

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL YÜKLÜ ZEOLİT KATALİZÖRLERLE
PLASTİK ATIKLARIN KİMYASAL GERİ KAZANIMI**

Tuğba ALBAYRAK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğba ALBAYRAK tarafından hazırlanan “**Metal Yüklü Zeolit Katalizörlerle Plastik Atıkların Kimyasal Geri Kazanımı**” adlı tez çalışması 29/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. İrfan AR
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

29/07/2019



Tuğba ALBAYRAK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL YÜKLÜ ZEOLİT KATALİZÖRLERLE PLASTİK ATIKLARIN KİMYASAL GERİ KAZANIMI

Tuğba ALBAYRAK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Atıkları en aza indirmek temel amaç olmakla birlikte oluşmuş atıkları da bir şekilde çevreye zararlı olmaktan kurtarmak ve ayrıca ekonomiye katkı yapacak şekilde değerlendirmek gerekmektedir. Plastik atıkların kimyasal geri kazanımında en yaygın uygulanan yöntem pirolizdir. Piroliz, atığın genelde oksijensiz ortamda ısı etkisiyle bozundurulması işlemidir. Piroliz katalizörlü, katalizörsüz, indirgen veya yükseltgen ortamda yapılabilmektedir. Isı etkisi ile bozunan atıklar sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşmektedir. Piroliz, ürünleri yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılması açısından, plastik atıklar için cazip ve alternatif bir geri dönüşüm tekniğidir.

Bu çalışmada amaç, plastik atıkların metal yüklü zeolit katalizörlerle kimyasal geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda, polietilen ve polistiren plastik atıklar ZSM-5 sentetik zeoliti üzerinde yarı kesikli piroliz sisteminde piroliz edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan zeolitlere metal yüklenmiştir. Katalitik piroliz sonucunda oluşan ürünlerin dağılımı ve miktarları belirlenmiştir. Ayrıca piroliz ürünlerinin bileşimi üzerine sıcaklık, süre, katalizör cinsi vb. gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar ve analizler sonucunda PS/AYPE oranı azaldıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Maksimum stiren veriminin elde edildiği en uygun deney şartları 450 °C'de yapılan ZSM-5 %10 Fe deney koşulları olarak belirlenmiştir. Sıvı ürünün büyük oranda stiren, etilbenzen, α metil stiren, benzen ve türevleri gibi aromatik hidrokarbonlardan oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün yakıt olarak kullanımının araştırılması kapsamında ise en fazla fraksiyon %50,8 ile 150-235 °C arasında PS/AYPE:1/5 ısıl bozundurma sıvısından elde edilmiştir. Fraksiyonun yoğunluğu 0,77 (g/cm³), anilin noktası 15,7 °C ve setan sayısı da 37 olarak elde edilmiştir.

Temmuz 2019, 132 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Plastik atık, Piroliz, Metal yüklü zeolit katalizör

ABSTRACT

Master Thesis

CHEMICAL RECYCLING OF PLASTIC WASTES OVER METAL DOPED ZEOLITE CATALYSTS

Tuğba ALBAYRAK

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Although the main objective is to minimize the waste, it is necessary to prevent the harmful effect of wastes to environment and to evaluate them in a way that will contribute to the economy. Pyrolysis is the most common method of chemical recovery of plastic waste. Pyrolysis is the thermal decomposition of wastes in an oxygen-free environment. Pyrolysis can be carried out with or without catalyst, in reducing or oxidizing area. Wastes decomposed by the effect of heat to yield liquid, solid and gas products. Pyrolysis is an attractive and alternative recycling technique since its products are used as fuel or chemical raw materials.

The aim of this study is the research of the chemical recycling of plastic wastes with metal doped zeolite catalysts. In the scope of that purpose, LDPE and PS plastic wastes were pyrolyzed on ZSM-5 synthetic zeolite within semi-batch pyrolysis system. The zeolite catalysts were doped with metal and the distributions and quantities of products formed as a result of catalytic pyrolysis have been determined. Also, upon the composition of pyrolysis products, the effect of such parameter's temperature, duration, type of catalyst, etc has been investigated.

As a result of the experimental studies and analyzes, it is found that as the PS/LDPE ratio decreased, the liquid and total conversion values decreased as well as. The maximum styrene efficiency has obtained with the test condition ZSM-5 10%Fe test conditions at 450 °C. The liquid product is mainly composed of aromatic hydrocarbons such as aromatic styrene, α methyl styrene, benzene and naphthalene derivatives. The maximum fraction has been acquired from PS/LDPE:1/5 thermal decomposition liquid between the ratio of 50.8% and 150-235 °C as a part of the investigation of the use of the liquid product as fuel. The density of the fraction is 0.77 (g / cm³), the aniline point is 15.7 ° C and the cetane number is 37, respectively.

July 2019, 132 pages

Key Words: Plastic waste, Pyrolysis, zeolite catalyst doped with metal

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusunun belirlenmesinde, deneysel alışmaların ynlendirilmesinde; engin bilgi, tecrbe ve hoşgrsyle alışmam boyunca desteğini ve yardımlarını hi esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu uzun yol süresince de desteklerini her zaman hissettiğim deneysel çalışmalarımda bizzat verdiği öneriler ile bana yardımcı olan babama, verdiği moral ve çalışma azmi ile bana destek olan anneme sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman yardımıma koşan çok değerli arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Aysel NİFTELİYEVA'ya ve Kimya Mühendisi Cüneyt ALTINBAŐ'a; Kimya Yüksek Mühendisleri mit Serdar EROL'a ve Mehmet GÖKKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansı bitirmem yönündeki destekleriyle bana her zaman umut veren iş arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Güzin BARAN'a ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim iş arkadaşlarıma en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tuğba ALBAYRAK
Ankara, Temmuz 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.2 Plastikler, Çeşitleri ve Özellikleri	4
2.2.1 Termoplastikler	5
2.2.2 Termosetler	6
2.3 Plastik Sektörü Üretim ve Dış Ticaret	7
2.4 Plastik Çeşitleri ve Kullanım Alanları	10
2.4.1 Polistiren	10
2.4.2 Polietilen.....	11
2.4.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE).....	12
2.4.2.2 Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE)	13
2.4.2.3 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE)	13
2.5 Plastik Atıklar ve Geri Dönüşüm Yöntemleri	14
2.6 Kimyasal Geri Kazanımda Kullanılan Katalizörler Zeolitler	18
2.6.1 Zeolit tanımı.....	18
2.6.2 ZSM-5 Zeoliti.....	20
2.7 Kaynak Araştırması.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1 Materyal.....	31
3.2 Deney Sistemi.....	31
3.3 Yöntem	33
3.3.1 Piroliz deneyleri.....	33
3.3.2 Katalizör hazırlama	34

3.3.3 Deney koşulları.....	38
3.3.4 Analizler	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.1 Sıcaklık Etkisi.....	47
4.2 Sürenin Etkisi	55
4.3 Plastik Oranının Etkisi	61
4.4 Isıl Bozundurmaya Katalizörlerin Etkisi.....	62
4.5 Sıvı ürünlerin GC-MS analizi	65
4.6 Fraksiyonlu Destilasyon Sonuçları	117
4.7 Yoğunluk-Anilin Noktası-Dizel İndeksi- Setan Sayısı Sonuçları.....	119
4.8 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi	119
4.9 Katalizörlerin Kok Tayini	121
4.10 Katalizörlerin Metal Miktarları	123
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	124
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ.....	132

KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
FT-IR	Fourier Transform İnfrared
GC-MS	Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometresi
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
MSW	Municipal Solid Waste (Evsel Katı Atıklar)
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PSW	Plastic Solid Waste (Plastik Katı Atıklar)
PVC	Poli(vinilklorür)
SAN	Stiren Akrilonitril
THF	Tetrahidrofuran
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dünyada ve Avrupa’da plastik üretimi	7
Şekil 2.2 Türkiye’de plastik üretimi.....	8
Şekil 2.3 Plastik hammadde ihracatı	9
Şekil 2.4 Plastik hammadde ithalatı	9
Şekil 2.5 Polistiren’in oluşumu ve yapısı.....	11
Şekil 2.6 Zeolitin kimyasal yapısının gösterimi.....	19
Şekil 3.1 Deney sistemi akım şeması.....	32
Şekil 3.2 Deney sistemi fotoğrafı.....	32
Şekil 3.3 Katalizör hazırlama işlem basamakları.....	37
Şekil 3.4 Kalsinasyon sıcaklık programı.....	37
Şekil 3.5 Toz halde ve pellet yapılmış katalizörler	38
Şekil 3.6 Destilasyon düzeneği	41
Şekil 3.7 Piknometre aleti fotoğrafı	44
Şekil 3.8 Kok giderimi için sıcaklık programı	45
Şekil 4.1 PS’in pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi.....	47
Şekil 4.2 AYPE’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi.....	49
Şekil 4.3 PS/AYPE:1/1 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi.....	51
Şekil 4.4 PS/AYPE:1/3 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi.....	52
Şekil 4.5 PS/AYPE:1/5 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi.....	53
Şekil 4.6 PS’in 400 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	55
Şekil 4.7 PS’in 425 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	56
Şekil 4.8 AYPE’nin 400 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	57
Şekil 4.9 AYPE’nin 425 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	58
Şekil 4.10 PS/AYPE:1/1 400 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	59
Şekil 4.11 PS/AYPE:1/1 425 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi	60
Şekil 4.12 PS/AYPE 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün plastik oranı ile değişimi	61
Şekil 4.13 PS/AYPE: 1/1 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi.....	62
Şekil 4.14 PS/AYPE:1/3 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi.....	63
Şekil 4.15 PS/AYPE:1/5 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi	64

Şekil 4.37 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	106
Şekil 4.38 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	108
Şekil 4.39 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	110
Şekil 4.40 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	112
Şekil 4.41 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	114
Şekil 4.42 Sıvı piroliz ürünlerinin dağılımı.....	117
Şekil 4.43 Piroliz sonucu elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonu.....	118
Şekil 4.44 ZSM-5 zeolit ve metal yüklenmiş katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri	5
Çizelge 2.2 Bazı termosetler ve özellikleri	6
Çizelge 2.3 Plastik hammadde üretimi, 2017.....	8
Çizelge 2.4 Türkiye’de plastik kullanımının sektörel dağılımı.....	15
Çizelge 3.1 Kullanılan zeolit katalizörün özellikleri.....	31
Çizelge 3.2 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri	31
Çizelge 3.3 Isıl piroliz sıcaklık deney koşulları	38
Çizelge 3.4 Isıl piroliz tepkime süresi deney koşulları	39
Çizelge 3.5 Katalitik piroliz deney koşulları.....	39
Çizelge 3.6 Destilasyon sistemi deney koşulları.....	41
Çizelge 3.7 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı.....	43
Çizelge 4.1 PS ve AYPE’nin farklı sıcaklıklardaki pirolizinin piroliz ürünlerine etkisi	50
Çizelge 4.2 PS/AYPE’nin ZSM-5 katalizörü ile pirolizinin piroliz ürünlerine etkisi	54
Çizelge 4.3 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	66
Çizelge 4.4 AYPE piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler..	67
Çizelge 4.5 PS/AYPE:1/1 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	69
Çizelge 4.6 PS/AYPE:1/3 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	70
Çizelge 4.7 PS/AYPE:1/5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	72
Çizelge 4.8 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	74
Çizelge 4.9 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	76
Çizelge 4.10 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	78
Çizelge 4.11 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	80
Çizelge 4.12 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	82
Çizelge 4.13 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	84
Çizelge 4.14 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	86
Çizelge 4.15 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	88
Çizelge 4.16 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	90
Çizelge 4.17 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	92
Çizelge 4.18 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	94

Çizelge 4.19 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	96
Çizelge 4.20 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	98
Çizelge 4.21 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	100
Çizelge 4.22 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	102
Çizelge 4.23 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	104
Çizelge 4.24 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	106
Çizelge 4.25 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	108
Çizelge 4.26 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	110
Çizelge 4.27 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	112
Çizelge 4.28 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler	114
Çizelge 4.29 GC-MS analiz sonuçlarının farklı deney koşullarına göre karşılaştırılması.....	116
Çizelge 4.30 Petrol fraksiyonları kaynama aralıkları.....	118
Çizelge 4.31 Yoğunluk-anilin noktası-setan sayısı sonuçları	119
Çizelge 4.32 Katalizörlerin absorpsiyon değerleri	121
Çizelge 4.33 Katalizörlerin kok miktarları.....	122
Çizelge 4.34 Zeolit katalizörlerin kütlece yüzde element içerikleri	123

1. GİRİŞ

Plastiklerin bulunması, insanların yaşamlarının kalitesinde iyileşmeye yol açan önemli bir kilometre taşıdır. 1900'lü yılların başlarında ilk sentezinden bu yana, plastikler, hafif, dayanıklı ve çoğu kimyasal madde korozyonuna karşı dayanıklı olmaları, uygulama çeşitliliği, işleme kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle tüketici ürünlerinin üretiminde odun, metal ve seramik gibi birçok malzemenin yerine geçmiştir. Plastiklerin belirtilen avantajlarının dışında, gerçekleştirilen çalışmalarda, plastik bazlı ürünlerin insan emeğinin farklı alanlarındaki üretim maliyetinin azaltılmasında katkı sağladığını da göstermiştir. Örneğin taşımacılıkta, taşıtın bileşenleri ve aksesuarlarının imalatında plastik kullanımı, aracın ağırlığını ve dolayısıyla araçların yakıt tüketimini azaltmaktadır (Wong 2016).

Plastiklerin bunca faydasına rağmen, oluşan plastik atıkların birikiminden kaynaklanan çevresel sorunlar ortaya çıkmaktadır. Plastik atıkların bozunması uzun sürede gerçekleştiği için, kullanımlarından sonra yüzlerce yıl boyunca araziyi işgal edip hem çevresel kirlilik yaratıp ve hem de değerlendirilmediği için ekonomik değer kaybına yol açmaktadır. Dünya Bankası'na göre, plastik atıklar dünyanın dört bir yanındaki farklı ülkelerde üretilen toplam belediye katı atıklarının %8-12'sini oluşturmaktadır. Gerçek yüzde, ülkedeki insanların gelir düzeyine göre değişmektedir. Ayrıca, 2025'teki küresel plastik atık üretiminin toplam belediye katı atık miktarının %9-13'üne çıkacağı tahmin edilmektedir. Plastik atıkların olumsuz etkilerini azaltmak için geri kazanılmasını teşvik etmek üzere çaba sarf edilmektedir. Ortalama olarak, Avrupa'da üretilen plastik atıkların %50'si geri kazanılırken, geri kalanı ise depolama alanlarına gönderilmektedir. Yüksek dönüşüm oranları depolamanın kısmi veya tamamen yasak olduğu ülkelerde elde edilmektedir. Fakat tüm geri dönüşüm metodları depolama ve yakma yöntemlerine göre daha maliyetlidir. Bu sebeple özel şirketlerin plastik atık geri dönüşümüne katılımını arttırmak için daha fazla ekonomik faydaya sahip alternatiflere ihtiyaç vardır (Wong 2016).

Plastikler yenilenemeyen kaynaklardan sentezlendiğinden ve genellikle biyobozunur olmayan (veya biyolojik bozunma süreci çok yavaş) olduğundan ciddi bir çevre sorunudur.

Plastiklerden üretilen ve satılan dayanıklı son kullanım ürünleri günümüzde atık plastik dağlarını oluşturmaktadır. Atık plastik, doğru işleme yeniden kullanılabilir veya hidrokarbon hammaddesi veya yakıt olarak kullanılabilir potansiyel bir kaynak olarak görülebilir. Plastik ürünlerin tüketimi, 1950'den beri küresel plastik üretiminde ortalama %10'luk bir artışın 250 milyon tona yakın üretim ile gerçekleştiği şeklindedir. Plastik ürünler birçok yerde kullanıldığından ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle ticari olarak çok tercih edilmektedir. Batı Avrupa'da yıllık plastik tüketiminin kişi başına 100 kg'a yaklaştığı ve toplamda 39 milyon tona ulaştığı tahmin edilmektedir ki bu da 22 milyon tonluk bir atığa dönüşmektedir (Mark 2009).

Avrupa'da üretilen tüm atık plastiklerin %60'ı hala depolama sahasına gönderilirken, %23'lük kısmı enerji geri kazanımı için yakma işlemine gönderilmektedir. Polimer geri dönüşümü toplam plastik atıkların arasında %5 ila %25'i arasında bir değerdedir (Mark 2009).

Atıkları en aza indirmek için imha etme yöntemi sadece indirgeme, yeniden kullanma, geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı imkanlarının tükendiği durumlarda uygulanmalıdır. Ticari kimyasal prosesler bağlamında "atık" terimi, istenilen özelliklere uygun olmayan veya ikincil bir işlemin bir sonucu olarak üretilen istenmeyen malzemeleri kapsar. Üretim sürecinin enerji yoğun olduğu durumlarda, kontrollü bir geri dönüşüm/yeniden kullanım, genel olumsuz çevresel etkileri azaltmanın etkili bir yoludur. Kataliz, sürdürülebilir kalkınmayı desteklemek için önemli bir araç olarak hizmet veren herhangi bir yeşil işleme teknolojisinde ayrılmaz bir bileşendir (Mark 2009).

Günümüzde plastik atıkların kullanımı sorunu atık yönetiminin odak noktasındadır. Bu gerçeğin bir nedeni çevresel açıdan bu malzemelerin yüksek, gizli enerji içeriği olarak adlandırılan, bu nedenle makul geri dönüşüm ile önemli düzeyde geri kazanılabilen bir

enerji içermesinden kaynaklanmaktadır. 2000 yılında, Avrupa'da plastik tüketimi 45 Mt idi ve tüketim yılda %4–8 oranında artmaktadır. Öte yandan onlardan gelen atık miktarı yaklaşık 30 Mt idi. Plastik atıkların yaklaşık %90'ı, arazi doldurma ve yakma için kullanılmaktadır, ancak her iki uygulama da örneğin, hava kirliliği gibi çevresel sorunlara neden olabilmektedir. Bu nedenle, atık polimerlerin işlenmesi için başka yöntemler önerilmektedir. Poliolefinler (polietilen ve polipropilen), plastik atıkların neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm ile bu malzemeler, atıklardan veya mekanik geri dönüşüm ürünlerinden daha değerli olan gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürülebilir (Miskolczi 2009).

Katı atıklar içinde plastikler ve geri kazanılması önemli bir husustur. Bu tez kapsamında plastikler, özellikleri, çeşitleri, plastiklerin geri kazanım yöntemleri, geri kazanımda kullanılan katalizörler, literatür çalışması özetleri, deney yapılacak sistem, deney sonuçları ve önerilerden bahsedilecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler, monomerlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığı büyük moleküller olarak kabaca tarif edilebilir. Polimerler oluşumlarına göre “Kondenzasyon (Basamak)” ve “Zincir katılma” olarak iki gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri monomerlerin birbirine katılması esnasında aralarından küçük bir molekülün ayrılması ile oluşurlar. Diğer grup olan ve bu tez kapsamında incelenen zincir katılma polimerleri ise çift bağ içeren monomerlerin tepkimeleri ile oluşurlar. Plastikler ise polimerlerden üretilen bir son kullanım ürünlerine verilen addır (Karaduman 1998).

2.2 Plastikler, Çeşitleri ve Özellikleri

Plastikler şekillendirilebilen veya kalıplanabilen veya içinde dolgu maddesi, renklendirici, plastikleştirici, kaydırıcı vb. katkıları içeren malzemenin son ürün haline denir. Genel bir ifade ile plastikler, içinde farklı özelliklere sahip maddeler içeren polimerlerin işlenmiş halidir (Seçkin 2015).

Plastik ürünlerin yapılmasında sentetik reçineler kullanılır. Selüloz esterleri, proteinler, asfalt ve katran plastik ürün üretiminde kullanılan diğer maddelerdir. Plastik eşyalar genellikle farklı maddelerin karışımından oluşur. Karışımın esas maddesi sentetik reçinedir. Esas kütlede az miktarlarda dolgu maddesi, boya, katalizör vb. homojen biçimde dağılmış olarak bulunur (Olcay 1998).

Plastikler ısıya karşı davranışına göre termoplastikler veya termoset plastikler olarak ikiye ayrılırlar.

2.2.1 Termoplastikler

Termoplastikler ısıtıldığı zaman yumuşayan ve soğutulduğu zaman sertleşen (bu işlemler sırasında özellikleri fazla değişmez) plastiklerdir. Termoplastikler zincirsel veya dallanmış polimerlerdir. Yumuşama polimer zincirlerinin ısıyla daha serbest hareketinden kaynaklanır. Termoplastikler ısıtılarak kolayca şekillendirilirler (Sarıkaya ve Erdik 2000).

Termoplastik polimerler daha çok; çöp, alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, plastik bardaklar, şişe kapakları, ambalaj amaçlı film türü ürünlerin yapımında kullanılır (Saçak 2014).

Sık olarak kullanılan termoplastik çeşitleri ve özellikleri çizelge 2.1’de yer almaktadır.

Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri (Saçak 2014)

Adı	Kimyasal Formülü	Erime Sıcaklığı (°C)
Alçak Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	110
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	126-132
Polipropilen	$[-CH_2 - CHCH_3 -]_n$	160-170
Polistiren	$[-CH_2 - CHC_6H_5 -]_n$	70-115
Polivinilklorür	$[-CH_2 - CHCl -]_n$	75-95
Akrilonitril Bütadien Stiren	$[-CH_2 - CH=CH - CH_2 -]_n$	105
Stiren Akrilonitril	$[(CH_2-CH)_mCH_2CH CN]_n$	115-149
Polietilen Tereftalat	$[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O -]_n$	250-260
Naylon	$[C_6H_{11}ON]$	256

2.2.2 Termosetler

Termoset plastikler, çapraz bağlı ve sürekli katı, yani ısıtıldığı zaman yumuşamayan fakat bozulan plastiklerdir. Termosetler termoplastiklerin aksine ısıtıldıkları zaman yumuşamazlar ve erimezler, sertleşirler. Bunun sebebi ise yüksek oranda çapraz bağ içermelerinden dolayıdır. Sıcaklığın yüksek miktarda artırılması durumunda doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Yüksek çapraz bağ içermelerinden dolayı ana zincirler birbirlerine sağlam bağlar ile bağlanır ve zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmeleri yani akışkan hale geçmeleri mümkün değildir (Basan 2013).

Bilgisayar klavyesi, elektrik prizleri, televizyon kabinleri, telefon kutuları, mutfakta kullanılan melamin tabaklar termoset ürünlere örnek olarak verilebilir (Basan 2013).

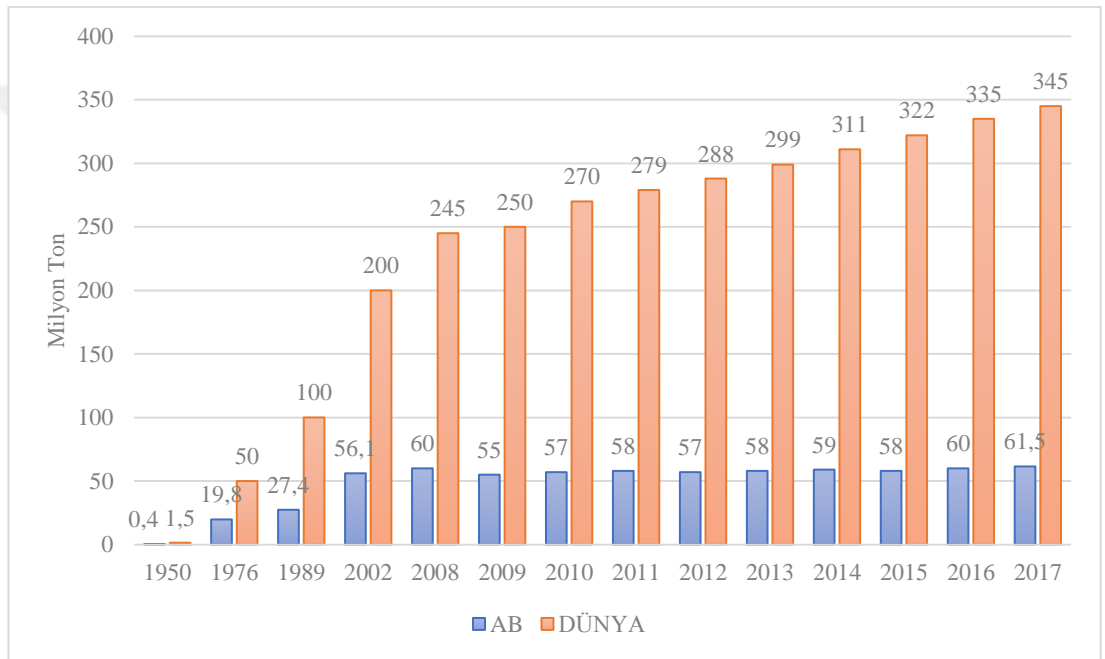
Çizelge 2.2’de bazı termosetler ve özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2 Bazı termosetler ve özellikleri (Kavuştu 2013)

Malzeme	Malzeme Özgül Ağırlığı (g/cm³)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Kullanım Sıcaklığı Sınırı (°C)
Fenolikler	1,27	35-60	2800-9200	170-250
Polyesterler	1,28	45-95	2100-4600	150-175
Epoksiler	1,25	28-90	2800-3500	150-260
Melaminler	1,50	35-70	7000-11200	150-200

2.3 Plastik Sektörü Üretim ve Dış Ticaret

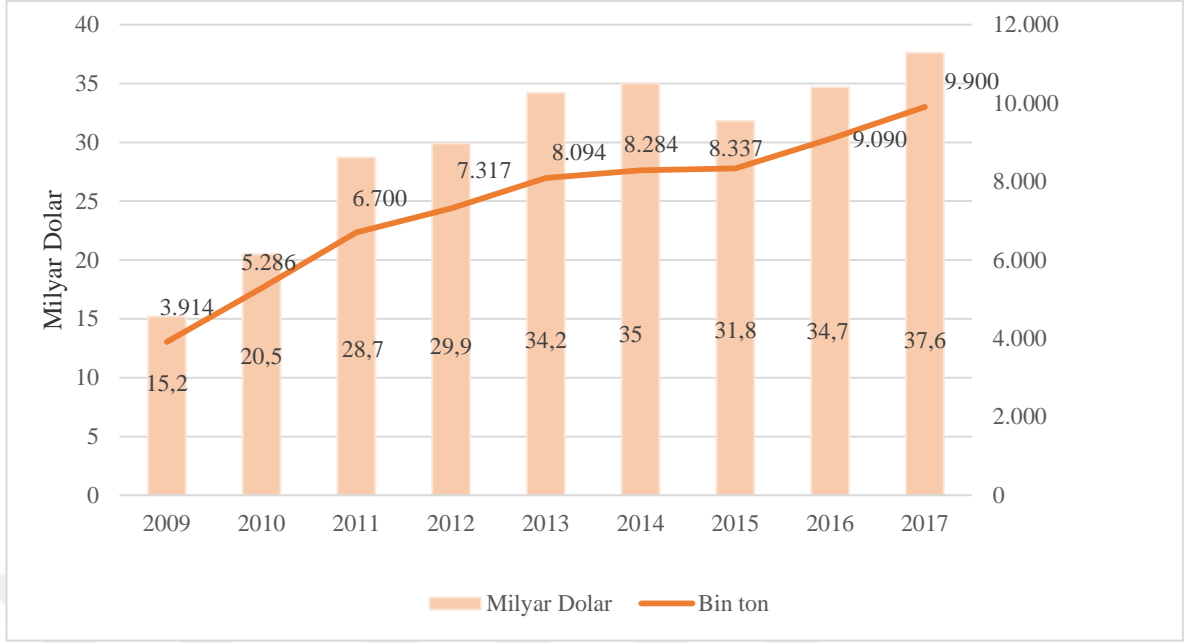
Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 2017 yılında dünya toplam plastik mamul üretiminin 345 milyon tona çıktığı tahmin edilmektedir. Bu üretimin %25’i Çin, %21’i tüm Avrupa, %20’si NAFTA ülkeleri, %16’sı da Çin dışındaki Asya ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Toplam üretimde Orta Doğu ve Afrika ülkelerinin payı %8, Latin Amerika’nın payı ise %7 düzeyindedir. Türkiye üretimde %2,7’lik pay ile dünyada 6., AB’de ise Almanya’dan sonra 2. sırada yer almaktadır (Anonim 2017a).



Şekil 2.1 Dünyada ve Avrupa’da plastik üretimi (Anonim 2015, Anonim 2017a)

Türkiye küresel plastik mamul ihracatında %3’lük pay ile ilk 10. sırada, plastik hammadde ithalatında ise %4’lük payla ilk 5 ülke içinde yer almaktadır (Anonim 2017a).

Türk plastik sektöründe 6.500 civarında çoğu küçük ve orta ölçekli üretici firma bulunmaktadır. Sektör 250.000 kişilik direk istihdam sağlamaktadır (Anonim 2015, Anonim 2017a).



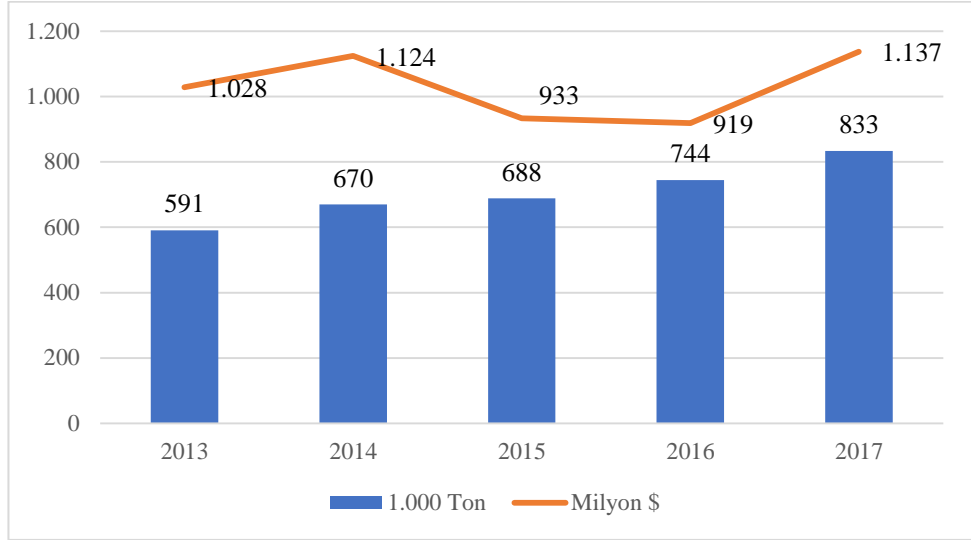
Şekil 2.2 Türkiye’de plastik üretimi (Anonim 2015, Anonim 2017a)

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi Türk plastik sektörü 2017 yılında 37,6 milyar dolarlık üretim değeri gerçekleştirmiştir. Türkiye’de 2017 yılında üretilen toplam plastik hammaddenin %31’ini AYPE, %9’unu YYPE, %15’ini PVC, %12’sini PP, %10’unu PS, %23’ünü de PET oluşturmaktadır (Anonim 2017b).

Çizelge 2.3 Plastik hammadde üretimi, 2017 (Anonim 2017b)

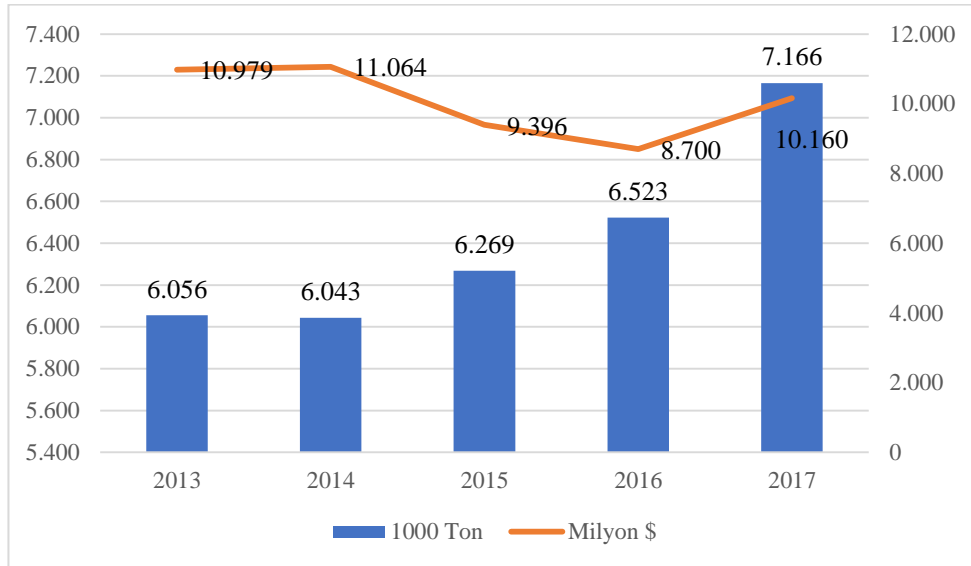
	1.000 Ton
AYPE	314
YYPE	90
PE TOPLAM	404
PP	122
PVC	152
PS	102
PET	234
TOPLAM ÜRETİM	1.014

Plastik hammadde ihracatı 2017 yılında 2016 yılına göre (Şekil 2.3) miktar bazında %11,9 ve değer bazında da %23,7 artarak 83 bin ton ve 1,1 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir (Anonim 2017b).



Şekil 2.3 Plastik hammadde ihracatı (Anonim 2017b)

2017 yılında plastik hammadde ithalatı bir önceki yıla göre (Şekil 2.4) miktar bazında %9,9, değer bazında ise %16,8 oranında artış göstererek 7 milyar ton ve 10,1 milyar dolar seviyesinde gerçekleşmiştir. Miktar bazında en yüksek ithalat polietilen ve polipropilende gerçekleşmiştir. Toplam ithalat miktarı içinde bu iki hammaddenin toplam ithalatı miktar olarak %55, değer olarak ise %51 seviyesindedir (Anonim 2017b).



Şekil 2.4 Plastik hammadde ithalatı (Anonim 2017b)

2.4 Plastik Çeşitleri ve Kullanım Alanları

2.4.1 Polistiren

PS, stireninin polimerizasyonu ile üretilen kırılğan, sert, saydam, kokusu olmayan ve işlenmesi kolay bir polimerdir. PS'in ticari olarak eldesi yığın veya süspansiyon yöntemleri ile radikalik mekanizma üzerinden gerçekleştirilir. PS'in üretim girdisi olan stiren ise petrol ürünleri olan benzen ve etilenden çıkılarak üretilir. Diğer taraftan stiren akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve stiren-akrilonitril (SAN) kopolimerlerin eldesinde kullanılan önemli bir girdidir (Saçak 2014).

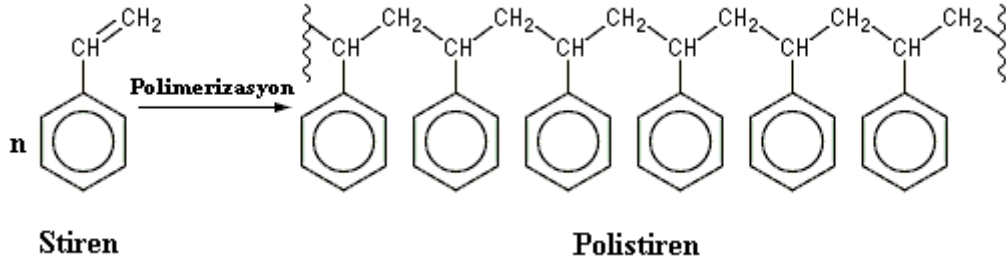
Saf PS, kristal polistiren olarak da adlandırılmaktadır. Bunun nedeni polimerden yapılan ürünlerin görünüşünün parlak olmasından dolayıdır. Gerçekte polistiren kristalin değildir, parlaklığı ise amorf yapısından kaynaklanmaktadır. Amorf yapı ise polimerin işlenmesi için gereken enerjiyi azaltır, kalıplama sırasındaki büzülme oranını düşürür (Saçak 2014).

PS'in işleme sıcaklığı 180 ve 200 °C civarındadır, daha yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma gözlenir. PS'in vurma dayanımı düşüktür. PS üretimi esnasında polimerizasyon ortamına küçük parçalar halinde elastomerler (polibütadien gibi) karıştırılarak vurma dayanımı artırılır. Bu prosesle hazırlanan polimere yüksek vurma dayanımlı polistiren veya antişok polistiren denir. PS bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir. Eterler, ketonlar aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterlerin ise polimeri çözdüğü veya etkilediği bilinmektedir (Saçak 2014).

PS'in kullanım alanlarına ambalaj, elektrik-elektronik cihazlar, beyaz eşya ürün grupları, mobilya, levha uygulamaları, ev dekorasyon, oyuncak vs. örnek olarak verilebilir (Anonim 2018a, 2018b).

PS, divinil benzen ile stiren yanında çapraz bağlı yapıya dönüştürülür ve çapraza bağlı PS tanecikleri, jel geçirgenlik kromatografisi ve iyon değiştirici reçinelerde kullanılır (Saçak 2014).

Polistirenin oluşumu ve yapısı şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Polistiren’in oluşumu ve yapısı (Saçak 2014)

2.4.2 Polietilen

Polietilen termoplastikler içinde en fazla tüketilen ticari polimerdir. Etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenir.

PE’in endüstriyel üretiminin başlama tarihi 1939’dur. İlk üretimi yapılan PE zincirlerdeki yoğun dallanmalar nedeniyle düşük yoğunluktadır. Bu polimer günümüzde alçak yoğunluklu polimer adı altında üretilmektedir. Ana zincirdeki dallanmalar, zincir içi transfer tepkimelerinden kaynaklanır. Yan dalların boyları kısadır ve genelde etil, propil, bütül vb. alkil gruplarıdır. AYPE üretimi 3.000 atm gibi yüksek basınçlarda yapıldığından polimere ayrıca yüksek basınç polietileni de denir. Mol kütlesi 5.000-40.000 aralığında değişir (Saçak 2014).

Genel olarak PE düşük fiyatlı, kimyasallara dayanıklı, farklı yöntemlerle işlenebilen ve çeşitli yoğunluklarda üretilebilen bir polimerdir. Bu özelliklerinden dolayı değişik yerlerde kullanılır. PE’in kullanım alanları arasında ev eşyaları, oyuncak, boru, hortum, tüp, şişe vb. malzemelerin yapımı, kablo kılıflama, kumaş ve metallerin kaplaması örnek olarak verilebilir (Saçak 2014).

Polietilenin üç türü bulunmaktadır.

2.4.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

Üretilen en eski polietilen tipidir. Esnek ve yumuşak yapısı sayesinde, torba, sera örtüsü, film, kablo, oyuncak, boru, şişe, hortum ve ambalaj gibi uygulama alanları mevcuttur. En yaygın olarak yüksek basınç süreci ile üretilmektedir. Otoklav reaktör ve boru tipi reaktör olmak üzere iki reaktör tipi ile üretimi mümkündür. Reaktör tipi seçimi son ürünün özelliklerini etkiler ve çeşitli fabrikaların süreçleri arasındaki temel farktır. Genel olarak boru tipi reaktörlerde dönüşüm yüksek seviyede elde edilir; ancak otoklav reaktörlerde nispeten alçak basınçta yapılan işlem sebebiyle her iki reaktörde bir ton polietilen başına enerji tüketimleri hemen hemen aynıdır. Öte yandan son ürünün molekül ağırlığı dağılımı, ısı transferi ve polimerizasyon başlatıcı sistemin seçimi gibi parametreler de reaksiyon dönüşümünü ve enerji tüketimini etkilemektedir (Anonymous 2007, Anonim 2012).

AYPE üretimi sürekli süreç esasına dayalı olarak çalışır. Polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaktörde sıcaklık 170-285 °C aralığında değişir. Reaktöre beslenen etilen gazı düşük ve yüksek basınçlı kompresörlerden geçerek kademeli olarak 150-350 MPa basınca çıkartılır. Kompresörlerde ısınan gaz ara soğutucular yardımıyla soğutulur. Reaktörde katalizör ve etilen gazı uygun şartlarda reaksiyona girer, reaksiyona girmeyen etilen gazı ise reaktör çıkışında iki adımda basıncı düşürülerek geri kazanılır ve tekrar reaktöre beslenir. Basınç düşüşüyle polimerin gazdan ayrılması sağlanır. Reaktör çıkışında 15-30 MPa'a düşen basınç sebebiyle ısınan reaksiyon karışımı bir ısı değiştiriciden geçirilerek soğutulur. Bu soğutmadan elde edilen istimin (buhar) fabrika içi kullanımı ile enerji verimliliği sağlanır. Polimer karışımı sıcak eritme ekstrüderine beslenir ve sonrasında pellet haline getirilerek depolanır (Anonymous 2007, Anonim 2012).

