol increases by 4%. Therefore, it is important to evaluate the pentaerythritol process waste in the polyester polyol product.

Separation processes were carried out for the evaluation of pentaerythritol process waste in polyester polyol product. The purpose of separation processes; to recover monopentaerythritol and dipentaerythritol in pentaerythritol waste solution to the pentaerythritol production process and to utilize the high rate of cyclic monoformal pentaerythritol in the production of polyester polyol.

Vacuum distillation, thin film evaporator, falling film evaporator, azeotropic distillation with xylene, tetrahydrofuran and ethyl acetate extraction methods were used in the separation processes trials of pentaerythritol process waste. The most efficient of these studies was the

extraction with tetrahydrofuran followed by simple distillation to remove water and tetrahydrofuran in the extract.

Experiments were carried out at different mixing ratios and temperatures in the extraction process with tetrahydrofuran and appropriate ratio and temperature were found. Tetrahydrofuran and water in the extract were separated by using simple distillation, the solid of the residue was measured and pentaerythritol components were analyzed by gas chromatography equipment. Then, the raffinate was filtered by vacuum filter and the remaining solid on the filter was analyzed by gas chromatography. As a result of the study, it was observed that the separation yield reached the highest value where the temperature was 45°C and the ratio of tetrahydrofuran/pentaerythritol waste solution was 2:1.

In the extraction experiments of pentaerythritol waste solution and tetrahydrofuran, the solution containing the majority of the cyclic monoformal pentaerythritol components separated in the extract fraction was used as the raw material in the polyester polyol reactions. In addition to this reactant, diethylene glycol, glycerol, phthalic anhydride and adipic acid were used and polyester polyols having hydroxyl number in the range of 247-472 mgKOH/g were obtained. The reactions were stopped at the range of 6-7 mg KOH/g acidity to keep the polyester polyol at their proper viscosity. Thus the viscosity values were kept below 20.000 cP. Polyester polyols at their appropriate reference ranges were reacted with polymeric methylene diphenyl isocyanate and different additives and then polyurethane rigid foam was obtained. The touch times of rigid polyurethane foams were measured in the range of 37-150 seconds. The density of the hard polyurethane foams was measured in the range of 35-45 kg /m³. The compressive strengths were measured in the range of 77-361 kPa depending on the hydroxyl number and foam density. Cell structure of rigid polyurethane foams was scanned by the SEM equipment. It was observed that open and closed cells were formed as a result of SEM analysis.

In this thesis, it has been shown that pentaerythritol waste solution can be used in polyester polyol reactions. Also it has been observed that the rigid polyurethane foam suitable for market conditions can be produced from polyester polyol obtained.

May 2019, 126. pages.

Keywords: Pentaerythritol waste solution, azeotropic distillation, thin film evaporator, falling film evaporator, polyester polyol, rigid polyurethane foam, extraction, cyclic monoformal pentaerythritol, polymeric MDI

1. GİRİŞ

Bu çalışmada pentaeritritol proses atığı olan üründen polyester poliol eldesi amaçlanmıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi içerisinde suyu ve polialkol özelliğine sahip olan tüm pentaeritritol bileşenlerini değişik oranlarda barındırmaktadır. Bu özelliğinden dolayı pentaeritritol atık çözeltisi ürünü, uygun ayırma işlemleri ile polyester poliol ürününün bir hammaddesi olarak kullanılmıştır.

Pentaeritritol; bir polihidrik alkol türü olup, kokusuz ve oda sıcaklığında katı haldedir. Pentaeritritol, genelde alkid reçinelerde, polyester ve polieter poliollerde, plastik dengeleyicilerde, yüzey aktif maddelerinde, kozmetik sektöründe ve pentaeritritolün diğer bileşenlerinin üretiminde bir hammadde görevi görmektedir.

Pentaeritritol üretiminde, reaksiyonda yüksek oranda açığa çıkan bileşen mono pentaeritritoldür (MPE). Diğer bileşenler de lineer monoformal pentaeritritol (MFL), dipentaeritritol, siklik monoformal pentaeritritol (MFC), tripentaeritritol (TPE) ve diğer polipentaeritritol türevleridir. Proses atığı içerisinde yüksek oranda siklik monoformal pentaeritritol bulunmaktadır. Pentaeritritol proses atığı, pentaeritritol yan ürünlerinin büyük oranda bulunduğu sıvı çözelti halindeki bir karışımdan meydana gelmektedir. Bu atık, tüm üretimin %3,5'i kadar olmakla beraber, proses atığının polyester poliol üretimi sayesinde değerlendirilmesi ile ekonomi ve çevre yönetimi bakımından ülke ekonomisine katkı sağlaması düşünülmektedir.

Proses atığının polyester poliol için uygun hammadde olarak kullanılabilmesi için etil asetat (EtAc) ile ekstraksiyon, tetrahidrofurana (THF) ile ekstraksiyon, atık çözelti içerisindeki suyun ksilen ile azeotropik nokta oluşturarak distilasyonu, vakum distilasyonu ile konsantrasyonu artırma, basit distilasyon ile konsantrasyonu artırma, ince film ve düşen film buharlaştırıcıdan ürün konsantrasyonu artırma işlemleri yapılmış, en uygun yöntemin tetrahidrofurana ile ekstraksiyon yöntemi olduğu gözlemlenmiştir.

Polyester poliol reaksiyonu için hazırlanan, ayırma işlemi gerçekleştirilmiş ekstrakt kısımdaki MFC yoğunluklu pentaeritritol atık çözeltisi (EPAÇ), zincir uzatıcı dietilen glikol (DEG), çapraz bağlayıcı gliserol ile ftalik anhidrit (F.A) ve adipik asit (A.A) gibi dikarboksilli asitler

ile uygun oranlarda reaksiyona sokulmuş, istenilen hidroksil, viskozite ve % su miktarlarına ulaşarak polyester polioller hazırlanmıştır. Bu numuneler polimerik metilen difenil diizosiyanat (pMDI) ve diğer yardımcı kimyasallar ile reaksiyona sokulup sert poliüretan köpük elde edilmiştir. Elde edilen köpüklerin; kremlenme, jelleşme, dokunma zamanları ile serbest yoğunlukları ve basma mukavemetleri ölçülmüş, referans değerler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca referans polyester poliollerden sert köpük elde edilerek reaksiyon süreleri ve serbest köpük yoğunlukları karşılaştırılmıştır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. PENTAERİTRİTOL BULUŞU VE OLUŞUMLARI

Bir polihidrik alkol olan pentaeritritol, formaldehitin (FAL) baryum oksit ile tepkimesi araştırılırken, safsızlık olarak karşılarna çıkan az miktar beyaz çökeltinin asetaldehit varlığında olduğu, bu beyaz çökeltinin de asetaldehitin yanında, formaldehit ve kalsiyum oksit varlığında oluşabileceği Tollens ve Wigand tarafından 19. Yüzyılda kanıtlanmıştır. Pentaeritritolün yan ürünleri hakkında ise çalışmalara 1930'lu yıllar öncesinde başlanmıştır [1].

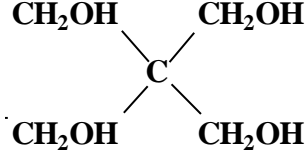
Pentaeritritol; asetaldehit (ACE) ve stokiyometrik olarak fazla formaldehitin ekzotermik polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum oksit, magnezyum hidroksit vb. gibi alkali katalizörler yardımı ile oluşan bir polialkoldür [1,2]. Reaksiyon kesikli reaktörde gerçekleşir ve reaktanlar sıvı formda reaksiyona sokulur. Stokiyometrik olarak 1 mol asetaldehit ile 4 mol formaldehit reaksiyona girer. Öncelikle 1 mol asetaldehit 3 mol formaldehit ile ardarda 3 aldol kondenzasyonu gerçekleştirir ve pentaeritritos yapısı oluşur. Reaksiyon aşağıda verilmiştir [3].



Aldol kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen pentaeritritos yapısı, alkali ortamda çapraz cannizzaro reaksiyonuna tabi tutulur ve pentaeritritos 1 mol formaldehit ile birleşerek pentaeritritole indirgenir. Kullanılan alkali katalizörü format tuzu haline getirmek için çoğunlukla formik asit kullanılır [3].



Bu reaksiyonda R, alkali ya da toprak alkali katyondur. Reaksiyon sonucu oluşan ana ürün monopentaeritritol (MPE) olarak adlandırılır. Bu yapı şekil 2.1 vasıtasıyla gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Monopentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.

Aldol kondenzasyonları ve cannizaro reaksiyonu sonucu oluşan pentaeritritol ana ürünün yanında yan ürünler de meydana gelmektedir. Bu yan ürünler çoğunlukla dipentaeritritol (DPE), tripentaeritritol (TPE), bispentaeritritol monoformal ya da lineer monoformal pentaeritritol (MFL) ve siklik pentaeritritol monoformaldır (MFC) [1].

Pentaeritritol reaksiyonunda, sıcaklık ve reaktanların mol oranlarının farklılığı tablo 2.1'deki etkileri meydana getirebilmektedir [1].

Tablo 2.1: Pentaeritritol Reaksiyonlarında Reaktan, Sıcaklık, pH Etkileri.

Durum	Artan Yönde Etkiler	Azalan Yönde Etkiler
Fazla Formaldehit	MPE Pentaeritritol Formal Yapılar, Formaldehit Yan Reaksiyonlar.	DPE, TPE, PoliPentaeritritoller, Asetaldehit Yan Reaksiyonları (Asetaldol, krotonaldehit).
Fazla Kostik	Formaldehit Yan Reaksiyonları, Aldol Kondenzasyon Derecesi, Cannizzaro Reaksiyonu Derecesi.	
Fazla Asetaldehit	Asetaldehit Yan Reaksiyonları (Asetaldol, krotonaldehit).	
Düşük Sıcaklık	Aldol Kondenzasyonu, Cannizzaro Reaksiyonundan Verimlidir.	Formaldehit Yan Reaksiyonları.
Yüksek Sıcaklık	Formaldehit Yan Reaksiyonları, Cannizzaro Reaksiyonu Derecesi.	
Fazla Asitlik	Penta Formallerinin Bozunması (MFL, MFC).	

Pentaeritritol üretiminde ana ürün ile beraber yan ürün reaksiyonları da olabilmektedir. Üretim mekanizmalarında oluşan ana ürün MPE ve diğer pentaeritritol bileşenlerine oranla daha fazla oluşan pentaeritritol yan ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Pentaeritritol Bileşenlerinin Molekül Ağırlıkları ve İşlevsellik Değerleri¹.

Ürün	Molekül Ağırlığı (g/mol)	İşlevsellik (OHgrup/mol)
Monopentaeritritol (MPE)	134,16	4
Dipentaeritritol (DPE)	254,28	6
Siklik Monoformal Pentaeritritol (MFC)	372,41	2
Lineer Monoformal Pentaeritritol (MFL)	284	6
Tripentaeritritol (TPE)	421,87	8

2.1.1. Pentaeritritol Yan Reaksiyon Mekanizmaları

2.1.1.1. Dipentaeritritol (DPE)

Dipentaeritritol, asetaldehit ve formaldehitin bir baz katalizörü ile kondenzasyonu sonucu oluşan beyaz kristal yapıya sahip bir polipentaeritritol bileşenidir. Erime noktası 220-230 °C, kaynama noktası 350-360 °C arasındadır. Altı hidroksil grubuna sahip olup, C_{2v} simetri grubuna bağlıdır [4].

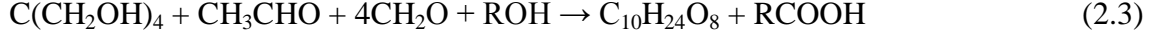
Wawzonek ve Rees'in yaptığı çalışmalarda DPE oluşumu için MPE bulunması koşuluna ulaşılmıştır. DPE oluşumu için aşağıdaki mekanizmalar önerilmiştir [5].

Birinci önerme, formaldehitin asetaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen P-hidroksipropionaldehitin (Propanal), bir dialdehit oluşturmak üzere akrolein ile reaksiyona girebileceğidir. Oluşan dialdehitin, formaldehit ile ardışık kondenzasyon reaksiyonu ve cannizzaro reaksiyonlarının dipentaeritritole yol açtığı düşünülmüştür.

İkinci önerme, monopentaeritritolün, asetaldehit ve formaldehit ile reaksiyon yoluyla P-hidroksi propionaldehitin pentaeritritil eterine dönüştürülmesiyle oluşan bir ara madde olduğu ve formaldehit ile reaksiyona sokularak dipentaeritritol haline dönüşmüş olabileceği

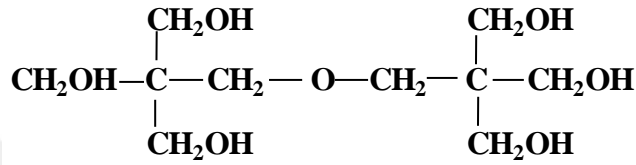
¹ https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2448826.htm [Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2019].

şeklindedir. Monopentaeritritolün alkali katalizör varlığında asetaldehit ve formaldehit ile reaksiyonu denklem 2.3 vasıtası ile verilmiştir.



Bu önermelerin en kabul edilebilir ikinci önerme olarak görülmektedir. Monopentaeritritol, dipentaeritritol reaksiyonu için reaktan olarak kabul edilebilir.

Oluşan dipentaeritritolün kimyasal bağ yapısı şekil 2.2 vasıtası ile verilmiştir.

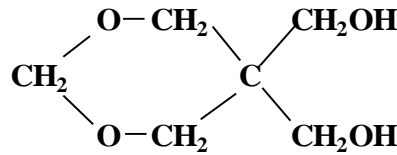


Şekil 2.2: Dipentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.

Dipentaeritritol; polyester, polieter, poliüretan, plastikleştirici yağları, yüksek yoğunluklu köprüleme malzemeleri, kaplamalar ve yapıştırıcılar için bir hammadde olabilir [6].

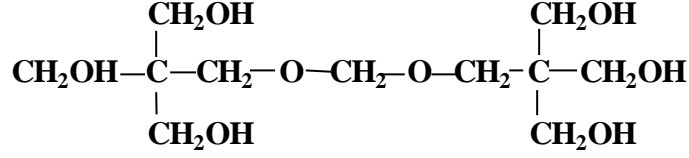
2.1.1.2. Formal Yapılı Pentaeritritol Bileşenleri (MFC,MFL)

Halkalı ve lineer yapılı olarak bulunan pentaeritritol formal yapıları, pentaeritritol reaksiyonunun yan ürünleridir. Siklik monoformal pentaeritritolün kimyasal bağ yapısı şekil 2.3 vasıtası ile verilmiştir.



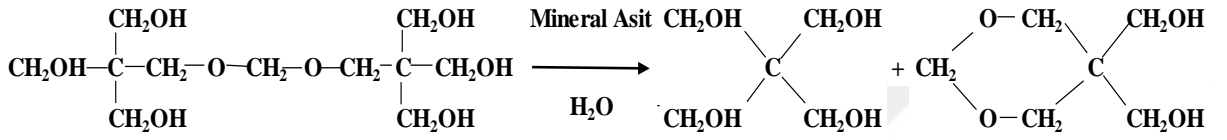
Şekil 2.3: Siklik Monoformal Pentaeritritol (MFC) Kimyasal Bağ Yapısı.

Pentaeritritol formal yapılarından biri olan lineer monoformal pentaeritritol yapısı şekil 2.4 vasıtası ile verilmiştir.



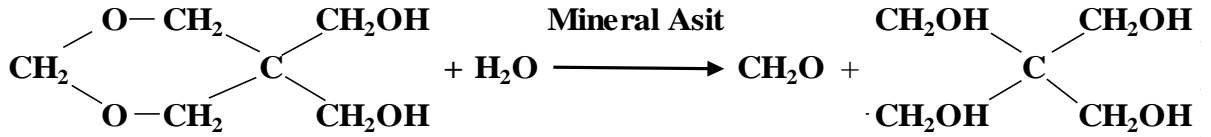
Şekil 2.4: Lineer Monoformal Pentaeritritol (MFL) Kimyasal Bağ Yapısı.

Halkalı yapıda bulunan ve bir pentaeritritol yan ürünü olan siklik monoformal pentaeritritol, lineer monoformal pentaeritritolün yüksek sıcaklıkta ve asidik ortamda dekompoze olması ile oluşur. Bu reaksiyonun mekanizması şekil 2.5 vasıtası ile gösterilmiştir [7].



Şekil 2.5: Lineer Monoformal Pentaeritritolün Sulu Asidik Ortamda Bozunumu.

MFC ürününün bozunumu sulu asidik ortamda formaldehit ve monopentaeritritole ayrışır. Reaksiyon mekanizması şekil 2.6 vasıtası ile gösterilmiştir [7].



Şekil 2.6: Siklik Monoformal Pentaeritritolün Sulu Asidik Ortamda Bozunumu.

MFL ve MFC oluşumunun, geri dönüşümlü reaksiyonlar ile tekrar mümkün olabileceği düşünülmektedir [7]. MFC ürününün kaynama noktası 1 bar basınç altında 277,1 °C, erime noktası 58 °C'dir².

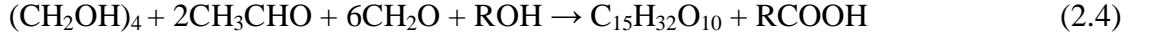
MFL, pentaeritritol ana çözeltisi içerisinde n-propanol, izopropanol veya bütül asetat ile ya da monopentaeritritol ve dipentaeritritolün çözündüğü diğer organik çözücüler ile ekstrakte edilebilir. MFL'nin bozunması ile oluşan MFC ise, etil asetat ve tetrahidrofur ile ekstraksiyon yöntemi ile ana çözeltiden ayrılabilir [7,8].

2.1.1.3. Tripentaeritritol (TPE)

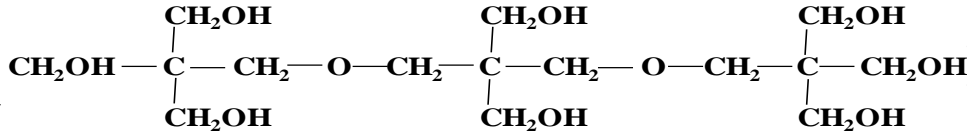
Polyester ve polieter polioller, yanmaz kaplamalar ve yüksek kaliteli madeni yağlar, alkid reçine ve rosin esterler v.b kimyasalların üretiminde kullanılabilen tripentaeritritol;

² <http://19226.vvchem.com/sell/cas:6228-25-7,842852.html> [Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2018].

fonksiyonel grup sayısı sekiz, erime noktası noktası 242-248 °C, kaynama noktası 422 °C olan, katı formu beyaz kristal olan bir polipentaeritritol türüdür. Tripentaeritritol (TPE) oluşumunda, diğer polipentaeritritoller gibi monopentaeritritolün varlığı önemli bir etkidir. Tripentaeritritol; monopentaeritritol, asetaldehit ve formaldehit varlığında alkali ortamda denklem 2.4 vasıtası ile oluşur [9].



Oluşan tripentaeritritolün kimyasal bağ yapısı şekil 2.7 vasıtası ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Tripentaeritritol Kimyasal Bağ Yapısı.

Murguia ve arkadaşlarının [10] çalışmalarına göre tripentaeritritol, dimetil formamid (DMF) ve benzen varlığında trisikloksilidin asetale ve suya dönüşmektedir.

2.1.2. Pentaeritritol Atık Çözeltisi

Asetaldehit ve formaldehitin, alkali ortamda polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturduğu pentaeritritol yapısının ana ürün ve yan ürünlerinin ticari olarak kazanılması, üretici ve ülke ekonomisine katkısı bakımından çok önemlidir. Pentaeritritol reaksiyonu ana ürünü olan monopentaeritritol bir toz ürün olup, tane iriliği diğer bileşenlere göre daha fazladır. Bunun yanında tane iriliği monopentaeritritole göre daha düşük olan fakat kristal yapı olarak pentaeritritol bileşenlerine göre kristallenme eğilimi daha fazla olan dipentaeritritol yapısını da toz ürün olarak almak diğer bileşenlere göre daha kolaydır.

Pentaeritritol üretim prosesinde reaksiyon sonucu açığa çıkan, üretime katılamayan pentaeritritol yan ürünleri mevcuttur. Bu yan ürünlerin oluşturduğu çözeltinin büyük çoğunluğu siklik monoformal pentaeritritol yapısı olup, çözünmüş halde monopentaeritritol ve dipentaeritritol de kütlece fazla bulunan diğer iki bileşendir.

Pentaeritritol atık çözeltisindeki pentaeritritol yapıları, polyester poliöl üretiminde değerlendirilmektedir. İşlevsellik değeri 2 ile 3 arasında ve ortalama hidroksil değeri 600

mgKOH/g değerinin altında olan polyester poliöl çalışmaları pentaeritritol atık çözeltisi esaslı yapılabilmektedir [11].

2.2. POLYESTER POLİÖL

2.2.1. Polyester Poliöl Tarihçesi, Kullanım Alanları ve Dünya Piyasasındaki Yeri

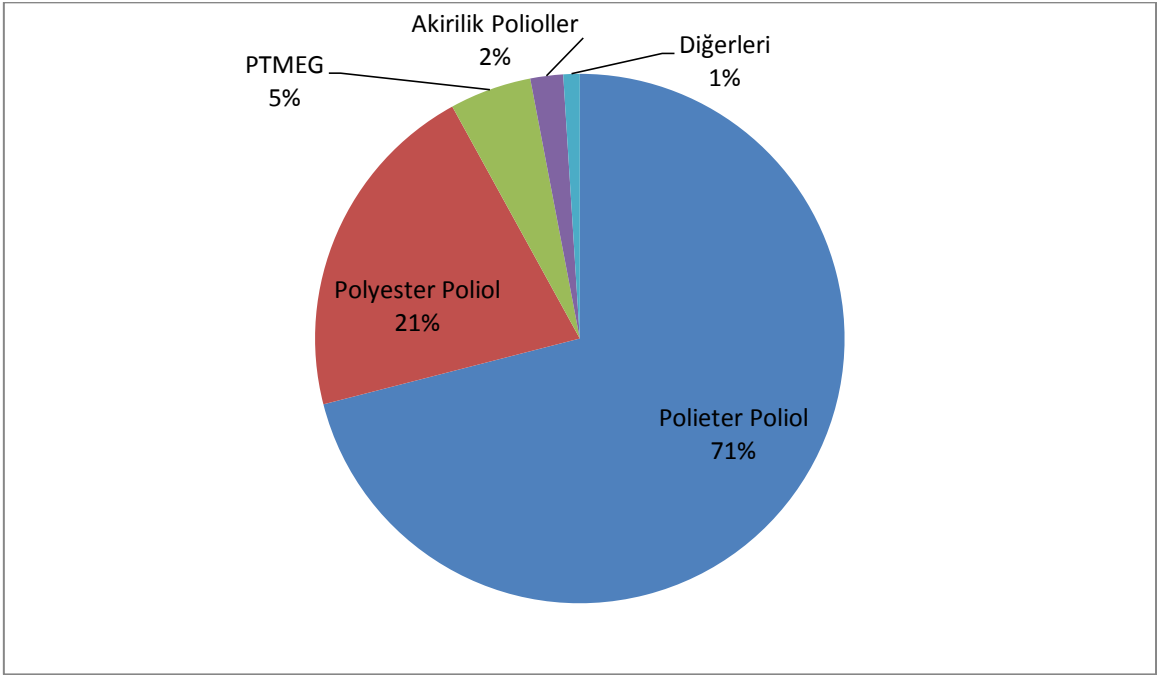
Polyester poliöl, çok kullanımlı alanı ile polimer kimyasının öncülerinden biridir. Geçmişten bugüne polyesterler çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Eski ağlarda mumyalamada cila amacıyla kullanılan gomalaka reçinesi, daha sonra 19. yüzyılda fotoğraf kayıtlarının dökümü için kullanıldı [12].

Bir polyester reçinesi yapmak için ilk girişim Jons Jacob Berzelius tarafından 1847'de gerçekleşmiş, Berthelot da bunun tartarik asit ile gliserolün reaksiyonu sonucu elde edildiğini raporlamıştır [13].

1928'de Amerikalı Carothers, organik kimya laboratuvarında alifatik ve aromatik polyester konularında çalışmalar yapmıştır. Carothers, 1935'de lineer polyesterler çalışmasını başlatmış ve poliamid ile naylon 6,6 ürününü bulmuştur. 1941'de ise polyester fiber film ile polietilen tereftalat ürününü bulmuştur. 1950'li yıllarda polyester reçineler hakkında çalışmalar hız kazanmıştır [13].

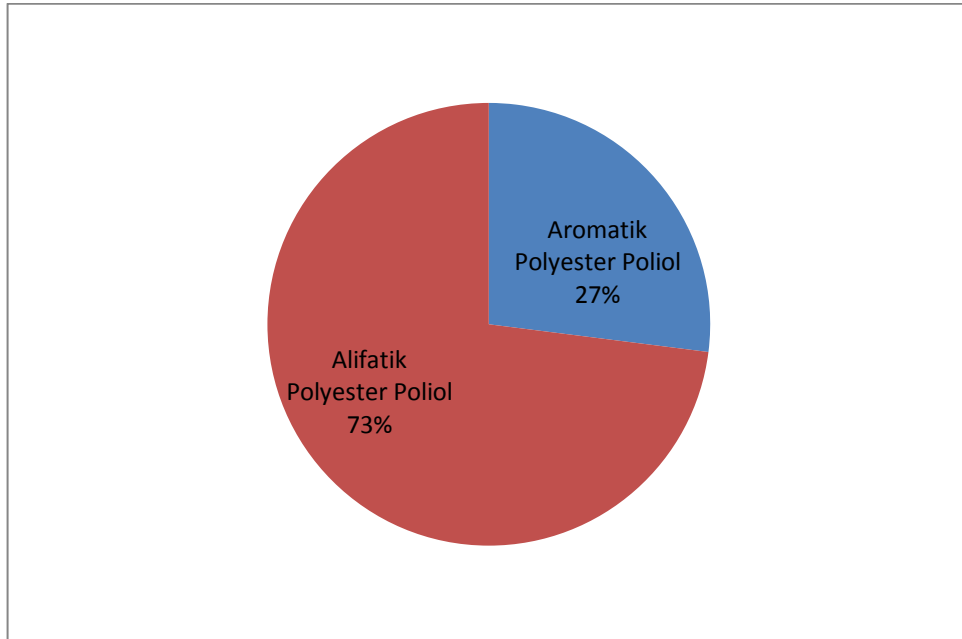
Polyester poliöl, sert ve esnek poliüretan köpüklerde, yüzey kaplama uygulamalarında, yapıştırıcılarda, elastomerlerde, gıda ambalajlarında, etiketlemede, eczacılık sektöründe, tarım kimyasallarında kullanılabilir.

Son yıllarda endüstriyel ihtiyaçlardan ötürü polyester poliöl üretimi artmakta ve gelecek yıllarda daha da artacağı öngörülmektedir. Polyester poliöl, 2011 yılında toplam poliöl üretimlerinin %21'ini kapsamaktadır [14].



Şekil 2.8: 2011 Yılı Dünya Poliöl Üretim Türü Dağılımı.

Polyester poliöl sektöründe alifatik ve aromatik polyester polioller mevcuttur. Daha çok sert poliüretanlarda kullanılan aromatik polyester polioller, 2012 yılında tüm polyester poliöl üretiminin %27'sini kapsamıştır [14].



Şekil 2.9: 2012 Yılı Dünyada Aromatik-Alifatik Polyester Poliöl Üretimi.

2.2.2. Polyester Poliöl Oluşumu ve Özellikleri

Poliester polioller, bir polikarboksilik asit veya anhidritin bir polihidrik alkol veya diol ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Reaksiyon sonrasında polyester poliöl ile su açığa çıkar ve reaksiyon denge reaksiyonudur. Stokiyometrik olarak polihidrik alkol fazla miktarda bulunur [15].

Bir polihidrik alkol ile bir dikarboksilik asitin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan polyester poliöl, denklem 2.5 vasıtasıyla gösterilmiştir [16].



Polyester polioller, hidroksil sonlu, genelde düşük molekül ağırlıklı yapılardır. Polyester zincirleri oluşurken, dağılım rastgele olabilir ve molekül ağırlıkları geniş bir aralıkta olabilir. İşlevselliği 2 olan dioller, çizgisel bağ yapılı polimerlerin oluşumunda rol oynarken, işlevsellik değeri 3 ve üzeri polialkollerin bağları daha kollu olmaktadır. Sert yapıların oluşması için örneğin sert poliüretan köpüklerde, daha çok ftalik anhidrit kullanılırken, daha yumuşak yapılar için örneğin esnek poliüretan köpüklerde, döküm elastomerlerinde, adipik asit esaslı dikarboksilik asitler kullanılır. Esnek yapılar için daha çok diol yapılı alkoller kullanılırken, sert yapılar için daha çok üç ve üzeri işlevselliğe sahip polialkoller (gliserol, pentaeritritol, trimetilolpropan) kullanılmaktadır. Molekül ağırlıkları 300 ile 5000 g/mol arasındadır [17,18].

Polyester polyol reaksiyonu kondenzasyon reaksiyonu ile meydana gelmektedir. Polialkol ve dioller ortalama 65-95 °C arasında karıştırılır, daha sonra bunlara dikarboksilik asit eklenir. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak artırılır ve yaklaşık 200-220 °C civarına kadar yükseltilir. Katalizör varlığında, reaksiyon sıcaklığını ortalama 180-200 °C aralığında ilerleyebilir.

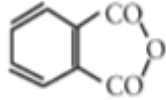
Polyesterleşme sırasında açığa çıkan su, oluşan ester yapıları ve diğer reaksiyonda dönüşmeyen reaktanları etkileyebilir. Ester yapılar dekompoze olabilir ya da reaktanlar su ile reaksiyon verebilir. Bunlara örnekler eter ya da aldehit oluşumlarıdır. Aromatik polyester polioller hidrofobik yapısı nedeni ile suyu kendine çekmezken, alifatik polyester poliollerde ise su nedeni zamanla bozunmalar meydana gelebilir.

Polyester poliöl reaksiyonu devam ederken, poliölün asiditesinin sürekli azalan yönde değişmesi gerekmektedir. Polyester poliölde asit varlığı poliüretan reaksiyonunda oluşacak ürünlerdeki reaktiviteyi etkilemektedir. Ayrıca reaksiyonda oluşan suyun karbondioksit, azot veya vakum yardımı ile uzaklaştırılması reaksiyonun ilerlemesi ve yan ürün ya da bozunmanın oluşmaması için önemlidir. Suyun çekilimi için azeotropik organik solvent kullanılabilir [13,16].

Polyester poliöl üretiminde işlevsellik değeri, hidroksil sayısı, viskozite, asidite, renk, su içeriği önemli bir parametredir. İşlevsellik değeri genel olarak 2'den yukarı istenir. Hidroksil sayısı 25 ile 800 mgKOH/g arasında bulunur. Çoğunlukla bu polioller 200-500 mgKOH/g arasında bulunurlar. Hidroksil sayısı arttıkça sert yapıların oluşma ihtimali artmaktadır. Viskozite 25 °C'de 30.000 cP değerinden daha düşük olması uygun olsa da çoğunlukla 20.000 cP altı viskozite değerinde polyester poliöl istenir. Asidite değeri ise 10 mgKOH/g değerinin altında istense de genelde en fazla 5 mgKOH/g değeri üreticiler tarafından istenir. Polyester poliöl su içeriği ise çoğunlukla %1'in altında istenir fakat yüksek oranda istenilen değer %0,05-%0,1 aralığındadır [19,20].

Bazı diol, polihidroksilik alkoller ve dikarboksilik asit ve anhidritler tablo 2.3 vasıtasıyla gösterilmiştir [21].

Tablo 2.3: Bazı Zincir Uzatici, Çapraz Bağlayıcı ve Dikarboksilik Asitler.

	Alkol/Asitler	Kimyasal Yapı	MA (g/mol)
DİOLLER	Etilen Glikol	$\text{OH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	64
	Propilen Glikol	$\begin{array}{c} \text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	76
	Dietilen Glikol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	106
	1,4 Bütan Diol	$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	90
POLİHİDROKSİL ALKOLLER	Gliserol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
	Trimetilolpropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	134
	Penteritritol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	136
DİKARBOKSİLİK ASİTLER	Adipik Asit	$\text{HOCOOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	146
	Süksünik Asit	$\text{HOCOOH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	118
	Glutarik Asit	$\text{HOCOOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	132
	Ftalik Anhidrit		148

2.2.3. Alifatik Polyester Poliöl

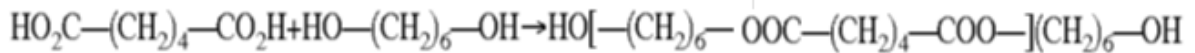
Alifatik polyester polioller daha çok esnek poliüretanlar için bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Düşük erime noktalarına sahip bu polyester poliollerin, içerisinde bulunan metilen ve etilen oksitler, metillenmiş grupların varlığı esnekliği arttırmaktadır. Polietilen

teraftalat, polietilen adipat, polibütlen teraftalat gibi sertleştirici özellikli bileşenlerin varlığı ise esnekliği azaltmaktadır [22].

Alifatik polyester poliollerin dikarboksilik asit kaynakları olarak süsünik asit, 1,2 dodekandikarboksilik asit ve genelde adipik asittir. Etilen glikol, dietilen glikol, 1,4 bütan diol, 1,6 hekzan diol adipik asit esaslı poliollerde kullanılmaktadır [16].

Alifatik polyesterlerin hidrolize edilebilir kısımları var olduğundan, esterlerin kopolimeri gibi parçalanabilir. Bu özellik sayesinde ana zincirinde ester bağları olan alifatik polyesterler ilaç sektöründe de kullanılabilir. İlaç sektörüne hitap eden en bilindik alifatik polyester, polikaprolakton olarak gösterilebilir [23].

Alifatik polyester poliollerde polikondenzasyon sırasında en büyük risk olarak molekül ağırlığı yüksek ürünlerin elde edilememesi görülmüştür. Bununla beraber düşük kristallik seviyesi, düşük mukamet ve zayıf mekanik özelliklere yol açan yapısal düzensizlikler görülebilmektedir. Bu zorlukların aşılması için zincir uzatıcılar kullanılmaktadır. Zincir uzatıcı olarak fosgen ve diollerden elde edilmiş biskloroformatlar kullanılmıştır. Zincir uzatıcılar izosiyanatlar ile de kullanılarak reaksiyona gindirilebilirler [23].



Şekil 2.10: Adipik Asit ve 1,6 Hekzandiol Reaksiyonuyla Oluşan Alifatik Polyester Poliöl.

Alifatik polyesterler, çekme mukavemetini, aşınma direncini, ultraviyole direncini ve camı geçiş sıcaklığını artırır, kaplamalarda ve elastomerlerde önemli bir hammadde olarak kullanılır [14].

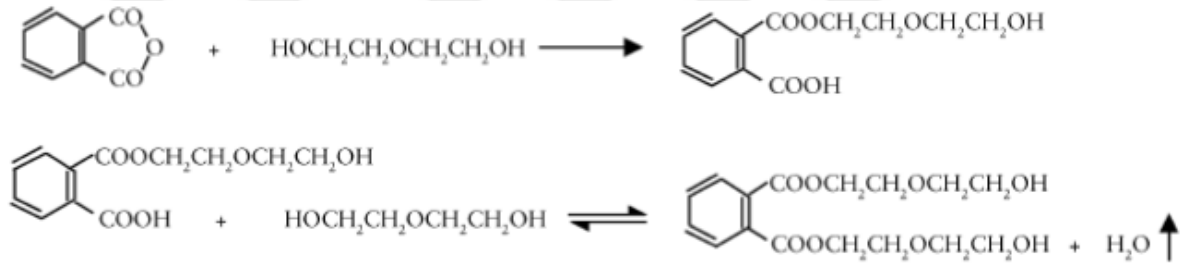
2.2.4. Aromatik Polyester Poliöl

Aromatik polyester polioller; sert ve esnek poliüretan köpük üretiminde, poliizosiyanurat köpük üretiminde, yapıştırıcılar, dolgu malzemeleri ve elastomerler için kullanılan, poliüretan sektörü için önemli bir poliöl türüdür. Petrol ürünlerinden üretilen aromatik diesterler ya da anhidritlerin, etilen glikol, dietilen glikol gibi glikoller ile kondenzasyonu ile oluşurlar [19].

Aromatik polyester poliollerin dikarboksilik asit kaynağı genel olarak ftalik anhidritlerdir. Bunun yanında dimetilteraftalat ve teraftalik asit de çoğunlukla kullanılabilir. Genelde sert poliüretan sistemler için kullanılırlar ve kullanıldıkları poliüretan ürünü içerisinde termal

kararlılık, sertlik ve dayanıklılık sağlarlar. Hidrofobik özelliği ile alifatik polyester poliollerin aksine ester ya da bio bozunmaya sebebiyet vermez. Ayrıca bağ yapıları kararlı ve düzgün yerleşmiştir. Alifatik dikarboksilik asitler ile aromatik dikarboksilik asit karışımları, diol ya da polialkoller ile karıştırılıp polikondenzasyon reaksiyonlarını gerçekleştirerek polyester poliöl ürününü elde etmede kullanılabilirler [16,23].

Aromatik polyester poliollerde kullanılan ftalik anhidrit ile dietilen glikol arasındaki reaksiyon iki aşamada gerçekleşmektedir [20]. Birinci aşamada ftalik anhidrit ile dietilen glikolün reaksiyonu ile ftalik asit monoesteri sentezlenirken, ikinci aşamada karboksilik grupların elde edilen yarı ftalik asit esterinde dietilen glikol (DEG) ile kondenzasyonu gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda aromatik polyester poliöl ve su oluşur.



Şekil 2.11: Ftalik Anhidrit ve Dietilen Glikolün Polikondenzasyon Reaksiyonu.

