

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PLASTİK ATIKLARIN OKSİDATİF ve İNERT ORTAMDA
ISIL VE KATALİTİK BOZUNMA İLE
KARBOKSİLLİ ASİTLERE
DÖNÜŞÜMÜ

Adil KOÇ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2003

131433

Her hakkı saklıdır

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ danışmanlığında, Adil KOÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 25/07/2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ÖZDURAL



Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ



Prof. Dr. Ahmet BİÇER



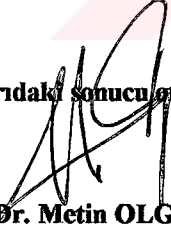
Prof. Dr. Hasip YENİOVA



Doç Dr. Burhanettin ÇİÇEK



Yukarıdaki sonuçları onaylıyorum



Prof. Dr. Metin OLGUN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PLASTİK ATIKLARIN OKSİDATİF ve İNERT ORTAMDA ISIL VE KATALİTİK BOZUNMA İLE KARBOKSİLLİ ASİTLERE DÖNÜŞÜMÜ

Adil KOÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Bu çalışmada, plastik malzemeler içinde en çok kullanılan ve buna bağlı olarak en çok atık oluşturan Alçak Yoğunluklu Polietilen Plastikler materyal olarak seçilmiş, bu materyallerin oksidatif ortamda katalitik ve katalitik olmayan reaksiyon koşullarında bozundurulması değişik deney sistemlerinde çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar başlıca yarı kesikli ve sürekli olarak çalışan iki deney düzeneğinde yapılmıştır. Yarı kesikli çalışan deney düzeneğinde, reaksiyon ortamı istenen sıcaklık değerine geldikten sonra plastik kesikli bir şekilde reaktöre beslenmiş ve daha sonra reaksiyon ortamına istenen akışta hava gönderilerek reaksiyon başlatılmıştır. Sürekli sistemde ise, polimer önce bir ön ısıtma sistemi ile 220 °C'a kadar ısıtılarak akışkanlaştırılmıştır. Daha sonra bu viskoz akışkan, değişken güç kaynağı ile çalışan bir motorla dönebilen bir sonsuz vida ile daha önce istenen sıcaklık değerine set edilmiş olan reaktöre alttan verilmektedir. Bu sırada reaktöre üstten istenen akış değerinde hava gönderilerek reaksiyon başlatılmıştır. Benzer çalışmalar birinci reaktöre seri halde bağlanmış bulunan ikinci bir reaktörde metalik bakır ve CoMo katalizörleri kullanılarak da yapılmıştır. Reaksiyon ortamını terk eden gaz-buhar karışımından ortam koşullarında ve tuz-buz karışımında yoğunlaşabilen ürünler toplandıktan sonra geri kalan gaz karışımı atmosfere bırakılmıştır.

Yarı kesikli çalışan deney düzeneği için deneysel tasarım yöntemi uygulanarak yapılan çalışmalar sonucu sıvı ürün verimi, sıvı ürünlerin asit sayısı, peroksit sayısı ve iyot sayısı tayin edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen sıvı ürün verimi, asit sayısı ve iyot sayısını en iyi temsil eden matematiksel eşitlikler yukarıda belirtilen parametrelere bağlı olarak regresyon analizi ile belirlenmiştir. Prosesde maksimum sıvı ürün verimi, asit sayısı ve iyot sayısı elde etmek için regresyon analizi ile belirlenen eşitlikler optimize edilmiş ve optimum koşullar tayin edilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucunda optimum koşulların: sıcaklık 350 °C, reaksiyon süresi 2 saat ve hava/hammadde oranı 20 ml/g olduğu belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda; maksimum sıvı verimi % 98.5, maksimum asit sayısı 60 ve maksimum iyot sayısı 52 olarak bulunmuştur. Optimizasyon sonucunda bulunmuş olan değerler, deneysel olarak elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

Sürekli çalışan deney düzeneğinde ise yukarıdaki çalışmalar ışığında değişik koşullarda yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin asit sayıları tayin edilmiştir. Katalizör kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sıvı ürün asit sayısı değerlerinin katalizörsüz ortama göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca her iki sistemden de elde edilen ürünler GC/MS sisteminde analizlenerek ürün yapıları incelenmiş ve katalizörlere göre karakterize edilmiştir.