2.4.2.2 Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE)

Üretilen en yeni polietilen tiplerinden biridir. Etilenin az miktarda bütlen-1 ve hegzan-1 gibi α -olefinler ile polimerizasyonu ile üretilir. Görünüm açısından YYPE'e benzer ancak içeriğindeki kısa zincirler sayesinde daha düşük kristaliniteye sahiptir. Buna bağlı olarak da esnek veya sert ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere iki tip üretimi mevcuttur. Avrupa üretiminin %60'ını oluşturan gaz fazı sürecinde, reaktöre beslenen monomer ve komonomer gazları taşıyıcı görev yaparak, hem polimer partiküllerinin akışkan yatak oluşturmasını sağlar, hem de reaksiyon ısısının uzaklaştırılmasını kolaylaştırır. Yeni tip gaz fazı süreçlerinde sisteme, yoğunlaşabilen bir komonomer (hegzan-1) veya çözücü (hegzan) ilave edilmektedir. Bu bileşenlerin yeniden yoğunlaştırılmasıyla ısı uzaklaştırma kapasitesi büyük ölçüde artmakta ve reaktör verimi de bu oranda yükselmektedir. Çözelti fazı süreci ise; polimer çözücü/komonomer fazında çözülmüş haldedir. Sistemde çözücü olarak C6-C9 aralığındaki hidrokarbonlar ilave edilir. Genelde sıvı faz üretim reaktörleri adiyabatik olarak çalışırlar. Ancak sisteme harici soğutma ilavesi yapıldığında polimer/çözücü oranı artar. Bu sayede çözücü buharlaştırmak için kullanılacak enerji miktarı azaltılmış olur. Ancak çözücü oranı azaltılırken, bu işlemin viskoziteyi, reaktör içi karıştırma işlemini ve ısı transferini engelleyecek oranda artırmamasına dikkat edilmelidir (Anonymous 2007, Anonim 2012).

2.4.2.3 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE)

Yüksek kristalinitesi sebebiyle sert karakterli bir malzemedir. Molekül ağırlığı dağılımına göre iki tipi vardır. Bunlar; dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olan YYPE-1 ve geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip olan YYPE-2'dir. Bunların üretiminde kullanılan katalizör tipleri farklıdır. Dolayısıyla bu malzemelerden üretilen ürünlerin özellikleri de farklıdır. YYPE genel olarak ambalaj filmi, altyapı ve su boruları, şişe, meşrubat kasası, oyuncak, benzin deposu, bidon yapımlarında kullanılır (Anonymous 2007, Anonim 2012).

Gaz fazı ve süspansiyon fazı olmak üzere iki ana süreç mevcuttur. Bu süreçler uygulanan soğutma metodu, kullanılan reaktör sayısı, kullanılan katalizör sistemleri ve solvent tipleri gibi parametrelere bağlı olarak çeşitlendirilebilir. Gaz fazı süreci ile karşılaştırıldığında süspansiyon sürecinin alçak yoğunluklu polietilen üretmesi imkanı sınırlıdır. Çünkü polietilenin çözünürlüğü yoğunluğu ile ters orantılıdır. Ayrıca süspansiyon sürecinde çözünmüş polimer yüksek viskozitesi sebebiyle reaktörde ve ekipmanlarda kirlenmeye yol açabilir. Ancak gaz faz sürecinde bu tip problemlerle karşılaşmaz. Süspansiyon sürecinin diğer bir dezavantajı da çözücünün uzaklaştırılma aşaması için ekstra ekipman ve maliyet gerektirmesidir (Anonymous 2007, Anonim 2012).

2.5 Plastik Atıklar ve Geri Dönüşüm Yöntemleri

Plastiklere olan talebin artması doğal olarak atık plastiklerin de artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca plastiklerin petrol türevli ürünler olması ve petrolün de tükenebilir bir kaynak olduğu düşünüldüğünde atık durumuna geçen bu değerli malzemelerin geri kazanımı hem ülke ekonomisi hem de çevre için büyük önem arz etmektedir.

Değerlendirilebilir atıkların kaynağında ayrı toplanması, bu atıkların katı ayırma atık tesislerinde işlenerek özelliklerine göre daha homojen gruplara sınıflandırılması, atıkların bu şekilde tekrar kullanılacak ve ikincil hammadde haline getirilebilecek nitelikte elde edilmesi işlemine '*geri kazanım*' denilmektedir. Geri kazanılamayan ve gittikçe artan plastik yığınları çevre için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çevre kirliliğine neden olan bu atıkların geri dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması hususu çok önemlidir.

Plastik atık kaynakları; proses atıklarından, kentsel atıklardan, evsel atıklardan ve tarımsal atıklardan oluşmaktadır.

Çizelge 2.4 Türkiye’de plastik kullanımının sektörel dağılımı (Anonim 2019)

Sektör	%
Ambalaj	40
Yapı-İnşaat	22
Otomotiv	14
Tarım	4
Tekstil	4
Beyaz Eşya	6
Diğer	10

Çizelge 2.4’de atık miktarlarının sektörlere göre dağılımı görülmektedir. Atıkların büyük bir çoğunluğunu ambalaj atıkları oluşturmaktadır. Bu kapsamda ambalaj atıklarının büyük bir çoğunluğunu oluşturan plastik atıkların geri dönüşümü önem arz etmektedir.

Plastik yaşam döngüsünün sonunda bile atılamayacak kadar değerlidir. Tehlikeli atıklarla kirlenmemiş plastik atıklardan uygun bir şekilde geri dönüştürülen malzemelerin kullanımının yaygınlaştırılması ile enerji tüketiminden tasarruf edilecek, CO₂ emisyonu azalacak, hammadde ihtiyacı azalacağı için dış ticaret açığına ve ekonomiye olumlu yönde katkı sağlanacaktır.

Plastik atıklardan kaynaklanan sorunların çözümüne yönelik çalışmalarda bir yandan çevreyi kirleten nedenler ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan da ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Gerek çevre gerekse de enerji ve hammadde yönünden plastik atıkların gaz ve sıvı yakıtlar ile petrokimyasal hammaddelere dönüştürülmesi bir alternatif olarak görülmekte ve batı ülkeleri tarafından bu konuda yoğun çalışmalar başlatılmış bulunmaktadır.

Plastik atıklar dört yöntemle geri kazanılabilir. Bunlar;

- 1) Birincil yöntemler: Üretimi artırmak için atık plastik parçalarının proses hattının ısıtma döngüsüne yeniden sokulmasıdır.
- 2) Mekanik geri dönüşüm (ikincil yöntemler): Maliyeti düşürmek amacıyla atık plastikleri daha saf polimerlere dönüştürmek için yeniden ekstrüde edilerek işleme konulmasıdır.
- 3) Kimyasal (üçüncül) yöntemler: Polimer yapısındaki kimyasal bir değişikliğin kimyasal, termo-kimyasal yollarla gerçekleştirilmesi veya endüstriyel geri dönüşüm döngüsünde atık plastiklerin monomer besleme maddesi olarak beslenmesidir.
- 4) Enerji geri kazanımı: buhar, ısı ve elektrik enerjisinin atıklardan yanma yoluyla geri kazanılmasıdır.

Her bir yöntem, belirli uygulamalar için bazı avantajlar sağlar. Birincil yöntemler, işleme maliyetlerini ve plastik dönüştürücüler üzerinde üretilen endüstriyel atıkları (hurda) azaltmaya yardımcı olur. Atık plastikleri kapalı döngü geri dönüşüm sistemlerinde mekanik dönüşüm yollarına maruz bırakır. Bununla birlikte, bu yöntem biriken atık plastikler için kentsel çevrelerde bir çözüm olamayabilir. Ayrıca, yeniden işlem yapmak ve plastik maddeleri çeşitli ısıtma süreçlerine maruz bırakmak zincir bölünmeleri, çapraz bağlanma, çift bağların oluşması gibi nihai ürünün sağlamlığının azalmasına neden olabilecek moleküler hasarlar oluşabilmektedir (Al-Salem vd. 2017).

Aynı argüman, atık plastiklerden mekanik işleme yöntemleri ile (örneğin enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon, üfleme doldurma, dönele kalıplama, vb.) elde edilen ürünlerde de yaşanabilir. Bu sebeple kalite-kontrol ve sağlamlık bu teknikte en önemli kaygıları oluşturmaktadır (Al-Salem vd. 2017).

Mekanik geri dönüşüm birincil geri dönüşüm olarak da adlandırılmaktadır. Mekanik geri dönüşüm süreçlerinde ayırma prosesin önemli bir basamağıdır. Çok önemli teknolojik gelişmelere rağmen ayırma işlemleri elle yapılmaktadır. Manuel ayırma çok az bir teknoloji isteyen basit bir süreçtir. İş gücü yoğunluktadır, maliyetlidir ve verimsiz bir yöntemdir (Anonymous 2019).

Ayrıca, titiz gereksinimler ve son ürünlere yönelik yüksek tüketici talebi, bu tür geri dönüşüm tesislerine yatırım yapmayı kârlı kılmaz. Ayırma işlemleri ve plastik atıkların mekanik işlem için uygun besleme haline getirilmesi için temizlenmesi, safsızlıkların, boyaların ve pigmentlerin bitmiş ürünün kalitesi üzerindeki etkisi de göz ardı edilmemelidir (Al-Salem vd. 2017).

Geleneksel yakıtlara (örneğin benzin, kerosen, dizel vb.) yaklaşan yüksek kalorifik değerlerinden dolayı plastikler insinatörlerde elektrik gücü, buhar ve ısı üretmek üzere kullanılabilir. Ayrıca, atık plastikleri genel olarak kullanmak, enerji tüketimini azaltarak atık miktarını azaltabilir. Bu faydalara rağmen bazı zorluklar da bulunmaktadır. Yetersiz ayırma teknikleri sonucunda besleme tipinin farklılıklar göstermesi, dalgalanan ısıtma değerleri, kararsız yanma, karmaşık kirletici emisyonlarının kontrolü gereksinimi bu zorluklara örnek olarak verilebilir (Al-Salem vd. 2017).

Prensip olarak ham petrol türevi olan plastikler, termal veya katalitik kimyasal yöntemlerle oluşum kimyasallarına dönüşebilir. Bu nedenle, kimyasal yöntemler atık sektöründe biriken plastiklerin daha iyi ve daha verimli bir şekilde yönetilmesi için geliştirilmiş yöntemlerdir. Kimyasal işlem, plastik malzemenin kimyasal yapısının değişmesine neden olan arıtma yöntemleri ve geri dönüşüm işlemlerini tanımlamaktadır. Atıklardan yüksek miktarda ve değerli ürünler eldesi sağlayan çeşitli arıtım metodlarını içermektedir. Bunlar; glikoliz, hidroliz, piroliz, gazlaştırma, hidrojenasyon olarak sayılabilir (Al-Salem vd. 2017).

Piroliz organik maddelerin uzun zincirlerinin katalizör varlığında (katalitik piroliz) veya katalizörüz (ısıl piroliz) olarak inert ortamda ısıl bozunması olarak tanımlanmaktadır. Uzun zincirler sistemin ısı akışını ve basıncını kontrol ederek daha kısa ve daha az karmaşık bağların oluşmasını sağlar. Piroliz ayrıca, hammadde için diğer yöntemler kadar fazla ön işlem aşaması gerektirmediğinden ekonomik avantajlara da sahiptir (Al-Salem vd. 2017).

Bu tez çalışması kapsamında incelenen yöntem de kimyasal geri kazanım metodlarından biri olan piroliz yöntemidir. Atık plastiklerin geri kazanım yöntemlerinden biri olan pirolizin değerli hidrokarbonların elde edilmesi için uygun bir yöntem olduğu değerlendirilmektedir.

2.6 Kimyasal Geri Kazanımda Kullanılan Katalizörler Zeolitler

2.6.1 Zeolit tanımı

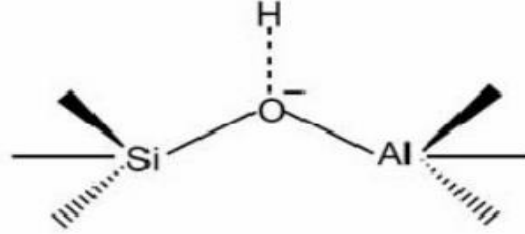
Zeolit terimi İsveçli bir mineralog olan Cronstedt tarafından 1756 yılında kullanılmış olup tanım olarak “kaynayan taş” anlamına gelen ve volkanik killerin su ortamında değişime uğramasıyla milyonlarca yıl önce oluştuğu varsayılan doğal mineraller olarak açıklanmaktadır (Soylu 2017).

Zeolitler, deterjan endüstrisinde iyon değiştirici, radyoaktif atık depolamada, atık sıvı arıtımında, arıtmada ayırıcılar olarak, çevresel arıtmada, petrolün katalitik parçalanmasında ve petrokimya rafinerisinde, kömür endüstrisinde kullanılan mikro alüminosilikat kristallerden oluşan malzemeler olarak tanımlanabilir. Tüm bu endüstrilerde kullanılabilmelerine olanak sağlayan özellikleri ise düzenli gözenek boyutu ve şekli, katyonların katalizör gibi hareket etme özelliği ve bazı çözeltilere karşı hidrofilik ve/veya hidrofobik özellik göstermeleridir (Henry vd. 2017).

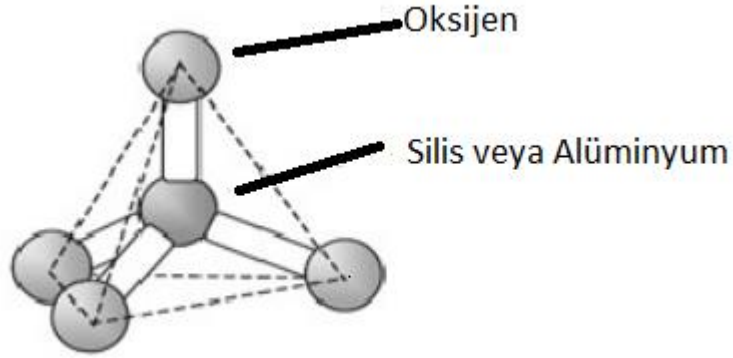
Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd. 2012).

İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; $(M^+, M^{+2}) O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur (Gülen vd. 2012).

Zeolitler $[\text{SiO}]^{-4}$ $[\text{AlO}_4]^{-4}$ tek bir oksijen atomunun paylaşıldığı üç boyutlu tetrahedral yapıdan oluşmaktadır. Şekil 2.6’da zeolitin kimyasal yapısının gösterimi, şekil 2.7’de ise zeolit yapısını oluşturan birim hücrenin şematik gösterimi görülmektedir.

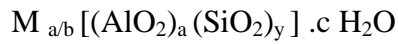


Şekil 2.6 Zeolitin kimyasal yapısının gösterimi (Henry vd. 2017)



Şekil 2.7 Zeolit yapısını oluşturan birim hücrenin şematik gösterimi (Henry vd. 2017)

Zeolitler kristallografik birim hücrelerine dayanarak aşağıdaki gibi genel formülle temsil edilir:



burada M, bir alkali metal veya toprak alkali metal katyonunu temsil eder; b, toprak alkali metal katyonunun değerliğini temsil eder; c, zeolitin birim hücresi başına kristalleşme suyunun miktarını gösterirken, a ve y, zeolitin bir birim hücresindeki tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ’ün ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ ’ün toplam sayısını temsil eder. Normalde y/a oranı 1 ila 5 arasında bir değere sahiptir, ancak silika bazlı bir zeolitlerde y/a değerleri 10 ila 100 arasında değişebilir (Henry 2017).

2.6.2 ZSM-5 Zeoliti

Zeolitler oksijen köprüler yoluyla silika tetrahedron ve alümina tetrahedron tarafından üretilen kristalin alüminosilikattır. Yüksek BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, özel kanal yapısı, bol asit bölgeleri ve termal ve hidrotermal kararlılık özelliklerinden dolayı petrokimyada, çevre koruma ve adsorpsiyonda yaygın olarak uygulanmaktadır. Hidrokarbonun katalitik bozunması yüksek bozunma dönüşüm verimliliği, yüksek ışık alken seçimliliği ve termal bozunmaya kıyasla düşük karbon birikimi avantajları nedeniyle, endüstriyel üretim için önemlidir (Ji vd. 2017).

Hidrokarbon katalitik bozunması için katalizörler arasında ZSM-5 zeoliti asiditesi, özel gözenek yapısı ve yüksek termal ve hidrotermal kararlılık özellikleri gibi belirli avantajlarından dolayı daha fazla kullanılmaktadır. Yüksek basınç altında n-hekzan bozunmada kullanıldığında daha iyi katalitik aktivite ve kararlılık, yüksek ışık alken seçimliliği ve karbon birikimiyle deaktivasyona H-MOR, H-BEA and USY zeolitlerine göre daha az duyarlılık göstermektedir (Ji vd.2017).

Geleneksel ZSM-5 zeoliti basit mikrogözenekli yapısı ve uzun difüzyon yolu ve aşırı güçlü asit bölgeleri sayesinde karbon birikimi ile kolayca deaktive olur. Güçlü asit bölgeleri katalitik reaksiyonlarda önemli olmasına rağmen özellikle hidrokarbon bozunmasında tepkiyenler asit bölgelerinde reaksiyona girerek aromatik hidrokarbonlara dönüşürler veya karbon birikimine dönüşürler, eğer çok fazla asit bölgeleri mevcutsa katalizörün deaktivasyonu ile sonuçlanır. Ayrıca geleneksel ZSM-5 zeolitinde sadece mikro gözenekli yapı bulunduğu için, molekülün difüzyon verimliliği düşüktür. Büyük moleküllerin mikro gözeneklerde dağılması zordur. Sonunda gözenek kanalını bloke ederek karbon birikimine dönüşürler. Geleneksel ZSM-5 zeolitindeki difüzyon yolu çok uzundur ve bu da düşük bir katalitik aktiviteye neden olan molekülün difüzyonunu engeller. Bu kısıtlamaların üstünden gelmek için pek çok çalışma yapılmaktadır (Ji vd. 2017).

2.7 Kaynak Araştırması

Bu bölümde piroliz araştırmaları üzerine literatürde yer alan çalışmaların bazıları özetlenerek açıklanmıştır.

Garfoth vd. (1998) gerçekleştirdikleri çalışmada HUSY, HZSM-5 ve HMOR zeolit katalizörlerinin ağırlıkça %40 polimer içerikli YYPE'nin pirolizi üzerine etkilerini incelemişlerdir. HZSM-5'in diğer katalizörlere göre daha etkili olduğu görülmüştür. HZSM-5 ile katı atık ağırlıkça %4,5 iken HUSY'de %7,07 ve HMOR'da %8,93'tür.

Kiran vd. (2000) Petrol ve gazların eşzamanlı üretiminin hidrokarbonların elde edilmesi için uygun olabildiğini ve hatta ham petrokimyasalların geri kazanımı ya da atık plastiklerden enerji üretilmesi için de uygun olabildiğini tartışmışlardır. Bir Gray – King aletini atık polietileni (PE), polistireni (PS) hem ayrı ayrı hem de farklı kompozisyonlarda piroliz etmede kullanmışlardır. Atık plastiklerin termogravimetrik analizi piroliz için kritik sıcaklıkların etkili olması gerektiğini göstermiştir. Daha fazla sıvı ürün elde etmek için ısıtma hızı düşük seçilmiştir. Sonuçlar atık PS'in daha fazla sıvı ürettiğini ve atık PE'nin de daha fazla gaz ürettiğini göstermiştir. Atık PS'in baskın sıvı ürünü stiren iken atık PE'nin baskın piroliz ürünü profenilbenzendir.

Manos vd. (2000) YYPE'nin pirolizinde zeolit katalizörlerin etkilerini incelemişlerdir. Çalışma ekonomik maliyeti düşürmek için düşük katalizör içeriğinde bozunmanın olabileceğini göstermiştir. Düşük katalizör içeriği sistemin aktivitesini düşürmektedir fakat bu proses sıcaklığını yükseltmekle telafi edilebilir. Yüksek sıcaklıklar yüksek dönüşüm ve verim değerleri ve düşük parçalanmaya bağlı olarak yüksek sıvı ürün elde edilmesini sağlamıştır. Sıcaklık aynı zamanda sıvı ürünlerin kalitesini de etkilemektedir, örnek olarak ürün dağılımı, yüksek sıcaklıklarda özellikle orta kaynama noktalı bileşikler (C₈-C₉) elde edilirken, düşük sıcaklıklar yüksek ağırlıklı bileşiklerin (C₁₄-C₁₈) fraksiyonlarını arttırmaktadır.

Seo vd. (2003) YYPE'nin 450 °C'de HZSM-5 ile pirolizini araştırmışlardır ve sadece ağırlıkça %35 oranında sıvı ürün verimi elde etmişlerdir.

Williams vd. (2004) Polistirenin piroliz ve katalitik pirolizinden elde edilen yağ ve gaz ürünlerin bileşimlerini incelemişlerdir. Piroliz ve katalitik piroliz ile sabit yatak reaktörde gerçekleştirilen çalışmada, ZSM-5 ve Y-zeolit olmak üzere iki katalizör kullanılmıştır. Sıcaklığın, katalizör miktarının ve iki katalizör karışımının etkisine bakmışlardır. Polistirenin katalizörsüz pirolizinden elde edilen ana ürün çoğunlukla stiren ve aromatik hidrokarbonlar içermektedir. Gazlar ise metan, etan, eten, propan, propen, bütan ve bütendir. Katalizörlerden herhangi birinin varlığı durumunda gaz oluşumunda artış ve yağ miktarında azalma bulunmuştur. Ayrıca, katalizör üzerinde önemli miktarda kok oluşumu gözlenmiştir.

Gobin vd. (2004) zeolitler, zeolit bazlı ticari bozunma katalizörü ve killer ile yarı kesikli reaktörde polietilenin katalitik pirolizini çalışmışlardır. Tüm katalizörler ile elde edilen sıvı ürünlerin kaynama noktaları dağılımının motor yakıtlarının kaynama noktaları dağılımına çok benzediğini gözlemlemişlerdir. Zeolitlerden, ZSM-5 ile çalışıldığında çoğunlukla gaz ürünler elde edilmiştir ve Şekil Őeicilik özelliklerinden dolayı hemen hemen hiç koklaşma görölmemiştir. Araştırmacılar ticari bozunma katalizörler ile Y zeolitine göre daha yüksek miktarda sıvı ve daha az miktarda kok oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Killerin polimeri parçalamaya uğratmasına rağmen, zeolitlere göre daha az aktif olduğunu söylemektedirler.

Cılız vd. (2004) Yavaş piroliz Şartları altında atık ve saf polipropilen (PP) plastiklerinin bir karışılaştırmasını yapmıştır. Ayrıca, atık PP'nin atık polietilenle (PE) ve polistirenle (PS) olan karışımları aynı işletme koşullarında piroliz edilmiştir. Sadece atıkların, ürünlerin ayrıştırılmasındaki etkisi değil aynı zamanda karışım oranlarındaki değişimlerin de etkisi incelenmiştir. Saf ve atık PP'nin termogravimetrik ağırlık kaybı eğrileri ve onların türevleri, kir ve yiyecek artıklarının oluşturduğu katışkılar nedeniyle değişiklikler göstermiştir. Alifatik, mono – aromatik ve poli – aromatik bileşiklerle ilgili sıvı üretim dağılımı, atık plastik karışımlardaki PP atık oranı yükseldikçe

değişmektedir. Buna ek olarak gaz ürünlerinin alken/alkin oranı atıkların karışım oranlarına bağlı olarak değişimler gösterdiği belirlenmiştir.

Yüksek yoğunluklu (HDPE) ticari polietilen atıkların termal ve termo-katalitik bozunması, laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktörde 400–450 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir (Miskolczi vd. 2004). Katalizör olarak FCC katalizörü, HZSM-5 ve klinoptilolit kullanmışlardır. Katalizör kullanılması ürünlerin miktarlarını ve dağılımlarını önemli ölçüde değiştirmiştir. Farklı asitlik derecelerine ve farklı mikro-makro gözenekli yüzey alanlarına sahip olan katalizörler arasında farklılıklar bulunmuştur. Çıkan gazların miktarına göre: ısıl < klinoptilolit < FCC < HZSM-5 olarak sıralanmaktadır. Sıvı ürün miktarlarına göre ise: ısıl < klinoptilolit < HZSM-5 < FCC olarak sıralanmıştır. Katalizörler parçalanmış ürünlerin olefin çift bağının ve karbon zincirlerinin izomerizasyonunu önemli ölçüde etkilemişlerdir. Isıl çalışmalarda, sıvı ürün bileşenlerinin karbon sayısı C₅–C₂₈ aralığında iken, katalizör kullanımında C₅–C₂₅ şeklinde olmuştur. Ancak, karbon sayılarının dağılımda sıcaklığın çok etkili olduğunu vurgulamaktadırlar. Sıvı fraksiyonunların düşük kükürt içermesi sebebiyle yakıt olarak kullanılabilirler. Sıvı fraksiyonunların düşük kükürt içermesi sebebiyle yakıt olarak kullanılabilirler.

Aguado vd. (2007) yaptıkları çalışmada AYPE'nin 425-475 °C aralığında iki basamaklı reaksiyon prosesi olarak pirolitik fırın ve reaktörde dönüşümünü gerçekleştirmiştir. Fırında termal bozunma gerçekleşirken, reaktörde termal piroliz ürünlerini iyileştirmek için nanokristal n-HZSM-5 veya Al-MCM-41 katalizörleri kullanılmıştır. 450 °C'de katalizör olmadan gaz ürünler ağırlıkça sadece %16,3 ve sıvı fraksiyon da ağırlıkça %74,7 olarak elde edilirken, n-HZSM-5 gaz ürün verimini ağırlıkça %73,5'e çıkarmıştır ve ürün başlıca olefinler içermektedir. Al-MCM-41 ise zayıf asit özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir ve ağırlıkça %54-58 oranında gaz ürün elde edilmiştir. Al-MCM-41 katalizörleri kullanılarak elde edilen aromatiklerin oranı n-HZSM-5'e göre daha düşüktür, fakat daha yüksek oranda izoparafin ve olefinler elde edilmiştir. Katalizör olmadan AYPE 419 °C'de bozunmaya başlarken, n-HZSM-5 katalizörü ile bozunma sıcaklığı 396 °C'ye düşmüştür.

Al-Salem vd. (2009) çalışmasında plastik katı atıkların (PSW) geri dönüşümü ve geri kazanımındaki son gelişmeleri değerlendirmiştir. Günlük tek kullanımlık plastik ürünlerimizin büyük kısmını oluşturan poliolefinik kaynaklardan üretilen atıklara özel vurgu yapılmıştır. PSW arıtımının dört yolu detaylandırılmış ve tartışılmıştır; birinci (yeniden çıkarmak), ikinci (mekanik), üçüncü (kimyasal) ve dördüncü (enerji geri kazanımı) proje ve teknolojileridir. Benzer malzemenin üretilmesi için tek zincirli polimerin temiz artıklarının çıkarma döngüsüne katılmasını içeren birincil geri dönüşüm genelde proses hattının kendisinde uygulanır fakat geri dönüşüm yapanlar arasında nadiren uygulanır çünkü geri dönüşüm malzemeleri ender olarak gereken kalitede olur. Ömrünü tamamlamış atıkları ya da üretim atıklarını (artık) içeren çeşitli atık ürünleri ikincil tekniklerin hammaddesidir, dolayısıyla genelde boyutları kaynağına, şekline ve kullanılabilirliğine bağlı olarak tane, talaş ya da toz gibi daha çok istenen boyuta ve forma indirgenir. Üçüncül arıtım projeleri son yıllarda PSW'nin geri dönüşüm döngüsüne büyük katkıda bulunmuştur. Gelişmiş termo – kimyasal arıtım yöntemleri çok çeşitli teknolojileri kapsar veya yakıt ya da petrokimyasal hammadde üretir. Bu günlerde katalitik olmayan termal bozunma (ısı ayrışma), ham petrol varili ve onun çok değerli ürünlerinin katma değeri nedeniyle yeniden dikkatleri çekmektedir. Fakat bir başka gerçekte, PSW (yani poliolefinler)in ileri termo – kimyasal geri dönüşümü hala istenen belli ürün ve/veya kimyasalların elde edilmesi için uygun bir dizayn ve kinetik temelden yoksundur. Enerji geri kazanımı genelde PSW, özelde evsel atıklar (MSW) için erişilebilir bir çözümdür. Bu aşamada fırın ve reaktörlerde üretilen enerji miktarı işletme noktasına kadar yeterince araştırılmıştır fakat petrokimyasal veya değişim tesisleriyle bütünleştirilmesi bakımından araştırılmamıştır. Birincil ve ikincil geri dönüşüm projeleri çok iyi yerleşmiş ve yaygın olarak uygulanıyorsa da birçok PSW üçüncül ve dördüncül arıtım planları sağlam görünmektedir ve daha da çok araştırmaya değer görülmektedir.

Plastik atıklar, pilot ölçekli bir piroliz sisteminde Miskolczi vd. (2009) tarafından 520 °C'de, 9 kg/st besleme hızı ile pirolize tabi tutulmuştur. Hammaddeler tarım ve ambalaj sektörü atıklarından seçilerek toplanmıştır. Çalışmada ticari bir ZSM-5 katalizörü %5 oranında kullanılmıştır. Ürünler damıtmayla, gazlar, benzin, hafif ve ağır yağlar olarak fraksiyona ayrılmıştır. Plastik atıklar kullanılan parametrelere bağlı olarak benzin ve

hafif yağlara %20-48 ve %17-36 verimle dönüştürülebilmıştır. Gaz ve sıvı ürünler başta olefinler olmak üzere önemli miktarda doymamış hidrokarbonlara sahiptir. ZSM-5 katalizörünün varlığında hafif fraksiyonlar (özellikle benzin) önemli miktarda artırılabilir. Benzin C₅-C₁₅ hidrokarbonlarına sahipken, hafif yağ C₁₂-C₂₈ hidrokarbonlarına sahiptir. Kullanılan katalizör gazlarda i-bütanın oluşumunu artırmıştır ve hem benzin hem de hafif yağın bileşimini etkilemiştir. Ürünlerin özelliklerinin yakıt benzeri uygulamalar için avantajlı olduğu ve rafinerilerde hammadde olarak kullanılması ile rafineri ekonomisine katkı yapacağını ileri sürmektedirler.

Marcilla vd. (2009) yaptıkları çalışmada farklı zeolit katalizörlerin farklı ürün seçimliliği olduğunu gözlemlemiştir. HZSM-5 ve HSUY'yi YYPE ve AYPE'yi 550 °C'de piroliz etmek için kullanmıştır. HSUY ile yüksek yağ dönüşümü elde edilirken, HZSM-5 ile yüksek oranda gaz ürün elde edilmiştir.

Marcilla vd. (2009) alçak ve yüksek yoğunluklu polietilenin pirolizini kesikli reaktörde incelemiştir. Deneyler 30-550 °C arasında 5 °C/dak. Isıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda sıvı ve gaz ürün elde edilirken hiç katı kalıntı kalmamıştır. AYPE %93,1, YYPE ise %84,7 sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı üründe n-parafin, 1-olefin ve olefinler çok az farklılık gösteren oranlarda bulunmaktadır (Czajczynska vd. 2017).

Onwudili vd. (2009) 300-500 °C arasında değişen sıcaklıklarda AYPE'nin pirolizini çalışmışlardır. 350 °C'de çok az miktarda gaza dönüşüm gerçekleşirken sıvı ürüne dönüşmeye başlama sıcaklığı 410 °C olarak kaydedilirken, en fazla dönüşümün gerçekleşerek vaks şeklinde yağlı sıvının elde edildiği sıcaklık ise 425 °C olarak belirlenmiştir. Termal bozunma sonucunda bu sıcaklıkta %89,5 sıvı, %10 gaz elde edilmiştir. Yağ düşük viskoziteli koyu kahverengi düşük miktarlarda vaksli bileşikler içermektedir. Çoğunlukla yüksek karbon sayılı alkan ve alkenlerden oluşan alifatik bileşikler içermektedir. 425 °C'de aromatiklerin oranı %12 iken 500 °C'de %68 olarak bulunmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda sıvı ürünün miktarının daha fazla bozunma ve ikincil reaksiyonlara bağlı olarak azaldığı ve gaz miktarının arttığı tespit edilmiştir (Czajczynska vd. 2017).

Lopez vd. (2011a) ZSM-5 zeolit ve kırmızı çamur katalizörlerini incelemişler ve bu katalizörleri plastik atıklarda test etmişlerdir. Zeolit güçlü asit alanları ve yüksek BET yüzey alanı ($412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) gösterirken, kırmızı çamur düşük asitlik ve düşük yüzey $27,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ BET yüzey alanı içermektedir. Her iki katalizör de kentsel plastik atıklara benzeyen plastik karışımın pirolizinde 440 ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $3,5 \text{ dm}^3$ 'lük yarı kesikli bir reaktörde test edilmiştir. Sonuçlar ısıl piroliz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. ZSM-5 zeolitinin piroliz ürünlerinin dağılım karakteristiğinde güçlü bir etkisinin olduğu kanıtlanmıştır. Bütün sıcaklıklarda katalizör kullanılmayana göre gazlar ve sıvılar daha yüksek miktarda aromatik içermektedir. Kırmızı çamur, ZSM-5 zeolitine göre pirolizde katalitik etki yapması için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Katalizör olmadan 440°C 'de benzer sonuçlar gözlenirken, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de daha fazla gaz ürün ve büyük ölçüde aromatik içeren sıvılar gözlenmiştir.

Lopez vd. (2011b) bir endüstriyel ambalaj atıkları ayırma tesisine ait üç plastik atık karışımının katalitik pirolizini çalışmışlardır. Numuneler $3,5 \text{ dm}^3$ 'lük bir reaktörde yarı kesikli şartlar altında $440 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, azot atmosferinde ve 30 dak. süre ile piroliz edilmiştir. Katalizör olarak ticari ZSM-5 zeoliti kullanılmıştır. Pirolizde, yakıt olarak ya da kimyasal madde kaynağı olarak kullanılabilir yüksek ısıl değerli gazlar ve sıvılar elde edilmiştir. Hammadde büyük oranda poliolefinden oluşmasına rağmen, zeolit büyük miktarda aromatik içerikli sıvılar ve $\text{C}_3\text{-C}_4$ oranı yüksek gazlar üretmek konusunda çok etkili olduğu görülmüştür. Piroliz ürünlerinin özellikleri ve katalizörün etkisi hammaddenin bileşimine bağlı olarak değişmektedir.

Piroliz, atığın genelde oksijensiz ortamda ısı etkisiyle bozundurulması işlemidir. Piroliz katalizörlü, katalizörsüz, indirgen veya yükseltgen ortamda yapılabilmektedir. Isı etkisi ile bozulan atıklar sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşmektedir. Piroliz ürünleri, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılması açısından, plastik atıklar için cazip ve alternatif bir geri dönüşüm tekniğidir (Lopez vd. 2012).

Ateş vd. (2013) kentsel katı atık ve plastik atıklarını kesikli reaktörde 500 , 550 ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde katalizörsüz ve Y-zeolit, β -zeolit, FCC, MoO_3 , Ni-Mo katalizörü, HZSM-5 ve Al(OH)_3 katalizörleri ile piroliz etmişlerdir. Katalizör varlığında gaz ürünlerin

fraksiyonları artarken, toplam gerekli bozunma süresi azalmıştır. Katalizörlerin yağ üründe alifatik hidrokarbonları aromatik ve siklik bileşiklere dönüştürme seçimliliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Muhammad vd. (2015) elektrik elektronik ekipmanların atıklarını ZSM-5 ve Y-zeolit katalizörleri varlığında dolgulu yatak iki kademeli kesikli reaktörde piroliz etmişlerdir. İlk etapta plastik piroliz edilmiştir çıkan piroliz gazı ikinci basamakta katalizörle daha hızlı parçalanmaya uğramıştır. Elektrik elektronik ekipmanların atıklarında yer alan plastikler büyük oranda yüksek etkili polistiren ve akrilik bütadien stiren içermektedir. Katalizör olmadan plastiklerden ağırlıkça %84 oranında yağ ürün elde edilirken, Y-zeolit katalizör varlığında ağırlıkça %80 oranında, ZSM-5 varlığında ise ağırlıkça %77,5 oranında ürün elde edilmiştir. Aynı zamanda alken gazlarında özellikle de eten ve propene artış olmuştur.

Ojha vd. (2015), polistirenden (PS) değerli kimyasalların katalitik hızlı piroliz ile seçici üretimine yönelik çalışma yapmışlardır. PS'nin katalitik hızlı pirolizi sekiz farklı zeolit kullanılarak yapılmıştır. Pirolizde ZSM-5, zeolit-beta ve zeolit-Y familyalarına ait farklı zeolitler kullanmışlardır. Polistirenin 400, 500, 600, 700 ve 800 °C'de hızlı pirolizinden elde edilen ürünler şu şekilde gruplandırılmıştır: (i) stiren, α -metil stiren, toluen, etil benzen, kümen ve benzenden oluşan tekli halka aromatikleri, (ii) stiren dimerler, (iii) trimerler ve tetramerler, (iv) inden, naftalin ve onun türevleri gibi yoğunlaştırılmış ürünler ve (v) son derece yoğunlaştırılmış ürünler/katranlar fenantren, antrasen, piren ve fenilen gibi. Monomer ve stirenin tüm sıcaklıklarda ana ürün olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte verim 400 °C'de %81,54'ten 800 °C'de %55,14'e düşmüştür. PS'nin katalitik olmayan pirolizinin serbest radikal reaksiyonları yoluyla ilerlediği bilinmektedir. PS'in hızlı pirolizinden az miktarda elde edilen diğer ürünler toluen ve etil benzendir ve bunların miktarı da piroliz sıcaklığı ile artmaktadır. Temel ürünlerin verimleri zeolitlerin asitlik, yüzey alanı, gözenek hacmi gibi spesifik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Stiren, α metil stiren ve dimerlerin üretimi zeolitlerin yüzey asitlikleri ile azalırken benzen üretimi artmaktadır. Z β H ve ZYAm katalizörleri benzen üretimini %50 wt. olarak arttırdığı için uygun katalizörler olarak belirlenmiştir. Benzen

ve inden türevleri verimleri ZβH varlığında hızlı piroliz sıcaklığı arttığında azalırken, stiren, α metil stiren, toluen ve etil benzen verimlerinin arttığı görülmüştür.

Wong vd. (2016) yaptıkları çalışmada AYPE'nin sabit yataklı reaktörde katalitik bozunması sırasında AYPE dönüşümü ve sıvı ürün verimi üzerine beş reaksiyon parametresinin (sıcaklık, katalizör kütlesi, besleme akış hızı, N₂ gazı akış hızı ve AYPE çözelti konsantrasyonu) etkisini belirlemeye çalışmışlardır. Katalitik bozunmayı kendiliğinden sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada amaç maksimum AYPE dönüşümünü ve maksimum sıvı verimini elde etmek için reaksiyon koşullarının belirlenmesidir. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklık, N₂ gazı akış hızının yanı sıra bunların etkileşimlerinin AYPE dönüşümüne önemli bir değişim yarattığı görülmüştür. Diğer taraftan sıcaklık, katalizör kütlesi, besleme akış hızı ve N₂ gazı akış hızı etmenlerinin de sıvı verimini etkilediği tespit edilmiştir. Optimum koşul 600 °C, 0,10 g katalizör, 1 ml/dak AYPE çözeltisi, 80 ml/dak N₂ akışı olarak belirlenmiştir. AYPE dönüşümünün değeri %96,0 sıvı verimi ise %99,7 olarak belirlenmiştir. Sonuçlarda benzenin sıvı ürün içinde kalırken, AYPE'nin ise C₄-C₈ aralığında çoğunlukla alifatik ve siklik bileşiklere dönüştüğü görülmüştür. Oluşan ürün, çözünme amacıyla benzenin geri kazanımı dahil olmak üzere modifikasyon üzerine sıvı yakıt olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

Rehan vd. (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada polistirenin küçük pilot ölçekli piroliz reaktöründe termal ve katalitik pirolizi ile elde edilen sıvı yağın kalitesinin belirlenmesini amaçlamışlardır. Termal piroliz ile elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %80, gaz miktarı %13, katı kalıntı ise %6,2 oranındadır. Sentetik ve doğal zeolitlerin kullanıldığı katalitik piroliz de ise sıvı ürün verimi %52'ye düşerken gaz miktarı %17'ye ve katı kalıntı miktarı ise %30'a çıkmıştır. Katalitik piroliz ile daha düşük verimde ürün elde edilirken sıvı yağın kalitesi zeolitlerin mikro gözenekli yapısı ve yüksek BET yüzey alanı gibi katalitik özelliklerine bağlı olarak daha iyidir. Hem termal hem de katalitik pirolizden elde edilen sıvı yağlar, %99 civarında aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Üretilen sıvı ürünler asit ve katı kalıntıların giderilmesinden sonra enerji üretimi ve ısıtma amaçlı kullanılabilir. GC-MS sonuçları, sıvı üründe hem termal hem de katalitik piroliz sonucunda yaklaşık %99 oranında aromatik hidrokarbon

olduğunu göstermiştir. Termal piroliz sonunda başlıca ürünler %48,3 stiren, %21,2 etilbenzen, %25,6 toluen ve %1,6 trifenil olurken; katalitik pirolizde doğal zeolit ile %60,8 stiren, %10,7 metilstiren, %4,8 azulen, %2,5 1H-inden, %1,3 etilbenzen olarak elde edilmiştir. Sentetik zeolitle katalitik pirolizde ise başlıca ürünler ise α -metilstiren (%38,4), stiren (%15,8), benzen (%16,3), etilbenzen (%9,9) ve izopropilbenzen (%8,1)'dir.

