

**POLİETİLEN ATIKLARDAN YÜZEY AKTİF MADDELERİNİN  
ELDESİ**

**Ragıp Ufuk FIRAT  
DOKTORA TEZİ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Doç.Dr. Oral LAÇİN  
Prof Dr. Y. Ali BİLGESU  
2010**

**Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**POLİETİLEN ATIKLARDAN YÜZEY AKTİF  
MADDELERİNİN ELDESİ**





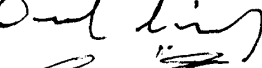

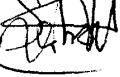
Ragıp Ufuk FIRAT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM  
2010

Her hakkı saklıdır.

Doç.Dr. Oral LAÇIN danışmanlığında, Prof.Dr.Y.Ali BİLGESU eş danışmanlığında, Ragıp Ufuk FIRAT tarafından hazırlanan bu çalışma ...14.../.05.../...2010..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ali Y. Bilgesu İmza :   
Üye : Prof. Dr. Hacı SARAÇ İmza :   
Üye : Doç. Dr. Binyamin SONMEZ İmza :   
Üye : Doç. Dr. Taner TEKİN İmza :   
Üye : Doç. Dr. Oral LAÇIN İmza :   
Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih SEVİM İmza :   
Üye : Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEM İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**  
(imza)

.....  
**Enstitü Müdürü**  
**Prof. Dr. Ömer AKBULUT**

## ÖZET

### Doktora Tezi

## POLİETİLEN ATIKLARDAN YÜZEY AKTİF MADDELERİNİN ELDESİ

Ragıp Ufuk FIRAT

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Oral LAÇIN

Ortak Danışman : Prof Dr. Y. Ali BİLGESU

Türkiye’de yıllık bazda plastik hammadde arzı içinde polietilen, kütlece %24 oran ile polipropilenden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Verilere dikkat edilirse özellikle polietilen atıkların yakıt benzeri ürünlere dönüştürülmesi veya daha kıymetli kimyasal maddelere dönüştürülmesi istikbal vadeden bir çözüm olarak görülmektedir.

Buradaki daha kıymetli kimyasal maddelerden kasıt; polietilen atıkların ısı parçalanması sonucu oluşan kondanse edilebilir sıvı ürünlerinden alfa-olefinler, yağlama yağları, alkoller, yüzey kimyasalları, karboksilli asitler ve benzeri değerli ürünlerin üretilmesidir.

Yüzey kimyasalı olan yüzey aktif maddeler pek çok endüstriyel uygulamada (tekstil, gıda, kozmetik, ilaç, kağıt sektörleri) yaygın olarak kullanılan çok amaçlı kimyasal bileşiklerdir.

Yapılan bu çalışmada alçak yoğunluklu polietilen atıktan yüzey aktif maddelerinin eldesi üzerine çalışıldı. Bu amaçla; polietilenin önce pirolizi, sonra piroliz sonucu elde edilen piroliz sıvı ürününün sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; en yüksek dönüşüm, 30°C sıcaklıkta tutulan 2:1 piroliz sıvısı-oleum oranı karışımına, 90 dk süre ile SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> gazlarının gönderilmesi ile elde edildi. Bu şartlarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, %6,02 kükürt içeren sülfone ürün %65 verimle elde edildi. Sülfona ürünün NaOH ile nötrale edilmesi sonucunda %95 toplam aktif madde içeren yüzey aktif maddesi elde edildi.

**2010, 82 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Plastik Atıklar, Geri Dönüşüm, Piroliz, Sülfonasyon, Alçak Yoğunluklu Polietilen, Yüzey Aktif Maddeleri

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### THE PRODUCTION OF SURFACE ACTIVE AGENTS FROM POLYETHYLENE WASTES

Ragıp Ufuk FIRAT

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineer

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Oral LAÇIN  
Co-Supervisor: Prof.Dr. Y.Ali BİLGESU

In Turkey, Polyethylene in the demand of plastic raw material with the rate of 24% in mass has become second place after polypropylene yearly. The production rate of polyethylene constitutes over 50% in all plastics. Therefore, It has been seen as solution way that Polyethylene wastes can be transformed into the productions like fuel or more valuable chemical materials which are alpha olephin from condenceable liquid productions occurred as a result of polyethylene waste's thermal cracking, lubricating oils, alcohols, surface active agents, carboxyl acids and similar valuable materials.

The surface active agents named as surfactants are muti fonctional chemical compounds widely used at numerous industrial application like textile, food, cosmetics, medicine, paper sectors.

At this study, surface active agents were intended to obtain from low density polyethylene wastes. For this purpose; Firstly, polyethylene waste was made thermal pyrolysis and then pyrolysis liquid product obtained was made to sulfonation reaction. .

At the result of experimental studies; the highest sulfonation yield was obtained when the mixture which has approximately 2:1 pyrolysis liqued-oleum rate stabilized at 30°C reacted with sulfur gases (SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>) by 90 minutes. At the end of sulfonation reaction, Sulfonation product including 6,02% sulfur was obtained with 65% yield. This yield was neutralized with NaOH to obtain the surface active agent which had 95% total active agent.

**2010, 82 pages**

**Keywords:** Plastic Wastes, Recycling, Pyrolysis, Sulfonation, Low Density Polyethylene, Surfactants

## TEŞEKKÜR

Deneysel alıŐmalarda ve dzenek hazırlanmasında Ankara niveritesi Mhendislik Fakltesinin laboratuvar imkanlarından yararlanmama imkan sağlayan, teknik desteğini esirgemeyen eŐ danıŐmanım Sayın Prof.Dr. Y.Ali BİLGESU'ya ve danıŐmanım Sayın Doç. Dr. Oral LAÇİN'e teŐekkr ederim.

Ragıp Ufuk FIRAT

Mayıs 2010

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	23
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	30
3.1. Materyal .....	30
3.2. Yöntem .....	35
3.2.1. Piroliz reaksiyonu.....	35
3.2.2. Hidrojenasyon reaksiyonu.....	36
3.2.3. Sülfonasyon reaksiyonu.....	37
3.2.4. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	40
3.2.5. Sülfonasyon deney parametreleri.....	48
3.2.6. Sülfonasyon derecesinin tayin metotları.....	50
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	55
4.1. Polietilenin Piroliz Deney Bulguları .....	55
4.2. Polietilenin Piroliz Ürününün Hidrojenasyon Deney Bulguları .....	64
4.3. Polietilenin Hidrojenasyon Ürününün Sülfonasyon Deney Bulguları .....	64
4.4. Piroliz Sıvı Ürününün SO <sub>3</sub> Gazı ile Sülfonasyon Deneyi Bulguları .....	65

4.5. Piroliz Sıvı Ürününün SO <sub>2</sub> Gazı ile Sülfonasyon Reaksiyon Sonuçları .....	66
4.6. Piroliz Sıvı Ürününün Oleum ile Sülfonasyon Deney Bulguları .....	67
4.7. Piroliz Sıvı Ürününün Oleum ve Kükürt Gazları ile Sülfonasyon Deney Bulguları .....	67
4.7.1. Oleum miktarının değişiminin, sülfonasyon derecesine etkisi ile ilgili bulgular .....	68
4.7.2. Sıcaklık değişiminin, sülfonasyon derecesine etkisi ile ilgili bulgular .....	71
4.8. Sülfonasyon Oranına Göre Ürün Verimi.....	74
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>



## SİMGELER ve KISALT MALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon kütle spektrometresi
ABS	Akrilonitril-bütadien- stiren
ABSs	Alkil benzen sülfonatlar
AOS	Alfa-olefin sülfonatlar
ATR	Zayıflatılmış toplam yansıtma
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)
FT-IR PAS	FT-IR fotoakustik fark spektrokopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
GC/MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
H <sub>2</sub> S	Hidrojen sülfür
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
HCN	Hidrojen siyanür
LAB	Lineer alkil benzen
LABSA	Dodesilbenzen sülfonik asit
LAS	Lineer alkil benzen sülfonat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum karbonat
NaPSS	Sodyum polistirensülfonat
PAGEV	Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı
PBT	Polibütülen tereftalat
PET	Polietilen tereftalat
PP	Polipropilen
PPS	Pirimer parafin sülfonatlar
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
SAN	Stiren-akrilonitril
SAS	Sekonder alkan sülfonatlar
SPS	Sekonder parafin sülfonatlar
SPS	Sülfolanmış polistiren
STPP	Sodyum trifosfat (Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum pentaoksit

yy. Yüz yıl  
YYPE Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye’de Plastik Hammadde Arz ve Talep Dengesi (2008).....	4
Şekil 1.2. 2004 Yılında Türkiye’de Plastik Tüketimi ve Avrupa’daki Yeri .....	4
Şekil 1.3. Türkiye’de Cinslerine Göre Plastik Hammadde Arzı (2008).....	5
Şekil 1.4. Türkiye’de Sektörlere Göre Plastik Tüketim Oranları .....	6
Şekil 1.5. Sembolik Olarak Yüzey Aktif Madde .....	19
Şekil 1.6. Yüzey Aktif Maddenin Sudaki Davranış Şekli .....	20
Şekil 3.1. Piroliz Deney Düzeneği .....	33
Şekil 3.2. Hidrojenasyon Deney Düzeneği .....	33
Şekil 3.3. Sülfonasyon Deney Düzeneği .....	34
Şekil 3.4. LABSA İçermeyen Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu .....	41
Şekil 3.5. %10 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu .....	41
Şekil 3.6. %20 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu .....	42
Şekil 3.7. %30 LABSA İçeren Ürününün FT-IR Spektrumu .....	42
Şekil 3.8. %40 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.9. %60 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.10. %80 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 3.11. LABSA’nın FT-IR Spektrumu .....	44
Şekil 3.12. FTIR Spektrumunda %T ile %S Değişimi.....	46
Şekil 3.13. Kalori-%S Eğrisi .....	47
Şekil 4.1. Piroliz sıvı ürününün GC/MS kromotogramı .....	55
Şekil 4.2. Sülfonasyon Ürününün Reaksiyon Süresi-Asitlik Sayısı Grafiği .....	65

Şekil 4.3. 90:45 Proliz Ürünü-Oleum Karışımının 30°C’de 90 dk.’da  
Sülfonasyon Ürününün FT-IR Spektrumu ..... 75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	AYPE Fiziksel Özellikleri .....	3
Çizelge 1.2	Yüzey Aktif Madde Tipleri ve Örnekleri .....	17
Çizelge 1.3	Türkiye'nin Temizlik Maddeleri Üretimi (Miktar: Bin Ton) .....	22
Çizelge 3.1.	Ağaç yoğunluklu Polietilenin Özellikleri.....	30
Çizelge 3.2.	Nikel Katalizör Özellikleri .....	31
Çizelge 3.3.	Kükürdün Özellikleri .....	31
Çizelge 3.4.	Vanadyum Pentaoksit Katalizör Özellikleri .....	32
Çizelge 3.5.	LABSA Özellikleri .....	32
Çizelge 3.6.	GC-MS Analiz Şartları .....	35
Çizelge 3.7.	Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe, LABSA'nın Katılım Oranlarına Göre %T Değerleri .....	45
Çizelge 3.8.	Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe, LABSA'nın Katılım Oranlarına Göre %T Değerlerine Karşılık Gelen Teorik Kükürt Yüzdeleri .....	46
Çizelge 3.9.	Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe LABSA'nın Katılım Oranlarına Göre Kalori Değişimi .....	47
Çizelge 4.1.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Pik Alanları .....	56
Çizelge 4.2.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sınıflandırılması .....	57
Çizelge 4.3.	Piroliz Sıvı Ürününün SO <sub>3</sub> Gazı ile Sülfonasyon Ürünlerinin Analiz Sonuçları .....	66
Çizelge 4.4.	Piroliz Sıvı Ürününün SO <sub>2</sub> Gazı ile Sülfonasyon Ürünlerinin Analiz Sonuçları .....	66
Çizelge 4.5.	Piroliz Sıvı Ürününün Oleum ile Sülfonasyon Ürünlerinin Analiz Sonuçları .....	67
Çizelge 4.6.	90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 25 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	68
Çizelge 4.7.	90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 35 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	69

Çizelge 4.8.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	69
Çizelge 4.9.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 55 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	70
Çizelge 4.10.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 65 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	70
Çizelge 4.11.	En Yüksek Kükürt Oranının Elde Edildiği Polietilen Piroiliz Sıvısı- Oleum Girdi Oranları .....	71
Çizelge 4.12.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 20°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	71
Çizelge 4.13.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 30°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	72
Çizelge 4.14.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 40°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	72
Çizelge 4.15.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 50°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı .....	73
Çizelge 4.16.	90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonunun Sülfonasyon Derecesinin Sıcaklıkla Değişimi .....	73

## 1. GİRİŞ

Polimerler; karbon, hidrojen, oksijen, azot ve diğler organik ve inorganik elementlerin çeşitli kombinasyonları ile oluşan ve monomer olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kimyası açısından polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirine bağlanarak verdiği bileşikler olarak da tanımlanır.

Plastikler, katkı maddesi katılarak (veya katılmadan saf polimerden) veya modifiye edilerek polimerlerden üretilen maddelerdir. Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termosetting ve termoplastik olmak üzere iki grupta incelenirler.

Termosetting plastikler ısıya ve çözücüye dirençlidirler, ısıtıldıkça sertlikleri artar ve kopma, çekme gibi fiziksel dayanıklılıkları, termoplastiklere göre daha yüksektir. Termosetting plastikler; çapraz bağlı, çözünme direnci yüksek ve sıcaklıkla yumuşamayan polimerlerdir. Termosettingler, bir kere şekillendirildikten sonra çözerek veya sıcaklıkla şekillendirilemezler. Termosetting plastikler, kullanım açısından toplam plastikler içinde yaklaşık %13 gibi bir değere sahiptir. En çok kullanılan termosetting plastik çeşitleri, alkidler, epoksiler, melaminler, bakalitler, poliesterler ve silikonlardır.

Termoplastiklerin kopmaya ve çözücüye karşı direnci zayıftır, termosetting plastiklere göre daha yumuşaktırlar ve ısıtıldıklarında belli bir sıcaklığın üzerinde yumuşayarak tekrar şekillendirilebilirler. Bunun yanında termoplastiklerin esneklik ve kolay şekil alma gibi özellikleri de vardır. En çok kullanılan termoplastik çeşitleri, polietilenler (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), polietilen tereftalat (PET), polibütlen tereftalat (PBT), stiren-akrilonitril (SAN), naylon ve akrilonitril-bütadien- stiren (ABS)'dir.

Polietilen, çok çeşitli ürünlerde kullanılan bir termoplastiktir. İsmi monomer haldeki etilenden alır. Etilen kullanılarak polietilen üretilir. Polietilen, etilen molekülünün yüksek basınçta veya düşük basınç ve organo-metalik katalizörleri eşliğinde katılma polimerizasyonu ile üretilir. Polimerizasyon metodu, radikal polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, iyon koordinasyon polimerizasyonu ve kationik polimerizasyon metodları olabilir. Bu metodların her biri farklı tipte polietilen üretimi sağlar. Polietilen, yoğunluk ve kimyasal özellikleri baz alınarak aşağıda belirtilen kategorilerde sınıflandırılır.

- Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE-T, AYPE)
- Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE)
- Yüksek Yoğunluk Polietilen (YYPE)
- Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UYMAPE)
- Yüksek Yoğunluklu Çapraz Bağlı Polietilen (YYÇBPE)
- Çapraz Bağlı Polietilen (ÇBPE)
- Orta Yoğunluklu Polietilen (OYPE)
- Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen (ÇDYPE)

AYPE'nin yoğunluğu çeşitlerine göre, 0,910-0,940 g/cm<sup>3</sup> aralığındadır. Yüksek oksidasyon etmenleri dışında oda sıcaklığında tepkisizdir. 80°C'ye kadarki sıcaklıklarda sürekli ve 95°C'de kısa bir süre dayanabilmektedir. Tümüyle esnek, yarısaydam ya da opak çeşitlere sahiptir.

AYPE'nin seyreltik ve derişik asitlere, alkol ve esterlere karşı dayanımı yüksektir. Aldehitler, ketonlar ve bitkisel yağlara karşı dayanımı iyidir. Alifatik, aromatik hidrokarbonlar ve mineral yağlara karşı sınırlı dayanımlıdır. AYPE'nin fiziksel özellikleri, Çizelge 1.1'de belirtildiği gibidir.



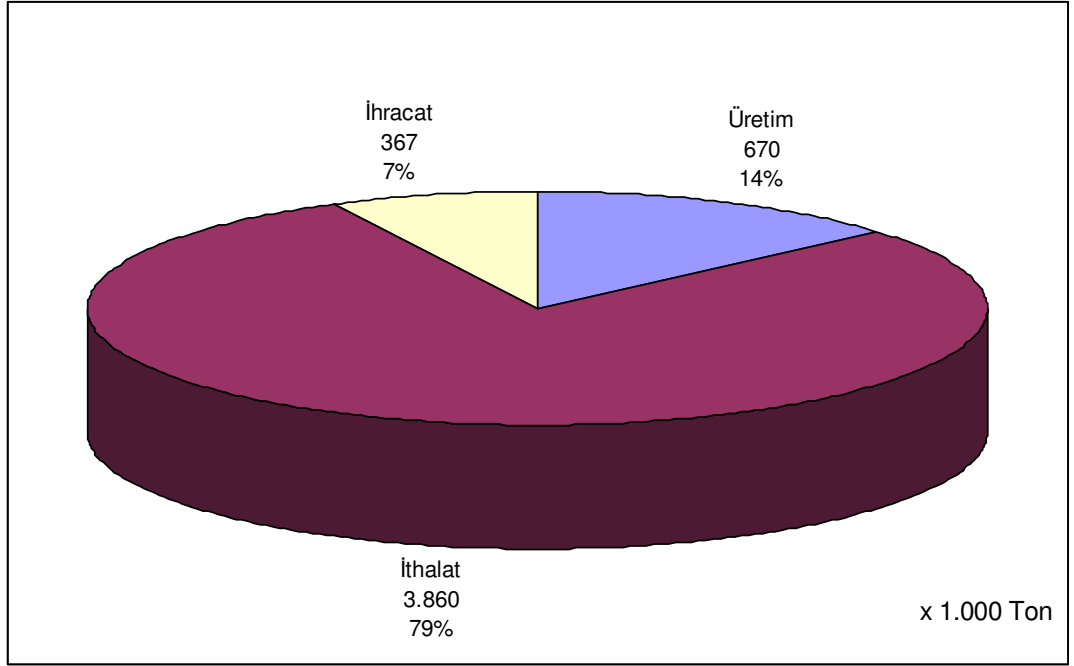
**Çizelge 1.1.** AYPE Fiziksel Özellikleri

Özellikler	Değer
Yoğunluk	0,92 g/cm <sup>3</sup>
En Yüksek Dayanım Sıcaklığı	80 °C
Gerilim dayanımı	11.7 MPa
En Düşük Dayanım Sıcaklığı	-50 °C
Yumuşama Noktası	120 °C
Sertlik	SD55
UV Direnci	Zayıf

Dünyada plastik üretimi 1949 yılında 1,3 milyon ton civarındayken zamanla artış göstererek 1976 yılında 50 milyon tonu, 1989 yılında 100 milyon tonu, 2002 yılında 200 milyon tonu aşmış ve 2005 yılında 235 milyon tona ulaşmıştır. Dünya plastik üretimi 1950 – 2005 yılları arasında geçen 55 yıllık süre içinde yılda ortalama %9,9 artış hızı ile gelişmiştir. Dünya plastik talebinin 2010 yılına kadar yılda ortalama %5,3 artacağı ve 2010 yılında 304 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir.

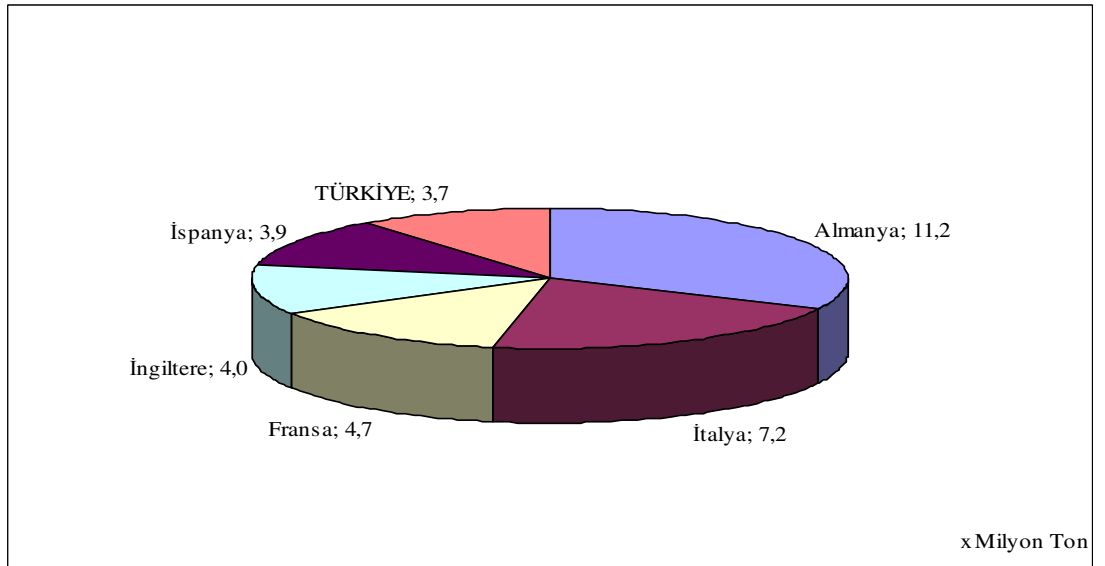
Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu verilerine göre; 8 inci Beş Yıllık Kalkınma Planı döneminde (2001-2005) yılda ortalama %8 büyüme hızı ile %150 artış gösteren ve 1,5 milyon tondan 3,7 milyon tona çıkan plastik işleme kapasitesinin, 2006–2013 döneminde yılda ortalama %15 büyüyerek 11,5 milyon tona çıkması ve AB ülkeleri içinde 3 üncü büyük plastik işleme kapasitesine erişmesi beklenmektedir.

Demirci (2009) tarafından yayımlanan rapora göre plastik hammadde ithalatı, 2008 yılı verilerine göre üretime göre büyük bir oran teşkil etmektedir (Çizelge 1.1).