Ftalik anhidrit ve DEG reaksiyonundan 2 fonksiyonel gruba sahip aromatik polyester polioller elde edilebilmektedir [20].

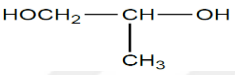
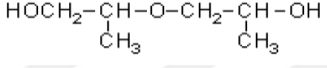
Sertliği artırılmış, hareket kabiliyeti düşük sikloalifatik veya aromatik yapılara sahip olan polioller, aynı işlevsellik değerine ve hidroksil sayısına sahip alifatik poliollerden daha iyi mekanik ve ısı direnç özelliklerine sahip olma eğilimindedir [20].

2.2.5. Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar

Zincir uzaticılar, 40 ile 300 g/mol aralığında düşük molekül ağırlıklarına sahip, hidroksil ya da amin uçlu grupları barındıran kimyasallardır. İşlevsellik değeri 3 veya daha fazla olan bileşikler çapraz bağlayıcı olarak tanımlanırken, işlevsellik değeri 2 ile 3 arasındaki bileşikler zincir uzatıcı olarak tanımlanır. Poliüretan ya da poliüre reaksiyonunda işlevsellik değerinin artması, sert yapının oluşmasında önemli bir etkidir [24].

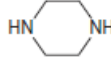
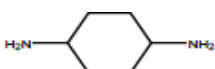

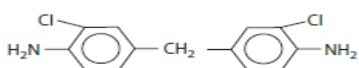
Amin sonlu zincir uzatıcılar poliüre yapıları, hidroksil sonlu zincir uzatıcılar ise poliüretan yapıları meydana getirirler. Hidroksil uçlu zincir uzatıcılar, amin uç gruplu zincir uzatıcılara göre daha yavaş reaksiyon verirler [25,26]. Bazı hidroksil sonlu zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar tablo 2.4 vasıtasıyla verilmiştir [20,26,27].

Tablo 2.4: Bazı Hidroksil Sonlu Zincir Uzatıcılar ve Çapraz Bağlayıcılar.

KİMYASAL	BAĞ YAPISI	M.A (g/mol)	F (OHgrup/mol)	OH Değeri (mgKOH/g)
Etilen Glikol	HOCH ₂ -CH ₂ OH	62	2	1809
Dietilen Glikol	HOCH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ CHOH	106	2	1058
1,4 Butandiol	HOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	90	2	1245
Su	HOH	18	2	6233
Propilen Glikol		76	2	1476
Dipropilen Glikol		134	2	836
Gliserin	HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	92	3	1829
Trimetilol Propan	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	134	3	1254

Alifatik ve aromatik aminler, poliüre ve spreyleme proseslerinde zincir uzatıcı olarak kullanılırlar. Bazı alifatik ve aromatik aminler tablo 2.5 vasıtasıyla gösterilmiştir [24,26].

Tablo 2.5: Bazı Alifatik ve Aromatik Aminler.

KİMYASAL	BAĞ YAPISI	MA (g/mol)
Etilen Diamin	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	60
Dietilen Diamin		86
1,4 Sikloheksan Diamin		114
İzoforan Diamin		170
4,4-Metilen Bisorthokloranilin		267

2.2.6. Polyester Poliöl Kontrol Parametreleri

2.2.6.1. İşlevsellik

Bir oligo poliöldeki hidroksil sayısı ya da molekül sayısıdır. İşlevselliğin hesabını molekül ağırlığı 10.000 daltondan düşük olan bileşiklerde hidroksil sayısının saptanması ile beraber denklem 2.6 yardımı ile bulunabilir [20].

$$F = \frac{M_n \times OH\#}{56100} \quad (2.6)$$

OH# : mgKOH/g türünden hidroksil sayısı

M_n : Hidroksil sayısına dayalı ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

F : İşlevsellik değeri, bir moldeki OH grubu sayısı

56100 : mgKOH cinsi eşdeğer ağırlık

İki ya da daha fazla fonksiyonel grubu bulunan karışım halindeki oligo poliollerin ortalama işlevsellik değeri (F_e) denklem 2.7 vasıtası ile bulunmaktadır.

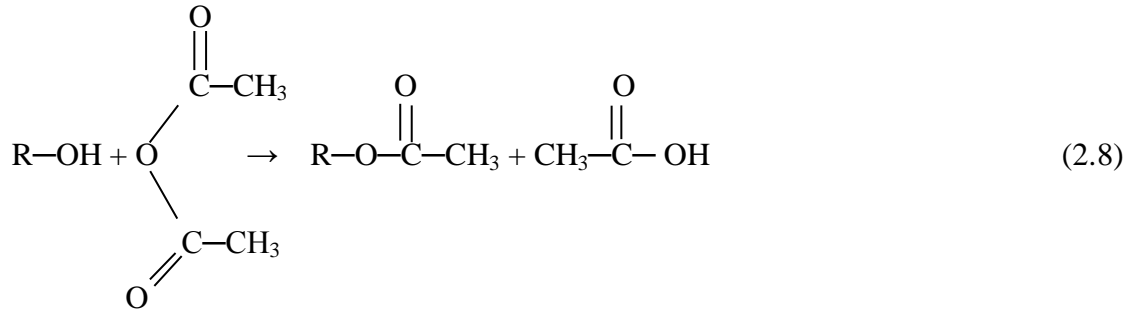
$$F_e = \frac{n_1 \cdot F_1 + n_2 \cdot F_2 + n_3 \cdot F_3 + \dots + n_i \cdot F_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i} \quad (2.7)$$

n₁ : F₁ işlevsellik değerine sahip oligo poliölün mol sayısı

n_i : F_i işlevsellik değerine sahip oligo poliölün mol sayısı

2.2.6.2. Hidroksil Sayısı ve Yüzdesi

Hidroksil sayısı (HS) oligo poliollerin tümünde bulunan ve poliüretan reaksiyonunda ürün özelliğini belirleyen bir parametredir. Hidroksil sayısı asetik anhidrit ya da ftalik anhidrit ile reaksiyon yöntemleri ile belirlenebilir. Asetik anhidrit ile hidroksil sayısı belirlenirken, öncelikle hidroksil gruplu yapı ile asetik anhidrit reaksiyona girer ve bir asetat gruplu yapı ve asetik asit yapısı ortaya çıkar. Bu reaksiyon denklem 2.8 vasıtasıyla açıklanmıştır. Burada R, alkali bir elementtir. [20].



Oluşan asetik asit ise potasyum hidroksit ile eşmolar olarak reaksiyona girdirilir. Reaksiyon mekanizması ise denklem 2.9 vasıtası ile gösterilmiştir. Bu reaksiyon sonucu potasyum asetat ve su açığa çıkmaktadır.



Hidroksil sayısı (OH#); bir mol asetik asiti bir mol potasyum asetata dönüştüren bir mol potasyum hidroksitin eşdeğer gram sayısının, oligo poliölün işlevsel grup sayısı ile çarpımının oligo poliölün HS'na dayalı ortalama molekül ağırlığına (Mn) bölünmesi ile hesaplanır [20].

$$\text{OH\#} = \frac{F \cdot 56100}{M_n} \quad (2.10)$$

Hidroksil yüzdesi (%OH), bir mol hidroksilin mol ağırlığı olan 17 g/mol ile işlevsellik değerinin çarpımının ortalama molekül ağırlığına (Mw) bölümüdür [20].

$$\% \text{OH} = \frac{F \cdot 17}{M_w} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11 sadeleştirmeleri ile %OH oranı denklem 2.12 vasıtasıyla verilmiştir [20].

$$\% \text{OH} = \frac{\text{OH\#}}{33} \quad (2.12)$$

2.2.6.3. Ortalama Molekül Ağırlığı ve Ekvivalent Ağırlık

Ortalama molekül ağırlığı (Mw), işlevsellik değeri belli oligo poliollerin bir mole denk gelen potasyum hidroksit türü eşdeğer gram sayısı ile çarpımının toplam hidroksil ve asit sayısı toplamına bölümüdür [20].

$$M_w = \frac{F \cdot 56100}{\text{OH\#} + \text{Asit Değeri}} \quad (2.13)$$

Ekivalet ağırlık ise ortalama molekül ağırlığının işlevsellik değerine oranıdır.

$$E_w = \frac{M_w}{F} \quad (2.14)$$

2.2.6.4. Asit Sayısı

Asidite değerinin sürekli azalması, reaksiyonun ilerlediğinin bir göstergesidir. Asidite değerinin fazlalığı poliüretan reaksiyonunda reaksiyon sürelerini etkiler ve tersiyer aminleri nötr duruma getirebilirler. Asit sayısı, bir gram numune içerisindeki asit miktarının nötrleşmesi için gerekli olan miligram cinsinden potasyum hidroksitin karşılığıdır [20,28].

2.2.6.5. Su Muhtevası

Su muhtevası oligo poliollerde çok önemli bir parametredir. Polyester poliöl içerisindeki su, poliüretan reaksiyonunda izosiyanat ile reaksiyona girer ve istenilmediği durumlarda son ürünü safsızlaştırabilir. Genel olarak poliöl içerisindeki su muhtevası, yüzde 0,05 ile 0,1 arası kabul edilir [13,20].

2.2.6.6. Renk

Poliöl üretiminde ürün rengi önemli bir parametredir. Ürün renginin koyu tonlara doğru ilerlemesi, reaksiyonda yüksek sıcaklıkta ya da inert gaz olmadan çalışıldığına, yan ürün varlığına, ürünün raf ömrünün dolduğuna işaret olabilir. Ürün rengi için daha çok gardner renk standartları uygulanır. Gardner renk skalası 1 ile 18 arasında olup, renk değeri 18'e doğru ilerledikçe ürün renginde koyulaşmalar meydana gelmektedir [13,20].

2.2.6.7. Viskozite

Viskozite, oligo polioller için çok önemli bir parametredir. Bir poliölün viskozitesi, elde edilen poliesterifikasyon ve molekül ağırlığı derecesi ile doğrudan ilişkilidir. Asidite değerinin sürekli azalması ve bunun akabinde oluşan büyük moleküllerin birbirleri ile bağlanması ile viskozite değeri yükselmeye başlayacaktır. Poliöl ürününün viskozitesi 25-75 °C arasında akışkan olmak zorundadır [13,20].

2.2.6.8. Kırılma İndisi Metodu ile Kaybedilen Glikol Tayini

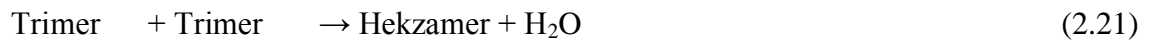
Belirli konsantrasyonlarda kırılma indisleri bilinen glikollerin bir refraktometre yardımı ile kondens içerisindeki muhtevasını bulmak ve tekrar aynı miktar glikölü reaktöre ekleme işlemi yapılır. Saf suyun kırılma indisi 1.33'tür [13].

2.3. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU

Kondenzasyon polimerizasyonunda, fonksiyonel grupları olan iki bileşiğin reaksiyonu sonucu aralarından bir molekül ayrılarak yeni bir ürün oluşması işlemi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlarda çoğunlukla hidroksil, amin ya da COOH sonlu gruplar bulunur ve bu tepkimeler sonucu polimer yapının dışında; su, hidroklorik asit ve amonyak ortaya çıkar [29].

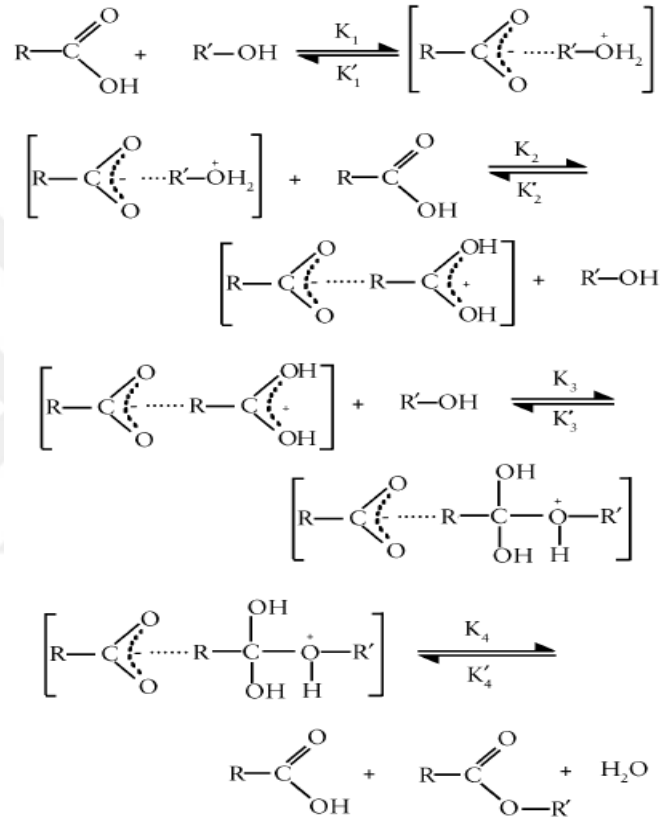
Kondenzasyon reaksiyonlarında her iki reaktan da bifonksiyonel gruplara sahip ise oluşan yapı doğrusal özellikte olur. Doğrusal olmayan yapılar ise en az bir reaktanın fonksiyonel grubunun ikiden fazla olması ile oluşmaktadır [30].

Polikondenzasyon reaksiyonlarında polimerler, en az iki ucu açık bağ yapısından kondenzasyona girebilecek reaktanların, doğrusal ya da doğrusal olmayan zincirlere ard arda eklenmesi sonucu oluşurlar. Eşit mol sayılı veya girdilerden birinin fazla kullanıldığı polikondenzasyon reaksiyonlarında polimerin molekül kütlesi düşük ya da yüksek olabilmektedir. Eşit mol sayısına sahip reaktanların molekül ağırlığı yüksek olurken, reaktanlardan birinin stokiyometrik olarak fazla olması oluşan polimerin molekül ağırlığını düşürmektedir. Fazla alınan reaktandaki fonksiyonel grup, polimer zincirini kapatabilmektedir [29,30].



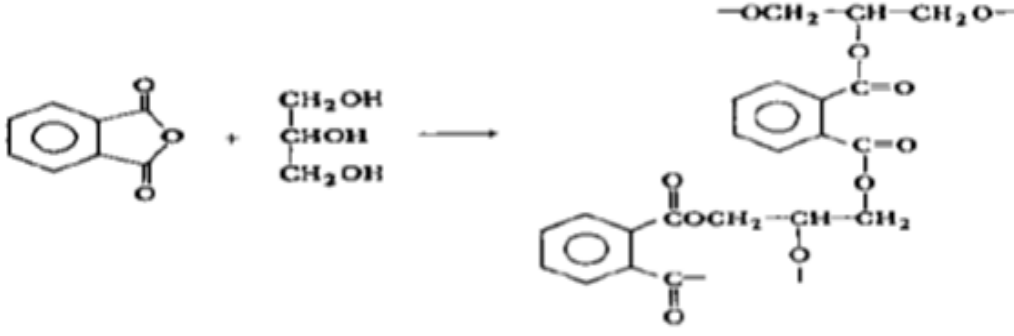
Poliesterifikasyon işlemi kademeli olarak polikondenzasyon işleminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde polimer kademeli olarak büyür. Polimer oluşumu, nihai polyester tekrar birimini oluşturan, bir diol ve bir dikarboksilik asit molekülünün reaksiyonu ile başlar.

Katalizörün olmadığı reaksiyonlarda dikarboksilik asit katalizör görevi görür. Bu oluşan ester yapılı molekül, iki aktif fonksiyonel alkol ya da asit grubu içeren ve sonuçta alkol ya da asit grubu üreten reaksiyona girdi olabilir. Oluşan yapıya ek olarak, tekrar alkol ya da asit uçlu uygun fonksiyonel grupları olan bileşikler bağlanabilir ve oluşan yapılar uygun geometri ve aktivasyon enerjisi varlığında birleşip polifonksiyonel yapılar oluştururlar. Bu durum şekil 2.11 vasıtasıyla gösterilmiştir [20,22].



Şekil 2.12: Monomer Eklemeli Polikondenzasyon Reaksiyonu.

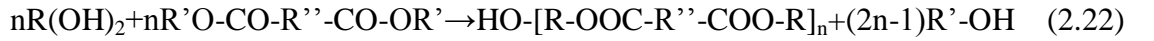
Polikondenzasyon reaksiyonlarında doğrusal zincirli polimer yapıların yanında işlevsellik değerinin 3 ya da daha fazla olduğu alkollerin dikarboksilik asitlerle birleşmesi sonucu çapraz bağlı polimerler elde edilir. Bu polimer grubu üzerinde hidroksil grupları bulunur [22].



Şekil 2.13: Ftalik Anhidrit ile Gliserol Kondenzasyon Tepkimesiyle Oluşan Çapraz Bağlı Polyester.

Polikondenzasyon reaksiyonu bir polimerizasyon reaksiyonu olup, polimerizasyon reaksiyonlarına örnek olarak polyesterler, polikarbonatlar, poliamitler, poliüretanlar, polieterler, poliimitler, polibenzimidazol, fenolik reçineler ve amino reçineleri verilebilir [29].

Kondenzasyon polimerizasyonu ile polyester poliollerin oluşumunun yanında diğer reaksiyon yapıları mevcuttur. Bunlardan birisi, dikarboksilik asit esterleri ve diol yapıları arasındaki reaksiyon sonucu polyester yapıların oluşması ve küçük molekül alkollerin ayrılması, yani trans esterifikasyonudur. Bu reaksiyon yapısı denklem 2.22 ile gösterilmiştir [29].



Kondenzasyon tepkimelerinde dikarboksilik asitlerden asit ayrılması ile poliamit sentezi oluşabilmektedir. Denklem 2.23, diaminler ile dikarboksilik asitklorürlerin tepkimesinde hidroklorik asitin ayrılması işlemini göstermektedir [29].



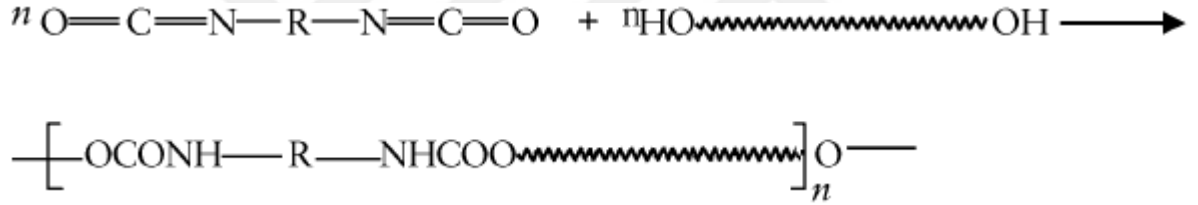
2.4. POLİÜRETAN

2.4.1. Poliüretan Tarihçesi, Temel Kimyası ve Dünya Piyasasındaki Yeri

Polivinil klorür ve naylon ürünleri ile rekabet edebilmek amacıyla bulunan poliüretan malzemeler hakkında ilk çalışma Otto Bayer ve arkadaşları tarafından 1937'de yapılmıştır. 1938 yılında Rinke ise 1,4 bütandiol ile alifatik 1,8 oktan diizosiyanatın reaksiyonu ile elyaf malzemeler üretmiş, yine 1938'de Rinke ve Associates poliüretan ile ilgili ilk patenti almışlardır. Karbonamitler oluşturmak ve köpürtücü kimyasal olarak karbondioksit açığa

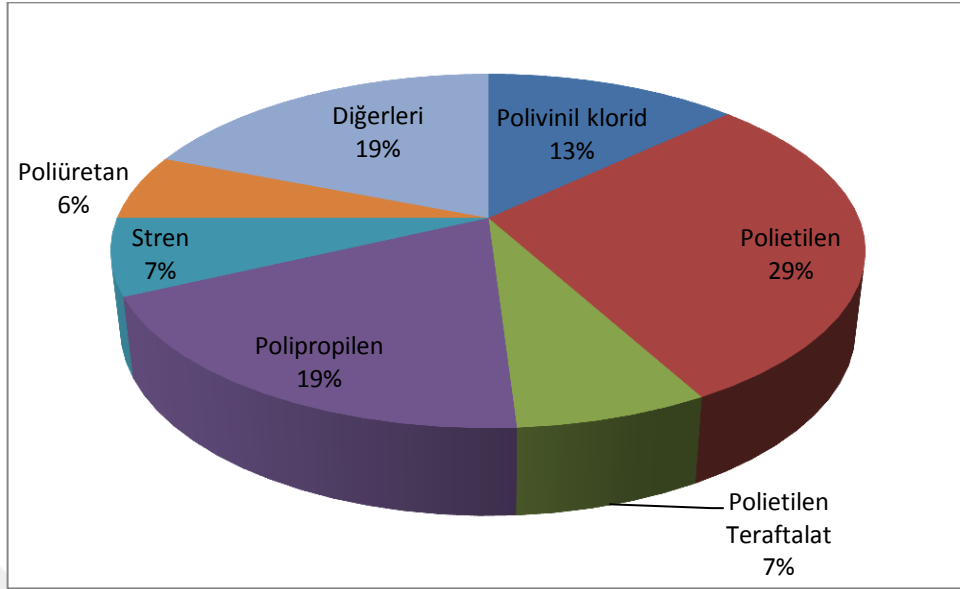
çıkarmak için hidroksil uçlu polyesterlerin varlığında izosiyanatlara su ilave edilerek köpükler de üretilmiştir. Troporit M olarak adlandırılan bu köpükler, uçak pervanesi kanatlarını ve sert, köpük dolu iniş kapaklarını üretmek için kullanıldı. 1940 yılında esnek özellikli poliüretanlar üretildi ve 1942 yılından itibaren diizosiyanatların glikol, polyester, diamin ya da aktif hidrojen içeren patentleri yayınlanmaya başlandı [13,24].

Poliüretanlar, bir diol veya polihidroksi alkol ile –NCO içeren diizosiyanat veya poliizosiyanat bileşenlerinin reaksiyona girmesi ile oluşurlar. Üretan oluşumunda organik izosiyanat aktif hidrojeni bulunan bir yapı ile reaksiyona girer. Polifonksiyonel izosiyanatlar en az iki aktif hidrojeni bulunan bileşimler ile reaksiyona girerler ve poliüretan yapıları oluştururlar. Poliüretan oluşumunda üretan bağlarının yanısıra eterler, amidler, izosiyanurat grupları, esterler ve üre grupları bulunabilir. Poliüretan reaksiyonu şekil 2.14 vasıtasıyla verilmiştir [20,24].



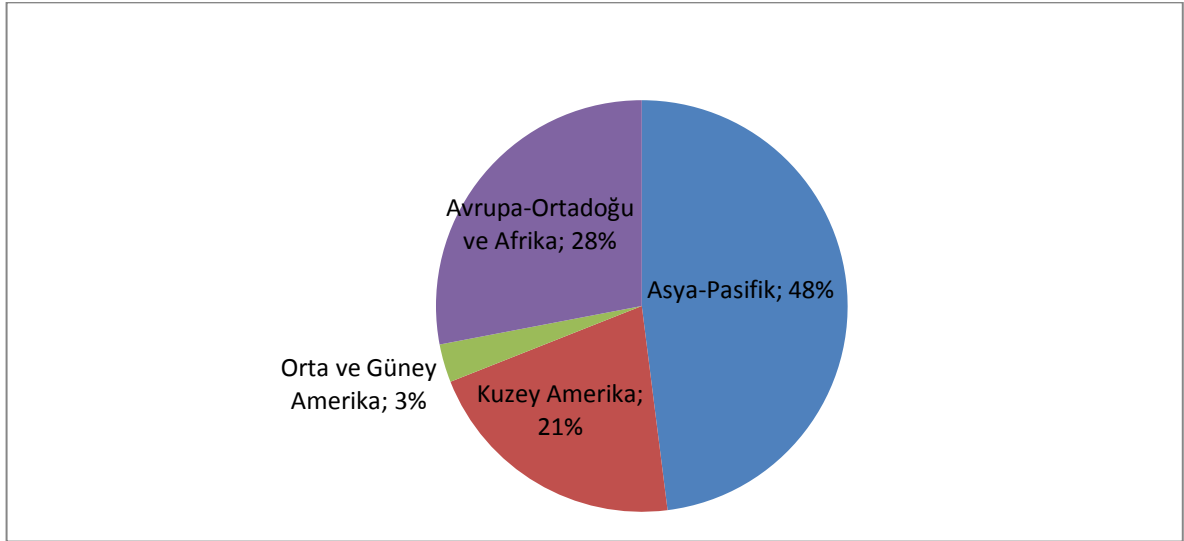
Şekil 2.14: Polirüretan Reaksiyonu.

Genel olarak poliüretan, bir polimerdir ve 2012 yılı dünya polimer üretiminin %6'sını karşılamaktadır [14].



Şekil 2.15: 2012 Yılı Dünyada Polimer Üretimi.

Poliüretan sektöründe önemli yeri olan sert poliüretan köpüğün 2012 yılında Avrupa, Ortadoğu ve Afrika pazarında %28'lik payı mevcuttur. Avrupa'da daha çok inşaat sektörü için yalıtım amaçlı üretilen sert köpük miktarı ortalama 675 milyon tondur [14].



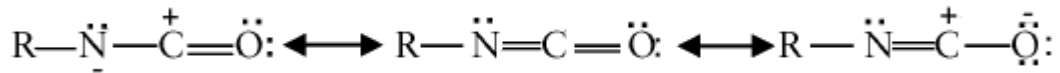
Şekil 2.16: 2012 Yılı Dünyada Poliüretan Köpük Üretimi.

2018-2022 yılları arasında Avrupa-Ortadoğu ve Afrika bölgesinde poliüretan ürünlerdeki artışın %2,9 olması beklenmektedir. Doğu Avrupa Bölgesindeki artış %3,6 öngörülmekte ve bu bölgedeki yükselişi etkileyen iki ülkenin Türkiye ve Polonya olması beklenmektedir³.

2.4.2. İzosiyanat

İzosiyanatlar, bir hidroksil, amin ya da aktif hidrojene sahip fonksiyonel grup barındıran gruplarla reaksiyona giren kimyasallardır. Reaksiyon sonucu termoplastik veya termoset yapı özellikleri izosiyanat türlerine bağlıdır.

İzosiyanatları oluşturan elementlerin elektron yapıları aşağıdaki rezonans yapısı ile açıklanmıştır. İzosiyanat yapısı içerisindeki karbon atomu yüksek, azot atomu orta ve oksijen atomu yüksek reaktivitededir [14].

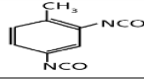
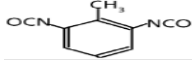
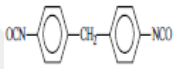
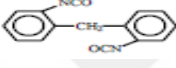
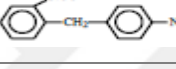
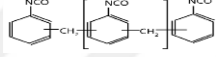


Şekil 2.17: İzosiyanat Elektron Yapısı.

İzosiyanatlar aromatik ve alifatik olarak gruplandırılırlar. Tablo 2.6 vasıtasıyla bazı izosiyanatlar ve özellikleri verilmiştir [16,20].

³ IAL Consultant, 2018, Polyurethane Chemicals And Products In Europe, Middle East & Africa (EMEA), http://www.ialconsultants.com/uploads/CUBE_press_release/2018-09-10/polyurethane_EMEA_press_release_18_KTedit.pdf, [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2019].

Tablo 2.6: Bazı İzosiyanat Çeşitleri.

KİMYASAL ADI	KİMYASAL YAPI	FİZİKSEL FORMU	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	ERİME NOKTASI (°C)	KAYNAMA NOKTASI (°C)
2,4 TDI		Sıvı	174	21,4	251
2,6 TDI		Sıvı	174	18,2	251
2,4-2,6 TDI Karışımı (65/35)	-	Sıvı	174	8,5	251
2,4-2,6 TDI Karışımı (80/20)	-	Sıvı	174	14	251
4,4 MDI		Katı	250	39	314
2,4 MDI		Katı	250	34,5	314
2,2 MDI		Katı	250	46,5	314
Polimerik MDI ⁴		Sıvı	>350	<5	>200

Piyasada en çok kullanılan izosiyanatlar aromatik özellikteki polimerik metilen difenil diizosiyanat (pMDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) olarak görülmektedir. TDI ve MDI işlevsellik değerleri 2 iken polimerik pMDI işlevsellik değeri 2-3 arasındadır [20].

2.4.2.1. İzosiyanat Reaksiyonları

İzosiyanatların reaktiviteleri oldukça yüksek olup, genelde hidroksil ve amin sonlu kimyasallar ile reaksiyona girerler. Reaksiyonlar ekzotermiktir [20,24,28].

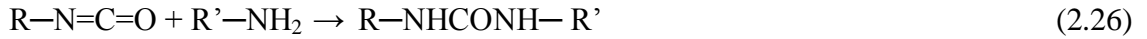
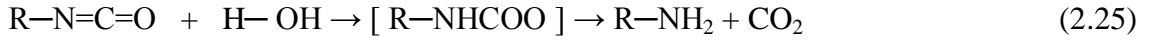
İzosiyanat ve alkol reaksiyonu sonucu oluşan üretan yapısı denklem 2.24 vasıtasıyla verilmiştir.



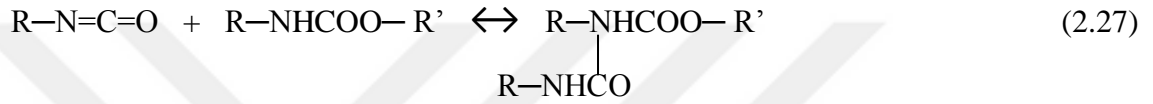
İzosiyanatın su reaksiyonunda kararsız karbamik asit oluşur. Karbamik asit bozunarak amin ve karbondioksit yapıları oluşur. Bu yapı denklem 2.25 vasıtasıyla gösterilmiştir. Ürün olarak

⁴ Guidance for working with MDI and Polymeric MDI: Things you should know, <https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Documents-Library/11364.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2019].

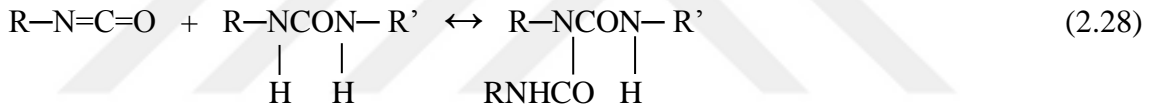
çıkan amin, izosiyanat ile reaksiyona girerek üre yapısı oluşturur. Genelde poliüretan köpük uygulamalarında kullanılır. Reaksiyon sonucu çıkan karbondioksit, köpürtücü madde olarak görev yapar. Aminin izosiyanat ile reaksiyonu denklem 2.26 vasıtası ile gösterilmiştir.



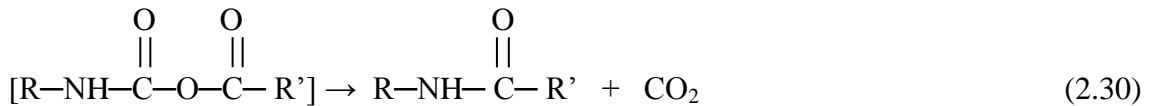
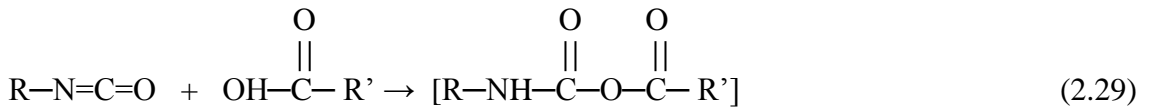
İzosiyanat ile üretan yapılar reaksiyona girerek allofanat yapılar meydana getirirler. 110 °C'de reaksiyon geri dönüşümlüdür. Reaksiyon denklem 2.27 vasıtasıyla verilmiştir.



İzosiyanat ile ürenin NH grupları reaksiyona girerek biüreyi oluştururlar. Reaksiyon 110 °C'de geri dönüşümlüdür. Reaksiyon denklem 2.28 vasıtasıyla verilmiştir.



İzosiyanatlar ile karboksilik asitler reaksiyona girerek kararsız anhidrit yapıları oluştururlar. Bu yapı da bozunarak amid yapısına ve karbondioksite dönüşmektedir. Kararsız anhidrit yapı oluşumu denklem 2.29, kararsız anhidritin bozunması ise denklem 2.30 vasıtası ile verilmiştir.



İzosiyanatların dimerizasyonu bir fosforlu katalizör yardımı ile ya da kendi aralarındaki reaksiyon ile gerçekleşir. Çıkan ürünler üretandion ya da karbodiimid ile beraber karbondioksittir. İzosiyanatların dimerizasyonu sonucu oluşan üretandion yapısı denklem 2.31, yine dimerizasyon sonucu oluşan karbodiimid yapısı denklem 2.32 vasıtasıyla verilmiştir.



İzosiyanatlar, ürean reaksiyonunda fazlaca kullanıldığı durumlarda bir katalizör yardımı ile trimerleşir ve izosiyanurat yapısını oluştururlar. Genelde potasyum asetat, dimetanolanaminometil fenol gibi katalizörler kullanılır. Reaksiyon denklem 2.33 vasıtasıyla gösterilmiştir.



2.4.2.2. İzosiyanat İndeks

Poliüretan reaksiyonu, izosiyanat yapısında bulunan NCO ve poliöl ya da alkol yapılarıdaki OH grubunun varlığında gerçekleşmektedir. İzosiyanatın reaktif %NCO grubu konsantrasyonu ağırlıkça ölçülür ve ekivalent ağırlığı denklem 2.34 ile gösterilmektedir [13,20,24].

$$\text{Ekivalent izosiyanat ağırlığı} = \frac{4,2}{\% \text{NCO}} \text{ g/eq} \quad (2.34)$$

İzosiyanat indeks NCO ve OH gruplarının birbirine oranıdır. NCO/OH oranı 1.0 olan durumlarda NCO ve OH sayıları eşittir. İzosiyanat indeksi denklem 2.35 ile ifade edilir.

$$\text{İzosiyanat İndeksi} = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} \times 100 \quad (2.35)$$

Toplam izosiyanat ihtiyacı hesaplanırken izosiyanat indeksinin yanında ekivalent polyol miktarları ile ekivalent izosiyanat miktarları da bilinmelidir. Toplam izosiyanat miktarı (m_{Izo}) denklem 2.36 vasıtasıyla gösterilmiştir [13].

$$m_{Izo} = (\text{İndeks}) \times (E_{wIzo}) \times \left(\frac{m_{PolyolA}}{E_{qwPolyolA}} + \frac{m_{PolyolB}}{E_{qwPolyolB}} + \dots + \frac{m_{H_2O}}{E_{qwH_2O}} \right) \quad (2.36)$$

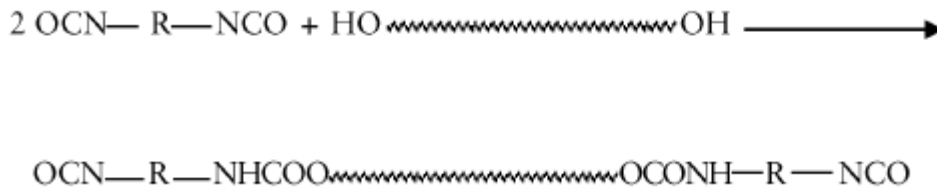
Genel olarak sert poliüretan köpük yapımında indeks 105 ile 110 arasında olmaktadır.

Trimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan poliizosiyanurat halkalarının oluşumu için indeks 200-600 arasında tutulmaktadır [24].

2.4.3. Poliüretan Polimerizasyon Teknikleri

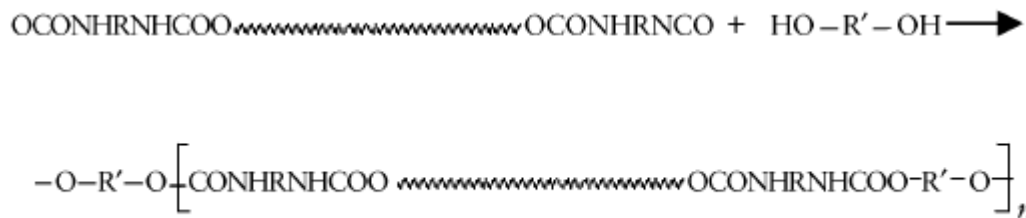
2.4.3.1. Prepolimer Tekniği

Genel olarak kullanım alanları esnek köpükler, elastomerler, poliüretan kaplamalar, tek bileşenli poliüretan sistemlerdir. Bu teknikte önce [diizosiyanat]/[OH grup] mol oranı 1:1 olmalı ve 70-90 °C arası sıcaklık şartlarında reaksiyonun gerçekleşip NCO uçlu yüksek molekül ağırlığına sahip bir ön polimer elde edilmelidir [20].



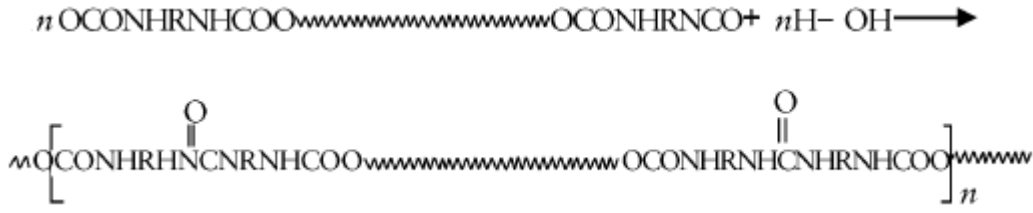
Şekil 2.18: Prepolimer Oluşum Mekanizması.

Oluşan NCO uçlu prepolimer bir zincir uzatıcı ile reaksiyona girtilir ve poliüretan oluşturur.



Şekil 2.19: Prepolimer Tekniği ile Poliüretan Yapı Oluşumu.

Şekil 2.18'deki prepolimer yapısı yüksek molekül ağırlıklı yapı elde etmek için su ile de reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon sonucunda üretan ve üre yapıları elde edilir.