Czajczynska vd. (2017) tarafından bildirildiğine göre; Achilias vd. (2007) ham polistiren ve polistirenden yapılmış bardak ve plastik kapların pirolizini araştırmışlardır. 510 °C'de dolgulu yataklı reaktörde gerçekleştirdikleri pirolizde ağırlıkça %98 sıvı ve %2,5 gaz elde etmişlerdir Sıvının %63,9'u stiren, %14'ü 2, 4-difenil-1-büten olmak üzere daha az miktarlarda toluen ve α metil stiren, 1,2-difenil etan ve bazı bileşikler içerilmektedir. Gaz ürün ise yoğun miktarda etan, metan, propilen ve pentan içerilmektedir. Atık ağırlıkça %5,7 oranındadır. Polistirenin 450 °C'de termal bozunmasından %84 sıvı, %13 gaz ve %3 katı oluşmuştur.

Wong vd. (2017) yaptıkları çalışmada sıcaklık ve saatlik boşluk hızı etkilerinin katalitik bozunmasından elde edilen benzende çözülmüş AYPE üzerine etkilerini incelemişlerdir. Katalitik bozunma polimer zincirleri ve katalizör arasında etkili ısı değişimi ile C₁-C₈ hidrokarbonlarını üretmiştir. Ürün analizleri sonucunda AYPE'nin sabit yataklı reaktörde katalitik bozunması sonucunda geleneksel reaktörlere göre daha yüksek polimer dönüşümü ve sıvı verimi elde edilmiştir ve geri dönüştürülmüş polimer atıklarından hidrokarbon enerjisi elde etme potansiyeline sahiptir. Sıcaklığın artması ile AYPE dönüşümünün arttığı ve böylece C₅-C₆ alifatik bileşiklerinin de arttığı ve büyük ölçüde hidrokarbon oligomerlerden oluşan tanımlanmayan ürünlerin de azaldığı görülmüştür. Aromatiklerin yüzdesi de sıcaklıkla birlikte fenil radikallerin yaygın bir şekilde oluşumuna bağlı olarak artmıştır. Alifatiklerin ve aromatiklerin üretimini arttırmak ve naftalinlerin üretimini minimumda tutmak için reaktörün sıcaklığının 500 °C'nin altında olması gerektiği tespit edilmiştir.

Mullen vd. (2018) yaptıkları çalışmada YYPE'nin ve dallı darının katalitik kopyolizinin deaktivasyon ve HZSM-5 üzerinde kok oluşumuna etkisini araştırmayı

amaçlamışlardır. Bu kapsamda dallı darı, polietilen ve 1:1 oranında karışımlarını HZSM-5 katalizörü ile piroliz etmişlerdir. Dallı darı plastiğin daha fazla karbon ve hidrojen içermesine rağmen katalitik hızlı piroliz ile YYPE'den daha fazla miktarda aromatik hidrokarbon üretmektedir. Bu muhtemelen YYPE'nin katalitik hızlı pirolizinden aromatlara seçici olarak olefinlerin (etilen, propilen, bütlenler, vs.) üretmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin Aguado vd. PE piroliz buharlarının HZSM-5 üzerinde katalitik dönüşümünün 425 °C'de etkin olduğunu ve %74 oranında hidrokarbon ürettiğini göstermiştir. Ayrıca Mullen vd. aromatik hidrokarbonların üretimini arttırmaya ek olarak biyokütle poliolefinlerin katalitik hızlı piroliz esnasında ilavesinin kok oluşumunu azalttığını tespit etmişlerdir. Dallı darı ve polietilen karışımının katalizör eşliğinde kullanımı aromatik hidrokarbonların üretimini arttırmıştır. Önerilen reaksiyon mekanizması şunu göstermektedir; YYPE'nin katalitik pirolizinden üretilen olefinler aromatik hidrokarbon üretmek ve kok oluşumunu azaltmak için dallı darıdan üretilen furanik bileşikler ile reaksiyona girer. Düşük kok miktarı katalizörün deaktivasyonunun başlangıç oranlarının 2:1 oranında azalmasına neden olmuştur. Ancak, karışımın katalizör deaktivasyonu üzerine etkisi azaldığı için katalizör daha fazla piroliz buharına (kümülatif besleme: biyokütle oranı 4:1) maruz kalmıştır ve buna rağmen karışım halindeki aromatik hidrokarbonların üretimi yalnızca dallı darı ve polietilen göre daha fazladır. Polietilen türevli hidrokarbon buharlarının ilavesinin selülozdan kok oluşumunun azalmasına faydalı olabileceği görülmektedir.

İncelenen literatür çalışmalarının ışığı altında zeolit katalizörlerinin plastik atıkların pirolizinde etkin olduğu söylenebilir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen, plastik atıkların pirolizinde zeolit katalizörlere metallere ve bimetallerin yüklenmesi ile polietilen ve polistiren plastik karışımının pirolizinde test edilmesidir. Polietilenler ve polistiren plastik atıkların ZSM-5 sentetik zeoliti üzerinde yarı kesikli piroliz sisteminde kimyasal geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz sonucunda oluşan ürünlerin dağılımı ve miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, ürünlere sıcaklık, zaman, plastik oranı, katalizör cinsi vb. gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda materyal olarak, polietilen için Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'den sağlanan Petilen F2-12 tipi Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) ve polistiren için ise paketlemede kullanılan atık köpükler kullanılmıştır. PS atıkları sadece boyut küçültmesi için etüvde 100 °C'de 1 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Katalizör olarak ise hazır NH₄-ZSM-5 sentetik zeolitine metal veya bimetal yüklenerek yeni katalizörler sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan zeolit katalizörün özellikleri

Zeolit	Firma	Yüzey Alanı (m ² /g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	İyon Durumu
ZSM-5 CBV 28014	Zeolyst	400	280	Amonyum

Çizelge 3.2 Kullanılan metal tuzlarının özellikleri

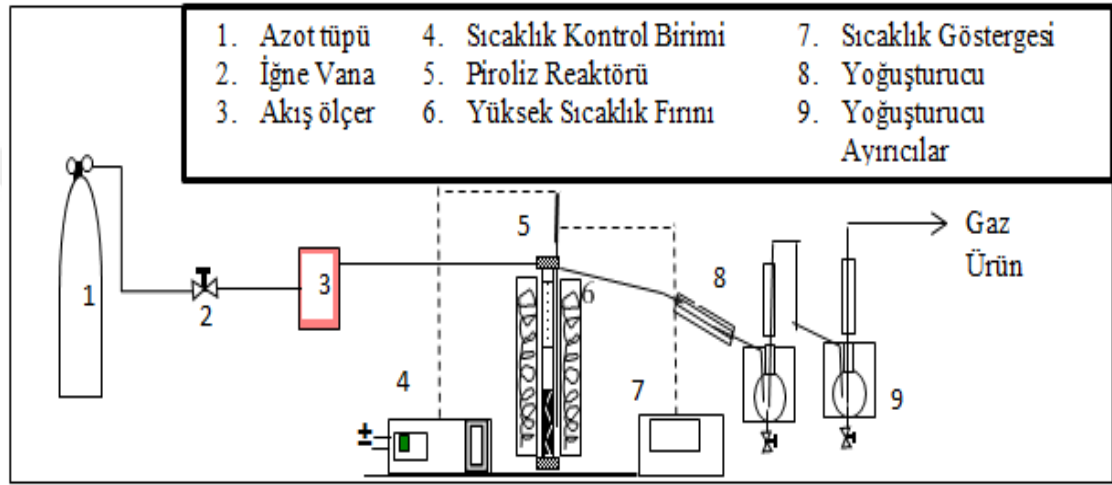
Metal Tuzu	Firma	Safılık Derecesi	Molekül Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)
Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	Sigma-Aldrich	%98,0	232,59	2,05
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Acros-Organics	%98,0	404,00	1,168
ZrO(NO ₃).xH ₂ O	Acros-Organics	%99,5	231,23	1,40

3.2 Deneysel Sistemi

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan sistem şekil 3.1'de görülmektedir. Sistemde reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, PID kontrol edicili ısıtma sistemi, N₂ gazı besleme tüpü, geri soğutucu ve sıvı ürün toplama kabı (faz ayırıcı) yer almaktadır.

Kullanılan reaktör ısıya dayanıklı pyrex cam malzemeden yapılmış 35 cm uzunluğunda 4 cm çapındadır. Reaktörün iç sıcaklığını ölçmek için reaktörün kapağında yer alan cam çubuk içine Ni-Cr-Ni ısı çift yerleştirilmiştir. Reaktörün dış sıcaklığı da PID kontrol edicili ısıtma sistemi ile ölçülmüştür. Sisteme geri soğutucu, geri soğutucu çıkışına sıvı ürün çıkışının olduğu tuz buz karışımının yer aldığı toplama kabı yerleştirilmiştir.

Aşağıdaki şekilde kullanılmış olan deney sistemi verilmiştir.



Şekil 3.1 Deney sistemi akım şeması



Şekil 3.2 Deney sistemi fotoğrafı

3.3 Yöntem

Yarı kesikli piroliz sisteminde plastik atıkların piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen işlemler aşağıda anlatılmaktadır.

3.3.1 Piroliz deneyleri

Piroliz deneylerinde sıcaklık, tepkime süresi, plastik oranlarının ve katalizör kullanımının etkisinin araştırılması amacıyla deneyler katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

Reaktöre kullanılacak olan plastik atık 20 g olarak tartılarak yerleştirilmiş, kullanılacak olan katalizör ise 1 g olarak reaktör içerisine özel olarak tasarlanmış tel kafes mekanizma ile yerleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde, metal olarak Cu, Fe ve Zr metallerinin tuzları kullanılmıştır. Reaktörün dış sıcaklığını ölçmek için PID sıcaklık kontrol ediciye bağlı olan Ni-Cr-Ni ısı çift fırınla reaktörün arasına, sıcaklık göstergesine bağlı ısı çift reaktörün içindeki cam bölmeye yerleştirilmiştir.

Kullanılan atık plastikler reaktör içine yerleştirilmiş, kapağı kapatılarak geri soğutucu ve azot gazı girişi bağlantısı yapılmıştır. Geri soğutucu çıkışına sıvı ürün çıkışının olduğu tuz buz karışımının yer aldığı toplama kabı yerleştirilmiştir. Sistem kurulduktan sonra reaktörün içindeki oksijeni uzaklaştırmak ve inert ortam sağlamak amacıyla 2-3 defa 4-5 barlık bir azot gazı uygulanmış ve daha sonra da boşaltılmıştır. Reaktörde ısı kayıplarını en aza indirmek için bağlantı elemanları alüminyum folyo, fırının üstü ise cam yünü ile sarılmıştır. Reaktör ürüne göre yarı kesikli işletilmiştir. Reaktör 30 °C/dak hızında kademeli olarak ısıtılmış istenilen iç sıcaklığa ulaşana kadar beklenilerek daha sonra 1 saat süreyle deney devam ettirilmiştir. Sonrasında reaktörün soğumasıyla birlikte reaktör içinde kalan katı kalıntı tartılmıştır.

Deney sonunda, reaktörde kalan katı katı ürün olarak, tuz-buz karışımında yoğunlaşarak sıvı ürün toplama kabında biriken sıvı da sıvı ürün olarak alınmıştır. Reaktöre beslenen

toplam ürün miktarı ile katı ve sıvı ürün toplamı arasındaki fark ise gaz (kayıp) olarak kabul edilmiştir. Katı, sıvı ve gaz (+kayıp) ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı kalıntı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} * 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Sıvı toplama kabında toplanan sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} * 100 \quad (3.2)$$

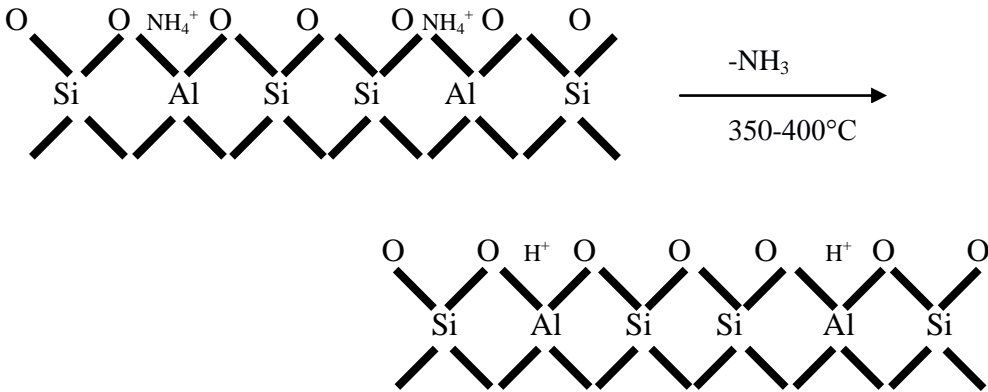
$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - (\text{Katı kalıntı} + \text{Sıvı}), \text{ g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} * 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g} - \text{Katı kalıntı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} * 100 \quad (3.4)$$

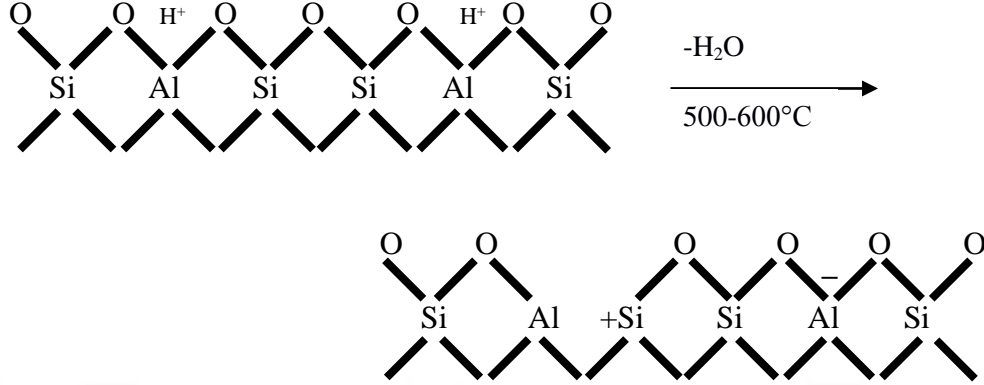
3.3.2 Katalizör hazırlama

Deneyleerde ZSM-5 zeoliti ve bunlara metal tuzu yüklenerek hazırlanan katalizörler kullanılmıştır. Amonyum formunda satın alınan ZSM-5 toz zeolitin hidrojen formuna dönüştürülmesi için ilk olarak yüksek sıcaklıkta çalışabilen bir kül fırınında kalsinasyon işlemi yapılmıştır. (Şekil 3.4) Zeolitlerin amonyum formundan metal formuna dönüşüm reaksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

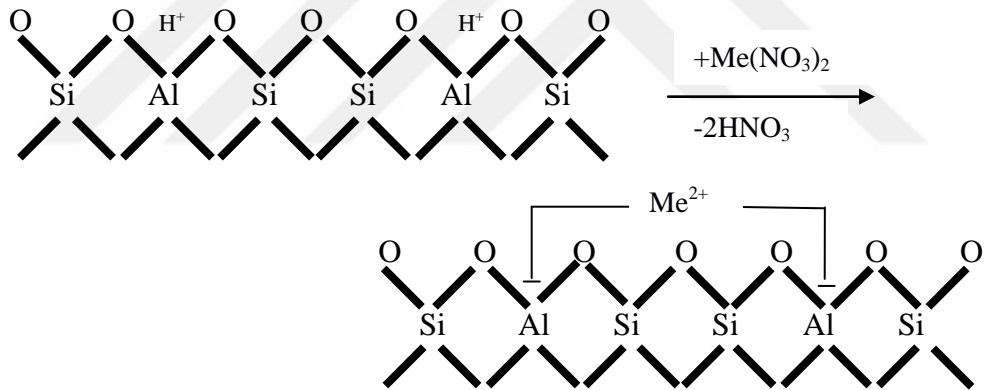
Amonyum formundaki zeolitlerin Bronsted asit alanlarının (Proton formu) oluşturulması için kullanılan reaksiyon;



Proton formuna dönüştürülmüş zeolitlerin Lewis asit alanlarının (dekatyonlaşmış formu) oluşturulması için kullanılan reaksiyon;



Metal emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin proton formundan metal yüklenmiş forma geçişini sağlayan reaksiyon;



şekildeki gibidir (Güleç 2015).

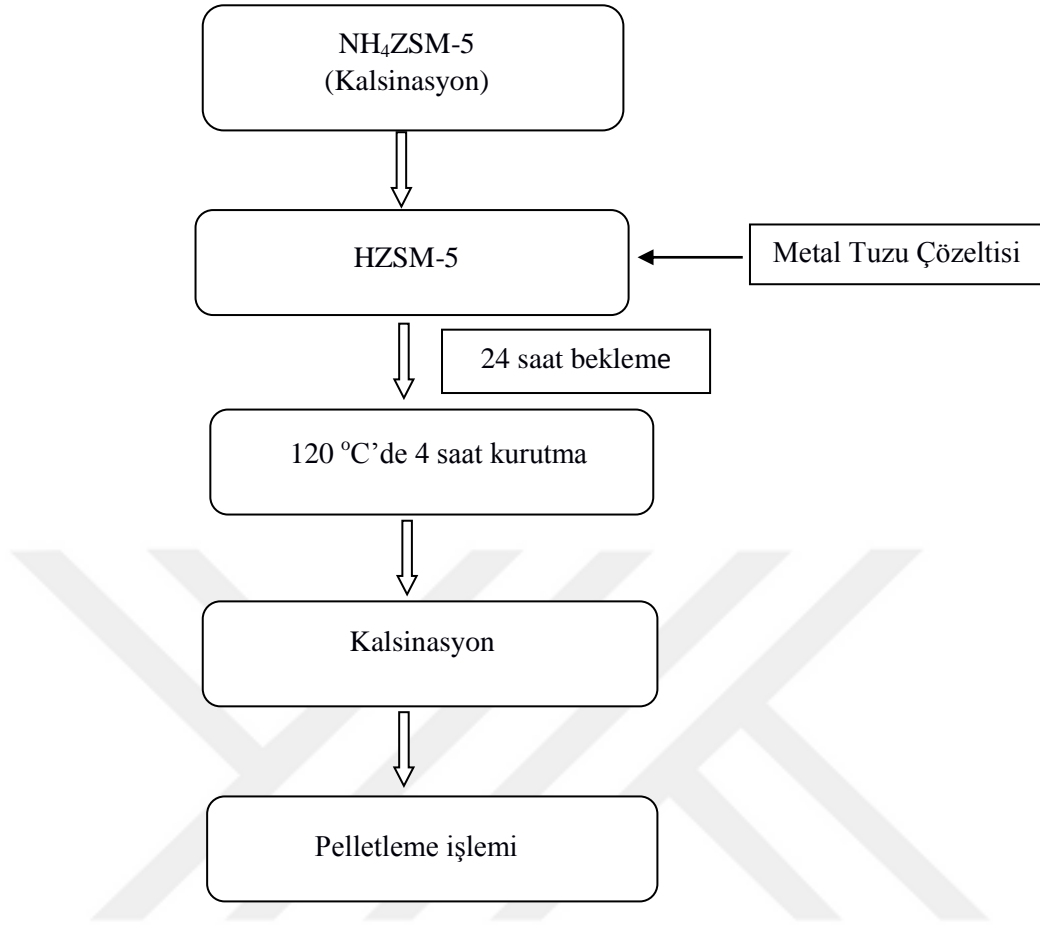
Zeolitler üzerine metal ve bimetal emdirilmesi ve zeolit katalizörlerin kalsinasyonu işlem basamakları aşağıda açıklanmıştır.

Zeolitler üzerine metal ve bimetal emdirilmesi

ZSM-5 zeolitinin aktif merkezlerini artırmak için bu aktif merkezlere metal (Cu, Fe ve Zr) ve bimetal (Cu-Fe, Cu-Zr ve Fe-Zr) yüklenmiştir. Zeolit yapılarına metal yüklemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasından emdirme yöntemi hem uygulanabilirliği hem de verimli yükleme nedeniyle tercih edilmektedir. Bu sebeple, zeolitlere metal ve bimetal yükleme yöntemi olarak emdirme yöntemi seçilmiştir (Güleç 2015). Hazırlanan katalizörlere metal yüklenmesi işlemleri yapılmış ve örnek olarak Cu tuzunun ZSM-5 zeolitine yüklenmesi aşağıdaki gibi anlatılmıştır.

Kütlece %10 Cu içeren 15 g Cu/ZSM-5 pelletlerini hazırlamak için 1,5 g Cu metalinin gerekli olduğu belirlenmiştir. 1,5 g Cu metali için gerekli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ tuzu miktarı, $(232,59 \text{ g/mol } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} / 63,55 \text{ g/mol } \text{Cu}) * 1,5\text{g} = 5,489 \text{ g}$ eşitliği ile bulunmuştur. 5,489 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ tuzu tartılarak 20 ml saf suda dağıtılmıştır. Ardından çözeltiliye 13,5 g HZSM-5 tozu eklenmiş ve bir süre ultrasonik banyoda çözülmüştür. 24 saat beklemenin sonrasında çözelti 120 °C'da 4 saat kurutulmuştur. Son olarak şekil 3.4'deki kalsinasyon programı uygulanmıştır. Diğer tüm metal yükleme işlemleri de aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.3'te katalizörlerin hazırlanması işlem basamakları görülmektedir.



Şekil 3.3 Katalizör hazırlama işlem basamakları

Zeolit katalizörlerin kalsinasyonu

Hazırlanan toz haldeki katalizörler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi yüksek sıcaklık kül fırınında belirli bir sıcaklık profilinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kalsinasyon işleminde 25 °C'den başlayıp 550 °C ye kadar olan kalsinasyon sıcaklık programı (Şekil 3.4) kullanılmıştır (Güleç 2015).



Şekil 3.4 Kalsinasyon sıcaklık programı

Kullanılan bu kalsinasyon programında katalizörlerin sıcaklığı yüksek sıcaklık fırınında yarım saatte 25 °C'den 350 °C'ye çıkmaktadır. 350 °C'de 3 saat bekledikten sonra sıcaklık yarım saatte 550 °C'ye çıkmaktadır. Son olarak 550 °C'de 3 saat beklemesinin ardından katalizörlerin kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur (Güleç 2015). Elde edilen toz haldeki katalizörler Specac marka manuel pres makinası ile 10 ton basınç altında pellet haline getirilerek katalitik deneylerde kullanılmıştır. Şekil 3.5'de toz ve pellet haldeki katalizörler görülmektedir.



Şekil 3.5 Toz halde ve pellet yapılmış katalizörler

3.3.3 Deney koşulları

Deneysel çalışmalarda uygulanan koşullar çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 Isıl piroliz sıcaklık deney koşulları

Numune Türü	Numune Miktarı, g	Oran	Sıcaklık, °C	Süre, dak.
PS	20	1	375	60
			400	
			425	
			450	
			500	
AYPE	20	1	400	60
			425	
			450	
			500	
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60
	6,67/13,33	1/3		
	3,33/16,67	1/5		

Çizelge 3.4 Isıl piroliz tepkime süresi deney koşulları

Numune Türü	Numune Miktarı, g	Oran	Sıcaklık, °C	Süre, dak.
PS	20	1	400	30
PS	20	1	400	60
PS	20	1	400	90
PS	20	1	425	30
PS	20	1	425	60
PS	20	1	425	90
AYPE	20	1	400	30
AYPE	20	1	400	60
AYPE	20	1	400	90
AYPE	20	1	425	30
AYPE	20	1	425	60
AYPE	20	1	425	90
PS/AYPE	10/10	1/1	400	30
PS/AYPE	10/10	1/1	400	60
PS/AYPE	10/10	1/1	400	90
PS/AYPE	10/10	1/1	425	30
PS/AYPE	10/10	1/1	425	60
PS/AYPE	10/10	1/1	425	90

Çizelge 3.5 Katalitik piroliz deney koşulları

Numune Türü	Numune Miktarı, g	Oran	Sıcaklık, °C	Süre, dak.	Katalizör
PS/AYPE	10/10	1/1	375	60	ZSM 5 Yüksüz
PS/AYPE	10/10	1/1	400	60	
PS/AYPE	10/10	1/1	425	60	
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	375	60	
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	400	60	
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	425	60	
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	375	60	
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	400	60	
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	425	60	
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	

Çizelge 3.5 Katalitik piroliz deney koşulları (devam)

Numune Türü	Numune Miktarı, g	Oran	Sıcaklık, °C	Süre, dak.	Katalizör
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %10 Cu
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %10 Cu
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %10 Cu
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %10 Fe
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %10 Fe
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %10 Fe
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %10 Zr
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %10 Zr
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %10 Zr
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr
PS/AYPE	10/10	1/1	450	60	ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr
PS/AYPE	6,67/13,33	1/3	450	60	ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr
PS/AYPE	3,33/16,67	1/5	450	60	ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr

3.3.4 Analizler

3.3.4.1 Sıvı ürünlerin GC-MS analizi

Isıl ve katalitik piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin analizinde Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazı kullanılmıştır. Cihazda kullanılan kolon Zebron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0,25 mm iç çapında ve 60 °C-370 °C aralığında çalışabilen kapiler kolondur. İyon kaynağı sıcaklığı 220 °C'a ayarlanmıştır. Otomatik enjeksiyonun ardından kurulan analiz programına göre kolon 45 °C'da 4 dakika bekletilmiş, ardından sıcaklığı 3 °C/dak. ısıtma hızıyla 280 °C'a ulaştıktan sonra

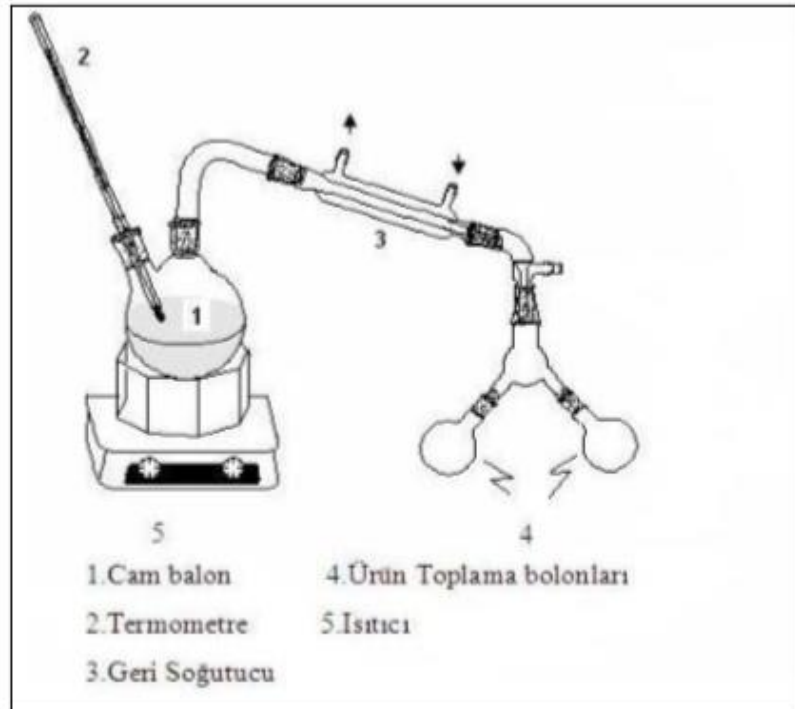
20 dakika süreyle o sıcaklıkta tutulmuştur. Sıvı ürün tanımlamasında Willey7N kütüphanesi kullanılmıştır.

3.3.4.2 Fraksiyonlu destilasyon

Birbiri içerisinde çözünebilen sıvıların kaynama noktası farkına göre ayrılması işlemine fraksiyonlu destilasyon (ayrimsal damıtma) denir. Bu yöntem ile akaryakıtların özelliğini ve cinsini belirlemek mümkündür. Destilasyon düzeneğinde yakıt ısıtılarak buharlaştırılır. Buhar, bir soğutucudan geçirilerek, yoğunlaşan yakıt bir ölçü kabında toplanır. Kaynama noktası en düşük olan sıvı önce buharlaşır, en yüksek olan ise en sona kalır. Çizelge 3.6'da destilasyon sistemi deney koşulları, şekil 3.6'da ise destilasyon düzeneği görülmektedir.

Çizelge 3.6 Destilasyon sistemi deney koşulları (Gökkaya 2013)

Sıcaklık Aralığı	0-150 °C	150-235 °C	235-350 °C
Ürün	İlk Ürün	Ara Ürün	Son Ürün



Şekil 3.6 Destilasyon düzeneği (Gökkaya 2013)

3.3.4.3 Setan sayısı

Setan sayısı dizel yakıtların yakıt özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan yakıtın kendi kendine tutuşabilme yeteneğini gösteren bir ölçüdür. Setan sayısı yakıtların tutuşma kalitelerini karşılaştırılabilir bir özellik olarak belirlemek üzere bilim insanları tarafından oluşturulmuş bir kavramdır. Bu amaçla bir setan cetveli hazırlanmış ve en üste tutuşabilme derecesi en iyi olduğu bilinen bir hidrokarbon n-hekzadekan ($C_{16}H_{34}$) setan sayısı 100 kabulü yapılarak yerleştirilmiştir. Benzer olarak cetvelin altına tutuşabilme derecesi düşük olduğu bilinen bir hidrokarbon olan α -metil naftalin ($C_{11}H_{20}$) yerleştirilmiş ve setan sayısı 0 kabulü yapılmıştır. Herhangi bir dizel yakıtın tutuşabilme derecesi bu ölçek kullanılarak 0-100 arasında bir değerle ifade edilmektedir. Setan sayısı oktan sayısı ile ters orantılıdır. İyi bir dizel yakıtın setan sayısı 50-60 civarındadır (Anonim 2004, Anonim 2007).

3.3.4.4 Dizel indeksi

Setan sayısının tayin yönteminin zor, pahalı ve zaman alıcı olması nedeniyle Dizel İndeksi tanımlaması yapılmıştır. Aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\text{Dizel indeksi} = \frac{[\text{API Gravite (60}^\circ\text{F)} * \text{Anilin Noktası (}^\circ\text{F)}]}{100} \quad (3.5)$$

Bu formüle göre anilin noktasının bilinmesi gerekmektedir.

3.3.4.5 Anilin noktası

Anilin, aromatik hidrokarbonları her zaman, parafinikleri ise sıcakta çözebilen bir çözücüdür. Anilin noktası eşit hacimde anilin ve numunenin, minimum kritik çözünme sıcaklığıdır. Anilin noktası belirlenmesi için eşit hacimde anilin ile destilasyondan alınan fraksiyon karıştırılır ve ısıtılır, sıcakta numune anilin içinde tamamen erir, fakat karışım soğumaya bırakıldığında parafinlerin yavaş yavaş ayrılmaya başladığı görülür.

İşte bu ayrılmanın sonuçlanıp eriyik içinde iki ayrı tabakanın meydana geldiği sıcaklık derecesi, “Anilin Noktası” olarak belirlenmektedir.

Dizel yakıtların parafinik hidrokarbon içeriğinin yüksek olması kolay yanmayı sağlaması nedeniyle istenen bir özelliktir. Anilin noktasının yüksek olması parafinik hidrokarbonların yüksek olduğunun göstergesidir. Eşitlik 3.5’e göre de anilin noktasının yüksek olması dizel indeksinin de yüksek olduğunu gösterir. Dizel indeksi ile setan sayısı arasında olan bağlantı çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı (Anonim 2004)

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

Yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen numunelerin anilin noktası tayini Adıyaman Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’nda yaptırılmıştır. Testler Anilin Noktası Test Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4.6 Yoğunluk tayini

Fraksiyonlu destilasyon sonucu elde edilen sıvı ürünlerin yoğunlukları (ρ) piknometre (Şekil 3.7) ile belirlenmiştir. Bunun için piknometre kapağı ile beraber tartılmış (m_1), daha sonra piknometre sıvı ile doldurulmuş ve tartımı alınmıştır (m_2).

Aşağıdaki eşitlik ile yoğunluk hesabı yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{10 \text{ mL}} \quad (3.6)$$



Şekil 3.7 Piknometre aleti fotoğrafı

3.3.4.7 Katalizörlerin kok tayini

Deneylerde kullanılmış katalizörlerin kok tayinini gerçekleştirmek için sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere 1'er gram örnek konularak kül fırınında 200 °C'de 6 saat süreyle kurutulmuştur. Bu sürenin sonunda krozeler yarım saat desikatörde bekletildikten sonra tartımı yapılarak sabit tartıma gelene kadar aynı işlemler tekrarlanmıştır. Sabit tartıma gelen katalizörlerin son kütle değerleri m_1 olarak kaydedilmiştir. Sabit tartıma gelen katalizörlere kül fırınında aşağıda belirtilen sıcaklık programına göre yakma işlemi uygulanmıştır. Yakma işleminden sonra katalizör bir saat desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Yakılan katalizör numunesi sabit tartıma gelene dek 2 saat 200°C kurutma, desikatörde soğutma ve tartım işlemleri yapılmıştır. Sabit tartıma gelen katalizör kütlesi m_2 olarak kaydedilmiştir. Katalizörün % kok miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 Kok giderimi için sıcaklık programı

$$\% \text{ Kok Miktarı} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (3.7)$$

m_1 = Kurutma işleminden sonra tartılan katalizör kütlesi (g)

m_2 = Yakma ve kurutma işlemleri sonunda tartılan katalizör kütlesi (g)

3.3.4.8 Katalizörlerin asitlik değerleri

FTIR'da Piridin Yöntemi ile Asitlik Testleri: Hazırlanan katalizörlerin yüzey asitliğine FT-IR yöntemi kullanılarak bakılmıştır. Literatürde, bu yöntemle asitlik belirlemede, iki parametre olan Bronsted ve Lewis asit konumlarının önemli olduğu görülmektedir. Bu asit konumlarının varlığını tanımlamada, kullanılan prob molekülünün önemli olduğu görülmüştür. Genel olarak uygulamalarda, prob molekülü olarak pridin, amonyak, benzen ve karbonmonoksit vb. gibi maddeler kullanılmaktadır. Pridin kullanıldığı zaman, Bronsted asit konumunun karakteristik piki 1540-1640 cm^{-1} civarında iken Lewis asit konumunun piki ise 1450-1620 cm^{-1} civarındadır. Hazırlanan katalizörlerin asit konumları tanımlamasında pridin kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizörlere pridin damlatılarak yaklaşık 1 gün bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda numuneler 12 saat süreyle 60 °C'de fırında kurutulmuştur. Daha sonra numuneler pellet makinesinde pellet haline getirilerek FTIR spektrumu alınmıştır.

3.3.4.9 Katalizörlerin metal miktarı

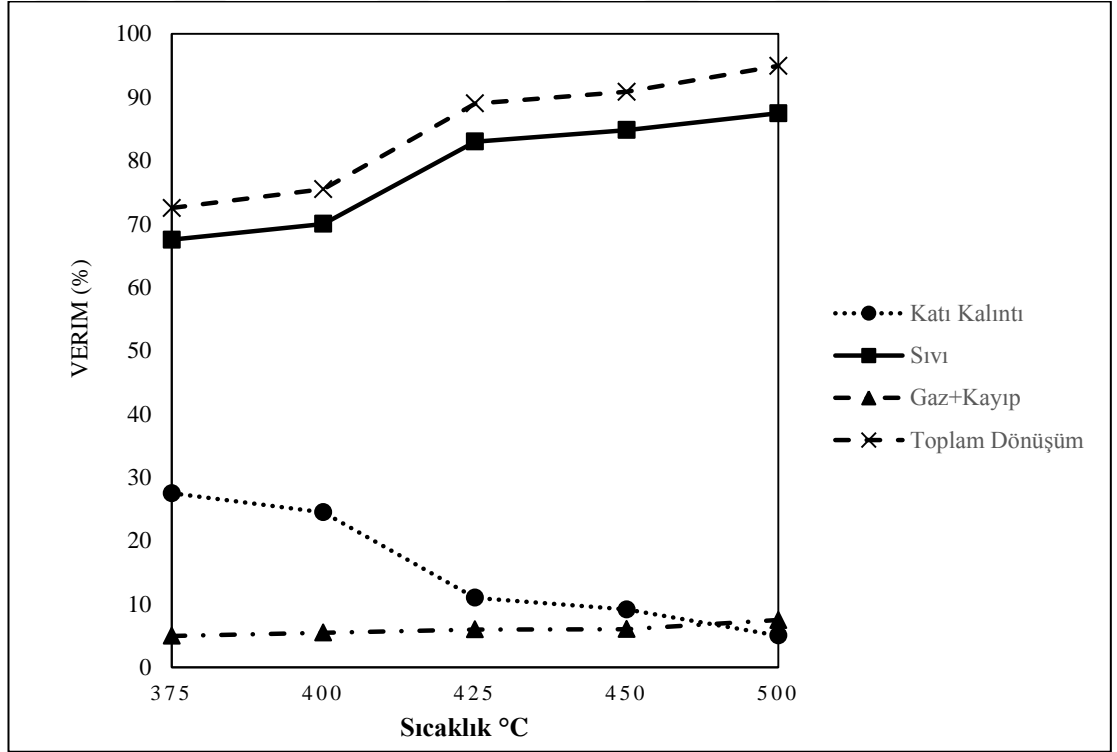
Deneyleerde kullanılan katalizörlerin metal miktarını tayin edebilmek için XRF analizi Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Numunelerin analizi için, yaklaşık 4 gr örnek, agar havanda öğütölerek 0.9 gr bağlayıcı malzeme ile karıştırılıp, hidrolik baskı altında sıkıştırılarak toz pellet haline getirilmiş ve örneklerin Spectro marka X-LAB 2000 model Polarize Enerji Dispersif X-Işınları Floresans Spektrometresi (PEDXRF)'nde ana element oksit ve iz element analizleri yapılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, PS ve AYPE'nin yarı kesikli piroliz sisteminde ısıl ve katalitik pirolizinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, ısıl piroliz için reaktöre tartılarak konulan PS, AYPE atıkları başlangıçta ısıl olarak parçalanmış ve gaz faza dönüşmüştür. Dönüşüm yüzdelere sıcaklık, süre, plastik atık oranı ve katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler ve deney sonucu elde edilen bulgular aşağıda açıklanmıştır.

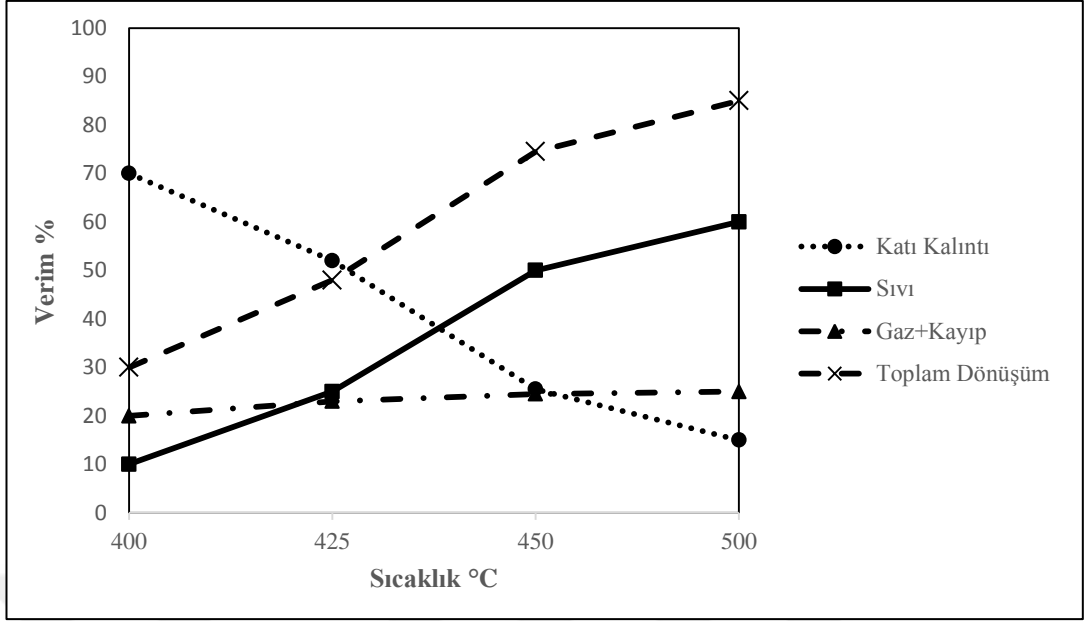
4.1 Sıcaklık Etkisi



Şekil 4.1 PS'in pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.1'de polistirenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi %67,5 olarak, katı yüzdesi %27,5 gaz+kayıp yüzdesi %5,0 ve toplam dönüşüm yüzdesi %72,5 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400 °C'ye çıktığında bu

değerlerden sıvı %70, gaz %5,5, toplam dönüşüm %75,5 ve katı ise %24,5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık değerleri kademeli olarak 425, 450 ve 500 °C'ye çıkarıldığında katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir. 375 °C'den 500 °C'ye çıkarıldığında toplam dönüşüm değerinde %31 artış, katı oranında %80 azalma, sıvı oranında ise %29,5 artış gözlenmiştir. 500 °C'de sıvı %87,4, gaz %7,5, toplam dönüşüm %94,9 ve katı ise %5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın 400 °C'den 500 °C'ye 100 °C'lık değişimi ile katı kalıntı miktarı yaklaşık %20 azalmıştır. Bu durum 400 °C'da ortamda hala polimerik yapıların kaldığı ve sıcaklığın 500 °C'a yükseltilmesi ile bu polimerik yapıların sıvı ürün vermek üzere bozunduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Diğer taraftan sıcaklığın 400 °C'dan 500 °C'a çıkması ile %sıvı ürün veriminin de artış göstermiş olması bu yorumu desteklemektedir. PS zincir yapısı üzerinde farklı bölgelerden bağların parçalanmaya devam etmesi nedeniyle sıvı ürünün miktarında artış olmuştur. Bu sonuç literatürle de uyumludur; Lopez vd. 2010 tarafından bildirildiğine göre; PS'nin bozunması zincir kesme ile başlayıp, beta kesme ile devam etmektedir. Diğer taraftan Achilias vd. (2007) ham polistirenin 450 °C'de termal parçalanmasından %84 sıvı, %13 gaz ve %3 katı oluştuğunu bildirmektedirler. Bu verilerin de elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.