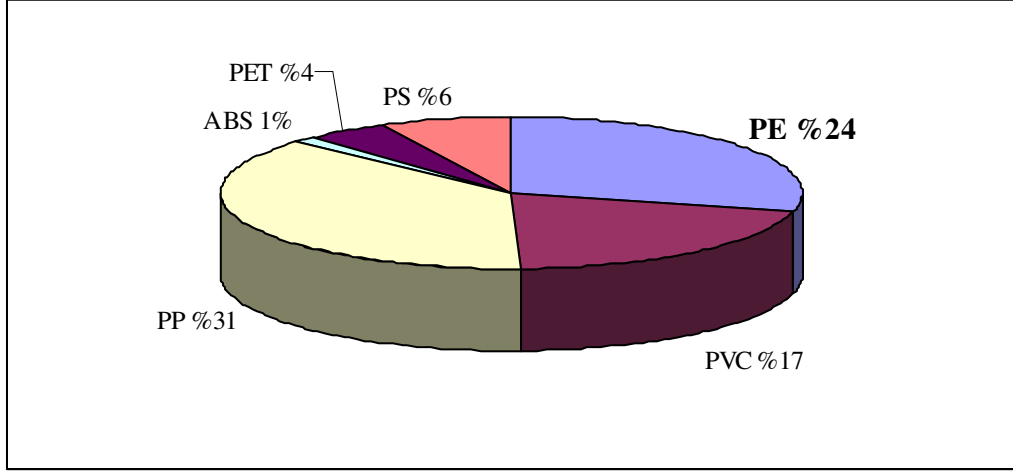
**Şekil 1.1.** Türkiye’de Plastik Hammadde Arz ve Talep Dengesi (2008)

Türkiye 2005 yılında 3,7 milyon tona yaklaşan plastik işleme kapasitesi ile Avrupa ülkeleri içinde İspanya’dan sonra 6’ncı sırada bulunmaktadır (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** 2004 Yılında Türkiye’de Plastik Tüketimi ve Avrupa’daki Yeri

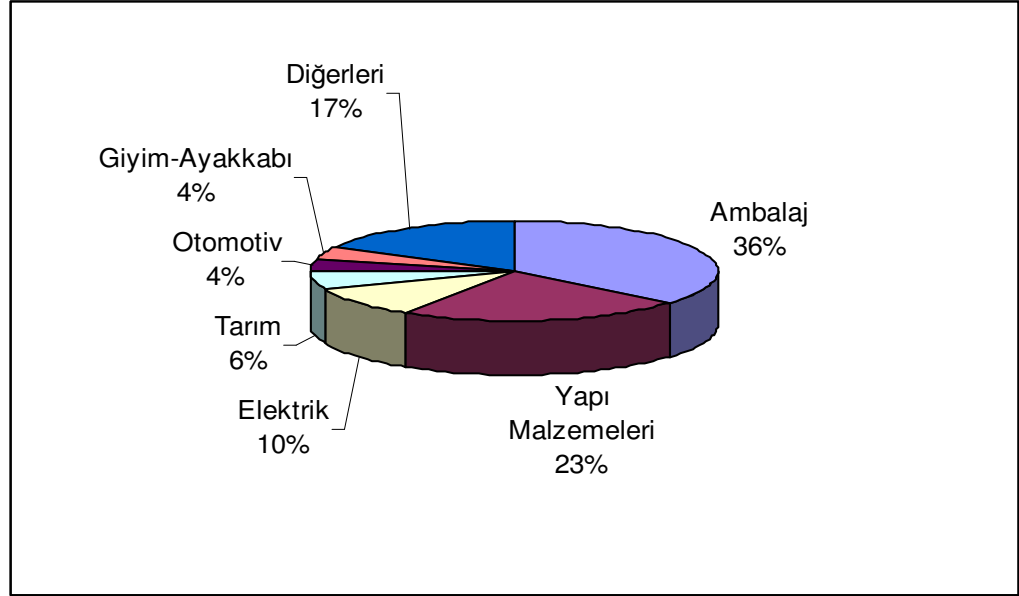
Demirci (2009) tarafından yayımlanan rapora göre Türkiye’de 2008 yılında plastik hammadde arzı içerisinde PE’nin payı % 24 ile PP’den sonra ikincidir (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3.** Türkiye’de Cinslerine Göre Plastik Hammadde Arzı (2008)

Dünyada olduğu gibi Türkiye’de de plastiğin, geleneksel malzemeler olan demir, cam, kağıt, tahta gibi malzemeye alternatif olarak ortaya çıkması hızla plastik tüketimini artırmıştır. Özellikle asit, baza dayanımları ve hijyenik şartları kolay oluşturması nedeniyle, gıda ve ambalaj sanayinde plastik kullanımı hızlı bir şekilde artmıştır. Geçmiş ancak 1960’lara uzanan Türk plastik endüstrisi oldukça gençtir ve en hızlı büyüyen pazarlardan biri olarak dikkat çekmektedir.

Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı resmi sitesinde ([www.pagev.org.tr](http://www.pagev.org.tr)) yer alan verilere göre, plastikler için en önemli tüketici sektörler, ambalaj ve yapı malzemeleri sektörleridir. Son yıllarda hızla gelişen ihracat ve değişen tüketim alışkanlıkları ambalaj sektörünün hızla gelişmesine yol açmıştır. Diğer yandan plastik komponentlerin yaygın olarak kullanıldığı dayanıklı tüketim ve otomotiv sektörlerinin de hızla büyümesi sayesinde bu sektörler için sürekli yeni yatırımlar yapılmaktadır (Şekil 1.4).



**Şekil 1.4.** Türkiye’de Sektörlere Göre Plastik Tüketim Oranları

Türkiye’nin ihracatında önemli yer tutan bazı sektörlerde, plastik katkısı önemli boyutlardadır. Otomotiv, elektrikli cihazlar, beyaz eşya, ayakkabı sektörleri çok yoğun plastik komponentlerin kullanıldığı sektörlerdir. Televizyonlar, buzdolapları, çamaşır makineleri, bilgisayarlar gibi cihazların yanı sıra fiber optik iletişim kabloları ve klasik güç dağıtım kabloları elektrik ve elektronik sektöründe plastiklerin kullanıldıkları ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil verme ve üretim kolaylığı, elektrik izolasyon özelliği ve alev almayacak şekilde modifiye edilebilmeleri, hafif ve diğer malzemelere göre ucuz maliyetlerinin olması plastikleri, birçok sektör için vazgeçilmez kılmıştır.

Tarımsal ürünler açısından çok zengin olan ülkemizde sera örtüleri, fide örtüleri ve sulama boruları başlıca plastik uygulamalarıdır.

Katı atıklar, anorganik ve organik kökenli olmak üzere iki gruba ayrılır. Anorganik kökenli katı atıklar grubunda yer alan metaller ile cam ve seramik, inşaat (özellikle şehir dönüşüm projelerinde) gibi atıkları önemli kalemleri oluşturmaktadır. Cam ve

metaller insanlık tarihinde üretilmeye başlanmasından itibaren, geri kazanılmaları yüzyıllar boyu gerçekleştirilmektedir.

Organik kökenli katı atıklar içerisinde ise plastik atıklar çok önemli bir yer tutmaktadır. Kentsel atıkların içinde evsel ve endüstriyel amaçlı birçok malzemenin, özellikle de bir defa kullanıp atılan ambalaj malzemelerinin yapımında kullanılan plastikler, katı atıkların yaklaşık ağırlıkça %10'nu, hacimce %34'ünü oluşturmaktadır.

Demirci (2009) tarafından yayımlanan rapora göre Türkiye'deki kişi başı yıllık plastik tüketimi, günümüzde 34 kg civarındadır. Bu rakam, gelişmiş olan ülkelerde örneğin Amerika ve Japonya'da, 100 kg'ın üstündedir. Gelişmemiş olan ülkelerde de bu rakam, 10 kg'ın altındadır. Bu istatistiklere bakarak Türkiye gelişmesini sürdürdükçe plastik üretim ve tüketimi, yukarıda belirtildiği şekilde hızlı bir şekilde artmaya devam edecektir. Türkiye'nin toplam petrol ihtiyacı 33 milyon ton civarında olup, petrokimya ve plastik üretiminde sarf edilen miktar, petrol gereksiniminin %20'sini geçmiş durumdadır. Buradan da atık hale gelmiş plastiklerin ekonomik olarak ve kaynak olarak göz ardı edilemeyeceği ve acilen teknolojik çözümler getirilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Son yıllarda katı atıklardan kaynaklanan problemler ülkemizin de önemli çevre sorunlarından. Özellikle büyük kentlerimizde tüketim alışkanlıklarının değişimine paralel olarak atık kompozisyonu da hızla değişmektedir. Hızlı sanayileşme ve sanayi bölgelerinin de belirli merkezlerde yoğunlaşması sanayiden kaynaklanan atık miktarının artmasına yol açmaktadır. Bunun yanında ülkemizin son yıllarda bariz bir şekilde görülen sosyal dönüşüm sonucunda köy ve tarım ile uğraşan nüfusun azalması ve şehirlerdeki nüfusun hızlı bir şekilde artması sonucunda kentsel atıklar içindeki plastik malzemelerin değerlendirilmesini önemli kılmaktadır. Önümüzde ki dönemlerde nüfus artışımızın ve aynı zamanda refah seviyesinin artışının devam edeceği ve bununla paralel olarak da üretim ve

tüketimin artmaya devam edeceği kabulünden hareketle atık miktarının ve beraberinde atık probleminin de artacağı söylenebilir.

Kullanım dışı kaldıktan sonra plastik atıkların tabiatta parçalanmaları için çok uzun süreç (100 yıllar) gerektiği bilinmektedir. Ayrıca uzun süreçte getireceği çevresel sorunların tümü, bu konuda geçmişe dönük istatistiksel bilgiler bulunmadığından bilinmemektedir. Diğer bir deyişle, plastik kullanımı 2nci Dünya savaşından sonra yaygınlaşmaya başlamış ve son 30 yılda çok süratli bir şekilde artmıştır. Bunun yanında petrole dayalı proseslerle üretilmesi ve atık haline gelen plastiklerin de göz ardı edilemeyecek miktarlara ulaşması bakımından atık haline gelmiş plastiklerin acilen bir kaynak olarak değerlendirilmesi ve ekonomik kabul edilebilir çözümler getirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Diğer yandan olaya ekonomik olarak baktığımızda; petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı ve dünya petrol rezervinin ise sınırlı olmasının yanında her geçen gün dünyada enerji talebinin artması atık plastiklerin geri kazandırılmasını, hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır.

Özellikle günümüzde çok miktarda plastik içeren evsel katı atıkların giderilmesinde en çok uygulanan yöntem arazi doldurma ve üzerini örtme işlemidir. Ancak atıkların büyük hacimler kaplaması, depolama yapacak alanların her geçen gün azalması, maliyetin yüksek olması ve doldurulan alanlarda yağış, yeraltı suları veya yeryüzü suları gibi tabiat olaylarının etkisiyle çıkan olumsuzluklar ve geniş alanların kirlenmesi (arazi kirlenmesi) gibi sebeplerle alternatif daha sağlıklı yöntemler geliştirilmesine yönelik çalışmalar hızlı bir şekilde sürdürülmektedir.

1970'li yıllardan beri plastik atıklar, yeraltında depolamanın yanı sıra yakılarak enerji üretiminde de kullanılmaktadır. Yakma işlemiyle oluşan atıklardaki hacim azalması ve belirli bir bölgenin kirlenmesinin önlenmesi, avantaj olarak

görülebilsen de yanma sonucu oluşan bir takım zararlı gazlar ve kimyasallar, bu proseslerin dezavantajları olarak görülebilir. Yakma işleminin de kontrolsüz ve çok ucuza mal edilen kolay uygulanan bir yol olmadığı ve uygulanması için bir takım tedbirlerin alınmasının gereği vardır. Yakma işlemindeki olumsuzluklara örnek olarak PVC atıklarının yakılmasında %25–50 oranında HCl, üreanlardan HCN ve yakma sırasında dioksin gibi kanserojen maddeler oluştuğunu söyleyebiliriz.

Ayrıca petrole dayalı olarak üretilen ve atık olarak oldukça ekonomik potansiyeli olan plastiklerin yakılması, en düşük katma değer yaratan bir işlemdir. Bundan dolayı plastiklerin tekrar plastik malzeme olarak kullanımı veya kıymetli kimyasalların üretiminde kullanılması amacı öncelikli gelmekte, hiçbir şey yapılamıyorsa yakılması son çare olarak görülmektedir.

Plastikler için dört ana geri kazanım yöntemi söz konusudur:

1. Aynı amaçlı kullanım (özellikle atık termoplastiklerin yıkanıp, temizlenip, granül edildikten sonra aynı amaçla kullanımı)
2. Benzer amaçlı kullanım (kompozit malzeme vs.)
3. Çeşitli kimyasalların üretilmesi
4. Hiçbir şekilde değerlendirilemiyorsa enerjilerinden faydalanılması, diğer bir deyişle çevreyi kirletmeden yakma işlemidir.

Plastik atıkların tekrar işlenerek aynı amaçlı kullanılması sadece termoplastik polimerler için mümkündür (Orbay 1990). Termoplastikler, tekrar işlenerek aynı amaçlı kullanımında büyük kolaylık sağlamaktadır. Yalnız dünyada birçok sağlık teşkilatı, ikinci kullanımı gıda ile temas eden plastikler için yasaklamıştır. Bunun yanı sıra polimerin tekrar tekrar işlenmesi onun kimyasal yapısını, fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Dolayısıyla dönüşüm yapılan plastikler de belirli bir tekrardan sonra atık duruma gelmektedir.

Özellikle polietilen atıkların yakıt benzeri ürünlere dönüştürülmesi veya daha kıymetli kimyasal maddelere dönüştürülmesi istikbal vadeden bir çözüm olarak görülmektedir (Hegberg 1993; Schirmer 2001; Karagoz 2003).

Buradaki daha kıymetli kimyasal maddelerden kasıt; polietilen atıkların ısı parçalanması sonucu oluşan kondanse edilebilir sıvı ürünlerinden alfa-olefinler, yağlama yağları, alkoller, yüzey kimyasalları, karboksilli asitler ve benzeri değerli ürünlerin üretilmesidir (Ikura 1998). Gelişmiş ülkelerde bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Uygulanan proseslerin ya da izlenecek yolların başında hidroliz, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri gelmektedir (Onu 1999; Watanabe 2001). Özellikle hidrojenasyon ve piroliz, üzerinde en çok durulan yöntemlerdir (Kaminsky 1999).

Isıl parçalama işlemleri katalitik olabildiği gibi, vakum altında ısıl parçalama, basınç altında ısıl parçalama, inert ortamda ısıl parçalama, indirgen (hidrojen) veya yükseltgen (oksijen) ortamda ısıl parçalama gibi değişik şekillerde uygulanabilmektedir.

Çözücülü ortamda da ısıl parçalanma yapılmaktadır. Yapılan ısıl parçalanmalar, kullanılan çözücünün inert veya reaktif olması durumuna göre de sınıflandırılabilir. Örnek olarak hidrojen atmosferinde (basıncılı) değişik atık plastik/çözücü oranlarında ve katalizörlü veya katalizörsüz bir ortamda yapılan deneyde hem hidrojen (gaz) hem de çözücü (sıvı) ortam beraber bulunmaktadır. Çözücüsüz ortamda yapılacak ısıl parçalanma genelde “piroliz” olarak adlandırılır.

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemi olarak tanımlanır. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren zincirlerde kırılmalar olmakta ve değişik büyüklükte yeni moleküller oluşmaktadır. Oluşan bu moleküllerin çoğu radikal karakterli olduğu için kendi aralarında bir seri



tepkimeler vererek gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşebilmektedir. Pirolizde ısıtma hızı ve piroliz ortamı bakımından alt gruplara ayrılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (slow pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınçlı veya vakumlu, inert, indirgen veya yükseltgen ortamlar olarak sınıflandırılır.

Uygulanan piroliz sıcaklığının seçilmesi de elde edilecek sıvı, gaz ve katı ürünlerinin dağılımını etkilemekte, ayrıca aromatik veya alifatik ürünlerin oranlarını değiştirmektedir.

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamından ayrılmadan ikincil, üçüncül, parçalanma ürünleri vermekte ve bu şekilde katı dönüşümüne kadar gidilebilmektedir.

Pirolizle parçalanmış plastiğin yapısına bağlı olarak parçalanma neticesinde elde edilen ürün dağılımı (katı, sıvı, gaz) farklılıklar göstermektedir. Bundan dolayı her bir plastik ayrı ayrı bozundurulmuş dönüşüm parametrelerinin etkisi incelenmelidir.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Ayrıca elde edilen ürün çeşitliliği üzerine atmosfer özelliği, katalizör, reaktör koşulları da çok önemlidir. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre piroliz türü ve sıcaklığının seçilmesi istenen sonuçlar verecektir.

Hidrojenasyon, moleküler hidrojen ile bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyon genellikle katalizör eşliğinde gerçekleşir. Polietilenlerde olduğu gibi pirolitik

parçalanma sonucunda doymuş ürünlerin yanında olefinik yapıda ürünler de oluşmaktadır. Bu, parçalanma süresine ve ortamına bağlı olarak tekrar katılma ve halkalı ve aromatik yapıların oluşmasına neden olmaktadır.

Hidrojen ortamında yapılan pirolizlerde ise olefinik yapılar, şartlara göre en alt seviyeye indirilebilmektedir. Hidrojenasyonda, radikal oluşumunu kolaylaştırması ve oluşan radikallerin hidrojenle doyurulması daha kolay kopma reaksiyonlarının oluşturulmasını sağlamaktadır. Hidrojenasyonun bir diğer özelliği de doymamışlık karakterinden dolayı oluşan halkalanma, katılma reaksiyonları gibi reaksiyonların önüne geçmesidir. Molekül yapısı içindeki iki atom arasındaki ikili veya üçlü bağa hidrojen katılması ile daha kararlı bileşiklerin oluşmasına yol açmaktadır. Uygulanan şartların ağırlaştırılması diğer bir deyişle yüksek sıcaklık ve basınç uygulanmasıyla da parçalanmalı hidrojenasyon (Destructive Hidrojenasyon) oluşur. Bu işlemde hetero atomlar, örneğin: sülfür,  $H_2S$  şeklinde ayrılır ve bazı moleküllerde de parçalanmalar görülür. Koşulları biraz daha değiştirip yüksek molekül yapılarını parçalayarak hidrojen atmosferinde tamamen küçük moleküllere dönüştürme işlemi de hidrokraking olarak adlandırılır. Bu çalışmada esas amaç doymamış bileşenleri hidrojenle doyurmak diğer bir deyişle hidrojenasyondur. Hidrojen ve azotun amonyak oluşturması ya da karbon monoksit ve hidrojenin metanol ve hidrokarbon oluşturması tepkimeleri seçilen katalizöre de bağlı olarak tipik birer hidrojenasyon örnekleridir.

İkili ve üçlü bağ içeren hemen hemen tüm organik bileşikler, katalizör eşliğinde hidrojenle reaksiyon verirler. Organik bileşiklerin hidrojenasyonu endüstride önem taşıyan tepkimelerdendir. Gıda endüstrisinde; margarinler, sıvı yağların katalitik hidrojenasyonu ile elde edilmektedir. Petrokimya endüstrisinde ise birçok ürünün eldesi hidrokarbonların hidrojenasyonu ile elde edilmektedir. 20. yy. da sıvı yakıt elde etmek için kömürlere hidrojenle çeşitli prosesler uygulanmıştır.

Hidrojenasyonun endüstriyel anlamda önemi, 1897 yılında Fransız kimyacı Paul Sabatier'in nikelin katalizör olarak hidrojenasyonu kolaylaştırıcı etkilerini tespit ile

artmıştır. Hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak genellikle metalik nikel, platin ve palladyum ile oksitleri kullanılır. Yüksek basınçlarda gerçekleştirilen hidrojenasyon tepkimelerinde ise çoğunlukla katalizör olarak raney nikel kullanılır.

Organik maddelerin katalitik hidrojenasyonu 1897 yılından önce bilindiği halde hidrokarbon (etilen, benzen) çift bağları üzerine hidrojenin bağlanmasını katalize etmek için nikel kullanılması, Fransız kimyacı Sabatier tarafından keşfedildi. Böylece buhar fazındaki doymamış hidrokarbonlar, katalitik bir metal üzerinden hidrojen gazı geçirildiği zaman kolayca doymuş hidrokarbonlara dönüşebilmektedir.

Bu sonuçtan hemen sonra bir Alman kimyacı olan W. Normann (1870-1939), bu katalitik metodun sıvı fazdaki doymamış yağ asitleri veya gliseridleri, doymuş biçimine dönüştürmek için kullanılabileceğini bulmuştur. Hidrojen akımı ortamında indirgenme ile elde edilen çok ince nikel tozunun kimyasal olarak saf oleik aside eklediği, sonra yağ banyosu üzerinde ısıttığı zaman ve önemli bir süre için kuvvetli bir hidrojen akımına maruz bıraktığı zaman yağ asidinin tam olarak oleik aside dönüşebildiğini göstermiştir. Erime noktası 44-48°C ve iyot sayısı 35,1 olan sarı renkli don yağı yağ asidinin hidrojenasyondan sonra erime noktası 56,5-59°C, iyot sayısı 9,8 olan daha sert, daha açık renkli ürün elde edilmiştir.

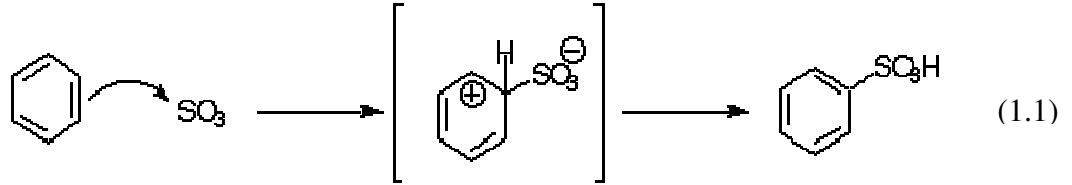
Ipatieff (1936) tarafından yüksek basınçlarda hidrojenasyonun gerçekleştirilmesi, bu alanda daha sonraki teknik gelişmelere temel oluşturmuştur.

Sülfonasyon, sentetik ve doğal kaynaklardan türetilen sentetik anyonik yüzey aktif maddelerinin üretimi için geniş bir şekilde kullanılır.

Braz (2003) tarafından yazılmış makaleye göre sülfonasyon, kimyasal bağ üzerinden karbonlu organik molekülün üzerine  $\sim \text{SO}_3\text{H}$  grubunu tutturmak için kullanılan bir yer değiştirme reaksiyonu olarak tarif edilebilir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{SO}_3$  gibi

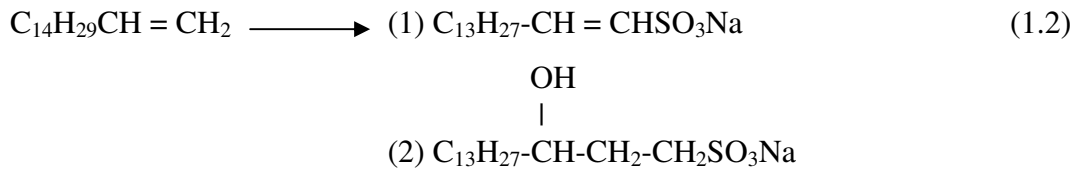
bileşikler, değişik polimerler için en yaygın olarak kullanılan sulfonasyon maddeleridir.

Pek çok elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu tersinmez, sulfonasyon reaksiyonu tersinirdir. Benzenin oleum (konsantre sülfürik asit içerisinde  $\text{SO}_3$ 'ün bir çözeltisi) ile reaksiyonu sonunda Lewis asidi olarak adlandırılan elektrofilik kısmı kükürt trioksit olan sülfonik asit elde edilir (Denklem 1.1) (Walter 2004).