Şekil 2.20: Prepolimer Yapısı ve Su Reaksiyonu ile Üretan ve Üre Yapıların Oluşumu.

2.4.3.2. Tek Atış Tekniği

Genellikle sert poliüretan köpük eldesinde kullanılan bu yöntemde, polioller ile jel ya da trimerizasyon katalizörleri, alev geciktiriciler, köpürtücü kimyasallar, yüzey aktif maddeler ile zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcılar öncelikle bir bölgede iyi bir şekilde karıştırılır ve daha sonra izosiyanat ile birleştirilip poliüretan eldesi yapılır. Karışımın çok iyi bir şekilde yapılması şarttır. İlk karışımda hazırlanan poliöl ile diğer bileşenlerin birbiri ile reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Seçimler buna göre yapılır [20].

2.4.4. Poliüretan Köpük Üretimi

Poliüretan köpükler, poliüretan polimerizasyonu sırasında açığa çıkan gazlar yardımı ile kabarcık halinde oluşan mikro yapılardır. Bu yapılar köpürtücü kimyasallar yardımı ile oluşmaktadır. Köpürtücü kimyasallar genellikle düşük kaynama noktasına sahip olmakla beraber, en çok kullanılan köpürtücü kimyasallar pentan, kloroflorokarbon grupları, metilen klorit grupları ve sudur. Su zincir uzatıcı olarak da kullanılmakta ve izosiyanat ile reaksiyonunda amin ve karbondioksit oluşturmaktadır. Karbondioksit köpürtücü gaz olarak görev yapmaktadır [14,24].

Köpük reaksiyonlarında katalizör seçimi çok önemlidir. Çünkü katalizör, oluşacak ürünün reaktivitesini, kullanım ömrünü, kürlenme süresini, oluşacak köpüğün polimer bağlarının homojenliğini etkiler. Köpük oluşumunda tersiyer amin katalizörler, dörtlü amin katalizörler, amin tuz katalizörleri ile kalay katalizörler en çok kullanılan katalizörlerdir. Amin katalizörler poliöl ve suyun izosinanat ile reaksiyonunda katalizör görevi görür. Poliölün reaktivitesi yüksek ise amin katalizörü seçimi yapılmalıdır. Köpürtücü kimyasal olarak da görevi mevcuttur. Tersiyer aminler hem jel ve çapraz bağlanma reaksiyonunda aktif rol alırken, hem de köpürtücü kimyasal olarak kullanılmaktadır. Kalay katalizörler ise jelleştirme reaksiyonu için kullanılmakta olup, formülasyonlarda tek başına jelleştirme katalizörü olarak da kullanılabilir. Trimerizasyon katalizörlerinde ise genelde potasyum asetat, tris dimetil aminometil fenol kullanılır [24,26].

Poliüretan reaksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler, poliüretan içerisindeki polimer zincirlere kararlılık sağlar. Poliüretan hücrelerin düzgünlüğünü ve yapısını kontrol etmede yardımcıdır. Yüzey aktif maddeler, son kullanımda istenen özelliklere göre (düzenli-düzensiz köpük, lineer hücreli yapılar vs.) seçilir. Silikon yüzey aktif maddeleri, köpük reaksiyonunu kararlı hale getiren bileşimlerdir. Bunlar genellikle dimetil silikon sıvıları, organo silikon ya da polioksialkilen kopolimerleridir [24].

Poliüretan köpük üretiminde alev geciktiriciler de sıkça kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler poliüretan köpüğün alevli yanmadan korunması için kullanılır. Köpük içerisinde uygun oranlarda bulunmazsa köpükte yumuşama, termal bozunma ve hidroliz gerçekleşebilir. Poliüretan köpük üretiminde genel olarak kullanılan alev geciktiriciler genelde fosfat, klor ya da brom temellidir. Fosfat esaslı alev geciktiricilerin yanı sıra mineral dolgulu, azot, silikon ve bor esaslı alev geciktiriciler de mevcuttur [24,31].

Poliüretan köpük oluşumunda önce izosiyanat, ortamda su var ise su ile reaksiyona girer, daha sonra poliöl ile reaksiyona girerek viskozite ve moleküler ağırlık artışına sebebiyet verir ve en sonunda hücre açıcı stabilizatörler vasıtası hücreler şişmeye hazırlanır. Karışım, köpürtücü kimyasal yardımı ile poliüretan köpük haline getirilir [14].

Poliüretan köpük üretiminde izosiyanat ile poliöl karışımının reaksiyonu sırasında reaksiyonda köpük oluşumunun başlaması ve köpük şişmesinin başladığı süre olan kremleşme zamanı, reaksiyonda jelleşmenin başladığı nokta olan jelleşme zamanı ve köpüğün dış yüzeyinin yapışkanlığının bittiği süre olan köpük serbest zamanı ölçümleri ile köpük yoğunluğu ve diğer mekanik ölçümler (çekme, uzama, basma testleri, ısıl iletkenlik katsayısı testi) poliüretan köpüklerin hangi alanda kullanılacağına dair fikirler vermektedir.

Poliüretan köpük oluşumunda izosiyanat ve poliollerin yanı sıra katkıların farklı oranda kullanılması, oluşan köpüğün özelliklerini de değiştirmektedir. Poliüretan köpüklerde reaktan miktarlarına göre değişimler tablo 2.7 vasıtasıyla verilmiştir [14].

Tablo 2.7: Poliüretan Köpüklere Ham Madde ve Yapısal Değişken Etkileri.

BİLEŞEN	DEĞİŞKEN	DEĞİŞKEN DEĞERİ	DEĞİŞKENİN KÖPÜKLENMEYE ETKİSİ	KÖPÜK MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ
Poliol	Eşdeğer ağırlık	Artış	Jelleşme oranı azalışı	Camsı geçiş sıcaklığı azalışı
		Azalış	Jelleşme oranı artışı	Sertlik oranı düşüşü, çekme dayanımı artışı
	İşlevsellik değeri	Artış	Jelleşme oranı, viskozite ve köpük daralmasının artması	Sertlik artışı
Su	TDI	Azalış		Daha iyi uzama özellikleri
		Artış	Köpük şişmesinin, jel katalizör ve yüzey aktif madde kullanımının artması	Sertlik ve bozulma oranı artışı
	pMDI	Artış	Yavaş reaksiyon, yüksek NCO	Düşük yoğunluklu köpükler, daha iyi çekme özellikleri
İzosiyanat	pMDI	Artış	Hızlı reaksiyon, kalıp içerisinde katman oluşturması	Daha yüksek sertlik ve dayanıklılık, hücrelerin düzeninde artış
	İndex	Artış	Daha hızlı köpük şişme reaksiyonu, jel katalizör miktarı ihtiyacı azalması, kürleme hızının yavaşlaması	Dayanıklılık, çekme ve uzama kabiliyeti azalır
Zincir Uzatici	Diol	Artış	Daha hızlı kürlenme ve kalıptan ayrılma	Daha esnek ve yumuşak yapılar
	Diamin	Artış	Daha hızlı kürlenme ve kalıptan ayrılma	Daha sert ve sıkı yüzeyli köpük
Çapraz Bağlayıcılar		Artış	Çok hızlı kürlenme ve kalıptan ayrılma	Daha sert köpük, daha düşük basma mukavemeti

2.4.4.1. Esnek Poliüretan Köpük Yapısı

Poliüretan sektörünün büyük bir kısmına hitap eden esnek poliüretan köpükler, genelde otomotiv koltukları, yatak, koltuk minderleri, kapı panelleri, vibrasyon önleyiciler, mobilya v.b gereçlere hitap etmektedir. İşlevsellik değeri 2 ile 3 arasında olan poliollerin hammadde

olduğu bu yapıda izosiyanat olarak toluen diizosiyanat kullanılır. Esnek poliüretan köpüklerin hidroksil sayısı 28 ile 160 arasında olup, molekül ağırlığı sert poliüretan köpüklere göre yüksektir. Ortalama molekül ağırlıkları genelde 1000 ile 6500 dalton arasında olup, polyester poliollerde maksimum 3500 daltondur [14,24].

Polyester poliollerde daha çok alifatik türler esnek poliüretan köpük mekanizmasına daha uygundur. Bunun en büyük nedeni poliollerdeki metilen gruplarının varlığıdır. Esnek köpüklerde daha çok polyester polioller yerine polieter polioller kullanılmaktadır.

Esnek poliüretan köpüklerin ses emici özellikleri, düşük ısı iletkenlikleri ve çoğu çözücü kimyasala göre iyi direnç sergilemesi olumlu özellikler olarak gösterilebilir. Fakat bazı çözücülerle temasında (aseton, trikloretilen) kabarmalar gözlenebilir. Yüksek sıcaklıklarda basınç deformasyonu gerçekleşebilir [14,24].

Esnek poliüretan köpüklerde su ve TDI, reaksiyona girer ve köpük yoğunluğunu giderek azaltarak esnekliğin derecesinin azalmasına sebep olabilirler. Bu yapılar genelde prepolymer yöntemi ile üretilmektedir [14,24].

2.4.4.2. Sert Poliüretan Köpük Yapısı

Poliüretan köpük sektörünün %50'sine hakim olan sert poliüretan köpükler, bina, cihaz ve ekipman yalıtımında, paketlemede kullanılırlar. Genellikle sert poliüretan köpükler için kullanılan poliollerin işlevsellik değeri 3 ile 8 arasındadır. Sert poliüretan köpük reaksiyonunda hammadde görevi gören poliollerdeki hidroksil sayısı 200 ile 800 arasındadır. İşlevsellik değeri 2 ile 3 arasında olan aromatik polioller MDI ya da pMDI yardımı ile sert poliüretan köpükler haline getirilebilir. Poliüretan köpüğün daha iyi boyutsal kararlılığı ve daha sert blokları olması için pMDI daha çok tercih edilir. Hammadde olan poliollerin molekül ağırlıkları genellikle 300 ile 2000 dalton arasındadır. Genelde tek atış yöntemi ile üretilen sert köpükler en çok aromatik polyester poliollerden üretilmektedir. Aromatik polyester polioller poliüretan köpüğe sertlik ve dayanım mukavemeti vermektedir [14,24].

Genelde aromatik polyester polioller izosiyanatlar ile reaksiyona girecekken kürlenme etkisini artırması için çapraz bağlayıcılar da kullanılmaktadır. Çapraz bağlayıcıların eklenmesi kreleşme, jelleşme ve dokunma zamanını da pozitif yönde etkilemektedir.

2.5. SOLVENT EKSTRAKSİYONU

Ayırma işlemlerinde sıkça kullanılan solvent ekstraksiyonu, farklı yoğunluktaki iki sıvının bir ayırıcı yardımı ile ayrılması işlemidir. Ayırıcı olarak yoğunlukla ayırma hunisi kullanılır. Solvent ekstraksiyonunda, farklı kaynama sıcaklığına sahip, birbiri içerisinde çözünmeyen organik ve sulu faz olarak iki bileşen kullanılır. Organik faz, ekstrakt ve seyreltici maddeden oluşur. Seyreltici (genelde su) ekstrakte edilecek ürünü seyreltir. Rafinat ise ekstraktı alınmış, genelde ayırma hunisi altında faz ayırımı yapılmış kısım olarak bilinmektedir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, ekstraksiyon işlemi yapılacak ürün için çözücü seçimi çok önemlidir. Çözücü ile ekstrakte edilecek ürünün aynı tür bağ yapısına sahip olması, yani birbirinin benzeri olması gerekmektedir. Ayrıca birbiri içerisindeki çözünürlükleri, difüzyon katsayıları ve yüzey gerilimleri, emülsiyon eğilimi, yoğunlukların ve viskozitelerin farklı olması çözücü seçiminde önemli parametrelerdir [31].

Tablo 2.8: Yapılarına Göre Solventler.

Solvent Yapı Grubu	Solvent Adı
Apolar Hidrokarbonlar	Karbon disülfür, karbon tetraklorür, sikloheksan
Alifatik Eterler	Dibütil eteri diizopropil eter, dietil eter
Alifatik Alkoller	n-Butanol, etanol, izopentanol, metanol, izopropanol, n-oktanol n-propanol
Çeşitli Amidler, Azotlu Yapılar	Dietilen glikol, 2,6-dimetilpiridin, dimetil formamid, N, N- dimetil asetamid, dimetil sülfoksit, N-metil-2-pirolidon, piridin, tetrahidrofuran, tetrametil üre, trietilenglikol
Asetik Asit, Formamid Çeşitleri	Asetik asit, benzil alkol, etilen glikol, formamid
Klor İçeren Alifatikler	Etilen klorit, metilen klorit
Nitriller, Dioksanlar, Ketonlar	Aseton asetonitril, asetofenon, anilin, benzonitril, bis-(2- etoksietil) eter, γ -butirolakton, siyanomorfolin, etil asetat, formil morfolin, metil etil keton, propilen karbonat
Aromatik Hidrokarbonlar, Eterler	Benzen, bromobenzen, klorobenzen, dibenzil eter, fluorobenzen, iyodoenzen, metoksibenzen, toluen, p-Ksilen
Diğer Yapılar	Kloroform, su, m-kresol, tetrafloropropanol

Solvent ekstraksiyonunda solvent ekstraktantları; iyon değiştiricili ekstraktantlar, çözünen ekstraktantlar ve koordinasyon ekstraktantları olmak üzere üç çeşitir.

İyon değiştiricili ekstraktantlarda, ekstrakte edilecek ürün asidik ya da bazik olabilir. Bazik ekstraktantlarda genelde bir hidrojen fazlalığı mevcuttur. Bu iyonların hidroksil iyonuna ya da diğer anyonlara çekimi vardır. Bu ekstraktantlar bazik pH aralığında kullanılır. Asidik ekstraktantların ise bir negatif yük fazlalığı mevcuttur. Asidik ekstraktantlar, asidik pH değerlerinde kullanılır. Asidik ekstraktantlara örnek olarak karboksilik asitler, fosforik asitler, ve fosfonik asit grupları verilebilir. Bazik ekstraktantlar ise; birincil, ikincil, üçüncül ve dörtlü aminlerdir [32].

Çözünen yapıdaki ekstraktantlar genelde nötr yapıdadırlar. İlk olarak çözünen su molekülleri ile yer değiştirerek iyonik metalleri ve kompleks yapıları uzaklaştırır. Su ile organik çözücünün yer değiştirilmesi organik çözünlüğü kolaylaştırmaktadır. Daha sonra, iyon birleşmeleri yapılır. Bunlar toplam yükü nötrleştirirler. Çözücü ekstraktantlarının çoğu,

hidrojen atomlarını etrafında toplayan oksijen atomları içerir. Hidrojen iyonları, negatif yüklü metal kompleksleri ile birleşir, anyonik yapılar meydana gelir. Çözücü ekstraktantlarında en yaygın fonksiyonel gruplar ketonlar, eterler, esterler ve alkollerini içerir [32].

Koordinasyon ekstraktantları, metal taşıyan iyonları koordine ederek çalışır. En yaygın koordinasyon tipi, bir kenetleme maddesidir. Koordinatör ekstraktantlar azot ya da oksijen grubuna bağlı elektron çiftlerinden oluşurlar. Bu çiftler heterosiklik organik halkaların uçlarında birbirlerinden ayrılırlar [32].

Solvent ekstraksiyonunda iki sıvının birbirinden ayrılması işlemi kesikli ve sürekli prosesler ile yapılmaktadır. Bu proseslerin seçimi rafinat içerisinde kalan ekstrakte edilecek ürünün kabul edilebilir konsantrasyonuna göre seçilir. Yani rafinat içerisinde ekstrakte edilen üründen kalmaması ya da çok az kalması gerekmektedir.

Solvent ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimi proses seçiminde önemlidir. Ekstraksiyon verimi düştükçe sürekli proses tasarımı ihtiyacı doğabilir. Denklem 2.37'de dağılım katsayısı, denklem 2.38'de ise ekstraksiyon verimi formleri verilmiştir [33].

$$D_s = \frac{Stot,Org}{Stot,Aq} \quad (2.37)$$

$$\%E = \frac{100xD_s}{1+D_s} \quad (2.38)$$

%E : Ekstraksiyon Verimi

D_s : Dağılım katsayısı

Stot,org : Maddenin ekstrakt fazdaki derişimi

Stot,aq : Maddenin ilk sulu çözelti haldeki derişimi

2.6. DİSTİLASYON

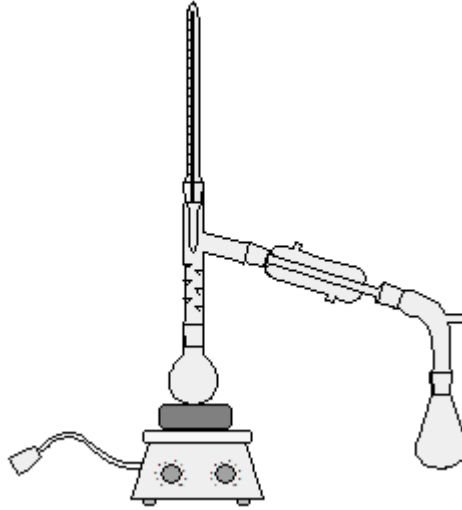
Distilasyon, iki ya da daha fazla bileşenli karışımların, uçuculuk farklarından yararlanılarak belirli bir sıcaklıkta buhar fazına geçmesi ve birbirinden ayrılması işlemidir. Distilasyon işlemi, çoğu sıvının termodinamik özelliklerine göre ilerler. Distilasyon işleminde kesikli ya da sürekli olarak; basit distilasyon, flaş distilasyon, vakumla distilasyon, su buharı

distilasyonu, fraksiyonlu distilasyon türleri mevcuttur. Bu türlerin bazıları çok aşamalı distilasyon grubunda da bulunmaktadır. Bazı distilasyon türleri aşağıda verilmektedir [34].

2.6.1. Distilasyon Türleri

2.6.1.1. Basit Distilasyon

Kaynama noktası farklı iki ya da daha fazla sıvının ayrılmasında kullanılır. Bu işlemde ısıtıcının verdiği ısı ile sıvının ya da sıvıların buhar fazına geçmesi, daha sonra bir kondenser yardımı ile kondensin toplanması işlemleri yapılır. Uçucu bileşenlerin alındığı, ana çözülden kalan kısım ise tortu olarak alınır. Isıtıcı ile ana çözültüye direk bir temas yoktur [34,35].



Şekil 2.22: Basit Distilasyon Düzenegi Örneği.

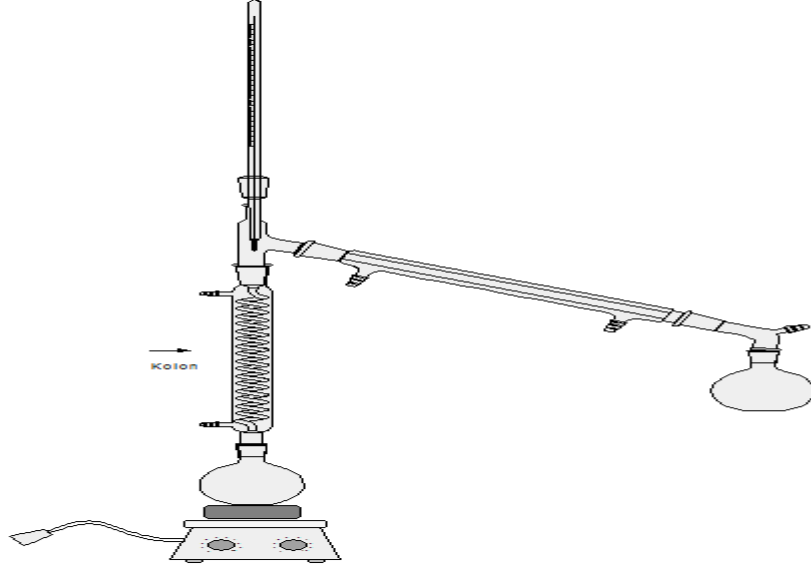
2.6.1.2. Flaş Distilasyon

Bu distilasyonda ayrılacak olan karışımın bir kısmı tambur içerisinde sürekli ısı eklenmesi ile buharlaştırılır ve buhar sürekli olarak flaş tamburuna gönderilir. Sıvı ile denge durumuna gelebilmesi için, kaynama noktası düşük bir ön buhar, ısıtıcı yardımı ile üretilebilir. Buharı ve sıvısı ile dengede olan çözültü içinden uçucu bileşenler bir süre sonra kondensere giderek kondens olur [34,36].

2.6.1.3. Fraksiyonlu Distilasyon

Fraksiyonlu distilasyon, kaynama noktaları birbirine çok yakın sıvılar arasında gerçekleşir. Bir diğer adı da ayrımsal damıtmadır. Fraksiyonlu distilasyon düzeneginde bir kondenser, bir ısıtıcı, inert dolgularla doldurulmuş fraksiyon ekipmanı ve bir toplama kabı mevcuttur. Isıtıcı

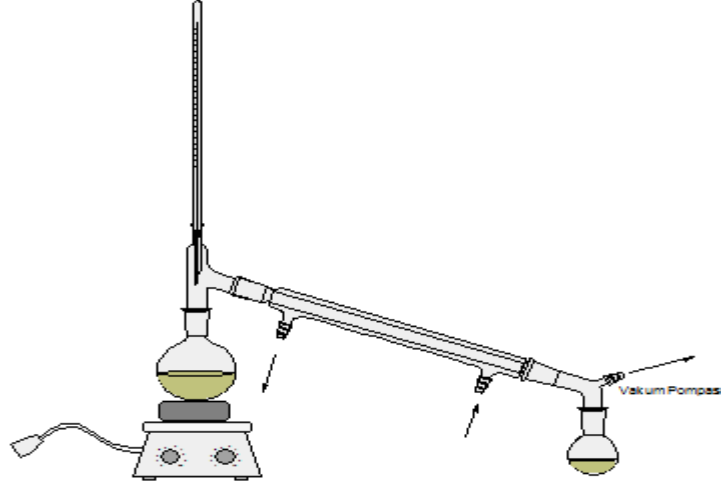
yardımı ile buhar fazına geçen sıvılardan uçuculuğu daha az ya da buhar basıncı yüksek olanı, fraksiyon bölgesinde yoğunlaşarak sıvı faza geçer [36].



Şekil 2.23: Fraksiyonlu Damıtma Düzeneği.

2.6.1.4. Vakumla Distilasyon

Yüksek kaynama noktalı ya da kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda bozunabilen sıvılar için uygulanan bir distilasyon türüdür. Karışım içerisindeki uçucu sıvıların kaynama noktaları birbirinden farklı olmalıdır. Kaynama noktasının bir eksi yönlü basınç değişimi nedeniyle sıcaklık değişimi ile aşağı yönlü çekilmesi mümkün olduğunda, distilasyon düzeneğindeki bir basınç azalması meydana gelerek daha uçucu bileşen distilat tarafına alınır [37].



Şekil 2.24: Vakum Distilasyon Düzenegi.

2.6.2. Zeotropik ve Azeotropik Karışımların Distilasyonu

Zeotropik karışımlar, iki ya da daha fazla sıvı bileşen barındıran, buhar-sıvı dengesinin aynı olmadığı, kaynama noktaları birbirinden farklı olan karışımlardır. Zeotropik karışımlarda tüm bağlı uçucu maddelerin kaynama noktası, herhangi bir bileşenin kaynama noktasından daha büyük ya da daha küçük olabilir. Herhangi bir zeotropik sistem nitel olarak, sabit uçuculuk değerlerine sahip ideal ikili sistemin sabit uçuculuklarının hesaplanmasında kullanılan bilgiye bağlı olarak, ideal ikili sistemlere yaklaştırılabilir. Zeotropik karışimli distilasyon sistemleri daha çok iki ya da üç sıvı karışımının ayırım işlemine göre kuruludur fakat daha fazla bileşenli sistemlerin varlığı da mevcuttur [36].

Azeotropik karışımlar, karışım içerisinde bulunan sıvıların uçuculuğunun, bir veya daha fazlasına eşit olduğu karışımlardır. Azeotropik karışımda, fazlar arasında kütle aktarımı gerçekleşir, her fazın kompozisyonu sabit kalır, fakat eşit olması gerekmez. Azeotropik karışımların sıvı-buhar dengesi aynıdır. Karışımların kaynama noktaları farklı olsa da azeotropik karışım oluşturan bileşimler, beraber saf bir bileşen gibi davranır ve aynı sıcaklıkta buhar fazına geçerler. Karışımı oluşturan bileşenlerin saf haldeki kaynama noktalarının altında ya da üstünde kaynama noktası oluşabilir [36,37,38]. Su ile azeotropik nokta oluşturan kimyasalların bazıları tablo 2.9 vasıtasıyla verilmiştir [38].

Tablo 2.9: Su ile İkili Azeotropik Nokta Oluşturan Yapılar.

Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Azeotropik Kaynama Noktası (°C)	Gaz Fazı Bileşimi, 1 bar ($y_{i,AZ}$)
CHCl ₃	Triklorometan	56,1	0,16
CH ₂ O	Formaldehit	82,6	0,93
HCOOH	Formik Asit	107,2	0,43
C ₂ H ₃ N	Asetonitril	76,8	0,31
C ₂ H ₅ OH	Etanol	78,1	0,10
C ₄ H ₈ O	Tetrahidrofuran	63,5	0,18
C ₄ H ₈ O ₂	Etil Asetat	70,4	0,30
C ₅ H ₅ N	Piridin	94,1	0,75
C ₆ H ₁₄	Hekzan	61,6	0,21
C ₅ H ₁₄ O	1-Hekzanol	94,7	0,94
C ₇ H ₈	Toluen	84,1	0,52
C ₈ H ₁₀	m-Ksilen	92	0,77

İkili ya da üçlü sistemlerde relatif uçuculuk değeri 1'den küçükse azeotropik karışım saf haldeki kaynama noktasının altında, 1'den büyükse saf haldeki kaynama noktasının üstünde gaz faza geçer. Relatif uçuculuk (K), denklem 2.39'da gösterilmiştir [36,37,39].

$$K = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.39)$$

x_i : i bileşeninin sıvı fazı bileşimi.

y_i : i bileşeninin buhar fazı bileşimi.

Azeotropik karışımların ayrılmasında farklı işlemlere ihtiyaç duyulabilir. Azeotropik nokta oluşturulacak ayırım işleminde, bir azeotrop oluşturucu madde yardımı ile ekstraktif distilasyon ve azeotropik distilasyon yapılabilir. Azeotrop oluşturucu madde olmadan da vakumlu damıtma ve basınç salınımlı damıtma kullanarak ayırma yapılabilmektedir [37].

Homojen, yakın kaynama noktalı ya da azeotropik karışımların ayrılması için ekstraktif damıtma kullanılabilir. Kısmi basıncı ya da bir bileşenin uçuculuğunu azaltarak, bütün karışım içindeki uçuculuğu artırmak için karışıma diğer bileşenlere göre düşük kaynama noktalı bir sıvı eklenir. Eğer karışım içerisinde azeotrop oluşturacak bileşenlerden biri, eklenecek sıvının kaynama noktasından düşükse yine ekstraktif damıtma gerçekleşir. Azeotropik damıtmada, karışımdaki bileşenlerin biriyle heterojen, düşük kaynama noktalı azeotrop oluşturmak için bir sürükleyici kullanılır. Bu durumda, buharın faz ayırımı kullanılır. Bunun için buhar çıkışında bir kondenser gereklidir. Her iki sıvı fazda farklı konsantrasyonlarda sürükleyicileri vardır [37].

2.7. BUHARLAŞTIRMA

Buharlaşma; bir ürün içerisindeki sıvı faz uçucu bileşenin, itici bir güç yardımı ile gaz fazına geçmesi işlemidir. Buharlaştırma ile içerisinde organik ya da inorganik, uçucu olmayan ürünün konsantrasyonu artacaktır. Genelde uzaklaştırılan uçucu bileşen sudur. Buharlaştırma işleminde, ürünün konsantrasyonunu arttırmak için bir ısı kaynağı gereklidir. Ürünün kaynama noktasına ulaşip buharlaşması için, uygun sıcaklık ve basınçlı ortamlar oluşturulur. En çok uygulanan buharlaştırma işlemi, ürünün yüksek sıcaklığa sahip ısıtıcı akışkan ile ısıtılıp, vakum altında kaynama noktası düşümü yapılan türüdür. Buharlaştırma işleminde kaynama noktasına ulaşip buhar fazına geçen bileşen, bir soğutucu akışkan yardımı ile soğutularak sıvı faz olarak kazanılabilmektedir [40].

Buharlaşma işlemi, ürünün yüzeyindeki buhar basıncı ile ortamdaki buhar basıncının arasındaki fark ne kadar fazla ise o kadar hızlıdır. Buharlaşma hızına etki eden faktörler ise; sıvı bölüme ısıtıcı kaynaktan ısı iletiminin hızı, bir kilogram suyun buharlaştırılması için gerekli ısı miktarı, sıvının buharlaşmadan önceki ulaşabileceği en yüksek sıcaklık miktarı, kaynama noktasındaki basınç ve buharlaşma işlemi boyunca ürünün kimyasal değişimleri olarak gösterilmiştir [40].

Buharlaştırma işleminde kütle ve enerji denklikleri yapılarak ürünün istenilen konsantrasyon değerine getirilmesi için uygulanacak itici gücün sayısal karşılıkları belirlenir. Vakum altındaki bir buharlaştırıcının enerji denkliği denklem 2.40, madde denkliği denklem 2.41 ile belirtilmektedir [41].

$$Q = W_{\text{buhar}} \times \lambda_{\text{buhar}} = W_{\text{besleme}} \times C_{p_{\text{besleme}}} \times (T_2 - T_1) + W_{\text{uçurulan}} \times \lambda_{\text{uçurulan}} \quad (2.40)$$

$$W_{\text{besleme}} = W_{\text{konsantre}} + W_{\text{uçurulan}} \quad (2.41)$$

W_{buhar} : Isıtıcı buhar miktarı (kg/s)

W_{besleme} : Besleme çözeltisi miktarı (kg/s)

$W_{\text{uçurulan}}$: Üründen uçurulan uçucu bileşen miktarı (kg/s)

$W_{\text{konsantre}}$: Derişimi artan ürün miktarı (kg/s)

λ_{buhar} : Isıtıcı buhar gizli ısı (kcal/kg)

$C_{p_{\text{besleme}}}$: Besleme ısı sığası (kcal/kg.K)

T_2 : Konsantre ürün sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)

T_1 : Besleme ürün sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)

Q : Aktarılan enerji (kcal/s)

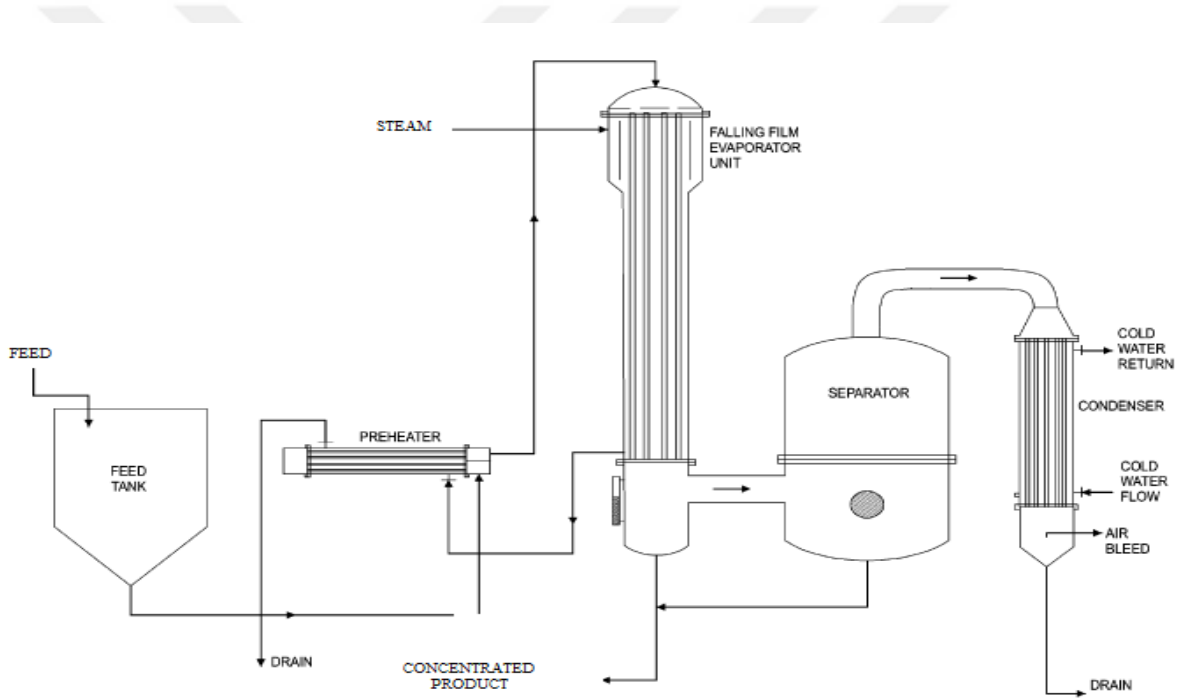
Buharlaştırma işlemini gerçekleştiren ekipmanlar buharlaştırıcılardır. Buharlaştırıcı sınıflandırması çok çeşitlidir. Günümüzde kullanılan bazı buharlaştırıcı tipleri ise; zorlanmış sirkülasyonlu buharlaştırıcılar, düşen film buharlaştırıcılar, yükselen film buharlaştırıcılar, karıştırıcılı ince film buharlaştırıcılar, kısa tip dikey buharlaştırıcılar, uzun tip dikey buharlaştırıcılar ve çember tip dikey buharlaştırıcılar olarak gösterilmektedir.

2.7.1. Düşen Film Buharlaştırıcılar

Düşen film buharlaştırıcılar, deniz suyunun arıtılması amacıyla tasarlanmıştır. Buharlaştırıcıya beslenen çözelti, dikey borulu eşanjör kısma üstten girer, yukarıdan aşağı doğru akar. Bu akma işlemi sırasında çözelti bir film oluşturur ve ısı transferi gerçekleşir. Çözeltinin içinden geçtiği borunun etrafında bir ısıtıcı akışkan dolaşır, çözelti aşağıya doğru

yönelir ve konsantrasyonu artar. Oluşan filmin her iki tarafında da faz değişimleri olur, borular içerisindeki ürünün sürekli viskozitesi artar ve vakum ile uçucu bileşenler çekilir. Isıtıcı akışkan da ısısını besleme çözeltisine verir. Isıtıcı akışkan olarak genellikle doymuş buhar kullanılır. Düşen film buharlaştırıcıda ısı transferi oldukça küçük bir sıcaklık farkı ile gerçekleşebilir, bu yönden de işletme maliyetlerine önemli katkısı vardır [42].

Düşen film buharlaştırıcıda bir sirkülasyon pompası, vakum pompası, bazı tiplerde ön ısıtıcı, borulu eşanjör, bir buhar bölmesi ve uçucu bileşenlerin sıvılaştırılması amacıyla bir kondenser ya da kondenser grubu ile bir seperatör mevcuttur. Isıtıcı akışkan ile besleme çözeltisinin akış yönleri birbirlerine ters yönde olmalıdır [43].



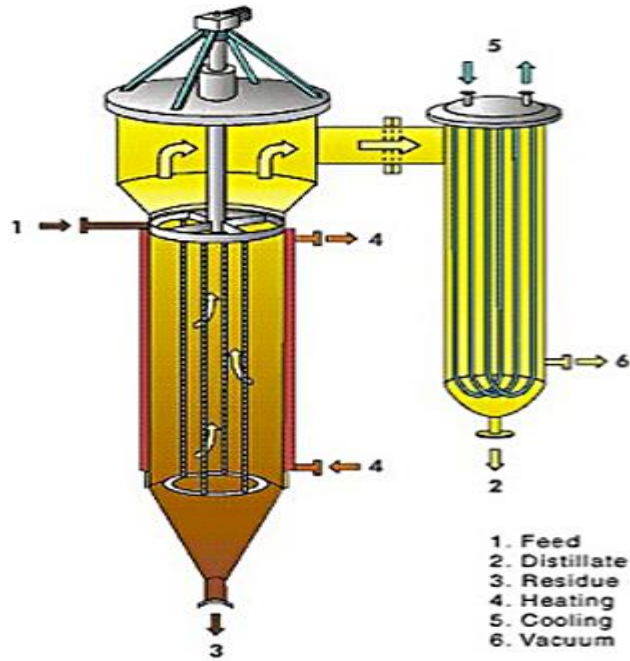
Şekil 2.25: Düşen Film Buharlaştırıcı Prosesi.

2.7.2. Karıştırıcı İnce Film Buharlaştırıcılar

Karıştırıcılı ince buharlaştırıcıda; bir çözeltinin, süspansiyonun ya da kolloidal bir sıvının, bir karıştırıcı yardımı ile dikey bir kolona verilip, vakum altında uçucu bileşenlerinin alınması işlemi yapılır. Kolon içerisinde silindirik yönde hareket eden rotor bıçağı, merkez-kaç kuvveti ile çözeltiyi ince bir film gibi kolonun yüzeylerine sıvayıp, kavisli dalgalar oluşturarak kolon duvarında ince tabakalı bir film haline getirir. Karıştırıcı devri ve kolon çapı buharlaştırma için önemli parametrelerdir. Kolon dışından geçen ısıtıcı akışkan ince film halindeki tabakayı ısıtır ve vakum yardımı ile uçucu bileşenler çekilir. Konsantrasyonu sürekli artan ürün, alt

ürün toplama kabına gelirken, uçucu bileşen de bir kondenser yardımı ile sıvılaştırılır. Alt ürünün istenilen konsantrasyona ulaşmaması durumunda, sirkülasyon pompası ile çözelti tekrar buharlaştırıcıya gönderilebilir. Isıtıcı akışkan olarak genelde kızgın yağ kullanılır [44].