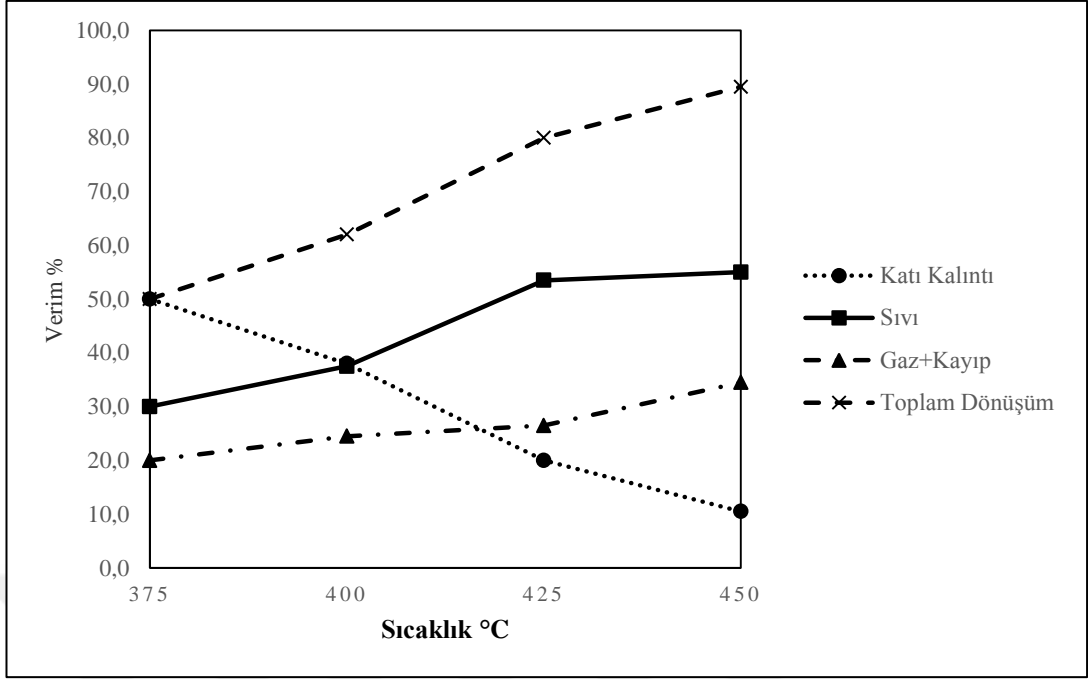
Şekil 4.2 AYPE'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.2'de AYPE'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 400 °C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi %10,0, katı yüzdesi %70,0, gaz+kayıp yüzdesi %20 ve toplam dönüşüm yüzdesi %30 olarak bulunmuştur. Sıcaklık değeri 450 °C'ye çıkarıldığında katı oranı %25,5, sıvı 50, gaz %24,5 ve toplam dönüşüm ise; %74,5 olarak hesaplanmıştır. Bu hızlı artışın nedeni ise 450 °C'de alçak yoğunluklu polietilenin tam olarak parçalanması için yeterli enerjinin sağlandığı şeklinde yorumlanmaktadır. 500 °C ise; bu değerler sırasıyla %60 sıvı, %15 katı, %25 gaz+kayıp ve %85 toplam dönüşüm olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar Onwudili vd. (2009) tarafından bulunan sonuçlar ile de uyumludur. Onwudili vd. (2009) 300-500 °C arasında değişen sıcaklıklarda AYPE'nin pirolizini çalışmışlardır. 350 °C'de çok az miktarda gaza dönüşüm gerçekleşirken sıvı ürüne dönüşmeye başlama sıcaklığı 410 °C olarak kaydedilirken, en fazla dönüşümün gerçekleşerek vaks şeklinde yağlı sıvının elde edildiği sıcaklık ise 425 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 PS ve AYPE'nin farklı sıcaklıklardaki pirolizinin piroliz ürünlerine etkisi

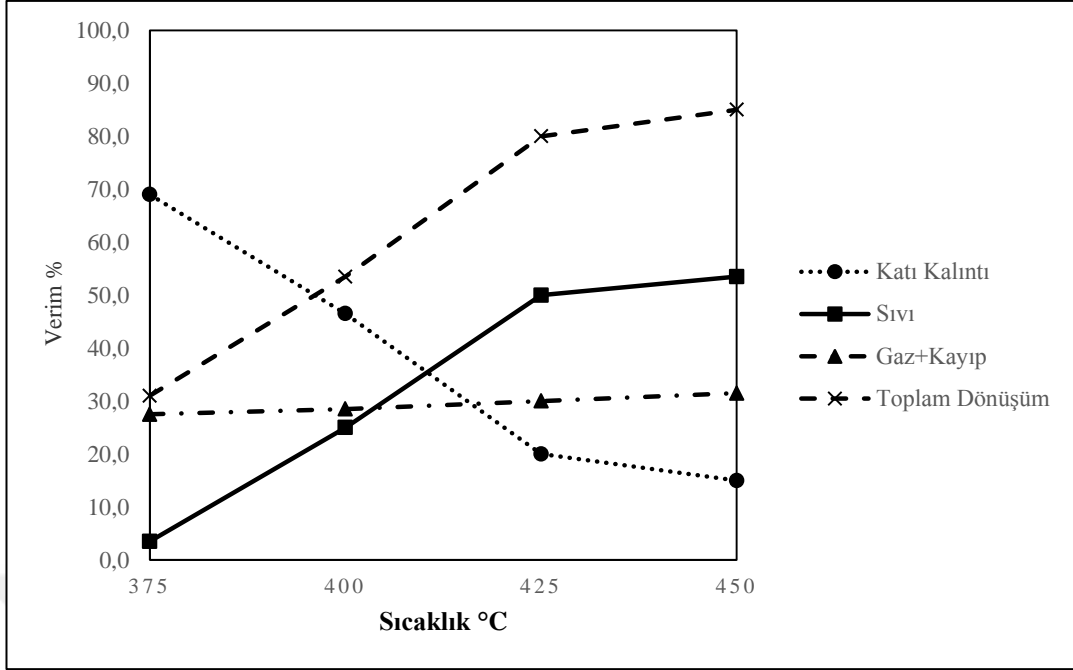
Sıcaklık °C	375	400		425		450		500	
	PS	PS	AYPE	PS	AYPE	PS	AYPE	PS	AYPE
Katı Kalıntı %	27,5	24,5	70,0	11,0	52,0	9,1	25,5	5,0	15,0
Sıvı %	67,5	70,0	10,0	83,0	25,0	84,8	50,0	87,4	60,0
Gaz+Kayıp %	5,0	5,5	20,0	6,0	23,0	6,0	24,5	7,5	25,0
Toplam Dönüşüm %	72,5	75,5	30,0	89,0	48,0	90,8	74,5	94,9	85,0

Çizelge 4.1'de PS ve AYPE'nin farklı sıcaklıklardaki pirolizinin %katı kalıntı, %sıvı, %gaz+kayıp ve %toplam dönüşüm açısından karşılaştırılması verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde aynı sıcaklık değerlerinde AYPE'nin katı kalıntı yüzdesi PS'ye göre daha fazla olurken, PS'nin sıvı yüzdesi AYPE'ye göre daha fazladır. Bu beklenen bir durumdur çünkü AYPE'nin bozunma sıcaklığı PS'ye göre daha yüksektir. Bu veri literatürle de uyumludur; Lopez vd. 2010 tarafından bildirildiğine göre; PS'nin bozunması zincir kesme ile başlayıp, beta kesme ile devam etmektedir. PE ile kıyaslandığında daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamaktadır. PE'nin bozunması için PS'ye göre daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir.



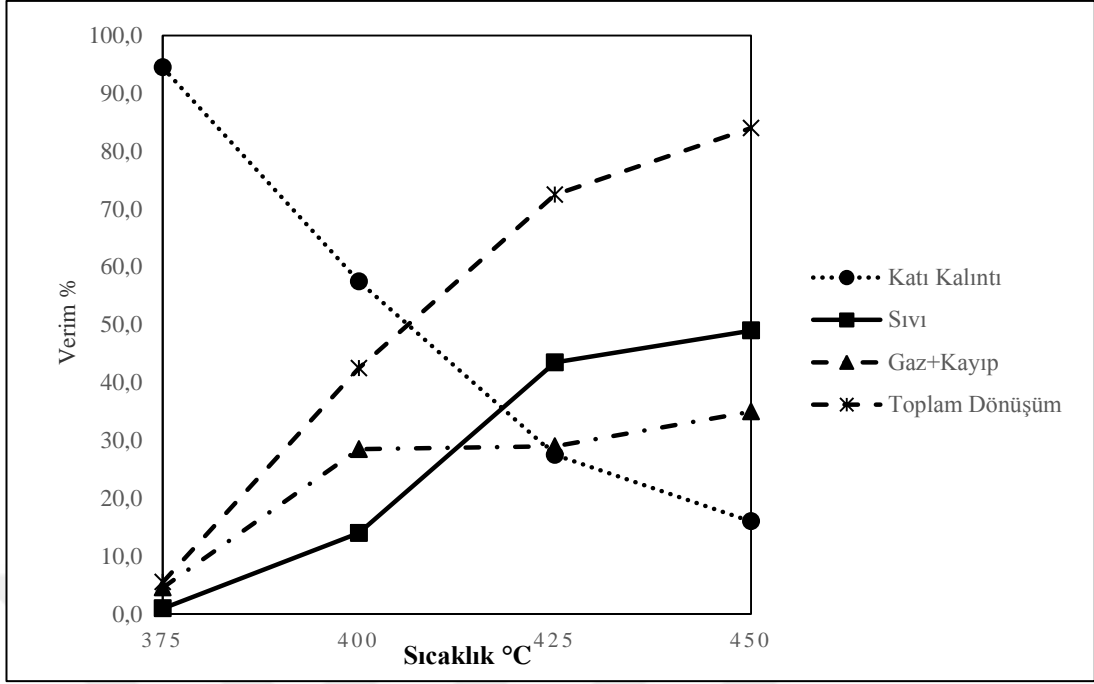
Şekil 4.3 PS/AYPE:1/1 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.3’de PS/AYPE’nin 1/1 oranında yüksüz ZSM 5 katalizörü ile 375, 400, 425 ve 450 ° C’de pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi %30 olarak, katı yüzdesi %50, gaz+kayıp yüzdesi %20,0 ve toplam dönüşüm yüzdesi %50 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400 °C’ye çıktığında bu değerlerden sıvı %37,5, gaz+kayıp %24,5, toplam dönüşüm %62 ve katı ise %38 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık değerleri kademeli olarak 425 ve 450 °C’ye çıkarıldığında katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir. 450 °C’de bu değerler sırasıyla sıvı %55, katı %10,5, gaz+kayıp yüzdesi %34,5 ve toplam dönüşüm yüzdesi %89,5 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile sıvı dönüşüm miktarı artarken katı kalıntı miktarı da azalmıştır.



Şekil 4.4 PS/AYPE:1/3 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.4'de PS/AYPE'nin 1/3 oranında yüksüz ZSM 5 katalizörü ile 375, 400, 425 ve 450 °C'de pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi %3,5 olarak, katı yüzdesi %69, gaz+kayıp yüzdesi %27,5 ve toplam dönüşüm yüzdesi %31 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400 °C'ye çıktığında bu değerlerden sıvı %46,5, gaz+kayıp %28,5, toplam dönüşüm %53,5 ve katı ise %46,5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık değerleri kademeli olarak 425 ve 450 °C'ye çıkarıldığında katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir. 450 °C'de bu değerler sırasıyla sıvı %53,5, katı %15, gaz+kayıp yüzdesi %31,5 ve toplam dönüşüm yüzdesi %85 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile sıvı dönüşüm miktarı artarken katı kalıntı miktarı da azalmıştır.



Şekil 4.5 PS/AYPE:1/5 yüksüz ZSM-5 ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklık ile değişimi

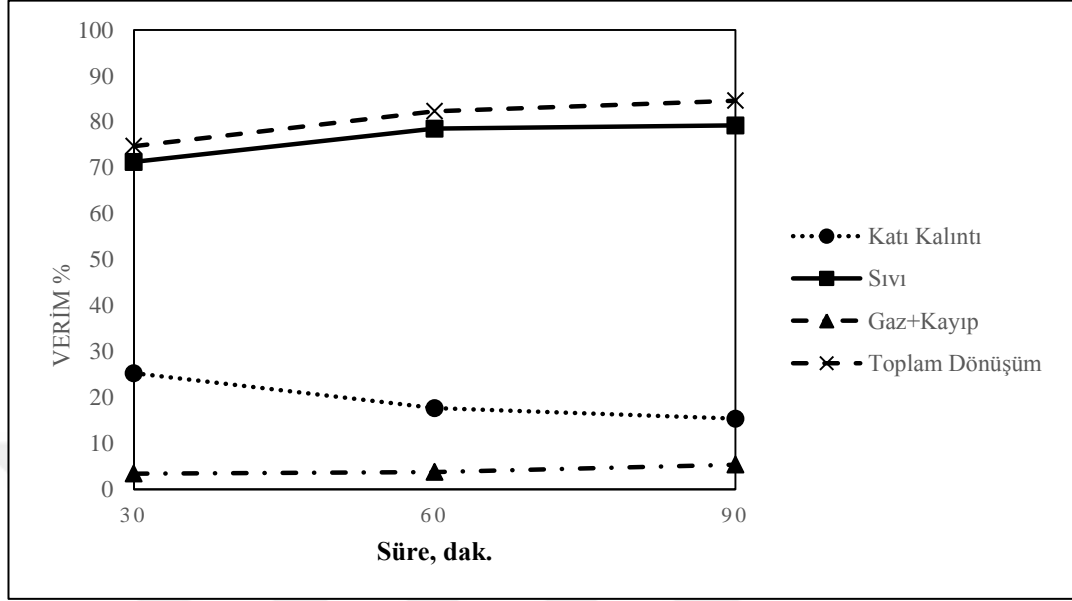
Şekil 4.5’de PS/AYPE’nin 1/5 oranında yüksüz ZSM 5 katalizörü ile 375, 400, 425 ve 450 °C’de pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 375 °C’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi %1,0 olarak, katı yüzdesi %94,5, gaz+kayıp yüzdesi %4,6 ve toplam dönüşüm yüzdesi %5,5 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400 °C’ye çıktığında bu değerlerden sıvı %14,0, gaz+kayıp %28,5, toplam dönüşüm %42,5 ve katı ise %57,5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık değerleri kademeli olarak 425 ve 450 °C’ye çıkarıldığında katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir. 450 °C’de bu değerler sırasıyla sıvı %49, katı %16, gaz+kayıp yüzdesi %35 ve toplam dönüşüm yüzdesi %84 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile sıvı dönüşüm miktarı artarken katı kalıntı miktarı da azalmıştır.

Çizelge 4.2 PS/AYPE'nin ZSM-5 katalizörü ile pirolizinin piroliz ürünlerine etkisi

	PS/AYPE:1/1 ZSM-5			
Sıcaklık °C	375	400	425	450
Katı Kalıntı	50	38	20	10,5
Sıvı	30	37,5	53,5	55
Gaz+Kayıp	20	24,5	26,5	34,5
Toplam Dönüşüm	50	62	80	89,5
	PS/AYPE:1/3 ZSM-5			
Sıcaklık °C	375	400	425	450
Katı Kalıntı	69	46,5	20	15
Sıvı	3,5	25	50	53,5
Gaz+Kayıp	27,5	28,5	30	31,5
Toplam Dönüşüm	31	53,5	80	85
	PS/AYPE:1/5 ZSM-5			
Sıcaklık °C	375	400	425	450
Katı Kalıntı	94,5	57,5	27,5	16
Sıvı	1,0	14	43,5	49
Gaz+Kayıp	4,6	28,5	29	35
Toplam Dönüşüm	5,5	42,5	72,5	84

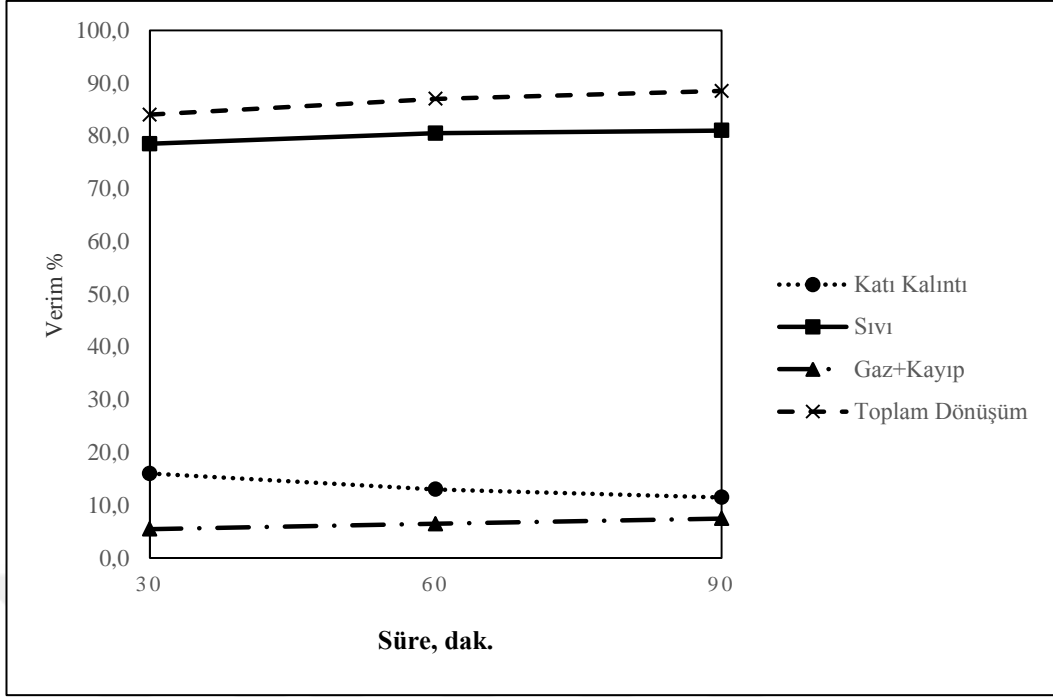
PS/AYPE'nin farklı oranlarda ve farklı sıcaklıklardaki ZSM-5 katalizörü ile pirolizinin %katı kalıntı, %sıvı, %gaz+kayıp ve %toplam dönüşüm açısından karşılaştırılması Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgeden'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte sıvı yüzdesinde artış, katı yüzdesinde ise azalma olmaktadır. Bu beklenen bir durumdur çünkü hem PS hem de AYPE'nin tam olarak bozunması için sıcaklığın 425 °C'ta olması gerektiği literatürde Onwudili vd. (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da belirtilmektedir. Diğer taraftan aynı sıcaklık değerlerinde AYPE'nin karışımdaki miktarı arttıkça sıvı yüzdesinde azalma, katı yüzdesinde ise artış olmaktadır.

4.2 Sürenin Etkisi



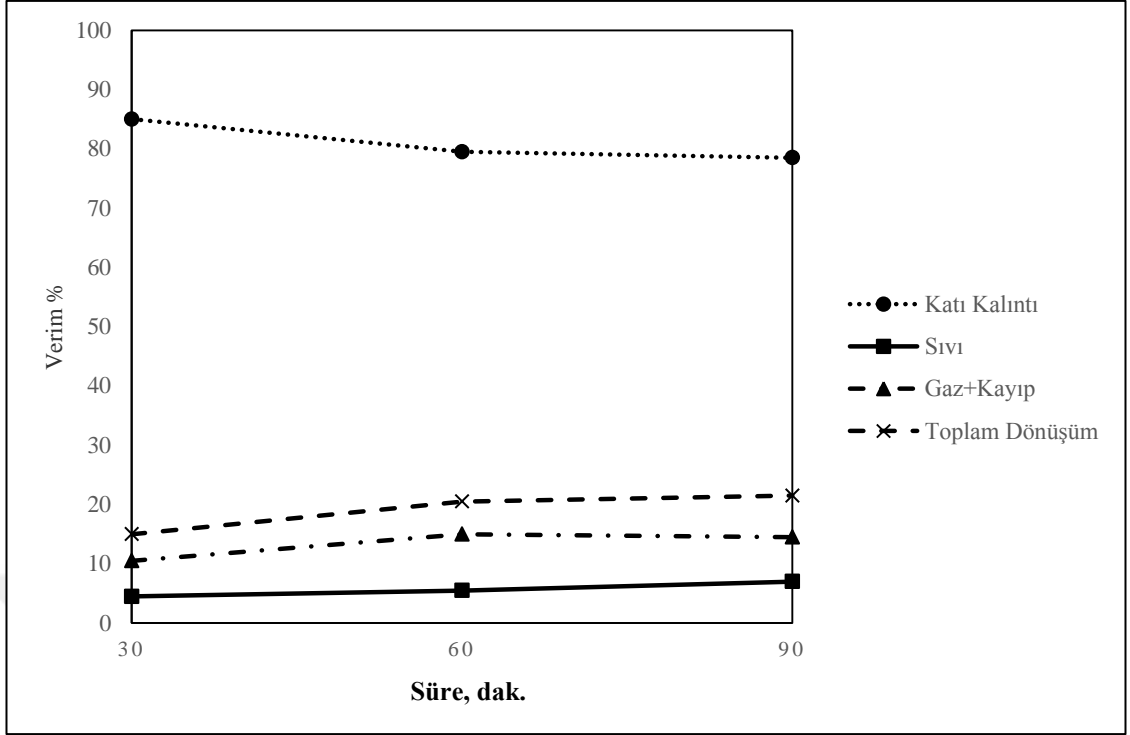
Şekil 4.6 PS'in 400 °C'de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

Şekil 4.6'de 400 °C'de polistirenin 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikada yapılan deneylerde katı yüzdesi %25,3, sıvı yüzdesi %71,25, gaz+kayıp yüzdesi %3,45, toplam dönüşüm yüzdesi %74,7 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık piroliz süresinde katı oranı %17,7, sıvı oranı %78,5, gaz+kayıp oranı %3,8 ve toplam dönüşüm de %82,3 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %13 oranında azalma, toplam dönüşümde ise %2,7 oranında bir artış gözlenmiştir. Katı oranı %15,4, sıvı oranı %79,2, gaz+kayıp oranı %5,4 ve toplam dönüşüm de %84,6 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sürenin artması ile birlikte bozunmanın daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi için yeterli süre de sağlanmaktadır. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir.



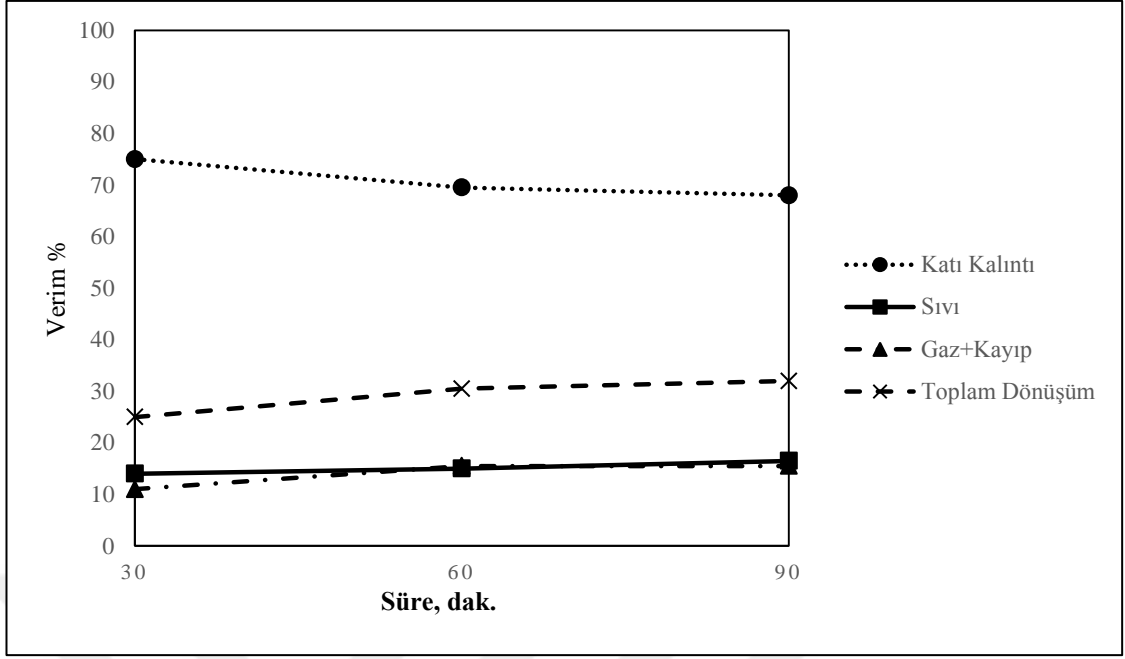
Şekil 4.7 PS'in 425 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

Şekil 4.7'de 425 °C'de polistirenin 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikada yapılan deneylerde katı yüzdesi %16,0, sıvı yüzdesi %78,5, gaz+kayıp yüzdesi %5,5, toplam dönüşüm yüzdesi %84,0 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık piroliz süresinde katı oranı %13, sıvı oranı %80,5, gaz+kayıp oranı %6,5 ve toplam dönüşüm de %87 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %11,5 oranında azalma, toplam dönüşümde ise %1,7 oranında bir artış gözlenmiştir. Katı oranı %11,5, sıvı oranı %81,0, gaz+kayıp oranı %7,5 ve toplam dönüşüm de %88,5 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sürenin artması ile birlikte bozunmanın daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi için yeterli süre de sağlanmaktadır. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir.



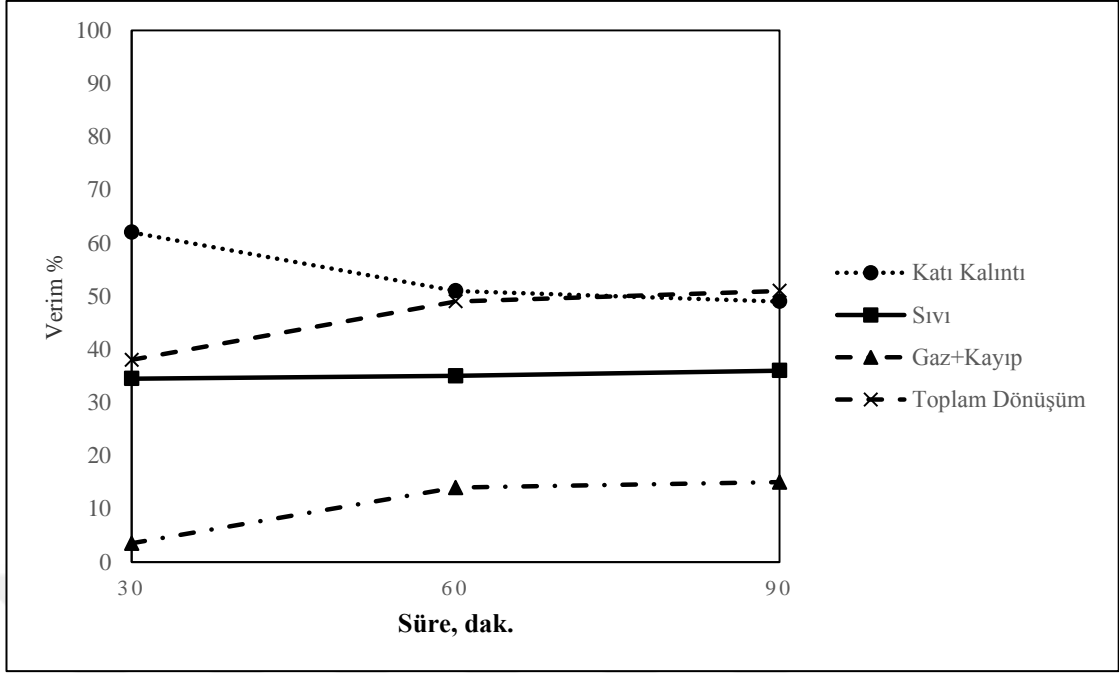
Şekil 4.8 AYPE'nin 400 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

Şekil 4.8'de 400 °C'de alçak yoğunluklu polietilenin 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikada yapılan deneylerde katı yüzdesi %85,0, sıvı yüzdesi %4,5, gaz+kayıp yüzdesi %10,5, toplam dönüşüm yüzdesi %15,0 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık piroliz süresinde katı oranı %79,5, sıvı oranı %5,5, gaz+kayıp oranı %15,0 ve toplam dönüşüm de %20,5 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %1,2 oranında azalma, toplam dönüşümde ise %4,8 oranında bir artış gözlenmiştir. Katı oranı %78,5, sıvı oranı %7, gaz+kayıp oranı %14,5 ve toplam dönüşüm de %21,5 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sürenin artması ile birlikte bozunmanın daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi için yeterli süre de sağlanmaktadır. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 4.9 AYPE'nin 425 °C pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

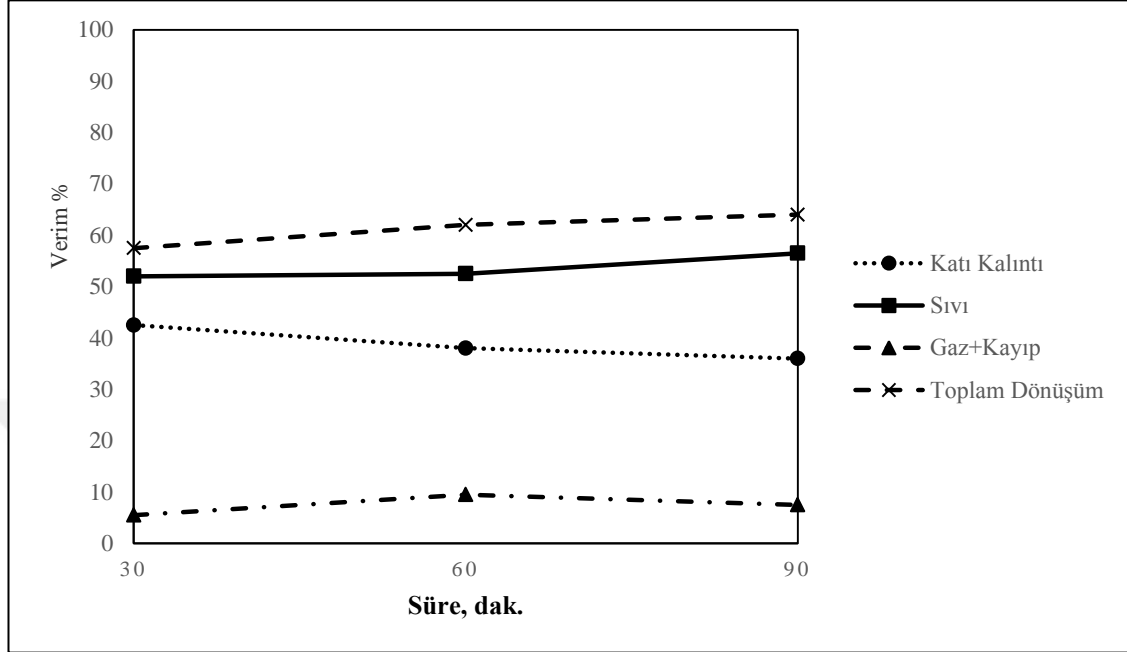
Şekil 4.9'da 425 °C'de alçak yoğunluklu polietilenin 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikada yapılan deneylerde katı yüzdesi %75,0, sıvı yüzdesi %14,0, gaz+kayıp yüzdesi %11,0, toplam dönüşüm yüzdesi %25,0 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık piroliz süresinde katı oranı %69,5, sıvı oranı %15,0 gaz+kayıp oranı %15,5 ve toplam dönüşüm de %30,5 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %2,1 oranında azalma, toplam dönüşümde ise %4,9 oranında bir artış gözlenmiştir. Katı oranı %68, sıvı oranı %16,5, gaz+kayıp oranı %15,5 ve toplam dönüşüm de %32 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sürenin artması ile birlikte bozunmanın daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi için yeterli süre de sağlanmaktadır. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 4.10 PS/AYPE:1/1 400 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

Şekil 4.10’da 400 °C’de PS/AYPE’nin 1/1 oranında 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikalık sürede yapılan deneylerde katı yüzdesi %62,0, sıvı yüzdesi %34,5, gaz+kayıp yüzdesi %3,5, toplam dönüşüm yüzdesi %38,0 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık sürede katı oranı %51,0, sıvı oranı %35,0 gaz+kayıp oranı %14,0 ve toplam dönüşüm de %49,0 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %3,9 oranında azalma, sıvı oranında %2,8 oranında artış, gaz+kayıp oranında %7,1 artış ve toplam dönüşümde ise %4 oranında artış gözlenmiştir. Katı oranı %49, sıvı oranı %36, gaz+kayıp oranı %15 ve toplam dönüşüm de %51 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sürenin artması ile birlikte bozunmanın daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi için yeterli süre de sağlanmaktadır. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir. Gerçekleştirilen

deneyler sonucunda piroliz süresinin 60 dakika olarak uygulanmasının sıvı ve toplam dönüşüm için yeterli olduğu değerlendirilmiştir.

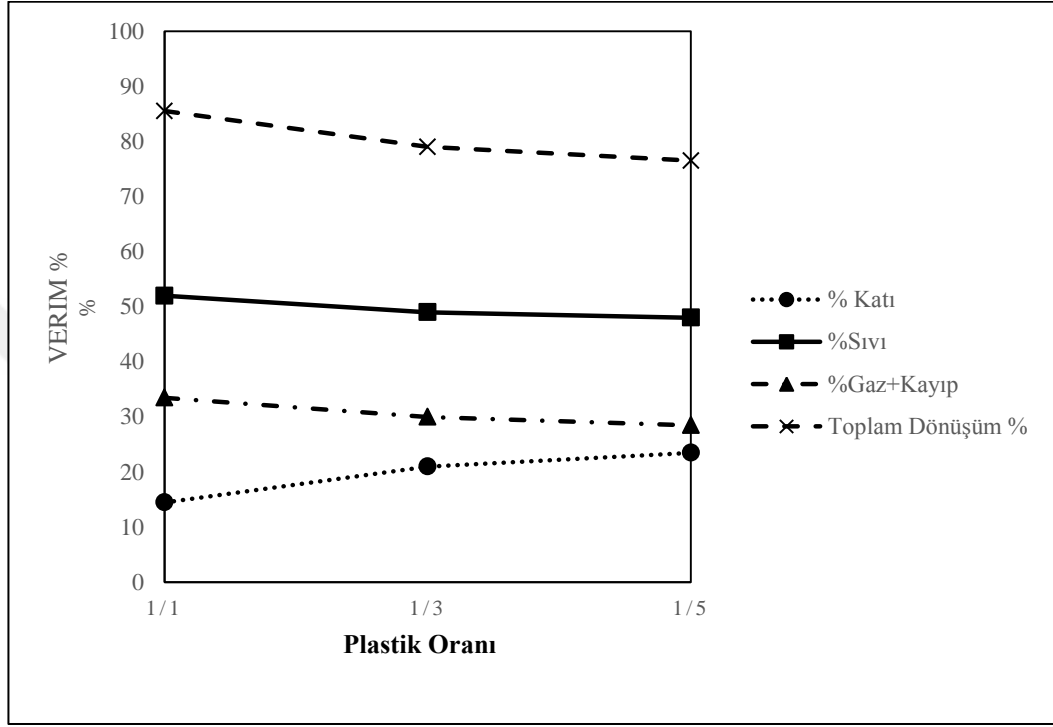


Şekil 4.11 PS/AYPE:1/1 425 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün süre ile değişimi

Şekil 4.11’de 425 °C’de PS/AYPE’nin 1/1 oranında 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 dakikalık sürede yapılan deneylerde katı yüzdesi %42,5, sıvı yüzdesi %52,0, gaz+kayıp yüzdesi %5,5, toplam dönüşüm yüzdesi %57,5 olarak hesaplanmıştır. 60 dakikalık sürede katı oranı %38,0, sıvı oranı %52,5, gaz+kayıp oranı %9,5 ve toplam dönüşüm de %62,0 olarak hesaplanmıştır. Süre artırılarak 90 dakikaya çıkarıldığında ise; 60 dakikalık piroliz süresine göre; katı oranında %5,2 oranında azalma, sıvı oranında %7,6 oranında artış, gaz+kayıp oranında %21 azalma ve toplam dönüşümde ise %3,2 oranında artış gözlenmiştir. Katı oranı %36, sıvı oranı %56,5, gaz+kayıp oranı %7,5 ve toplam dönüşüm de %64 olarak hesaplanmıştır. Süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. 30 dakika ile 60 dakika arasında belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda piroliz süresinin 60 dakika olarak uygulanmasının sıvı ve toplam dönüşüm için yeterli olduğu değerlendirilmiştir.

4.3 Plastik Oranının Etkisi

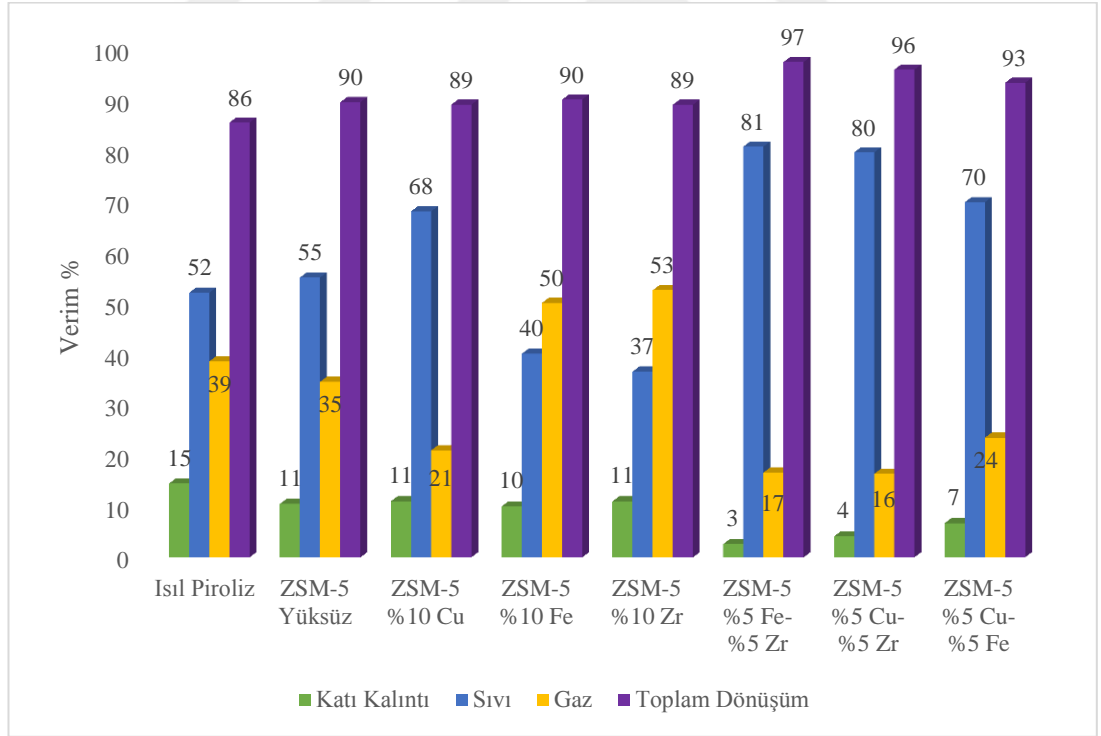


Şekil 4.12 PS/AYPE 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün plastik oranı ile değişimi

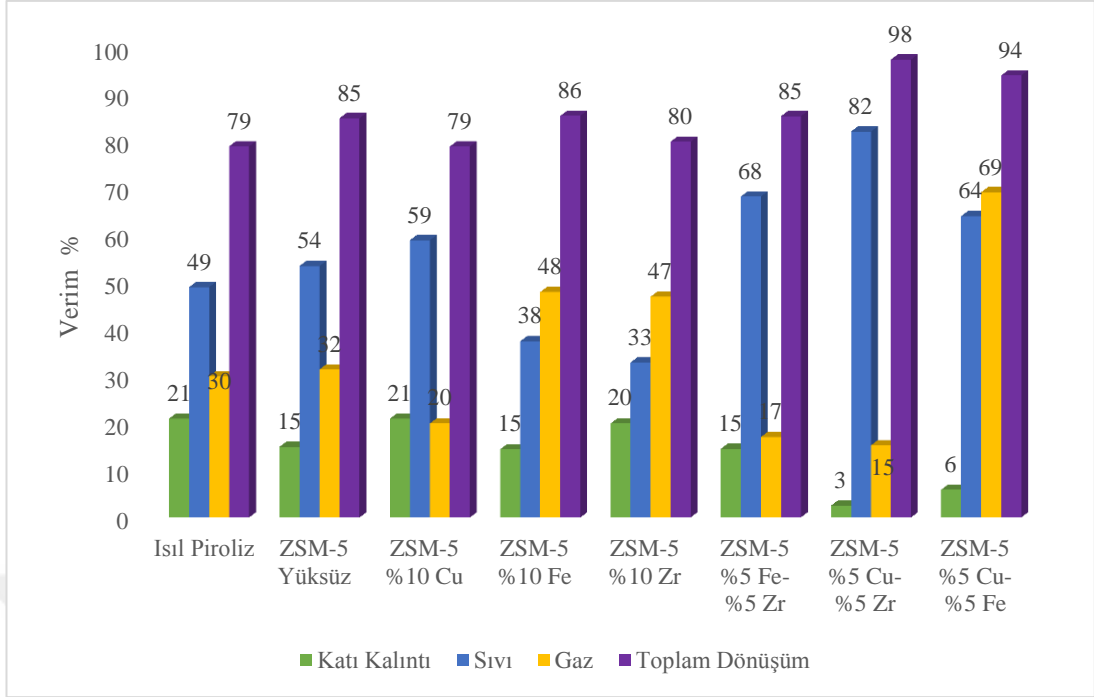
Şekil 4.12’de 450 °C’de PS/AYPE’nin 1/1, 1/3, 1/5 oranlarında 60 dakikalık sürede pirolizi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin plastik oranı ile değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi AYPE miktarı arttıkça katı oranında artış, sıvı ve gaz kayıp ve toplam dönüşüm oranlarında ise azalma olmaktadır. En yüksek dönüşüm değeri PS/AYPE:1/1 oranında elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla katı yüzdesi %14,5, sıvı yüzdesi %52,0, gaz+kayıp yüzdesi %33,5, toplam dönüşüm yüzdesi %85,5 olarak bulunmuştur.