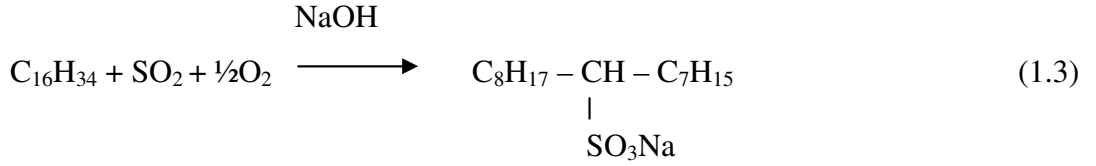
Alfa-Olefin Sülfonatlar (AOS), biyolojik parçalanabilir yüzey aktif maddesi olarak keşfedilmiş ve bunun gibi pek çok araştırmaya konu olmuştur. Lineer alfa olefinlerin ( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ ), kükürt trioksit ile reaksiyonu ile üretilen AOS'nin deterjan ve köpük özellikleri LAS'ınki ile çok benzer olduğu görülmüştür (Denklem 1.2) (Segalas 1975).

1.  $\text{SO}_3$
2.  $\text{NaOH}$



AOS, primer ve sekonder parafin sülfonatlar (PPS ve SPS), temel alkil sülfonatlarıdır. SPS, PPS'ye göre daha büyük ölçüde kullanılır (Broze 1999).

Sekonder Alkan Sülfonatlar (SAS), doymuş hidrokarbonların oksijenli ortamda kükürt trioksit ile sülfonasyonu ile elde edilen sülfonik asidinin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu ile elde edilmektedir (Denklem 1.3) (Segalas 1975).



Broze (1999) tarafından yayınlanan makalede belirtildiği gibi,  $\alpha$ -olefin sülfonatlar (AOS), primer ve sekonder parafin sülfonatlar (PPS ve SPS) temel alkil sülfonatlardır. Sekonder alkil sülfonatlar, primer parafin sülfonatlara göre daha büyük oranda kullanılırlar. Parafin sülfonatlar genellikle n-parafinlerin sülfoksidasyonu ile biçimlendirilirler. Parafin sülfonatlar, suda iyi çözülebilen ve iyi köpüren yüzey aktif maddeleridir. Çözeltileri üzerine tuz eklenerek koyulaştırılmazlar.  $\alpha$ -olefin sülfonatlar, 12-18 karbon atomlu  $\alpha$ -olefinlerle elde edilirler. Temel sülfonasyon prosesinde reaktant olarak  $\text{SO}_3$  kullanılır ve ilk ürün olarak alken sülfonik asit elde edilir. Sülfonasyon işlemi, çeşitli proseslerle yapılır. Hava/ $\text{SO}_3$ , oleum ve sülfürik asit sülfonasyon prosesleri,  $\alpha$ -olefin ve parafin için en uygun olan proseslerdir. Sülfonasyon prosesinde ilk olarak deterjan alkilatı eklenir, daha sonra çeşitli periyotlarla oleum yavaş yavaş eklenir. Reaksiyon yüksek derecede ekzotermiktir. Optimum ürün kalitesi için sıcaklık  $35^\circ\text{C}$ 'de tutulmalıdır. Sülfonasyon reaksiyonu bittikten sonra eklenen su ile sülfürik asit, sülfolanmış alkilattan ayrılabilir.

Segalas *et al.* (1975) tarafından yayımlanan makalede de yer verildiği gibi, sülfaoksidasyon prosesi olarak da adlandırılan normal parafinlerin ( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{18}$ ), kükürt dioksit ve oksijen ile reaksiyonu ile sekonder alkan sülfonatlar üretilirler. Bu reaksiyon, LAS, SAS ve AOS için kullanılan klasik sülfonasyon ve sülfotasyon reaksiyonlarından farklıdır. Parafin sülfonat olarak ifade edilen SAS, deterjanlık ve

köpürme özellikleri bakımından LAS ve AOS'ninkilere benzerdir. SAS, suda çözünürlüğe sahip olduğundan en fazla kullanımı sıvı deterjanlardadır.

İnsanoğlu yaklaşık M.Ö. 1500 yılında sabun olarak adlandırılan yüzey aktif maddelerini yapmaya başladı. Sabun, geçmişte ve hala, sabunlaşma olarak bilinen bir proses ile hayvani ve bitkisel yağlar ve alkalilerin reaksiyonu ile üretilmektedir. Sabundan hareketle 19'ncü yüzyıla kadar geliştirilen yeni yüzey aktif maddeleri, bitkisel yağların sülfatları ve sülfonatlarıydı. Kastor yağının sülfürik asit ile reaksiyonu, 1800 yılının sonlarının klasik bir örneğidir. Daha sonra reaktant olarak diğer yağlar kullanılarak sülfonasyon prosesinin gelişimi, doğal ve yenilenebilir bitkisel yağlarından petrol ürünlerinin sülfonasyonuna geçişe neden oldu. Mesela, oleum ( $H_2S_2O_7$ ) veya sülfür trioksit ( $SO_3$ ) kullanılarak benzen halkasında nükleofilik yerdeğiştirme ile alkil benzen sülfonatlar (ABSs) elde edildi. ABSs, geleneksel sabun tozlarını, ev çamaşırları için deterjan tozlarına değişimde önemli bir katkı yaptı.

Tüm yüzey aktif madde molekülleri, onların yüzeyde adsorplanmalarına neden olan genelde bir lipofile tutturulmuş bir hidrofil olan aynı temel moleküler yapıya sahiptir. Hidrofil, lipid gibi ortamda (yağ veya gres gibi hidrokarbonlar) suya çekilirler. Lipofiller, genellikle birbirine benzerdir. Fakat hidrofiller, farklı kimyasal tiplere sahiptir. Yüzey aktif maddeleri, anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve amfoterik şeklinde sınıflandırılır (Çizelge 1.2) (Broze 1999).

**Çizelge 1.2.** Yüzey Aktif Madde Tipleri ve Örnekleri

Yüzey Aktif Madde Tipi	Adı	Formülü
Anyonik	Sodyum stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
	Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
	Sodyum dodesil benzen sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Katyonik	Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
	Heksesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$
İyonik Olmayan	Polietilen oksitler	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$
Amfoterik	Dodesil betain	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

Anyonik yüzey aktif maddeleri ki bunlara sabun dahildir, temizleme proseslerinde geniş şekilde kullanılır. Anyonik yüzey aktif maddelerinde hidrofil, bu molekülleri kuvvetli polar yapan daha yüksek elektronegatif atomlar içerir.

Katyonik yüzey aktif maddeleri, aksine hidrofil olarak kuaterner amin nitrojenli lipofil gibi uzun zincir hidrokarbonu içerir. Katyoniklerin önemli bir özelliği, negatif yük taşıyan yüzeye çekilmeleridir. Burada kuvvetli bir şekilde adsorplanırlar. Proteinler ve sentetik polimerler, istenilen yüzey karakteristikleri sağlamak için katyonlarla bu nedenle işleme tabi tutulurlar. Mesela, saç yumuşatıcıları ve tekstil yumuşatıcıları, katyonik yüzey aktif maddeleridir.

Amfoterik yüzey aktif maddeleri, hem negatif hem de pozitif yükleri içeren bir hidrofile tutturulmuş uzun hidrokarbon zincirini (lipofil) içerir. En basit amfoterikler, bu nedenle pH'a bağlı olarak anyon ve katyon gibi davranış gösterirler. Yumuşak ve düşük tahrişli amfoterikler, geniş bir şekilde şampuanlarda kullanılır.

İyonik olmayan yüzey aktif maddeleri, temizleme uygulamalarında anyoniklere destekleyicidir ve genelde onlarla beraber kullanılır.

Deterjanlar, başta yüzey-aktif maddeleri olmak üzere, köpük düzenleyiciler (uzun zincirli yağ asitleri, silikonlar ve hidrofobik noniyonik surfaktanlar), yardımcıları (sodyum tripolifosfat gibi kompleks fosfatlar) ve katkı maddeleri içerirler.

Deterjan katkı maddeleri kapsamında aşınma önleyiciler (sodyum silikat gibi), yıkanan maddelerden uzaklaştırılan kirlerin, temizlenen maddenin yüzeyine oturmalarını önlemek için antidepozitör (karboksimetil selüloz gibi), malzemelerin korunması ve ayrıca korrozyon inhibitörlerine yardımcı olmak üzere, kararma (donuklaşma) önleyiciler (benzotriazol gibi), antiseptik (antimikrobial) maddeler, karbonilidler, salisilanilidler, optik parlaticılar yer alır.

Bir deterjandaki biyolojik bozunmaya (biyodegradasyon) uğratmayan maddelerin oranı, onun çevre kirlenmesi ve sağlığa olan zararlarının göstergesidir. Bu maddelerin su ve toprakta bozulmadan kalıp, akarsularla göl ve denizlere ulaşması buralarda yaşayan canlıları ve onlarla beslenen insanların sağlığını tehdit etmektedir. Son 25 yıl içerisinde birçok ülke deterjan üretiminde biyodegradasyonu hızlı yüzey-aktif maddeler ve katkı maddeleri kullanmaktadırlar. Yüzey-aktif maddesi lineer alkil benzen (LAB) ve benzeri yapıda olan deterjanlar su ve toprakta daha hızlı biyodegradasyona uğradığından deterjan üretiminde öncelikle tercih edilmektedir.

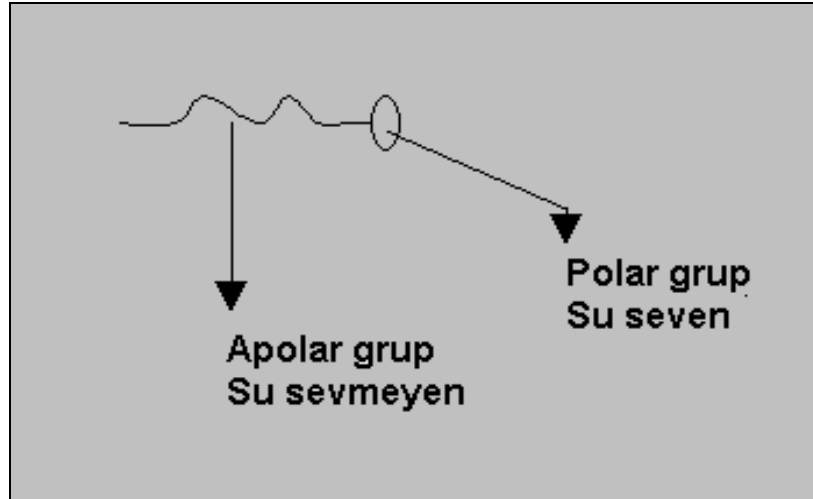
22 Mart 2010 tarihli resmi gazetenin Tebliğ No: TSHGM 2005/1'de "Madde 4- Yapısında biyolojik parçalanabilirlik oranı %90'dan az olan amfolitik ve katyonik yüzey aktif maddeleri bulunduran deterjanlar ile tebliğin 5 inci maddesinde belirtilen metotlardan birisine göre tayin edilmiş olan biyolojik parçalanabilirlik



oranı %80'den az olan anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeleri bulunduran deterjanların piyasaya arz edilmesi yasaktır." düzenlemesi mevcuttur.

Çözünen tanecikler içindeki çözücü moleküllerinin yüzeydeki çözücü moleküllerini içe doğru çekmesini belli ölçüde engellediğinden çözeltilerin yüzey gerilimi saf çözücüye göre genellikle düşüktür. Çözücünün yüzey gerilimini düşüren maddeler yüzey aktif, değiştirmeyenler ise yüzey inaktif olarak isimlendirilmektedir. Sulu çözeltiler için yüzey aktif maddeleri; organik asitler, alkoller, esterler, eterler, aminler ve ketonlar şeklinde; yüzey inaktif maddeleri ise inorganik elektrolitler, organik asitlerin tuzları, molar kütleleri küçük olan bazlar yanında şeker ve gliserin gibi uçucu ve elektrolit olmayan maddeler şeklinde sıralanabilir.

Yağ asitleri gibi suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşüren maddeler, hem polar hidrofilik (su seven) grup hem de apolar hidrofobik (su sevmeyen) grup ihtiva ederler (Şekil 1-5).

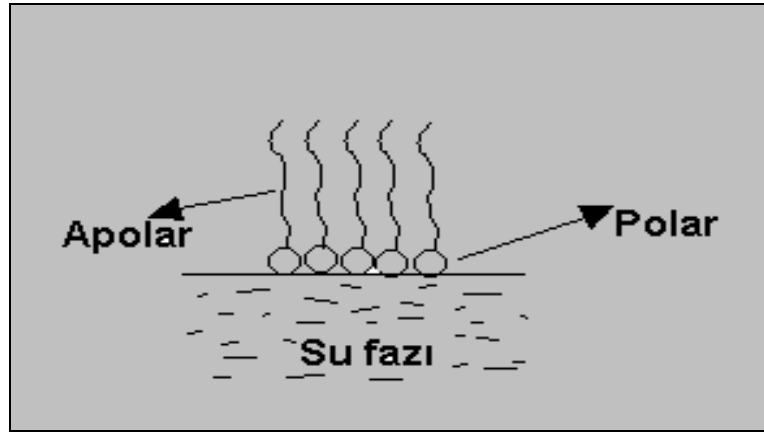


**Şekil 1.5.** Sembolik Olarak Yüzey Aktif Madde

Yağ asitlerindeki  $-COOH$  grubu gibi hidrofilik gruplar, eğer molekülün apolar kısmı çok büyük değilse, molekülün çözünürlüğünü artırır. Yağ asitlerinin hidrokarbon kısımları yüksek bir serbest enerjiye sahip olduklarından sıvının iç

kısmından yüzeye gelmeleri için çok az iş gerektirir. Bu sebeple yüzey gerilimini düşüren bir çözünen madde (yüzey aktif madde), çözeltinin yüzey tabakalarında birikir.

Yüzey aktif bir madde sulu bir çözeltiliye konduğunda Şekil 1.6'daki gibi polar kısmı suda apolar kısmı dışarıda olacak şekilde yüzeye yerleşir.



**Şekil 1.6.** Yüzey Aktif Maddenin Sudaki Davranış Şekli

Bu maddelerin son derece az bir miktarı suyun yüzeyini bir tek katmanla bütünüyle örtmeye yeter. Yaklaşık 2mg'ı suda bir metrekairelik bir alanı kaplamak için yeterlidir.

Bu maddelerin geniş bir uygulama alanı vardır. Örneğin; evlerimizde temizlik maddesi olarak kullandığımız çeşitli bulaşık ve çamaşır deterjanları (sıvı veya toz halde), şampuanlar ve sabunlar aktif madde olarak yüzey aktif madde ihtiva ederler.

Yüzey aktif maddelerin; başta temizlik maddeleri, gıda, ilaç, ziraat, tekstil ve elyaflar, kimya endüstrisi, plastik endüstrisi, boya ve laktlar, selüloz endüstrisi, deri ve kürkler, fotoğraf endüstrisi, yapıştırıcılar, metal işleme, galvoteknik, yol yapımı, maden ve metalürji, petrol saha kimyasalları, yangın söndürücülerden inşaat malzemelerine kadar geniş bir kullanım sahası vardır.

Yüzey aktif maddeleri, sadece sabun veya deterjan olarak değil aynı zamanda çok çeşitli kaplama uygulamalarında ara yüzey oluşturmada, dispersiyon, emülsiyon yapımlarında olduğu gibi birçok kullanım alanlarına sahiptirler.

Yüzey aktif maddeler pek çok endüstriyel uygulamada (tekstil, gıda, kozmetik, ilaç, kağıt sektörleri) yaygın olarak kullanılan çok amaçlı kimyasal bileşiklerdir (Ying 2005).

Baktaşoğlu vd. (2008) tarafından düzenlenen rapora göre Türkiye’de temizlik maddeleri pazarının %88’ini deterjan %12’sini ise sabun oluşturmaktadır.

Ülkemizde temizlik ürünleri sanayi, talebin çok üzerinde bir üretim kapasitesine sahiptir. Kapasite kullanım oranının %55–60 arasında olduğu tahmin edilmektedir. Sabun ve Deterjan Sanayicileri kayıtlarına göre, sektörde deterjan üretim kapasitesi 1,3 milyon ton, sabun sektörünün toplam üretim kapasitesi ise 550 bin tondur.

Ülkemiz deterjan ve sabun sanayi son yıllarda sürekli bir ilerleme kaydederek genel ekonomik yapı içerisinde ön sıralarda yer almış ve gerek teknoloji transferi ve gerekse yeni iş sahaları açması bakımından ülkemizin gelişme çabasına büyük katkılarda bulunmuştur. Bu sektörün üretmekte olduğu ürünler, günlük yaşamımızın zorunlu tüketim maddeleri sınıfına girmekte olup hayatımızda önemli bir yer almaktadır.

Ülkemizde LAB, lineer alkil benzen sülfonata çevrilerek kullanılmaktadır. LAB ve diğer hammaddeler yurtiçi talebi karşılamadığından dolayı ithal edilmektedir. Sektör hammadde ithalatı açısından önemli oranda dışa bağımlıdır.

Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu verilerine göre; deterjan ve temizlik maddeleri sektörü

Türkiye’de 60’lı yıllarda faaliyetine başlamış olup 1970 yılında 5.000 ton olduğu bilinen iç tüketimin 2013 yılında 1,65 milyon ton seviyesine ulaşacağı tahmin edilmektedir ki, bu da yıllık ortalama %18 gibi büyük bir orana tekabül etmektedir. Bu muazzam ve sürekli büyümeye karşılık sektörün yine de kat etmesi gereken mesafeler vardır: Türkiye’de deterjan ve temizlik maddeleri tüketimi AB ülkelerine göre %30-%40 seviyelerine ancak ulaşmıştır. Sektörün hammadde açısından dışa bağımlı olduğu söylenebilir, önemli girdilerden LAB, STPP, enzim, optik ağartıcı ve parfüm ithalata dayalıdır.

Baktaşoğlu vd. (2008) tarafından düzenlenen rapora göre Türkiye’nin 2002-2005 yılları arasında temizlik maddeleri üretimi, kriz dönemine rağmen artışını göstermiştir (Çizelge 1.3).

**Çizelge 1.3.** Türkiye'nin Temizlik Maddeleri Üretimi (Miktar: Bin Ton)

Ürünler	2002	2003	2004	2005
Sabunlar	223	250	253	258
Deterjanlar	618	742	798	860

Baştan beri vurgulamaya çalışılan, plastik atıkların büyük bir kaynak oluşturması, hem çevresel hem de kaynakların etkin olarak kullanımı bakımından ve özellikle yüzey aktif maddelerinin pek çok kullanım alanlarına sahip olmaları sebebiyle polietilen atıkların parçalanmış ürünlerinin sülfonasyonu, bu çalışma ile incelenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Alagöz vd. (2002), AYPE plastik atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasının optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada deneysel tasarım yöntemi uygulanarak regresyon modeli elde edilmiş ve optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu yöntemle reaksiyon koşullarını ve deneysel sonuçları en iyi temsil eden polinomal denklemler elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemlerin kullanılması ile maksimum sıvı ürün verimi, iyot sayısı ve C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> verimi elde etmek için optimum koşullar bulunmuştur. Bu optimum koşullar, 450°C sıcaklık, 300 mmHg vakum ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda teorik olarak maksimum sıvı verimi %96, C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> verimi %77 ve iyot sayısı 80 olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda yapılan deneylerden elde edilen değerlerin teorik olarak elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Ishihara *et al.* (1990), polietilen plastikleri kesikli ve sürekli çalışan reaktör sistemlerinde ısıl ve katalitik ortamda bozundurulmasını çalışmışlardır. Çalışmada piroliz için 370 mm uzunluğunda ve 27 mm çapında sürekli borusal reaktör kullanılmıştır. Bu çalışmada polietilenin bozundurulmasında elde edilen ürünlere oligomer zincirlerinin uzunluğunun etkisi direkt olarak bulunamamış, fakat sıvı fraksiyonun ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının ( $M_w$ ) 200-400 arasında olduğu belirtilmiştir. 430°C sıcaklıkta katalizör (%13 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) varlığında gaz dönüşümü yaklaşık %72, iken bu oranın katalizör kullanılmadığı durumda %7 civarında gerçekleştiği belirtilmiştir.

Koç vd. (2004), düşük yoğunluklu polietilen atıkları parçalamak ve değerli kimyasal ürünler elde etmek için oksidatif termal parçalanma metodunu çalışmışlardır. Hava beleme oranı, reaktör sıcaklığı ve reaksiyon süresi; sıvı miktarı, asit sayısı ve peroksit sayısını etkileyen en önemli faktörler olarak tespit edilmiştir. 350°C sıcaklıkta 0,6 L/dk. besleme hızında 2 saatlik reaksiyon sonunda büyük çoğunluğu alkol ve karboksilik asit olan lineer düşük karbonlu bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin; yağlayıcılar, yüzey aktif maddeleri ve diğer değerli ürünler için önemli kimyasal ham maddeler olduğu ifade edilmiştir. Bu

optimum şartlarda asit sayısı 64, peroksit sayısı 133,3 ve sıvı ürün oranı %93,9 olarak bulunmuştur.

Miskolczi *et al.* (2004), ticari yüksek yoğunluklu polietilen atığının termal ve termokatalitik bozunma davranışını laboratuvar ölçekli payreks yığın reaktöründe 400-450°C sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Çalışmada, denge akış katalitik kriting katalizörü olarak, HZSM-5 kullanılmıştır. Katalizör mevcudiyeti, hem ürün miktarını hem de ürün bileşimini değiştirmiştir. Gaz ürün miktarı, katalizör miktarı değiştikçe ve katalizörler arasında asidite arttıkça artmıştır. Katalizörler, olefin çift bağın izomerizasyonunu ve parçalanmış ürünlerin karbon zincirlerinin izomerizasyonunu etkilemiştir. Sıvıların olefin içeriğinin önemli oranda değişmemiş olduğu rapor edilmiştir.

Achilias *et al.* (2007), polietilen ve polipropilenden oluşan plastik atıkların kimyasal geri kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada, anılan plastik atıkların çözme, çöktürme ve piroliz yöntemleri kullanılarak incelemeleri yapılmıştır. Farklı solvent/solvent olmayan kimyasallar kullanılarak farklı ağırlık oranların etkisi incelenmiştir. Her bir durumda polimerin geri kazanımı, %90'ın üzerinde bulunmuştur. Geri kazanımdan önce ve sonra numunelerin FT-IR spektra ve mekanik özellikleri ölçülmüştür. Katalitik piroliz, FCC katalizör ile laboratuvar ölçekli akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gaz ve sıvı ürünün analizleri, pirolizin hidrokarbonların (alkanlar ve alkenler) bir serisinden oluşan genelde alifatik bileşikler oluştuğunu göstermiştir. Ede edilen ürünlerin, yeni plastikler ve rafine yakıt üretimi için büyük potansiyel oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Fırat (1996) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, YYPE ile yapılan katalitik piroliz deneyinde, YYPE'nin 400°C'den sonra tamamen parçalandığı, sıcaklık arttıkça sıvı ürünün azaldığı, gaz ürünün 420°C sıcaklıktan sonra hızla arttığı, en yüksek sıvı ürünü dönüşümünün %82,3 olarak 405°C sıcaklıkta elde

edildiği görülmüştür. Ayrıca, katalizör ilavesi ile sıvı ürün veriminin %82,3'ten %70,9'a azaldığı, gaz ürünün o oranda arttığı tespit edilmiştir.

Angyal *et al.* (2009), sürekli yatay tüp reaktörde, polietilen atıkların termal ve katalitik krakingi üzerine çalışma yapmışlardır. HZSM-5 ve kararlı FCC tip katalizörler kullanılmıştır. Kraking için 545°C reaksiyon sıcaklığı ve 20 dakika reaksiyon süresi kullanılmıştır. Reaksiyon ürünleri analiz edilmiş ve katalizörlerin yapısal özellikleri incelenmiştir.