İnce film buharlaştırıcı; yumuşak ve sert mum üretiminde, izosiyanat ve prepolimer eldesinde, metil ester üretiminde, sentetik reçine üretiminde (epoksi, alkid, fenol, polyester), ilaç sanayinde, margarin üretiminde, solvent geri kazanımlarında ve petrol ürünleri kazanımlarında kullanılır. Bu buharlaştırıcının en büyük avantajı, karıştırıcı bıçaklarının yüksek viskozite değerlerine sahip ürünü sıcak duvarlara sıvanmasını sağlanmasıdır. Bıçaklar ve kolon duvarı arasında 2cm kadar bir aralık kalmalıdır [44].



Şekil 2.26: İnce Film Buharlaştırıcı Görseli⁵.

⁵ <https://inchemcorp.com/thin-film-distillation.html>, [22 Şubat 2019].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

3.1.1. Denemelerde Kullanılan Kimyasallar

Denemelerde kullanılan kimyasallar pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemlerinde, polyester polioller reaksiyonlarında ve sert köpük reaksiyonlarında kullanılmıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi (PAÇ) içerisindeki pentaeritritol bileşenlerin dağılımlarına göre molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Ayırma işlemi gerçekleşmiş pentaeritritol atık çözeltisi polyester polioller reaksiyonunda hammadde olarak kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan kimyasallar tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Denemelerde Kullanılan Kimyasallar.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Kullanım Yeri	Görünüş, 25 °C	Yoğunluk (g/cm ³)	MA (g/mol)	Tedarikçi Firma
Pentaeritritol Atık Çözeltisi ⁶	Pentaeritritol bileşenleri ve su karışımı	PAÇ Ayırma İşlemleri, Polyester Polioller Reaksiyonu ⁷	Sıvı, Sarımsak	1173	148,0	MKS Marmara Entegre Kimya
Tetrahidrofur	C ₄ H ₈ O	PAÇ Ayırma İşlemleri	Sıvı, Renksiz	0,89	72,1	Merck
Etil Asetat	C ₄ H ₈ O ₂	PAÇ Ayırma İşlemleri	Sıvı, Renksiz	0,90	88,1	Tekkim
Ksilen	C ₈ H ₁₀	PAÇ Ayırma İşlemleri	Sıvı, Renksiz	0,86	106	J.T. Baker
Gliserol	C ₃ H ₈ O ₃	Polyester Polioller ve Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Bulanık	1,26	92,1	Fisher Chemical

⁶ Pentaeritritol atık çözeltisi, ayırma işlemlerinin yapılacağı numunedir.

⁷ Polyester polioller reaksiyonunda pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki MFC yoğunluklu kısım kullanılmıştır.

Tablo 3.1 (Devam): Denemelerde Kullanılan Kimyasallar.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Kullanım Yeri	Görünüş, 25 °C	Yoğunluk (g/cm ³)	MA (g/mol)	Tedarikçi Firma
Adipik Asit	C ₆ H ₁₀ O ₄	Polyester Poliöl Reaksiyonu	Katı Toz, Beyaz	1,36	146,1	Tekkim
Ftalik Anhidrit	C ₈ H ₄ O ₃	Polyester Poliöl Reaksiyonu	Katı Pul, Beyaz	1,53	148,1	Merck
Dietiten Glikol	C ₄ H ₁₀ O ₃	Polyester Poliöl Reaksiyonu	Sıvı, Renksiz	1,12	106,1	Merck, Veskim
PM-200 pMDI	-	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Koyu Siyah	1,25	350-400	Wanhua
Trietil Fosfat	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Renksiz	1,07	182,1	Alfa Aesar
Dimetil Sikloheksil Amin Katalizör	C ₈ H ₁₇ N	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Renksiz	0,87	127,2	Evonik
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Renksiz	0,626	72,1	Fisher Chemical
Potasyum Asetat	CH ₃ COOK	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Katı Toz, Beyaz	1,57	98,1	Merck
Silikon stabilizatör	-	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Renksiz	-	-	Evonik
Muadil Polyester Poliöl	-	Sert PU Köpük Reaksiyonu	Sıvı, Koyu Kahverengi	1,15	516	Purinova

3.1.2. Analizlerde Kullanılan Kimyasallar

Denemeler yapılırken ve deneme sonuçları tayin edilirken kullanılan kimyasallar tablo 3.2 vasıtasıyla gösterilmiştir. Bu kimyasalların bazıları, birden fazla analizde kullanılmış olabilmektedir.

Tablo 3.2: Analizlerde Kullanılan Kimyasallar.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Kullanım Yeri	Görünüş, 25 °C	Yoğunluk (g/cm ³)	MA (g/mol)	Tedarikçi Firma
Asetik Anhidrit	C ₄ H ₆ O ₃	Hidroksil Sayısı Tayini	Sıvı, renksiz	1,08	102	Merck
Toluen	C ₇ H ₈	Asidite Tayini	Sıvı, Renksiz	0,87	92,1	Merck
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Asidite Tayini	Sıvı, Renksiz	0,79	46,1	Tekkim
Hekzametil Disilazan	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	GC Cihazında Pentaeritritol Dağılım Analizi	Sıvı, Renksiz	0,78	161,4	Merck
Trimetil Kloro Silan	C ₃ H ₉ SiCl	GC Cihazında Pentaeritritol Dağılım Analizi	Sıvı, Renksiz	0,86	108,6	Merck
Piridin	C ₅ H ₅ N	GC Cihazında Pentaeritritol Dağılım Analizi, Hidroksil Sayısı Tayini	Sıvı, Renksiz	0,98	79,1	Merck
Fenolftalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Asidite ve Hidroksil Sayısı Tayini	Katı Toz, Beyaz	1,28	318,3	Honeywell Riedel
0,5 N Sodyum Hidroksit	NaOH+H ₂ O	Hidroksil Sayısı Tayini	Sıvı, Renksiz	-	-	Merck
0,1 N Potasyum Hidroksit	KOH+ H ₂ O	Asidite Tayini	Sıvı, Renksiz	-	-	Merck
Hydranal Coulamat AG-H	CH ₃ OH + C ₃ H ₄ N ₂ + C ₁₄ H ₃₁ N	Karl Fischer Cihazı ile Su Tayini	Sıvı, Açık Sarı	-	-	Fluka Analytical

3.1.3. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemlerinden sert poliüretan köpük eldesine kadar olan süreçte kullanılan ekipmanlar tablo 3.3 vasıtasıyla gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan Ekipmanlar.

Ekipman-Cihaz Adı	Marka-Cihaz Tipi	Kullanıldığı Aşamalar
Dijital Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	VELP, Arex-6	Tüm Aşamalar
Dijital Terazi	Sartorius, GP3202	Tüm Aşamalar
Hassas Terazi	Metler Toledo	Tüm Aşamalar
Etüv	Binder 03-56640	PAÇ Ayırma İşlemleri
Viskozimetre	Brokfield DV-2T No: 8670234	Polyester Poliöl Analizleri
Gaz Kromatografi Cihazı	Agilent Thecnologies 7890A-CN10471023	PAÇ Ayırma İşlemleri
İletkenlik Cihazı	Orion 4 Star- B10760	PAÇ Başlangıç Analizleri
Kül Fırını	Protherm LF-120/7	PAÇ Başlangıç Analizleri
Refraktometre	ABBE-2WAJ 051084	Polyester Poliöl Analizleri
Kronometre	Casio-Hs 3V	Sert Poliüretan Köpük Reaksiyonu
pHmetre	Orion 3 Star - B 27738	PAÇ Başlangıç Analizleri
Vakum Pompası	CAMAK-4810461729	PAÇ Ayırma İşlemleri, Polyester Poliöl Reaksiyonu
SEM Cihazı	SEM FEI Inspect S50	Sert Poliüretan Köpük Testleri
Basma Test Cihazı	Zwick Roel – XForceP 753599	Sert Poliüretan Köpük Testleri
Termometre	Sinar E010615	Tüm Aşamalar

Tablo 3.3 (Devam): Kullanılan Ekipmanlar.

Ekipman-Cihaz Adı	Marka-Cihaz Tipi	Kullanıldığı Aşamalar
Dijital Probu Termometre	Fluke - 52II	Tüm Aşamalar
Karl Fischer Su Tayin Cihazı	KEM-MKC501	Polyester Poliol Analizleri
Yukardan Karıştırıcı	Stuart-SS10	Tüm Aşamalar
Gözlü Balon Isıtıcı	Elektromag-MX120	PAÇ Ayırma İşlemleri, Polyester Poliol Reaksiyonu
Su Banyosu	Nüve-BS402	PAÇ Ayırma İşlemleri, Polyester Poliol Reaksiyonu

3.2. PENTAERİTRİTOL ATIK ÇÖZELTİSİ AYIRMA İŞLEMLERİ

Pentaeritritol prosesinden işlem görmemiş bir şekilde alınan, içerisinde pentaeritritol bileşenleri ve su bulunan atığın polyester poliol üretiminde bir hammadde olarak kullanılması amacı ile bazı yöntemler denenmiştir. Ayırma işlemleri öncesinde atık içerisindeki pentaeritritol dağılımı ve katı madde ile atıktaki pH, iletkenlik, kül, asidite tayini analizleri yapılmıştır. Bütün ayırma işlemlerinde bu başlangıç pentaeritritol atık çözeltisi ürünü kullanılmıştır. Polyester poliol ürününde kullanılan ayırma işlemi gerçekleşmiş pentaeritritol atık çözeltisinin içerisindeki su muhtevası sebebi ile polyester poliol oluşumundan sonra izosiyanat ile reaksiyona girip yan ürünler oluşturmasını önlemek için pentaeritritol atık çözeltisi ürününün katı madde oranı %80 üzerine çıkarılmaya çalışılmıştır. Başlangıçta pentaeritritol atık çözeltisinin içerisindeki suyu çözeltilerden ayırmak ve çözelti konsantrasyonunu arttırmak için ayırma işlemleri yapılmıştır. Daha sonra atık içerisinde bulunan DPE ve MPE özellikli pentaeritritol bileşenlerinin işletme içerisinde kullanılabileceği düşünülerek pentaeritritol atık çözeltisinin etil asetat ve tetrahidrofuran ile ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasalların, siklik ve doğrusal pentaeritritol formal yapılarını ekstrakt fazına çekerek ayırma işlemine katkıda bulunacağı düşünülmüştür [7,8]. Pentaeritritol atık çözeltisinin ayırma işlemlerinde çeşitli yöntemler belirlenmiştir.

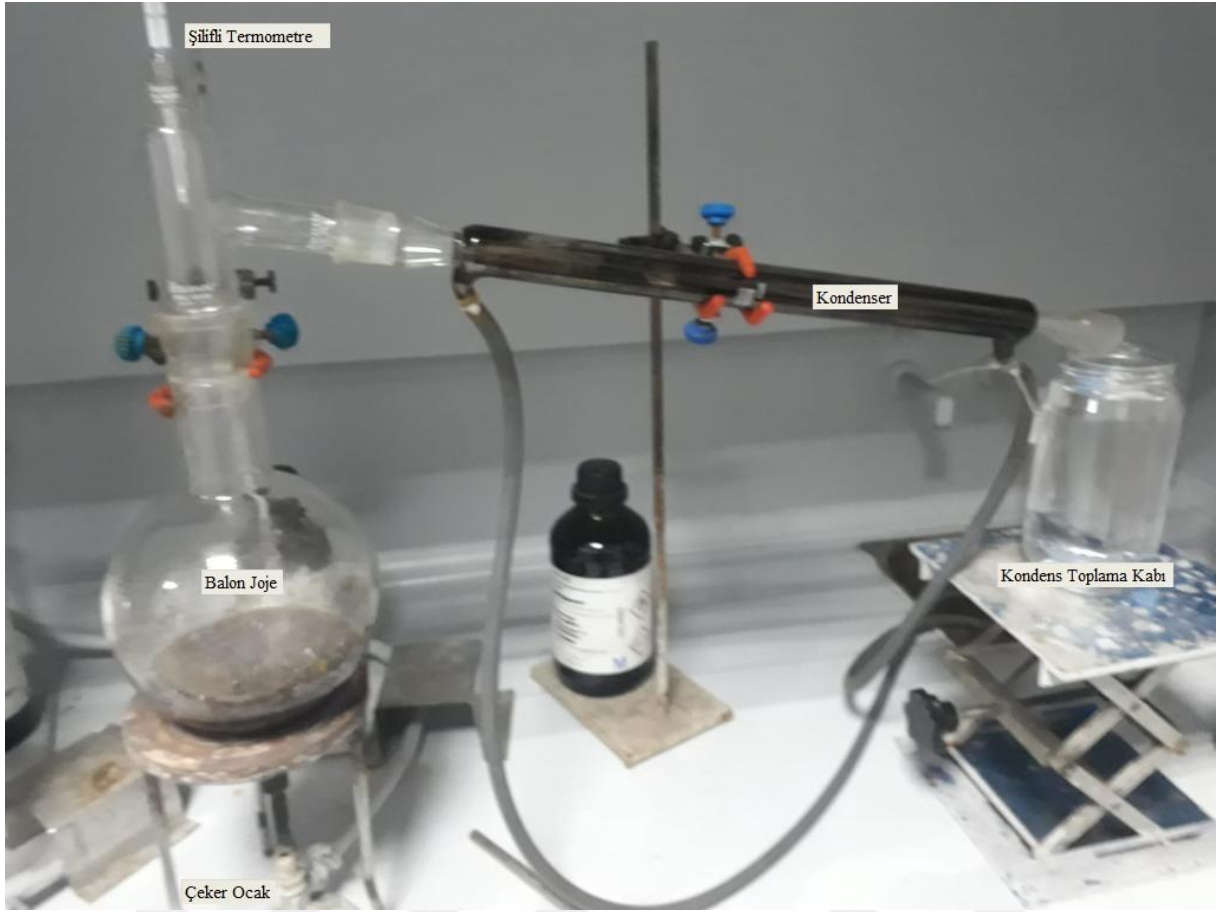
3.2.1. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Vakum Distilasyonu ile Arttırılması

Pentaeritritol üretim prosesinden işlem görmeden alınan pentaeritritol atık çözeltisi derişimi, vakum distilasyonu yardımı ile arttırılmaya çalışılmıştır. Buradaki amaç, yüksek sıcaklık ve vakum altında atık ürün içerisindeki suyu uçuculuk farkından yararlanılarak almak, atık ürünlerdeki katı madde miktarını arttırmak ve polyester poliöl reaksiyonunda hammadde olarak kullanmaktır. Isıtıcı akışkanı buhar olan bir pilot reaktöre 1000 gram numune eklenmiştir. Sıcaklık kademeli olarak çıkarılır ve ortam basıncı vakum ile minimuma düşürülür. İşlem başlangıcından kondens geliş kesilene kadar işlem devam eder. Bu aşamadan sonra sistem oda sıcaklığına getirilip etüvde 2 saat 120 °C’de katı madde analizi yapılır.

3.2.2. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması

İşlemi

Pentaeritritol atık çözeltisinin içerisindeki suyun tamamının ya da bir kısmının ayırımının yapılıp, geri kalan derişik kısmın polyester poliöl reaksiyonunda kullanılması amacıyla basit distilasyon düzeneği kullanılmıştır. Alttan bek alevi yardımı ile ısıtılan atığın, ilk kondensini verdiği kondenser öncesi gaz sıcaklığı kaydedilir. Sıcaklık ölçümü şilifli termometre ile yapılır. Kondenser öncesi gaz sıcaklığı 125 °C’ye kadar çıkarılır ve kondens gelmeye kadar ürün ısıtılır. İşlem süresi kaydedilir. 18 °C’deki kuyu suyu kondensere gönderilir ve pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki uçucu bileşenler kondens toplama kabında toplanır. Ortam sıcaklığına kadar soğutulan derişik ürünün katı madde analizi etüv yardımı ile yapılır. Basit distilasyon düzeneği şekil 3.1 vasıtasıyla gösterilir.



Şekil 3.1: Basit Distilasyon Düzeneği.

3.2.3. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi

Pentaeritritol atık çözeltisinin derişiminin arttırılması işleminde Atılım Makina Firmasında bulunan ince film buharlaştırıcı kullanılmıştır. Sıvı faz ürün içerisindeki uçucu bileşenler, bir ısıtıcı ceket ve vakum yardımı ile ayrıştırılır. Isıtıcı akışkan kızgın yağdır. Bazı uygulamalarda doygun buhar da kullanılmaktadır. Pentaeritritol atık çözeltisi, ürün besleme hunisinden ince film buharlaştırıcıya yukarıdan verilir. Huni altında manuel olarak ayarlanan vana yardımı ile ürün besleme debisi ayarlanır. İnce film buharlaştırıcıya üstten giren besleme ürünü bir tahrik elemanı yardımı ile buharlaştırıcı yüzeyine sıvanır ve bir film tabaka oluşur. Bu sayede ısı transfer yüzey alanı artmış beslemedeki uçucu bileşenleri yukarıdan aşağıya kademeli olarak alınır ve katı madde yüzdesi arttırılmış ürün alt taraftan ürün toplama kabında toplanır. Vakum ile çekilen gaz fazlı uçucu bileşen, dış bölgede yer alan bir kondenser yardımı ile kondens edilir, bir kaba aktarılır. Değişkenler gösterge panosundan takip edilir. Buharlaştırıcı içindeki karıştırıcı mekanizma, buharlaştırıcı cidarında ürünü sıvayarak bir film oluşturulur.

Burada ürünün ısıtıcı ceket ile temas alanı arttırmakta, ürün içerisindeki uçucu bileşenlerin kalış süresi de kısmen azaltmaktadır. Besleme ürününden ayrılan uçucu bileşenler vakum ile çekilerek bir kondenser yardımı ile sıvılaştırılmakta ve bir kondens kabında toplanmaktadır. İnce film buharlaştırıcı görseli şekil 3.2 vasıtası ile verilmiştir.



Şekil 3.2: Pilot İnce Film Buharlaştırıcı Görseli .

Şekil 3.2'deki ekipmanlar sırası ile, ürün besleme hunisi (1), ince film buharlaştırıcı (2), ısıtıcı yağ düzeneği (3), konsantre ürün kabı (4), uçucu bileşen kondens kabı (5), vakum pompası (6), gösterge panosu (7), kondenser (8), karıştırıcı (9) şeklindedir.

İnce film buharlaştırıcıda iki deneme yapılmıştır. Birinci deneme buharlaştırıcı şartlarını ayarlamak için, ikinci deneme ise buharlaştırıcı şartlarının sınır değerlere çıkarılması ile pentaeritrol atık çözeltisinin maksimum derişime ulaşması için yapılmıştır. Karıştırıcının karıştırma devri, beslemenin sıcaklığı, kondenser öncesi sıcaklık, ısıtıcı yağ sıcaklığı, sisteme uygulanan vakum ve ürün debisi şartları bu amaç için optimum şartlar bulunarak ayarlanır.

Numune buharlaştırıcıdan derişik olarak çıkar ve kondens gelişi bitene kadar numune sirkülasyonu devam eder. Deneme sonunda derişik pentaeritritol atık çözeltilsinin katı madde oranına ve pentaeritritol dağılımına bakılır, distile suyun ise sadece sadece katı madde yüzdesi ölçülür.

3.2.4. Pentaeritritol Atık Çözeltilsinin Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi

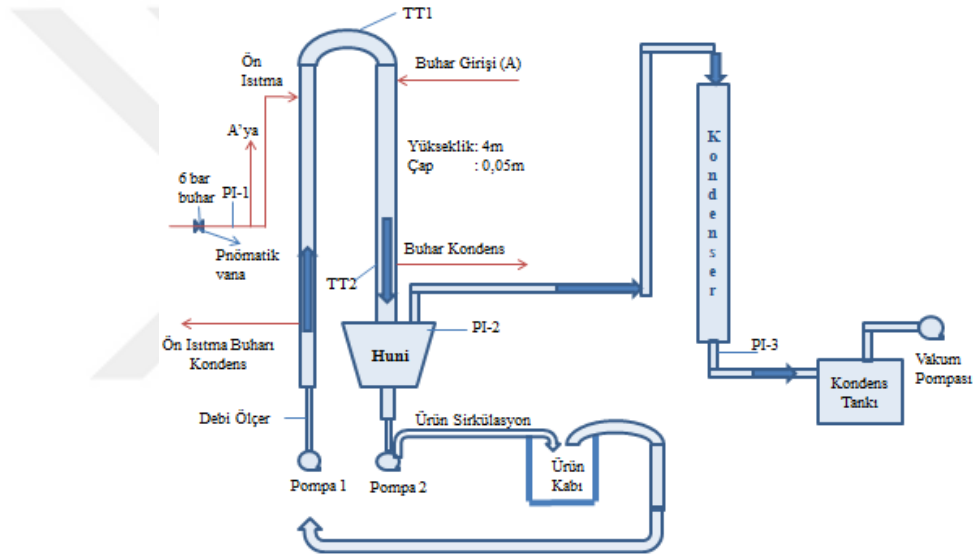
Düşen film buharlaştırıcı denemesi, pentaeritritol atık çözeltilsinin derişiminin maksimum seviyelere çıkartılıp, polyester poliöl üretiminde kullanılabilmesi için yapılmıştır. Bu deneme için Gebze'de, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Gıda Enstitüsü'nde bulunan düşen film buharlaştırıcı kullanılmıştır. Düşen film buharlaştırıcı görseli şekil 3.3 vasıtasıyla gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Pilot Düşen Film Buharlaştırıcı Görseli.

Düşen film buharlaştırıcıda pnömomatik vana ile 6 bara ayarlanan doygun buhar, buharlaştırıcıya bir ceket sarmalı sayesinde gönderilir. PI-1 manometresi bu basıncı doğrulamak için bulunmaktadır. Buharlaştırıcıda ön ısıtma 6 barlık buhar hattından bir by-pass alınarak yapılır. Ürün düşmeye başlarken ceket hattından yine ısıtıcı buharın ısınısını alır. Ürün kabına boşaltılan pentaeritritol atık çözeltilsinin beslemesi pompa-1 yardımı ile yapılır. Besleme debisi

bir debi ölçer yardımı ile ölçülür. Ön ısıtıcıdan geçen besleme çözeltisi düşmeye geçmeden önce TT1 sıcaklık okuyucusunda sıcaklığı okunur. Çözeltinin derişimi, yüksekliği 4m, çapı 0,05 m olan bir bölmeden hazneye gelene kadar artar. Derişimi sürekli artan pentaeritritol atık çözeltisi, pompa-2 yardımı ile sürekli ürün kabına geri gönderilir. Pompa-1 ise tekrar derişimi artan ürünü buharlaştırıcıya besler. Huni öncesi son noktada olan TT2 sıcaklık ölçeri ürünün buharlaştırıcı çıkış sıcaklığını göstermektedir. Huni üzerinde bulunan PI-2 manometresi ürün üzerindeki vakum miktarını ölçerken, PI-3 basınç ölçeri ise kondenser sonrası vakum miktarını ölçmektedir. Isıtıcı buhar kondensi ise tekrar buhar üretim bölgesine gönderilmektedir. Düşen film buharlaştırıcı ön görünümü şekil 3.4 vasıtası ile gösterilmiştir.



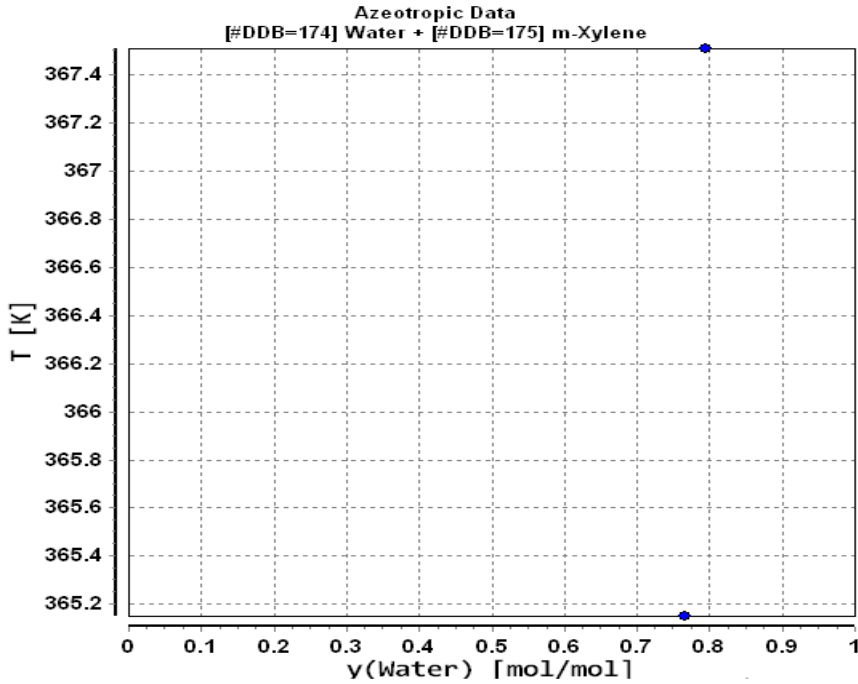
Şekil 3.4: Düşen Film Buharlaştırıcı Ön Görünümü Çizimi.

Düşen film buharlaştırıcıda kaynamanın meydana geldiği sıcaklık TT2 sıcaklık göstergesi vasıtası ile okunup kaydedilir. Düzenekte optimum şartları oluşturulurken ön ısıtma bölgesi sıcaklığı (TT1), huni girişi ürün sıcaklığı (TT2), huni çıkışı vakum değeri (PI-1) ve kondenser sonrası vakum değeri (PI-2) değerleri kaydedilir.

Düşen film buharlaştırıcıda saatlik debi miktarı debi ölçer yardımı ile gösterilmektedir. Kondens tankına kondens birikiminin bittiği ve üründe renk değişimi başladığı anda deneme durdurulur. Derişimi artan pentaeritritol atık çözeltisinin pentaeritritol miktarı etüvde katı madde tayini yöntemi ile ölçülmüştür.

3.2.5. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Suyun Ksilen ile Azeotropik Nokta Oluşturarak Uzaklaştırılması İşlemi

Düşen film buharlaştırıcıda suyunun büyük bir miktarının uzaklaştırıldığı ve derişimi arttırılan pentaeritritol atık çözeltisinin, buharlaştırıcıda ayırımı yapılamayan geriye kalan suyunun uzaklaştırılması için su ile azeotropik nokta oluşturabilen ksilen kimyasalı kullanılmıştır. Buradaki amaç, pentaeritritol atık çözeltisindeki suyun, maksimum miktarda atıktan uzaklaştırılmasını sağlayarak polyester poliöl reaksiyonuna hammadde olarak kullanılabilmesinin önünü açmaktır. Su ve m-ksilen birbiri ile şekil 3.5'teki gibi azeotropik nokta oluştururlar. Bu karışımın molce su %79, m-ksilen %21 iken ağırlıkça m-ksilen %60, su %40 oranında var olması gerekliliğine göre hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 3.5: Su ve m-Ksilenin 1 Bardaki Molce Karışım Oranları ve Azeotropik Kaynama Sıcaklıkları⁸
Düşen film buharlaştırıcı denemesi sonucu derişimi arttırılan pentaeritritol atık çözeltisi içindeki su miktarı hesaplanmış, ksilen miktarı bu orana göre atığa eklenmiştir. 265 gram alınan numune içerisinde bulunan 63 gram suya denk gelen m-ksilen miktarı 95,5 gramdır. Bu karışım, 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karışan çözelti daha sonra basit distilasyon düzeneğine yerleştirilir ve bek alevi yardımı ile alttan ısıtılır. Distilasyon son sıcaklığı 125 °C'ye kadar çıkarılır ve kondens geliş

⁸ Dortmund Data Bank Azeotropic Data, <http://www.ddbst.com/en/EED/AZD/AZD%20Water%3Bm-Xylene.php>, [Ziyaret Tarihi: 14 Mart 2019].

sonlandığında ve üründe kararmalar başladığında deneme sonlandırılır. Son üründeki pentaeritritol miktarı katı madde analizi yardımıyla, pentaeritritolün bileşenlerinin dağılımı ise gaz kromatografi cihazı yardımıyla ölçülür.

3.2.6. Pentaeritritol Atık Çözeltili İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Etil Asetat ile Ekstraksiyonu İşlemi

Pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki MFC ve MFL'nin ayırımı denemesi, Barth ve arkadaşlarının [7] çalışmaları esas alınarak, etil asetat ekstraksiyonu yöntemi ile yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstrakt içerisinde bulunan MFC, MFL, su ve etil asetat içerikli karışımdan, basit distilasyon düzeneğiyle uçuculuğu diğer bileşenlere göre fazla olan etil asetat ve su uzaklaştırılıp, derişik haldeki ekstraktın polyester polioliol reaksiyonunda kullanılması amaçlanmıştır. Ayrıca ekstraksiyon sonunda ayırma hunisinin altında kalan rafinat kısmın içerisinde fazla miktarda bulunan MPE ve DPE yoğunluklu pentaeritritol bileşenlerini de pentaeritritol üretim prosesine kazandırmak amaçlanmıştır. Etil Asetat ile pentaeritritol atık çözeltisi oranı kütlece 2:1 seçilmiştir. Ekstraksiyon işlemi 45 dakika sürmüş, işlem 55 °C'de gerçekleştirilmiştir. Karışım yapılırken ısıtıcı problu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonunda karışım bir ayırma hunisine alınmış ve 1 saat beklenilmiştir. Ekstrakt içerisindeki su ve etil asetat kaynama noktası farkından yararlanılarak basit distilasyon ile ayrılırken, rafinat kısım ise bir vakum pompası vasıtası ile filtre edilmiş, filtre üstü üründe daha çok katı bileşenler, filtre altı üründe ise daha çok çözünmüş bileşenler kalmıştır. Ekstrakt, rafinat ve rafinatın vakumlu filtre ile muamelesi sonucu oluşan filtre üstü kristal ve filtre altı sıvısı etil asetatın kaynama noktasının 77 °C ve suyun kaynama noktasının 100 °C olması nedeni ile 85 °C ve 120 °C'de katı madde analizi yapılmıştır. Katı madde analizlerinde su ve etil asetatın bileşimlerini hesaplamak amacı ile uçucu bileşenler üzerinden katı madde analizi yorumlanması tablo 3.4 vasıtasıyla gösterilmiştir.

Tablo 3.4: Etil Asetat Ekstraksiyonu Katı Madde Analizi Açıklama Yöntemi.

Ürün	(%) Uçurulan Bileşen, 85 °C	(%) Uçurulan Bileşen, 120 °C
Ekstrakt	Etil Asetat	Etil Asetat + Su
Rafinat	Etil Asetat	Etil Asetat + Su
Rafinat Vakum Filtre Kristali	Etil Asetat	Etil Asetat + Su
Rafinat Vakum Filtre Filtratı	Etil Asetat	Etil Asetat + Su

Burada % su miktarı; 120 °C'deki nem yüzdesiyle (N_{120}), 85 °C'deki nem yüzdesinin (N_{85}) farkı ile bulunur. Bu ifade denklem 3.1 vasıtası ile gösterilmiştir.

$$\% \text{ Su} = N_{120} - N_{85} \quad (3.1)$$

Ekstraktın basit distilasyon sonrası katısında ve rafinatın vakumlu filtrasyon işlemi sonrasında filtre üstünde kalan kristalinde bulunan pentaeritritol bileşenleri GC cihazı yardımı ile ölçülmüştür. Ekstrakt içerisindeki MFC miktarının beslemedeki MFC miktarına oranı ayırma verimi olarak hesaplanmış ve denklem 3.2 vasıtasıyla gösterilmiştir.

$$\% A.V_{\text{EtAc}} = 100 \times (\text{mMFC}_{\text{ekstrakt}}) / (\text{mMFC}_{\text{Besleme}}) \quad (3.2)$$

$A.V_{\text{EtAc}}$: Etil asetat çözücüsü ile MFC ayırma verimi, %

$\text{mMFC}_{\text{ekstrakt}}$: Ekstrakttaki MFC miktarı, g

$\text{mMFC}_{\text{Besleme}}$: Ekstrakttaki MFC miktarı, g

Etil asetatın ekstraksiyon aşamasındaki kayıp yüzdesi denklem 3.3 vasıtasıyla gösterilmiştir.

$$\% \text{ KayıpEtAc1} = \frac{A_2 - A_1}{E_1} \times 100 \quad (3.3)$$

$\% \text{ KayıpEtAc1}$: Ekstraksiyonda kaybedilen etil asetat miktarı, %

A_2 : Ekstraksiyon öncesi toplam çözelti ağırlığı, g

A1 :Ekstraksiyon sonrası toplam çözelti ağırlığı, g

E1 : Etil asetat ilk ağırlığı, g

Ekstraksiyon aşamasında ve ekstrakt kısmın basit distilasyon ile muamelesi sonrasında kaybedilen toplam etil asetat miktarı denklem 3.4 vasıtasıyla verilmiştir.

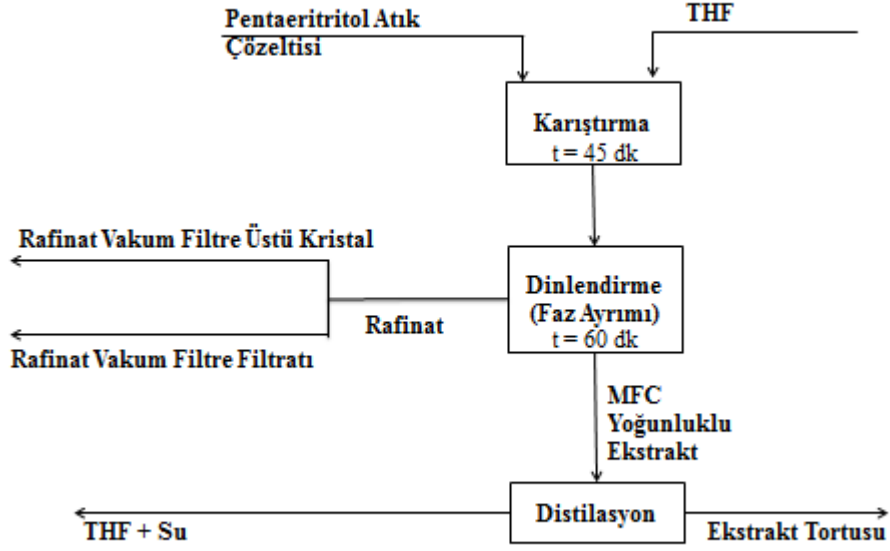
$$\% \text{KayıpEtAc2} = \left(\frac{A3}{E1} \times 100 \right) + \% \text{KayıpEtAc1} \quad (3.4)$$

%KayıpEtAc2 : Ekstraksiyon ve basit distilasyon işlemlerindeki toplam etil asetat kaybı, %

A3 : Basit distilasyon sonucu kaybedilen etil asetat miktarı, g

3.2.7. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Tetrahidrofuran ile Ekstraksiyonu İşlemi

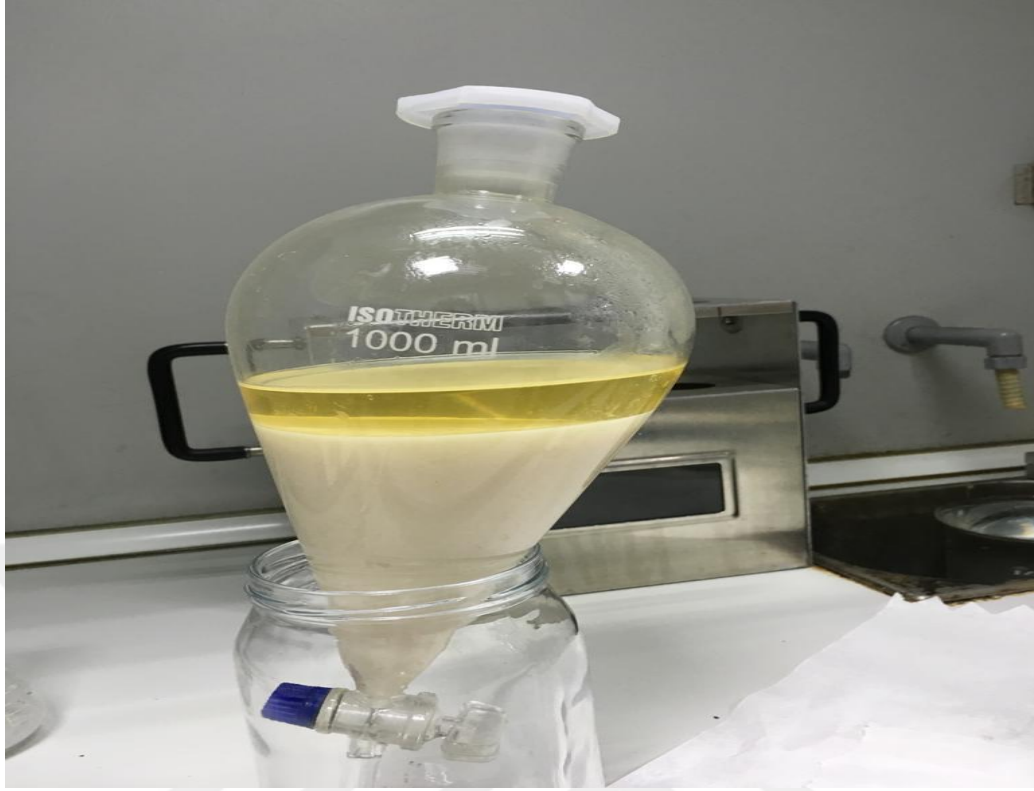
Tetrahidrofuran, pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki MFC ve MFL gibi formalleri ekstrakt kısma çekerken, MPE, DPE'ü rafinat fazda bırakmaktadır. Ortamda bulunan su, THF ile karışabilme özelliğine sahiptir. Bu çalışmaların amacı, pentaeritritol atık çözeltisinde yoğun olarak bulunan MFC'yi THF vasıtası ile ekstrakt tarafına çekmek ve ekstrakt içerisindeki su ve THF'ı basit distilasyon yöntemi ile kondens edip, derişimi artan MFC yoğunluklu ekstrakt ürününü polyester polioliol reaksiyonunda kullanmaktır. Ekstraksiyon işlemi sırasında şekil 3.6'da gösterildiği gibi bir akış belirlenmiştir.