4.4 Isıl Bozundurmaya Katalizörlerin Etkisi

Şekil 4.13’de 450 °C’de PS/AYPE’nin 1/1 oranında 60 dakikalık sürede ısıl ve ZSM-5 yüksüz, ZSM-5 %10Cu, %10Fe, %10Zr, %5Fe-Zr, %5Cu-Zr, %5Cu-Fe metal yüklenmiş katalizörler ile katalitik pirolizleri sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerleri yer almaktadır. Şekilden de görüleceği gibi en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %97,4 ve %80,75 ile ZSM-5 %5Fe-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir. Tüm deneylerde katalitik piroliz ile elde edilen toplam dönüşüm değeri ısıl piroliz sonucuna kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Katalizörün bozunma için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek; daha fazla sıvı ürün elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir. Bu sonuç Miskolczi vd. (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonuçlarıyla da uyumludur. Çalışmada sıvı ürün miktarının ZSM-5 katalizörünün varlığında önemli miktarda artırıldığı belirtilmektedir.

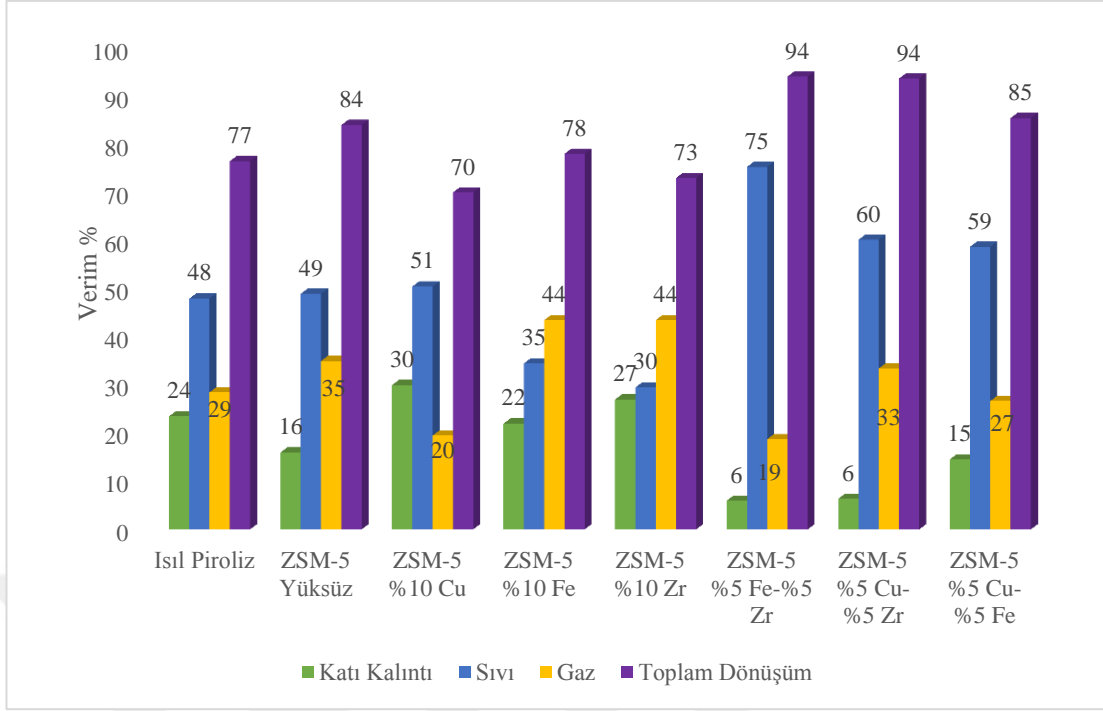


Şekil 4.13 PS/AYPE: 1/1 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi



Şekil 4.14 PS/AYPE:1/3 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi

Şekil 4.14’de 450 °C’de PS/AYPE’nin 1/3 oranında 60 dakikalık sürede ısıl ve ZSM-5 yüksüz, ZSM-5 %10Cu, %10Fe, %10Zr, %5Fe-Zr, %5Cu-Zr, %5Cu-Fe metal yüklenmiş katalizörler ile katalitik pirolizleri sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerleri yer almaktadır. Şekilden de görüleceği gibi en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %97,5 ve %82,15 ile ZSM-5 %5 Cu-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir Tüm deneylerde katalitik piroliz ile elde edilen toplam dönüşüm değeri ısıl piroliz sonucuna kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Katalizörün bozunma için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek; daha fazla sıvı ürün elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir.



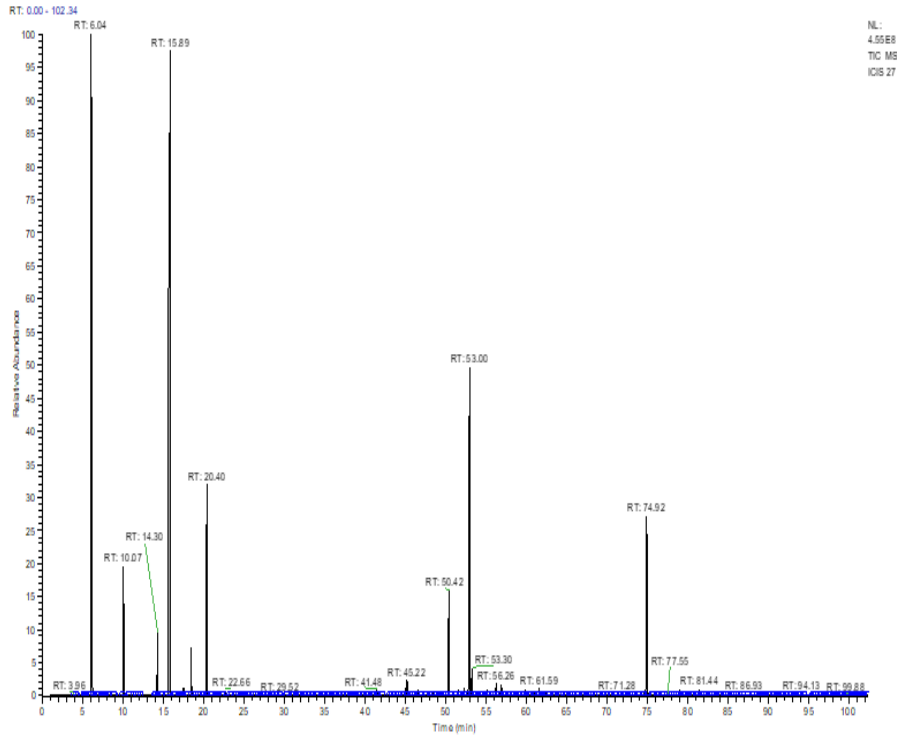
Şekil 4.15 PS/AYPE:1/5 450 °C’de pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizörler ile değişimi

Şekil 4.15’de 450 °C’de PS/AYPE’nin 1/5 oranında 60 dakikalık sürede ısıl ve ZSM-5 yüksüz, ZSM-5 %10Cu, %10Fe, %10Zr, %5Fe-Zr, %5Cu-Zr, %5Cu-Fe metal yüklenmiş katalizörler ile katalitik pirolizleri sonucunda elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerleri yer almaktadır. Şekilden de görüleceği gibi en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %94,05 ve %75,3 ile ZSM-5 %5Fe-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir. Tüm deneylerde katalitik piroliz ile elde edilen toplam dönüşüm değeri ısıl piroliz sonucuna kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Katalizörün bozunma için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek; daha fazla sıvı ürün elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir.

4.5 Sıvı ürünlerin GC-MS analizi

Deneyle sonuçunda elde edilen numuneler numune şişelerine alınarak kimyasal buzdolabında saklanmış ve DSQ 250 Thermo Finnigan GC-MS ile analiz edilmiştir. Analizden önce 0,5 ml numune üzerine 1 ml THF eklenerek numunenin seyreltilmesi sağlanmıştır. Analiz sonucu elde edilen ürün tanımlamaları ve kromotogramlar aşağıda gösterilmektedir.

Şekil 4.16 ve çizelge 4.3'de PS'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. PS'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %56,77 oranında stiren, %5,34 α metil stiren, %6,74 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %15,98 oranında naftalin elde edilmiştir.

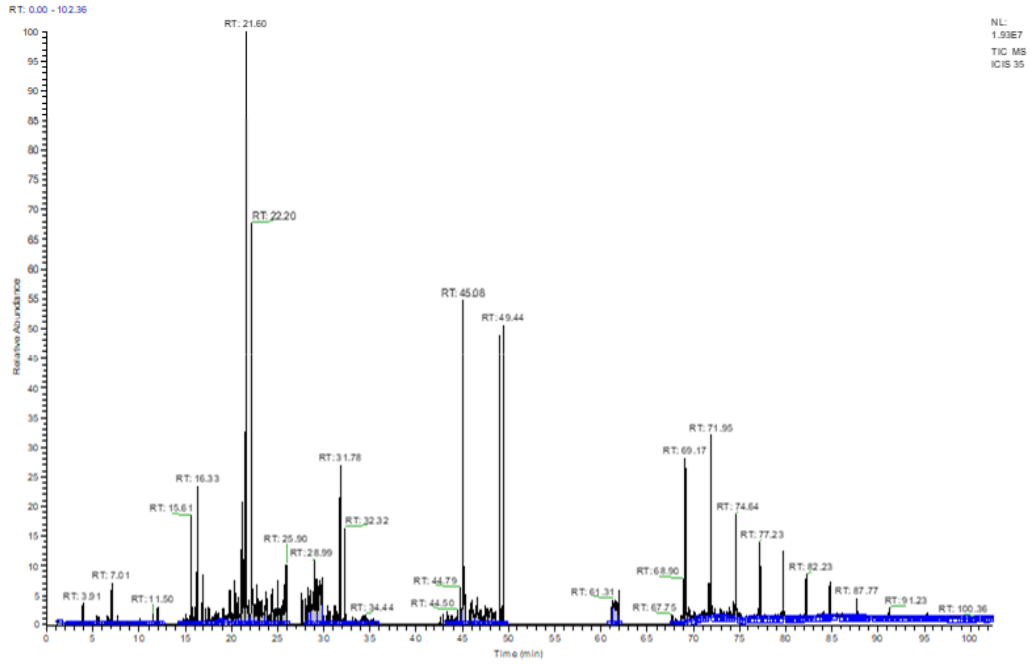


Şekil 4.16 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Çizelge 4.3 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
10,07	2,14	bütan 2,3 dimetil	29,52	0,06	1-(o tolil)-1 propin
14,3	1,28	benzen 1-metil- etil	30,41	0,03	4.4-dideuterio-6.6-dimetilsikloheksanon
14,74	0,01	benzen 1.2 dimetil	32,85	0,03	1-fenilbisiklo 2.1.1 hekzan
15,89	56,77	stiren	41,48	0,16	difenilmetan
17,54	0,17	benzen (1 metil etil)	44,97	0,16	1,2 difeniletilen
18,45	1,31	etil benzen	45,22	0,48	bibenzil
19,06	0,04	benzenpropil	48,36	0,11	fenantren,9.10-dihidro-1-metil
19,87	0,01	benzen 1-etil-4-metil	49,18	0,09	benzen 1.1-(1-büten-1.4-diy (I) bis- (Z)-
20,4	5,34	α metil stiren	50,42	2,81	benzen 1,1-(2penten) bis
20,9	0,03	benzen 1-propenil	50,9	0,07	1.2-difenilsiklopropan
21,15	0,03	benzen 1.2.3-trimetil	51,58	0,17	benzen 1.1-(1-metil-1,3-propandiy(I) bis-
22,1	0,01	benzen-1-metil-2-propil	52,33	0,21	1,2 difeniletilen
22,66	0,17	benzen 2.propenil	53	15,98	naftalin
23,61	0,06	benzen 3.bütenil	53,3	0,95	etano 2-(2-etenilfenil-1-fenil
24	0,11	asetil benzen	53,8	0,04	benzen 1.1-(1-büten-1.4-diy (I) bis- (Z)-
24,36	0,07	benzen 1 metilenpropil	56,26	0,28	benzen 1.1-(1-büten-1.4-diy (I) bis- (Z)-
25,4	0,03	Benzen 1,1(1,3 propanetil)bis	57,92	0,01	1.3 pentadien
28,75	0,01	1 metil 1 fenil siklo bütan	74,92	6,67	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
29,03	0,01	1-(o tolil)-1 propin		4,06	Bilinmeyen

AYPE'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.17 ve çizelge 4.4'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 85 dakika sürmüştür. AYPE'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %7,26 oranında 1-deken, %5,67 oranında 1-pentadeken, %6,01 oranında dekan gibi alifatik hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.17 AYPE piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

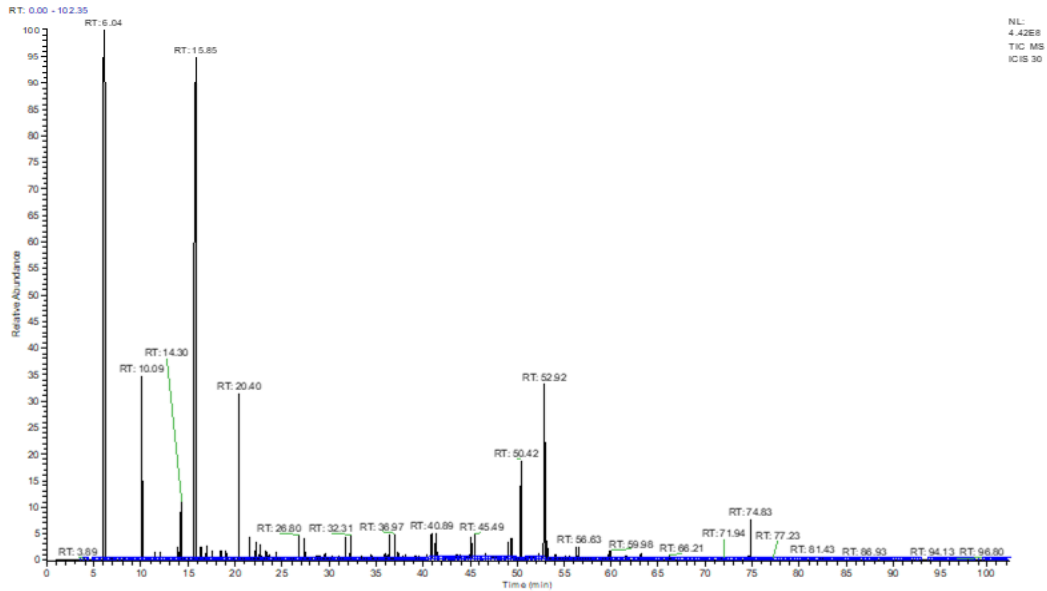
Çizelge 4.4 AYPE piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
10,08	0,10	hekzan	20,98	0,54	1.9- dekadien
11,5	0,23	1 okten	21,15	3,12	benzen
14,75	0,25	1,5-dimetil-1,4-sikloheksadien	21,6	7,26	1 deken
15,06	0,35	siklohekzen 1-etil	21,91	0,55	5-deken (E)
15,53	0,23	2 nonen 1-ol	22,2	6,01	dekan
15,61	1,21	stiren	22,77	1,34	dodekanal
16,09	0,41	1 okten 2 metil	23,72	1,13	siklohekzen bütül
16,33	1,34	1 nonen	24,4	1,11	siklopenten 1-pentil
16,91	0,29	nonan	24,97	0,81	siklohekzen 1-bütül

Çizelge 4.4 AYPE piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
25,9	2,34	6 okten 1 ol 3.7 dimetil	45,98	1,05	E-2-Hekzadekasen-1-ol
28,99	3,43	sikloheksan pentil	49,01	2,25	1-hekzadeken
29,87	0,53	6,11-Dimetil-2,6,10-dodekatrien-1-ol	49,44	2,16	hekzadeken
32,32	1,27	dodekan	69,17	2,72	hekzatriakontan
31,78	2,45	1 dodeken	84,81	0,77	heptakosane
45,08	5,67	1 pentadeken		47,4	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/1 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.18 ve çizelge 4.5’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %46,22 oranında stiren, %5,02 α metil stiren, %11,51 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %9,61 oranında naftalin elde edilmiştir.

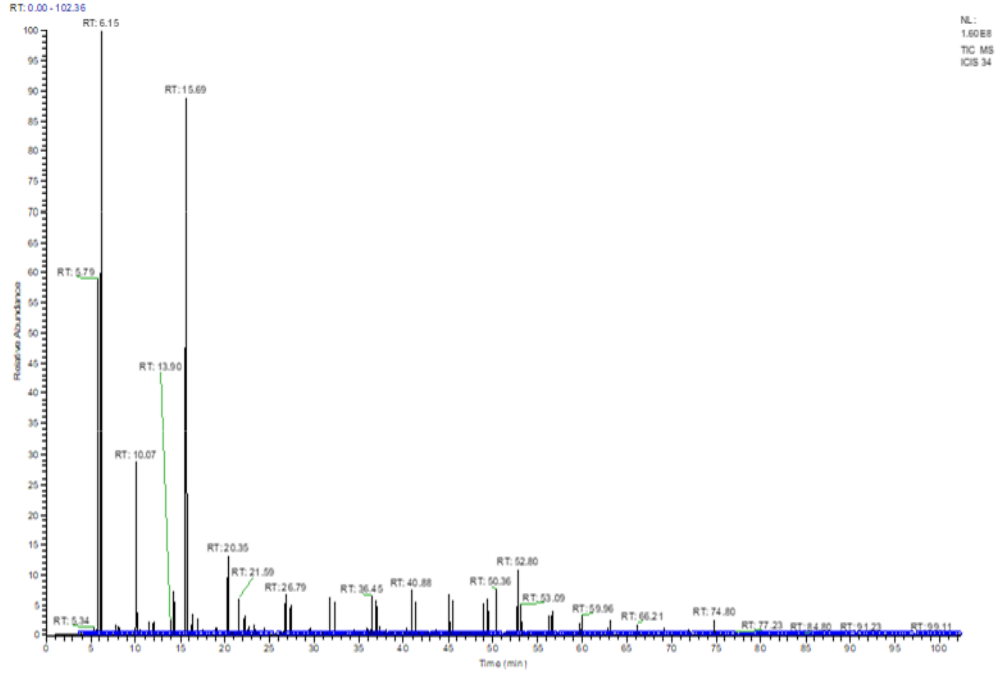


Şekil 4.18 PS/AYPE:1/1 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Çizelge 4.5 PS/AYPE:1/1 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
10,09	4,04	benzen	22,64	0,54	benzen-2 propenil
10,5	0,06	siklohekzen 3-metil	23,61	0,17	benzen 3 bütenil
10,78	0,03	siklopentan etilen	24,43	0,37	benzenbütil
11,48	0,27	1-okten	26,8	0,64	1-dodeken
12	0,18	oktan	27,39	0,61	undekan
12,84	0,06	1-metil-2-metilensiklohekzan	29,55	0,33	benzen pentil
13,42	0,06	siklooktan siklohekzil	31,77	0,71	1-dodeken
13,92	0,30	2.4-Dimetil-1-hepten	32,31	0,60	dodekan
14,3	1,45	etil benzen	36,47	1,06	1-tetradeken
15,85	46,22	stiren	36,97	0,75	tridekan
16,18	0,07	3-nonen	40,41	0,33	7-heptadeken-1-kloro
16,37	0,30	1-nonen	40,89	0,72	1-tetradeken
16,62	0,07	1-nonen	41,35	1,04	tetradekan
16,96	0,35	nonan	45,04	1,43	1-pentadeken
17,54	0,28	benzen 1 metil etil	49	0,61	1-heptadeken
18,5	0,30	benzen 1-propenil	49,41	0,65	hegzadekan
19,06	0,26	benzenpropil	50,42	3,46	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
20,4	5,02	α metil stiren	52,92	9,61	naftalin
20,89	0,13	benzen 1-etenil -4-metil	74,83	1,43	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
21,15	0,20	benzen 1.2.3 trimetil		14,76	Bilinmeyen
21,6	0,55	1-deken			

PS/AYPE:1/3 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.19 ve çizelge 4.6’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 60 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %28,92 oranında stiren, %2,87 α metil stiren, %9,95 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %3,42 oranında naftalin elde edilmiştir.



Şekil 4.19 PS/AYPE:1/3 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

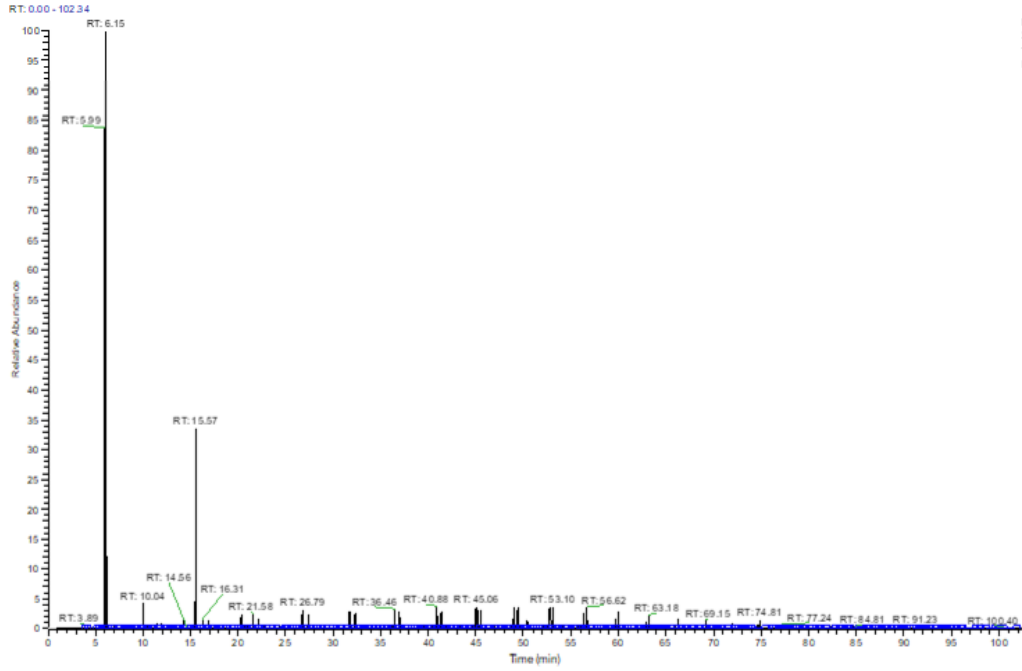
Çizelge 4.6 PS/AYPE:1/3 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
7,42	0,03	5-hekzen-1-ol	21,59	1,09	1-deken
7,77	0,24	1-hepten	21,9	0,08	dekan
8,12	0,24	heptan	22,2	0,77	n dekan
8,82	0,18	sikloheksan	22,64	0,47	benzenetanol
9,21	0,10	siklopentan etil	23,29	0,46	sikloheksanol
10,07	4,70	benzen metil	24,4	0,45	benzenbütil
14,27	1,25	etilbenzen	26,79	1,79	1-dodeken

Çizelge 4.6 PS/AYPE:1/3 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
15,69	28,92	stiren	36,95	1,20	tridekan
16,34	0,56	1-nonen	40,38	0,66	1,12 tridekadien
16,94	0,60	nonan	40,88	1,52	1-tetradeken
17,52	0,23	benzen	41,33	1,51	tetradekan
18,5	0,29	benzenetanol	45,05	2,17	1-pentadeken
20,35	2,87	α metil stiren	45,48	1,35	pentadekan
21,3	0,47	siklodekan	49	1,32	1-hekzadeken
27,37	1,00	undekan	50,36	1,81	benzen 1.1-(1.3-propandiyil)bis-
29,55	0,45	benzen pentil	52,8	3,42	naftalin
31,75	1,33	1-dodeken	53,09	1,19	heptadekan
32,3	1,03	dodekan	56,28	0,77	1-oktadeken
34,48	0,29	benzen hekzil	56,63	0,93	nonadekan
35,92	0,34	1,4 dimetilinden	59,96	0,94	nonadekan
36,45	1,77	1-tridekanol		29,20	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/5 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.20 ve çizelge 4.7'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 60 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %15,07 oranında stiren, %1,2 oranında α metil stiren, %16,48 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %3,66 oranında naftalin elde edilmiştir.



Şekil 4.20 PS/AYPE:1/5 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

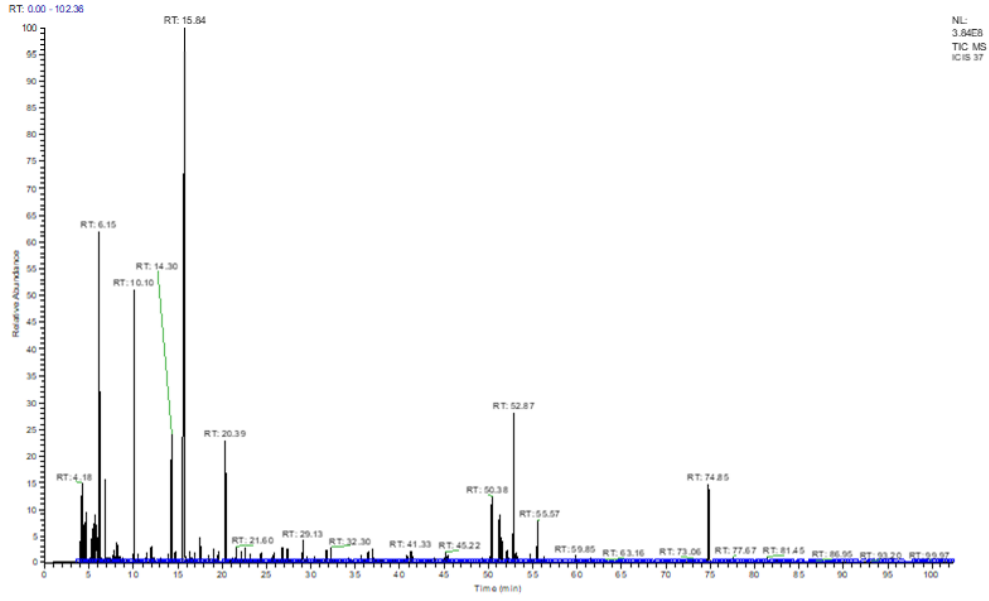
Çizelge 4.7 PS/AYPE:1/5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
5,99	12,57	benzen metil	13,39	0,12	sikloheksan etil
7,75	0,20	1-hepten	13,88	0,33	2.4 dimetil-1-hepten
8,1	0,14	heptan	14,25	0,59	etil benzen
8,8	0,08	sikloheksan metil	14,56	0,09	sikloheksan 1.3.5 trimetil
9,17	0,03	siklopentan etil	14,69	0,09	benzen 1.2 dimetil
9,36	0,05	sikloheksan metilen	15,02	0,11	sikloheksan 1 etil
10,04	1,75	benzen metil	15,57	15,07	stiren
10,45	0,14	sikloheksan 1 metil	16,07	0,14	1 hepten 2.6 dimetil
10,74	0,08	1.3 pentadien 3-metil-(E)	16,31	0,59	1 nonen
11,46	0,45	1-okten	16,91	0,62	nonan
11,97	0,41	oktan	17,86	0,08	7 heksadeken
12,81	0,14	1 metil 2 metilen sikloheksan	19,03	0,20	benzenpropil

Çizelge 4.7 PS/AYPE:1/5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
19,63	0,20	1 limonen	45,06	3,78	1-pentadeken
20,32	1,20	α metil stiren	45,49	1,72	pentadekan
21,13	0,50	benzen 1.2.3 trimetil	48,6	0,38	E-10-Pentadekanol
21,58	1,26	1-deken	48,99	1,94	1-hekzadeken
22,18	0,85	dekan	49,4	1,88	hekzadekan
23,29	0,39	sikloheksanol	50,36	0,92	benzen,1.1-(1.3-propandiyl)bis-
24,42	0,35	benzen bütil	52,36	0,36	E-2 Oktadecadecen-1-ol
26,54	0,33	1-undeken	52,81	3,66	naftalin.1.2.3.4-tetrahidro-2-fenil-
26,79	1,38	1-undeken	53,1	2,07	heptadekan
27,36	1,07	undekan	56,29	1,42	1-oktadeken
31,74	1,53	1-dodeken	56,62	1,79	eikosan
32,3	1,27	dodekan	58,88	0,02	nonadekan
36,46	1,80	1-tridekanol	59,66	1,09	1-nonadeken
36,95	1,33	tridekan	59,97	1,68	nonadekan
40,88	1,88	1-tetradeken		26,31	Bilinmeyen
41,33	1,62	tetradekan			

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 450 °C’de ısı bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.21 ve çizelge 4.8’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %39,73 oranında stiren, %3,04 oranında α metil stiren, %15,93 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %5,73 oranında naftalin elde edilmiştir.



Şekil 4.21 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

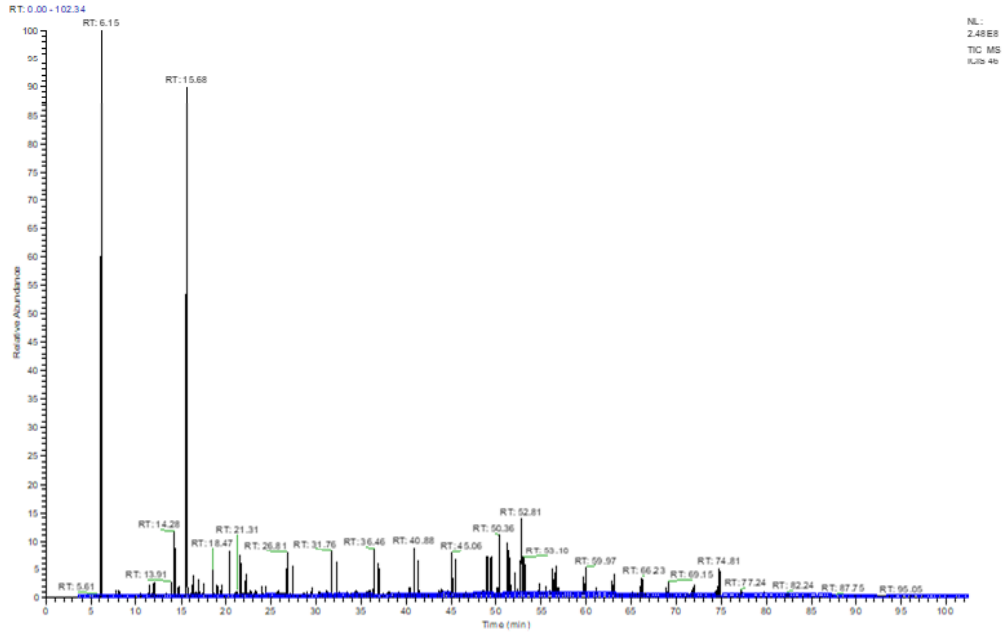
Çizelge 4.8 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alınma Süresi	%Alan	Bileşen	Alınma Süresi	%Alan	Bileşen
6,81	1,41	benzen	10,86	0,15	heptan 3 metil
7,2	0,28	hekzan 2 metil	11,5	0,38	1 okten
7,42	0,08	hekzan 3 metil	12,01	0,45	oktan
7,77	0,37	1 hepten	12,3	0,31	1.4-hekzadien 2.3-dimetil
8,12	0,97	heptan	12,96	0,09	siklohekzen 3.5 dimetil
8,43	0,21	2 hekzen 3 metil	13,08	0,10	1.4 dimetil-1 siklohekzen
8,82	0,10	siklohekzan metil	13,43	0,12	siklohekzan etil
9,21	0,13	siklopentan etil	13,93	0,26	2.4 Dimetil-1-hepten
10,1	6,04	benzen	14,3	2,72	benzen etil
10,49	0,21	siklohekzen 1 metil	14,77	0,54	p-k silen

Çizelge 4.8 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
15,84	39,73	stiren	31,76	0,42	1 dodeken
16,37	0,37	1-nonen	32,3	0,35	dodekan
16,95	0,37	nonan	34,3	0,53	naftalin
17,53	0,54	benzen (1-metil etil)	35,69	0,26	naftalin 2 metil
18,51	0,27	benzen 2-propenil	36,46	0,54	1-trideken
19,05	0,35	benzenpropil	36,95	0,36	tridekan
19,56	0,62	benzen 1-etil-2-metil	37,34	0,16	benzen
20,39	3,04	α metil stiren	38,08	0,11	1-oktadeken
21,15	0,31	benzen 1.2.3-trimetil	39,17	0,13	benzen heptil
21,6	0,42	1-deken	40,88	0,38	1-tetradeken
22,22	0,50	dekan	41,33	0,59	tetradekan
22,65	0,47	benzen 2 propenil	43,57	0,09	benzen oktil
23,12	0,27	indan	43,97	0,20	benzen, 1,1-etilen bis-
24,42	0,45	benzenbütil	45,22	0,56	fenol
25,82	0,32	indan 1-metil	45,47	0,21	pentadekan
26,5	0,18	3-undeken	46,6	0,09	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
26,81	0,45	1-undeken	50,38	1,71	benzen1.1-(1.3-propandiyl)bis-
27,38	0,43	undekan	52,87	4,94	naftalin
29,13	0,77	1-(o-Tolil)-1-propin	74,85	2,28	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
29,54	0,37	benzen pentil		20,76	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.22 ve çizelge 4.9’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %21,37 oranında stiren, %9,09 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %3,94 oranında naftalin elde edilmiştir.



Şekil 4.22 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

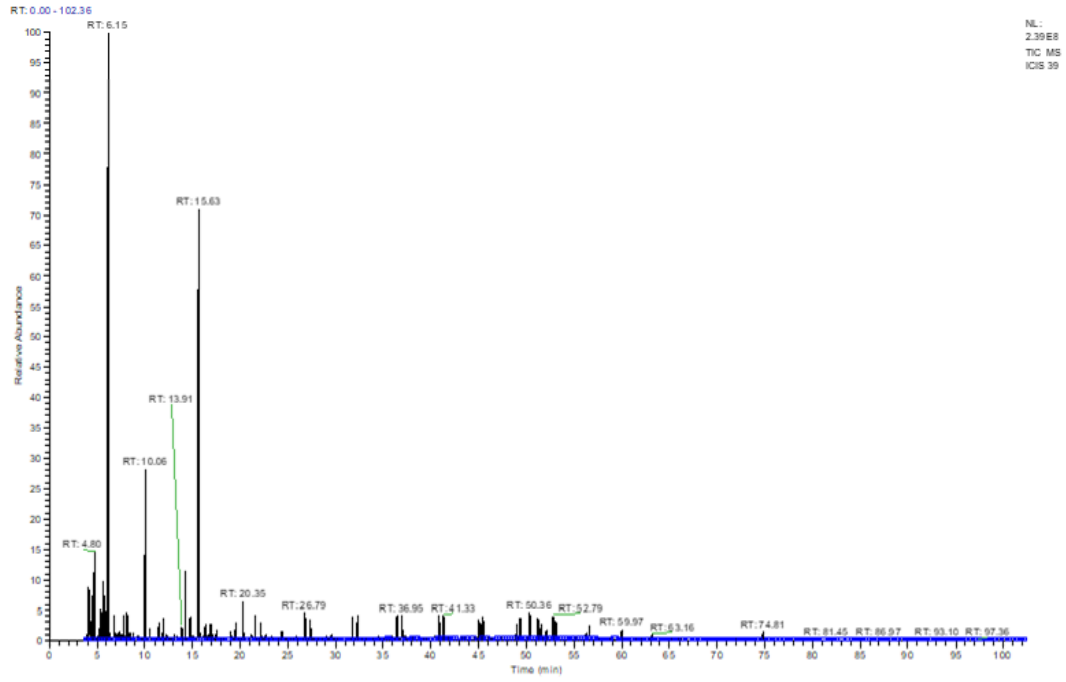
Çizelge 4.9 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Ahkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Ahkonma Süresi	%Alan	Bileşen
7,77	0,18	1-hepten	14,28	1,64	etil benzen
8,12	0,35	heptan	14,75	0,60	benzen
8,82	0,17	sikloheksan metil	15,06	0,23	siklohekzen-1-etil
9,21	0,08	siklopentan etil	15,68	21,37	stiren
9,71	0,06	3-etil-4-metil-2penten	16,35	0,81	1-nonen
10,59	0,05	heptan-4-metil	16,95	0,72	nonan
10,86	0,16	heptan 3-metil	18,47	0,86	benzaldehit
11,48	0,54	1-okten	19,05	0,48	benzen,propil
12,01	0,86	oktan	20,98	0,51	siklodeken
12,86	0,14	1 metil 2 metilen sikloheksan	21,31	0,44	siklo dekan
13,41	0,16	siklooktan sikloheksil	21,6	1,41	1-deken
13,91	0,44	2.4 di metil -1 hepten	22,2	0,91	dekan

Çizelge 4.9 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
22,65	0,63	benzen-2-propenil	37,46	0,54	7-heptadeken 1-kloro
23,6	0,23	benzen 3-bütenil	40,88	1,44	1-tetradeken
23,97	0,69	asetil benzen	41,35	1,39	tetradekan
24,42	0,63	benzen,bütül	45,06	2,18	1-pentadeken
24,81	0,05	1-dekanol-2-metil	45,49	1,26	pentadekan
24,98	0,07	siklooktan 1.2-Dimetil	49,01	1,33	1-pentadeken
26,5	0,32	3-undeken	49,4	1,32	hegzadekan
26,81	1,53	1-undeken	50,36	2,02	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
27,38	1,02	undekan	52,81	3,56	naftalin
28,72	0,36	benzen (1-metilenbütül)	53,1	1,40	heptadekan
28,99	0,53	benzen asetaldehit α etil	54,77	0,44	benzen 1.1 (1-bütenildene bis)
29,54	0,60	benzen pentil	56,29	1,15	1-oktadeken
30,37	0,38	naftalin	56,62	1,01	oktadekan
31,76	1,59	1 dodeken	59,66	0,61	nonadeken
32,3	0,98	dodekan	59,97	1,21	nonadekan
32,59	0,23	benzen siklopentil	74,81	1,53	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
36,46	2,06	1-tridekanol		31,29	Bilinmeyen
36,97	1,26	tridekan			

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.23 ve çizelge 4.10’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 60 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %18,77 oranında stiren, %1,36 oranında α metil stiren, %9,47 oranında benzen gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.23 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

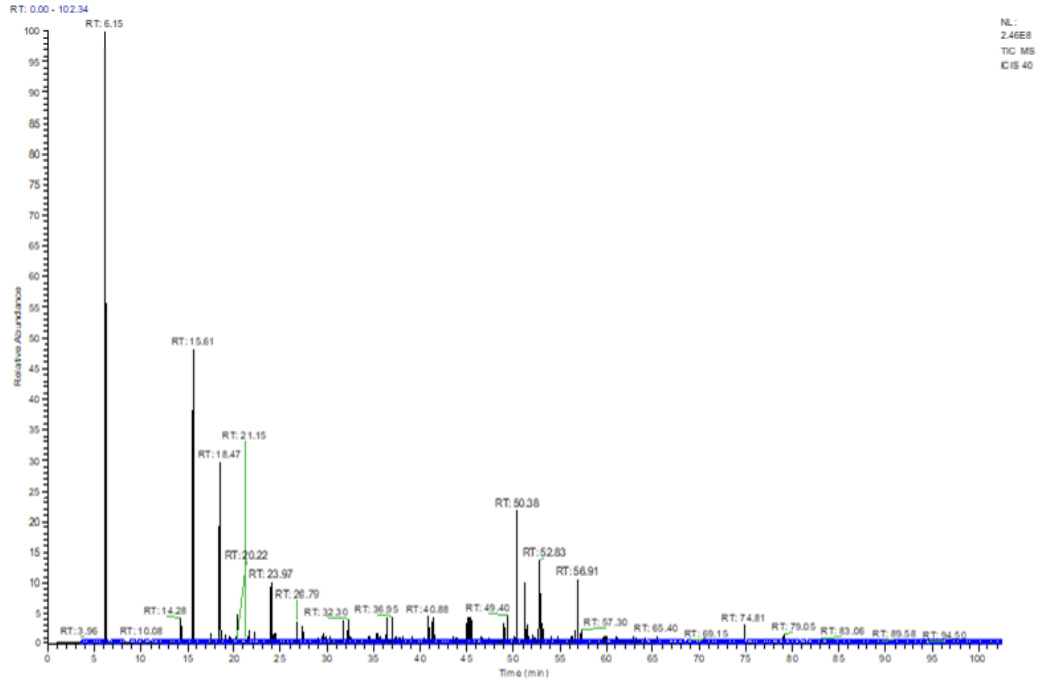
Çizelge 4.10 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,16	2,33	2 bütün	7,77	0,84	1-hepten
4,8	6,52	siklopropan	8,12	2,60	heptan
5,34	1,29	1 butanol 2,3 dimetil	8,82	0,27	sikloheksan metil
5,61	5,17	1-hekzen	9,01	0,04	sikloheksen 3 bromometil
6,81	1,10	benzen	9,21	0,34	siklopentan etil
7,2	0,57	1-pentanol-2-etil	10,06	6,07	2 bütün
7,42	0,18	hekzan-3-metil	10,49	0,52	sikloheksen 3 metil
7,53	0,04	2-hekzen-5-metil	11,48	0,97	1 okten

Çizelge 4.10 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
12,01	1,33	oktan	26,79	1,10	1 dodeken
13,06	0,50	1.4 Dimetil-1-siklohekzen	27,38	1,06	undekan
13,91	0,55	2.4 dimehyl 1-hepten	31,76	1,29	1 dodeken
12,3	0,62	1.4 hegzadien 2.3 dimetil	32,3	0,82	dodekan
14,28	2,10	etil benzen	32,83	0,06	1-dodeken
14,75	1,45	benzen 1.2 dimetil	33,25	0,03	1,12-Tridekadien
15,06	0,37	siklohekzen 1-etil	36,95	0,97	tridekan
15,63	18,77	stiren	41,33	1,12	tetradekan
16,33	0,61	1 nonen	45,04	1,78	1 pentadeken
16,93	1,03	nonan	45,47	0,99	pentadekan
17,51	0,41	benzen 1 metil etil	48,99	0,69	1-heptadeken
19,05	0,42	benzenpropil	49,4	0,92	hegzadekan
20,35	1,36	α metil stiren	50,36	1,25	benzen 1.1 (1.3 propandiylbis)
21,58	1,01	1 deken	52,79	1,49	benzen 1.1 (1 bütenildene bis)
22,2	1,03	dekan	56,62	0,55	Eikosan
22,65	0,45	benzen 1 etenil-2-metil	57,11	0,05	7-heptadeken 1-kloro
24,38	0,80	o dietil benzen	59,97	0,50	nonadekan
26,5	0,38	3-undeken		23,30	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.24 ve çizelge 4.11’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 50 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %12,04 oranında stiren, %15,63 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %10,33 oranında benzaldehit elde edilmiştir.