Metecan vd. (2005), poliolefinlerin (HDPE, LDPE ve PP) naftaya dönüşümünü, hidro-sıvılaştırma prosesi ile araştırmışlardır. Hidro-sıvılaştırma deneyleri, 375-450°C sıcaklık aralığında 5MPa hidrojen basıncı altında katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrokraking katalizör DHC-8 ve hidrojenasyon katalizör Hydrobon olarak iki tip ticari katalizör kullanılmıştır. Ürün dağılımı ve gaz-sıvı ürünlerin bileşenleri üzerine sıcaklık ve katalizör tipinin etkisi araştırılmıştır.

Sułkowski *et al.* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, atık polistiren köpük ve referans malzeme olarak ham polistiren, kimyasal reaksiyonlarla polimerik flokulantlara (çöktürücü) dönüştürülmüştür. Sülfolama maddesi olarak sülfürik asit ve katalizör olarak  $Ag_2SO_4$  kullanılmıştır. Sülfonasyon prosesi esnasında atık ve ham polistirenden polistiren süfonat elde edilmiştir. Ürünler,  $Na_2CO_3$  ile reaksiyonu sonucu sodyum tuzları şeklinde çöktürülmüştür.

United States Patent 4183867'de yer alan çalışmaya göre, yüksek oranda açık renkli olefin sülfonat hazırlamak için olefinin her 1 molüne karşılık 1,3 mol gaz  $SO_3$  olacak şekilde olefinin sülfonasyona tabi tutulması gerektiği belirtilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda reaksiyona girmemiş %10-20 olefinin reaksiyona girmesi için bu sülfonasyon karışımına konsantre sülfürik asit ilave edilmiştir. Ayrıca elde edilen ürün, kostik alkali ile sülfonasyon ürünü elde etmek için nötralize edilmiştir.

United States Patent 5322957’de yer alan çalışmaya göre kükürt dioksit gazı ve gliseridlerin reaksiyonu sonucu gliserid sülfatlar üretilmiştir. Sülfonasyon, hidroksil grupların her molü için 0,95–1,8 mol kükürt trioksit ile 70-98°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sülfonasyondan sonra ham sülfonasyon ürünü 90-95°C sıcaklıkta 5 ile 30 dakikalık zaman periyodunda bekletilmiştir. Sülfonasyon reaksiyonu esnasında oluşan asidik sülfonasyon ürünleri yaşlandırmadan sonra tampon çözelti ile karıştırılmış ve nötralize edilmiştir. pH 6,5-8 değerine ayarlanmıştır. Bu değerlerin sağlanmaması durumunda ester bağının hidroliz olduğu ve sülfat grubunun ortadan kalktığı belirlenmiştir. Nötralizasyon adımı için uygun bazlar; sodyum, potasyum ve lityum hidroksit gibi alkali metalleri, magnezyum/kalsiyum oksit, magnezyum/kalsiyum hidroksit gibi toprak alkali metal oksitlerdir.

Assunção *et al.*(2005) tarafından yapılan bir çalışmada, atık polistiren (PS) plastiği, sodyum polistirensülfonat (NaPSS) elde edilmesinde kullanılmıştır. Üretilen polielektrolitin suda çözündüğü tespit edilmiştir. Polimerin sülfonasyonu FT-IR spektroskopisi ile takip edilmiş ve sulfonik grupların sayısının kimyasal analizleri yapılmıştır. İnfrared spektrada 1326 ve 1188 cm<sup>-1</sup> band aralığının, sulfonik gruplar için karakteristik olduğu görülmüştür. NaPSS nin sulu çözeltisi portland çimentolu harçta kullanılmıştır. Sonuçlar çimentonun ağırlığının %0,3’ü kadar NaPSS ilavesi, harcın yayılmasını %300’e kadar artırdığını göstermiştir.

Ghanbarzadeh *et al.* (2006), yağ esaslı korozyon koruma kaplamasını sentezlemişlerdir. Bu kaplamalar, inhibitör maddesi, antioksidant maddesi ve yağ içermektedir. İnhibitör maddesi, mineral yağın sülfonasyonu ile hazırlanmıştır. Reaktif maddenin oleum ile farklı sıcaklıklarda sülfonasyonu yapılmıştır. Bu prosesin ürün kalitesi ve sülfonasyon etkinliği, farklı şartlarda değerlendirilmiştir. Sülfonat grupların nötralizasyonu, kalsiyum hidroksit ile gerçekleştirilmiştir. Nihai ürün, geçici koruma kaplaması hazırlamak için yağ içinde inhibitör olarak kullanılmıştır. İnhibitörlü yağ koruyucunun inhibitörsüz olana göre daha etkili koruyucu olduğu gözlemlenmiştir.



Wu *et al.* (2001), tarafından yapılan bir çalışmada; toluen, p-toluen sülfonik asit elde etmek için gaz fazında kükürt trioksit ile sülfolanmıştır. Meta-izomeri daha düşük seçicilik, daha düşük reaksiyon sıcaklığında ve daha düşük toluen dönüşümünde elde edilmiştir. p-İzomer seçiciliğinde bu parametrelerin daha az etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Toluen dönüşümündeki artışa paralel olarak reaksiyon karışımının viskozitesinde keskin bir artış olduğu görülmüştür. Bu durum, toluende çözünmeyen toluensülfonik asitlerin doymuşluğuna atfedilmiştir.

Smith *et al.* (1999) tarafından yapılan bir çalışmada; alkil benzen sülfonatlar,  $AlCl_3$  veya HF katalizörleri kullanılarak oleum veya serbest kükürt trioksit ile sülfonasyonu sonucunda benzenin alkilasyonu ile üretilmiştir. Elde edilen yüzey aktif maddelerinin, kimyasal olarak kararlı ve mükemmel temizleme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Hidrofobik karbon zinciri tipik olarak 10-14 karbon atomuna sahipken hidrofilik sülfonat grup, sulu çözeltide negatif olarak yüklüdür. Çünkü yüzey aktivitesi, 6 karbon atomundan daha az karbon ihtiva eden alkil grupları ile etkili değildir. Ayrıca 15 karbon atomundan daha fazlası olması durumunda suda çözünürlük çok düşüktür. Karbon zinciri lineer veya dallanmış olabilir. Lineer alkil gruplu izomerlerin, daha viskoz ve daha kolay biyolojik parçalandığı görülmüştür.

Alkan vd. (2006)'nin yaptığı çalışmada, sülfonasyon derecesinin belirlenmesi için yaygın metot olan NaOH titrasyonu metodu veya AAS ile kükürt tespiti için kullanılmakla birlikte sülfolanmış polistiren (SPS) örneklerinin sülfonasyon derecesinin belirlenmesi için adyabatik kalorimetrenin kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda bomba kalorimetrisinin iyi tekrarlanabilirliği ve hızlı sonuç vermesi avantajlı bir metot olduğunu göstermiştir. Genel olarak SPS numunelerinin metal katyon tuzları tamamen nötralize olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle, metal nötralizasyon derecesinin, sülfonasyon derecesine eşit olduğu kabul edilmiştir. AAS, metal nötralize iyonmerlerin nötralizasyon miktarını tespit etmek için kullanılmıştır. Sülfonasyon derecesinin artışının, kalorimetrik değeri azalttığı tespit

edilmiştir. Teorik ve gözlenen kalorimetrik değerlere ait % kükürt- kalorimetrik değer grafiklerinin aynı eğime sahip olmaları, adyabatik bomba kalorimetresinin bu maksat için kullanılabileceğini göstermiştir.

Groot (1991), alkilbenzenin ağırlık olarak %10-15 fazlası ile %20'lik oleum ile dört safhadan oluşan sürekli sülfonasyonunu çalışmıştır. Karıştırmada, ısı değiştiriciler ile sıcaklık 50°C'de tutulmuştur. Sülfolanmış ürün ve reaksiyona girmemiş sülfürik asitten oluşan karışım, tutucu kolondan geçirilmiş ve sülfona olmamış alkilbenzenin reaksiyona girmesi için zaman sağlanmıştır. İkinci adımda sülfona ürün, karışımdaki sülfürik asidi uzaklaştırmak için su ile seyreltilmiştir. Su ile karışım esnasında oluşan ısı, ısı değiştirici ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Sonraki aşamada seyreltilmiş karışımın iki faza ayrılması için beklenmiştir. Altındaki sulu asit fazı, ayırma hunisi ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Yaklaşık %90 alkilbenzen sülfonik asit içeren üst faz, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltisi ile aktif pasta elde etmek için nötrale edilmiştir. Aktif pastanın, %40-50 aktif deterjan (AD), %5-9 sodyum sülfat ve %1'den az sülfona olmamış organik madde (serbest yağ) bileşimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Şahin vd. (2009), borik asit ve bor fosfat destekli sülfolanmış polistiren/polivinil alkol kompozit membran sentezi ve karakterizasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, polistirenin 1,2-dikloroetanda 50-70°C'de 1-2 saatte çözünmesi ile elde edilen polistiren çözeltisinin asetil sülfat çözeltisi ile aynı sıcaklıkta sülfolanması ile sülfolanmış polistiren elde edilmiştir. Elde edilen ürünün FT-IR spektrumları çekildiğinde -SO<sub>3</sub>H gruplarının varlığının 1050 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki pikle olduğu tespit edilmiştir.

United States Patent 5488148'te olefinlerin sülfonasyonu için proses yer almaktadır. Bu proseste 7-tetradecenin sıvı kükürt trioksit ile sülfonasyonu çalışılmıştır. %77-82 verim ile sülfona ürünün tuzu elde edilmiştir.

Gilbert *et al.* (1957), askeri yağlama katkıları olarak kullanılan sülfonat elde etmek için yaptığı çalışmada, petrol fraksiyonu yağdan 500 g alınmış ve üç boyunlu 1

litrelik karıştırılmalı harici ısıtma-soğutma banyosuna sahip cam reaktöre yüklenmiştir. Numune, 25°C ile 75°C arasındaki sıcaklıkta ısıtılmıştır. %20'lik oleum iyi bir karıştırma ortamında 10 dk.lık periyotta ilave edilerek reaksiyon 1 saat daha devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir. Üst tabakadaki yağ tabakası ile alt tabakadaki çamurlu asit tabakasının ayrıldığı gözlemlenmiştir. Yağ tabakası, hacimce %50 sulu izopropil alkol çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım %20'lik NaOH ile pH 8-9 olacak şekilde nötralize edilmiştir. Karışıma tekrar karışımın %10'u kadar hacimce %50 sulu izopropil alkol çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. Alt faz, sodyum sülfonat, üst faz sülfona olmamış yağ içermektedir. İzopropil alkol içeren sülfona faz 90°C'de yarım saat vakumda kurutulmuştur. İzopropil alkolden ayrılan sülfona faz, 90°C'ye ısıtılmış ve 30 gram toz susuz sodyum karbonat ilave edilmiş ve 90°C'de 30 mmHg'de vakum ortamında kurutulmuş yüzey aktif maddesi elde edilmiştir.

Sowa *et al.* (1996), polietilen yüzey sülfonasyonunun FT-IR PAS derinlik profilinin araştırılması üzerine bir çalışma yapmıştır. Çalışmada polimer yüzeyine  $-SO_3H$  gruplarını ilave etmek için polimerin dumanlı sülfürik asitle muamelesi yapılmıştır. FT-IR fotoakustik fark spektroskopisi (FT-IR PAS), 24 saatlik reaksiyon süresindeki  $H_2SO_4.SO_3$  ile düşük yoğunluklu polietilenin reaksiyon durumunu izlemek için kullanılmıştır. Tek derinlik profil kabiliyetli PAS kullanılarak polimer reaksiyonun büyüklüğü ve reaksiyon ürünlerinin dağılımı, monitörden izlenmiştir. Spektroskopik sonuçlar, seçilen şartların (oda sıcaklığında ve %32 dumanlı sülfürik asitte) altında yüzey sülfonasyonun başlangıçta etkin olduğunu fakat daha yüksek reaksiyon zamanlarında (>70 dakika) oksidasyonun ana reaksiyon olduğu göstermiştir. Faz değişim derinlik profilleri, reaksiyon süresi arttıkça yığın polimerin önemli karboksilasyonunun olması nedeniyle  $-SO_3H/SO_3$  gruplarının sınırlı penetrasyonunun olduğunu göstermiştir. Polimer membranına hidrasyonunun büyüklüğünün, oksidasyonunun büyüklüğüne paralel olduğu görülmüştür.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

### 3.1. Materyal

a. Çizelge-1’de özellikleri belirtilen F2-12 kodlu, 50620310 lotlu granül halde alçak yoğunluklu polietilen, piroliz reaksiyonu için girdi olarak kullanıldı.

**Çizelge 3.1.** Alçak yoğunluklu Polietilenin Özellikleri

		<b>KALİTE YÖNETİM SİSTEMİ</b>		<b>ÜR.12-SD-Ü1231.0</b>	
PETKİM PETROKİMYA HOLDİNG A.Ş.				REVİZYON NO	SAYFA
GENEL MÜDÜRLÜĞÜ				5	1/1
<b>F 2-12 ALÇAK YOĞUNLUK POLİETİLEN ÜRÜN ÖZELLİĞİ</b>					
TİCARİ İSMİ		PETİLEN F 2-12			
ÜRÜN GARANTİ DEĞERLERİ					
DENEY ADI	BİRİMİ	DEĞERİ	METODU		
Erime Akış Hızı (MFR) (2160g, 190°C)	g/10d	2.0 - 3.5	ASTM D-1238		
Yoğunluk 23°C	g/cm3	0.918 - 0.922	ASTM D-1505		
Film Kalitesi	-	A	ALKATHENE 36		
TİPİK DEĞERLER					
Kül	% wt	0.14	ALKT-509		
Pusluluk	%	6.3	ASTM D-1003		
Parlaklık	-	70	ASTM D-2457		
ÜRÜN ŞEKLİ	Pellet				
AMBALAJ ŞEKLİ	25 kg'lık FFS (Form Fill Seal) beyaz renkli PE torbalarda veya 1400 kg'lık big-bag'lerde				
DEPOLAMA ŞARTLARI	Güneş görmeyen kapalı ve kuru yerlerde				
KULLANIM SAHALARI	Film ekstrüzyonu (genel maksat ve teşhir paketlemeleri için film imali).				
Bu ürün, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'ndan alınan 21.02.2007 tarih ve 35-00212-00004-6 sayılı "Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Ait Üretim İzni Belgesi"ne haizdir.					

b. Hidrojenasyon reaksiyonu için Çizelge 3.2’de özellikleri belirtilen Merck marka 8107 kodlu nikel, katalizör kullanıldı.

**Çizelge 3.2.** Nikel Katalizör Özellikleri

Molekül Ağırlığı	58,69 g/mol
------------------	-------------

Kimyasal Formülü	Ni
GörünüŖü	Gri renkte metal parçalar
Yoğunluğu	8,9 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	2732 °C
Erime Noktası	212 °C

c. Kükürt dioksit üretimi için, Çizelge 3.3'te özellikleri verilen %99,99 saflıkta Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Ŗirketi Kırıkkale Rafinerisi ürünü olan kristalize kükürt kullanıldı.

**Çizelge 3.3. Kükürdün Özellikleri**

Molekül Ağırlığı	32,004 g/mol
Kimyasal Formülü	S (Rombik-SA)
GörünüŖü	Sarı flaks
Yoğunluğu (Sıvı halde 140 °C'de)	1,787 g/cm <sup>3</sup>
Sudaki çözünürlüğü (g/l)	Çözünmez
Erime Noktası	110,2 °C

d. Kükürt dioksitten kükürt trioksit üretmek için Çizelge 3.4'te özellikleri verilen vanadyum pentaoksit katalizör kullanıldı.

**Çizelge 3.4. Vanadyum Pentaoksit Katalizör Özellikleri**

Molekül Ağırlığı	182 g/mol
------------------	-----------

Kimyasal Formülü	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Safılık Oranı	% 98.5-99.9
Görünüşü	Sarı-turuncu granül
Yığın Yoğunluğu	1,2-1,28 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	1750 °C
Erime Noktası	690 °C

e. Sülfonasyon reaksiyonu için Makine Kimya Endüstrisi Kurumu Elmadağ Barut Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi üretimi olan %20'lik oleum kullanıldı.

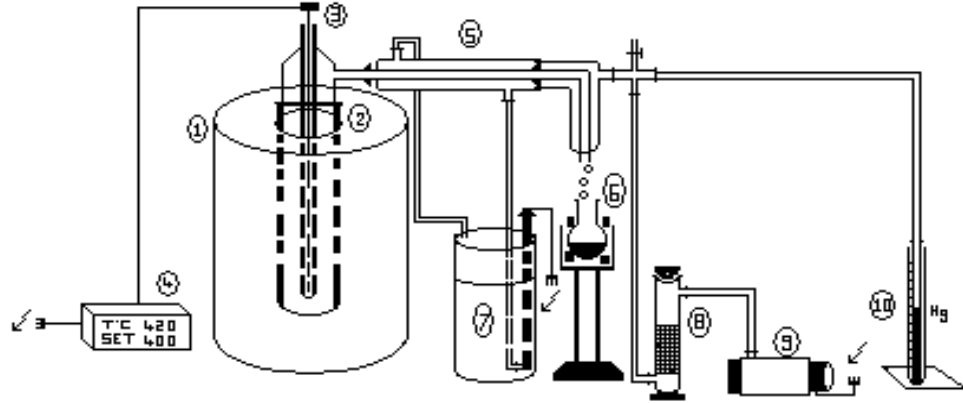
f. Sülfonasyon reaksiyonunda girdi olarak, alçak yoğunluklu polietilenin pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvı ürünü kullanıldı.

g. %T-%S kalibrasyon eğrisini ve Kalori değeri-%S kalibrasyon eğrisini elde etmek için referans malzemesi olarak Tulstar Products, Inc firmasının ürünü olan Çizelge 3.5'de özellikleri verilen dodesilbenzen sülfonik asit (LABSA) kullanıldı.

### Çizelge 3.5. LABSA Özellikleri

Molekül Ağırlığı	322±2 g/mol
Kimyasal Formülü	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H
Safılık Oranı	>% 96
Görünüşü (Katı halde)	Kahverengi viskoz sıvı
Viskozitesi (20 °C'de)	2000 cps
Yoğunluğu (20 °C'de)	1.03 g/cm <sup>3</sup>

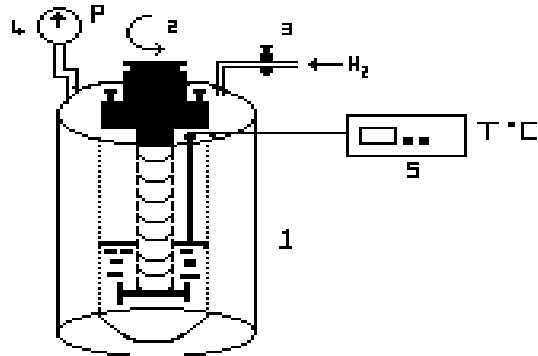
h. Polietilenin pirolizi, Şekil 3.1'deki düzenekle gerçekleştirildi.



**Şekil 3.1.** Piroliz Deney Düzenegi

\* (1-Ceketli Isıtıcı 2- Cam Reaktör (0.5 L) 3- Sıcaklık Ölçer 4- Sıcaklık Kontrol Ünitesi 5- Isı Değiştirici 6- Ürün Toplama Balonu 7- Soğutma Suyu Besleme ünitesi 8- Vakum Filtresi 9- Vakum Pompası 10- Basınç Manometresi)

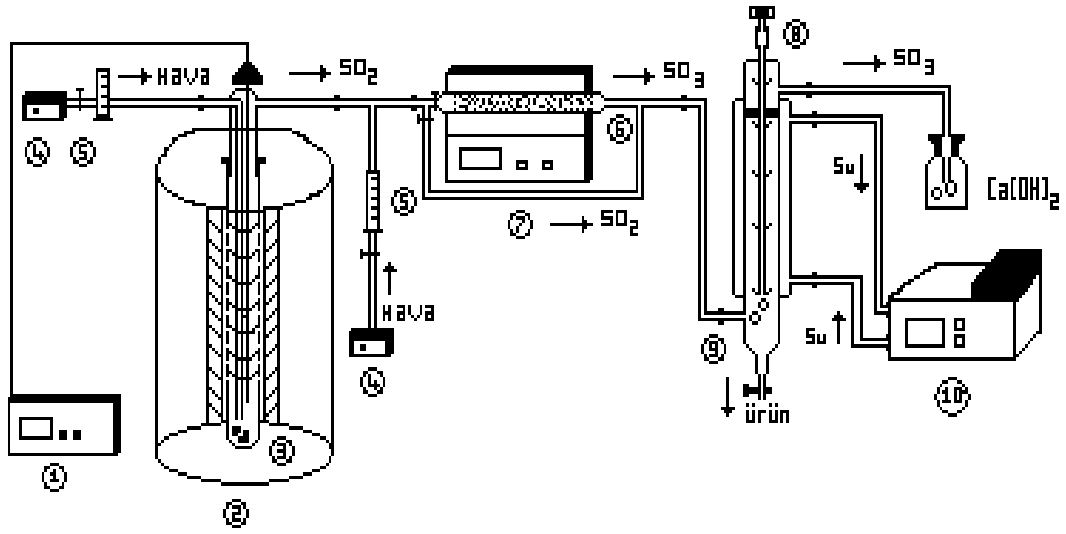
**ı.** Polietilenin piroliz ürünlerinin hidrojenasyonu için, Şekil 3.2 de gösterilen Autoclav Engineers marka, 1,7 KW gücünde, 1400°F sıcaklığa dayanıklı, 96201300 seri nolu 1 litre kapasiteli devir hızı ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı bir çelik reaktör kullanıldı.



**Şekil 3.2.** Hidrojenasyon Deney Düzenegi

\* (1-Çelik Otoklav 2- Manyetik Karıştırıcı 3- Hidrojen Gazı Girişi 4- Manometre 5- Sıcaklık Kontrol Ünitesi)

**j.** Polietilenin piroliz ürünlerinin sülfonasyonu, Şekil 3.3'te yer alan düzenekle gerçekleştirildi.



**Şekil 3.3** Sülfonyonasyon Deney Düzenegi

\* (1- Sıcaklık Kontrol Ünitesi, 2- Dikey Ceketli Isıtıcı, 3- SO<sub>2</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörü, 4- Hava Pompası 5- Debi Ölçer, 6- SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörü, 7- Ceketli Yatay Isıtıcı ve Kontrol Ünitesi, 8- Sülfonyonasyon Cam Reaktörü Cam Karıştırıcısı, 9- Sülfonyonasyon Cam Reaktörü, 10- Su Banyosu)

**k.** Polietilenin piroliz sıvısının GC-MS analizleri, Thermofinnigan marka AI3000 model GC-MS cihazında yapıldı.

**l.** Piroliz ürününün, sülfonyonasyon ürününün ve LABSA referans malzemesinin FT-IR analizleri, Shimadzu Marka IRPrestige-21 Model, ATR ataşmanlı Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) cihazında yapıldı.