Şekil 3.6: THF ve Pentaeritritol Atık Çözeltisi Ekstraksiyonu Yöntemi Akış Şeması.

Karıştırma aşamasında, 600 d/d karıştırma devri ile 2 litrelik beherde problu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı vasıtası ile farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda denemeler yapılmıştır. Sıcaklık değişimleri ile ilgili denemeler 20 °C, 45 °C, 55 °C sıcaklıklarında, THF:PAÇ oranı ağırlıkça 1,92:1 oranında yapılmıştır. Ekstraksiyon için uygun sıcaklık elde edilince, Jacobs'un [8] yaptığı çalışmalar temel alınarak kütlece THF:PAÇ oranı 1,1:1 ile 2:1 arası denemeler yapılmıştır. Karıştırma 45 dk sürmüştür.

Karıştırma sonrasında bir ayırma hunisi yardımı ile karışım faz ayrımı için 60 dakika dinlendirilir. Alt bölmede çöken rafinat kısım ayırma hunisinin altından alınır ve oda sıcaklığına kadar bekletilir. Oda sıcaklığına gelen ürünün içerisinde daha çok MPE ve DPE kristalleri bulunan kısmı bir vakumlu filtrasyon düzeneği yardımı ile filtre üzerinden alınır, filtre altında kalan sıvı kısım ise alt bölmede toplanır. Vakumlu filtrasyonun filtratı ve filtre üzeri kristali 75 °C ve 120 °C'de etüve verilir. Dinlendirme aşamasındaki THF ve pentaeritritol atık çözeltisi karışımı şekil 3.7 vasıtası ile verilmiştir.



Şekil 3.7: Dinlendirme Fazındaki Pentaeritrol Atık Çözeltisi ve THF Karışımı.

Üst kısımda sarı renkteki ekstrakt kısım, bir pipet yardımı ile çekilerek basit distilasyon düzeneğine alınır. Bu işlem öncesinde ekstrakttaki su, THF ve katı madde oranlarını bulmak amacı ile 75 °C ve 120 °C’de etüvde katı madde analizi yapılır. Ekstrakt, rafinat ve rafinatın vakumlu filtrasyonu ile muamelesi sonucu ortaya çıkan filtre üzeri kristali ile filtratının içerisindeki su ve THF miktarlarını hesaplayabilmek amacı ile uçurulan bileşenler üzerinden katı madde analizine göre hesaplama yöntemi tablo 3.5 vasıtasıyla verilmiştir.

Tablo 3.5: Tetrahidrofuran Ekstraksiyonu Katı Madde Analizi Açıklama Yöntemi.

Ürün	(%) Uçurulan Bileşen,85 °C	(%) Uçurulan Bileşen,120 °C
Ekstrakt	THF	THF + Su
Rafinat	THF	THF + Su
Rafinat Vakum Filtre Kristali	THF	THF + Su
Rafinat Vakum Filtre Filtratı	THF	THF + Su

Saf halde kaynama noktası 66 °C, su ile karışım halinde iken azeotropik kaynama noktası 63,5 °C olan tetrahidrofuranın kütlece yüzde miktarlarını hesaplamak için etüv 75 °C'ye, yüzdece su ve THF toplam miktarlarını bulmak için ise 120 °C'ye ayarlanır. 120 °C'de bulunan % nem içerisinde su ve THF toplamı vardır. % su miktarı, 120 °C'deki nem yüzdesiyle (N_{120}), 75 °C'deki nem yüzdesinin (N_{75}) farkı ile bulunur. Bu ifade denklem 3.5 vasıtası ile gösterilmiştir.

$$\% \text{ Su} = N_{120} - N_{75} \quad (3.5)$$

Ayırma hunisinde rafinat kısımda kalan ürün vakumlu filtrasyon işleminden geçirilir. Burada oluşan çökelek içerisindeki katı kristaller filtre üzerinde kalır, 2 saat 120 °C'de katı madde oranı bulunur ve GC cihazı ile içerisindeki pentaeritritol bileşenlerinin dağılımı ölçülür. Filtre üzeri kristal kısım, pentaeritritol üretim prosesinde tekrar kullanılmak istenmektedir.

Ayırma hunisinde üst bölümde bulunan MFC ve THF yoğunluklu ekstrakt, bir pipet yardımı ile basit distilasyon düzeneğine alınır. Şekil 3.1'deki gibi bir basit distilasyon düzeneğinde ekstrakt içerisindeki su ve THF uçuculuk farkından yararlanılarak bir kondens biriktirme kabında toplanır. Kademeli olarak arttırılan sıcaklık 125 °C'ye kadar çıkarılır. Kondens geliş gözlemlenmemeye ve üründe renk değişimi başlayana kadar beklenir. Ekstrakt tortusu içerisinde THF kalmadığı kabul edilir. Bu işlemden sonra bek alevi kapatılır ve ekstrakt tortusu soğumaya bırakılır. İşlem 90 dakika sürmektedir. Ekstrakt tortusu içerisindeki katı madde yüzdesi, etüvde 120 °C'de ve 2 saat bekletilerek bulunmaktadır. Bu tortu distilasyon sonrası katı madde olarak (DSKM) olarak hesaplanır. Ekstrakt tortusu içerisindeki pentaeritritol bileşenleri dağılımı GC cihazında ölçülür.

Ekstraksiyon işlemi sonrasında; farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda yapılan denemeler sonucunda, ekstrakt fazda kalan MFC miktarı ile ilk beslemede bulunan MFC miktarına göre ayırma verimleri denklem 3.6'da verilmiştir.

$$\% A.V_{\text{THF}} = 100 \times (m\text{MFC}_{\text{Ekstrakt}}) / (m\text{MFC}_{\text{Besleme}}) \quad (3.6)$$

$A.V_{\text{THF}}$: THF ekstraksiyonunda ayırma verimi, %

$m\text{MFC}_{\text{Ekstrakt}}$: Ekstrakttaki MFC miktarı, g

$m\text{MFC}_{\text{Besleme}}$: Ekstrakttaki MFC miktarı, g

Tetrahidrofuranın ekstraksiyon aşamasındaki kayıp yüzdesi denklem 3.7’de verilmiştir.

$$\% \text{ Kayıp THF1} = \frac{A5-A4}{T1} \times 100 \quad (3.8)$$

% KayıpTHF1: Ekstraksiyonda kaybedilen THF miktarı, %

A5 : Ekstraksiyon öncesi toplam çözelti ağırlığı, g

A4 : Ekstraksiyon sonrası toplam çözelti ağırlığı, g

T1 : THF ilk ağırlığı, g

Ekstraksiyon aşamasında ve ekstrakt kısmın basit distilasyon ile muamelesi sonrasında kaybedilen toplam THF miktarı denklem 3.9’da verilmiştir.

$$\% \text{ KayıpTHF2} = \left(\frac{A6}{T1} \times 100 \right) + \% \text{ KayıpTHF1} \quad (3.9)$$

%KayıpTHF2 : Ekstraksiyon ve basit distilasyon işlemlerindeki toplam THF kaybı, %

A6 : Basit Distilasyon sonucu kaybedilen THF miktarı, g

Elde edilen ekstrakt tortusunun ortalama molekül ağırlığı denklem 3.10 vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Ort. MA} = \frac{nmfc \cdot MAmfc + nmpe \cdot MAmpe + ndpe \cdot MADpe + nmfl \cdot MAmfl + \dots}{ntoplam} \quad (3.10)$$

Ort.MA : Ortalama molekül ağırlığı, g/mol

nmfc : MFC mol miktarı

nmpe : MPE mol miktarı

ndpe : DPE mol miktarı

nmfl : MFL mol miktarı

ntoplam : Bileşenlerin toplam mol miktarı

MAmfc : MFC mol ağırlığı, g/mol

MAmpe : MPE mol ağırlığı, g/mol

MAdpe : DPE mol ağırlığı, g/mol

MAMfl : MFL mol ağırlığı, g/mol

Pentaeritritol atık çözeltisi ve bu atık çözeltisinin THF ile ekstraksiyonu sonucu ekstrakte edilen MFC yoğunluklu kısmın ve rafinat kısmın ortalama işlevsellik değeri de genel kısımlarda verilen denklem 2.7 vasıtasıyla hesaplanır. Pentaeritritol bileşenlerinin işlevsellik değerlerine ve birbirileri arasındaki mol kesirlerine göre hesaplama yapılır.

3.3. POLYESTER POLİOL REAKSİYONLARI DENEMELERİ

Pentaeritritol atık çözeltisinin THF ile ekstraksiyonu ile elde edilen, başlangıçta ekstrakt kısımda THF ve su ile beraber bulunan, daha sonrasında basit distilasyon yöntemi ile birlikte bulunduğu THF'nin tamamının ve suyun büyük kısmının alınıp distilasyon tortusunda derişik bir şekilde elde edilen ekstrakt kısımdaki MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisi (EPAÇ), polyester poliöl reaksiyonunda bir alkol esaslı reaktan olarak kullanılmıştır. Bu atık çözelti içerisinde pentaeritritol bileşenleri ile bir miktar su bulunmaktadır. Polyester poliöl reaksiyonunda MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisinin yanında, zincir uzatıcı olarak dietilen glikol, çapraz bağlayıcı olarak gliserol, dikarboksilik asit kaynağı olarak adipik asit ve ftalik anhidrit kullanılmıştır. Alkoller dikarboksilik asitlere göre teorik olarak daha fazla kullanılmış, son üründe fazla hidroksil muhtevası olacak şekilde bir polikondenzasyon reaksiyonu yapılmıştır. Reaksiyonlarda katalizör kullanılmamış, yüksek sıcaklık ve vakum altında reaksiyon ilerletilmiştir.

Polyester poliöl eldesinde öncelikle farklı oranlarda ftalik anhidrit ve adipik asit kullanılmış ve uygun dikarboksilik asit oranları ile kabul edilebilir viskozite değerlerine ulaşılabilme amaçlanmıştır. Uygun dikarboksilik asit oranı yakalandığında ise farklı hidroksil sayısı miktarlarında denemeler yapılmıştır. Denemelerde triöl ve çoğunlukla diöl yapılar bulunduğundan işlevsellik değeri tüm denemelerde 2.07 ile 2.4 arasında ilerlenmesi ve hidroksil muhtevasının 250-500 mgKOH/g aralığında üretilmesi amaçlanmıştır. Denemelerde Frigo ve arkadaşlarının [11] çalışmaları esas alınmış ve reaksiyon sonunda kalite kontrol parametreleri bu değerlere göre değerlendirilmiştir. Çalışmalarda asidite, viskozite, su ve

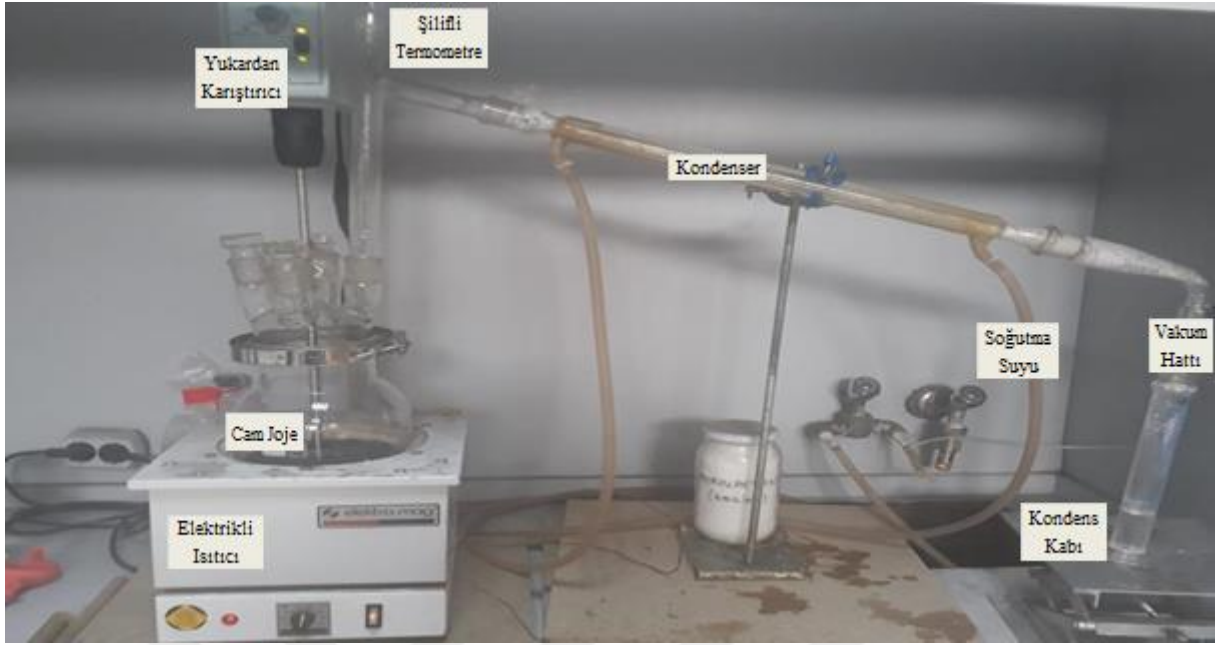
hidroksil sayısı ölçümleri yapılır ve tablo 3.6'daki referans aralıklarında polyester poliöl sentezlenmeye çalışılır [11,19,20].

Tablo 3.6: Polyester Poliöl Referans Parametre Ölçümleri.

Parametre	Referans Değer
Hidroksil Sayısı (mgKOH/g)	200<OH<500
Asidite (mgKOH/g)	<10
Viskozite (cP)	<20.000
Su (%)	<0,1

Su için referans değer maksimum %0,1 görünse de poliüretan köpük reaksiyonunda köpürtücü madde olarak suyun kullanılması, polyester poliöl içerisindeki su miktarının belirli bir orana kadar kabul edilebilirliğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda önce THF ile ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisi, DEG ve bazı denemelerde kullanılan gliserol hammaddeleri 90 °C'ye kadar 30 dk ısıtılıp yukarıdan karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. İçerideki kimyasallar 120 °C'ye çıkarılıp yine 30 dakikalık bir periyotta ısıtılır. Daha sonra dikarboksilik asit kaynakları bu karışım içerisine katılır. Bu süreden sonra sıcaklık kademeli olarak yükseltilir ve su gelişi gözlemlendiğinde ilk kondens sıcaklığı okunur. Polyester poliöl reaksiyonunun sıcaklığı 225 °C'ye kadar yükseltilir ve bu noktadan sonra kondens gelişi bitene kadar beklenir. Şilifli termometrede ise minimum 105 °C değerinde gaz sıcaklığı olmalıdır. Şilifli termometre öncesi bulunan boyun ise kaçabilecek dietilen glikolün geri döndürülmesi için eklenmiştir. Sıcaklık maksimum 230 °C civarına çıkarılır, kondens artık gelmediği zaman sıcaklık 205-215 °C aralığına indirilerek sistem vakuma alınır. Vakum değeri kademeli olarak arttırılır, son olarak 700 mbar değerine kadar getirilir. Vakuma alma işleminden sonra her iki saatte bir asidite değerine bakılır. Asidite değeri istenilen değere yaklaştıkça kontroller sıklaştırılır. Bu işlemlerin yapıldığı reaksiyon düzeneği şekil 3.8 vasıtasıyla verilmiştir.



Şekil 3.8: Polyester Poliöl Reaksiyon Düzenegi.

Reaksiyon düzeneginde elektrikli ısıtıcı, cam joje, yukardan karıştırıcı, şilifli termometre, dijital problu termometre, kondenser, vakum hattı ve vakum pompası ile kondens toplama kabı mevcuttur. Sıcaklık ayarlaması elektrikli ısıtıcı vasıtası ile yapılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı doğrulaması dijital problu termometre ile yapılır. Şilifli termometrede ise gaz fazına geçen uçucu bileşenlerin sıcaklıklarını ölçmek için bulunmaktadır. Kondenserdeki soğutma suyu kuyu suyudur. Yukardan karıştırıcı devri 600 d/d olarak çalışılır.

Reaksiyon karışımında sudan sonra kaynama noktası en düşük bileşen olan DEG, yüksek sıcaklık ve vakumun da etkisi ile kondens toplama kabına kaçabilmektedir. Reaksiyon devam ederken biriken kondens içinden numune alınıp, dietilen glikol için önceden belirlenen kırılma indisi değerleri yardımı ile refraktometrede kırınım değeri okunur. Görülen değer ile önceden belirlenen değerler arasında korelasyon yapılarak kaçan dietilen glikol miktarı kadar karışıma ekleme yapılır. Reaksiyon sonunda kaybolan ve eklenen dietilen glikol miktarları hesaplanıp, son nihai ürünlerdeki reaktan yüzdeleri hesaplanır. Kondens kabına kaçan % DEG miktarı kaybedilen DEG olarak açıklanırken, kırılma indisine göre eklenmesi gereken DEG miktarı da eklenen DEG olarak adlandırılmıştır. Kayıp ve eklenen DEG arasındaki fark ise reaksiyondaki % DEG değişimi olarak adlandırılmış ve denklem 3.11 ile ifade edilmiştir.

$$\% \text{ Reaksiyondaki DEG Değişimi} = \frac{\text{EDEG} - \text{KDEG}}{\text{İlk Reaktan DEG (g)}} \times 100 \quad (3.11)$$

EDEG: Reaksiyon devam ederken eklenen DEG miktarı, g

KDEG: Reaksiyon devam ederken kaybedilen DEG miktarı, g

Reaksiyonda istenen asidite değerine gelindiğinde, vakum pompası kapatılır ve ürün soğumaya bırakılır. Son ürün için kalite kontrol analizleri yapılır. Bu analizler son üründe hidroksil sayısı tayini, viskozite ölçümü, karl fischer cihazında su tayinidir. Son üründe asidite değeri, reaksiyonun bitirildiği asidite değeri olarak kabul edilir.

Aromatik polyester poliöl için 16 deneme yapılmıştır. Hedeflenen hidroksil sayısı, işlevsellik değeri ve polyester poliölün molekül ağırlığı Genel Kısımlar Polyester Poliöl Kontrol Parametreleri bölümündeki denklemler baz alınarak hesaplanmıştır. Polyester poliölün ekivalent ağırlığı denklem 3.12 vasıtasıyla hesaplanır.

$$\text{PesEqW} = \frac{(\text{Wasit1} + \text{Wasit2}) + (\text{Wglikol1} + \text{Wglikol2}) - \text{Wçıkansu}}{\left(\frac{\text{Wglikol1}}{\text{WEqWglikol1}}\right) + \left(\frac{\text{Wglikol2}}{\text{WEqWglikol2}}\right) - \left(\frac{\text{Wasit1}}{\text{WEqWasit1}}\right) + \left(\frac{\text{Wasit2}}{\text{WEqWasit2}}\right)} \quad (3.12)$$

PesEqW : Polyester poliölün ekivalent ağırlığı (g)

Wasit_{1,2} : Dikarboksilik asitlerin ağırlıkları (g)

Wglikol_{1,2} : Glikollerin ağırlıkları (g)

Wçıkansu : Reaksiyonda oluşan su miktarı (g)

WEqWglikol_{1,2} : Glikollerin ekivalent ağırlıkları (g)

WEqWasit_{1,2} : Dikarboksilik asitlerin ekivalent ağırlıkları (g)

Hedeflenen hidroksil sayısının (OH#) denklem 2.14'ten türetilmiş yeni formu denklem 3.13 vasıtasıyla gösterilmiştir.

$$\text{OH\#} = \frac{56100}{\text{PesEqW}} \quad (3.13)$$

Reaksiyon sonunda çıkan su için, adipik asit ve ftalik anhidritin mol sayıları önemlidir. 1 mol adipik asit 2 mol su açığa çıkarırken, 1 mol ftalik anhidrit 1 mol su açığa çıkarmaktadır. Stokiyometrik olarak hesaplanan su miktarları, çıkan su olarak denklemde yerine yazılır.

Polyester poliöl reaksiyonunda ise ortalama işlevsellik değeri genel kısımlarda belirtilen denklem 2.7'ye göre hesaplanır.

Reaksiyon sonunda elde edilen polyester poliölün hidroksil sayısı hesaplanır ve hedef hidroksil sayısına yakınlığı gözlemlenir. Hedef hidroksil sayısı ile nihai ürün hidroksil sayısı arasındaki fark ise dietilen glikölün reaksiyon düzeneğinden ne kadar miktarda kaybedildiğinin bir göstergesidir.

3.4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ELDESİ DENEMELERİ

Polyester poliöl reaksiyon denemelerinin istenilen spesifikasyonda olanları sert köpük reaksiyonunda kullanılmıştır. Sert köpük reaksiyonunda kullanılacak olan polyester poliölün istenilen hidroksil sayısında, viskozitede, asidite değerinde ve uygun su muhtevasında olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için Purinova Firmasından muadil polyester poliöl alımı yapılmış ve aynı formülasyon ile sert poliüretan köpük eldesi yapılmıştır. Reaksiyonda kullanılan formüller Frigo [11] ve Matos'un [13] çalışmalarında kullandıkları formüllerdir. Sert poliüretan köpük formülasyonu tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7: Sert Poliüretan Köpük Reaksiyonu Genel Formülasyonu.

Ürün	Miktar (g)
Polyester Polyol	100
Su	3
n-Pentan	6
DMCHA	1,8
TEP	10
Gliserol	3
pMDI	Polyester poliöl, su ve gliseroldeki hidroksil muhtevasına göre hesaplanır.

Sert köpük reaksiyonunda izosiyanat miktarının belirlenmesi için önce denklem 3.14 vasıtasıyla ortalama hidroksil sayısı, daha sonra denklem 3.15 vasıtasıyla izosiyanat ihtiyacı belirlenir. Denklem 3.15 genel kısımlarda verilen denklem 2.36'nın sadeleştirilmiş halidir.

$$\text{Ort. OH\#} = \frac{(\text{mpes} \times \text{OH\#pes}) + (\text{msu} \times \text{OH\#su}) + (\text{mgliserol} \times \text{OH\#gliserol})}{\text{mpolimiks}} \quad (3.14)$$

Ort. OH# : Poliöl karışımının ortalama hidroksil muhtevası (mgKOH/g)

mpolimiks : Poliöl karışımının toplam miktarı (g)

mpes : Polyester poliölün miktarı (g)

msu : Suyun miktarı (g)

mgliserol : Gliserol miktarı (g)

OH#pes : Polyester poliölün hidroksil muhtevası (mgKOH/g)

OH#su : Suyun hidroksil muhtevası (mgKOH/g)

OH#gliserol : Gliserolün hidroksil muhtevası (mgKOH/g)

$$\text{İzosiyanat İhtiyacı (g)} = \frac{(\text{Ort.OH\#}) \times (\text{mpolymiks}) \times (\text{İndeks})}{56100} \quad (3.15)$$

İndeks : İzosiyanat indeks değeri

Reaksiyonda öncelikle 100 gram alınan polyester poliöl numunesi bir plastik bardağa boşaltılıp tartılır. Daha sonra sırası ile gliserol, su, DMCHA, TEP ve n-pentan bardağa boşaltılır. 1000 d/d ile çalışan yukardan karıştırıcı yardımı ile bu karışım iki dakika karıştırılıp homojen hale getirilir. Daha sonra teorik olarak hesaplanan pMDI, karışım üzerine eklenerek 15 sn karıştırılır. Bu süreden sonra bir plastik kaba boşaltılan karışım, başlangıçtan sert köpük oluşumuna kadar reaksiyon profili ölçümleri yapılarak soğumaya bırakılır. 60 dk beklendikten sonra oluşan sert poliüretan köpüğün yoğunluk ölçümü yapılır. Uygun ölçülerde kesilen sert köpük numuneleri basma mukavemeti ve oluşan hücre yapılarının SEM cihazı görüntülemesi için hazırlanır. Elde edilen son ürün köpükler tablo 3.8'deki çatı ve cephe sandviç paneller ile soğuk oda panelleri için kullanılan sert poliüretan köpüklerin referans değer aralığı ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.8: Sert Poliüretan Köpük Son Ürün Kalite Kontrolü Referans Değerleri.

Ölçüm Türü	Çatı ve Cephe Panelleri ⁹	Soğuk Oda Panelleri ¹⁰
Kremleşme Zamanı (sn)	6-12	8-15
Jelleşme Zamanı (sn)	28-50	28-32
Dokunma Zamanı (sn)	38-100	38-46
Serbest Yoğunluk (kg/m ³)	32-48	45-65
Basma Mukavemeti (kPa)	103-345	345-413

Syzcher'in [24] kitabında belirtilen serbest yoğunluk ve basma mukavemeti değer aralığı İngiliz birim sisteminden dönüştürülmüştür. Çatı ve cephe sandviç panelleri için farklı formülasyonlardaki ortalama aralıklar verilmiştir.

Muadil numune ile de denemeler yapılmış ve başlangıç pentaeritritol atık çözeltisinden THF yardımı ile ekstrakte edilmiş, MFC yoğunluklu pentaeritritol atık çözeltisinden sentezlenen polyester poliollerden seçilen numunelere %25 oranında katılmış ve reaksiyon profili ile serbest yoğunluğa etkisi gözlemlenmiştir.

Reaksiyonda polyester poliölün yanı sıra pMDI, köpük reaksiyonu için NCO kaynağı olarak kullanılmıştır. Ayrıca n-pentan ve su köpürtücü madde görevinde silikon hücre açıcı stabilizör olarak, DMCHA (dimetilsikloheksilamin) polyester poliöl ve suyun izosiyanat ile reaksiyonunda katalizör olarak, TEP (triethylfosfat) alev geciktirici kimyasal olarak, gliserol köpüğün daha verimli kürlenmesi için bir yardımcı kimyasal olarak, potasyum asetat ise ortamda bulunan fazla izosiyanat moleküllerinin kendi aralarında trimer yapılar meydana getirmesi için katalizör olarak görev almıştır.

⁹ <http://www.lecron.cn/en/product/p3/2/>, [Ziyaret Tarihi: 11 Mart 2019].

¹⁰ <https://www.flokser.com.tr/kimya/poliuretan-cati-ve-cephe-panelleri>, [Ziyaret Tarihi: 11 Mart 2019].

3.5. DENEMELER SÜRESİNCE YAPILAN ANALİZLER

3.5.1. Etüvde Katı Madde Tayini

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemlerinde kullanılan bu analizde, ürün içerisinde bulunan uçucu bileşenler ayrılarak yüzdece katı madde oranı bulunur. Bu analizde alınan 1 gram civarı numune alüminyum kaba alınır. 120 °C'ye ayarlanan etüv içerisinde bu numune 2 saat bırakılır. Desikatör içine alınıp soğumaya bırakılan üründen, yüzde katı madde oranı denklem 3.16 vasıtasıyla hesaplanır.

$$\%K. M = 1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (3.16)$$

m1: Etüv öncesi numune miktarı (g)

m2: Etüv sonrası çıkan numune miktarı (g)

3.5.2. İletkenlik Ölçümü

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri öncesinde atık çözelti içindeki iletkenlik miktarının ölçülmesi, Orion 4 Star cihazı yardımı ile yapılmıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi içerisine iletkenlik cihazı probu batırılır ve bir süre beklendikten sonra iletkenlik değeri okunur.

3.5.3. pH Tayini

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri öncesinde atığın pH ölçümü Orion 3 Star pHmetre cihazı yardımı ile yapılmıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi içerisine pHmetre probu batırılır ve bir süre beklendikten sonra pH değeri okunur.

3.5.4. Kül Tayini

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri öncesinde atığın içerdiği kül tayini ASTM D 2195 standartına göre yapılmaktadır. İşlem, pentaeritritol atık çözeltisinin önce etüvde kurutulması, sonra çıplak alevde, daha sonrada sülfürik asit ile muamele edilerek yakılması ve meydana gelen külün kütlesinin tayin edilmesi esasına dayanır. İşlemde kullanılan reaktif yoğunluk değeri 1.84 g/cm³ olan sülfürik asittir. Sülfürik asit ise distile su ile hacimce yarı yarıya seyreltilir.

Pentaeritritol atık çözeltisindeki kül tayini başlangıcında, pentaeritritol atığı çözelti halinde olduğundan, ilk olarak etüvde 45 dk kurumaya bırakılır. Eş zamanlı olarak, 50 ml kapasiteli, silika, kuvarz veya platin bir kroze 600°C'ta 15 dakika kızdırılıp, bir desikatörde soğutulur. 0,1 mg hassasiyetle tartılır. Krozeye 0,1 mg hassasiyetle 20 gram numune konulur ve numune bir bek üzerinde, alev aldırılmadan, tamamen yakılır. Soğuduktan sonra kroze ve muhtevası üzerine 10-20 damla sülfürik asit çözeltisi ilave edilir. Karbon tamamen tükeninceye kadar dikkatlice yakılır. 600°C'ye ayarlanmış fırında sabit tartıma kadar numune yakılır. Soğutulur ve 0,1 mg hassasiyetle tartılır. Bu işlemler sonunda yüzde sülfat külü denklem 3.17 yardımı ile bulunur.

$$\% \text{ Sülfat Külü} = (S2/S1) \times 100 \quad (3.17)$$

S2 : Bakiyenin miktarı (g)

S1 : İlk numune miktarı (g)

3.5.5. Gaz Kromatografi Cihazında Pentaeritritol Dağılım Analizi

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri öncesinde ve sonrasındaki pentaeritritol ürünlerinin bileşenlerinin dağılımları, gaz kromatografi cihazı yardımı ile ASTM 2195 standartına göre ölçülmüştür. Numune; piridin çözeltisi içerisinde, hekzametil disilazan desteğinde trimetil klorosilazan ile eterleştirilir. Eterleştirilen bu çözelti gaz kromatografi cihazına enjekte edilir. Pentaeritritol dağılımı grafikten elde edilir.

Kalibrasyonu yapılan ve çalışmaya uygun olan GC cihazının taşıyıcı gazı azot gazı olup, iç basıncı 3,5 bar ve azot debisi 25 ml/dk olacak şekilde ayarlamalar yapılır. Kolon sıcaklığı 18 dakika içinde 190 °C'den 280 °C'ye kadar bir program vasıtası ile çıkarılır.

GC cihazında kullanılan reaktifler hacimsel oranlarla karıştırılıp silizan çözeltisi elde edilir. Kullanılan reaktiflerden hekzametil disilizandan 1ml, trimetil klorosilandan 3 ml ve piridinden 9 ml alınıp politetrafloro etilen kapaklı 17 mililitrelik bir vidalı kapaklı şişeye alınır ve karıştırılır. Diğer taraftan da katı madde oranı belli olan pentaeritritol çözeltisi numunesinden 0,15 gram alınır ve distile su ile kütlece %5 oranına çekilir. %5'lik karışımdan 0,45 gram alınır, numune etüvde kurutulur ve silizan çözeltisi numune içerisine verilir. 15 dk karıştırılan ürün, GC cihazına bir şırınga yardımı ile 1ml beslenir. Kromatogram 350 °C'ye ulaşınca değerler rapor edilir.

Her bir bileşene göre dağılım yüzdeleri GC cihazında mevcut olan denklem 3.18 yardımıyla hesaplanır.

$$Y = \frac{S_c \times A_c \times W_s \times F_j \times 100}{S_s \times A_s \times N_u} \quad (3.18)$$

S_c : Pentaeritritol bileşeninin hassasiyet ayarı

S_s : Dahili standardın hassasiyet ayarı

A_c : Pentaeritritol bileşeninin pik alanı, mm^2

A_s : Dahili standardın pik alanı, mm^2

F_j : Pentaeritritol bileşeni için uygun tepki faktörü

W_s : Dahili standardın ağırlığı, mg

N_u : Numune ağırlığı, mg

Y : Her bir bileşene göre dağılım, %

3.5.6. Polyester Poliolde Asidite Tayini

Polyester poliol reaksiyonunun gidişatını kontrol ve reaksiyon sonundaki dönüşümü gözlemlemek için asidite tayini analizi yapılmaktadır. Analiz ASTM D4662-2003 standardı referans alınarak yapılmıştır.

Reaksiyonda toluen, etanol, fenolftalein çözeltisi ve 0,1N potasyum hidroksit çözeltisi (faktör:0,9948) kullanılmıştır. Bir beher içine alınan etanol ve toluen, çözücü ortam oluşturmak amaçlı eşit hacimlerde kullanılmıştır. Polyester poliol numunesi etanol ve toluen karışımının bulunduğu beher içine yaklaşık 5 gram miktarında alınır, bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımı ile 500 devirde karıştırılır. Polyester poliol numunesi çözününce, dönüm noktasını belirlemek için %1'lik fenolftalein çözeltisi 5 damla karışıma eklenir. Daha sonra 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisi ile bu karışım titre edilir. Sarf edilen potasyum hidroksit değeri kaydedilir. Bu işlemlerden sonra asidite miktarı denklem 3.19'a göre hesaplanır.

$$AI = \frac{56,1 \times N \times f \times sar}{m} \quad (3.19)$$

AI : Numunenin asit indisi değeri (mgKOH/g)

N : KOH çözeltisinin normalitesi (0,1 N)

f : 0,1N KOH çözeltisinin faktörü (f=0,9974)

sar : 0,1N KOH çözeltisinin sarfiyatı (ml)

m : Tartılan numune miktarı (g)

3.5.7. Polyester Poliolde Hidroksil Sayısı Tayini

Polyester poliölün sert poliüretan köpük reaksiyonunda hammadde olarak kullanılması için ihtiva ettiği hidroksil sayısının hesaplanması gereklidir. Hidroksil sayısı, ASTM D 4274-05 standartının asetilasyon usulü test metodu yardımı ile bulunmuştur. Asetilasyon kimyasalı asetik anhidrittir.

Reaksiyonda geri soğutucu altındaki polyester poliöl numunesi, piridin içerisindeki asetik anhidrit çözeltisi ile asitlendirilir. Oluşan asetik asit, sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Numunenin hidroksil sayısı, şahit deney ve deney numunesinin titrasyonu için harcanan, ayarlı sodyum hidroksit çözeltisinin miktarları arasındaki farktan faydalanılarak hesaplanır. Reaksiyonda kullanılan reaktifler, asetik anhidrit, asetilasyon reaktifi çözeltisi, fenolftalein indikatör çözeltisi, 0,5 N sodyum hidroksit çözeltisi ve piridindir.

Reaksiyonda kullanılan asetilasyon reaktifi çözeltisi, 127 ml asetik anhidrit ile 1 lt piridin karışımından oluşur. Bu reaktif günlük olarak hazırlanır ve koyu renkli bir şişede muhafaza edilir. Çözeltinin rengi koyulaşmaya başlayınca kullanımı yapılmaz.

Reaksiyonda kullanılan fenolftalein indikatör çözeltisi, 1 gram fenolftaleinin 100 ml piridin içinde çözülmesi ile elde edilir.

Reaksiyonda kullanılan piridin ise % 0,30 ile %0,45 arasında su ihtivasına sahiptir. Piridin içindeki % su miktarı (A) bu değerlerin altında ise ilave edilecek su miktarı denklem 3.20 ile elde edilir.

$$V_{su} = 4,0 - 9A \quad (3.20)$$

V_{su} : İlave edilecek su hacmi, ml

Hidroksil sayısı ölçümü işleminde öncelikle 0,30-0,33 gram arası polyester poliöl numunesi, hassas terazi yardımı ile tartılır ve 250 mililitrelik şilifli bir erlene boşaltılır. Boş tartım kabı yeniden tartılır ve numune ağırlığı hesaplanır. 25 ml asetilasyon reaktifi erlene ilave edilir. Şlifler 1-2 damla piridin ile ıslatıldıktan sonra 400 mm uzunluğu olan bir geri soğutucuya bağlanır ve ısıtma tablası üzerine konulur. Geri soğutucu altında, 30 dakika uygun şekilde ısıtılır. İşlem sonrası erlen bir su banyosunda 20 °C'ye soğutulur. Geri soğutucu 25 ml distile su ile yıkanır. Soğutulan erlen içindeki çözeltiliye 0,5-1,0 ml arası fenolftalein indikatör çözeltisi ilave edilir ve 0,5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile soluk pembe renk görününceye kadar titre edilir. Titrasyon boyunca çözelti sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığında kuvvetle karıştırılmalıdır. Numune ilavesi yapılmadan aynı şekilde bir şahit deney yapılır. Numunenin titrasyonu için ihtiyaç duyulan sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, şahit deney için ihtiyaç duyulan çözelti hacminin % 80'inden az ise, numune çok fazladır ve analiz daha küçük numune ile yeniden yapılır. Deney sonucunda hidroksil yüzdesi aşağıdaki denklem 3.21 yardımı ile bulunur.

$$\%HS = \frac{(B-V) \times N \times 17,01}{m \times 1000} \times 100 \quad (3.21)$$

V : Numune titrasyonda harcanan sodyum hidroksit hacmi, ml

B : Şahit deney titrasyonda harcanan sodyum hidroksit hacmi, ml

N : Sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

m : Deney numunesinin ağırlığı, g

17,01 : 1 mol hidroksilin molekül ağırlığı, g

3.5.8. Polyester Poliölde Viskozite Tayini

Son ürün polyester poliölün viskozite tayini, Brookfield DV-2T cihazıyla ASTM D 4878-03 standartına göre yapılır. Ürünlerin viskoziteleri belirli spindle ve devir değerlerinde 25 °C'de yapılır. Sıcaklık su banyosu yardımı ile 25 °C'ye getirilir ve dijital problu termometre ile doğrulaması yapılır.