Şekil 4.24 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısı bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Çizelge 4.11 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

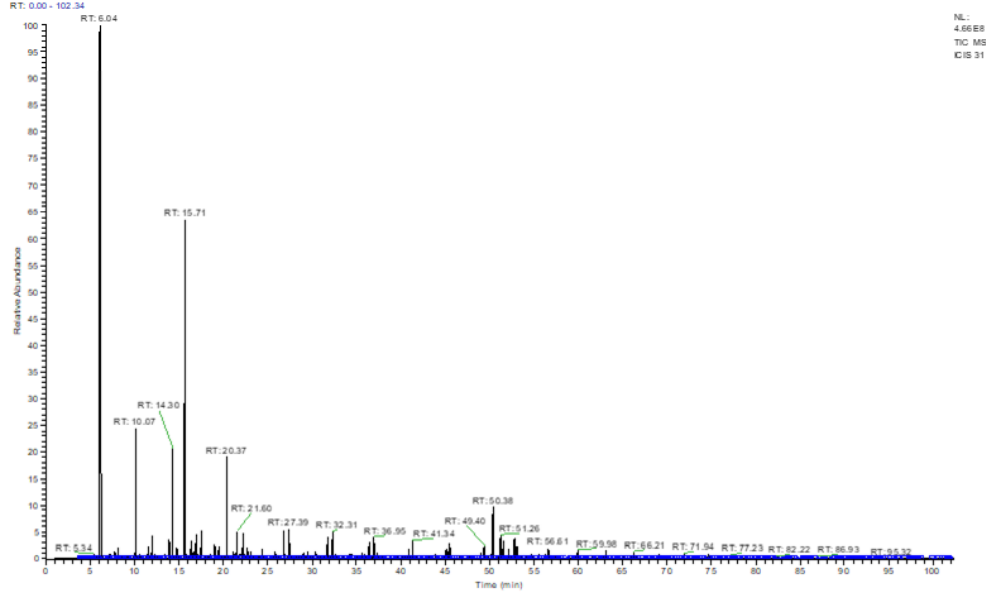
Alınma Süresi	%Alan	Bileşen	Alınma Süresi	%Alan	Bileşen
3,96	0,20	metilnitrit	12,01	0,04	heptan 2.4 dimetil
4,12	0,07	asetaldehit	13,91	0,05	2.4 Dimetil 1-hepten
4,66	0,04	pentan	14,28	0,93	benzen, etil
4,82	0,01	1-büten 3-metil	14,75	0,24	benzen 1.2 dimetil
5,45	0,12	bütanol	15,16	0,03	dekan 2,3,5,8 tetrametil
5,79	0,07	hekzan	15,61	12,04	stiren
10,08	0,20	2 bütanon	16,09	0,07	trans-7-metil-3-okten

Çizelge 4.11 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
16,33	0,16	1-nonen	28,55	0,27	5-Fenil-2-penten
16,6	0,08	3-nonen	29,54	0,79	benzen pentil
16,93	0,21	nonan	29,81	0,82	benzoik asit
18	0,03	3-nonen	31,76	1,15	1-dodeken
18,47	10,33	benzaldehit	32,3	1,66	dodekan
19,05	0,34	benzenpropil	33,95	0,21	tridekan
19,54	0,46	benzen 1-etil-3-metil	35,41	1,02	etanol 2 metoksifenil
19,87	0,08	benzen 1,3,5 trimetil	35,67	0,50	metilnaftalin
20,22	0,04	heptan 3 etil	36,46	1,85	1-Tridekanol
20,35	1,30	α metil stiren	36,95	1,14	tridekan
20,9	0,08	benzen 2 propenil	37,77	0,60	styramat
21,15	0,35	benzen 1,2,3 trimetil	38,76	0,34	Tetradekan-1-kloro
21,58	0,60	1-deken	39,17	0,70	benzen heptil
22,2	0,63	dekan	40,12	0,28	naftalin 2-etil
23,1	0,09	deltasiklen	40,88	1,15	1-tetradeken
23,6	0,24	benzen 3-bütenil	41,33	1,89	tetradekan
16,93	0,21	nonan	43,57	0,31	benzen oktil
18	0,03	3-nonen	45,22	2,40	fenol
23,97	3,49	asetil benzen	45,49	1,27	pentadekan
24,42	0,75	benzenbütil	49,01	1,14	pentadeken
26,56	0,31	1-tetradeken	49,4	1,21	hegzadekan
26,79	1,18	1 undeken	50,38	6,71	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
27,36	0,79	undekan		36,50	Bilinmeyen
27,83	0,17	benzen (3-metilbütil)			

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.25 ve çizelge 4.12'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 50 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı

ürün içerisinde en fazla %25,62 oranında stiren, %4,49 oranında α metil stiren, %18,75 oranında benzen gibi hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.25 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

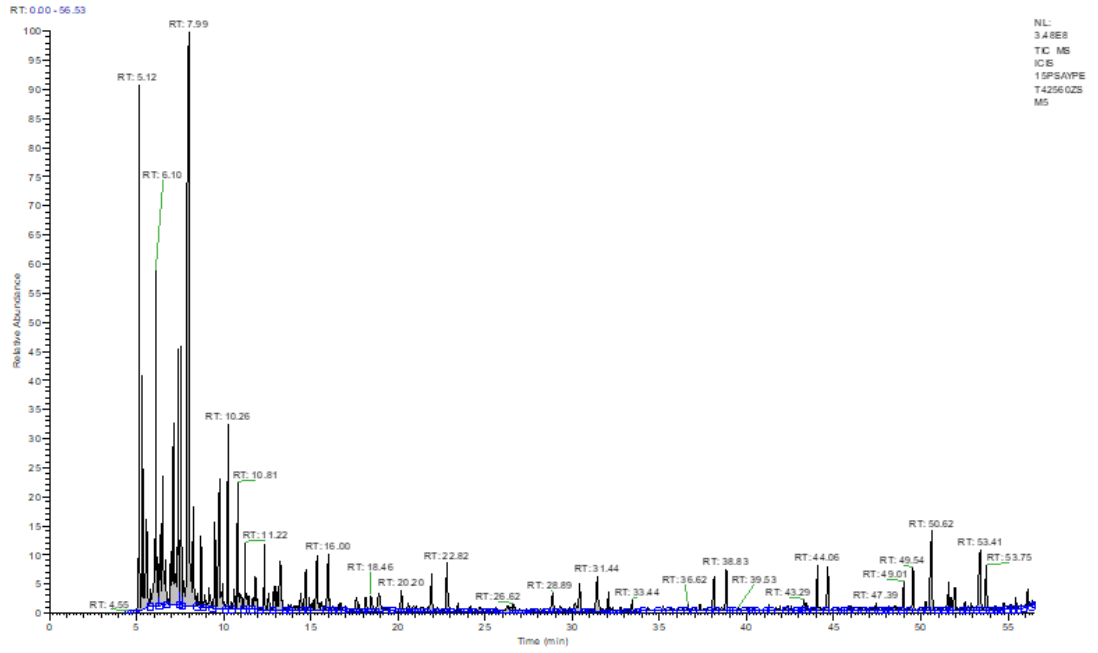
Çizelge 4.12 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,52	0,05	bütan 2-metil	8,13	0,92	heptan
4,82	0,10	2-büten 2-metil	8,42	0,22	2-hekzen 3-metil
5,2	0,03	1-penten 3-metil	8,83	0,12	siklohekzan metil
5,34	0,17	1-butanol 2.3 dimetil	9,21	0,15	siklopentan etil
5,61	0,17	1-penten 2-metil	10,07	5,02	benzen metil
5,79	0,12	hekzan	10,5	0,37	siklohekzen 1-metil
6,81	0,22	benzen	10,86	0,28	heptan 3-metil
7,2	0,20	hekzan 2-metil	11,48	0,85	1 okten
7,44	0,08	hekzan 3-metil	12	1,22	heptan 2.4 dimetil
7,78	0,35	1-hepten	12,31	0,37	1,4 hegzadien 2.3 dimetil

Çizelge 4.12 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
12,54	0,10	2-okten	23,11	0,45	indan
12,9	0,17	2.4 dimetil -1-hepten	24,41	0,90	benzenbütil
13,08	0,13	1,4-dimetil 1-siklohekzen	25,81	0,49	indan.1-metil
13,92	0,80	2.4 dimetil -1-hepten	26,8	1,36	1-dodeken
14,3	4,09	benzen etil	27,39	1,42	undekan
14,71	0,99	benzen 1,2 dimetil	27,85	0,35	benzen 3-metilbütil
15,71	25,62	stiren	29	0,69	benzenasetaldehit, α -etil-
16,35	0,72	1 nonen	29,55	0,67	benzen, pentil-
16,61	0,57	4 nonen	31,76	1,32	1-dodeken
16,95	1,19	nonan	32,31	1,14	dodekan
17,52	1,14	benzen 1-metil etil	36,45	1,24	1-pentadeken
19,04	0,67	benzenpropil	36,95	1,09	tridekan
19,54	0,99	7.7-dimetil-tetrasiklol	40,87	0,50	1-tetradeken
20,37	4,49	α metil stiren	41,34	1,04	tetradekan
21,14	0,62	benzen 1.2.3 trimetil	45,47	0,74	pentadekan
21,6	1,24	1 deken	49	0,39	1-pentadeken
22,21	1,32	dekan	50,38	2,51	benzen,1.1-(1.3-propandiyl)bis-
22,64	0,89	benzen.1-propenil		26,97	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.26 ve çizelge 4.13’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 54 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %18,86 oranında stiren, %3,17 oranında α metil stiren, %6,55 oranında toluen, %30,07 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.26 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

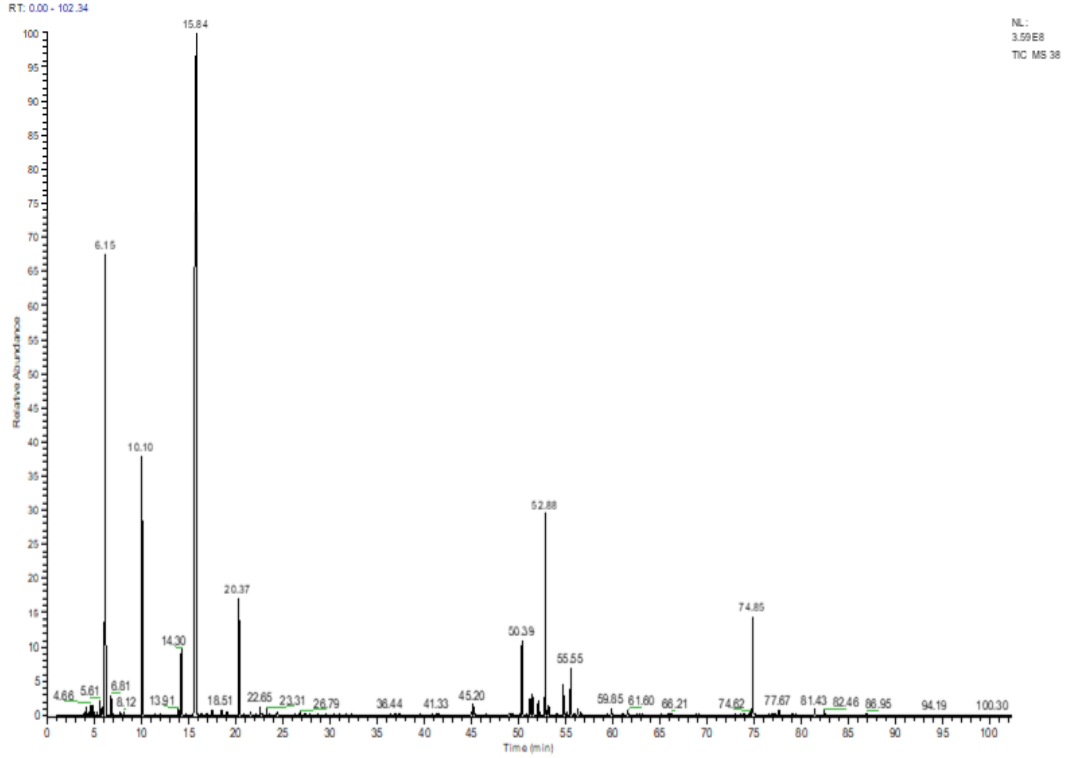
Çizelge 4.13 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
6,1	6,55	toluen	11,22	1,45	undekan
6,5	4,23	2bütil-3-metilbütan-1,4-diol	11,81	1,08	benzen 1-etenil-2 metil
7,39	8,56	etil benzen	12,34	1,43	1-2H(1)trietilsilan
7,54	4,24	benzen 1,3 dimetil	13,24	2,13	benzen 1,3 dietil
7,99	18,86	stiren	13,72	0,15	1-dodeken
8,71	1,08	benzen-1-metil etil	14,43	0,72	1-fenil-1-büten
9,79	5,52	benzen 1-metil-3-etil	14,7	0,89	1 fenil 1 büten
10,26	3,17	α metil stiren	15,36	2,13	1-deken
10,81	2,97	2 metil-5 fenil-5 pentan nitril	16	1,28	undekan

Çizelge 4.13 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
16,74	0,35	benzen 3-metilbütül	35,65	0,18	1-dodeken
17	0,12	1-dodeken	26,28	0,55	2-propenal-3-metil-3-fenil
17,63	0,60	benzen 1-metil-2-(2-propenil)	38,11	0,75	1-tetradeken
18,14	0,46	7,10 pentadekainoik asit	38,83	1,19	pentadekan
18,46	0,50	naftalin 1,2 dihidro	44,06	1,02	dodekan 1-kloro
18,89	0,88	benzen 3-metilbütül	44,65	1,00	heptadekan
20,2	0,63	naftalin	49,01	0,63	1-pentadeken
21,44	0,25	1-okten 3,7-dimetil	49,54	0,93	heptadekan
21,92	1,09	1-dodeken	50,62	2,36	benzen 1.1-(1-metil)-1.3-propandiylbis
22,82	1,23	dodekan	51,58	0,60	benzen 1,1 bromosiklopropildene bis
30,44	1,04	1 dodeken	51,94	0,83	benzen 1,2 dimetil
31,44	1,24	undekan	53,41	1,85	benzen 3-bütenil
32,76	0,32	hekzadekan 1-kloro	53,75	0,97	nonadekan
33,44	0,36	1-undeken-7-metil		11,62	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 % 10 Fe 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.27 ve çizelge 4.14’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %57,42 oranında stiren, %2,85 oranında α metil stiren, %12,51 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.27 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

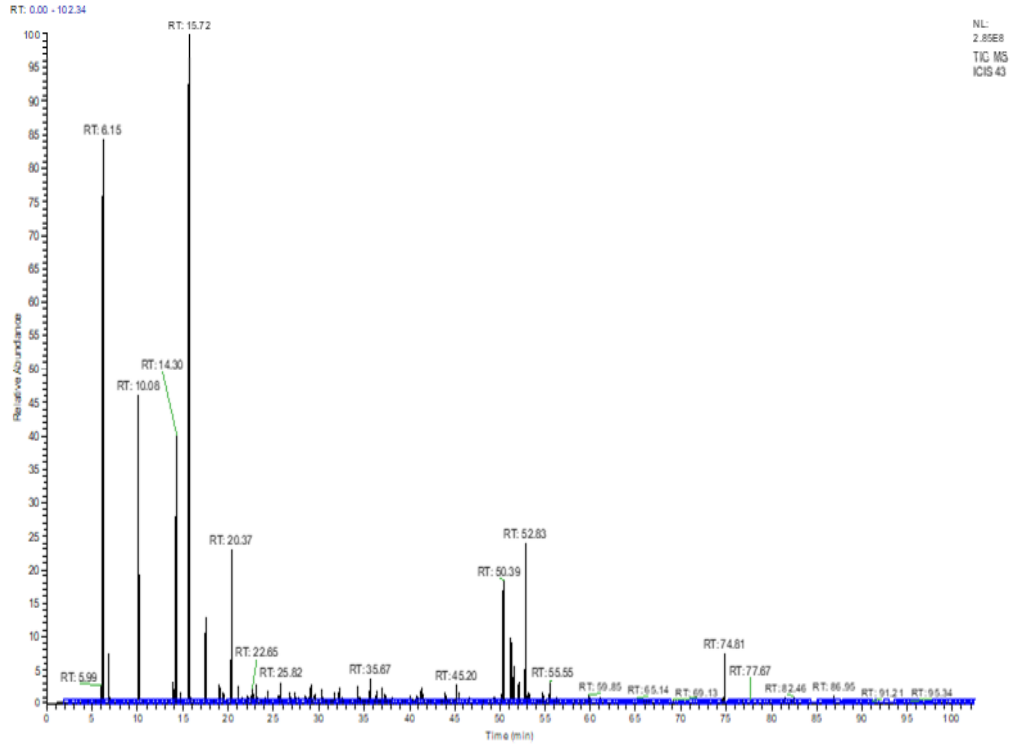
Çizelge 4.14 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkönma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkönma Süresi	%Alan	Bileşen
4,66	0,77	pentan	10,1	6,24	benzen metil
5,16	0,03	siklopenten	10,49	0,07	sikloheksen 3-metil
5,3	0,11	1-pentanol 2-metil	11,5	0,11	1-okten
5,61	0,67	1-hekzen	12,01	0,09	oktan
6,81	0,48	benzen	12,32	0,02	hekzan 2-metil 4-metilen
7,77	0,11	1-hepten	13,41	0,02	2,4 dimetil-1 hepten
8,12	0,15	heptan	13,91	0,16	2,4 dimetil-1 hepten
8,82	0,02	sikloheksan metil	12,86	0,02	1 metil 2 metilen sikloheksan
9,21	0,02	siklopentan etil	14,3	1,74	etil benzen

Çizelge 4.14 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
14,73	0,07	benzen 1,2 Dimetil	29,54	0,10	benzen pentil
15,84	57,42	stiren	30,41	0,06	naftalin
16,37	0,06	1-nonen	31,02	0,08	benzen (3-metil-1-metilenbütil)
16,62	0,02	3-nonen	31,74	0,11	1-dodeken
16,95	0,07	nonan	32,3	0,07	dodekan
17,53	0,15	benzen (1 metil etil)	33,97	0,02	benzen 4-hekzenyl
18,51	0,24	benzen 2propenil	34,5	0,06	benzen hekzil
19,05	0,15	benzenpropil	35,94	0,09	benzen,1 siklopenten-1-yl-
20,37	2,85	α metil stiren	36,44	0,14	1-heptadeken
21,6	0,10	1-deken	36,95	0,09	tridekan
22,2	0,10	dekan	38,1	0,07	1-oktadeken
22,65	0,39	benzen 2propenil	40,86	0,08	1 tetradeken
23,31	0,17	sikloheksanol	41,33	0,24	tetradekan
23,62	0,08	benzen 3-bütenil	43,58	0,02	benzen oktil
24,42	0,18	benzenbütil	47,77	0,03	benzen nonyl
26,33	0,07	1 oktanol 3,7 dimetil	50,39	2,21	benzen 1,1-(1.3 propandiy(l) bis
26,79	0,10	1 undeken	52,88	7,51	naftalin
27,36	0,09	undekan	74,85	3,14	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
27,83	0,06	benzen 3-metilbütil		12,52	Bilinmeyen
28,74	0,10	benzen 1 metilenbütil			

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.28 ve çizelge 4.15’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %30,65 oranında stiren, %3,77 oranında α metil stiren, %7,41 oranında naftalin, %16,73 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.28 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

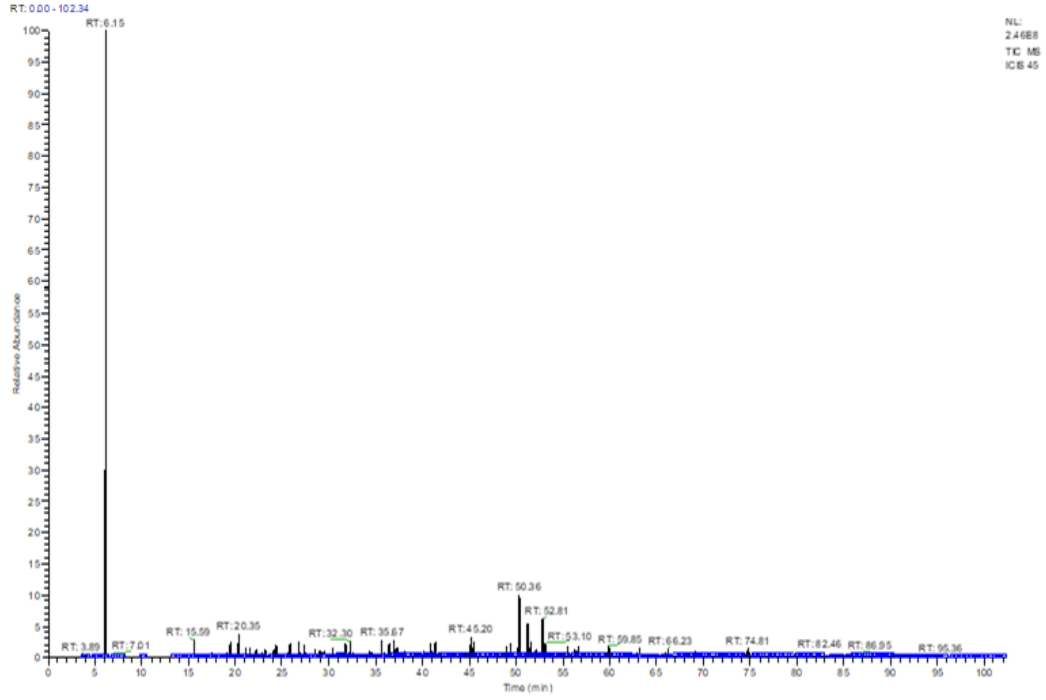
Çizelge 4.15 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,5	0,11	bütan 2-metil	10,84	0,08	heksan 3-etil
5,59	0,15	1-penten 2-metil	11,4	0,18	heksan 2-metil-4 metilen
6,81	0,90	benzen	11,99	0,11	oktan
7,42	0,02	heksan 3-metil	11,72	0,11	siklopenten 1,2,3 trimetil
7,77	0,11	1-hepten	12,71	0,01	1,4 heksadien 2.3dimetil
8,12	0,15	heptan	13,08	0,09	1,4 dimetil-1-sikloheksen
8,47	0,05	3.5 dimetilsiklopenten	13,6	0,16	2-heksen 4,4,5-trimetil
8,82	0,06	sikloheksan metil	13,91	0,46	2,4 dimetil-1-hepten
9,21	0,08	siklopentan etil	14,3	6,19	etil benzen

Çizelge 4.15 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
14,71	0,35	benzen 1,2-dimetil	27,36	0,50	undekan
15,06	0,05	siklohekzen 1-etil	27,84	0,28	benzen 3-metilbütül
15,3	0,06	siklohekzen 1,6-dimetil	29,11	0,96	2-metilinden
15,72	30,65	stiren	29,54	0,62	benzen pentil
16,35	0,23	1-nonen	31,02	0,34	benzen 3-metil-1-metilenbütül
16,6	0,14	3 okten 2.2-dimetil	31,74	0,57	1-dodeken
16,93	0,19	nonan	32,3	0,48	dodekan
17,51	2,19	7.7-dimetil-tetrasiklol	34,3	0,88	naftalin
18,49	0,19	benzen 2-propenil	35,67	0,88	naftalin.2-metil-
19,05	0,52	benzenpropil	36,44	0,78	1-heptadeken
19,44	0,66	benzen 1-etil-3-metil	36,95	0,50	tridekan
20,37	3,77	α metil stiren	40,12	0,55	naftalin 2 etil
21,13	0,55	benzen 1,2,3 trimetil	41,33	0,83	tetradekan
22,09	0,48	benzen (1-metilpropil)	43,97	0,48	benzen,1.1-etilidenebis-
22,65	0,74	benzen 2-propenil	45,47	0,30	pentadekan
23,1	0,52	indan	50,39	3,55	benzen 1.1-(1.3-propandiyil)bis-
24,05	0,30	benzen 1,3 dietil	52,83	5,10	naftalin
24,42	0,59	benzenbütül	74,81	1,70	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
25,82	0,62	indan.1-metil-		28,37	Bilinmeyen
26,79	0,53	1-undeken			

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.29 ve çizelge 4.16’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %1,45 oranında stiren, %6,09 oranında naftalin ve türevleri, %14,7 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.29 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

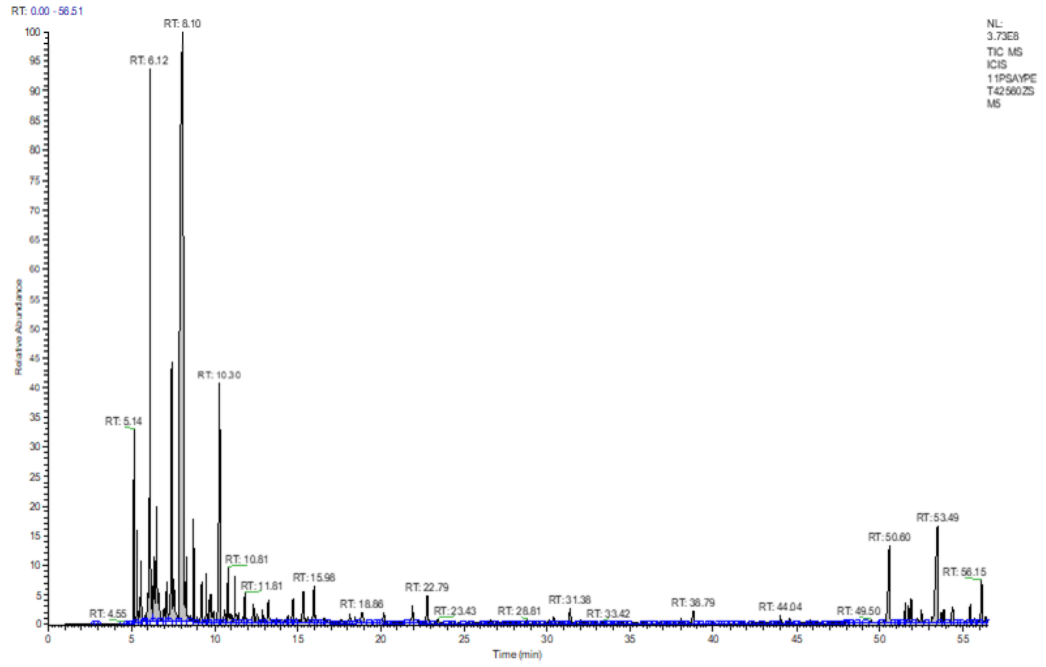
Çizelge 4.16 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
14,3	0,11	benzen etil	20,35	1,56	α metil stiren
14,71	0,17	benzen 1,2 dimetil	21,15	0,93	benzen. 1.2.3-trimetil-
15,16	0,03	tetradekan	21,58	0,72	1-deken
15,59	1,45	stiren	22,2	1,04	dekan
16,09	0,06	siklopentan 2-etil-1,1-dimetil	22,79	0,70	2,3 epoksikaran
16,33	0,08	1-nonen	23,1	1,27	indan
16,6	0,06	3-nonen	24,38	2,23	o-dietil benzen
16,93	0,21	nonan	25,57	0,59	benzen 1-metil-4-(1-metiletetil)
17,51	0,31	benzen.(1-metil etil)	25,82	1,27	indan.1-metil-
19,05	0,41	benzen.propil	26,33	0,63	1-oktanol 3,7-dimetil
19,44	1,71	benzen.1-etil-3-metil-	26,79	1,36	1-dodeken

Çizelge 4.16 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
27,36	1,16	undekan	36,44	1,72	1-Trideken
27,83	0,47	benzen 3-metilbütil	36,95	1,27	tridekan
28,25	0,14	benzen 1-metil-4-(1-methypropil)	37,32	0,95	3-eikosen
28,53	0,78	benzen 1-metil-4-(1-methypropil)	40,88	0,99	1-tetradeken
29,13	1,45	1-(o-toly)-1-propin	41,33	1,89	tetradekan
29,54	1,36	benzen pentil	45,47	1,20	pentadekan
30,37	1,11	naftalin	49,89	0,14	1-heptadeken
30,92	0,46	benzen (3-metil-2-bütenil)	50,36	5,05	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
31,74	1,33	1-dodeken	51,25	2,73	9.9 dimetil-9-10 dihidrantrasen
32,3	1,17	dodekan	52,81	3,36	naftalin
35,67	1,62	naftalin.2-metil		51,79	Bilinmeyen
35,94	1,01	2.3 Diazabisiklol 2.2.1hept-2-ene,1-fenil-			

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.30 ve çizelge 4.17’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %35,26 oranında stiren, %5,94 oranında α metil stiren, %35,98 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.30 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

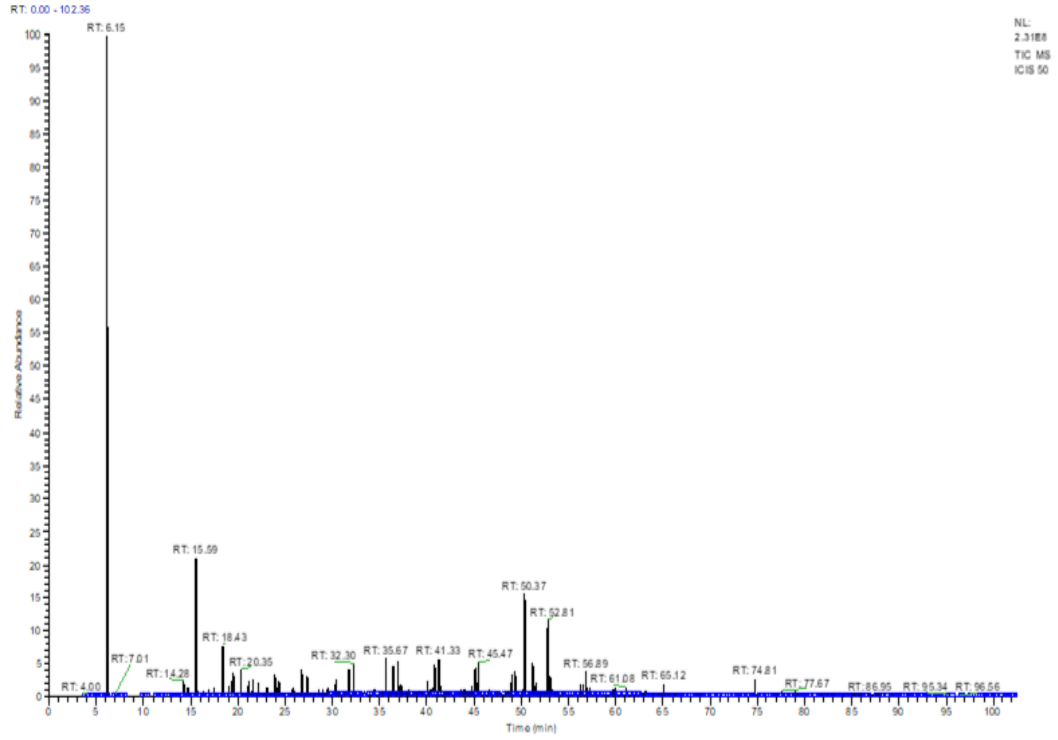
Çizelge 4.17 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alkonma Süresi	%Alan	Bileşen
5,33	2,81	benzen	14,4	0,25	benzen (2-desildodesil)
6,12	10,46	benzen metil	14,7	0,50	benzen (2 metil-1-propenil)
6,5	4,15	1-oktanol 2.7 dimetil	10,3	5,94	α metil stiren
7,12	1,10	2.4 dimetil 1-hepten	10,81	1,55	1-nonen
7,39	7,24	etil benzen	11,22	1,03	dekan
8,1	35,26	stiren	11,81	0,79	benzen 1 etenil-2 metil
8,73	1,50	benzen 1 metil etil	12,32	0,60	benzen 1 etenil-2 metil
9,22	0,96	benzaldehit	15,34	1,23	1-dodeken
9,5	0,78	benzenpropil	15,98	0,89	dodekan
9,77	1,19	benzen (1-etil-4 metil)	16,61	0,19	1-fenil-1-büten
12,9	0,24	asetil benzen	17,27	0,02	1-oktadeken
13,24	0,82	benzenbütil	17,59	0,26	benzenasetaldehit α etil
13,72	0,14	1-Dodeken	18,14	0,36	benzenasetaldehit α etil
14,06	0,27	hidroksilamin o-desil	18,44	0,20	1 H-inden 3-metil

Çizelge 4.17 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
19,48	0,14	4-pentadeken 15 kloro	31,38	0,50	pentadekan
19,8	0,05	7-tetradeken	32,01	0,12	dodekan 1-kloro
20,18	0,34	naftalin	32,31	0,05	7-tetradeken
20,59	0,10	oktadekan 1-kloro	32,99	0,05	1.6 heptadien 2-metil 6-fenil
21,9	0,57	1-dodeken	38,07	0,11	1-tetradeken
22,24	0,10	3-dodeken	38,79	0,33	Tetradekan 4-metil
22,79	0,78	dodekan	43,25	0,08	2-Dodekan
23,43	0,23	benzen siklopentil	44,04	0,24	benzaldehit 3-benzoksi-2-floro-4-metoksi
25,11	0,03	1.1 Diklorodekan	44,59	0,14	pentadekan
25,64	0,14	benzen asetamid α etil	48,97	0,08	7-tetradeken
26,28	0,10	benzen (1,3-dimetil 2-bütenil)	50,6	2,43	benzen 1.1-(1-metil)-1.3-propandiyilbis
27,36	0,15	oktadekan 1-kloro	51,9	1,01	benzen etenil dimer
28,81	0,15	2-naftalinnamin	53,49	4,28	benzen 3 bütenil
30,38	0,20	1-dodeken		6,69	Bilinmeyen
30,76	0,06	7-tetradeken			

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.31 ve çizelge 4.18’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 75 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %6,23 oranında stiren, %9,49 oranında naftalin ve türevleri, %19,25 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.31 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

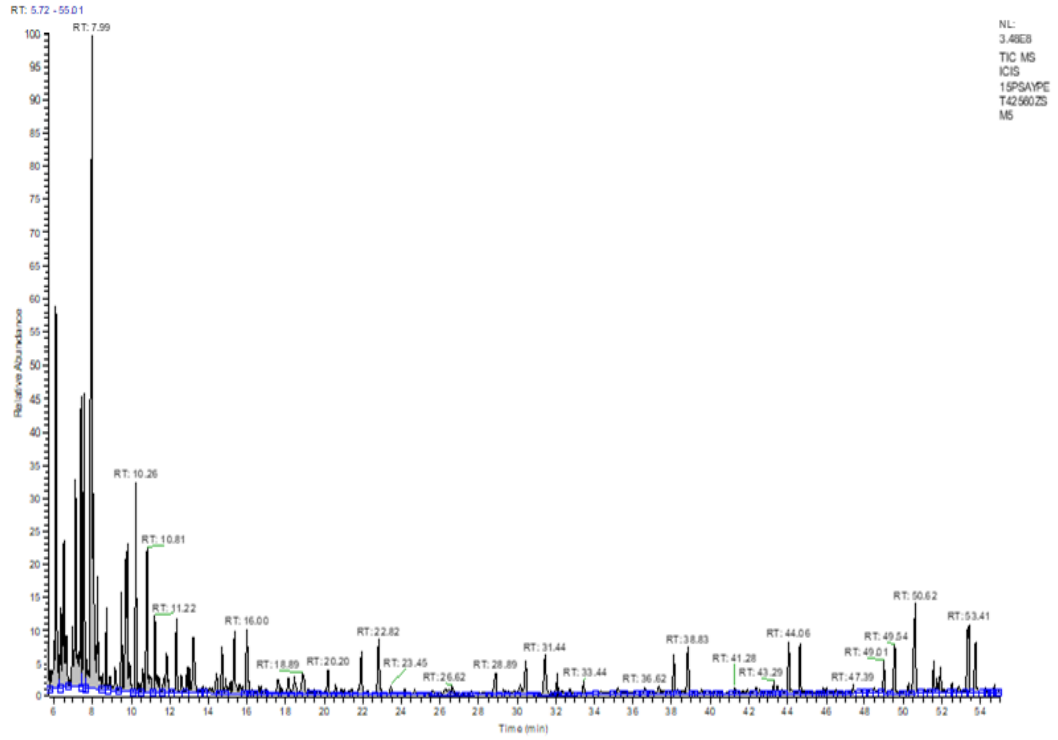
Çizelge 4.18 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4	0,08	propan	16,93	0,32	nonan
4,12	0,04	asetaldehit	17,51	0,36	benzen (1-metyhletil)
4,66	0,04	pentan	18,43	2,78	benzaldehit
5,79	0,06	hekzan	19,05	0,52	benzenpropil
13,91	0,10	2,4 dimetil-1-hepten	19,44	1,80	benzenasetaldehit α etil
14,28	0,65	etil benzen	19,85	0,15	benzen 1,2,4 trimetil
14,71	0,65	benzen 1,2 dimetil	20,22	0,06	benzen (metil1-metil etil)
15,16	0,04	1-heptanol 2-propil	20,35	1,22	α metil stiren
15,59	6,23	stiren	21,13	0,94	benzen siklopentil
16,09	0,10	1-nonen	21,58	0,99	1- deken
16,33	0,21	1-nonen	22,2	0,77	dekan
16,6	0,12	3-nonen	22,79	0,52	benzen (metil1-metil etil)