**m.** Sülfonyonasyon ürününün kalorimetrik analizleri, GALLENKAMP Autobomb marka adyabatik kalorimetre cihazında yapıldı.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Piroliz reaksiyonu



80 g alçak yoğunluklu polietilen, yarı kesikli cam reaktöre yüklendi ve cam reaktörün kapağı kapatıldı. Cam reaktör, ceketli ısıtıcının içerisine yerleştirildi. Cam reaktör kapağının termo çift yuvasına reaktör içi sıcaklığı ölçmek için termo çift yerleştirildi. Düzenekteki ısı değiştirici cam reaktöre monte edildi. Isı değiştiricinin çıkışına da ürün toplama balonu yerleştirildi. Vakum ile cam reaktördeki hava boşaltıldı. Reaksiyon ekzotermik olduğundan sıcaklık kontrol ünitesi 200°C'ye ayarlanarak ısıtmaya başlandı. Ayarlanan sıcaklığa, cam reaktör iç sıcaklığı ulaştıktan ve kararlı hale geldikten sonra 20°C'lik artışlarla kademeli olarak sıcaklık set değeri değiştirilerek en son 420°C'ye ayarlandı ve bu sıcaklıkta sıvı ürün gelişi sona erene kadar beklendi.

Elde edilen sıvı ürünün, GC-MS analizleri, Çizelge 3.6'da verilen şartlarda gerçekleştirildi.

**Çizelge 3.6.** GC-MS Analiz Şartları

Run Time (min)	85,97
Injection Volume (µl)	10,00
Scans	4189
Low Mass (m/z)	50,00
High Mass (m/z)	650.00
Dilution Factor	1.00
Instrument Method	C:\Xcalibur\methods\melikeps3.meth

### 3.2.2. Hidrojenasyon reaksiyonu

Hidrojenasyon, piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürünün bileşenlerinden olan olefinik yapıları doyurmak ve bunun sonucunda sülfonasyon reaksiyonunu tek adımda gerçekleştirmek amacıyla seçilmiş bir metottur.

Otoklav basıncı, otoklav üzerindeki manometreler ile ölçüldü ve kontrol edildi. Hidrojen gazının patlayıcı özelliğinden dolayı sistem, koruma duvarlı bir ortamda kuruldu.

452,5 g polietilen sıvı piroliz ürünü, otoklav içerisine aktarıldı. Sıvı ürünün %2'sine karşılık gelecek şekilde 8 g N-222 kodlu nikel katalizör de otoklava konuldu ve kapağı sıkma vidaları ile otoklav gövdesine tutturuldu.

Otoklavın sızdırmazlığını kontrol etmek ve otoklav içerisindeki havayı tahliye etmek için 100 atm azot gazı, otoklava gönderildi ve bu şekilde 3 gün beklendi. Sızdırmazlık kontrolünden sonra sisteme 30 atm'de hidrojen gazı verildi, gaz tahliye edildi ve tekrar gaz yüklendi. Otoklavın manyetik karıştırıcısının hızı, 250 dev/dk'ya ayarlandı. Otoklavın sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 260°C sıcaklığa set edildi. Otoklav sıcaklığı 5 saat 40 dakikada 241°C'ye kadar yükseldi ve bu değerde sabit kaldı.

Reaksiyonun devam edip etmediği, ideal gaz denkleminde  $\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}\right)$

faydalanılarak belirlendi  $P_1$ , hidrojen gazının yüklendiği ilk basınç değeri;  $P_2$ , reaksiyon sürecinde yükselen sıcaklığa göre olması gereken basınç değeri;  $T_1$ , gaz yüklemesinin yapıldığı andaki ilk sıcaklık değeri;  $T_2$ , reaksiyon sürecinde tespit edilen sıcaklık değeri olarak kullanıldı.

$P_2$  değeri ile o andaki otoklav basıncı arasındaki farkın olması, reaksiyonun devam ettiği ve hidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştiği olarak değerlendirildi. Hidrojenasyon sonucu beyaz renkte viskoz sıvı ürünü elde edildi.

Hidrojenasyon derecesinin tayini için otoklava konulan piroliz ürününün ve hidrojenasyon sonucu elde edilen ürününün iyot sayısı, TS 4961 ISO 3961 Şubat 1997 “Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-İyot Sayısı Tayini” standardında yer alan metoda göre tayin edildi.

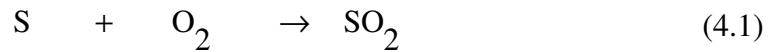
### 3.2.3. Sülfonasyon reaksiyonu

Sülfonasyon reaksiyonu, polietilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün ve piroliz sıvı ürününün hidrojenasyonu sonucu elde edilen hidrojen ürününün ayrı ayrı sülfonasyonu için kullanıldı.

#### 3.2.3.a. Kükürt dioksit gazı ile sülfonasyon

Sülfonasyon düzeneğinin SO<sub>2</sub> gazı üretim cam reaktörüne, 30 g kükürt konuldu. Reaktörün düzeneğe bağlantıları yapıldıktan sonra 150°C'ye kadar kademeli olarak artırılarak ısıtıldı ve reaktör sıcaklığı, bu değere set edildi.

SO<sub>2</sub> gazı üretim cam reaktörünün sıcaklığı set edilen değere ulaştıktan sonra reaktöre hava pompası ile 0,4 litre/dk primer hava verildi. Kükürdün yanma reaksiyonu, aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirildi (Denklem 4.1).



Reaksiyonda kullanılan kükürt miktarı ve reaktöre gönderilen hava debisine göre kükürdün yanması için gerekli teorik sürenin belirlenmesi için aşağıdaki stokiometrik hesaplama yöntemi kullanıldı.

$$15 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol S}} \times \frac{1 \text{ mol Hava}}{0,21 \text{ mol O}_2} \times \frac{22,4 \text{ L Hava}}{1 \text{ mol Hava}} \cong 50 \text{ L Hava}$$

Primer hava debisi 0,4 L/dk olarak ayarlandığından kükürdün teorik yanma süresi,

$$\frac{50 \text{ L Hava}}{0,4 \frac{\text{L}}{\text{dk}}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ dk}} \cong 2 \text{ h} \text{ olarak tespit edildi.}$$

SO<sub>2</sub> gazı üretimi başladıktan sonra, sülfonasyon deney düzeneğinin sülfonasyon cam reaktörüne sülfone olacak ara ürün (polietilenin piroliz sıvı ürünü ) konuldu. SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörü girişindeki 2 yollu vana yönlendirmesi ile SO<sub>2</sub> gazının, ceketli yatay ısıtıcı içerisindeki SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörüne girmeden yan geçiş ile doğrudan sülfonasyon cam reaktörüne gitmesi sağlandı. SO<sub>2</sub> gazının sülfonasyon cam reaktörünün altından beslenmesi nedeniyle ara ürün içerisinden kabarcıklar halinde geçerek yukarıya doğru ilerlemesi, dolayısıyla ara ürün ile SO<sub>2</sub> gazının etkin bir şekilde karışması sağlandı. Sülfonasyon reaksiyonu ilerledikçe ara ürünün viskozitesinin gitgide artışı nedeniyle reaktör ayrıca, elektrik motorlu karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi.

Deney düzeneğindeki Sülfonasyon Cam Reaktörünün çıkışındaki atık gazlar, kireç çözeltilisine bir hortum ile gönderilerek kükürt gazlarının ortama salınmadan tutulması sağlandı.

Sülfonasyon derecesinin tayini için reaksiyon esnasında alınan numunelerin analizleri yapıldı.

### **3.2.3.b. Kükürt trioksit gazı ile sülfonasyon**

Sülfonasyon deney düzeneğinde, SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörü içerisine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü yerleştirildi ve reaktörün her iki tarafına katalizörün dağılmaması için çelik süzgeç teli yerleştirildi.

SO<sub>2</sub> Gazı Üretim Cam Reaktöründe üretilen SO<sub>2</sub> gazının, SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörü girişindeki 2 yollu vana yönlendirmesi ile ceketli yatay ısıtıcı içerisindeki SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörüne girmesi sağlandı. Ceketli yatay ısıtıcının sıcaklık değeri, 450°C'ye set edildi. Bu esnada SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktörüne ilave olarak 0,2 L/dk debi ile sekonder hava, hava pompası ile gönderildi. SO<sub>2</sub> gazı, SO<sub>3</sub> Gazı Üretim Cam Reaktöründe SO<sub>3</sub> gazına dönüştürüldükten sonra, sülfonasyon cam reaktörüne gönderildi.

SO<sub>2</sub> gazı ile sülfonasyonda olduğu gibi belirli periyotlarla alınan numunelerin sülfonasyon derecelerini tespit etmek için analizleri yapıldı.

### **3.2.3.c. Oleum ile sülfonasyon**

Bu amaçla 0,5 L hacminde 3 boyunlu cam reaktör kullanıldı. Reaktör, buzla çevresi örtülebilecek bir kap içerisine konuldu. Daha sonra içerisinde reaktör bulunan kap, Nüve marka manyetik bir karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Reaktörün içerisine piroliz sıvı ürünü ilave edildikten sonra reaktöre, termometre monte edildi. Reaktörün çıkışı da yine kireç çözültisi kabı ile irtibatlandırıldı. Reaktörün bir girişine de damlatma hunisinin çıkış kısmı yerleştirildi. Manyetik karıştırıcının hızı, 50 dev/dk'ya ayarlandı. Reaktörün konulduğu kabın içerisine reaktörün çevresini kaplayacak şekilde buz parçaları konuldu. Reaktör içi sıcaklığı, 5-10 °C arasında olduktan sonra karıştırma işlemi devam ederken oleum ilave edildi. Oleumun ilavesi, ekzotermik reaksiyon gerçekleştiğinden dolayı yaklaşık dakikada 10 damla olacak şekilde %20'lik oleum reaktöre damla damla ilave edildi.

Reaktördeki piroliz sıvısına oleum ilavesi işlemi tamamlandıktan sonra başlamak üzere periyodik olarak karışımdan yaklaşık 20-25 g numuneler alındı.

Alınan numuneler, ayırma hunisine aktarıldı ve üzerine 10-20 mL su ilave edilerek elle birkaç dakika karıştırıldıktan sonra tam bir faz ayırımı için en az 2 saat beklendi.

Oleum içeren sulu alt faz, ayırma hunisinden uzaklaştırıldıktan sonra sülfone ürün olan üst fazın analizleri yapıldı.

#### **3.2.3.d. Oleum ve kükürt gazları (SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub>) ile sülfonasyon**

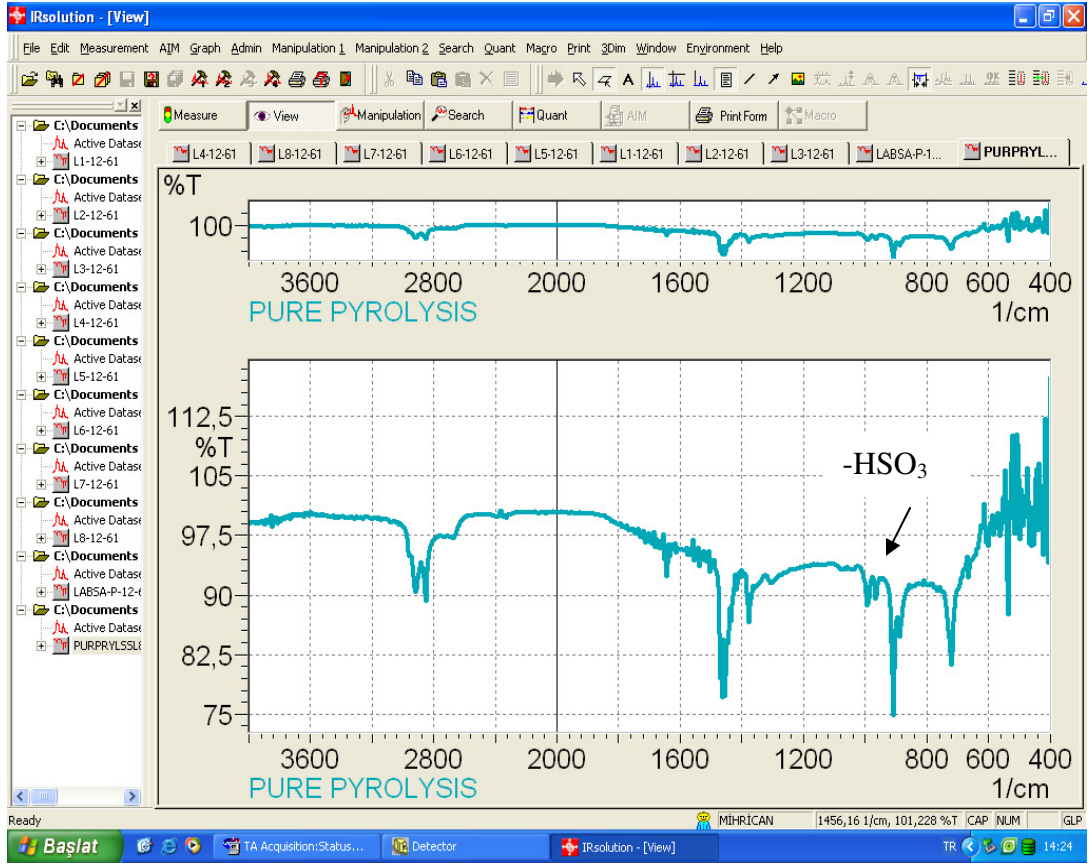
Polietilenin piroliz sıvı ürününe, önce 3.2.3.c. maddesinde yer alan metoda göre oleum ilave edildi. Oleum ilavesi tamamlandıktan hemen sonra karışım, sülfonasyon deney düzeneğinin sülfonasyon cam reaktörüne aktarıldı. Karışıma önce, 3.2.3.b maddesinde yer alan metoda göre SO<sub>2</sub> gazı gönderildi. 2 saat süre sonra da 3.2.3.c maddesinde yer alan metoda göre 2 saat süre ile SO<sub>3</sub> gazı gönderildi.

Deneyin her aşamasında periyodik olarak numuneler alındı ve 3.2.2.c maddesinde belirtildiği gibi karışımın sülfone kısmı ayrılarak sülfonasyon derecesinin tespitine yönelik analizleri yapıldı.

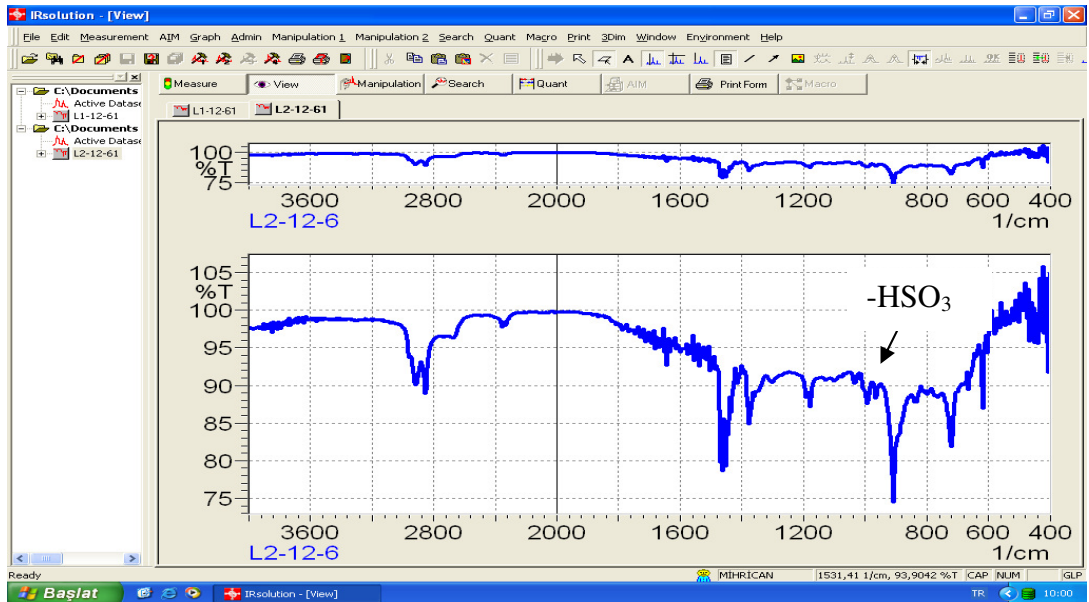
#### **3.2.4. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması**

##### **3.2.4.a. FT-IR analizi ile %T-%S eğrisi**

%S oranı bilinen ve referans malzeme olarak kullanılan LABSA, belirli oranlarda yapısında kükürt bulunmayan polietilenin piroliz sıvı ürününe hacimce %0, %10, %20, %30, %40, %60, %80 ve %100 oranlarında katılarak elde edilen karışımların FT-IR analizleri yapıldı (Şekil 3.4'ten Şekil 3.11'e kadar).



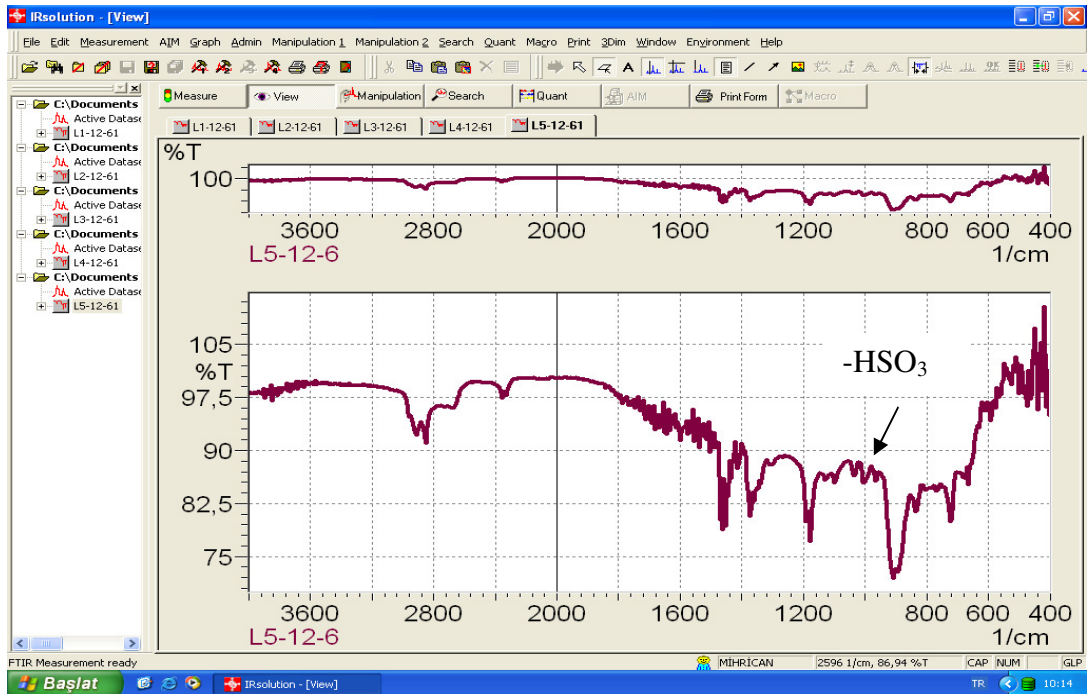
Şekil 3.4 LABSA İçermeyen Piroлиз Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 3.5 %10 LABSA İçeren Piroлиз Ürününün FT-IR Spektrumu