Ölçüm yapılırken uygun spindle cihaza uyarlanır. 7 adet spindle bulunur ve her bir spindle değeri farklı viskozite değer aralığı baz alınarak uygulanır. Spindle-1 0 ile 250 cp aralığında,

spindle-2 250 ile 1.000 cp aralığında, spindle-3 1.000 ile 2.500 cp aralığında, spindle-4 2.500 ile 5.000 cp aralığında, spindle-5 5.000 ile 10.000 cp aralığında, spindle-6 10.000 ile 25.000 cp aralığında, spindle-7 25.000 ile 100.000 cp aralığında değer vermektedir. Spindle numarası arttıkça çap küçülür. Denemelerde devir çoğunlukla 40 d/d olmaktadır.

İşleme başlarken; spindle, numune içeren kaba çentikli kısmı numune içine dalacak şekilde yerleştirilir. Cihazın en üstündeki hava kabarcığı çemberin içine gelecek şekilde kafa ayarlanır. Son değerler raporlanarak ekranda yansıtılır. Örnek ölçüm Ek 5'te verilmiştir.

3.5.9. Polyester Poliol Reaksiyonu Kondensinde Kırılma İndisi Metodu ile Kaybedilen Glikol Tayini

Polyester poliol reaksiyonu esnasında kondens kabına kaçan glikol miktarı, refraktometrede kırılma indisi tayini ile bulunmuştur. Reaksiyonlar öncesinde farklı dietilen glikol konsantrasyonlarında refraktometre yardımı ile kırılma indisleri ölçülmüş, % DEG miktarları ile bunlara karşılık gelen kırılma indisleri arasında korelasyon yapılmış, kondens kabına kaçan % DEG miktarı ise bu korelasyon sayesinde bulunmuştur. DEG, diğer reaktanlar içerisinde kaynama noktası en düşük kimyasaldır. Saf suyun kırılma indisi 1,333 olarak kabul edilir ve cihaz kalibrasyonu buna göre yapılır.

Refraktometre ile kırılma indisi analizi yapılırken numune eklenen kısmının kapağı açılır ve numune camı kuru bir bezle temizlenir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan kondens suyundan 2 damla refraktometreye damlatılır ve kapak kapatılır. Işık ayarı yapılır, en iyi ışık yansıtma ölçüsüne getirilir ve değer okunur. Farklı konsantrasyonlardaki DEG kimyasalının ışık kırınımları arasındaki korelasyon sonucu bir denklem çıkarılmış ve % DEG miktarları denklem 3.22 vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{DEG} = 1306,4 \ln(n) - 377,1 \quad (3.22)$$

Burada n, kırılma indisi değeridir.

3.5.10. Polyester Poliolde Su Tayini

Polyester poliol içerisinde kalan yüzde su miktarı Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Karl Fischer su tayin cihazı yardımı ile ASTM D 4672 standartına göre bulunmuştur. Bu standarta göre ölçüm volumetrik veya otomatik prosedüre göre

yapılmaktadır. Bu reaksiyon, üretilen kükürt trioksit (SO₃) ve hidriodik asitle (HI) reaksiyona girmesi için metanol veya başka bir alkol (ROH) ve piridin (C₅H₅N) veya benzer bir amin (R'N) bulunduğunda gerçekleşir. Reaksiyonlar denklem 3.23 ve denklem 3.24'e göre ilerlemektedir.



Su miktarını belirlemek için, Karl Fischer reaktif maddesi mevcut tüm su tüketilene kadar metanol veya başka bir alkol içindeki numunenin çözeltisine eklenir. Karl Fischer reaktif maddesi bir iyot, kükürt dioksit, imidazol ve amin bileşenli kimyasal içeren bir çözeltiden oluşur.

Otomatik test yöntemi ile yapılan testlerde harcanan reaktifler için Hydranal Coulamat AG-H kimyasalı kullanılmıştır. Üçlü karışım olan bu kimyasal metanol, imidazol ve N,N dimetil dodesilamin içermektedir.

Otomatik Karl Fischer test cihazında otomatik bir buret düzeneği, uygun elektrotlar ve algılama devreleri ile kapalı bir titrasyon haznesi ve analizden sonra çözeltinin çıkarılması için bir vakum sistemi içerir. Ön nötralizasyon adımı otomatiktir. Titrasyonlar hızlıdır ve reaktif tüketimi düşüktür. Oto titratör otomatik olarak tüketimi hesaplar ve su konsantrasyonunu istenilen birimde gösterilir. Düzenek şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Karl Fischer Cihaz Düzenegi.

Ölçümlerde numune alma işlemi bir şırınga vasıtasıyla yapılır. Şırınga boş ve numune alınmış şekilde iki defa ölçülür ve numune miktarı cihaza kaydedilir. Numune beslemeden önce ön titrasyon işlemi yapılır. Bu işlemden sonra yaklaşık 0,5 gram numune eklenir. 1-2 dk içerisinde numunede su bitene kadar reaksiyon devam eder. Reaksiyon bitiminde su miktarı otomatik olarak denklem 3.25 ile ölçülür.

$$\%Su = (Vxf_k)/10W \quad (3.25)$$

V : Numune için harcanan karl fischer reaktifi, ml

f_k : Karl Fischer reaktifi için eşdeğer faktör, mgsu/mlreaktif

W : Kullanılan numune miktarı, g

Karl fischer eşdeğer faktörü daha önce hesaplanır ve herhangi bir sapmanın önlenmesine çalışılır.

3.5.11. Sert Poliüretan Köpükte Reaksiyon Profili Analizi

Sert poliüretan köpük reaksiyonunda reaksiyon ilerlerken kremleşme, jelleşme ve dokunma zamanları ölçümü yapılmaktadır.

Bu işlemde polyester poliöl ve diğer katkıları izosiyanat eklemesi öncesinde, oda sıcaklığında 2 dakika kadar üstten karıştırıcı yardımı ile bir plastik kaptaki karıştırılır. İzosiyanat eklenmesi ile kronometre çalıştırılır ve 15 saniye daha karıştırılan ürün bir plastik kaba aktarılır. Aktarım sonrası kabın seviyesi hemen bir kalem ile işaretlenir. Yükselmenin başladığı, başka bir deyişle reaksiyonun başladığı an kronometre değeri okunur ve kremleşme zamanı olarak kaydedilir. Reaksiyon devam ederken köpük içine bir tel vasıtasıyla iplik oluşumunun varlığı gözlemlenir ve ipliklerin oluştuğu an kronometre değeri jelleşme zamanı olarak kaydedilir. Reaksiyon devam ederken el ile köpüğe dokunulur. Köpüğün ele yapışmasının bittiği zaman kronometre değeri okunur ve dokunma zamanı olarak kaydedilir.

3.5.12. Sert Poliüretan Köpükte Serbest Yoğunluk Ölçümü

Sert poliüretan köpük reaksiyonu sonucu oluşan köpüğün serbest yoğunluğunun belirlenmesi işlemi yapılır. Bu işlemde yaklaşık 5x2,5x2,5 cm ebatlarında kesilen köpük numuneleri bir terazide tartılır ve değer kaydedilir. Daha sonra içi su dolu 1 litrelik mezür terazide tartılır ve tara olarak değer kaydedilir. Kesimi yapılan köpük bir tel vasıtasıyla mezür içine daldırılır. Terazide bu değer de okunur ve kaydedilir. Serbest yoğunluk denklem 3.26 vasıtasıyla hesaplanır.

$$KY = (K-L)/1000 \quad (3.26)$$

KY : Köpüğün serbest yoğunluğu (g/cm³)

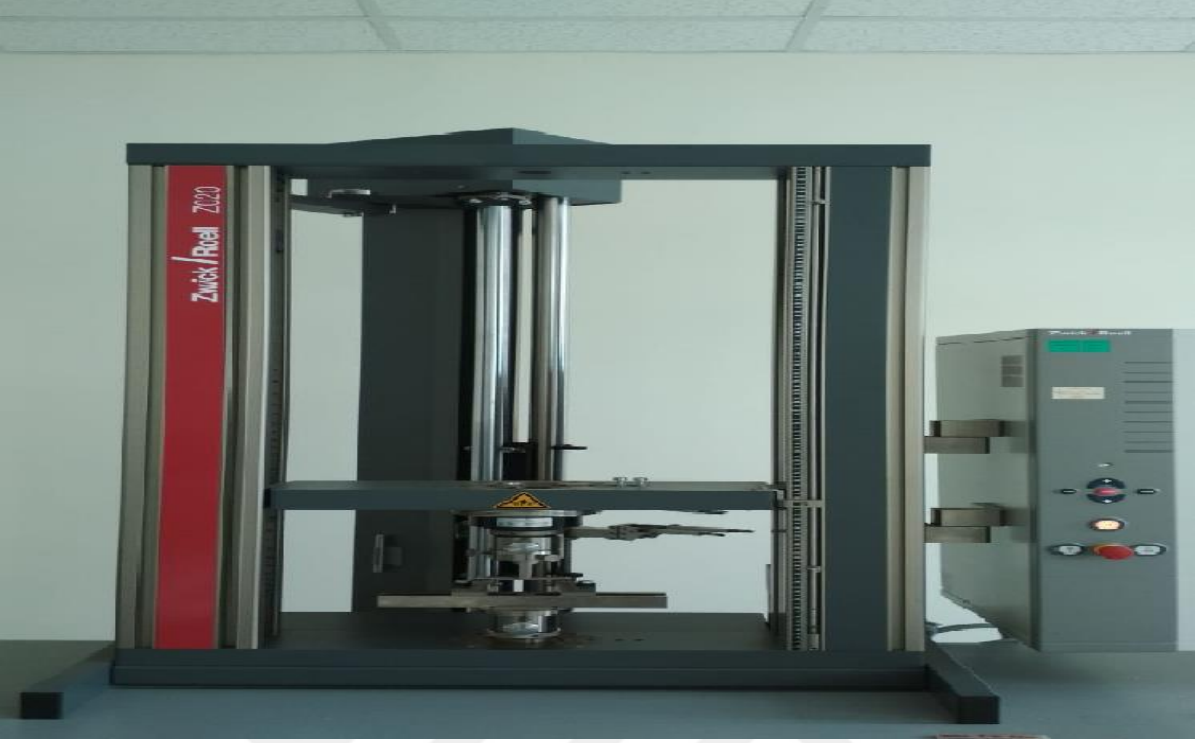
K : Köpüğün ilk tartımı (g)

L : Köpüğün su içindeki tartımı (g)

1000 : Mezür içindeki suyun yoğunluğu (g/cm³)

3.5.13. Sert Poliüretan Köpükte Basma Mukavemeti Ölçümü

Sert poliüretan köpük reaksiyonundan sonra son ürünün basma mukavemeti BS EN ISO 844:2009 standartına göre ölçülmüştür. Ölçümlerde sert poliüretan köpüklerin basma gerilmesi ölçümleri %10 deformasyon esasına göre yapılmıştır. Düzenek şekil 3.10 vasıtasıyla gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Basma Mukavemeti Test Cihazı.

Ölçümler için 5x5x2,5 cm boyutlarında dikdörtgen prizma şeklinde numuneler kesilir. Numune cihazın içerisine konur ve numune yüksekliğinin %10'u kadar düşecek şekilde basma işlemi gerçekleştirilir. Basma işlemi sırasında % deformasyon ve standart baskılar bir grafiğe geçirilir. Grafik eğrisinin yukarıdan aşağıya doğru kırıldığı nokta değeri kaydedilir. İşlemler sırasında; deformasyon yüzdesi (ϵ_m), kPa cinsinden %10 deformasyondaki basma mukavemeti (σ_{10}), kPa cinsinden maksimum basma mukavemeti (σ_m) değerleri ölçülür. %10 deformasyona ulaşmadan tahrip olan numunelerin basma mukavemeti verileri, maksimum basma mukavemeti olarak verilir.

3.5.14. Sert Poliüretan Köpüğün Taramalı Elektron Cihazıyla Görüntülenmesi

Sert poliüretan köpük eldesinden sonra, numune içi hücre oluşumlarının görüntülenmesi için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında FEI Inspect S50 taramalı elektron cihazı (SEM) kullanılmıştır. SEM, bir elektron demeti ile numuneyi tarar ve görüntü elde edilir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşir ve görüntüyü oluşturacak sinyaller üretir. Elektron demetinin konumu ile sinyaller eşleştirilerek görüntüler oluşturulur. Elektron demetinde geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve karakteristik x ışınları bulunmaktadır.

Numuneler 1x1x0,5 cm ebatlarında numuneler hazırlanır ve karbon tabaka ile kaplanıp cihazın numune haznesine yerleştirilir. İletken numune tutucu üzerine iletken bant yapıştırılır. Numuneler 50 ve 100 kat yakınlaştırmalar ile görüntülenir. Ürün ile dedektör arası çalışma mesafesi 10 mm civarındadır. Tarama voltajı 20 kV, spot size katsayısı 2.0 olarak ayarlanmıştır.



4. BULGULAR

4.1. PENTAERİTRİTOL ATIK ÇÖZELTİSİ AYIRMA İŞLEMLERİ BULGULARI

Proses atığı olan pentaeritritol çözeltisinin ayırma işlemleri öncesinde atıkta pH, katı madde, iletkenlik, kül ve katı madde yüzdeleri ölçülmüş ve bu ölçüm sonuçları tablo 4.1 vasıtasıyla gösterilmiştir.

Tablo 4.1: PAÇ Başlangıç Analizleri.

Parametre	Değer
pH	3,48
İletkenlik (μ S)	310
Asidite (mgKOH/g)	0,45
Kül (%)	0,627
Katı Madde (%)	48,88

Pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki pentaeritritol bileşenleri dağılımları GC cihazında analiz edilip tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Başlangıç Atık Çözeltideki Pentaeritritol Bileşenleri Dağılımları.

Pentaeritritol Dağılım	Değer
%MFC	68,44
%MPE	24,15
%DPE	6,14
%MFL	0,27
%TPE	1,0

Bu veriler baz alınarak pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Vakum Distilasyonu ile Arttırılması İşlemi Bulguları

Denemede 3 bar buhar ile ısıtılan reaktörün iç sıcaklığı maksimum 120 °C olmuş ve vakum 190 mbar seviyesine kadar düşürülmüştür. İşlem 25 dakika sürmüş, başlangıç ve bitiş katı madde oranları ölçülmüştür. Ölçümler tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: PAÇ Vakum Distilasyonu İşlemi Sonuçları.

Parametre	Değer
% Başlangıç K.M	48,88
% Bitiş K.M	69,37

Bu işlemden atık içerisindeki su tamamen alınamamıştır. Vakum sonrası konsantrasyonu artan pentaeritritol atık çözeltisi, oda sıcaklığında viskoz bir akışkan olarak bulunmaktadır. Ürünün 90 °C'de ise tamamen akışkan bir sıvı elde edildiği görülmüştür. Deneme sonunda tam olarak istenen katı madde oranına ulaşılamamış ve diğer yöntemlerle denemelere devam edilmiştir.

4.1.2. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması İşlemi Bulguları

Denemede bek alevi ile alttan ısıtılan pentaeritritol atık çözeltisi, kondenser öncesi gaz sıcaklığı 110 °C olduğu anda ilk kondensini vermiştir. Daha sonra sıcaklık 125 °C'ye kadar çıkarılmış, kondenserden kondens gelişimi olmayana kadar işleme devam edilmiştir. İşlem 30 dakika sürmüş, başlangıç ve bitiş katı madde oranlarıyla bazı bulgular tablo 4.4 ile verilmiştir.

Tablo 4.4: PAÇ Derişiminin Basit Distilasyon ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.

Parametre	Değer
Başlangıç K.M (%)	48,88
Bitiş K.M (%)	78,3
İlk Kondens Geliş Sıcaklığı (°C)	110
Ürün Rengi	Koyu

Basit distilasyon yöntemi ile katı madde yüzdesi %78,3 seviyesine kadar çıkarken, bu seviyeden sonra pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki su distile edilememiştir. Üründe koyulaşmalar meydana gelmiş, kondenser öncesi termometre sıcaklığı sürekli azalmıştır. Deneme sonucunda istenen katı madde oranına ulaşılammış ve diğer yöntemlerde denemelere devam edilmiştir.

4.1.3. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Bulguları

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri denemeleri kapsamında ince film buharlaştırıcı denemesi yapılmış ve optimum çalışma şartları tablo 4.5'teki gibi ayarlanmıştır.

Tablo 4.5: İnce Film Buharlaştırıcı Optimum Çalışma Göstergeleri.

Karıştırıcı Devri (d/d)	Besleme Sıcaklığı (°C)	Kondenser Öncesi Sıcaklık (°C)	Isıtıcı Yağ Sıcaklığı (°C)	Vakum (mbar)	Ürün Debisi (kg/dk)
500	32	93	160	250	0,4

Optimum şartlara göre beslenen yaklaşık 9,5 kilogramlık numuneden 7 defa sirkülasyon yapılmış, pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki su, kondenserde sıvı faza geçerek bir kaptan toplanmıştır. Kondens akışı durduğunda ve kondenser öncesi sıcaklık sürekli artan bir pozisyona girdiğinde işlem durdurulmuş ve katı madde analizi yapılmıştır. Başlangıç ve bitiş katı madde analizleri ile kondensdeki katı madde yüzdesi aşağıdaki tablo 4.6 vasıtasıyla verilmiştir.

Tablo 4.6: PAÇ Derişiminin İnce Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.

Parametre	Değer
% Başlangıç K.M	48,88
% Bitiş K.M	67,95
% Kondens Suyu K.M	0,01

İnce film buharlaştırıcı ile pentaeritritol atık çözeltisinin derişiminin arttırılması işleminde çıkılan maksimum katı madde oranı %68 civarındadır. Buharlaştırıcı içerisinde bulunan karıştırıcı tahrik elemanının, ürünü buharlaştırıcı gövde cidarına yayarak ürünün ısı transfer

alanını arttırması ve katı madde yüzdesinin artması beklenmekteydi. İşlem gerçekleşmiş olsa da istenen oran yakalanamamış ve üründe koyulaşmalar meydana gelmiştir. Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri çalışmalarında diğer yöntemlerin denenmesine devam edilmiştir.

4.1.4. Pentaeritritol Atık Çözeltisi Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Bulguları

Düşen film buharlaştırıcıda pentaeritritol atık çözeltisinin içerisindeki suyu ayırmak için çalışma yapılmıştır. Düzenekte optimum çalışma şartları aranmış ve tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: İnce Film Buharlaştırıcı Çalışma Sıcaklıkları ve Basınçları.

Ölçüm Cihazı	Açıklama	Değer
TT1	Ön Isıtma Sonrası Ürün Sıc. (°C)	85
TT2	Huni Girişi Ürün Sıc. (°C)	107
PI-1	Huni Çıkışı Vakum Değeri (mbar)	800
PI-2	Kondenser Çıkışı Vakum Değeri (mbar)	350

TT2 değerinin 99 °C olduğu durumda huni üzeri gözetleme camında kaynamanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. TT2 sıcaklığı, kondens gelişi bitene kadar en fazla 107 °C olmuştur. Deneme 3 saat sürmüştür ve saatlik debi 60 kg/saat olmuştur. Denemede 30 kg numune kullanılmıştır. Kondens tankına kondens birikiminin bittiği ve üründe renk değişimi başladığı anda deneme durdurulmuştur. Konsantre ürünün katı madde içeriği, etüvde katı madde tayini ile ölçülmüştür.

Tablo 4.8: PAÇ Derişiminin Düşen Film Buharlaştırıcı ile Arttırılması İşlemi Sonuçları.

Parametre	Değer
% Başlangıç K.M	48,88
% Bitiş K.M	76,2
% Kondens Suyu K.M	0,02

Düşen film buharlaştırıcıda yapılan denemeler sonucunda istenen katı madde oranına ulaşamamıştır. PAÇ katı madde oranı %76,2 seviyesine çıkarılmış ve bu oran istenen seviyede olmamıştır. PAÇ derişimi arttıkça viskozite artmış ve buharlaştırıcı içerisinde tutunmalar meydana gelmiştir. Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemlerinde diğer yöntemlere devam edilmiştir.

4.1.5. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Suyun Ksilen ile Azeotropik Nokta Oluşturarak Uzaklaştırılması İşlemi Bulguları

Bu denemede pentaeritritol atık çözeltisinin düşen film buharlaştırıcı ile muamelesinden elde edilen numune üzerinden bir su ayırma işlemi çalışması yapılmıştır. Bu numunedan 265 gram miktarınca alınmıştır. Numune içerisindeki su miktarı 63 gram ve buna karşılık gelen ksilen miktarı 95,5 gramdır. Manyetik karıştırıcı devri 600 d/d olup, karıştırma işleminden sonra basit distilasyon düzeneğine alınan karışım maksimum 125 °C'ye çıkarılmıştır. Görülen ilk kondens 88 °C'de oluşmuştur. İşlem sonunda başlangıç ve bitiş katı madde oranları tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: PAÇ İçerisindeki Suyun Ksilen İle Azeotropik Distilasyonu Sonuçları.

Parametre	Değer
% Başlangıç K.M	76,2
% Bitiş K.M	78,6

Ksilen ve su karışımı, literatürdeki azeotropik kaynama noktası olarak bilinen 93,5 °C sıcaklığında kondens vermemiş, aksine daha düşük bir sıcaklık olan 88 °C'de kondens vermiştir. Son katı oranı ise %78,6 olup, istenen katı oranına bu çalışmada da ulaşamamıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemlerinde diğer yöntemlerin denenmesine devam edilmiştir.

4.1.6. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Etil Asetat ile Ekstraksiyonu İşlemi Bulguları

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri kapsamında etil asetat ile ekstraksiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu denemede 480 gram pentaeritritol atık çözeltisi ve 960 gram etil asetat devri 600 d/d olan ısıtıcı problu manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. İşlem sonunda

komponentlerin 85 °C ve 120 °C'deki katı madde ve etil asetat miktarları ile ekstraktın basit distilasyon sonrası tortusundan ve rafınatın filtre üzeri kristalinin etüvde 120 °C'de uçucu bileşenlerinin alınmasıyla elde edilen katı kısımdan pentaeritritol bileşenleri dağılımı yapılmış, sonuçlar ise tablo 4.9'da verilmiştir. Rafinat, rafinat vakum filtre üzeri kristal ve rafinat vakum filtre filtratı analizlerinde 120 °C'de katı madde analizinde katı sadece pentaeritritol bileşenleriyken, 85 °C'de katı madde su ve pentaeritritol bileşenleri toplamı olarak kabul edilmiştir. Etil asetat tüm analizlerde ilk uçurulan bileşen olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4.10: 55 °C'deki PAÇ ile Etil Asetat Ekstraksiyonu Analiz Sonuçları.

Ölçüm Türü	PAÇ Besleme Bileşimi	EtAc:PAÇ 2:1 Ekstrakt	EtAc:PAÇ 2:1 Rafinat	EtAc:PAÇ 2:1 Rafinat Filtre Üstü Kristal	EtAc:PAÇ 2:1 Rafinat Filtrat Kısım
% K.M	48,88	9,29	42	76	24
% MFC	68,44	86,61	-	14,48	-
% MPE	24,15	10,9	-	57,51	-
% DPE	6,14	1,5	-	27,46	-
% MFL	0,27	0,84	-	0,25	-
% TPE	1,0	0,15	-	0,30	-
% Su	51,12	12,76	34,2	8,2	48,1
% EtAc	-	77,95	23,8	15,8	27,9
% EtAc Kaybı 1	-			5,21	
% EtAc Kaybı 2	-			11,7	
% DSKM	-			62,0	
% A.V	-			53,6	

Ekstraksiyon sonucunda polyester polirol reaksiyonu için hazırlanan ekstrakt tortusunun katı madde oranı %62 olup, katı içerisindeki %MFC ve %MFL toplamı %86,61'dir. Bu denemedeki ayırma verimi %53,6 olmuştur. Ekstraksiyon ve basit distilasyon aşamalarında toplam oranında etil asetat kaybı %11,7 olmuştur. Bu verim değerinin ve distilasyon sonrası katı madde oranının istenen oranda olmaması nedeni ile pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri çalışmalarına tetrahidrofurana ile ekstraksiyon yöntemi ile devam edilmiştir.

4.1.7. Pentaeritritol Atık Çözeltisi İçerisindeki Formal Pentaeritritol Yapılarının Tetrahidrofurana ile Ekstraksiyonu İşlemi Bulguları

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri denemelerinde son yöntem olarak tetrahidrofurana ile ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. THF ve PAÇ ekstraksiyonunda önce THF:PAÇ oranı 1,92 seçilerek farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Burada ekstraksiyon işlemi sonrası basit distilasyon işlemi yapılmış, geriye kalan tortu daha sonra ekstrakt katı madde miktarı olarak ölçülmüştür. % DSKM; distilasyon sonrası katı madde oranını, % kayıp THF 1; ekstraksiyon ve dinlendirme sırasındaki kayıp THF oranını, % kayıp THF 2 ise ekstraksiyon, dinlendirme ve basit distilasyon aşamalarındaki toplam kayıp THF oranını vermektedir.

Tablo 4.11: THF Ekstraksiyonunun Farklı Sıcaklıklardaki Bileşen Dağılımları.

Ölçüm Türü	PAÇ	20 °C	20 °C	45 °C	45 °C	55 °C	55 °C
	Besleme Bileşimi	Ekstrakt Bileşimi	Rafinat Bileşimi	Ekstrakt Bileşimi	Rafinat Bileşimi	Ekstrakt Bileşimi	Rafinat Bileşimi
% K.M	48,88	14,28	33,50	14,60	29,77	15,97	23,0
% MFC	68,44	75,40	-	89,07	-	87,10	-
% MPE	24,15	17,39	-	8,09	-	9,80	-
% DPE	6,14	5,37	-	1,67	-	2,0	-
% MFL	0,27	1,0	-	0,8	-	0,61	-
% TPE	1,0	0,84	-	0,37	-	0,49	-
% Su	51,12	19,91	3,0	19,20	10,73	14,03	34,60
% THF	-	65,81	63,50	66,20	59,50	70	42,40
% THF Kaybı 1	-	1,04		2,62		5,46	
% THF Kaybı 2	-	7,25		9,72		12,38	
% DSKM	-	57,0		77,51		68,18	
% A.V	-	81,10		93,40		92,30	

Burada 20 °C ve 55 °C'deki MFC ayırma verimi 45 °C'deki ayırma verimine göre daha düşüktür. 45 °C'de ayırma verim oranının yüksek olması sebebi ile bu sıcaklıkta farklı THF:PAÇ oranlarında çalışmalara devam edilmiştir. Tetrahidrofuranın pentaeritritol atık çözeltilisine göre ağırlıkça 2, 1,92 ve 1,8 kat fazlasıyla yapılan çalışmaların sonuçları tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12: Farklı Oranlarda THF ve PAÇ Ekstraksiyonu Sonuçları-1.

Ölçüm Türü	PAÇ	THF:PAÇ	THF:PAÇ	THF:PAÇ	THF:PAÇ	THF:PAÇ	THF:PAÇ
	Besleme Bileşimi	2:1 Ekstrakt	2:1 Rafinat	1,92:1 Ekstrakt	1,92:1 Rafinat	1,8:1 Ekstrakt	1,8:1 Rafinat
% K.M	48,88	14,95	24,83	14,56	29,77	15,78	31,5
% MFC	68,44	87,33	-	89,07	-	85,1	-
% MPE	24,15	8,86	-	8,09	-	11,92	-
% DPE	6,14	2,18	-	1,67	-	1,86	-
% MFL	0,27	1,19	-	0,80	-	0,78	-
% TPE	1,0	0,44	-	0,37	-	0,34	-
% Su	51,12	18,18	14,37	19,22	10,73	20,23	11,8
% THF	-	66,87	60,8	66,3	59,5	64,13	56,7
% THF Kaybı 1	-	3,54		2,62		2,2	
% THF Kaybı 2	-	10,51		9,72		9,31	
% DSKM		79,9		77,51		75,21	
% A.V	-	94,1		93,4		89,1	

Tetrahidrofuranın pentaeritritol atık çözeltisine göre ağırlıkça 1,5, 1,25 ve 1,1 kat fazlasıyla, 45 °C’de yapılan çalışmaların sonuçları tablo 4.13 vasıtası ile verilmiştir.

Tablo 4.13: Farklı Oranlarda THF ve PAÇ Ekstraksiyonu Sonuçları-2.

Ölçüm Türü	PAÇ Besleme Bileşimi	THF: PAÇ Ekstrakt	THF:PAÇ Rafinat	THF:PAÇ Ekstrakt	THF:PAÇ Rafinat	THF:PAÇ Ekstrakt	THF:PAÇ Rafinat
% K.M	48,88	16,70	32,80	18,87	34,10	20,54	35,69
% MFC	68,44	86,50	-	84,50	-	84,35	-
% MPE	24,15	9,95	-	11,35	-	11,98	-
% DPE	6,14	2,09	-	2,52	-	2,17	-
% MFL	0,27	1,02	-	1,07	-	1,13	-
% TPE	1,0	0,44	-	0,56	-	0,37	-
% Su	51,12	22,80	12,70	25,40	14,40	27,14	15,76
% THF	-	60,50	54,50	55,73	51,50	52,32	48,55
% THF Kaybı 1	-	1,98		2,12		1,89	
% THF Kaybı 2	-	9,18		9,35		9,05	
% DSKM		78,85		77,0		76,14	
% A.V	-	85,60		84,80		84,50	

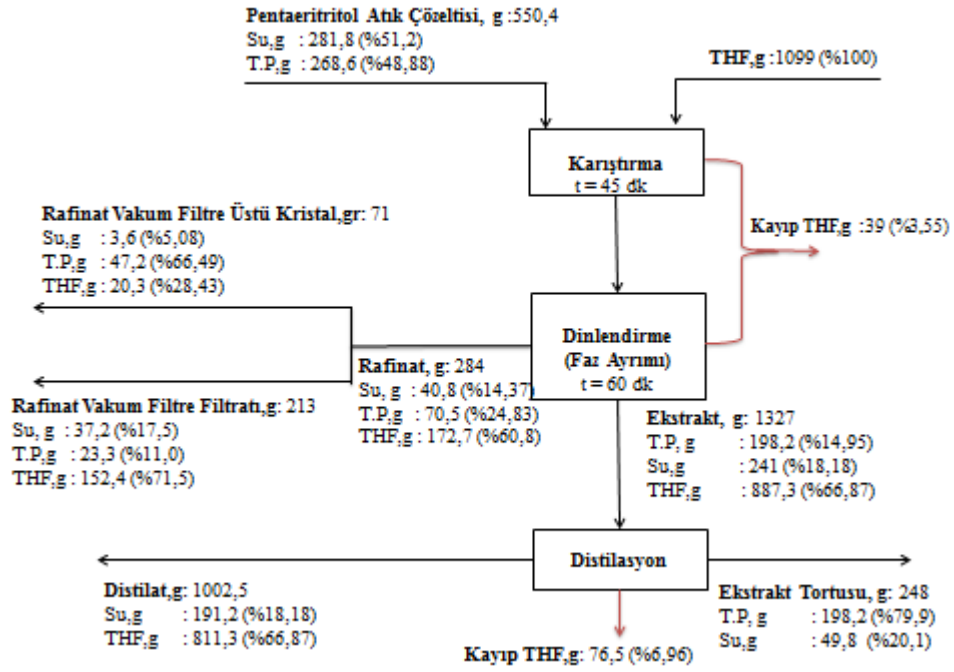
Yapılan çalışmalarda 45 °C'de en ideal THF:PAÇ oranı 2:1 oranıdır. Ayırma verimi THF:PAÇ oranının azalmasıyla doğru orantılı olarak azalmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen rafinat ise oda sıcaklığında bir vakum filtre yardımı ile filtre edilmiş, kristallenebilen pentaeritrol bileşenleri filtre üzerinde katı olarak alınmış, filtrat ise alt bölmede toplanmıştır. THF:PAÇ oranı 2:1 olan çalışmadaki rafinatın vakum filtre üzerinde kalan kristal kısmı, besleme akımı ve ekstraktın gaz kromatografi cihazındaki dağılımları ve içerdikleri katı madde miktarları tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14: THF:PAÇ oranı 2:1 Olan Denemenin Tüm Sonuçları.

Ölçüm Türü	PAÇ Besleme Bileşimi	THF: PAÇ 2:1 Ekstrakt	THF: PAÇ 2:1 Rafinat	THF: PAÇ 2:1 Rafinat Filtre Üstü Kısım	THF: PAÇ 2:1 Rafinat Filtrat Kısım
% K.M	48,88	14,95	24,83	66,49	11,0
% MFC	68,44	87,33	-	1,62	-
% MPE	24,15	8,86	-	67,05	-
% DPE	6,14	2,18	-	31,02	-
% MFL	0,27	1,19	-	0,11	-
% TPE	1,0	0,44	-	0,20	-
% Su	51,12	18,18	14,37	5,08	17,5
% Su + % THF	-	Su: 18,18 THF:66,87	Su: 14,37 THF: 60,8	Su: 5,08 THF: 28,43	Su: 17,5 THF: 71,5
% THF	-	66,87	60,8	28,43	71,5
% THF Kaybı 1	-		3,55		
% THF Kaybı 2	-		10,55		
% DSKM	-		79,9		
% A.V	-		94,1		

THF:PAÇ oranının 2 olduğu denemenin ise kütle denklığı yapılmış ve şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: THF:PAÇ Oranı 2:1 Denemesinin Kütle Denkliği.

Burada toplam THF kaybı %10,51 olurken, ekstraksiyon ve dinlendirme aşamalarında %3,55 THF kaybı yaşanmıştır.

4.2. POLYESTER POLİOL REAKSİYONLARI BULGULARI

Pentaeritritol atık çözeltisi ayırma işlemleri denemelerinde en verimli ve ekonomik yöntem olan THF ile ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakt kısımda elde edilip, basit distilasyon ile beraber bulunduğu THF kimyasalının tamamının ve büyük orandaki suyun uzaklaştırılmasıyla elde edilen ve diğer denemelere göre en düşük su oranına sahip ekstrakt kısımdaki MFC yoğunluklu pentaeritritol atık çözeltisi (EPAÇ), polyester poliöl reaksiyonu için bir hammadde konumuna gelmiştir. Bu ürün ile ilgili özellikler tablo 4.15'te verilmiştir. Burada tablo 2.2 verilerinden faydalanılmıştır.

Tablo 4.15: EPAÇ Bileşenleri Dağılımı ve Gerekli Bilgiler.

Ölçüm Türü	EPAÇ
% K.M	79,9
% MFC	87,33
% MPE	8,86
% DPE	2,18
% MFL	1,19
% TPE	0,44
% Su	21,1
Ortalama MA (g/mol)	147,2
Ortalama İşlevsellik Değeri	2,29

EPAÇ ürünü yanında tüm denemelerde farklı oranlarda zincir uzatıcı olarak DEG kullanılmıştır. Deneme 14 ve deneme 16'da bu iki alkol kaynağına ek çapraz bağlayıcı olarak gliserol kullanılmıştır. Dikarboksilik asit kaynağı olarak ise adipik asit ve ftalik anhidrit kullanılmıştır. Denemelerde katalizör kullanılmamış ve reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Polyester polirol reaksiyon denemelerinin birincisi ve ikincisinde sadece ftalik anhidrit dikarboksilik asit kaynağı olarak kullanılmış, asidite değeri sabit kalana kadar işleme devam edilmiştir. Deney-1'de viskozite değeri 100.000 cP civarında iken, deney-2'de bu miktar DEG miktarının ilk denemeye göre fazla olması ve hidroksil sayısının artışı sebebi ile 80.360 cP değerine indirilmiştir. Viskozite değerlerinin yüksek olması sebebi ile deney-3'te bu oran %50 adipik asit %50 ftalik anhidrit olurken, deney-4'te %75 adipik asit ve %25 ftalik anhidrit yapılmıştır. İlk 4 deneyde asidite miktarlarının sabitlenene kadar devam etmesi ve reaksiyonların bu aşamada bitirilmesi amaçlanmıştır. Bu denemelerde son asidite miktarları 3,5-4,4 mgKOH/g aralığında gerçekleşmiştir. Fakat bu denemelerde viskozitenin hızlı artışından dolayı daha sonraki deneylerde (deney-14 ve deney-16 haricinde) viskoziteyi

düşürmek amaçlı asidite değeri 7 mgKOH/g değeri civarında çalışılmış, buna dayanak olarak Frigo'nun [11] çalışması gösterilmiştir.

İlk 4 deneyden sonraki denemelerin dikarboksilik asit kaynakları %75 adipik asit, %25 ftalik anhidrit olarak kullanılmış, deneme 15'te bu oran %50 adipik asit, %50 ftalik anhidrit olarak formülasyona eklenmiştir.

Deney-5'te dikarboksilik asit kaynaklarınının kendi aralarındaki oranı, %25 ftalik anhidrit, %75 adipik asittir. Bu oran daha sonra yapılacak olan tüm denemelerde kullanılmıştır. Bu reaksiyonda asidite değeri 6,14 mgKOH/g seviyesinde bırakılmış ve daha fazla inmesine müsaade edilmemiştir. %37,7 oranında DEG kaybına rağmen viskozite değeri referans aralıkta bulunmuş ve 15.980 cP olmuştur.

Deney-6'da reaksiyon sıcaklığının 229 °C seviyesine çıkarılması ve ekstra DEG ilavesi yapılmaması sebebi ile hidroksil sayısı 170 mgKOH/g seviyesinde gerçekleşmiştir. Molekül ağırlığının yüksek olması ve bu durumun köpük esnekliğini arttıracığı düşüncesi ile bu ürün sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kullanılmamıştır. İlk 6 denemenin bileşen dağılımları ve bulguları tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-1.