Çizelge 4.18 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
23,1	0,58	indan	36,46	2,56	1-tridekanol
23,6	0,22	benzen 3-bütenil	36,95	1,71	tridekan
23,95	1,95	asetil benzen	37,32	1,10	hegzadekan-1-kloro
24,36	1,16	o dietil benzen	40,1	2,17	naftalin-2 etil
25,82	0,69	indan 1-metil	40,88	1,76	tetradeken
26,79	1,49	1 undeken	40,1	2,70	tetradekan
27,36	1,10	undekan	45,47	1,53	pentadeken
27,83	0,23	benzen (1,1-dimetilpropil)	46,6	0,41	benzen (1-metilnonadesil)
28,53	0,51	benzen (1,1-dimetilpropil)	47,75	0,45	benzen nonyl
28,99	0,62	benzenasetaldehit α etil	48,58	0,74	naftalin 2-metil-1-propil
29,54	1,10	benzen pentil	48,99	1,16	1-pentadeken
30,92	0,28	benzen (3-metil-2-bütenil)	49,38	1,42	hegzadekan
31,77	1,62	1 dodeken	50,37	5,53	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
32,3	1,72	dodekan	52,81	4,51	naftalin
32,59	0,34	benzensiklopentil	53,1	1,42	heptadekan
34,48	0,81	benzen hekzil	74,81	1,07	2-3 difenilsiklopropil-metil fenilsülfoksit, trans
35,67	2,06	naftalin		34,57	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.32 ve çizelge 4.19’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 50 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %25,81 oranında stiren, %3,12 oranında α metil stiren, %2,49 oranında naftalin ve türevleri, %16,85 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.32 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

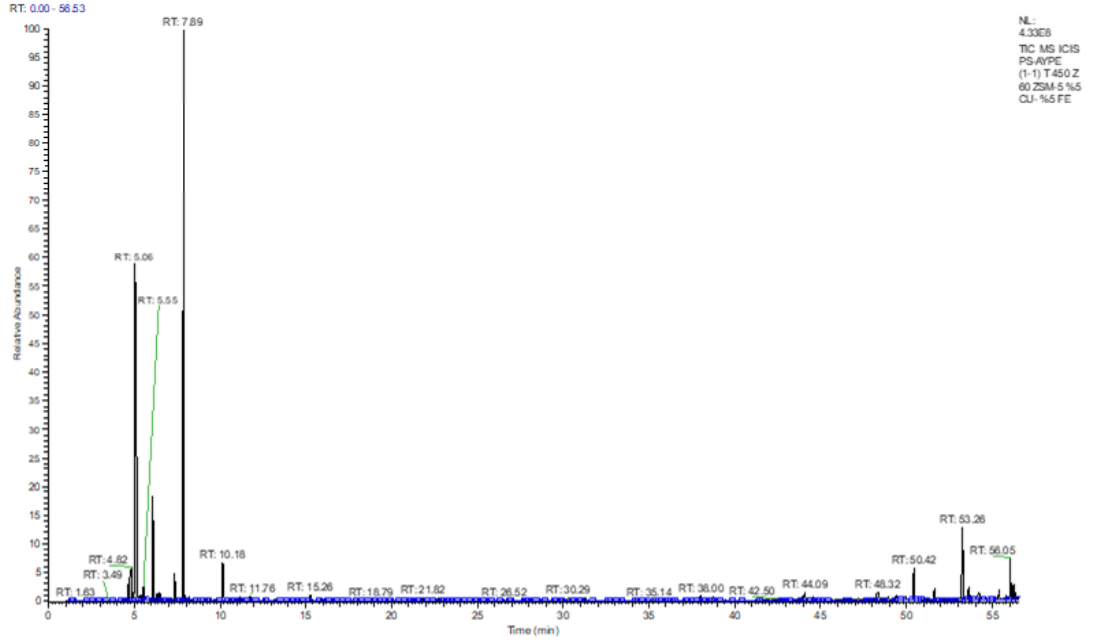
Çizelge 4.19 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
10,08	1,55	2 bütanon	14,28	2,74	etilbenzen
10,49	0,09	sikloheksen 1-metil	14,71	2,46	benzen.1.2-dimetil
10,86	0,04	heptan 3-metil	15,63	25,81	stiren
11,48	0,24	1-okten	16,33	0,65	1-nonen
12,01	0,35	oktan	16,93	0,65	nonan
12,3	0,19	1,4 heksadien 2,3 dimetil	18,51	0,25	benzen siklopropil
13,08	0,07	1,4 dimetil-1-sikloheksen	19,05	0,80	benzen.propil-
13,41	0,06	siklooktan sikloheksil	19,44	2,74	benzen.1-etil-3-metil-
13,91	0,41	2,4 dimetil-1-hepten	20,35	3,12	α metil stiren

Çizelge 4.19 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alınma Süresi	%Alan	Bileşen	Alınma Süresi	%Alan	Bileşen
21,15	1,16	benzen.1.2.3-trimetil-	30,92	0,28	naftalin
21,58	0,80	1-deken	31,75	1,08	1-dodeken
22,2	0,93	dekan	32,3	0,68	dodekan
22,65	0,71	benzen 2-propenil	34,3	0,72	naftalin.2-metil-
23,1	1,12	indan	35,7	0,81	naftalin.1,2,3,4 tetrahidro-1,8 dimetil-
24,38	1,65	o-dietil benzen	36,44	1,22	1-trideken
25,57	0,37	benzen (1metil-4-(1-metiletetil)	36,95	0,69	tridekan
25,82	0,85	indan.1-metil-	40,86	1,06	1-tetradeken
26,79	1,03	1-dodeken	41,33	0,96	tetradekan
27,36	0,90	undekan	45,47	0,77	pentadekan
27,84	0,29	benzen (3-metilbütül)	48,99	0,69	1-pentadeken
29,01	0,88	benzen (1metil-4-(1-metilpropil)	49,38	0,80	hegzadekan
29,54	0,81	benzen pentil	50,37	1,97	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
30,39	0,68	naftalin		33,85	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.33 ve çizelge 4.20’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 56 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %37,37 oranında stiren, %2,49 oranında α metil stiren, %6,15 oranında naftalin, %17,51 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.33 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

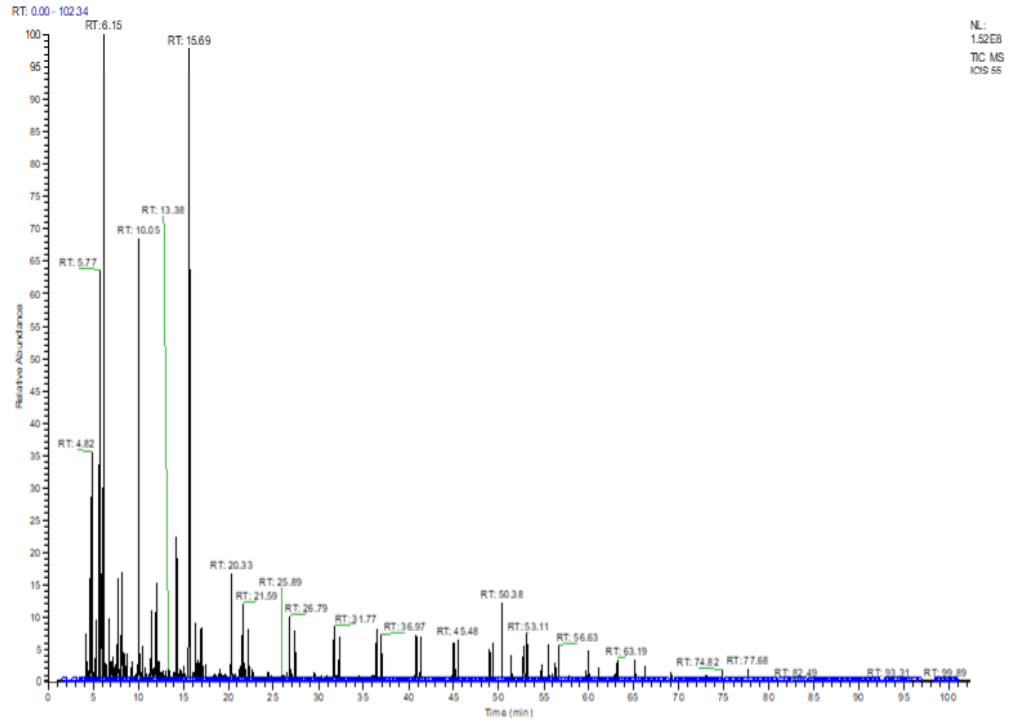
Çizelge 4.20 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,82	3,48	siklopropan	10,86	0,43	cis-4 deken
5,55	1,41	3-hepten	11,16	0,46	dekan
6,11	5,42	benzen metil	11,76	0,46	benzen 2-propenil
6,5	1,32	3-hepten-1-ol	12,52	0,16	benzen 3 bütenil
6,95	0,11	1.4 dimetil-1-siklohekzen	13,2	0,39	benzenbütil
7,36	1,89	benzen etil	13,67	0,11	3-decen-1-ol
7,89	37,37	stiren	14,13	0,10	3-undeken
7,98	0,16	1-nonen	14,35	0,05	benzen (2 desildodesil)
8,2	0,95	nonan	14,62	0,11	3-undeken
8,68	0,15	benzen (1metil etil)	14,95	0,07	3-undeken
9,15	0,31	benzen siklopropil	15,26	0,69	1 undeken
9,46	0,49	benzenpropil	15,89	0,42	undekan
10,18	2,49	α metil stiren	16,55	0,08	benzen 2desildodesil

Çizelge 4.20 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
17,74	0,11	benzen (1-etil-2-propenil)	35,43	0,16	7-heptadeken-1-kloro
18,07	0,10	1-(o-toly)-1-propin	36,79	0,14	1-hekzadekanol 2-metil
18,79	0,19	benzen pentil	37,28	0,08	1,12-Tridekadien
21,82	0,53	1 dodeken	37,67	0,18	4-tetradeken
22,68	0,37	dodekan	38	0,58	1-tetradeken
26,52	0,15	benzen hekzil	38,72	0,53	2,3-dihidro-1 H siklopente azulen
27,29	0,10	isopropil-fenilasetilen	47,21	1,36	1-Nonadeken
30,29	0,57	1-pentadeken	50,42	2,49	benzen 1,1-(1,3-propandiy (I) bis
30,7	0,07	4-trideken	53,26	6,15	naftalin
31,27	0,38	tridekan	55,37	1,58	benzen 1,1-(3-metil-1 propan-1,3 diy (I) bis
32,24	0,11	1-dodekanol 3,7,11-trimetil	56,05	3,59	benzen 1,1-(3-metil-1 propan-1,3 diy (I) bis
33,97	0,33	1,3 pentadien 1,1-difenil		21,09	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.34 ve çizelge 4.21’de verilmiştir Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %17,26 oranında stiren, %1,53 oranında α metil stiren, %5,67 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.34 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

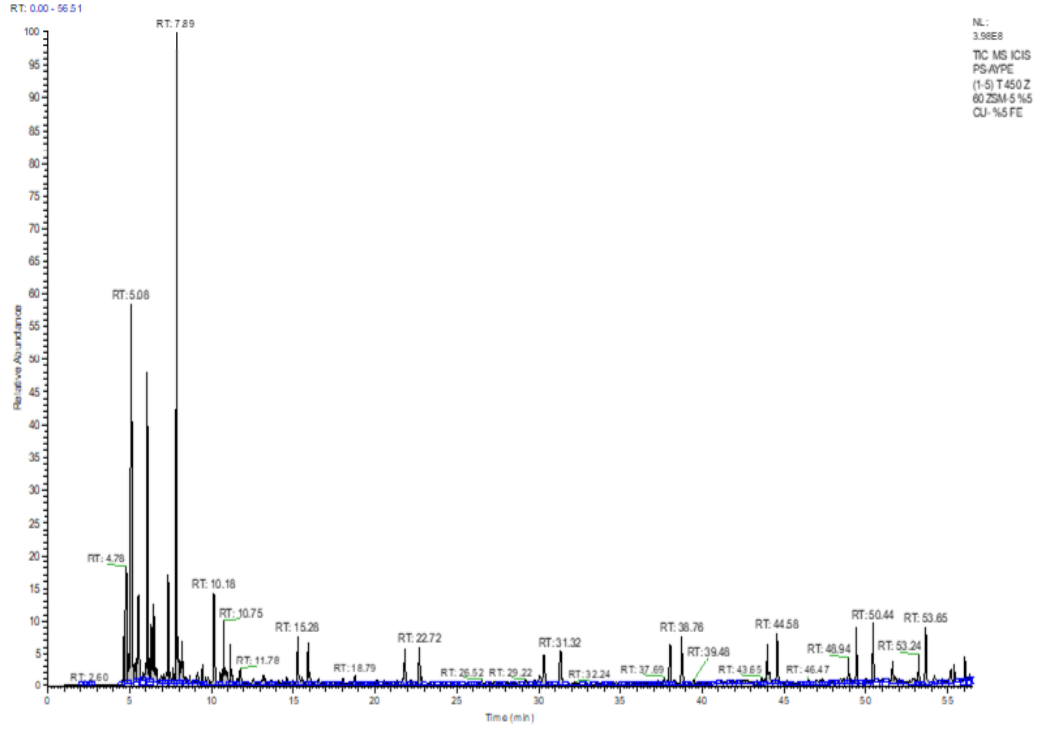
Çizelge 4.21 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,17	0,79	2 büten	9,27	0,54	5,5 dimetilsiklopentadien 1,4
4,82	5,35	siklopropan	10,05	7,35	2 bütanon
4,94	0,09	siklopenten	10,46	0,45	sikloheksen
5,34	1,22	siklopropan	10,71	0,56	2,4 heptadiene-1-ol
5,77	10,71	hekzan	11,47	1,59	1 okten
6,74	1,08	siklopenten-1-metil	11,98	2,66	1-undeken
7,13	0,76	4-metil-2-hekzen	12,81	0,38	1-metil-2-metilensikloheksan
7,4	0,15	sikloheksen	13,38	0,39	sikloheksan etil
7,75	1,58	1-hepten	13,98	0,36	siklopentan (1-metiletenil)
8,1	3,24	heptan	14,27	2,30	etilbenzen
8,41	1,20	2-hekzen 3-metil	14,68	0,30	benzen (2 desildodesil)

Çizelge 4.21 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
15,03	0,45	siklohekzan	31,77	1,17	1-dodeken
15,69	17,26	stiren	32,3	0,72	dodekan
16,32	1,25	1-nonen	32,84	0,13	3-dodeken
16,59	0,73	4-nonen	34,48	0,24	benzen hekzil
16,94	1,18	nonan	36,45	1,14	1-tridekanol
17,5	0,33	benzen 1,3,5 trimetil	36,97	0,71	tridekan
19,02	0,36	benzenpropil	40,88	0,74	1-tetradeken
19,51	0,38	2 metil-5 fenil-5 pentanon nitril	41,35	0,78	tetradekan
19,76	0,37	2-deken	45,05	0,91	1-pentadeken
20,33	1,53	α metil stiren	45,48	0,70	pentadekan
20,72	0,37	3-deken-2-ol	49	0,71	1-pentadeken
21,3	0,50	trans-3-deken	49,41	0,65	hekezadekan
21,59	1,60	1 deken	50,38	1,19	benzen 1.1-(1.3-propandiyil)bis-
22,2	0,98	dekan	51,38	0,68	benzen 1.1-(1.3-propandiyil)bis-
26,79	1,20	1-undeken	52,8	0,92	naftalin.1,2,3,4 tetrahydro-2 fenil
27,39	1,11	undekan	53,11	0,84	nonadekan
29,55	0,27	benzen pentil		14,88	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.35 ve çizelge 4.22'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %17,0 oranında stiren, %1,42 oranında naftalin ve türevleri, %18,53 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.35 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

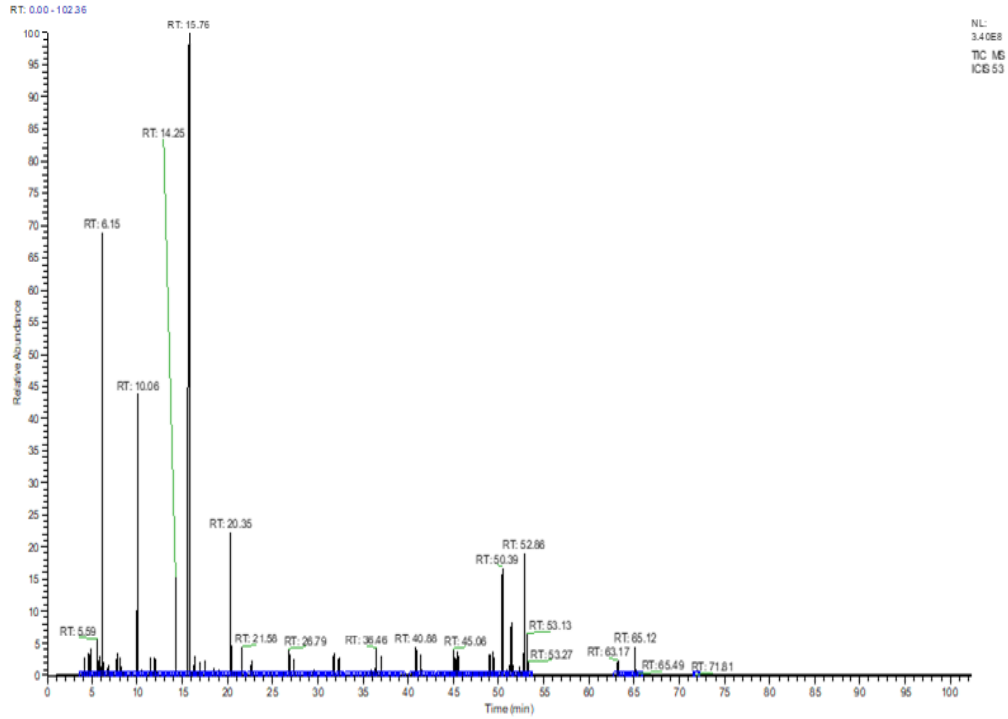
Çizelge 4.22 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,78	4,62	1 bütün 2 metil	10,18	3,00	benzen 2 propenil
5,57	3,39	3 hepten	10,75	2,75	1 deken
6,11	6,74	benzen metil	11,16	1,38	dekan
6,5	3,82	oktan 4 etil	11,78	0,67	benzen 2-propenil
7,11	0,69	sikloheksan etil	12,6	0,37	sikloheksan (1-metilpropil)
7,36	3,05	etil benzen	13,2	0,76	benzenbütil
7,89	17,00	stiren	13,67	0,30	3-deken-1-ol
8,2	2,11	nonan	14,15	0,45	3-undeken
8,68	0,51	benzen 1-metil etil	14,62	0,33	3-undeken (Z)
9,15	0,50	fenilpropen	14,95	0,25	3-undeken (Z)

Çizelge 4.22 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
15,28	2,23	1 undeken	34,69	0,36	7-tetradeken
15,91	1,60	undekan	35,16	0,30	benzen heptil
16,18	0,05	koran 4,5 epoksi (E)	36,0	0,08	7-heptadeken-1-kloro
16,55	0,27	3-undeken (E)	36,25	0,17	1-dodeken
16,96	0,10	9-Oktadecenal	36,78	0,20	tetradekan
18,07	0,37	1-(o toly)-1-propin	37,28	0,18	1,12 Tridekadien
18,79	0,54	benzen pentil	37,69	0,36	7-tetradeken
19,43	0,18	9-Eikosen	38,02	1,48	1 tetradeken
20,13	0,30	naftalin	38,76	2,04	tetradekan
21,36	0,27	5-undeken 3-metil	39,48	0,27	1,3 propandiol 2-dodesil
21,86	1,87	1-dodeken	41,21	0,31	7-heptadeken-1-kloro
22,19	0,30	6-dodeken	41,86	0,42	benzen oktil
22,72	1,62	dodekan	43,98	2,00	1 pentadeken
23,58	0,20	3-dodeken	44,58	1,75	pentadekan
26,52	0,39	benzen hekzil	46,06	0,48	Oleik asit
27,28	0,36	benzen (3 metil-1-butynyl)	46,96	0,70	nonadekanol
29,73	0,20	5-trideken	48,63	0,56	1-heptadeken
30,33	1,97	1 tetradeken	48,94	1,01	1-pentadeken
30,7	0,24	5-trideken	49,43	1,62	hegzadekan
31,32	1,61	tridekan	50,44	1,80	benzen 1.1-(1.3-propandiyil)bis-
32,92	0,19	1,6 heptadien-2 metil-6-fenil	53,24	1,12	naftalin.1,2,3,4 tetrahidro-2 fenil
32,24	0,31	4-trideken		14,79	Bilinmeyen
33,56	0,14	1,12 Tridekadien			

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.36 ve çizelge 4.23'de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %43,26 oranında stiren, %4,18 oranında α metil stiren %4,36 oranında naftalin ve türevleri, %14,85 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.36 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

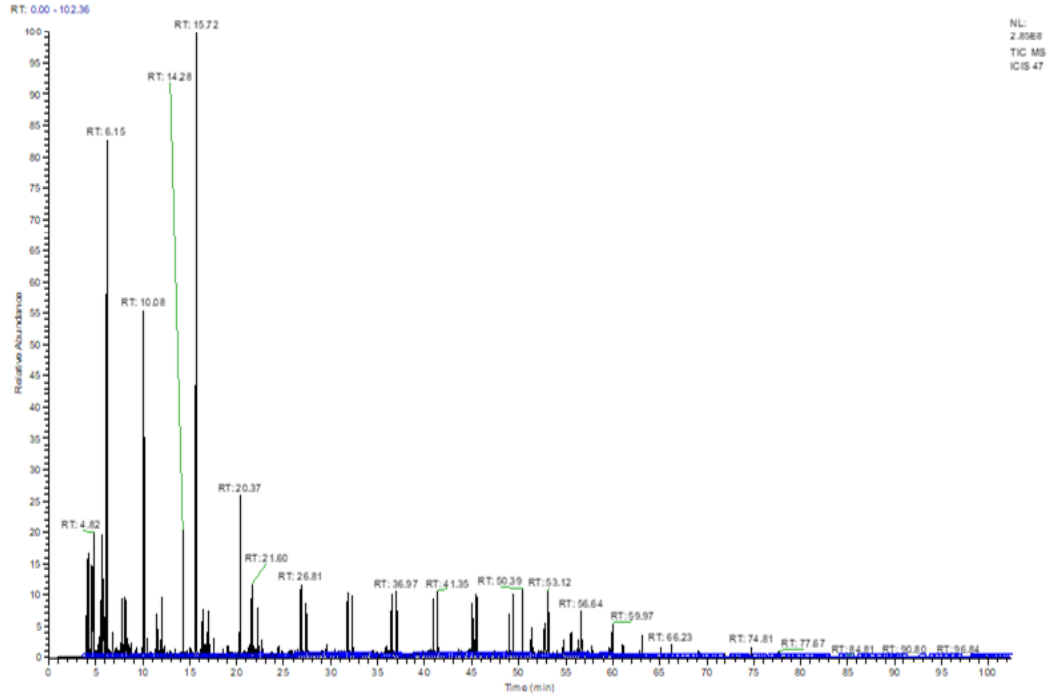
Çizelge 4.23 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4	0,08	siklopropan	8,99	0,02	siklopenten 4,4 dimetil
4,18	0,49	2 büten	10,06	6,31	benzen 2 propenil
4,59	0,92	1-penten	10,47	0,15	sikloheksen 1-metil
4,82	0,59	2-penten	10,72	0,17	2,4 heptadien 1-ol
5,34	0,23	2-penten 2-metil	11,46	0,63	1-okten
5,59	1,95	1-hekzen	11,97	0,86	oktan
6,79	0,57	benzen	13,99	0,12	3-okten-1-ol (Z)
7,4	0,04	sikloheksen	14,25	2,43	etil benzen
7,75	0,51	1-hepten	15,04	0,17	sikloheksen 1-etil
8,1	0,81	heptan	15,76	43,26	stiren
8,8	0,34	sikloheksan metil	16,33	0,59	1-nonen

Çizelge 4.23 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
16,6	0,28	4-nonen	30,39	0,21	naftalin
16,93	0,48	nonan	31,76	0,84	1- dodeken
18,49	0,26	benzen siklopropil	32,3	0,50	dodekan
19,03	0,27	benzenpropil	32,83	0,16	1-oktadeken
19,42	0,12	2-nonyl-1-ol	33,41	0,15	norformin deriv
20,35	4,18	α metil stiren	34,5	0,19	benzen heksil
20,88	0,16	benzen 2-propenil	35,32	0,16	1-heptadeken
21,29	0,32	cis-3-deken	36,46	1,11	1- trideken
21,58	0,64	1 deken	36,95	0,60	tridekan
22,63	0,64	benzen 2-propenil	37,46	0,17	4-nonen 5-bütül
23,1	0,07	siklodeken	38,76	0,23	nonadekanol
23,6	0,17	benzen 3-bütenil	40,41	0,41	E-7 tetradekanol
24,4	0,30	benzenbütül	40,88	0,87	1-tetradeken
24,79	0,06	2,3 dimetildekan	41,35	0,88	tetradeken
24,97	0,13	sikloheksen 3-bütül	43,14	0,18	siklooktan fenil
25,69	0,21	3-undeken (Z)	45,06	1,59	1-pentadeken
26,19	0,10	1,12 Tridekadien	45,49	0,68	pentadeken
26,48	0,12	3-undeken (Z)	49,01	0,70	1-hekzadeken
26,79	0,78	1 undeken	49,4	0,66	hekzadekan
27,36	0,73	undekan	50,39	3,32	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
27,92	0,12	3-undeken (Z)	52,86	4,15	naftalin
29,54	0,23	benzen pentil		10,60	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.37 ve çizelge 4.24’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 55 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %20,84 oranında stiren, %2,47 oranında α metil stiren, %1,19 oranında naftalin, %13,72 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.37 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

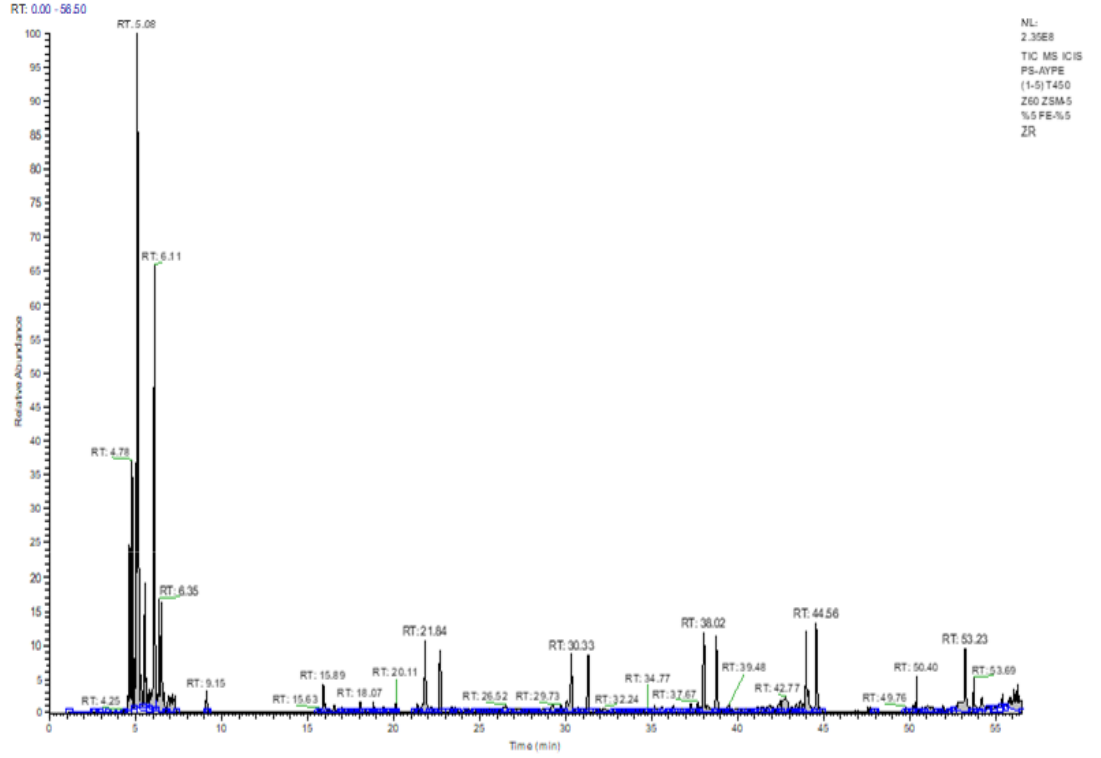
Çizelge 4.24 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,18	2,58	2 bütün	10,49	0,28	siklohekzen 1-metil
4,59	2,60	1 penten	11,5	1,11	1-okten
4,82	1,49	2 penten	12,01	1,20	oktan
5,34	0,48	2-penten 2-metil	12,32	0,42	hekzan 2-metil 4-metilen
5,61	3,70	1-hekzen	13,41	0,27	siklohekzan etil
6,77	0,53	siklopenten 3-metil	14,01	0,24	siklopentan 1-metilenil
7,16	0,33	4-metil 2-hekzen	14,28	2,15	etil benzen
7,77	0,86	1-hepten	14,71	0,21	benzen 1,2 dimetil
8,12	2,06	heptan	15,06	0,33	siklohekzan etilen
8,82	0,16	siklohekzan metil	15,72	20,84	stiren
10,08	5,55	benzen 2 propenil	16,35	0,98	1-nonen

Çizelge 4.24 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
16,62	0,47	4-nonen	31,76	1,51	1- dodeken
16,95	0,94	nonan	32,32	1,01	dodekan
17,51	0,37	benzen 1-metil etil	35,32	0,48	1-dodeken
18	0,13	trans 1-bütenilsiklopentan	36,46	1,74	1-trideken
18,49	0,22	benzen 2-propenil	36,97	1,12	tridekan
19,05	0,34	benzenpropil	38,76	0,35	nonadekanol
20,37	2,47	α metil stiren	39,17	0,40	benzen heptil
20,74	0,36	3-Deken-2-ol	40,41	0,40	E-10 pentadekanol
21,31	0,41	cis 3-deken	40,88	1,13	1-tetradeken
21,6	1,47	1-deken	41,35	1,28	tetradekan
22,22	0,94	dekan	45,06	1,42	1-pentadeken
22,65	0,49	benzen 2-propenil	45,49	1,19	pentadekan
23,12	0,11	siklodeken	49,01	1,08	1-hekzadeken
23,62	0,35	benzen 3-bütenil	49,42	1,09	hekzadekan
24,42	0,37	benzenbütil	49,71	0,01	hekzadekan
24,81	0,30	1-undeken 4-metil	50,39	1,17	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
25,69	0,40	3-undeken (Z)	51,37	1,21	benzen,1.1-(3-methy-1-propen 1,3 diy (I) bis-
26,5	0,22	3-undeken	52,81	1,19	naftalin
26,81	1,34	1-undeken	53,12	1,45	nonadekan
27,38	1,27	undekan	54,77	0,55	benzen 3 bütenil
27,92	0,18	3-undeken (Z)		18,38	Bilinmeyen
29,54	0,35	benzen pentil			

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.38 ve çizelge 4.25’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 54 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %16,3 oranında stiren, %7,85 oranında bütanon, %8,9 oranında 1 büten 2 metil, %5,52 oranında 1-okten, %3,77 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.38 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

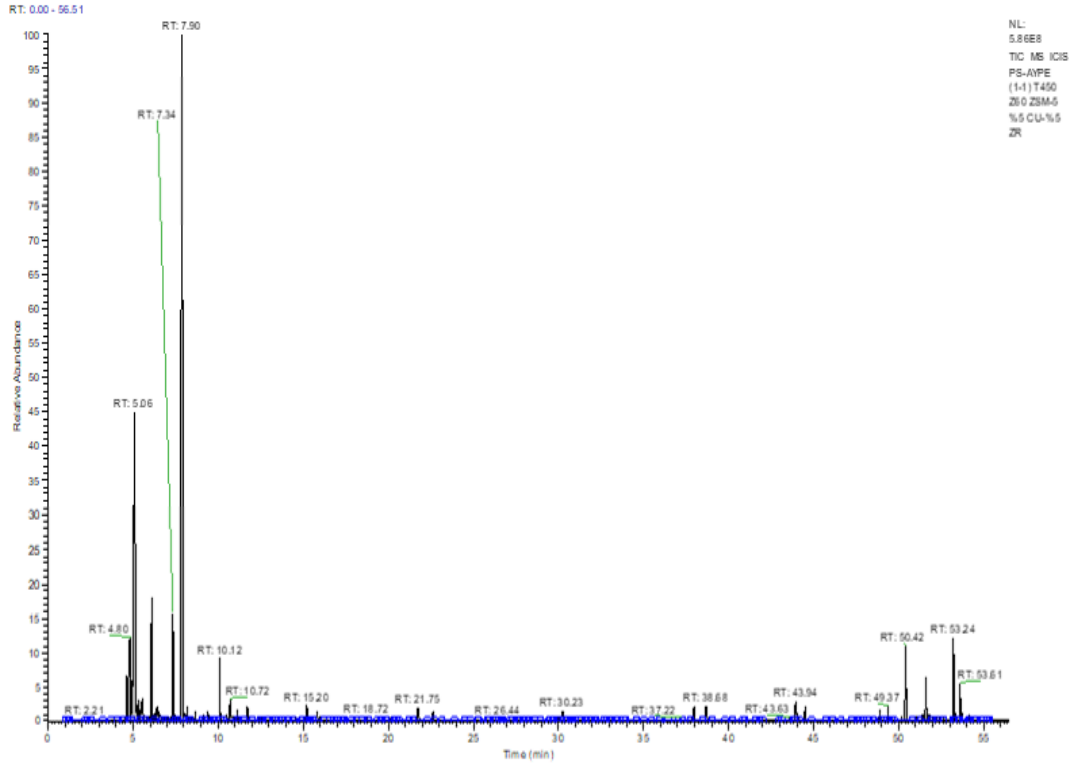
Çizelge 4.25 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
3,21	0,28	trikontan	16,55	0,71	3 undeken
3,57	0,12	nonadekan	16,94	0,24	9-Oktadekan
4,78	8,99	1 bütün 2 metil	17,54	0,21	4-pentadeken 15-kloro
5,55	4,20	oktan 2.3 dimetil	18,07	0,56	1-(o-Tolil)-1-propin
6,11	7,85	2 bütün 2 metil	18,81	0,40	benzen pentil
6,35	5,52	1 okten	19,14	0,33	E-2 Oktadekadeken 1-ol
7,11	16,30	stiren	19,96	0,12	1,12 Tridekadien
9,15	0,38	E-1 fenilpropen	20,11	0,21	naftalin
15,63	0,11	3-undeken (Z)	21,36	0,38	1-deken
15,89	1,00	undekan	21,84	2,91	1 dodeken

Çizelge 4.25 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Fe-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
22,16	0,40	3-Dodeken (Z)	37,26	0,46	1,12 Tridekadien
22,7	2,02	dodekan	37,67	0,36	7-tetradeken
23,58	0,25	3-Dodeken (Z)	38,02	3,07	1 tetradeken
25,02	0,21	1,12 Tridekadien	38,74	2,50	tetradekan
25,54	0,40	benzen 4-hekzenyl	39,48	0,44	4-tetradeken
25,95	0,25	siklododekan	40,12	0,67	1-Nonadeken
26,52	0,70	benzen hekzil	41,39	0,44	7-heptadeken 1-kloro
27,65	0,24	nonadekanol	41,86	0,85	benzen oktil
29,73	0,47	5-Trideken (E)	43,98	3,37	1 pentadeken
30,33	2,93	1 tridekanol	44,56	2,74	pentadeken
30,68	0,42	5-Trideken (E)	50,4	0,75	benzen,1.1-(1,3-propandiy (I) bis-
31,31	1,88	tridekan	53,23	3,33	1 heptadeken
32,24	0,87	trideken	53,69	0,78	nonadekan
35,14	0,65	benzen heptil		17,11	Bilinmeyen
36,78	0,58	oktadekan 1-kloro			

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.39 ve çizelge 4.26’da verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 53 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %31,35 oranında stiren, %17,91 oranında 1.5 heptadien-3.4 diol.2 metil, %4,78 oranında siklopropan-3.4 diol 2 metil, %14,85 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.39 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

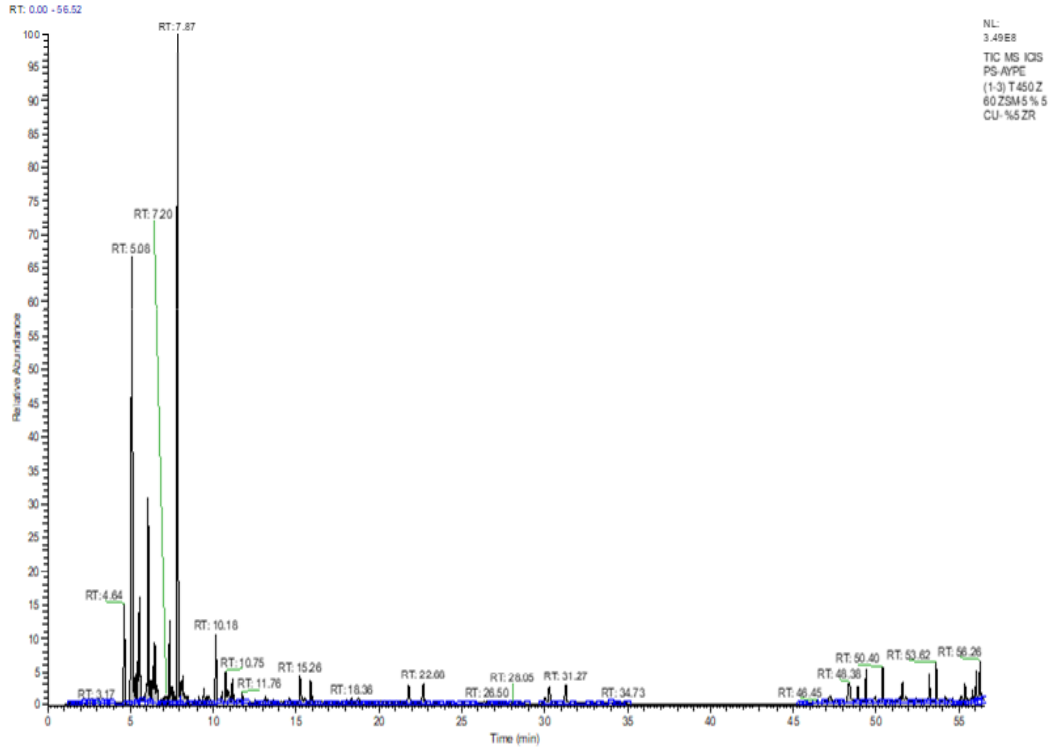
Çizelge 4.26 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,8	4,78	siklopropan-3.4 diol 2 metil	10,12	0,97	α metil stiren
5,06	17,91	1.5 heptadien-3.4 diol.2 metil	10,72	1,44	1 deken
5,56	1,29	3 hepten	11,13	0,39	dekan
6,09	2,99	benzen metil	11,23	0,20	2-deken (Z)
6,48	1,11	1 okten 3.4 dimetil	11,72	0,75	benzen 2 propenil
7,34	3,14	benzen etil	13,14	0,30	benzenbütil
7,9	31,35	stiren	14,58	0,24	E-7 Tetradecenol
8,19	0,40	nonan	15,2	0,72	1 undeken
8,66	0,63	benzen 1-etil 2-metil	15,84	0,75	undekan

Çizelge 4.26 PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
17,69	0,18	benzen (1-etil-2-propenil)	41,19	0,25	8-fenil-1-oktanol
18,02	0,19	1-(o-Tolil)-1-propin	43,35	0,18	E-10 Pentadekanol
18,72	0,32	benzen pentil	43,94	1,21	1-pentadeken
20,07	0,22	naftalin	44,5	0,71	pentadekan
20,9	0,20	naftalin	46,95	0,25	1-Tetradekanol
21,3	0,13	1-dodeken	47,32	0,18	benzen noyl
21,75	0,85	1 dodeken	48,88	0,48	1-pentadeken
22,62	0,45	dodekan	49,37	0,39	tetradekan
23,27	0,25	benzen siklopentil	50,42	3,63	benzen,1.1-(1,3-propan diy (I) bis-
30	0,22	metilnaftalin	51,61	2,49	benzen,1.1-(3-metil-1-propen 1,3 diy (I) bis-
30,23	0,55	1-Tridekanol	53,24	2,26	naftalin 1,2,3,4 tetrahidro-2-fenil
31,17	0,15	tridekan		14,75	Bilinmeyen
32,2	0,12	4-nonen 5-bütül			

PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.40 ve çizelge 4.27’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 55 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %20,06 oranında stiren, %6,17 oranında 2-bütanon, %5,12 oranında 3-hepten, %12,88 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.40 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramı

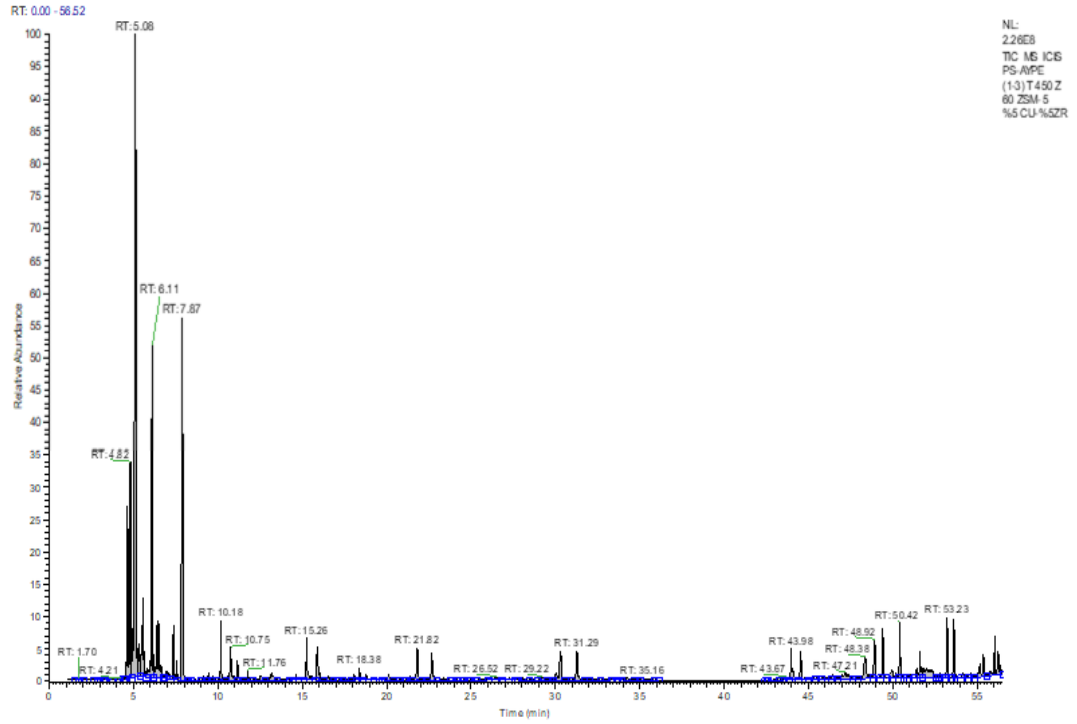
Çizelge 4.27 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,64	3,65	2 büten	10,18	2,47	benzen
5,57	5,12	3 hepten	10,75	2,75	1 deken
6,11	6,17	2 bütanon	11,16	1,23	dekan
6,5	5,72	1 okten	11,76	0,65	benzen 2-propenil
7,2	0,86	3-Deken-2-ol	13,18	1,05	sikloheksan
7,36	2,94	etil benzen	13,65	0,44	3-Deken-2-ol
7,87	20,06	stiren	14,13	0,56	3-Undeken (Z)
8,2	3,12	nonan	14,6	0,33	3-Deken-2-ol

Çizelge 4.27 PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Alıkonma Süresi	%Alan	Bileşen
14,95	0,26	3-Undeken (Z)	27,63	0,24	1-dodekanol 3,7 ,11-trimetil
15,26	1,98	1 undeken	28,05	0,27	1-dodeken
15,89	1,33	undekan	28,74	0,42	1,6 metanol 10 anulen
16,55	0,29	3-Undeken (E)	30,29	1,73	1 tetradeken
18,05	0,24	1-(o-toly)-1-propin	31,27	1,19	tridekan
18,36	0,45	1-(o-toly)-1-propin	32,22	0,24	7-heptadeken 17-kloro
18,77	0,69	benzen pentil	32,9	0,13	1,6 heptadien 2-metil-6-fenil
19,41	0,29	1,2-15,16 Diepoksiheksadekan	34,73	0,46	7-heptadeken 1-kloro
20,11	0,40	naftalin	47,23	0,85	1-nonadeken
21,79	1,47	1-dodeken	48,38	2,27	nonadekan
22,68	1,20	dodekan	48,9	0,95	1-pentadeken
23,34	0,19	benzen siklopentil	49,39	1,25	heksadekan
23,56	0,17	siklododekan	50,4	1,46	benzen,1.1-(1,3-propandiy (I) bis-
24,59	0,28	norformin deriv	51,61	1,64	benzen,1.1-(3-methy-1-propen 1,3 diy (I) bis-
25,04	0,22	1,12 Tridekadien	53,21	1,22	oktadekanol
25,56	0,19	benzen 4 hekzenyl	53,62	1,91	nonadekan
26,5	0,92	benzen heksil	55,17	0,54	heksatrikontan
27,02	0,26	7-heptadeken 17-kloro	55,37	1,72	benzen,1.1-(3-methy-1-propen 1,3 diy (I) bis-
27,28	0,14	isopropil-fenil-asetilen		13,39	Bilinmeyen

PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr 450 °C’de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının GC-MS analizi detayı şekil 4.41 ve çizelge 4.28’de verilmiştir. Sıvı ürün içerisindeki maddelerin analizi yaklaşık 55 dakika sürmüştür. Isıl bozundurmada elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %10,04 oranında stiren, %13,29 oranında 2 penten, %22,68 oranında benzen ve türevleri hidrokarbonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.41 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Çizelge 4.28 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
4,82	13,29	2 penten	11,16	0,76	dekan
5,55	4,09	oktan 2,3 dimetil	11,76	0,52	benzen 2 propenil
6,11	8,80	benzen metil	13,2	0,93	benzenbütil
6,5	4,33	heptan 2.4 dimetil	13,67	0,55	3 -decen -1- ol
6,95	0,68	1,4 dimetil-1-siklohekzen	14,35	0,18	benzen 2-desildodesil
7,36	1,88	etil benzen	14,62	0,31	E-7 Tetradekanol
7,87	10,04	stiren	14,95	0,20	3-Undeken (Z)
8,68	0,15	benzen 1-metil etil	16,55	0,30	3-Undeken (E)
10,18	1,79	α metil stiren	15,26	2,18	1 undeken
10,75	1,53	1 deken	15,89	1,62	undekan

Çizelge 4.28 PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5Cu-%5Zr piroliz sıvı ürününün 450 °C GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen	Altkonma Süresi	%Alan	Bileşen
17,74	0,23	benzen 1-metilenbütül	47,21	1,12	1-nonadeken
18,07	0,30	1-(o-toly)-1-propin	48,38	2,25	nonadekan
18,38	0,63	1-(o-toly)-1-propin	48,92	1,50	1-pentadeken
18,77	0,61	benzen pentil	49,41	1,68	hegzadekan
20,97	0,23	1,12 Tridekadien	50,42	2,10	benzen 1.1-(1.3-propandiyl)bis-
20,13	0,35	naftalin	51,61	1,51	1 bütün 1.3-difenil
21,82	1,87	1 dodeken	51,82	2,45	benzen,1.1-(3-metil-1-propen 1,3 diy (I) bis-
22,7	1,55	dodekan	53,23	2,25	oktadekanol
26,52	0,49	benzen hegzil	53,65	2,26	nonadekan
30,31	2,09	1-tetradeken	55,37	1,53	benzen,1.1-(3-metil-1-propen 1,3 diy (I) bis-
31,29	1,58	tridekan	56,05	2,81	benzen,1.1-(3-metil-1-propen 1,3 diy (I) bis-
43,98	1,84	1-pentadeken		11,37	Bilinmeyen
44,56	1,27	pentadekan			

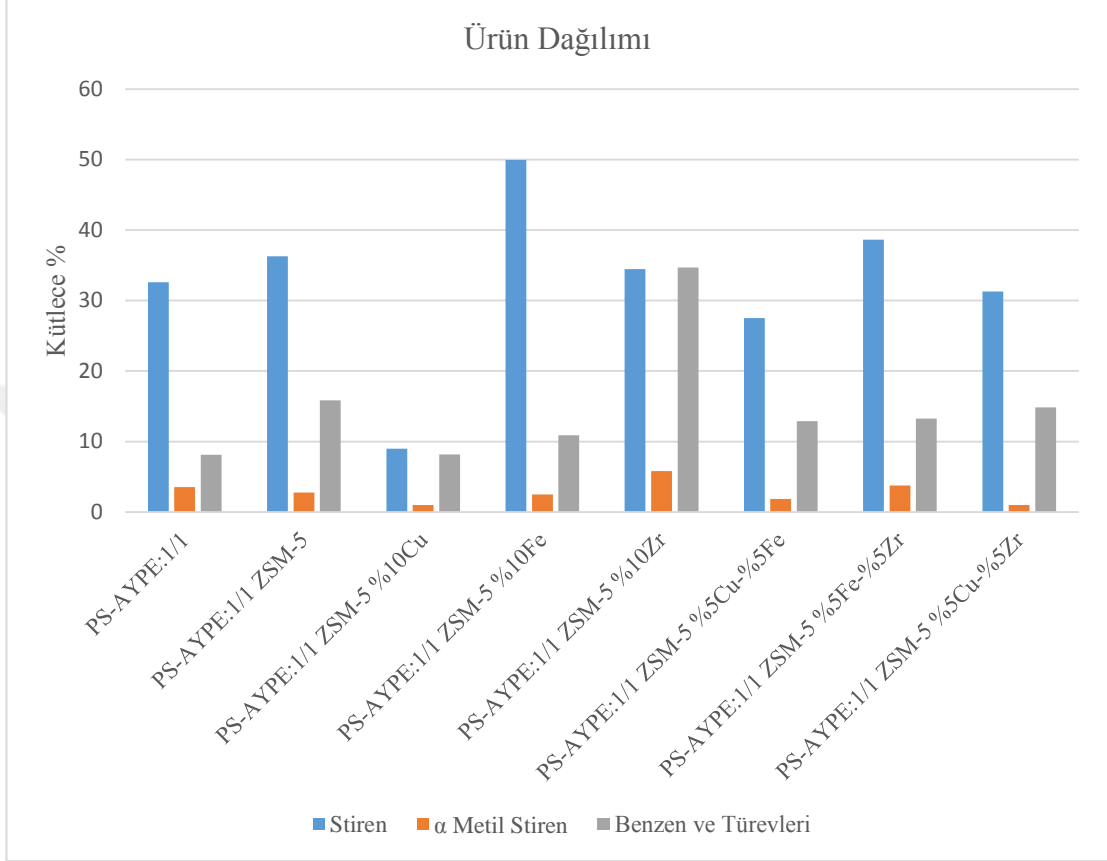
Çizelge 4.29’da farklı deney koşullarından elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçlarının elde edilen stiren, α metil stiren, benzen ve türevleri ve naftalin ve türevleri açısından yüzde alan olarak karşılaştırılması çizelge olarak verilmiştir. Çizelgeye göre; tüm analiz sonuçlarında stiren monomeri elde edilmiştir. En fazla stiren içeriği PS/AYPE:1/1 deneyi kapsamında ZSM-5 %10 Fe deneyinden %57,42 ile, PS/AYPE:1/3 deneyi kapsamında ZSM-5 %10 Fe deneyinden %30,65 ile, PS/AYPE:1/5 deneyi kapsamında ise ZSM-5 %10 Cu deneyinden %18,86 ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.29 GC-MS analiz sonuçlarının farklı deney koşullarına göre karşılaştırılması

Deney Adı	Stiren	α metil stiren	Benzen ve Türevleri	Naftalin ve Türevleri
PS	56,77	5,34	6,74	15,98
AYPE	1,21	-	3,12	-
PS/AYPE:1/1	46,22	5,02	11,51	9,61
PS/AYPE:1/3	28,92	2,87	9,95	3,42
PS/AYPE:1/5	15,07	1,2	16,48	3,66
PS/AYPE:1/1 ZSM-5	39,73	3,04	15,93	5,73
PS/AYPE:1/3 ZSM-5	21,37		9,09	3,94
PS/AYPE:1/5 ZSM-5	18,77	1,36	9,47	-
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Cu	12,04	1,3	15,63	0,28
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Cu	25,62	4,49	18,75	-
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Cu	18,86	3,17	30,07	0,63
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe	57,42	2,85	12,51	7,57
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Fe	30,65	3,77	16,73	7,41
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Fe	1,45	1,56	14,7	6,09
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr	35,26	5,94	35,98	0,49
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %10 Zr	6,23	1,22	19,25	9,49
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %10 Zr	25,81	3,12	16,85	2,49
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe	37,37	2,49	17,51	6,15
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe	17,26	1,53	5,67	0,92
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Fe	17	-	18,53	1,42
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr	43,26	4,18	14,85	4,36
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr	20,84	2,47	13,72	1,19
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Fe-%5 Zr	16,3	-	3,77	0,21
PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr	31,35	0,97	14,85	2,9
PS/AYPE:1/3 ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr	20,06	-	12,88	0,4
PS/AYPE:1/5 ZSM-5 %5 Cu-%5 Zr	10,04	1,79	22,68	0,35

Şekil 4.42’de PS/AYPE:1/1 deneylerinin ısı ve katalizörlü deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçlarına göre stiren, α metil stiren, benzen ve türevlerinin miktarlarına ait yüzdeler görülmektedir. Buna göre en fazla stiren veriminin

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe deney sonucundan, en fazla benzen ve türevlerinin ise PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr deney sonucundan elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.42 Sıvı piroliz ürünlerinin dağılımı

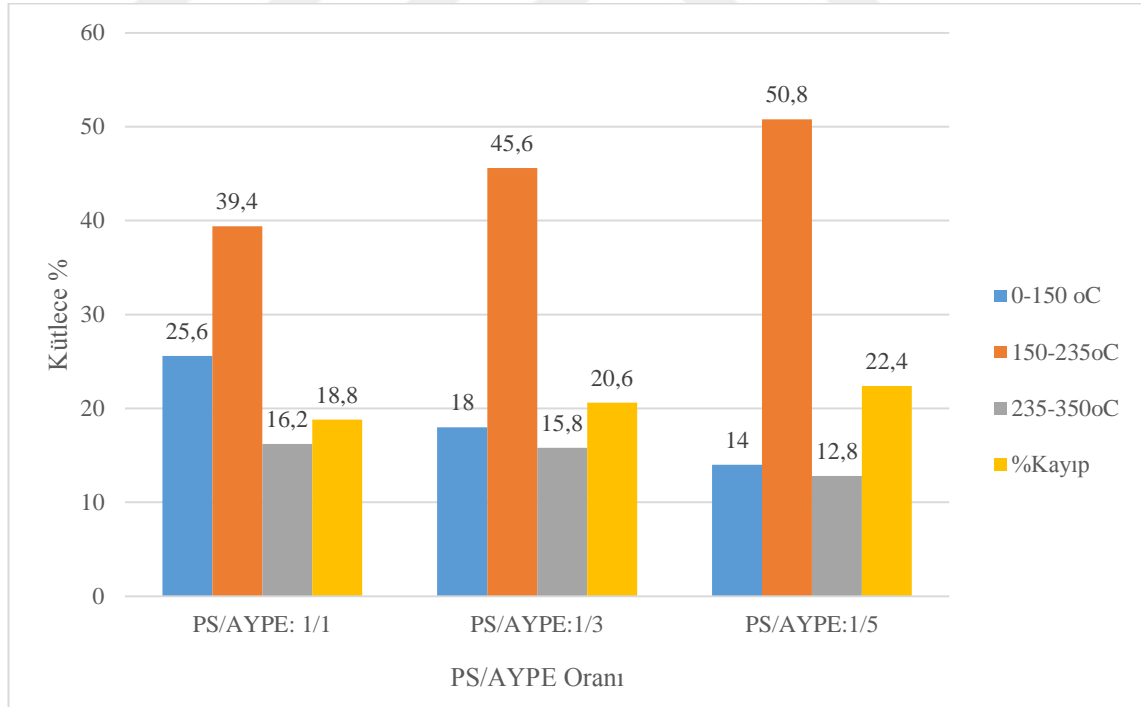
4.6 Fraksiyonlu Destilasyon Sonuçları

Isıl bozundurma sonucu elde edilen sıvı ürünler fraksiyonlu destilasyon ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Genellikle destilasyon sonrasında yedi farklı fraksiyon meydana gelir. Bu fraksiyonlar çizelge 4.30'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.30 Petrol fraksiyonları kaynama aralıkları (Gray 1994)

Fraksiyon	Kaynama Aralığı (°C)
Gaz	< 15,5
Gazolin (Hafif Nafta)	15,5-149
Kerosin (Orta Nafta)	149-232
Gaz Yağı	232-343
Hafif vakum gazyağı	343-371
Ağır vakum gaz yağı	371-566
Atık	>566

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı numunelerin destilasyon düzeneğinde destilasyonu gerçekleştirilmiş olup 15-150 °C, 150-235 °C, 235-350 °C aralığında şekil 4.43'de görüldüğü gibi üç fraksiyon elde edilmiştir. En fazla ürün miktarı %50,8 ile 150-235 °C arasında elde edilmiştir.



Şekil 4.43 Piroliz sonucu elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonu

4.7 Yoğunluk-Anilin Noktası-Dizel İndeksi- Setan Sayısı Sonuçları

Fraksiyonlu destilasyon sonucunda 150-235 °C arasında en fazla sıvı ürün miktarı elde edildiği için bu fraksiyonun yoğunluk, anilin noktası, dizel indeksi, setan sayısı analiz ve hesaplamaları yapılmıştır ve çizelge 4.31’de gösterilmektedir.

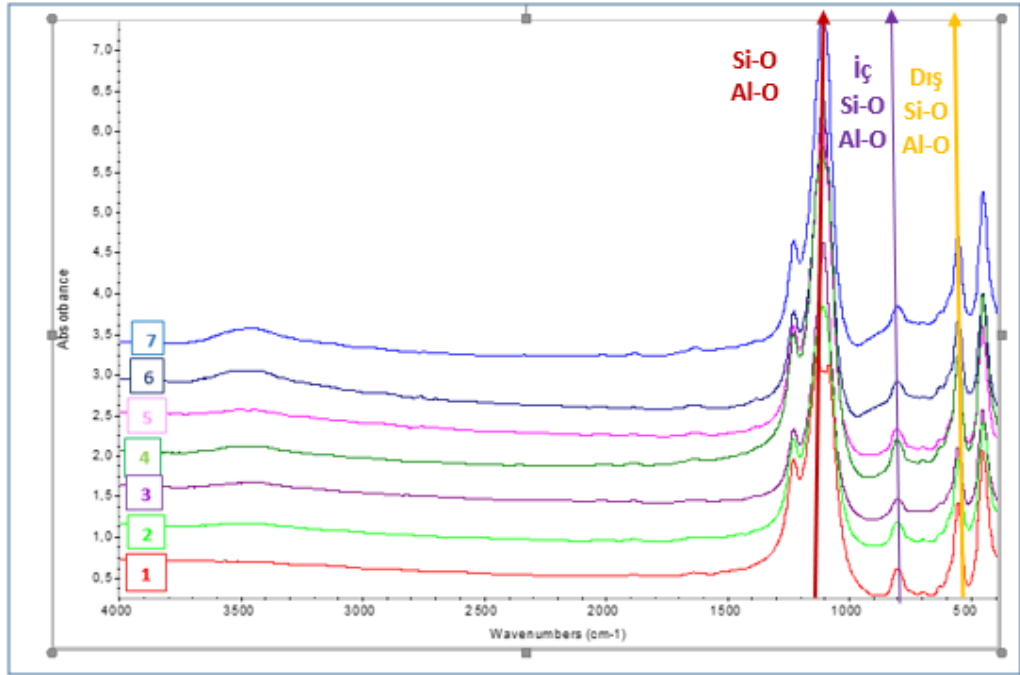
Çizelge 4.31 Yoğunluk-anilin noktası-setan sayısı sonuçları

	Yoğunluk (g/cm ³)	Anilin Noktası °C	Anilin Noktası °F	API Gravite	Dizel İndeksi	Setan Sayısı
PS/AYPE: (1/1)	0,865	10,5	50,9	32,08	16,33	29
PS/AYPE: (1/3)	0,8279	15,6	60,08	39,41	23,68	31
PS/AYPE: (1/5)	0,7742	15,7	60,26	51,27	30,90	37

Anilin noktasının artması parafinik hidrokarbonların fraksiyon içinde artmasından kaynaklanmaktadır. Setan sayısı anilin sayısı ile doğru orantılı, yoğunluk ile ters orantılıdır. Sonuçlar incelendiğinde yakıt özelliği açısından en iyi özellik gösteren numunenin PS-AYPE:1/5 örneği olduğu görülmektedir.

4.8 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile elde edilen sonuçlar şekil 4.44’de yer almaktadır. Şekilde saf ZSM-5 ve metal yüklenmiş ZSM-5 katalizörleriyle toplam 7 katalizör için sonuçlar görülmektedir. Tüm katalizörlerde 1100 cm⁻¹’de, zeolitin yapısında bulunun Si-O-Si ve Si-O-Al köprülerinin iç titreşimlerine karşılık gelen pikler gözlenmiştir. 500 cm⁻¹ ile 1000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında iç Si-O ve Al-O, 500 cm⁻¹ dalga boyu civarında da dış Si-O ve Al-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir. Pridin kullanıldığı zaman, Bronsted asit konumunun karakteristik piki 1540-1640 cm⁻¹ civarında iken Lewis asit konumunun piki ise 1450-1620 cm⁻¹ civarındadır. Hazırlanan katalizörlerin asit konumları tanımlamasında pridin kullanılmıştır.



Şekil 4.44 ZSM-5 zeolit ve metal yüklenmiş katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları

1. ZSM-5, 2. ZSM-5- %10 Cu, 3. ZSM-5- %10 Zr, 4. ZSM-5-%10 Fe, 5. ZSM-5- %5Cu-%5 Zr, 6. ZSM-5-%5 Zr-%5 Fe, 7. ZSM-5-%5 Fe-%5 Cu

Çizelge 4.32’de katalizörlerin pik verdiği dalga boyları ve absorbans değerleri görülmektedir. Çizelgeye göre Bronsted asit konumu ve Lewis asit konumu değerlerinde tüm numunelerde farklılık göstermek üzere hafif şiddette pikler oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.32 Katalizörlerin absorbans değerleri

Bronsted Asit Konumundaki Değerler		
Katalizör No	Dalga Boyu (cm⁻¹)	Absorbans
1	1638	0,539
2	1628	0,515
3	1635	0,477
4	1638	0,678
5	1628	0,61
6	1631	0,465
7	1631	0,588
Lewis Asit Konumundaki Değerler		
Katalizör No	Dalga Boyu (cm⁻¹)	Absorbans
1	1461	0,581
2	1450	0,554
3	1453	0,477
4	1485	0,695
5	1607	0,605
6	1457	0,46
7	1454	0,599

4.9 Katalizörlerin Kok Tayini

Deneylerde kullanılan bazı zeolit katalizörlerin kok tayini yapılmış ve sonuçlar çizelge 4.33'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kok oluşumunun %3,1 ile %0,6 değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Kok oluşum yüzdelerinin genellikle birbirine yakın olduğu görülmektedir. Fakat en düşük kok oluşum yüzdelerinin bi-metal yerine sadece Fe, Cu ve Zr yüklemesiyle elde edildiği görülmektedir. Koklaşma yüzdesinin düşük olması katalizörlerin kullanım sayısının da fazla olabileceğinin göstergesidir. Bu sonuçlar Gobin vd. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sonuçlar ile de uyumludur. Gobin vd. (2004) zeolitler, zeolit bazlı ticari bozunma katalizörü ile yarı kesikli reaktörde polietilenin katalitik pirolizini çalışmışlardır. ZSM-5 ile çalışıldığında şekil seçicilik özelliklerinden dolayı hemen hemen hiç koklaşma görülmediği belirtilmektedir.

Çizelge 4.33 Katalizörlerin kok miktarları

<i>Katalizörün kullanıldığı deneyin kodu</i>	<i>%Kok</i>
PS-AYPE 1/1 ZSM-5	0,722
PS-AYPE 1/3 ZSM-5	0,828
PS-AYPE 1/5 ZSM-5	0,770
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%10Cu	1,103
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%10Cu	1,062
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%10Zr	1,481
PS-AYPE 1/3 ZSM-5-%10Zr	0,640
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%10Zr	3,141
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%10Fe	0,689
PS-AYPE 1/3 ZSM-5-%10Fe	0,796
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%10Fe	0,845
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%5 Cu-%5Fe	1,058
PS-AYPE 1/3 ZSM-5-%5 Cu-%5Fe	1,389
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%5 Cu-%5Fe	1,694
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%5 Fe-%5Zr	1,797
PS-AYPE 1/3 ZSM-5-%5 Fe-%5Zr	0,778
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%5 Fe-%5Zr	0,819
PS-AYPE 1/1 ZSM-5-%5 Cu-%5Zr	1,112
PS-AYPE 1/3 ZSM-5-%5 Cu-%5Zr	0,735
PS-AYPE 1/5 ZSM-5-%5 Cu-%5Zr	0,758

4.10 Katalizörlerin Metal Miktarları

ZSM-5 katalizörlerinin XRF sonuçları çizelge 4.34’de verilmektedir. Analiz sonuçlarına göre Cu-Fe-Zr ve bunların bi metal tuzlarının katalizörlere istenilen oranlarda yüklendiği görülmektedir.

Çizelge 4.34 Zeolit katalizörlerin kütlece yüzde element içerikleri

	Al	Si	Fe	Cu	Zr
Katalizör	%	%	%	%	%
ZSM-5 %10Cu	2,568	31,32	0,01491	8,431	0,00348
ZSM- 5%10Fe	4,51	25,47	7,595	0,00119	0,00323
ZSM-5 %10Zr	3,463	22,6	0,02154	0,00059	8,62
ZSM-5 %5Cu-%5Zr	4,349	31,43	0,01842	4,108	3,694
ZSM-5 %5Fe-%5Cu	0,007	38,97	4,749	5,07	0,00473
ZSM-5 %5Fe-%5Zr	9,635	21,05	4,4636	0,00064	4,427
ZSM-5	0,0065	52,27	0,02356	0,00027	0,00506

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Plastik atıkların metal yüklü zeolit katalizörlerle kimyasal geri kazanımının araştırılmasının amaçlandığı bu tez çalışması kapsamında polistiren ve polietilen atıklar ZSM-5 sentetik zeoliti üzerinde yarı kesikli piroliz sisteminde piroliz edilmiştir. Kullanılan zeolit katalizörlere metal ve bimetel yüklenmiştir. Katalitik piroliz sonucunda oluşan ürünlerin dağılımı ve miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, piroliz ürünlerine sıcaklık, zaman, plastik oranı, katalizör cinsi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılabilmesine yönelik olarak anilin noktası, setan sayısı, yoğunluk özelliklerine bakılmıştır. Diğer taraftan kullanılan katalizörlerin de kok tayini, FTIR ve XRF analizi yapılarak kok, asitlik ve metal miktarları incelenmiştir.

Sıcaklığın piroliz üzerine etkisini araştırmak için gerçekleştirilen deneyler sonucunda PS'nin pirolizinde sıcaklık değerlerinin kademeli olarak 425, 450 ve 500 °C'ye çıkarılması ile katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir. PS'nin sıcaklık artışı ile birlikte yeteri kadar parçalanması ile sıvı miktarı artmakta ve katı miktarı ise azalmaktadır. 450 °C'de %84,8 sıvı, %6 gaz ve %9,1 katı elde edilmiştir. Bu sonuçlar Achilias vd. (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonuçları ile de uyumludur. Achilias vd. (2007) ham polistiren ve polistirenden yapılmış bardak ve plastik kapların pirolizini araştırmışlardır. Polistirenin 450 °C'de termal bozunmasından %84 sıvı, %13 gaz ve %3 katı oluştuğunu bildirmektedirler.

AYPE'nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pirolizi sonucu ise 450 °C'de katı oranı %25,5, sıvı %50, gaz %24,5 ve toplam dönüşüm ise; %74,5 olarak hesaplanmıştır. 500 °C ise; bu değerler sırasıyla %60 sıvı, %15 katı, %25 gaz+kayıp ve %85 toplam dönüşüm olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklık artışı ile AYPE'nin sıvı dönüşüm oranı artarken katı kalıntı miktarı da azalmıştır.

PS/AYPE karışımının 1/1, 1/3 ve 1/5 oranlarında ZSM katalizörü varlığında 375, 400, 425 ve 450 °C'de 1 saatlik pirolizi sonucunda sıcaklık değerlerinin kademeli olarak artırılması ile katı oranında azalma, sıvı, gaz+kayıp ve toplam dönüşüm değerlerinde artış gözlenmiştir.

Sürenin piroliz üzerine etkisini incelemek için PS ve AYPE ve PS/AYPE karışımlarının 1/1, 1/3 ve 1/5 oranlarında 400 °C ve 425 °C'de 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde pirolizi incelenmiştir. Tüm deneylerde süre arttıkça sıvı ve toplam dönüşüm değerlerinin arttığı, katı oranının azaldığı gözlenmiştir. 30 dakika ile 60 dakika arasında tüm değerlerde belirgin farklar oluşurken 90 dakikalık sürenin 60 dakikaya göre harcanan enerji de göz önüne alındığında ihmal edilebilir seviyede farklar oluşturduğu söylenebilir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda piroliz süresinin 60 dakika olarak uygulanmasının sıvı ve toplam dönüşüm için yeterli olduğu değerlendirilmiştir.

Plastik oranının piroliz üzerine etkisini araştırmak için 450 °C'de PS/AYPE'nin 1/1, 1/3, 1/5 oranlarında 60 dakikalık sürede pirolizi incelenmiştir. AYPE oranı arttıkça katı oranında artış, sıvı ve gaz kayıp ve toplam dönüşüm oranlarında ise azalma olmaktadır. En yüksek dönüşüm değeri PS/AYPE:1/1 oranında elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla katı yüzdesi %14,5, sıvı yüzdesi %52,0, gaz+kayıp yüzdesi %33,5, toplam dönüşüm yüzdesi %85,5 olarak bulunmuştur.

PS ve AYPE'nin ısı ve katalitik pirolizlerini karşılaştırmak üzere 450 °C'de PS/AYPE'nin 1/1, 1/3 ve 1/5 oranlarında 60 dakikalık sürede ısı, ZSM-5 yüksüz, ZSM-5 %10Cu, %10Fe, %10Zr, %5Fe-Zr, %5Cu-Zr, %5Cu-Fe metal yüklenmiş katalizörler ile pirolizleri incelenmiştir. Karışım oranı 1/1 iken en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %97,4 ve 80,75 ile ZSM-5 %5Fe-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir. Karışım oranı 1/3 iken en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %97,5 ve 82,15 ile ZSM-5 %5 Cu-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir. Karışım oranı 1/5 iken en yüksek toplam dönüşüm ve sıvı değerleri %94,05 ve %75,3 ile ZSM-5 %5Fe-Zr ile yapılan deney ile elde edilmiştir. Tüm deneylerde katalizör varlığında elde edilen toplam dönüşüm değeri ısı piroliz sonuçlarına kıyasla daha yüksek çıkmıştır.

PS'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %56,77 oranında stiren, %5,34 α metil stiren, %6,74 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %16 oranında naftalin elde edilmiştir. Bu sonuçlar Achilias vd. (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışma sonuçları ile uyumludur. Söz konusu çalışmada ham polistiren ve polistirenden yapılmış bardak ve plastik kapların 510 °C'de dolgulu yataklı reaktörde gerçekleştirdikleri pirolizde oluşan sıvının %63,9'u stiren, %14'ü 2, 4-difenil-1-büten olmak üzere daha az miktarlarda toluen ve α metil stiren, 1,2-difenil etan ve bazı bileşikler içerdiği aktarılmaktadır.

AYPE'nin 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürün içerisinde en fazla %7,26 oranında 1-deken, %5,67 oranında 1-pentadeken, %6,01 oranında dekan gibi alifatik hidrokarbonlar elde edilmiştir.

PS/AYPE:1/1 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının içerisinde %46,2 oranında stiren, %5,02 α metil stiren, %11,51 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %9,6 oranında naftalin elde edilmiştir. PS/AYPE:1/3 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının içerisinde %28,92 oranında stiren, %2,87 α metil stiren, %9,95 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %3,42 oranında naftalin elde edilmiştir. PS/AYPE:1/5 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının içerisinde en fazla %15,07 oranında stiren, %1,2 oranında α metil stiren, %16,48 oranında benzen gibi hidrokarbonlar ve %3,66 oranında naftalin elde edilmiştir.

PS/AYPE:1/1 ZSM-5 450 °C'de ısıl bozunmasından elde edilen sıvının içerisinde en fazla %39,73 oranında stiren, %3,04 oranında α metil stiren, %15,93 oranında benzen ve türevleri gibi hidrokarbonlar ve %5,73 oranında naftalin ve türevleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre besleme karışımında AYPE oranı arttıkça aromatik bileşenlerin yüzdesi azalmaktadır. En fazla stiren içeriği de PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Fe deney sonucundan elde edilmiştir. En fazla benzen ve türevlerinin ise PS/AYPE:1/1 ZSM-5 %10 Zr deney sonucundan elde edildiği görülmektedir.

PS/AYPE: 1/1, PS/AYPE:1/3 ve PS/AYPE:1/5 deneylerinde elde edilen sıvı numunelerin destilasyon düzeneğinde destilasyonu gerçekleştirilmiş olup, en fazla

fraksiyon %50,8 ile 150-235 °C arasında PS/AYPE:1/5 ısı bozundurma sıvısından elde edilmiştir. Yapılan analiz ve hesaplamalar sonucunda PS/AYPE:1/5 deneyinden elde edilen fraksiyonun yoğunluğu 0,77 (g/cm³), anilin noktası 15,7 °C ve setan sayısı da 37 olarak elde edilmiştir. Motorin için ideal setan sayısı 40-70 arasında olduğu düşünüldüğünde bu örneğin setan sayısı düşük olmakla birlikte ilave katkı maddelerinin eklenmesiyle uygun setan sayısının elde edilebileceği ve yakıt olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir. Diğer taraftan elde edilen tüm piroliz ürünlerinin çimento fabrikalarında alternatif yakıt olarak kullanılması mümkündür.

Rehan vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmada polistirenin küçük pilot ölçekli piroliz reaktöründe termal ve katalitik pirolizi yapılmış olup, katalitik pirolizle termal pirolize göre daha düşük sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Bu sonuç bizim elde ettiğimiz sonuçlarla uyumlu değildir. Buna bizim çalışmamızda sadece PS yerine PS/AYPE'nin belirli oranlarda karışımları ile pirolizi gerçekleştirmemizin ve kullandığımız zeolit ve metal yüklemenin etkili olduğu düşünülmektedir.

Gobin vd. (2004) tarafından gerçekleştirilen çalışmada zeolitler, zeolit bazlı ticari bozunma katalizörü ile yarı kesikli reaktörde polietilenin katalitik pirolizini çalışmışlardır. ZSM-5 ile çalışıldığında şekil seçicilik özelliklerinden dolayı hemen hemen hiç koklaşma görülmemiştir. Bu sonucun kok analizi sonucunda elde edilen verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çalışmanın sonucunda; atık plastiklerin türüne göre ayrılıp, ağırlıklarına göre oranlanarak en fazla sıvı ürün veren katalizör varlığında pirolizinin yapılması ile elde edilecek sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi ve böylece plastik atıkların çevreye zarar vermeden ekonomik olarak değer yaratılabileceği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aguado, J., Serrano D.P., San Miguel, G., Castro, M.C., Madrid, S. 2007. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 79, 415-423.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J. 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Management*, 29, 2625–2643.
- Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A. 2017. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.
- Anonim. 2004. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü KM453 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II Deney Bilgileri. 2004-05 Güz Yarıyılı. 30-32, Ankara.
- Anonim. 2007. Setan Sayısı Hakkında 6 Soru (Mühendis ve Makina Cilt:48 sayı:568 sayfa:25) Web Sitesi: http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/9892a989183de32_ek.pdf?dergi=98 Erişim tarihi: 21.03.2019.
- Anonim. 2012. Proses İzahları Petkim, İzmir.
- Anonim. 2015. 2015 Yılı Dünya ve Türkiye Plastik Sektörü İzleme Raporu. PAGEV, 11-38, İstanbul.
- Anonim. 2017a. 2017 Plastik Sektör Raporu. Plastik Sanayicileri Derneği Pagder, 13-14, İstanbul.
- Anonim. 2017b. 2017 Yılı Dünya ve Türkiye Plastik Sektörü İzleme Raporu. PAGEV, 11-14, İstanbul.
- Anonim. 2018a. Web Sitesi:<https://www.aselpetrokimya.com/ps-polistiren.asp> Erişim Tarihi:30.04.2018.
- Anonim. 2018b. Web Sitesi: <http://www.ncbplastik.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=53> Erişim Tarihi:30.04.2018.
- Anonim. 2019. Web Sitesi: https://ekonomi.isbank.com.tr/Content Management/Documents/sr201711_plastiksektoru.pdf Erişim Tarihi:22.06.2019.
- Anonymous. 2007. IPPC BREF, Best Available Techniques for the production of Polymers.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: (https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-1-4939-2493-6_116-4.pdf) Erişim Tarihi:22.06.2019.
- Ateş, F., Miskolczi, N., Borsodi, N. 2013. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technology*, 133, 443–454.
- Basan, S. 2013. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, 40 s., Ankara.

- Cılız Kiran, N., Ekinçi, E., Snape, C. E. 2004. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyetilen and polystyrene. *Waste Management*, 24, 173–181.
- Czajczynska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyzyska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H. 2017. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, 171-197.
- Garfoth, A.A., Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Dwyer, J. 1998. Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidized bed reactor. *Appl. Catal. A.*, 169, 331-342.
- Gobin, K., Manos, G. 2004. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 267–279.
- Gökkaya, M. 2013. Plastik atıkların petrokimyasal atıklarla katalitik eş-pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Güleç, F. 2015. Metal yüklü mcm-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan S. 2012. Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68.
- Gray, M. R. *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. 1994. New York: Marcel Dekker Inc., 118-212.
- Henry, E.M., Ikenna, C.E., Ganiyu, I.L. 2017. Paper zeolite synthesis, characterization and application areas: a review. *International Research Journal*, 6(10); 45-59.
- Ji, Y., Yang, H., Yan, W. 2017. Review strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: a review. *Catalysts*, 7, 367.
- Karaduman, A. 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi. 5 s., Ankara.
- Kavuştu, S. 2013. Polistiren ve poliolefin plastik atıkların eş pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Ankara.
- Kiran, N., Ekinçi, E., Snape, C.E. 2000. Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 29, 273–283.
- Lopez, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. 2010. Pyrolysis of municipal plastic wastes: influence of raw material composition. *Waste Manag.*, 30(4); 620–627.
- Lopez, A., Marco, I. de, Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Aranzabal, A. 2011a. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and red mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 211–219.

- Lopez, A., Marco, I. de, Caballero, B.M., Adrados, A., Laresgoiti, M.F. 2011b. Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Management*, 31, 1852–1858.
- Lopez, A., Marco I. de, Caballero, B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A. 2012. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 54–62.
- Manos, G., Garforth, A., Dwyer, J. 2000. Catalytic degradation of high density polyethylene on an ultrastable Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, temperature effects. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1203-1208.
- Marcilla, A., Beltran, M.I., Navarro, R. 2009. Thermal and catalytic pyrolysis of polyetilen over HZSM-5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl. Catal. B-Environ*, 86, 78-86.
- Mark, A. 2009. Catalytic transformation of waste polymers to fuel oil. *ChemSusChem*, 2, 207–214.
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deak, G., Jover, B., Kallo, D. 2004. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyetilen waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72(1); 235–242.
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Valkai, I. 2009. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032–1040.
- Muhammad, C., Onwudili, J.A., Williams, P.T. 2015. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 113, 332-339.
- Mullen, C. A., Dorado, C., Boateng, A. 2018. Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyetilen over HZSM-5: Catalyst deactivation and coke formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 195-203.
- Ojha, D., K., Vinu, R. 2015. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 349-359.
- Olçay, A. 1998. *Kimyasal Teknolojiler*. Gazi Kitapevi, 287-290, Ankara.
- Rehan, M., Miandad, R., Barakat, M.A. 2017. Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 162-175.
- Saçak, M. 2014. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitapevi, 170-73, Ankara.
- Sarıkaya, Y., Erdik E. 2000. *Temel Üniversite Kimyası*. Gazi Kitapevi, 1036-1037, Ankara.
- Seçkin, T. 2015. *Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları*. Seçkin Yayıncılık, 23 s., Ankara

- Seo, Y. H., Lee, K. H., Shin, D.-H., 2003. Investigation of catalytic degradation of high density polyetilen by hydrocarbon group type analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 70, 383-398.
- Soylu, M., Gökkuş Ö. 2017. Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1); 13.
- Williams, P.T., Bagri R. 2004. Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystiren waste by catalytic pyrolysis. *Int. J. Energy Res.*, 28, 31-44.
- Wong, S. L., Tuan Abdullah, T. A., Ngadi, N., Ahmad, A., Inuwa, I. M. 2016. Parametric study on catalytic of LDPE to liquid fuel over ZSM-5 zeolite. *Energy Conversion and Management*, 122, 428-438.
- Wong, S. L., Ngadi, N., Abdullah, T. A., Inuwa, I. M. 2017. Conversion of low density polyetilen (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel. *Fuel*, 192, 71-82.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba ALBAYRAK
Doğum Yeri : Kırıkkale
Doğum Tarihi : 31.03.1982
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu Lise : Kırıkkale Süleyman Demirel Lisesi (2000)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2006)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2011–Temmuz
2019)
Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Ilgın Linyit İşletmesi
Müdürlüğü (2008-2010)
Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı
(2010-)

Uluslararası Kongre:

Albayrak, T., Karaduman, A. (Eylül 2018). The Effect of ZSM-5 Catalysts Loaded With Metals on Chemical Recycling of Plastic Wastes. (Poster Bildirisi). 1st International Balkan Chemistry Congress, Edirne Turkey.