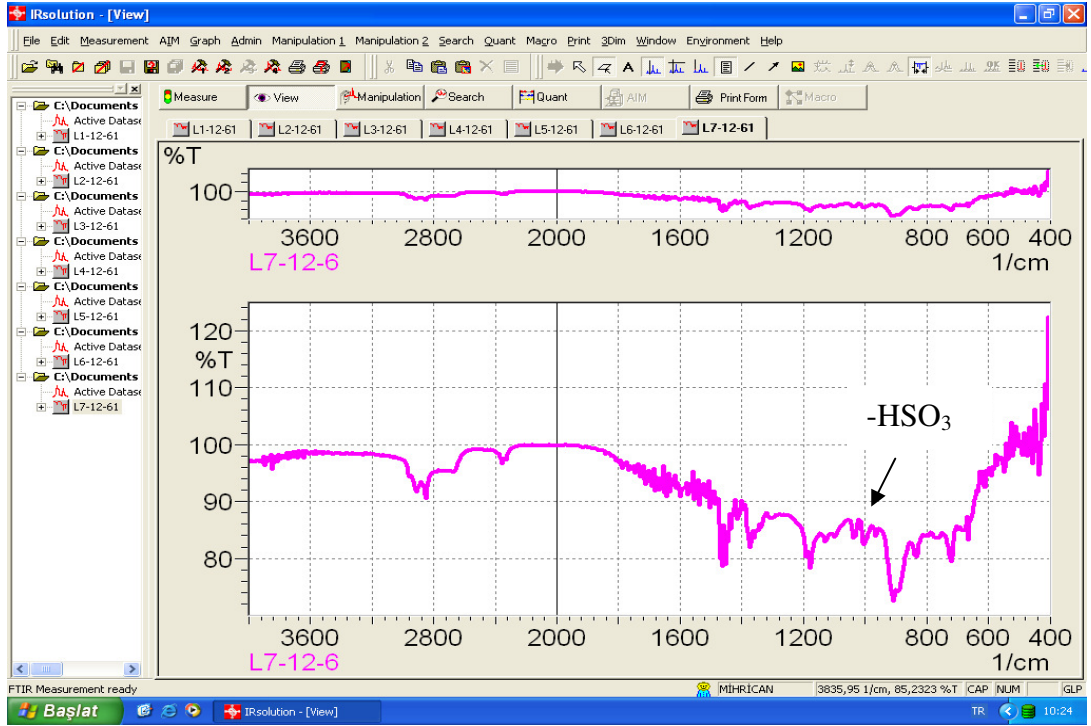


Şekil 3.6 %20 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu

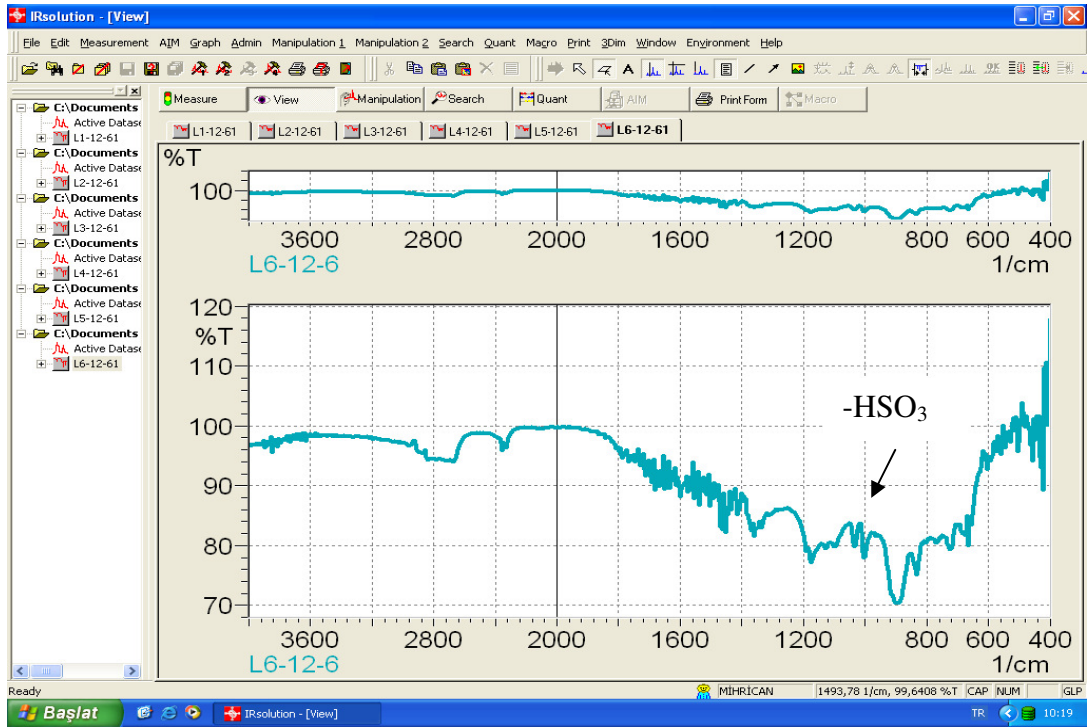


Şekil 3.7 %30 LABSA içeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu

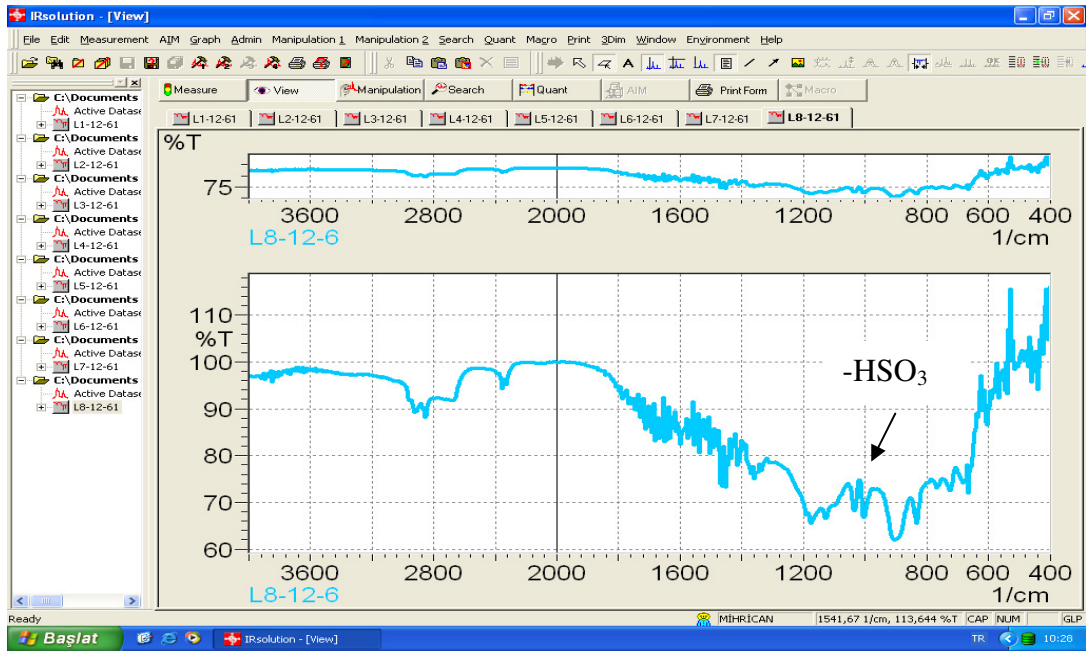




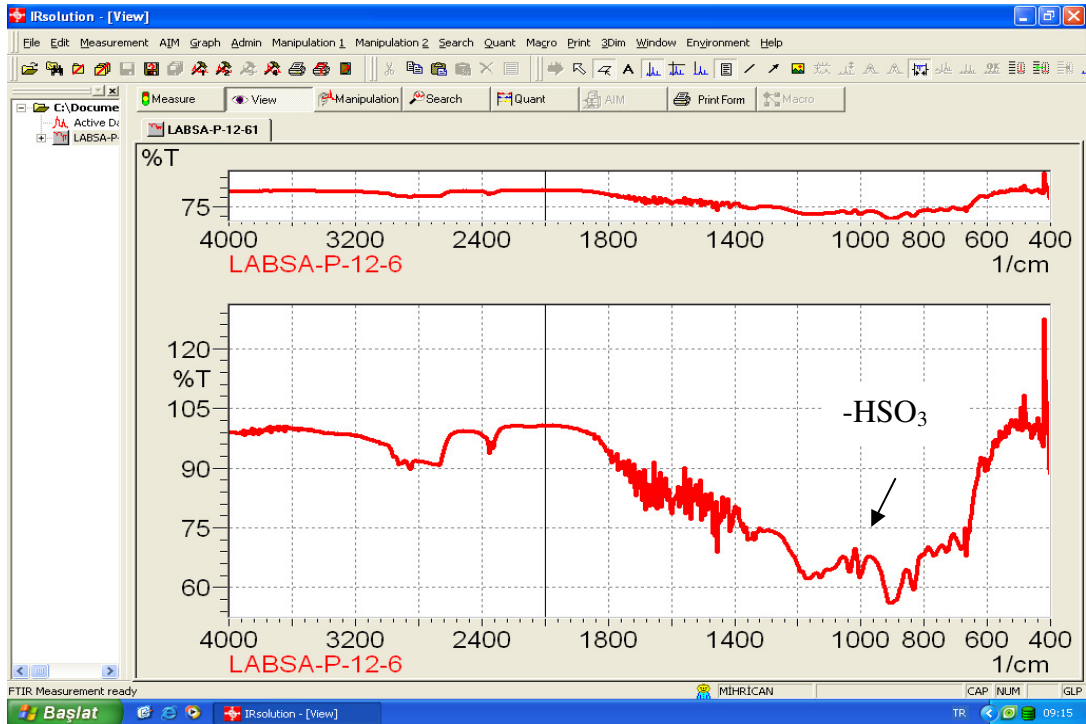
Şekil 3.8 %40 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 3.9 %60 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 3.10 %80 LABSA İçeren Piroliz Ürününün FT-IR Spektrumu



Şekil 3.11 LABSA'nın FT-IR Spektrumu

FT-IR spektrumlarında  $-SO_3H$  grubunun, Handbook of Chemistry and Physics Infrared Correlation Chart No.4'den de yararlanılarak  $1140-1225\text{ cm}^{-1}$  dalga

boyunda olduğu görüldü. Polietilenin piroliz sıvı ürününe, LABSA'nın katılım oranlarına göre elde edilen karışımların bu bant için karşılık gelen %T (geçirgenlik) değerleri, spektrumlardan elde edildi (Çizelge 3.7).

**Çizelge 3.7.** Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe, LABSA'nın Katılım Oranlarına Göre %T Değerleri

Numune Kodu	Piroliz ürünüde LABSA Oranı (%, v/v)	%T
RefL0P100	0	0
RefL10P90	10	92
RefL20P80	20	90
RefL30P70	30	88
RefL40P60	40	86
RefL60P40	60	84
RefL80P20	80	76
RefL100P0	100	69

%T diğer ifade ile absorbands (-log<sub>10</sub>T) değeri, konsantrasyon arttıkça azaldığından elde edilen sonuçlar beklendiği gibidir. Absorbans ile %S değeri arasında bir ilişki kurabilmek için piroliz ürününe katılan LABSA miktarı, %S cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\%S_{\text{Teorik}} = m_{\text{LABSA}} \times \left( \frac{32 \text{ g S}}{322 \text{ g LABSA}} \right) \times \left( \frac{100}{m_{\text{piroliz}} + m_{\text{LABSA}}} \right)$$

$$m_{\text{piroliz}} = d_{\text{piroliz}} \times V_{\text{piroliz}} \text{ ve } d_{\text{piroliz}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$$

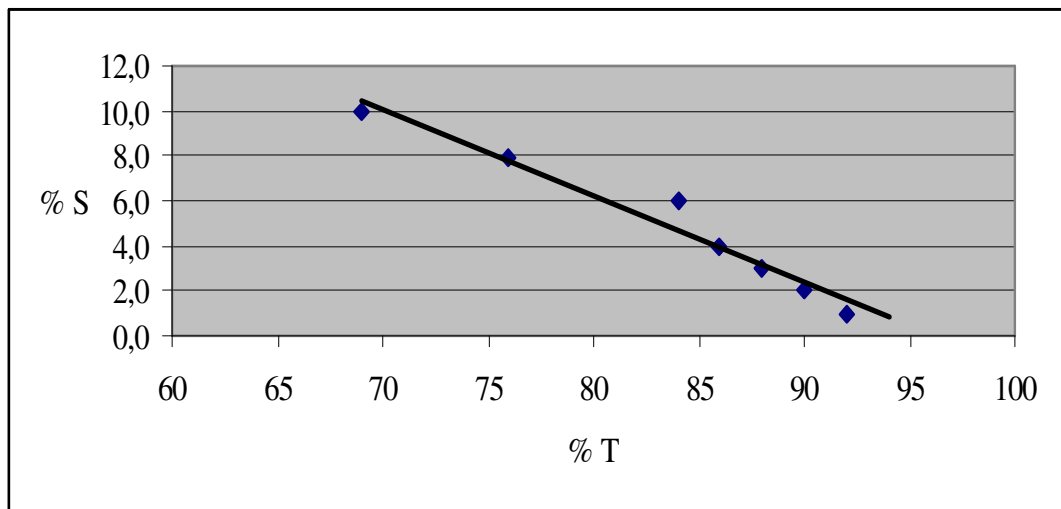
$$m_{\text{LABSA}} = d_{\text{LABSA}} \times V_{\text{LABSA}} \text{ ve } d_{\text{LABSA}} = 1,03 \text{ g/cm}^3$$

Piroliz sıvı ürünü- LABSA karışımlarının bu hesaplama yöntemine göre hesaplanan teorik %S değerleri, Çizelge 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe, LABSA'nın Katılım Oranlarına Göre %T Değerlerine Karşılık Gelen Teorik Kükürt Yüzdeleri

Numune Kodu	Piroliz ürününde LABSA Oranı (%)	%T	%S <sub>teorik</sub>
RefL0P100	0	0	0
RefL10P90	10	92	1,0
RefL20P80	20	90	2,0
RefL30P70	30	88	3,0
RefL40P60	40	86	4,0
RefL60P40	60	84	6,0
RefL80P20	80	76	8,0
RefL100P0	100	69	9,9

Bu değerlere göre, %T-%S kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 3.12) Sülfonasyon işleminden sonra elde edilen ürünün FT-IR analizi ile %T değeri elde edilmesi durumunda, bu eğri yardımı ile %S değeri dolayısıyla sülfonasyon derecesi elde edilebilecektir.



**Şekil 3.12.** FTIR Spektrumunda %T-%S Değişimi

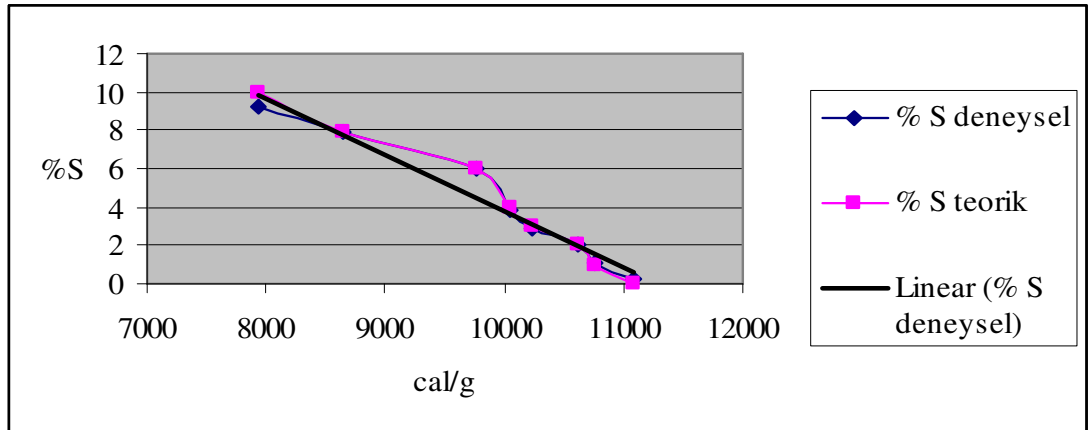
#### 4.3.4.b. Kalorimetri bombası ile kalori-%S eğrisi

%T-%S eğrisinin çizilebilmesi için hazırlanan piroliz ürünü - LABSA karışım oranlarının Adyabatik Bomba Kalorimetrisi (HHV)'nde kalori değerleri ve yanabilir kükürt miktarı (%S olarak) tespit edildi (Çizelge 3.9).

**Çizelge 3.9.** Polietilenin Piroliz Sıvı Ürününe LABSA'nın katılım Oranlarına Göre Kalori Değişimi

Numue Kodu	LABSA/Piroliz Ürünü Oranı (% v/v)	Kalori değeri (cal/g)	Teorik S (%)	Bulunan S (%)
RefL0P100	0	11090	0	0,2
RefL10P90	10	10755	0,99	1,05
RefL20P80	20	10620	1,99	2,06
RefL30P70	30	10240	2,98	2,90
RefL40P60	40	10040	3,97	3,85
RefL60P40	60	9763	5,96	6,02
RefL80P20	80	8655	7,95	7,91
RefL100P0	100	7935	9,94	9,19

Elde edilen verilere göre, Kalori -%S eğrisi elde edildi (Şekil 3.13).



**Şekil 3.13.** Kalori - %S Eğrisi

### **3.2.5. Sülfonasyon deney parametreleri**

#### **3.2.5.a. Kükürt trioksit gazının sülfonasyona etkisi**

Kükürt trioksidin, sülfonasyon reaksiyonuna etkisini belirlemek için piroliz ürünü sadece kükürt trioksit gazı ile reaksiyona maruz bırakıldı. Bir saatlik periyotlarda reaksiyon esnasında alınan numunelerin analizleri yapılarak sülfonasyon dereceleri tespit edildi.

#### **3.2.5.b. Kükürt dioksit gazının sülfonasyona etkisi**

Kükürt dioksidin, sülfonasyon reaksiyonuna etkisini belirlemek için piroliz ürünü sadece kükürt dioksit gazı ile reaksiyona maruz bırakıldı. Bir saatlik periyotlarda reaksiyon esnasında alınan numunelerin analizleri yapılarak sülfonasyon dereceleri tespit edildi.

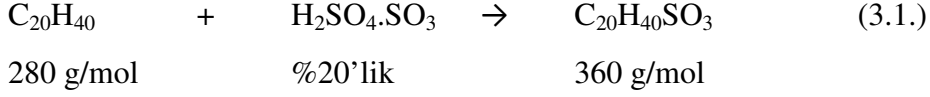
#### **3.2.5.c. Oleumun sülfonasyona etkisi**

Oleumun, sülfonasyon reaksiyonuna etkisini belirlemek için piroliz ürünü sadece oleum ile reaksiyona maruz bırakıldı. Bir saatlik periyotlarla reaksiyon esnasında alınan numunelerin analizleri yapılarak sülfonasyon dereceleri tespit edildi.

#### **3.2.5.d. Oleum ve kükürt gazları ile birlikte sülfonasyonda oleum miktarının sülfonasyona etkisi**

GC-MS analiz sonuçlarına göre piroliz ürününün yaklaşık yarı yarıya olefinik ve parafinik yapıda olduğu ve ortalama olarak C20 yapısında olduğu ve oleum ile olefinik yapıdaki bileşenlerin sülfonasyonu hedeflendiğinden aşağıdaki denkleme

(Denklem 3.1) ve hesaplama yöntemine göre, teorik olarak 90 g piroliz ürününün tamamının sülfone olabilmesi için gerekli oleum miktarı belirlendi.



$$\text{Olefinik yapı miktarı} = \frac{90 \text{ g}}{2} = 45 \text{ g}$$

Alınan numuneye göre gerekli oleum (%20'lik) miktarı

$$\left( \frac{45 \text{ g} \times 80 \text{ g/mol}}{360 \text{ g/mol}} \right) \times \frac{100 \text{ g oleum}}{20 \text{ g SO}_3} = 50 \text{ g oleum}$$

Bu hesaplama göre; 90 g piroliz ürününün tamamının sülfonasyonu için 45-50 g oleum teorik olarak yeterli olması gerektiğinden 90 g piroliz ürününe karşılık 25g, 35g, 45 g, 55 g ve 65 g oleum olacak şekilde oleum miktarları ile sülfonasyonun gerçekleştirilmesi ve oleum miktarının etkisinin bu şekilde tespit edilmesi hedeflendi.

### **3.2.5.e. Oleum ve kükürt gazları ile birlikte sülfonasyonda sıcaklığın sülfonasyona etkisi**

Kükürt gazları ve oleum ilavesi ile yapılan sülfonasyon reaksiyonunda sıcaklığın etkisini gözlemleyebilmek için kükürt gazlarının karışımdan geçirilmesi esnasında karışım sıcaklığı, (literatürde uygun sıcaklık 35°C civarında verildiğinden bu değer baz alınarak) 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C olarak seçildi ve her bir sıcaklık için sülfonasyon deneyi yapıldı (Broze 1999).

### 3.2.5.f. Oleum ve kükürt gazları ile birlikte sülfonasyonda sülfolama süresinin etkisi

Oleum miktarının ve reaksiyon sıcaklığının sülfonasyon reaksiyonuna etkisi çalışmalarında reaksiyon esnasında periyodik olarak alınan numunelerin sülfonasyon derecelerinin analiz sonuçlarının numunenin alındığı süre ile değerlendirilmesi yapılarak sürenin de etkisi değerlendirmeye alındı.

### 3.2.6. Sülfonasyon derecesinin tayin metotları

#### 3.2.6.a. Asitlik sayısı tayin metodu

Sülfonasyona tabi tutulan piroliz sıvı ürünün ve hidrojenasyon ürününün sülfonasyondan önce ve sonraki asit sayısı, TS 1605 ISO 660 standardında yer alan metoda göre tespit edildi.

Hesaplama sonucu elde edilen değerlerin mukayesesi amacıyla sülfonasyon reaksiyonunun %100 olarak gerçekleşmesi durumu için teorik asitlik sayısı hesaplandı. Bu amaçla; piroliz ürününün molekül ağırlığı GC-MS analiz sonucu yaklaşık 360 g/mol, SO<sub>3</sub> grubunun molekül ağırlığı 80 g/mol olduğundan her iki değerlerin toplamı (440 g/mol), sülfonasyon ürününün molekül ağırlığı olarak değerlendirilmeye alındı. Asitlik deneyinde titrasyon için kullanılan KOH çözeltilisinin molekül ağırlığı 56 g/mol olduğundan tamamı sülfone olarak kabul edilen 100 g sülfonasyon ürününü nötralize etmek için gerekli KOH miktarı ve dolayısıyla teorik asitlik sayısı, aşağıdaki hesaplama göre elde edildi.

$$\left( \frac{56 \text{ g KOH}}{100 \text{ g Sülfonasyon ürünü}} \right) \times 440 \text{ g sülfonasyon ürünü} = 246,4 \text{ g KOH}$$

Sülfonasyon ürününün asitlik sayısı, bu hesaplanan teorik asitlik sayısı ile mukayese edilerek sülfonasyon derecesi belirlendi.



### 3.2.6.b. Yanabilen kükürt tayin metodu

Alpar vd.(1971) tarafından yayımlanan ders kitabında yer alan metoda göre; 1 g örnek, içinde 10 ml hidrojen peroksitli su, birkaç damla metil oranj olan kalorimetre bombasında 30 atm oksijen basıncı altında yakıldı.

Yanma bittikten sonra yarım saat beklendi ve bomba açıldı. Çözelti behere alındı. Bombanın içi damıtık su ile yıkanıp erlene eklendi. Çözelti, 10 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı ve tekrar 50 ml su eklenip, süzüldü. Çözelti su ile yıkandı. Süzüntü HCL ile asitlendirilip kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Yavaş yavaş karıştırılarak 25 ml %10 BaCl<sub>2</sub> eklendi. BaSO<sub>4</sub> çökmesinin tamamlanması için gece boyu bırakıldı. Çökelti süzüldü ve süzüntüden klor gelmeyinceye kadar (AgNO<sub>3</sub> testi) yıkandı.

Çökelti platin krozeeye alınıp önce yavaş ateşte yakıldı, sonra da 925°C'de sabit tartıma getirilip bulunan BaSO<sub>4</sub> miktarından kükürt hesaplandı.

### 3.2.6.c. Fourier dönüşümlü IR spektroskopisi (FTIR) metodu

Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji, infrared ışınların elektromanyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorbanslar pikler ile ifade edilir. Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

Kimyasal bağlar C-H, C-C gibi aynı miktarda aynı şekilde enerji adsorplamaz. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır.

IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir.

Polimer numunelerde FTIR çalışmalarında en önemli hususlar; uygun numune hazırlamak ve de elde edilen spektrumları yorumlamaktır.

Wax şeklindeki numunelerle, doğrudan KBr sel üzerine sürülerek ölçüm yapılır. Sıvı numuneler, sandviç tekniği ile belirli kalınlıklarda hazırlanarak ölçülür.

Plastikler ve polimerler için ASTM E1252 - 98(2007) Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis metodu kullanılmaktadır.

#### **3.2.6.d. Toplam aktif madde miktarı tayini metodu**

TS 518'e göre [www.kimyaturk.net](http://www.kimyaturk.net) internet adresinde yer alan ve aşağıda yer alan metod kullanıldı.

#### **1. Yöntemin prensibi**

Bu yöntemde alkol ekstraksiyonu ile toplam aktif madde tayini yapılır. Fakat sonuca gidebilmek için 3 farklı deney yapılmalıdır.

#### **2. Kullanılan kimyasallar**

%95'lik etil alkol (Merck 1.00971)

%30'luk etil alkol

Petrol eteri (40-60°C)

### 3. Deneyin yapılışı

#### 3.a. Numunedeki sülfatlanmayan veya sülfonatlanmayan organik maddelerin bulunması

Erlene tartılarak alınan 10 g (M) deney numunesinin üzerine 35 mL saf su eklenerek numunenin çözülmesi sağlanır. Çözeltiye 15 mL %95'lik etil alkol eklenerek çözelti ayırma hunisine alınır. Üzerine 50 mL petrol eteri eklenerek ayırma hunisi çalkalanır. Alttaki sulu kısım, başka bir ayırma hunisine aktarılır ve 25'er mL'lik eterle iki kez daha ekstrakte edilir ve eter fazları birleştirilir.

Eter fazlarının toplandığı ayırma hunisine %30'luk etil alkol eklenerek çalkalanır ve alttaki sulu faz atılır. Ayırma hunisinde kalan eter 2 kez daha %30'luk etil alkol ile yıkanarak sulu fazlar atılır. Eter fazı daha önce sabit tartıma ( $m_1$ ) getirilmiş olan ağızlı radojlı bir balona aktarılır. Balondaki eter, rotary evaporatöründe veya su banyosunda ısıtılarak uçurulur. Balon sıcaklığı 105°C olan etüvde değişmeyen ağırlığa gelene kadar kurutulur (yaklaşık 4 saat), desikatöre alınarak soğutulur ve tartım alınır ( $m_2$ ).

#### 3.b. Alkolde çözünen madde miktarı

5 g (N) deney numunesi porselen kapsüle tartılarak alınır. Üzerine 50 mL %95'lik alkol eklenir. Çözelti kuruluğa kadar su banyosunda buharlaştırılır. Bu işlem bir kere daha tekrar edilir. Son olarak tekrar 50 mL %95'lik etil alkol eklenir ve 3 dakika kaynatılır (Çözelti bu sefer kurutulmaz). Çözelti mavi bantlı süzgeç kağıdından daha önce sabit tartıma ( $m_3$ ) getirilmiş olan balona süzülür. Kalıntı %95'lik sıcak alkol ile yıkanır. Süzüntüdeki alkol buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Balon sıcaklığı 105°C olan etüvde değişmeyen ağırlığa gelene kadar kurutulur (yaklaşık 4 saat), desikatöre alınarak soğutulur ve tartım alınır ( $m_4$ ). Süzme işlemi sonucunda elde edilen çökelek %NaCl miktarını bulmak üzere saklanır.