Ölçüm Türü	Deney-1	Deney-2	Deney-3	Deney-4	Deney-5	Deney-6
Hedef OH Sayısı (mgKOH/g)	400	400	400	383	390	400
Reaksiyondaki Değişim DEG (%)	-59,5	-16,9	-25,7	-22,7	-37,7	-54,8
Kaçan ve Eklenen DEG (%)	-59,5 / 0	-16,9 / 0	-25,7 / 0	-22,7 / 0	-37,7 / 0	-54,8 / 0
Nihai OH Sayısı (mgKOH/g)	274	366	347	337	247	170

Tablo 4.16 (Devam): Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-1.

Ölçüm Türü	Deney-1	Deney-2	Deney-3	Deney-4	Deney-5	Deney-6
Son Ürün	DEG: 14,1	DEG: 23,2	DEG: 21,6	DEG: 27,1	DEG: 31,3	DEG: 25,5
Bileşen	EPAÇ: 45,7	EPAÇ: 40,9	EPAÇ: 41,8	EPAÇ: 35,0	EPAÇ: 25,2	EPAÇ: 27,3
Dağılımları	F.A: 40,2	F.A: 35,9	F.A: 18,3	F.A: 9,5	F.A: 10,9	F.A: 11,8
			A.A: 18,3	A.A: 28,4	A.A: 32,6	A.A: 35,4
Dikarboksilik						
Asit Dağılım (%)	F.A: 100	F.A: 100	A.A: 50	A.A: 75	A.A: 75	A.A: 75
			F.A: 50	F.A: 25	F.A: 25	F.A: 25
Alkol						
Reaktan	DEG: 23,6	DEG: 36,2	DEG: 34	DEG: 43,6	DEG: 55,4	DEG: 48,3
Dağılımları (%)	EPAÇ: 76,4	EPAÇ: 63,8	EPAÇ: 66	EPAÇ: 56,4	EPAÇ: 44,6	EPAÇ: 51,7
Pes MW (g/mol)	456,7	333,8	353,2	360,3	481,2	711,6
Pes Ortalama İşlevsellik (F)	2,23	2,18	2,19	2,16	2,12	2,15
Reaksiyon Süresi (saat)	16	17,5	17	15,5	13,5	13
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	215	216	221	216	220	229
Asidite (mgKOH/g)	3,54	3,5	3,7	4,4	6,14	6,65
Viskozite, 25°C (cP)	100.000	80.360	45.090	35.570	15.980	6.600
%H ₂ O	0,35	0,26	0,42	0,55	0,83	0,66

Deney-7 ve deney-8 reaksiyonlarında alkol kaynağı olarak DEG, EPAÇ ürününe göre fazla kullanılmıştır. Bu iki reaksiyonun reaksiyon hızları önceki reaksiyonlara göre daha hızlı olmuş ve 8 saat sonunda asidite değerleri 4,5-5 mgKOH/g seviyelerine inmiştir. Bu

reaksiyonlarda kullanılan dietilen glikol, diğer denemelerde kullanılan dietilen glikollerden farklıdır ve ticari DEG olarak tabir edilmektedir. Reaksiyonlar sonunda düşük viskozite değerleri elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 208 °C civarında olması ve kullanılan dietilen glikolün içerisindeki herhangi bir safsızlığın reaksiyonda katalizör görevi görebileceği düşünülmüş ve bu deneylerin numuneleri sert poliüretan köpük denemelerinde kullanılmamıştır. Denemelere Merck ürünü DEG ile devam edilmiştir.

Deney 9, deney-10 ve deney-12’de nihai üründe alkol dağılımlarında EPAÇ oranları daha yüksek olup, en yüksek oran deney-9’da %71,3 EPAÇ ve %28,7 DEG olarak gerçekleşmiştir. EPAÇ oranının en fazla olduğu deney-9’da viskozite değeri 12.320 cP olarak ölçülmüştür. Bu denemelerde DEG ilaveleri yapılmış, deney-10’da ise başlangıç miktarına göre DEG ilavesi diğer iki denemeye göre fazla yapılmıştır. Deney-10’daki serbest glikolün diğer 2 denemeye göre fazla oranda bulunduğu tahmin edilmektedir. Diğer deneyler ile karşılaştırıldığında, ekstra DEG ilavesine rağmen viskozite değerinin diğer deneylerdeki viskozite değerlerinden yüksek olması, EPAÇ ürününün viskoziteyi arttıran bir faktör olduğunun göstergesidir. Nihai hidroksil sayısı miktarları birbirine yakın olan deney-10 ve deney-12’nin viskoziteleri sırası ile 2.115 cP ve 11.670 cP değerlerindedir. Bu değerlerden anlaşılan yargı ise, serbest glikolün deney-10’da daha fazla bulunduğuudur. Bu 3 deney daha sonra sert poliüretan köpük reaksiyonunda kullanılmıştır.

Deney-11’de ise deney-10’daki fazla DEG kaçağının önüne geçmek için kaçan DEG miktarından fazla DEG ilavesi yapılmış, reaksiyondaki etkisi görülmeye çalışılmıştır. Hedef hidroksil sayısından fazla nihai ürün hidroksil sayısının bulunduğu deneyde, viskozite 318 cP ölçülmüştür. Üründe serbest glikol mevcudiyetinin varlığı tahmin edilmekte ve polyester poliöl reaksiyonunun tam olarak gerçekleşmediği, polimerizasyonun istenilen seviyede tamamlanmadığı düşünülmektedir. Bu ürün sert poliüretan köpük reaksiyonunda kullanılmamıştır.

Deney-7’den deney-12’ye kadar olan çalışmaların bileşen dağılımları ve bulguları tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.17: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-2.

Ölçüm Türü	Deney-7	Deney-8	Deney-9	Deney-10	Deney-11	Deney-12
Hedef OH Sayısı (mgKOH/g)	500	500	400	400	493	400
Reaksiyondaki Değişim DEG (%)	-31,7	-18,3	-7,0	-38	+14,9	-35,8
Kaçan ve Eklenen DEG (%)	-31,7 / 0	-18,3 / 0	-60,5 / +53,5	-130 / +92	-37,9 / +52,8	-97,5 / +61,7
Nihai OH Sayısı (mgKOH/g)	393	445	390	288	508	297
Reaktan Dağılımları (%)	DEG: 37,3 EPAÇ: 27 F.A: 8,9 A.A: 26,8	DEG: 40,8 EPAÇ:26,1 F.A: 8,3 A.A: 24,8	DEG: 18,7 EPAÇ: 47,5 F.A: 8,5 A.A: 25,3	DEG: 24,9 EPAÇ: 34,7 F.A: 10,1 A.A: 30,3	DEG: 46,2 EPAÇ: 24,0 F.A: 7,5 A.A: 22,3	DEG: 25,0 EPAÇ: 35,1 F.A: 10,0 A.A: 29,9
Dikarboksilik Asit Dağılım (%)	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25
Alkol Reaktan Dağılımları (%)	DEG: 58 EPAÇ: 42	DEG: 61 EPAÇ: 39	DEG: 28,3 EPAÇ: 71,7	DEG: 42 EPAÇ: 58	DEG: 65,8 EPAÇ: 34,2	DEG: 41,6 EPAÇ: 58,4
Pes MW (g/mol)	302,1	265,9	318,1	421,1	230,7	408,6
Pes Ortalama İşlevsellik (F)	2,12	2,11	2,21	2,17	2,09	2,17
Reksiyon Süresi (s)	9	8	12,5	15	12	13
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	208	206	215	210	204	223
Asidite(mgKOH/g)	4,57	4,95	7,0	7,1	6,14	6,85
Viskozite,25°C (cP)	873	1.485	12.320	2.115	318	11.670
%H ₂ O	1,1	0,87	1,11	0,57	2,24	0,70

Deney-13'te %DEG miktarı nihai üründe arttırılmış ve reaksiyonda etkisi ile viskozite değerlerini nasıl değiştireceği araştırılmıştır. Son viskozite değerinin 2448 cP, hidroksil sayısı 353 mgKOH/g ölçülmüş ve değerler referans aralıkta kabul edilmiştir. Bu deneme poliüretan köpük reaksiyonunda denenmiştir.

Deney-15'te dikarboksilik asit kaynakları olan ftalik anhidrit ve adipik asitin kendi aralarındaki dağılımı %50-%50 yapılmış ve reaksiyondaki etkisi gözlemlenmiştir. Asiditenin 6,65 mgKOH/g değerinde bırakılmasıyla aromatiklik miktarının yani ftalik anhidrit konsantrasyonunun arttırılması ile viskozite değerlerinde artış beklenmekteydi. Fakat ilave DEG miktarının reaksiyon sonlarında eklenmesi ve polyester poliöl içerisinde fazla miktarda serbest DEG bulunması viskoziteyi düşürmüştür. Bu denemenin numunesi sert poliüretan köpük reaksiyonunda kullanılmıştır.

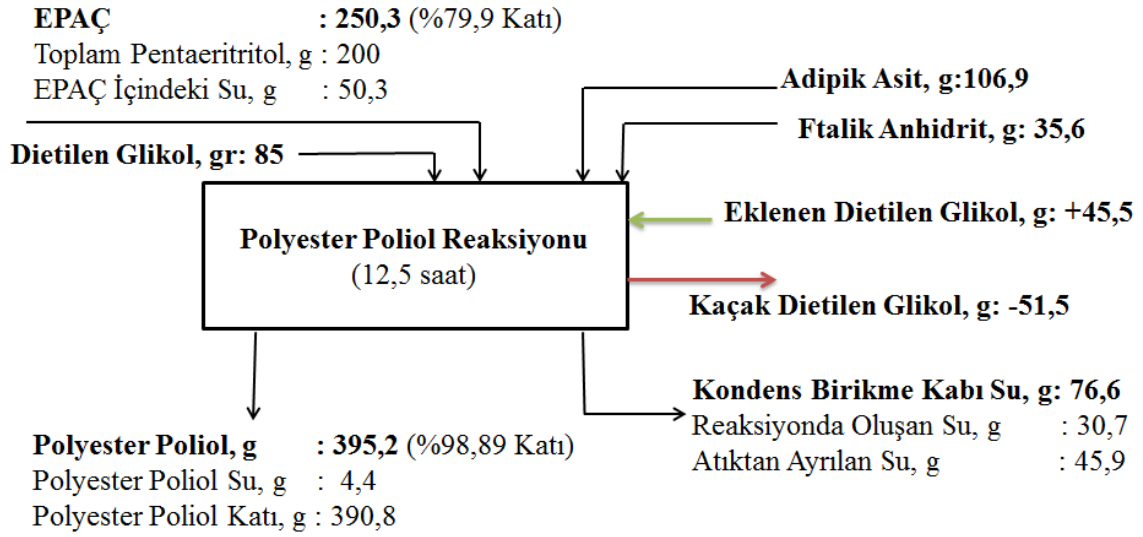
Deney-14 ve deney-16'da işlevsellik değerinin arttırılması amacı ile gliserol kullanılmıştır. Gliserol kullanımı reaksiyonları hızlandırmış, aynı zamanda katalizör kullanmadan 9 saat sonunda asidite değerlerini 1-1,5 mgKOH/g seviyelerine getirmiştir. Reaksiyonun hidroksil sayısının yüksek seviyede tutulmuş ve diğer denemelere göre işlevsellik değeri yüksek tutulmuştur. Bu reaksiyonlarda hidroksil miktarının fazla olması ile asiditenin hızlıca düştüğü gözlemlenmiştir. Bu deneylerin sert poliüretan reaksiyonları yapılarak gliserolün etkisi de gözlemlenmiştir.

Deney-13'ten deney-16'ya kadar olan çalışmaların bileşen dağılımları ve bulguları tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18: Polyester Poliöl Reaksiyonu Deneyleri-3.

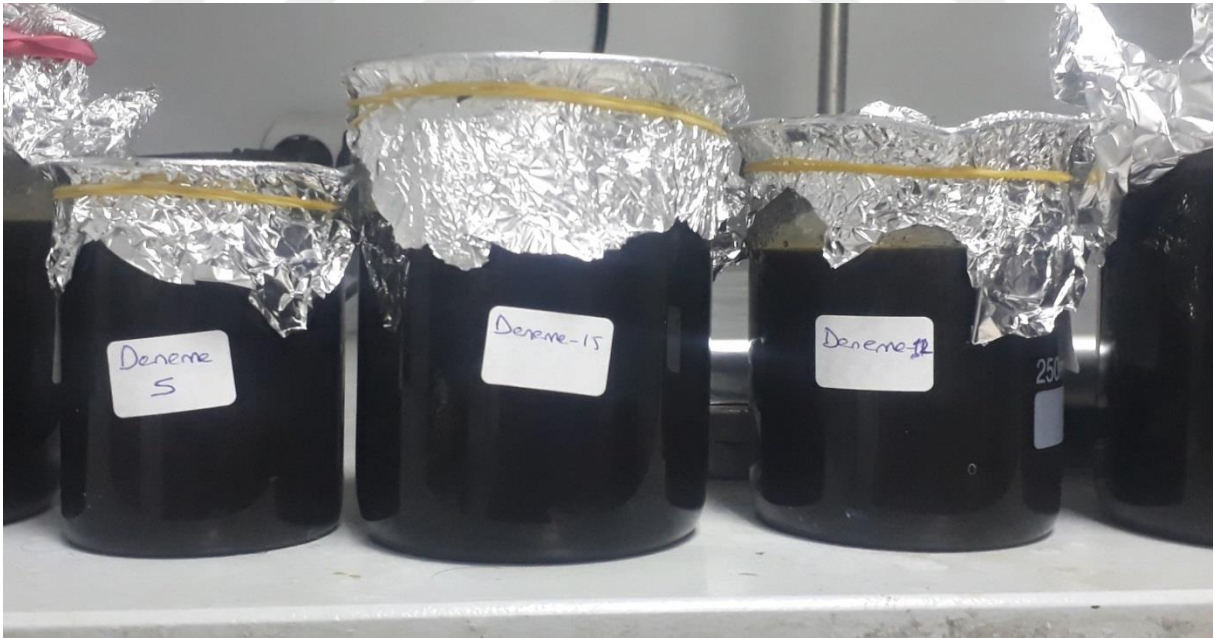
Ölçüm Türü	Deney-13	Deney-14	Deney-15	Deney-16
Hedef OH Sayısı (mgKOH/g)	400	475	400	475
Reaksiyondaki DEG Değişimi (%)	-18,0	-1,2	-37,7	-5,8
Kaçan ve Eklenen DEG (%)	-86 / 68	-29,7 / +27,6	-94,5/+56,8	-64,4 / +58,6
Nihai OH Sayısı (mgKOH/g)	353	472	291	465
Reaktan Dağılımları (%)	DEG:29,9 EPAÇ:32,9 F.A:9,3 A.A: 27,9	DEG:29,7 EPAÇ:23,0 Gliserol:10,5 F.A:9,2 A.A:27,6	DEG: 24,4 EPAÇ: 35,4 F.A: 20,1 A.A: 20,1	DEG:28,8 EPAÇ:23,2 Gliserol:10,8 F.A:9,3 A.A:27,9
Dikarboksilik Asit Dağılım (%)	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 75 F.A: 25	A.A: 50 F.A: 50	A.A: 75 F.A: 25
Alkol Reaktan Dağılımları (%)	DEG: 47,6 EPAÇ: 52,4	DEG: 47,1 Gliserol: 16,6 EPAÇ: 36,3	DEG: 40,8 EPAÇ: 59,2	DEG: 45,8 Gliserol: 17,2 EPAÇ: 37,0
Pes MW (g/mol)	343	280,8	417,3	285,8
Pes Ortalama İşlevsellik (F)	2,15	2,36	2,17	2,37
Reaksiyon Süresi (s)	11	9	11	9
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	220	220	220	215
Asidite (mgKOH/g)	6,75	1,56	6,65	1,07
Viskozite, 25°C (cP)	2.448	2.560	2.089	2.470
% H ₂ O	0,37	0,77	0,43	0,80

Polyester poliöl denemelerinde kütle denklikleri sürekli bir şekilde yapılmıştır. Şekil 4.2’de deney-9 ile ilgili kütle denkliği yapılmıştır.



Şekil 4.2: Deney-9 Polyester Poliöl Reaksiyonu Madde Denkliği.

Bu denemede kondens kabında biriken sıvının kırılma indisi 1,377 olup, bu kırılma indisine göre kondens içerisinde kaçan DEG oranı %40,82 olması gerekmektedir. Reel değer %40,2 olup, kaçak DEG oranı bu orana yakın seyretmektedir. Elde edilen polyester poliöl örnekleri şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: EPAÇ Esaslı Polyester Poliöl Örnekleri.

Viskozite, hidroksil muhtevası ve içerdikleri su yüzdelerine göre seçilen deney-5, deney-9, deney-10, deney-12, deney-13, deney-14, deney-15 ve deney-16 polyester poliöl numuneleri sert poliüretan köpük reaksiyonunda kullanılmıştır.

Tablo 4.19 (Devam): Bazı Polyester Poliöl Denemelerinden Sert Köpük Reaksiyonu Sonuçları.

Parametre	Deney 5	Deney 9	Deney 10	Deney 12	Deney 13	Deney 14	Deney 15	Deney 16
n-Pentan (g)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Gliserin (g)	3	3	3	3	3	3	3	3
Potasyum Asetat (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PMDI (g)	138,9	180,6	151,6	154,1	169,2	202,1	151,6	202,1
Ort. OH (mgKOH/g)	386	499	419	426	470	564	421	559
Kremleşme Zamanı (sn)	25	38	24	24	26	23	23	23
Jel Zamanı (sn)	80	66	51	52	50	35	40	31
Dokunma Zamanı (sn)	150	100	88	75	72	48	60	37
PU Yoğunluk (kg/m ³)	44	46	40	37,4	43,3	42	35,3	41,8

Yapılan sentezlerde serbest yoğunluğu en yüksek olan çalışma kütlece EPAÇ oranının en fazla olduğu deney-9 olup, bu deneyin reaksiyon süreleri de viskozite değerine bağlı olarak yükselmiştir. Serbest yoğunluğun 40 kg/m³ değerinin altındaki deney-12 ve deney-15'te, köpürtücü kimyasal yeterli seviyede reaksiyona girmemiş olabilir. Asiditenin en düşük olduğu deney-14 ve deney-16'nın reaksiyon süreleri de asidite ve viskoziteye bağlı olarak diğer denemelere göre düşmüştür. Oluşan sert poliüretan köpükler şekil 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.20 (Devam): Muadil Polyester Poliölün Sert PU Köpük Reaksiyonuna Etkisi Sonuçları.

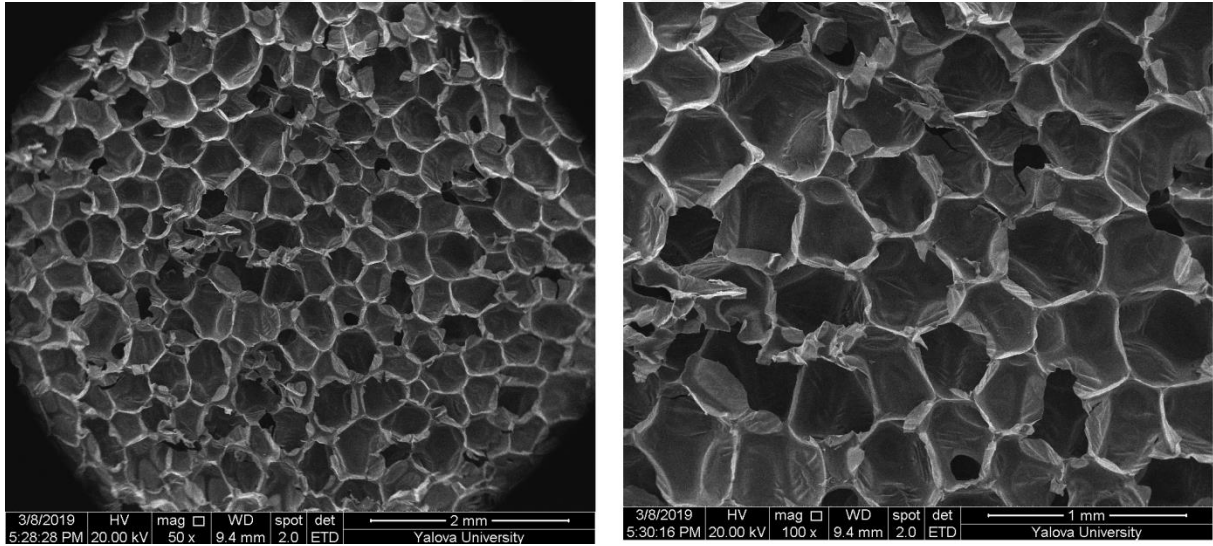
Parametre	Muadil Pes	Deney 5 - Muadil	Deney 9 - Muadil	Deney 12 - Muadil	Deney 13 - Muadil	Deney 15 - Muadil	Deney 16 - Muadil
Su (%)	0,06	0,64	0,97	0,54	0,44	0,34	0,61
Eklenen Su (g)	2,94	2,36	2,03	2,46	2,56	2,66	2,39
Silikon (g)	2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
DMCHA (g)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
TEP (g)	10	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
n-Pentan (g)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Gliserin (g)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Potasyum Asetat (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PMDI (g)	168,3	146,6	177,3	157,3	169,3	156,0	193,3
Ort. OH (mgKOH/g)	466	406,0	491,3	436,0	469,3	432,3	536,0
Kremleşme Zamanı (sn)	23	26	33	24	26	26	24
Jel Zamanı (sn)	37	56	56	50	48	46	32
Dokunma Zamanı (sn)	56	115	78	73	63	60	40
PU Yoğunluk (g/cm ³)	38	43,6	43,6	38	39	35,5	38,7

EPAÇ ürününün polyester poliöl reaksiyonlarında değerlendirilmesi ve akabinde sert poliüretan köpük reaksiyonu sonucu elde edilen numunelerin dayanıklılık ölçümü için yapılan basma mukavemeti testi sonuçları tablo 4.21’de verilmiştir. Burada ek olarak muadil polyester poliölün sert poliüretan köpük reaksiyonu sonucu elde edilen numune de test edilmiştir.

Tablo 4.21: Basma Mukavemeti Testi Sonuçları.

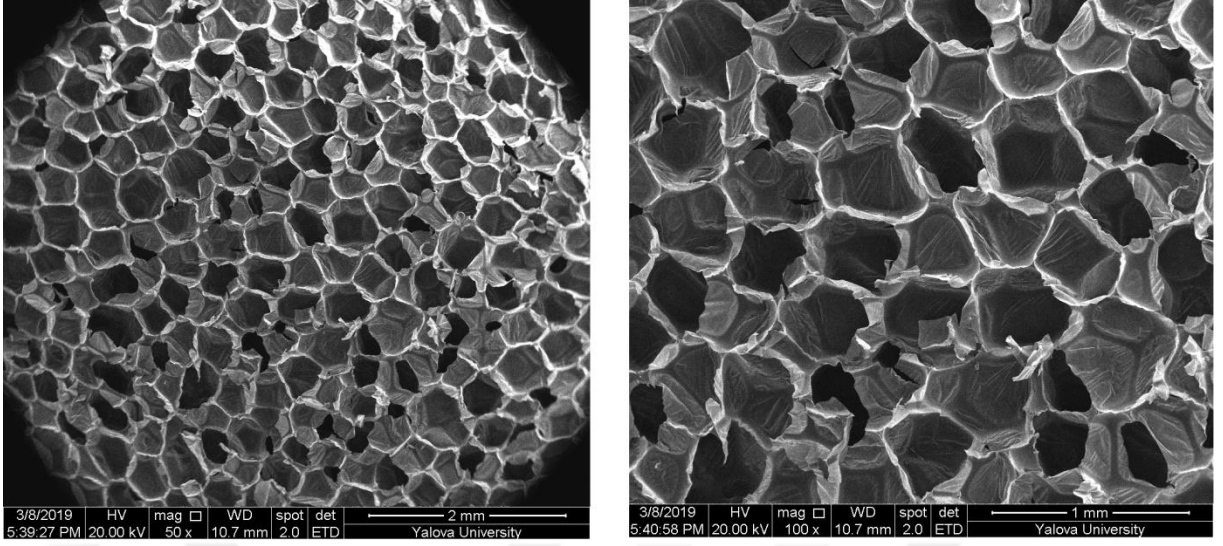
Deney No	Muadil Numune	Deney 5	Deney 9	Deney 10	Deney 12	Deney 13	Deney 14	Deney 15	Deney 16
σ_{10} (kPa)	160,85	76,81	361,18	86,68	118,21	136,8	223,15	79,11	323,75

Basma mukavemeti testi yapılan tüm numunelerin SEM cihazı ile iç gözenek yapıları incelenmiştir. Üretilen sert köpüklerin iç yapısı SEM cihazı ile 50 ve 100 kat büyütülerek çıkarılmıştır. Deney-9 polyester poliöl numunesi ile yapılan sert poliüretan köpüğün iç yapısı şekil 4.5 vasıtasıyla gösterilmiştir.



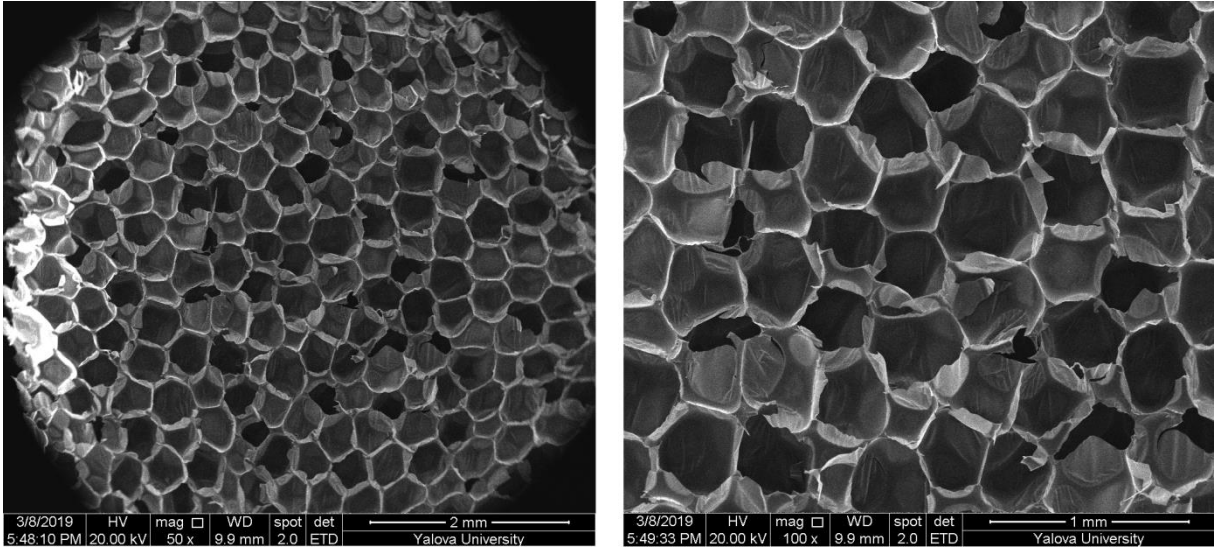
Şekil 4.5: Deney 9 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.

Deney-12 polyester poliöl numunesi ile yapılan sert poliüretan köpüğün iç yapısı şekil 4.6 vasıtasıyla gösterilmiştir.



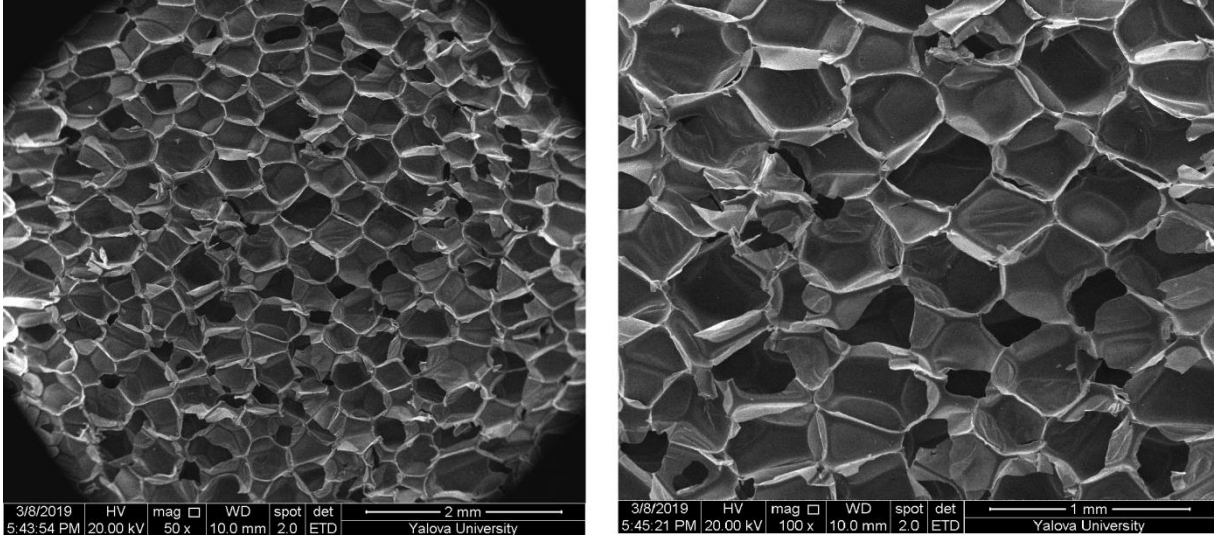
Şekil 4.6: Deneş 12 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.

Deneş-16 polyester poliöl numunesi ile yapılan sert poliüretan köpüğün iç yapısı şekil 4.7 vasıtasıyla gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Deneş 16 Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.

Muadil polyester poliöl numunesi ile yapılan sert poliüretan köpüğün iç yapısı şekil 4.8 vasıtasıyla gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Muadil Polyester Poliöl Sert Poliüretan Köpük SEM Görüntüleri.

Sert poliüretan köpüklerin SEM cihazı ile görüntülenmesi yapılmış, hücre yapıları ve çaplarında çok büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. EPAÇ reaktantının fazla oranda kullanıldığı deney-9 ve deney-12 ile polyester poliöl reaksiyonunda diğer denemelerden farklı olarak reaktantlarından biri gliserol olan deneme-16'da SEM görüntülerine göre hücre çapları ortalama 0,4 mm'dir. Bu ölçüm, muadil polyester poliöl oluşturularak elde edilen köpüğün hücre çapı ile benzerlik göstermektedir. Hücre düzeni ve açıklığı muadil polyester poliöl de dahil tüm denemelerde benzerlik göstermektedir. Hücre açıcı stabilizörlerin oranı tüm denemeler için uygun görünmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünya poliöl sektörünün %21'lik bir kısmını oluşturan polyester poliöl ürününün eldesi, tetrahidrofüran ile ekstraksiyon işlemi sonucunda ekstrakt kısımda ayırımı yapılan MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisinden elde edilmiş, bu ürün sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kullanılmıştır. Pentaeritritol atık çözeltisi ile polyester poliöl üretimi dünya literatüründe çok çalışılan bir konu olmayıp, son çalışma 1996 yılında Roberto Frigo tarafından yapılan çalışmadır. Literatürde bilgilerinin kısıtlı olması, çalışmaların ilerleyişini yavaşlatmış ve yöntemlerin bizler tarafından belirlenmesine sebep olmuştur.

Pentaeritritol atık çözeltisinin ayırma işlemleri denemeleri sonucunda, ekonomi ve verimlilik anlamında en uygun yöntem olan THF ile ekstraksiyon yöntemi ile ilerlenmiş, bu yöntemle elde edilen MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisinin polyester poliöl reaksiyonunda kullanılması ve bu polyester poliölün sert köpük reaksiyonunda kullanılması işlemlerinin yorumlanması yapılmıştır.

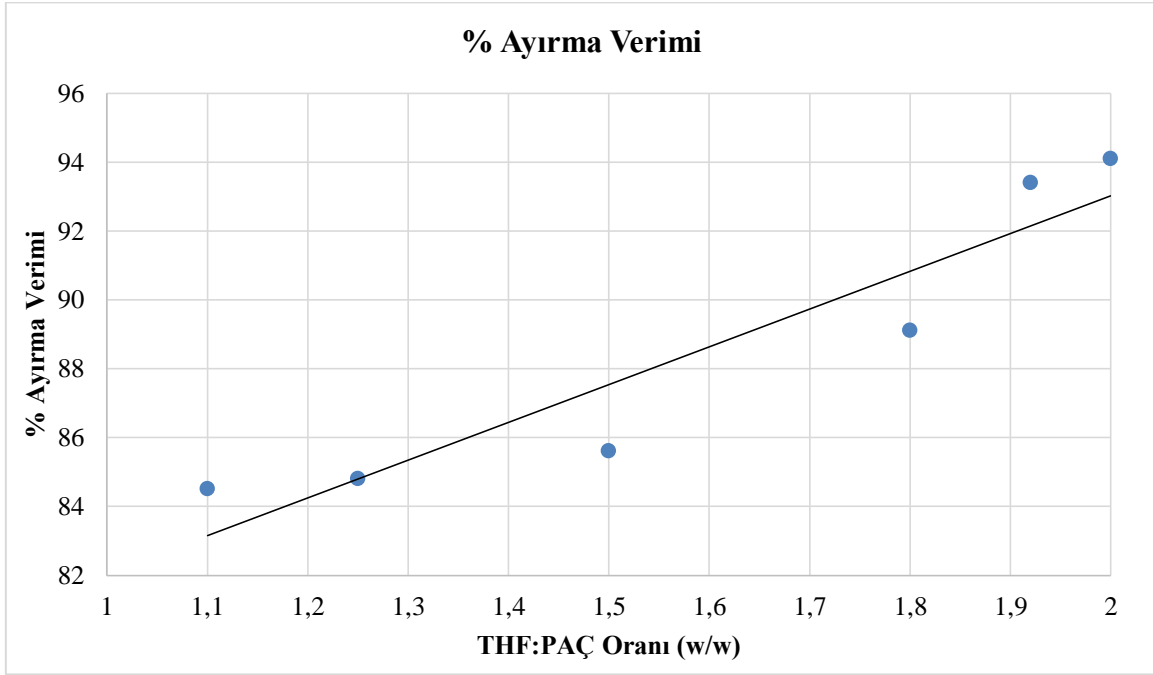
Pentaeritritol atık çözeltisinin ayırma işlemlerinde sadece atığın derişiminin artırılması için kullanılan yöntemler; vakum ile distilasyon, basit distilasyon, ince film buharlaştırıcı ile derişim artırma, düşen film buharlaştırıcı ile derişim artırma, ksilen ile azeotropik nokta oluşturarak pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki suyu ayırma yöntemleridir. Bu denemeler içerisinde, pentaeritritol atık çözeltisini en çok derişik hale getiren çalışmalar basit distilasyon ve ksilen ile azeotropik nokta oluşturarak pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki suyu ayırma yöntemleriydi. Bu yöntemlerle katı madde seviyesi %78-79 aralığında gerçekleşmiştir. Bu seviyelerden daha yüksek seviyelere çıkılamamasının en büyük sebebi olarak; pentaeritritol atık çözeltisi içerisindeki bazı yapıların hidrofilik yapıda olabilmesi ve suyu tam olarak bırakmaması olarak gösterilebilir.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda atık içerisindeki MPE ve DPE kristallerinin pentaeritritol sisteminde yeniden kullanılması ekonomik açıdan daha mantıklı bulunmuş ve atık içerisindeki MFC kısmın etil asetat ve tetrahidrofüran çözücüleri ile ayırımı gerçekleştirilmiştir.

Etil asetat ile yapılan çalışmada, etil asetatın kaynama noktasına yakın bir sıcaklık olan 55 °C’de çalışma yapılmıştır. Ekstraksiyon sonucunda polyeşter poliöl reaksiyonu için hazırlanan ekstrakt tortusunun katı madde oranı %62 olup, katı içerisindeki %MFC ve %MFL toplamı %86,61’dir. Bu denemedeki ekstraksiyon verimi beklenenden düşük gerçekleşmiştir. Ayrıca ekstrakttaki toplam formal pentaeritritöl bileşenlerinin oranının yüksek olmasına rağmen toplam katı oranının %62 seviyesinde kalması, başka bir deyişle su oranının yüksek kalması polyeşter poliöl reaksiyonunda istenen bir durum değildir.

Tetrahidrofuran ile ekstraksiyon çalışmaları, pentaeritritöl atık çözeltisi ayırma işlemleri için en verimli yöntem olarak göze çarpmıştır. Burada Jacobs’un [8] çalışmalarında belirtilen oran olan THF:PAÇ 1,92:1 (w/w) oranı kullanılmıştır. 20 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarındaki ayırma verimleri ölçülmüş ve en uygun sıcaklık 45 °C olarak bulunmuştur. 55 °C’de yapılan denemede 45 °C’de yapılan denemelere göre ortalama %2,66 oranında daha fazla THF kaybı gerçekleşmiştir. 55 °C’deki THF ekstraksiyonu ile elde edilen ayırma veriminin, 45 °C’ye göre daha fazla olması beklenirken, bu durum THF miktarının ekstraksiyon aşamasında %5,46 seviyesinde kaybı nedeniyle düşmüştür. Bu nedenle THF:PAÇ oranı bir miktar daha düşmüş ve bu düşüş ayırma veriminin de düşmesine sebebiyet vermiştir. Ekstrakt fazdaki THF miktarı azalmış ve bu sebeple ekstrakte edilen MFC miktarı azalmıştır.

Farklı THF:PAÇ oranlarında da 45 °C’de denemeler yapılmıştır. THF:PAÇ oranı azaldıkça ayırma veriminin de aynı doğrultuda azaldığı gözlemlenmiştir. Farklı oranlardaki ayırma verimleri şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1: 45 °C'deki Farklı THF:PAÇ Oranlarına Göre Ayırma Verimleri.