### 3.c. %NaCl miktarının bulunması

% Toplam aktif madde + % NaCl = % Alkolde çözünenen madde + % Sülfatlanmayan madde

Yukarıdaki formülden toplam aktif madde miktarını bulmak için öncelikle %NaCl miktarını bulmamız gerekmektedir. Bunun için 3.b deneyinde elde edilen çökelekte klorür miktar tayini deneyi yapılır.

### 3.d. Hesaplamalar

$$\% \text{ Sülfatlanmayan madde} = \left( \frac{m_2 - m_1}{M} \right) \times 100$$

$m_1$  = Sabit tartıma getirilen balonun ağırlığı (g)

$m_2$  = Sabit tartıma getirilen balon + kalıntının ağırlığı (g)

M = Alınan örnek miktarı (g)

$$\% \text{ Alkolde çözünen madde} = \left( \frac{m_4 - m_3}{N} \right) \times 100$$

$m_3$  = Sabit tartıma getirilen balonun ağırlığı (g)

$m_4$  = Sabit tartıma getirilen balon + kalıntının ağırlığı (g)

N = Alınan örnek miktarı (g)

Karışımımızda klorürlü bileşik olmadığından metotta yer alan “3.c %NaCl miktarının bulunması” hususu işlem dışı bırakıldı. Bu durumda eşitlik aşağıdaki şekilde kullanıldı.

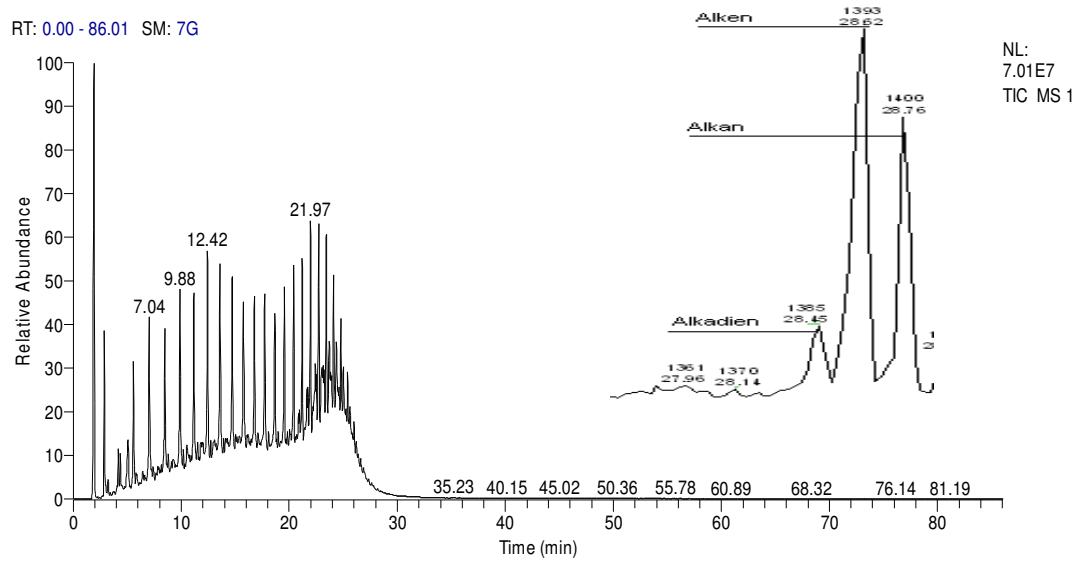
$$\% \text{ Toplam aktif madde} = \% \text{ Alkolde çözünen madde} + \% \text{ Sülfatlanmayan madde}$$

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Polietilenin Pirolizi Deney Bulguları

Piroliz işlemi, yaklaşık 90 dakikada tamamlandı. Reaksiyon sonucu, kütlece %86 verimle oda sıcaklığında sarı renkte sıvı piroliz ürünü elde edildi.

Elde edilen piroliz sıvı ürününün GC-MS analizi sonucunda yaklaşık yarı yarıya parafin ve olefinlerden oluştuğu ve ortalama olarak C20 bileşeninde olduğu tespit edildi (Şekil 5.1. ve Çizelge 5.1.).



Şekil 4.1. Piroliz sıvı ürününün GC/MS kromotogramı

**Çizelge 4.1.** Piroliz sıvı ürünlerinin pik alanları

RT	Peak Area	Area %
1.77	4667602	0.12
1.93	503658035	12.70
2.85	137392690	3.47
3.22	14559807	0.37
4.17	35903406	0.91
4.35	30150994	0.76
5.05	79861220	2.01
5.58	100631257	2.54
6.96	12811931	0.32
7.06	138416825	3.49
8.50	147511598	3.72
9.88	184919043	4.66
11.19	171266362	4.32
12.44	191659330	4.83
13.61	178438154	4.50
14.72	169700905	4.28
15.77	132814061	3.35
16.77	136112850	3.43
17.78	151959126	3.83
18.68	135779905	3.42
19.56	152993204	3.86
20.41	158232975	3.99
20.96	17767618	0.45
21.21	148434057	3.74
21.74	28668730	0.72
21.99	181607453	4.58
22.73	173090707	4.37
23.44	173579443	4.38
24.12	122718927	3.10
24.78	62129189	1.57
25.00	41240017	1.04
25.39	34237944	0.86
25.99	11867190	0.30

Spektrumdaki piklere göre bileşenlerin olasılıkları, tutulma zamanlarına (RT) göre Çizelge 4.2’de belirtildiği gibidir.

**Çizelge 4.2.** Piroliz Sıvı Ürünlerinin sınıflandırılması

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
1.93	31.09	2,4,6-Tripropyl-1,3,5-trioxane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	wiley7N
1.93	26.27	5-Hydroxy-4-octanone	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	wiley7N
1.93	26.27	5-Hydroxy-4-octanone	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
3.22	49.69	2-Furanol, tetrahydro-	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	wiley7N
3.22	9.47	5-Hexen-3-ol, 2,2,4-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	wiley7N
3.22	5.74	2-Octen-1-ol, (E)-	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
4.17	41.71	1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	wiley7N
4.17	41.71	1-Nonene (CAS)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	wiley7N
4.17	41.71	1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	wiley7N
4.17	41.71	1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	wiley7N
4.17	41.71	1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
5.05	24.82	3-Hexanone, 2,5-dimethyl-4-nitro-	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	wiley7N
5.05	5.47	1-Butoxy-2-methyl-2-butene (E)-	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	wiley7N
5.05	3.97	1-Butoxy-2-methyl-2-butene (Z)-	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
5.58	20.17	1-Decene	C10H20	wiley7N
5.58	20.17	1-Decene	C10H20	wiley7N
5.58	20.17	1-Decene	C10H20	wiley7N
5.58	20.17	1-Decene	C10H20	wiley7N
5.58	20.17	1-Decene (CAS)	C10H20	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
6.96	8.23	3-Undecene, (Z)-	C11H22	wiley7N
6.96	5.64	3-Undecene, (E)-	C11H22	wiley7N
6.96	4.43	4-Undecene, (Z)-	C11H22	wiley7N
6.96	4.09	2-Butyl-1-decene	C14H28	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
7.06	6.72	1-Dodecene	C12H24	wiley7N
7.06	6.46	1-Undecene	C11H22	wiley7N
7.06	6.46	1-Undecene	C11H22	wiley7N
7.06	6.46	1-Undecene (CAS)	C11H22	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
8.50	13.00	1-Dodecene	C12H24	wiley7N
8.50	13.00	1-Dodecene (CAS)	C12H24	wiley7N
8.50	13.00	1-Dodecene	C12H24	wiley7N
8.50	13.00	1-Dodecene	C12H24	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
9.88	16.15	1-Tridecene	C13H26	wiley7N
9.88	16.15	1-Tridecene	C13H26	wiley7N
9.88	16.15	1-Tridecene	C13H26	wiley7N
9.88	8.33	1-Pentadecene	C15H30	wiley7N
9.88	8.33	1-Pentadecene	C15H30	wiley7N
9.88	6.38	1-Tridecanol	C13H28O	wiley7N
9.88	5.39	1-Tetradecene	C14H28	wiley7N



**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
11.19	9.06	1-Tetradecene	C14H28	wiley7N
11.19	9.06	1-Tetradecene	C14H28	wiley7N
11.19	9.06	1-Tetradecene	C14H28	wiley7N
11.19	6.58	1-Pentadecene	C15H30	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
12.44	8.75	1-Pentadecene	C15H30	wiley7N
12.44	5.83	1-Heptadecene	C17H34	wiley7N
12.44	5.60	1-Pentadecanol	C15H32O	wiley7N
12.44	5.17	1-Octadecene	C18H36	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
13.61	6.05	1-Hexadecene	C16H32	wiley7N
13.61	6.05	1-Hexadecene (CAS)	C16H32	wiley7N
13.61	6.05	1-Hexadecene (CAS)	C16H32	wiley7N
13.61	5.58	1-Octadecene	C18H36	wiley7N
13.61	5.14	1-Heptadecene	C17H34	wiley7N
13.61	5.14	Hexadecen-1-ol, trans-9-	C16H32O	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
14.72	7.14	1-Heptadecene	C17H34	wiley7N
14.72	7.14	1-Heptadecene (CAS)	C17H34	wiley7N
14.72	7.14	1-Heptadecene (CAS)	C17H34	wiley7N
14.72	6.86	E-14-Hexadecenal	C16H30O	wiley7N
14.72	6.06	1-Heptadecanol	C17H36O	wiley7N
14.72	4.89	3-Heptadecene, (Z)-	C17H34	wiley7N
14.72	4.89	1-Octadecene	C18H36	wiley7N
14.72	4.51	1-Nonadecene	C19H38	wiley7N
14.72	4.51	1-Nonadecene (CAS)	C19H38	wiley7N
14.72	3.63	1-Heneicosyl formate	C22H44O2	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
15.77	6.62	1-Octadecene	C18H36	wiley7N
15.77	6.62	1-Octadecene	C18H36	wiley7N
15.77	6.62	1-Octadecene	C18H36	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
16.77	7.70	1-Heneicosyl formate	C22H44O2	wiley7N
16.77	6.80	1-Nonadecene	C19H38	wiley7N
16.77	6.80	1-Nonadecene	C19H38	wiley7N
16.77	6.80	1-Nonadecene (CAS)	C19H38	wiley7N
16.77	6.80	1-Nonadecene	C19H38	wiley7N
16.77	5.48	Z-5-Nonadecene	C19H38	wiley7N
16.77	5.27	9-Nonadecene	C19H38	wiley7N
16.77	5.27	1-Docosene	C22H44	wiley7N
16.77	4.86	1-Eicosanol	C20H42O	wiley7N
16.77	3.92	1-Eicosene	C20H40	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
17.78	8.82	Docosane	C22H46	wiley7N
17.78	8.82	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
17.78	8.82	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
17.78	7.80	Pentacosane	C25H52	wiley7N
17.78	7.80	Heptacosane	C27H56	wiley7N
17.78	7.49	Eicosane	C20H42	wiley7N
17.78	7.49	Eicosane (CAS)	C20H42	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
18.68	12.59	Heneicosane	C21H44	wiley7N
18.68	12.59	Docosane	C22H46	wiley7N
18.68	12.59	Heneicosane (CAS)	C21H44	wiley7N
18.68	12.59	Docosane	C22H46	wiley7N
18.68	9.89	Heptacosane	C27H56	wiley7N
18.68	7.97	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
18.68	7.97	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
18.68	7.35	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
18.68	5.93	Tricosane	C23H48	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
19.56	13.96	Docosane	C22H46	wiley7N
19.56	13.96	Docosane	C22H46	wiley7N
19.56	10.41	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
19.56	10.41	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
19.56	9.61	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
19.56	7.55	Heptacosane	C27H56	wiley7N
19.56	5.63	Octacosane	C28H58	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
20.41	10.83	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
20.41	8.73	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
20.41	8.73	Hexatriacontane	C36H74	wiley7N
20.41	8.05	Pentacosane	C25H52	wiley7N
20.41	7.42	Heptacosane	C27H56	wiley7N
20.41	7.42	Heptacosane	C27H56	wiley7N
20.41	6.85	Docosane	C22H46	wiley7N
20.41	6.85	Docosane	C22H46	wiley7N
20.41	5.78	Tricosane	C23H48	wiley7N
20.41	5.78	Octacosane	C28H58	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
20.96	23.88	Dotriacontane	C32H66	wiley7N
20.96	7.28	Docosane, 11-decyl-	C32H66	wiley7N
20.96	7.00	Docosane, 7-hexyl-	C28H58	wiley7N
20.96	5.64	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)	C26H54	wiley7N
20.96	5.64	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54	wiley7N
20.96	4.54	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	C54H108Br2	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
21.21	13.76	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
21.21	9.99	Heptacosane	C27H56	wiley7N
21.21	7.25	Pentacosane	C25H52	wiley7N
21.21	7.25	Octacosane	C28H58	wiley7N
21.21	6.69	Hexacosane	C26H54	wiley7N
21.21	6.43	Nonacosane	C29H60	wiley7N
21.21	6.43	Nonacosane	C29H60	wiley7N
21.21	5.93	Tetratetracontane	C44H90	wiley7N
21.21	5.70	Tetracosane	C24H50	wiley7N
21.21	5.04	Dotriacontane	C32H66	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
21.74	13.68	Nonacosane	C29H60	wiley7N
21.74	13.68	Nonacosane	C29H60	wiley7N
21.74	11.55	Dotriacontane	C32H66	wiley7N
21.74	7.69	Heptacosane	C27H56	wiley7N
21.74	7.69	Heptacosane	C27H56	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
21.99	16.27	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
21.99	9.86	Heptacosane	C27H56	wiley7N
21.99	9.86	Octacosane	C28H58	wiley7N
21.99	9.86	Octacosane	C28H58	wiley7N
21.99	7.75	Nonacosane	C29H60	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
22.73	13.38	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N
22.73	12.86	Nonacosane	C29H60	wiley7N
22.73	12.86	Nonacosane	C29H60	wiley7N
22.73	10.36	Tetratetracontane	C44H90	wiley7N
22.73	9.16	Heptacosane	C27H56	wiley7N
22.73	7.38	Octacosane	C28H58	wiley7N
22.73	6.23	Dotriacontane	C32H66	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
23.44	19.55	Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	wiley7N
23.44	13.41	Heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	wiley7N
23.44	10.54	Pentatriacontane	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	wiley7N
23.44	7.44	Octacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	wiley7N
23.44	5.55	Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	wiley7N
23.44	5.33	Tetratetracontane	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
24.12	20.53	Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	wiley7N
24.12	20.53	Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	wiley7N
24.12	13.67	Heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	wiley7N
24.12	10.20	Pentatriacontane	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	wiley7N
24.12	7.00	Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
24.78	22.77	Heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	wiley7N
24.78	6.69	Tetratetracontane	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	wiley7N
24.78	6.17	Pentatriacontane	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
25.00	21.44	Dotriacontane	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	wiley7N
25.00	13.85	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	C <sub>54</sub> H <sub>108</sub> Br <sub>2</sub>	wiley7N
25.00	12.23	Borane, diethylmethyl- (CAS)	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> B	wiley7N
25.00	12.23	HAHNFETT		wiley7N
25.00	5.57	1-Hexacosene	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	wiley7N

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
25.39	25.94	Heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	wiley7N
25.39	22.92	Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	wiley7N
25.39	22.92	Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	wiley7N
25.39	6.86	Pentatriacontane	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	wiley7N

**Çizelge 4.2.** (Devam)

RT	Probability	Name	Molecular Formula	Library
25.99	23.54	Dotriacontane	C32H66	wiley7N
25.99	17.09	Heptacosane	C27H56	wiley7N
25.99	13.43	Nonacosane	C29H60	wiley7N
25.99	13.43	Nonacosane	C29H60	wiley7N
25.99	5.31	Pentatriacontane	C35H72	wiley7N

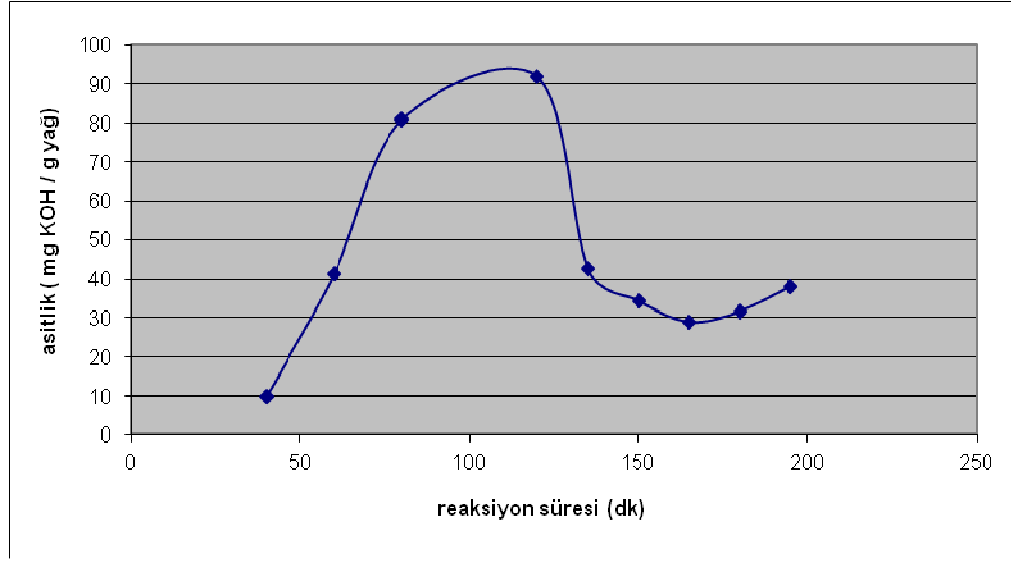
#### 4.2. Polietilenin Piroliz Ürününün Hidrojenasyon Deney Bulguları

Hidrojenasyon deneyi için piroliz sıvı ürününden 452,5 g alındı. Piroliz sıvı ürününün iyot sayısı ortalama 100 g / 100 g yağ ve hidrojenizasyon sonucu elde edilen ürünün iyot sayısı, 38 g / 100 g yağ olarak hesaplandı. Bu verilere göre 21 saatlik reaksiyon süresi sonunda piroliz sıvı ürününün %62'sinin hidrojenize olduğu tespit edildi.

#### 4.3. Polietilenin Hidrojenasyon Ürününün Sülfonasyon Deney Bulguları

Hidrojenasyon sonucu elde edilen %62 oranında parafinik yapılu ürünün 95 g'ı sülfonasyon deney düzeneğinde SO<sub>3</sub> gazı ile sülfonasyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda, 73 g (%77) sülfonasyon ürünü alındı. Bir miktarının, cidarda kaldığı gözlemlendi.

15 dakikada bir alınan sülfonasyon numunelerinin, asit sayısı ölçüldü. Elde edilen verilere göre Reaksiyon Süresi – Asitlik Sayısı grafiği (Şekil 4.2) çizildi.



**Şekil 4.2.** Sülfonasyon Ürününün Reaksiyon Süresi-Asitlik Sayısı Grafiği

Maksimum asitlik sayısı (120. dakikada) değeri, 92,04 mg KOH / 100 g yağ olarak elde edildi. Bu durumda sülfonasyon dönüşüm oranı, tam sülfonasyon durumu için hesaplanan teorik değer olan 246,4 mg KOH / 100 g yağ değerine göre %37 olarak bulundu.

#### 4.4. Piroliz Sıvı Ürününün SO<sub>3</sub> Gazı ile Sülfonasyon Deneyi Bulguları

Piroliz sıvı ürününden 30 g sülfonasyon reaksiyon düzeneğindeki sülfonasyon cam reaktörüne konuldu ve reaktöre sadece kükürt trioksit gazı gönderildi. Bu esnada reaktör sıcaklığı, 40°C'ye set edildi. 5 saatlik reaksiyon sürecinde saatte bir numune alınarak kalorimetrik analizleri ve yanma sonucu suda çözünen kükürt analizleri yapıldı (Çizelge 4.3).

Analiz sonuçlarından hesaplanabilir bir kükürt değeri elde edilemedi.

**Çizelge 4.3.** Piroliz sıvı ürününün SO<sub>3</sub> gazı ile sülfonasyon ürünlerinin analiz sonuçları

Numunenin Alındığı Süre	Kalori Değeri (cal/g)	%S
1nci saat	11030	-
2nci saat	11040	-
3ncü saat	10050	-
4ncü saat	11030	-
5nci saat	11040	-

#### 4.5. Piroliz Sıvı Ürününün SO<sub>2</sub> Gazı ile Sülfonasyon Reaksiyon Sonuçları

Piroliz sıvı ürününden 30 g sülfonasyon reaksiyon düzeneğindeki sülfonasyon cam reaktörüne konuldu ve reaktöre sadece kükürt dioksit gazı gönderildi. Bu esnada reaktör sıcaklığı, 40°C'ye set edildi. 5 saatlik reaksiyon sürecinde saatte bir numune alınarak kalorimetrik analizleri ve yanma sonucu suda çözünen kükürt analizleri yapıldı (Çizelge 4.4).

Analiz sonuçlarından hesaplanabilir bir kükürt değeri elde edilemedi

**Çizelge 4.4.** Piroliz sıvı ürününün SO<sub>2</sub> gazı ile sülfonasyon ürünlerinin analiz sonuçları

Numunenin Alındığı Süre	Kalori Değeri (cal/g)	%S
1nci saat	11030	-
2nci saat	11050	-
3ncü saat	11040	-
4ncü saat	11030	-
5nci saat	11040	-



#### 4.6. Piroliz Sıvı Ürününün Oleum ile Sülfonasyon Deney Bulguları

Sülfonasyon reaksiyonu için piroliz sıvı ürününden 90 g alınarak manyetik karıştırıcılı reaktöre konuldu ve karıştırma ortamında damla damla 90 g oleum ilave edildi. 3 saatlik reaksiyon sürecinde yarım saatte bir numune alınarak kalorimetrik analizleri ve yanma sonucu suda çözünen kükürt analizleri yapıldı (Çizelge 4.5).

Analiz sonuçlarından sülfonasyon için oleumun tek başına yeterli olmadığı görüldü.

**Çizelge 4.5.** Piroliz sıvı ürününün oleum ile sülfonasyon ürünlerinin analiz sonuçları

Numunenin Alındığı Süre	Kalori Değeri (cal/g)	%S
30 uncu dakika	10780	1,2
60 ıncı dakika	10210	1,6
90 ıncı dakika	10050	1,7
120 inci dakika	10140	1,5
180 inci dakika	10180	1,4

#### 4.7. Piroliz Sıvı Ürününün Oleum ve Kükürt Gazları ile Sülfonasyon Deney Bulguları

Sülfonasyon deneylerinde zaman parametresinin değerlendirilmesinde ilk numune, piroliz ürününe oleum eklenmesinin tamamlanmasından sonra SO<sub>2</sub> gazının reaktöre verilmeye başlandığı zamanda (t<sub>0</sub>) alındı.

#### 4.7.1. Oleum miktarının değişiminin, sülfonasyon derecesine etkisi ile ilgili bulgular

90 g piroliz sıvı ürününe karşılık, oleumun 25 g, 35 g, 45g, 55 g ve 65 g miktarları ile yapılan sülfonasyon deneyinde yarım saatlik periyotlarla alınan numenelerin kükürt analizlerine göre elde edilen veriler, Çizelge 4.6'dan Çizelge 4.10'a kadarki çizelgelerde gösterilmiştir. Çizelgelerde en yüksek kükürt oranının elde edildiği reaksiyon süresini vęösteren satır koyu renkte gösterilmiştir. Örneğin Çizelge 4.6.'ya göre 90 g polietilenin piroliz sıvı ürününe karşılık 25 g oleum ilavesi ile yapılan sülfonasyon reaksiyonu için 60'ncı dakikada alınan P90S25T0t60 kodlu numune, en yüksek yanabilir kükürt değeri dolayısıyla sülfonasyon derecesine (%1,53) sahip üründür.

**Çizelge 4.6.** 90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 25 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	% S
P90S25T0t0	0			1,26
P90S25T0t30	30	x		1,48
<b>P90S25T0t60</b>	<b>60</b>	<b>x</b>		<b>1,53</b>
P90S25T0t90	90	x		1,47
P90S25T0t120	120		x	1,49
P90S25T0t150	150		x	1,46
P90S25T0t180	180		x	1,44

**Çizelge 4.7.** 90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 35 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S35T0t0	0			1,27
P90S35T0t30	30	x		1,48
P90S35T0t60	60	x		1,32
P90S35T0t90	90	x		1,30
P90S35T0t120	120		x	1,45
<b>P90S35T0t150</b>	<b>150</b>		<b>x</b>	<b>1,48</b>
P90S35T0t180	180		x	1,47

**Çizelge 4.8.** 90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S45T0t0	0			3,86
P90S45T0t30	30	x		4,37
<b>P90S45T0t60</b>	<b>60</b>	<b>x</b>		<b>4,78</b>
P90S45T0t90	90	x		4,26
P90S45T0t120	120		x	4,04
P90S45T0t150	150		x	3,47
P90S45T0t180	180		x	3,41

**Çizelge 4.9.** 90 g Polietilen Piroлиз Sıvısı- 55 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S55T0t0	0			3,46
P90S55T0t30	30	x		3,71
P90S55T0t60	60	x		4,11
P90S55T0t90	90	x		4,07
P90S55T0t120	120		x	4,17
<b>P90S55T0t150</b>	<b>150</b>		<b>x</b>	<b>4,21</b>
P90S55T0t180	180		x	4,19

**Çizelge 4.10.** 90 g Polietilen Piroлиз Sıvısı- 65 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S65T0t0	0			2,03
P90S65T0t30	30	x		2,19
P90S65T0t60	60	x		2,06
<b>P90S65T0t90</b>	<b>90</b>	<b>x</b>		<b>2,74</b>
P90S65T0t120	120		x	2,62
P90S65T0t150	150		x	2,56
P90S65T0t180	180		x	2,55

Yukarıdaki çizelgelerde en yüksek kükürt oranını içeren deney numunelerine ait veriler Çizelge 4.11’de bir araya getirildiğinde en yüksek sülfonasyon derecesi, 90 g piroliz 45 g oleum karışımı ile 60’ıncı dakikada elde edildi.

**Çizelge 4.11.** En Yüksek Kükürt Oranının Elde Edildiği Polietilen Piroliz Sıvısı-Oleum Girdi Oranları

Numune Kodu	Piroliz Ürünü Miktarı (g)	Oleum Miktarı (g)	Reaksiyon Süresi (dk)	%S
P90S25T0t60	90	25	60	1,53
P90S35T0t150	90	35	150	1,48
<b>P90S45T0t60</b>	90	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>4,78</b>
P90S55T0t150	90	55	150	4,21
P90S65T0t90	90	65	90	2,74

Bundan sonraki çalışmalarda en kısa reaksiyon süresinde en fazla dönüşümün elde edildiği piroliz-oleum oranı, 90:45 olarak esas alındı.

#### 4.7.2. Sıcaklık değişiminin, sülfonasyon derecesine etkisi ile ilgili bulgular

Piroliz-oleum oranı 90:45 alınarak 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’de sülfonasyon deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.12’den Çizelge 4.15’e kadarki çizelgelerde verilmiştir.

**Çizelge 4.12.** 90 g Polietilen Piroliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 20°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S45T20t0	0			3,78
P90S45T20t30	30	x		4,26
<b>P90S45T20t60</b>	<b>60</b>	<b>x</b>		<b>5,54</b>
P90S45T20t90	90	x		5,52
P90S45T20t120	120		x	4,48
P90S45T20t150	150		x	4,89
P90S45T20t180	180		x	4,68

**Çizelge 4.13.** 90 g Polietilen Piroлиз Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 30°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S45T30t0	0			3,92
P90S45T30t30	30	x		4,79
P90S45T30t60	60	x		5,63
<b>P90S45T30t90</b>	<b>90</b>	<b>x</b>		<b>6,02</b>
P90S45T30t120	120		x	5,98
P90S45T30t150	150		x	5,96
P90S45T30t180	180		x	5,81

**Çizelge 4.14.** 90 g Polietilen Piroлиз Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 40°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dk)	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S45T40t0	0			3,81
P90S45T40t30	30	x		4,78
P90S45T40t60	60	x		5,27
P90S45T40t90	90	x		5,49
<b>P90S45T40t120</b>	<b>120</b>		<b>x</b>	<b>5,97</b>
P90S45T40t150	150		x	5,83
P90S45T40t180	180		x	5,79

**Çizelge 4.15.** 90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre 50°C Reaksiyon Sıcaklığında Sülfonasyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Ürünün Yanabilen Kükürt Miktarı

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	%S
P90S45T50t0	0			3,78
P90S45T50t30	30	x		3,42
P90S45T50t60	60	x		3,47
P90S45T50t90	90	x		3,91
<b>P90S45T50t120</b>	<b>120</b>		<b>x</b>	<b>4,02</b>
P90S45T50t150	150		x	3,68
P90S45T50t180	180		x	3,72

Yukarıdaki çizelgelerde en yüksek kükürt oranını içeren deney numunelerine ait veriler Çizelge 4.16’da bir araya getirildiğinde en yüksek kükürt oranı (%6,02), 30°C sıcaklıkta ve 90 dakika reaksiyon süresine sahip üründe elde edildi.

**Çizelge 4.16.** 90 g Polietilen Piroiliz Sıvısı- 45 g Oleum Girdi Miktarlarına Göre Sülfonasyon Reaksiyonunun Sülfonasyon Derecesinin Sıcaklıkla Değişimi

Numune Kodu	Sıcaklık °C	Reaksiyon Süresi (dk)	%S
P90S45T0t60	0	60	4,78
P90S45T20t60	20	60	5,54
<b>P90S45T30t90</b>	<b>30</b>	<b>90</b>	<b>6,02</b>
P90S45T40t120	40	120	5,97
P90S45T50t120	50	120	4,02

#### 4.8. Sülfonasyon Oranına Göre Ürün Verimi

Sülfonasyon reaksiyonuna maruz bırakılan karışımdan belirli zaman periyotlarında alınan numuneler, faz farkına göre ayrılarak elde edilen üst faz tartıldıktan sonra sülfonasyon dereceleri tayin edildi. En yüksek kükürt oranının (%6,02) elde edildiği 40°C sıcaklık ve 90 dakika reaksiyon süresine sahip numune miktarı, 21,6 g ve bu numunenin fazlarına ayrılması ile elde edilen üst fazın miktarı, 17 g olarak bulundu.

Piroliz ürününün molekül ağırlığının 360 g/mol, SO<sub>3</sub> molekül ağırlığı 80 g/mol ve kükürdün molekül ağırlığı 32 g/mol olduğundan, toplam 440 g/mol sülfone kütlede, kükürt oranı 32 g olduğuna göre verim;

$$17 \text{ g üst faz} \times \%6,02 \text{ S} = 1,02 \text{ g S}$$

$$90 \text{ g reaksiyona giren piroliz sıvısı miktarı} \times \frac{1,02 \text{ g S}}{21,6 \text{ g ürün}} = 4,25 \text{ g S}$$

$$\frac{4,25 \text{ g S} \times 440 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ sülfone ürün}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ S}} = 58,4 \text{ g sülfone ürün}$$

$$\text{Verim} = \frac{58,4 \text{ g sülfone ürün}}{90 \text{ g piroliz sıvısı}} \times 100 = \%65$$

Elde edilen Sülfonasyon ürününün FT-IR spektrum değerine (Şekil 4.3'e göre %T= ~78), karşılık gelen % S değeri, Şekil 3.12'de yer alan %T-%S kalibrasyon eğrisine göre yaklaşık %6,2 olup bu değer, kimyasal yöntemle (SO<sub>4</sub> olarak çöktürme) elde edilen kükürt değerini (%6,02) destekler niteliktedir .





**Şekil 4.3.** 90:45 Piroliz Ürünü-Oleum Karışımının 30°C’de 90 dk.’da Sülfonasyon Ürününün FT-IR Spektrumu

Elde edilen piroliz ürününün kalorimetrik değerine(8864 cal/g) karşılık gelen %S değeri, Şekil 3.13’te yer alan kalori-%S kalibrasyon eğrisine göre yaklaşık % 6,8 olup bu değer, diğer analiz metotları ile elde edilen %S değerleri ile paralellik göstermektedir.

Toplam aktif madde miktarı ile ilgili hesaplama yöntemi ile sülfone ürünün toplam yüzey aktif maddesi aşağıdaki verilere göre %95 olarak hesaplandı.

$$\%Sülfatlanmayan\ madde\ miktarı = (173,60 - 171,33) \times \frac{100}{5} = \% 45,4$$

171,33; Sabit tartıma getirilen balonun ağırlığı (g)

173,6; Sabit tartıma getirilen balon + kalıntının ağırlığı (g)

5; Alınan örnek miktarı (g)

$$\% \text{Alkolde çözünen madde miktarı} = (186,45 - 183,96) \times \frac{100}{5} = \%49,8$$

183,96; Sabit tartıma getirilen balonun ağırlığı (g)

186,45; Sabit tartıma getirilen balon + kalıntının ağırlığı (g)

5 ; Alınan örnek miktarı (g)

$$\% \text{Toplam aktif madde} = 45,4 + 49,8 = 95,2$$

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), plastik atıkların kimyasal yolla değerlendirilmesi ve petrol için tahsis edilen kaynaklardan tasarruf edilmesine yönelik olarak yüzey aktif maddesinin elde edilmesi prosesinde kullanıldı.

Polietilen önce katalitik piroliz işlemine tabi tutularak piroliz sıvı ürünü elde edildi. Bu ürün, bir sonraki proseste kullanılmak üzere muhafaza edildi.

Polietilenin piroliz ürününün, GC-MS analizine göre yaklaşık yarı yarıya parafinik ve olefinik yapıda olduğu tespit edildi.

Piroliz ürünüdeki olefinik yapının hidrojenasyon reaksiyonu ile doyurulması sonucu elde edilecek parafinik yapının tek adımda sülfonasyonu hedeflendi. Piroliz sıvısının hidrojenasyonu deneyinde 120'nci dakikadan sonra asitlik sayısının düşmesi, bu süreden sonra sülfonasyon reaksiyonunun oksidasyon reaksiyonuna dönüşerek yapıdaki  $-SO_3H$  grubunun ayrıldığı şeklinde değerlendirildi (Sowa *et al.* 1996).

Ön hazırlık işleminin uzun sürmesi, reaksiyonun en az 20 saat devam etmesi, bu süre sonunda da ancak %62 dönüşüm elde edilmesi, sülfonasyon işleminde hidrojenasyon işleminin kullanılmasının rantabl olmadığı sonucu elde edildi. Bu sebeple, çalışmalarda hidrojenasyon ile ilgili çalışmalara bu aşamadan sonra son verildi.

Piroliz ürünü, kükürt trioksit, kükürt dioksit ve oleum ile ayrı ayrı sülfonasyon reaksiyonuna tabi tutulduğunda düşük verimli sülfone ürün elde edildi.

Piroliz ürününe oleum katılmasının şiddetli ekzotermik olması nedeniyle ürünün bozulmaması için oleumun piroliz sıvı ürününe katılımının damla damla ve buzla soğutulmuş ortamda gerçekleştirilmesinin gerekli olduğu sonucuna varıldı.

Sülfonasyon reaksiyonunda parafinik yapının sülfone olması için piroliz-oleum karışımı kükürt dioksit ile reaksiyona tabi tutuldu ve sonra olefinik yapının sülfone olması için deneye kükürt trioksit ile devam edildi.

Sülfonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen sülfonasyon ürününün bünyesindeki reaksiyona girmemiş oleumun ortamdaki uzaklaştırılmasında, sülfone ürünün aksine oleumun sudaki çözünürlüğü esas alınmıştır. Ancak sülfone ürün su ile karıştırıldığında elde edilen karışımın süspansiyon oluşturması nedeniyle ayırmada sorunla karşılaşmıştır. Yapılan denemeler sonucunda yaklaşık olarak 20 g sülfone ürün numunesinin 15-20 ml su ile karıştırılması durumunda gözle görülebilir bir faz ayrımı elde edilmiştir. Daha fazla su ilavesinde süspansiyon nedeniyle gözle görülebilir faz ayrımı elde etmek mümkün olmamıştır.

Elde edilen ürünün sülfonasyon derecesinin tespiti için kimyasal (yanma sonu elde edilen suda çözünen kükürdün  $BaCl_2$  ile  $BaSO_4$  halinde çöktürülmesi), kalorimetrik ve FT-IR spektrum analiz yöntemleri kullanıldı ve birbirleri ile yaklaşık paralel sonuçlar elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçların doğruluğunun teyidi için LABSA ürünü, referans numune olarak kullanılmıştır. Yapısında kükürt bulunmayan piroliz sıvı ürününe LABSA'nın değişen miktarlarında girdileri yapılarak elde edilen karışımların sülfonasyon derecesine yönelik analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda LABSA ürünündeki kükürt oranı da dikkate alınarak %Kalori değeri -%S ve %T - %S kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Numune hazırlamada, numune almada ve analizlerde yapılabilecek hatalar dikkate alındığında elde edilen sonuçların, referans değerler ile paralellik arz ettiği görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilen deneysel bulgular, alçak yoğunluklu polietilenin pirolizi sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürününün sülfonasyonunda en yüksek dönüşümün, 30-40°C sıcaklık aralığında 90:45 piroliz sıvı ürünü-oleum oranında ve kükürdün 0,4 L/dk primer hava ve 0,2 L/dk sekonder hava beslemesi ile yakılması

sonucunda elde edilen kükürt gazları ile 90 dakika reaksiyon süresi sonucunda %65 olarak elde edilebileceğini göstermiştir.

Sülfonasyon reaksiyonlarında sıcaklığın 30-40°C'nin üzerine çıkarılmasının, ürün verimini düşürdüğü görülmüştür.

Elde edilen sülfone ürünün 1 N NaOH çözeltisi ile nötralize edilmesi sonucunda sülfone ürünün sodyum tuzu diğer bir ifade ile yüzey aktif maddesi elde edilmiştir.

Elde edilen yüzey aktif maddesinin toplam aktif madde miktarı, %95 olarak hesaplanmıştır.

Sülfone ürününün, suda çözünen oleum içeren kısmından su ile faz oluşturularak ayırma işleminde faz ayırımının net olmaması nedeniyle bir kısım sülfone olmuş ürünün, oleum fazında kalmış olabileceği ve gerçekte verimin daha yüksek bir değere sahip olabileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmalar sonucunda polietilenden %65 verimde yüzey aktif maddesi elde edilmiş olmasının, plastik atıkların kimyasal geri kazanımı çalışmaları için iyi bir örnek olduğu sonucuna varılmıştır .

**KAYNAKLAR**

- Achilias D.S., Roupakias C., Megalokononimos P., Lappas A.A., Antonakou E.V., (2007). "Chemical Recycling of Plastic Wastes Made from Polyethylene (LDPE and HDPE) and Polypropylene (PP)", Journal of Hazardous Materials.
- Alagöz R., Bilgesü A. Y., Alibeyli R., Koç A., Şimşek E. H., Karaduman A., (2002). "AYPE Plastik Atıkların Vakum Altında Isıl Bozundurulmasının Optimum Koşullarının Bulunması", 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-5, Ankara.
- Alkan, C., Dumanlı, A.G., Aras, L., (2006). "Sulfonation Degree Determination of Polystyrene Ionomers by Using Adiabatic Bomb Calorimeter", Journal of Applied Polymer Science, Vol.100, 4684-4688.
- Alpar S.R., Hakdiyen İ., Bigat T.,(1971). "Sınai Kimya Analiz Metodları", Cilt 1; Baskı 4, İstanbul Üniversitesi Yayın No. 1601, Kimya Fakültesi yayın No. 7
- Angyal A., Miskolczi N., Bartha L., Valkai I., (2009). "Catalytic Cracking of Polyethylene Waste in Horizontal Tube Reactor", Polimer Degredation and Stability 94, p.1678-1683.
- Assunção R.M.N., Royer B., Oliveira J.S., Filho G.R., Motta L.A.C., (2005). "Synthesis Characterization and Application of the Sodium Poly(styrenesulfonate) Produced from Waste Polystyrene Cups as an Admixture in Concrete", Journal of Applied Polymer Science Volume 96, Issue5, Pages 1534-1538.
- Bektaşoğlu S., Baktaş B.(2008). "Temizlik Maddeleri", T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi.
- Braz J., (2003). "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", Journal of the Brazilian Chemical Society Chem. Soc. vol.14 no.5 São Paulo.
- Broze, G., (2003). Handbook of Detergents, Part A: Properties. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Broze G., (2003). Handbook Of Detergents, Part A: Properties, p.12-14; Colgate-Palmolive Research and Development, inc. Milmort, Belgium.
- Demirci B., (2009) PAGEV/PAGDER Genel Sekreteri, "Türk Plastik Sektörü 2008 Yılı Değerlendirmesi ve 2009 Yılı Beklentileri Raporu"
- Fırat R.U., (1996). Plastik Atıkların Katalitik Ortamda Isıl Bozunması.Y.Lisans Tezi, A.Ü.Fen Bilimleri enstitüsü, A.Ü. Fen Fak.Kim.Müh.Böl.
- Gilbert E.G., Veldhuis B., (1957). "Sulfonation with Sulfur Trioxide Petroleum Lubricant Raffinates" Ind. Eng. Chem., 49 (1), p 31-38.
- Ghanbarzadeh.A., Akbarinezhad E., (2006). "Sulfonation of Base Oils as Corrosion Inhibitor for Temporary Protection of Steel in Atmospheric Environment", Research Institute of Petroleum Industry, Progress in Organic Coatings 56, p.39-45.
- Groot W.H. de., (1991). "Sulfonation of 20%Oleum", Sulfonatin Tecnology in the Detergent Industry, Published by Kluwer Academic Publishers, p 10.

- Hegberg, B.A., Hallenbeck, W. H., Brenniman, G. R., (1993). "Plastics Recycling Rates" *Resource, Conservation and Recycling*, 9, p.89-107.
- Ikura, M., Stanciulescu, M., F. Kelly, J., (1999). "Short Contact Time Thermal Cracking of Carbonaceous Wastes to Alpha Olefines" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, p. 89-105.
- Ipatieff V.N. (1936). "Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures" *Hydrocarbon Chemistry*, Macmillan, New York, p.673.
- Ishihara Y., Nanbu H., Ikemura T. and Takesue T., (1990). "Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor System", *Fuel*, 69.
- Kaminsky, W., Kim J. S., (1999). "Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 127-134.
- Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M., Song, C., (2003). "Catalytic and Thermal Degradation of High-Density Polyethylene in Vacuum Gas Oil Over Non-Acidic and Acidic Catalysis", *Applied Catalysis, A: General*, Volume 242, p.51-62.
- Koç A., Bilgesu A. Y., Alibeyli R., Koçak M.Ç., (2004). "A factorial Experimental Design for Oxidative Thermal Decomposition of Low-Density Polyethylene Waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 72, Issue 2, p.309-315.
- Mastral, F. J., Esperanza, E., Garcia, P., and Juste, M. (2002). "Pyrolysis of HDPE in a fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, p.1-15.
- Metecan I.H., Özkan R.A., İşler R., Yanik J., Sağlam M., and Yüksel M., (2005). "Naphtha Derived from Polyolefins" *Fuel*, 84(5), s.479-631.
- Miskolczi N., Bartha L., Deak G., Jover B. and Kallo D., (2004). "Thermal and Thermo-Catalytic Degredation of High-Density Polyethylene Waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 72, Issue 2, p.235-242.
- Onu P., Vasile C., Ciocilteu S., Iojoiu E., Darie H., (1999). "Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropilene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, p.145-153.
- Orbay, M., (1990). "Plastik Atıkların Değerlendirilmesi" *Plastik* 32-37.
- Segalas, H.A., Witter W.D., (1975). Inc., New York City, *Synthetic Detergents: Basics*, p.77, *Hydrocarbon Processing*.
- Schirmer J., Kim J. S., Klemm E., (2001). "Catalytic Degradation of Polyethylene using Thermal Gravimetric Analysis and a Cycled-Spheres-Reactor." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 205-217.
- Smith K., Pollaud G.M., Matthews I., (1999). "Selective Production of 1-arylalkenes", *Green Chemistry*, 1, p 75-81.
- Sowa M.G., Fischer D., Eysel H.H., Mantsch H.H., (1996). " FT-IR PAS Depth Profiling Investigation of Polyethylene Surface Sulfonation", *Journal of Molecular Structure* 379, p 77-85.
- Sulkowski W.W, Wolinska A., Szoltysik B., Bajdur W.M., and Sulkowska A., (2005). "Preparation and Properties of Flocculants Derived from Polystrene Waste", *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, Issue 2, p. 272-280.

- Şahin, A., Balbaşı, M., Ar İ., (2009). “Borik Asit ve Boron Fosfat Destekli Sülfolanmış Polistirenn/Polivinil Alkol Kompozit Membran Sentezi ve karakterizasyonu”, Gazi Üniv.Müh.Mim.Fak.Der. Cilt 24, No 1, 137-144.
- United States Patent 4183867, “Method for Preparation of İnternal Olefin Sulfonate”.
- United States Patent 5322957, “Process for the Production of Partial Glyceride Sulfates”
- United States Patent 5488148, “Process for Sulfonating Internal Olefins”
- Walter M.W., (2004). St. Hugh's College.
- Watanabe M., Mochiduhi M., Sawamoto S., Adchiri T., Arici K., (2001). “Partial Oxidation of n-Hexadecane and Polyethylene in Supercritical Water”, Journal of Supercritical Fluids, 20, p. 257-266.
- Wu J.C., Wang B.H., Zhang D.L., Song G.F., Yuan J.T., Liu B.F., (2001). “Production of p-toluenesulfonic Acid by Sulfonating Toluen with Gaseous Sulfur Trioxide”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Volume 76, Issue 6, Pages 619-623.
- Ying, G. G., (2006). “Fate, Behavior and Effects of Surfactants and Their Degradation Products in The Environment”, Environment International, Volume 32, Issue3, p 417-431.



## ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Erzurum'da doğdum. 1984 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 1996 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans diploması ile mezun oldum. Halen TSK bünyesinde rütbeli idareci mühendis olarak görev yapmaktayım.

Ragıp Ufuk FIRAT