45 °C'de farklı THF:PAÇ oranlarında denemeler yapılmış ve en uygun oran 2:1 oranı olarak hesaplanmıştır. 1,92 oranlı çalışma her ne kadar 2 oranlı çalışmanın ayırma verim oranına yakın olsa da polyester polioller reaksiyonlarında reaktan olarak kullanılan, başlangıç pentaeritritol atık çözeltisinden elde edilen MFC ağırlıklı pentaeritritol atık çözeltisi, bu oranlarda hammadde olarak hazırlanmıştır. EPAÇ içerisindeki formal yapılar toplamı %88,24 olarak bulunmuştur. Ayrıca bu orandaki çalışmada elde edilen EPAÇ ürününün distilasyon sonrası katı madde yüzdesi de %79,9 olmuş ve tüm çalışmalardaki en yüksek katı madde oranı bu çalışmada yakalanmıştır. Elde edilen son ürün içerisinde bulunan hidrofilik pentaeritritol bileşenlerinin bulunduğu, polyester poliollerün polimerizasyonu esnasında dönüşeceği ve açığa çıkan suyun da vakum ile çekileceği ön görülmüştür.

THF ile ekstraksiyon yöntemi ile pentaeritritol atık çözeltisinden elde edilen EPAÇ, polyester polioller deneyleri için reaktan olarak kullanılmış, bu deneylerin viskozite, hidroksil sayısı, asidite ve su yüzdelerinin referans aralığa uygunluğu gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler ile ilgili yorumlar yapılmıştır.

EPAÇ esaslı elde edilen polyester polioller ürününün hidroksil sayısının, sert köpük reaksiyonu için önemi büyüktür. Poliüretan reaksiyonunda hidroksil sayısının yüksekliği köpük sertliğini arttıracak ve hidroksil ile izosiyanat grubunun üretan bağlarının zincirlerini uzatması ile

basma mukavemetine pozitif etki yaratacaktır. Denemelerde köpük reaksiyonunda kullanılan numunelerin hidroksil sayıları 247-472 mgKOH/g arasındadır.

Polyester poliollerde asidite değerinin 6-7 mgKOH/g seviyelerine geldiğinde sonlandırılması ile hızlı viskozite artışının önüne geçilmiştir. Asidite değerinin 5 mgKOH/g seviyesinin altına inmesi ile viskozitenin hızlı bir artış gösterdiği görülmüştür. Bunun sebebi; polikondenzasyon reaksiyonunda oluşan poliollerin birbirleri ile sürekli bir şekilde reaksiyona girmesi ve molekül ağırlığı daha büyük polimer yapıların meydana gelmesi, bunun sonucunda da viskozitenin hızlı bir şekilde artması olarak gösterilmiştir.

Polyester poliollerde aromatik dikarboksilik asit kaynağı olan ftalik anhidritin kullanımı ilk denemelerde farklı oranlarda yapılmış, viskozite artışı sebebi ile aromatiklik alifatik bir asit olan adipik asit ile kırılmıştır. Uygun oran ve asidite değerinde istenilen viskozite değerine ulaşılmıştır. Viskoziteye sebebiyet verebilecek yüksek işlevsellik değerli çapraz bağlayıcılar kullanılmamıştır.

Deney-7 ve deney-8'de ticari DEG kullanılmış ve reaksiyon çok hızlı ilerlemiştir. Bu etkinin sebebi olarak; DEG içerisindeki safsızlıkların, reaksiyonda katalizör etkisi oluşturabileceği ve bunun da reaksiyonu hızlandırabileceği ihtimali gösterilmiştir.

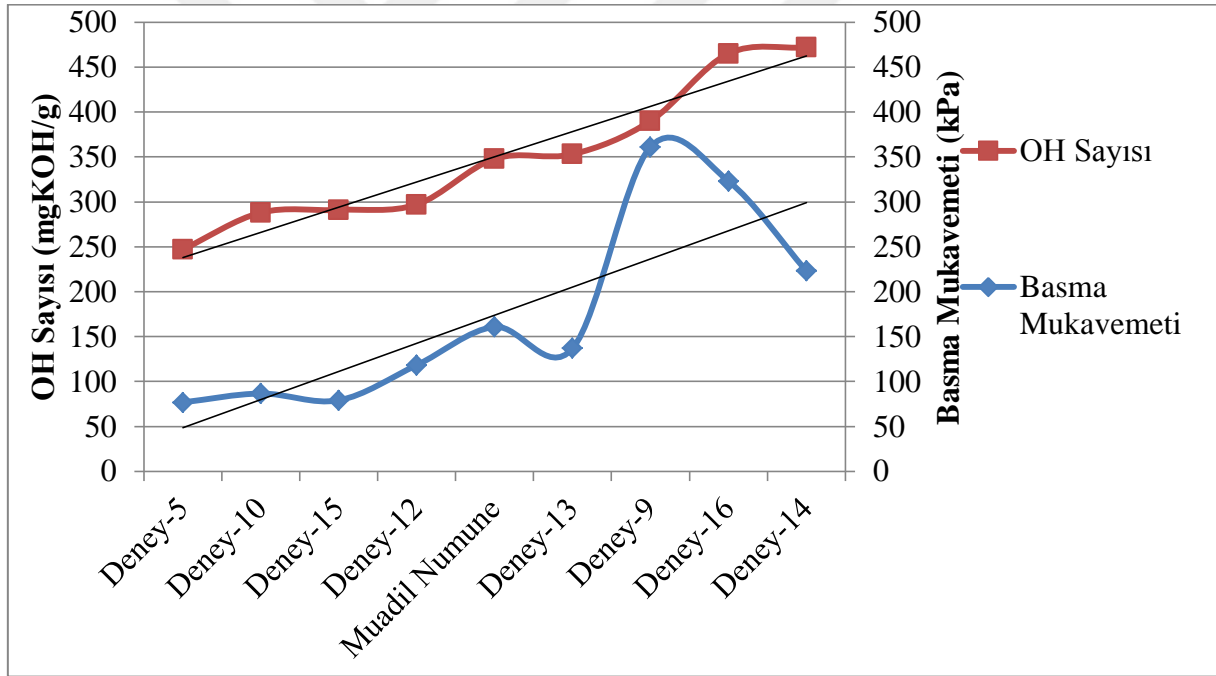
Gliserol kullanılan denemelerde asidite miktarı 1-1,5 mgKOH/g seviyesine inmiş, viskozite miktarı da uygun referans aralıklarında gerçekleşmiştir. Gliserol kullanılan reaksiyonlarda hidroksil sayısı ve işlevsellik değeri diğerlerine göre yüksek olup, asit konsantrasyonunun tüm reaksiyon karışımına oranla daha düşük olması reaksiyonu hızlandırmıştır. Bu numunelerden sert poliüretan köpük reaksiyonları yapılarak gliserolün etkisi gözlemlenmiştir.

Üretilen tüm polyester poliollerin içerisinde uygun referans değerlere sahip olan deney-5, deney-9, deney-10, deney-12, deney-13, deney-14, deney-15 ve deney-16 numunelerinden sert poliüretan köpük elde edilmiştir.

Farklı asit değerlerinde sentezlenen polyester polioller ile gerçekleştirilen sert poliüretan köpük denemelerinde, asit değerinin artışına bağlı olarak poliüretanın reaksiyon süreleri de artmaktadır. Viskozite değerini referans aralığına getirebilmek için 6-7 mgKOH/g aralığında bırakılan polyester poliollerin, poliüretan ürünlerine etkisi sadece reaksiyonlarda yavaşlama olarak görülmüştür. Bu yavaşlama sert poliüretan köpük reaksiyonunda kullanılan DMCHA

katalizörünün miktarı artırılarak istenilen değerlere getirilebilir. Muadil polyester polioller ve deney-9, deney-12, deney-13, deney-14, deney-16 ile yapılan polyester polioller genel anlamda çatı ve cephe sandviç paneller için üretilen sert poliüretan köpüklerin referans aralıklarında bulunmaktadır. Bunlardan deney-16'dan üretilen sert poliüretan köpük ise hem çatı ve cephe sandviç panel için hem de soğuk oda panelleri için kullanılabilir.

Yapılan çalışmalarda glkol kaçaklarına ve eklenen DEG miktarlarına bağlı olarak elde edilen polyester poliollerin, hidroksil sayısı da farklı miktarlarda bulunmuştur. Bu farklı hidroksil sayılı polyester poliollerden elde edilen sert köpüklere basma mukavemeti testi uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre hidroksil sayısının yüksekliği yani molekül ağırlığının düşük olması, basma mukavemetinin artmasına sebebiyet vermiştir. Polyester poliollerin hidroksil sayılarının basma mukavemetine etkisi şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Hidroksil Sayısının Basma Mukavemeti Etkisi.

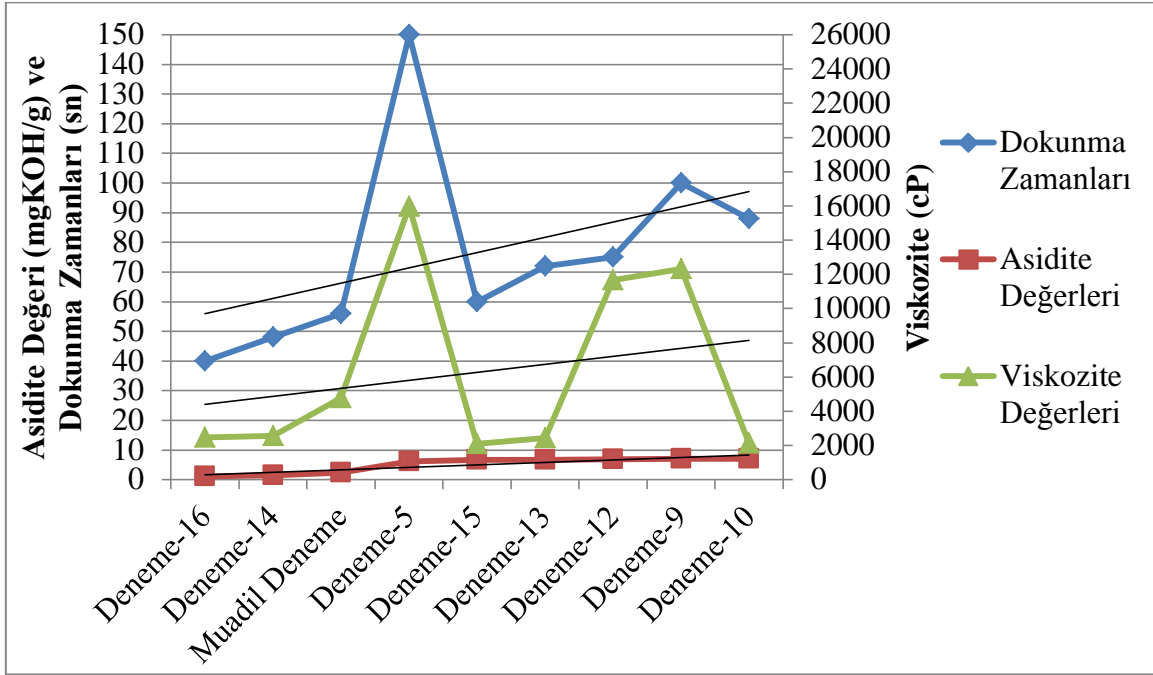
Polyester poliollerin hidroksil sayısının azalması, molekül ağırlığının artması anlamına gelmektedir. Poliüretanlardaki sertlik aromatik yapıları sayesinde izosiyanatlar ile kazanılmaktadır. Hidroksil sayısının yüksek olması aynı zamanda kullanılacak olan izosiyanat miktarını arttıracığından poliüretanın sertlik değerinin de dolaylı yoldan artmasına sebebiyet verecektir. Elde edilen sonuçlar da bu doğrultuda gerçekleşmiştir. Deney-14 ve deney-16'da üretilen polyester poliollerin üretiminde kullanılan gliserolün sert poliüretan köpük

reaksiyonunda basma mukavemeti miktarını yükselttiği gözlemlenmiştir. Şekil 5.2’de de görülüyor ki hidroksil sayısı arttıkça basma mukavemeti artmaktadır. Buna ek olarak EPAÇ oranının en fazla olduğu deney-9 polyester poliölünün poliüretan reaksiyonu sonucu elde edilen köpük numunesinin basma mukavemeti diğerlerine göre daha yüksektir. Bu durum MFC yoğunluklu pentaeritrol atık çözeltisinin poliüretan köpüğün mukavemetini nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır.

Sert poliüretan köpüklerin basma mukavemeti testleri ölçümünde görülen bir başka negatif etki de polyester poliöl reaksiyonunda ilave edilen dietilen glikolün dikarboksilik asit ile reaksiyona girememesi, yani reaksiyon sonunda fazla monomerin kalmasıdır. Fazla monomer mevcudiyeti viskoziteyi azaltmakta ve izosiyanat ile reaksiyon sırasında daha esnek yapıların oluşmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak hidroksil sayısının da düşük olması, basma mukavemetlerini düşürmektedir.

Sert poliüretan köpük yoğunluk değerleri, n-pentan kimyasalının sert poliüretan köpük reaksiyonu öncesi poliöl karışımı esnasında uzaklaşabildiğinden bir miktar düşebilmektedir. Bilindiği gibi n-pentanın kaynama noktası 36 °C’dir.

Poliüretan reaksiyonlarında ilk olarak su ile izosiyanat reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun başlaması ile birlikte CO₂ oluşmakta ve karışım krem görünümü alarak şişmeye başlamaktadır. Şişmeye başlama anına kremleşme zamanı denmektedir. Ardından yapıdaki hidroksiller ile birlikte izosiyanat reaksiyonları başlamakta ve zincirler uzamaya başlamaktadır. Zincirlerin uzamaya başladığı an ise jel zamanı olarak adlandırılır. Yapıdaki tüm hidroksillerin izosiyanatlar ile tamamen reaksiyona girmesi ile oluşan köpük kurumaya başlar ve bu ana da dokunma zamanı denmektedir. Polyester poliölün molekül ağırlığının veya viskozitesinin yüksek olması, kremleşme ve jel zamanına doğrudan etki etmemekle beraber, tüm hidroksil sonlu yapıların izosiyanat ile reaksiyona girme süresini uzatacağından dolayı dokunma zamanına direk olarak etki ettiği gözlemlenmiştir. Yalnız, viskozitenin ve asidite değerinin yüksekliği de dokunma süresini yükseltmektedir. Asidite ve viskozite değişiminin dokunma zamanına etkisi şekil 5.3’te gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Viskozite ve Asidite Değerlerinin Dokunma Zamanlarına Etkisi.

Kremleşme zamanının tüm denemeler içinde en düşük 23 sn seviyesine indirilmesine rağmen, referans aralıklarda görülmemektedir. Bu süreyi kısaltmak için asiditeyi ve viskozite değerlerini azaltmak, asiditenin artması ile viskoz hale gelen polyester poliöl ürününün viskozitesinin azalması için reaktan olarak polietilen glikol gibi viskozite düşürücü kimyasallar kullanılması düşünülebilir.

Muadil polyester poliöl numunesi ve EPAÇ esaslı polyester poliollerin karışımı ile elde edilen numunelerin reaksiyon sürelerinde azalmalar meydana gelmiştir. Bu etkinin olması, muadil numune ve EPAÇ esaslı polyester poliölün karışımı ile elde edilen numunenin ortalama asidite miktarının azalması ve bu numunelerle yapılan sert köpüklerin reaksiyon sürelerini düşürmesi olarak açıklanmaktadır. Deney-16'nın muadil denemeye göre hidroksil sayısının yüksek olmasına rağmen, asidite miktarının muadil numuneye göre az olması ve viskozite miktarının düşük olması nedeni ile muadil numune deney-16'nın reaksiyon sürelerini kısaltmamıştır.

Sert poliüretan köpüklerin SEM cihazı görüntülemesinde, hücre yapılarında ve çaplarda çok büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. Ortalama 1 milimetrelilik düzlemde 2,5 hücre oluşmakta, kapalı ve açık hücre dağılımları homojen görünmektedir.

Pentaeritritol atık çözeltilisinin THF ile ekstraksiyonu sonucu ekstrakt kısımda elde edilen MFC yoğunluklu pentaeritritol atık çözeltilisi, polyester poliollerin reaksiyonunda bir hammadde olarak kullanılabilir. Çalışmanın devamı olarak; bu polyester poliollerin asidite değerlerinin düşürülmesi, sert poliüretan köpüklerin reaksiyon süreleri için önemli bir parametredir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen polyester poliollerin reaksiyonunda asidite değerinin düşüşü ile artan viskozite değerinin önüne geçebilmek için viskozite düşürücü kimyasallar (polietilen glikol gibi) kullanılabilir. Ayrıca sert poliüretan köpük reaksiyonunda jelleşme süresinin düşürülmesi için köpürtücü madde olarak kullanılan suyun miktarının azaltılması, hidroksil ihtiva etmeyen başka bir köpürtücü kimyasalın daha fazla ilave edilmesi ve kullanılan amin katalizör miktarının artırılarak sert poliüretan köpük sentezlenmesi önerilebilir. Üretilen köpüklerdeki alev geciktirici kimyasal oranları değiştirilerek, yanmazlık testi ile köpüklerdeki etkileri ölçülebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Graham, R.J., 1992, *An acetaldehyde supply mechanism for the improved production of pentaerythritol*, Thesis (MSc), University of Johannesburg.
- [2]. Hubacher, M.H., Matheson, Stream, V., Matheson, A.M., 1940, Process for purifying pentaerythritol, US Patent No. 2,223,421., *United States Patent Office*.
- [3]. Eek, L., 1998, Process for the preparation of pentaerythritol, US Patent 5,741,956., *United States Patent Office*.
- [4]. Al-Mughaid, H., Grindley, T.B., Robertson, K.N., Cameron, T.S., 2003, New potential dendritic cores: Selective chemistry of dipentaerythritol, *Canadian Journal of Chemistry*, 81(6), 505-516.
- [5]. Trevoy, L.W., Myers, M.E., 1963, Pentaerythritol derivatives: I. Mechanism of formation of dipentaerythritol¹, *Canadian Journal of Chemistry*, 41(3), 770-776.
- [6]. Li, L., Kamiya, Y., Okuhara, T., 2003, Catalytic dehydration of pentaerythritol to dipentaerythritol over heteropoly compounds, *Applied Catalysis A*, 253(2003), 29-32.
- [7]. Barth, R.H., Ridgewood, Snow, J.N., 1949, Production of formals of pentaerythritol, US Patent 2,464,430., *United States Patent Office*.
- [8]. Jacobs, M.J., 1983, Process for refining waste liquor, US Patent 4,418,226., *United States Patent Office*.
- [9]. Remensnyder, J.P., Metuchen, N.J., Bowman, P.I., and Barth, R.H., 1948, Manufacture of polypentaerythritols, US Patent 2,441,597., *United States Patent Office*.
- [10]. Al-Mughaid, H., Grindley, T.B., 2006, Selective chemistry of tripentaerythritol - Synthesis of scetals and their derivatives¹, *Canadian Journal of Chemistry*, 84 (4), 516-521.
- [11]. Frigo, R., Viola, I., 1996, Polyester polyols particularly for the production of rigid polyurethane foams, Europan Patent Application EP 0 743 334 A1, *Europan Patent Office*.
- [12]. McIntyre, J.E., 2004, *The historical development of polyesters*, Modern Polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters, In: Scheirs, J., and Long, T.E. (ed.), Chapter 1, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, ISBN: 0-471-49856-4, 3-27.
- [13]. Matos, S.F.S., 2010, *Study for the production of polyesters polyurethanes at pilot plant scale*, Thesis (MSc), High Institute of Engineering of Lisbon.
- [14]. Sonnenschein, M.F., 2014, *Polyurethanes : Science, technology, markets, and trends*, John Wiley & Sons, Incorporated, Michigan, USA.

- [15]. Vogt H.C., Ile, G., Patton Jr., J.T., 1977, Process for the preparation of polyester polyols, US Patent 4,018,815., *United States Patent Office*.
- [16]. Yıldız, B., 2006, *Çinko borat katkılı poliüretan filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Yağcı, Y.E., 2004, *Synthesis of polyols for the preparation of biodegradable polyurethanes*, Thesis (MSc), University of Durham.
- [18]. Türel, B., 2013, *Synthesis and characterization of phosphine oxide and sulfone containing polyurethanes*, Thesis (PhD), Istanbul Technical University.
- [19]. Mukerjee, S.L., Tabor, R., Emerson, A.W., Wrabel, E.D., Brown, M.T., Kowsky, J.R. and Kellerman, M.D., Christy, M.R., 2015, Polyester polyols from thermoplastic polyesters and dimer fatty acids, WO 2015/171433 A1., *The Patent Cooperation Treaty*.
- [20]. Ionescu, M., 2005, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, UK, ISBN: 978-1-84735-035-0.
- [21]. Vaidya, U.R., 1988, *Synthesis kinetics and characterization of novel unsaturated polyesters and polyurethanes*, Thesis (PhD), Savitribai Phule Pune University.
- [22]. Carraher, C.E., 2003, *Seymurs/Carraher's Polymer Chemistry*, 6th ed., CRC Press, Florida, USA, ISBN: 0-8247-0806-7.
- [23]. Edlund, U., Albertson, A.C., 2003, Polyesters based on diacid monomers, *Advanced drug delivery reviews*, 55 (2003), 585-609.
- [24]. Szycher, M., 2013, *Szycher's handbook of polyurethanes, second edition*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, USA, ISBN: 978-1-4398-6313-8.
- [25]. Açıkalın, E., 2011, *Preparation of waterborne polyurethane-OMt nanocomposites*, Thesis (PhD), Istanbul Technical University.
- [26]. Yıldız, B., 2016, *New functional polyols for polyurethanes*, Thesis (PhD), Istanbul Technical University.
- [27]. Furtwengler, P., Avérous, L., 2018, Renewable polyols for advanced polyurethane foams diverse biomass resources, *Polymer Chemistry*, 9, 4258-4287.
- [28]. Karaman, M.O., 2008, *Polietilen tereftalat (PET) tan poliester poliöl sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü.
- [29]. Saçak, M., 2010, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 978-975-8640-27-0.
- [30]. Mandal, B.M., 2013, *Fundamentals of polymerization*, World Scientific, 5 Tah Tuck Link, Singapore, ISBN: 978-981-4322-46-1.

- [31]. Moldoveanu, S., 2015, *Solvent Extraction*, Modern sample preparation for chromatography, In: David, V. (ed.), Chapter 6, Elsevier Science & Technology, N.C., USA, ISBN: 978-0-444-54319-6, 132-185.
- [32]. Free, M.L., 2013, *Hydrometallurgy : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Incorporated, New Jersey, USA, ISBN: 978-0-444-54319-6.
- [33]. Kislik, V.S., 2011, *Solvent Extraction : Classical and novel approaches*, Elsevier Science & Technology, Oxford, U.K, ISBN: 978-0-444-53778-2.
- [34]. Sorensen, E., 2014, *Principles of binary distillation*, Distillation : Fundamentals and principles, In: Gorak, A., & Sorensen, E., Chapter 4, Elsevier Science & Technology, San Diego, ISBN: 978-0-123-86547-2, 145-186.
- [35]. Domingos, B., Michael F.D., 1988, The simple distillation of homogeneous reactive mixtures, *Chemical Engineering Science*, 43 (3), 541-550.
- [36]. Vogelpohl, A., 2015, *Distillation: The theory*, De Gruyter Inc., Berlin/Boston, ISBN: 978-3-110-29284-8.
- [37]. Klein, A., 2008, *Azeotropic pressure swing distillation*, Thesis (PhD), Berlin Technical University Department of Process Sciences.
- [38]. Gmehling, J., Menke, J., Krafczyk, Fischer, K., Fontaine, J.C., Kehianian, H.V., 2011, *Azeotropic data for binary mixures*, CRC handbook of chemistry and physics, 92th ed., In: Haynes, W.M. (ed.), Chapter 6, CRC Press, Hoboken, USA, ISBN: 978-1-439-85512-6, 210-228.
- [39]. Atmaca, S., 2010, *Azeotropik özelliğe sahip bazı karışımların faz denge verileri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [40]. Gürses, Ö.L., 1986, *Gıda İşletme Mühendisliği-II*, A.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Ankara.
- [41]. Çataltaş, İ., 1964, *Çok tesirli evaporatörler ve yaklaşık değerlerle çözüm metodu*, http://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/ffa23e06d04acb0_ek.pdf?dergi=34, [Ziyaret Tarihi: 24 Şubat 2019].
- [42]. Xu, L., Ge, M., Wang, S., Wang, Y., 2004, Heat-transfer film coefficients of falling film horizontal tube evaporators, *Desalination*, 166 (2004), 223-230.
- [43]. Prost, J.S., Gonzalez, M.T., Urbicain, M.J., 2006, Determination and correlation of heat transfer coefficients in a falling film evaporator, *Journal of Food Engineering*, 73 (4), 320-326.
- [44]. Pelzer, P., 1993, Thin film evaporator, *US Patent 5,256,250.*, *United States Patent Office*.

EKLER

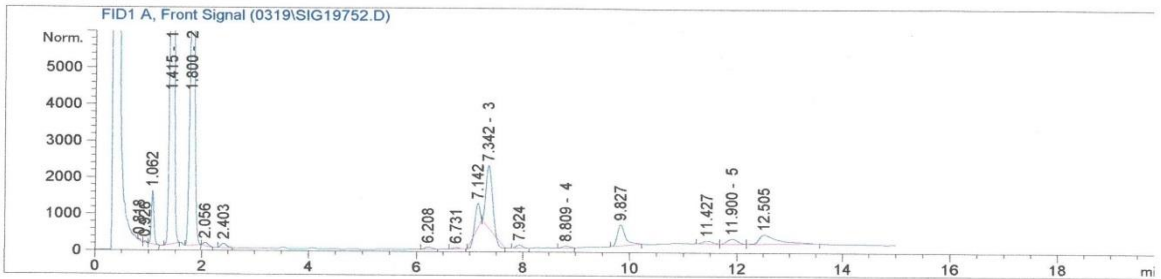
EK 1. Pentaeritrol atık çözeltisi karakterizasyonu GC sonucu

Data File C:\CHEM32\2\DATA\1018\SIG19752.D
 Sample Name: 1892

```

=====
Acq. Operator   : ÇAGATAY
Acq. Instrument : Instrument 2                      Location : Vial 1
Injection Date  : 10/3/2018 2:54:34 PM
Inj Volume     : Manually

Acq. Method    : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METOD.M
Last changed   : 10/3/2018 2:34:58 PM by ÇAGATAY
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METOD.M
Last changed   : 10/3/2018 3:09:34 PM by ÇAGATAY
                (modified after loading)
Sample Info    :
=====
  
```



Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/3/2018 12:13:52 PM
Multiplier:    : 1.0000
Dilution:      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
1.415	BB S	1.04237e5	4.97949e-4	68.446911	1	
1.800	BB S+	5.54740e4	3.30187e-4	24.154401	2	
7.342	BB	1.29481e4	3.59198e-4	6.133213	3	
8.809	BB	456.53448	4.41150e-4	0.265587	4	
11.900	BB	1821.03613	4.16376e-4	0.999888	5	

Totals : 100.000000

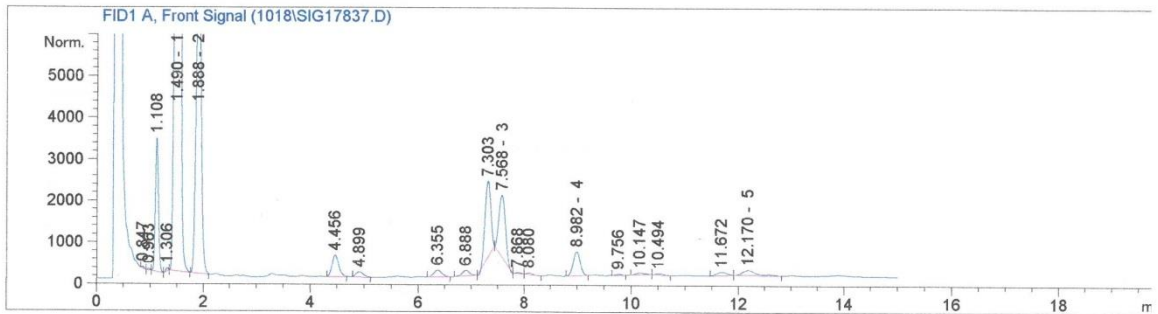
Summed Peaks Report

EK 2. THF ekstraksiyonu EPAÇ GC sonucu

Data File C:\CHEM32\2\DATA\1018\SIG17837.D
 Sample Name: EKSTRAT

```

=====
Acq. Operator   : ÇAGATAY
Acq. Instrument : Instrument 2           Location : Vial 1
Injection Date  : 10/3/2018 8:40:44 PM
                                           Inj Volume : Manually
Acq. Method     : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METOD.M
Last changed    : 10/3/2018 6:37:35 PM by ÇAGATAY
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METOD.M
Last changed    : 10/3/2018 8:55:45 PM by ÇAGATAY
                  (modified after loading)
Sample Info     :
=====
  
```



Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :    10/3/2018 12:13:52 PM
Multiplier:         :      1.0000
Dilution:           :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
1.490	BB S	3.40554e5	4.73891e-4	87.333513	1	
1.888	BB +	5.19490e4	3.15073e-4	8.857374	2	
7.568	BB	1.23798e4	3.25031e-4	2.177473	3	
8.982	BB	5300.74561	4.15059e-4	1.190594	4	
12.170	BB	2062.89258	3.95085e-4	0.441046	5	

Totals : 100.000000

Summed Peaks Report

EK 3. THF ekstraksiyonu pentaeritritol atık çözeltisi rafinatı vakum filtre üstü kristali GC sonucu.

Data File C:\CHEM32\2\DATA\1018\SIG17836.D

Sample Name: FİLTRE USTU KATI

```

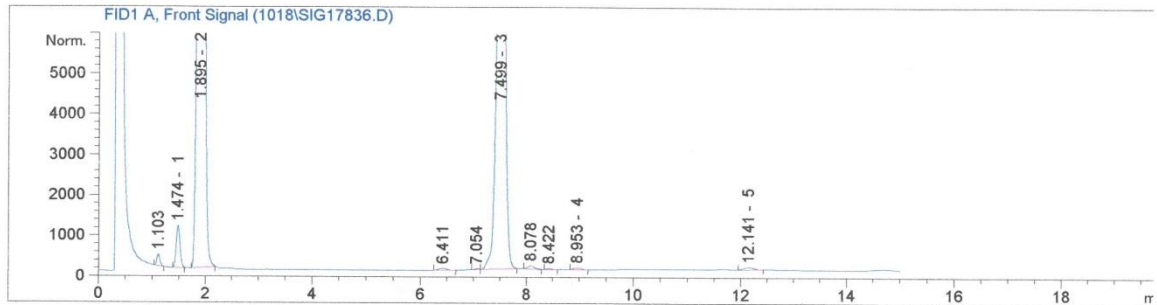
=====
Acq. Operator   : ÇAGATAY
Acq. Instrument : Instrument 2                      Location : Vial 1
Injection Date  : 10/3/2018 6:22:33 PM
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method     : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METHOD.M
Last changed    : 10/3/2018 6:07:15 PM by ÇAGATAY
                 (modified after loading)

Analysis Method : C:\CHEM32\2\METHODS\PENTA 1 METHOD.M
Last changed    : 10/3/2018 6:37:34 PM by ÇAGATAY
                 (modified after loading)

Sample Info     :
=====

```



Normalized Percent Report

```

=====
Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 10/3/2018 12:13:52 PM
Multiplier:     : 1.0000
Dilution:       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
1.474	BB	5108.06299	4.73891e-4	1.625218	1	
1.895	BB S+	3.16994e5	3.15073e-4	67.056278	2	
7.499	BB	1.42133e5	3.25031e-4	31.016774	3	
8.953	BB	387.47903	4.15059e-4	0.107978	4	
12.141	BB	730.42841	3.95085e-4	0.193752	5	

Totals : 100.000000

Summed Peaks Report

EK 4. Karl fischer metoduyla polyester poliolda su tayini analiz sonuçları.

T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
Merkezi Araştırma Laboratuvarı

ayı : 89186067-000-E.1900001838
onu : Test ve Analiz Hk.

21/01/2019

Sayın Kimya Müh. Çağatay SÖNMEZ
(MKS Marmara Entegre Kimya San. A.Ş)

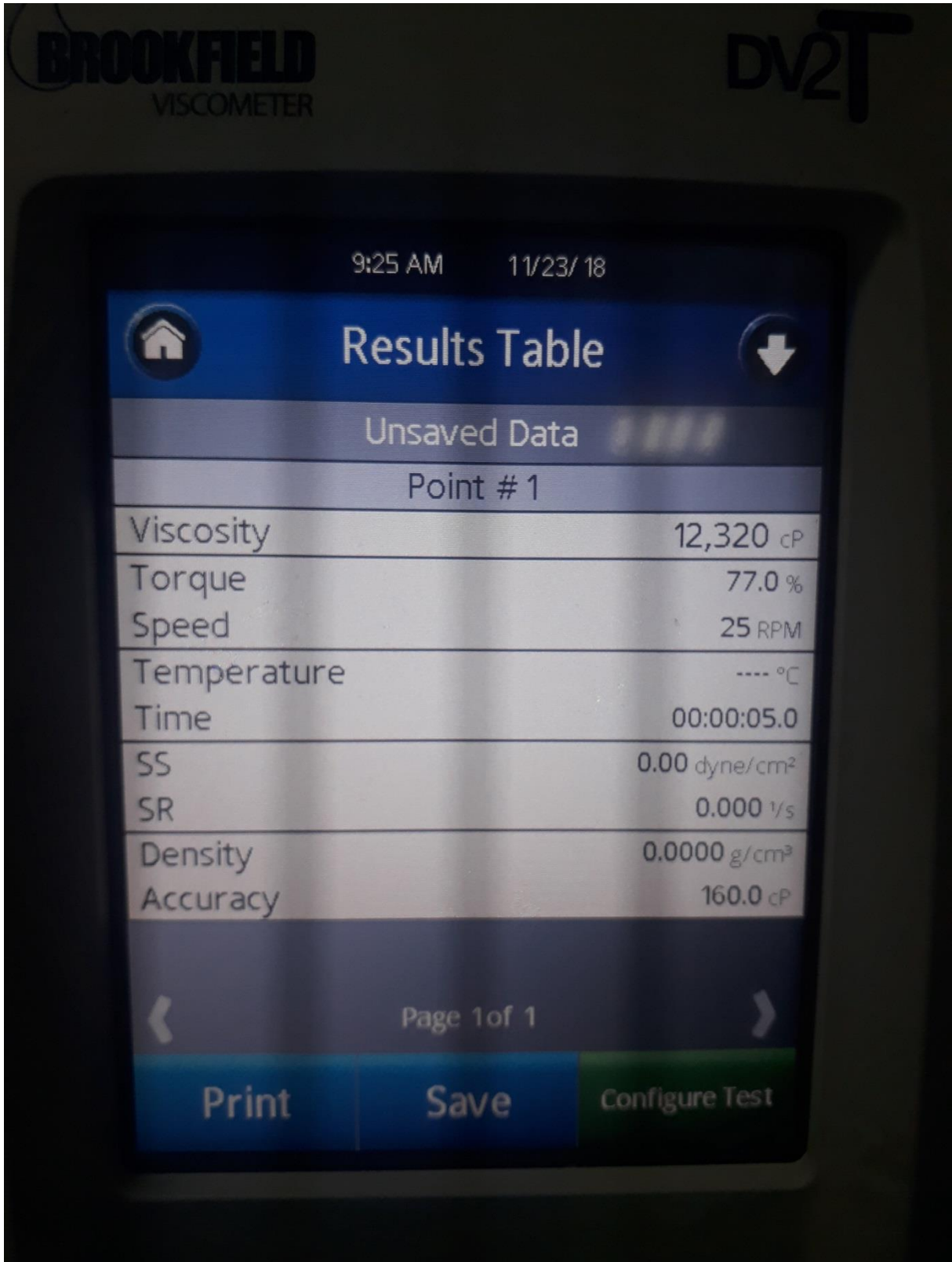
Karl Fisher Nem Tayin Cihazı (KEM marka, MKC-501 model kulumetrik) ile nem eriği (%) analiz edilen 9 adet polyester poliolden numunesine ait sonuçlar aşağıdaki gibidir.
Bilgilerinize rica ederim

e-imzalıdır

Hüseyin ÇİÇEK
Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürü

SIRA NO	NUMUNE ADI	%NEM İÇERİĞİ
	Deneme-5	0,8280
	Deneme-8	0,8691
	Deneme-9	1,1142
	Deneme-10	0,5663
	Deneme-12	0,7020
	Deneme-13	0,3713
	Deneme-14	0,7739
	Deneme-15	0,4334
	Deneme-16	0,7977

EK 5. Deney-9 polyester poliöl piskozite ölçümü.



The image shows the results table on a Brookfield DV2T viscometer. The screen displays the following data for Point # 1:

Unsaved Data	
Point # 1	
Viscosity	12,320 cP
Torque	77.0 %
Speed	25 RPM
Temperature	---- °C
Time	00:00:05.0
SS	0.00 dyne/cm ²
SR	0.000 1/s
Density	0.0000 g/cm ³
Accuracy	160.0 cP

At the bottom of the screen, there are three buttons: Print, Save, and Configure Test. The page is labeled as Page 1 of 1.

EK 6. Karl Fischer cihazı ile deney-9 polyester poliöl su tayini.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Çağatay SÖNMEZ
 Doğum Yeri İskenderun
 Doğum Tarihi 04.12.1989
 Uyruğu T.C. Diğer:
 Telefon 05549250574
 E-Posta Adresi cagatay_sonmez@hotmail.com
 Web Adresi



Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite Atatürk Üniversitesi
 Fakülte Mühendislik Fakültesi
 Bölümü Kimya Mühendisliği
 Mezuniyet Yılı 2010

Yüksek Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
 Enstitü Adı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
 Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
 Programı Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı

Makale ve Bildiriler