2003, 235 sayfa

ANAHTAR KELİMELEER : Polietilen, Oksidatif piroliz, AYPE, asit sayısı,

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THERMAL AND CATALYTIC DEGRADATION OF PLASTIC WASTES INTO CARBOXYLIC ACIDS in OXIDATIVE OR INERT MEDIA

Adil KOÇ

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

Supervisor : Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

In this work, low density polyethylene plastics which are the most utilized ones within plastic materials were chosen as a material to be worked. Polyethylene plastics are widely used in daily life and form utmost waste. The decomposition of these waste plastics in an oxidative media both with catalytic and non-catalytic reaction conditions were studied in various experimental systems. The experiments were carried out mainly in two different experimental setup. One of the experimental setup run continuously whereas the other operated semi-batchwise.

Having filled up the reactor with plastic in semi-batch experiments, the reaction was initiated by feeding air to the reactor at a desired rate continuously when the reaction medium had reached its required final temperature. On the other hand, in continuous system the polymer was fluidized at first by preheating up to 220 °C. After fluidizing, this viscose fluid fed to the reactor with an adjustable worm screw from lower part of the reactor which was fixed previously to its final temperature. Meanwhile, the reaction was launched by feeding air from upper part of the reactor. Similar studies were also performed in a second reactor which was connected to first reactor in series using catalysts such as metallic copper, cobalt and molibden. After separated from its condensable products, gas mixture which formed during reaction was discharged to air. Liquid products yields, iodine and acid numbers were all determined using experimental design method for semi-batch operated system. The mathematical equations which describes the best value of experimentally obtained values and related to above parameters (iodine, acid and peroxide number) were obtained with regression analysis. Optimum conditions were computed after optimizing these equations in order to get the maximum liquid product yield, acid and iodine number. Optimization results showed that the optimum value of these parameters would be reached when the reaction time was 2 hour, temperature was 350 °C and air to raw material ratio was 20 mL/g. At the optimum condition, maximum liquid yield was % 98.5, maximum acid number was 60 and maximum iodine number was 52. These values were compared with those experimentally obtained.

Acid numbers of the liquid products were assessed for various experiments in continuous system in the light of above experimental works. Acid numbers of liquid products which were obtained with using catalyts were lower than that of obtained without using catalysts. Besides, all liquid products gained from two system were analyzed by GC/MS and product distributions were examined and finally they were characterized according to catalysts.

2003, 235 pages

Key Words : Polyethylene, LDPE, Oxidative pyrolysis, acid number

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde yenilenen teknoloji, beraberinde çeşitli istenmeyen problemler de getirmektedir. Bu problemler içinde belki de en önemlisi çevre kirliliğidir. Çevre kirliliği sıvı atıklardan oluşabildiği gibi katı atıklar da çevrede önemli problemler oluşturmaktadır. Bu çevre problemlerinden biri de plastik atıkların oluşturduğu görsel kirliliktir. Plastik malzemeler belli bir kullanım süresinden sonra atık hale gelmekte ve çevreye bırakılmaktadır. Bunun sonucu olarak hem çevrede hoş olmayan görsel kirlilikler, hemde ekonomik olarak büyük kayıplar oluşmaktadır.

Yapılan çalışmalarda plastik malzemelerin ısı işlemlerle bozundurulması sonucu oluşan çeşitli kimyasal maddelerin petrokimya sanayiinde kullanılabilir özellikte ve kalitede olabildiği belirtilmektedir. Bu çalışmada, plastik malzemeler içinde önemli kullanım alanına sahip olan Alçak Yoğunluklu Polietilenin değişik koşullarda bozundurulması neticesinde elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çalışmalarım sırasında derin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve bu becerilerini bana aktarmaktan çekinmeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında özellikle GC/MS analizlerinde bana her türlü desteği veren Prof. Dr. Taner TOĞRUL'a, Yrd. Doç. Dr. Ali KARADUMAN, Emir H. ŞİMŞEK, Prof. Dr. Rafiq ALİBEYLİ'ye, desteklerinden dolayı DPT'ye, ATEKLAB'ın değerli üyelerine ve SMS A.Ş. sahibi Cahit GÜLER'e ayrıca teşekkür ederim.

Uzun çalışma maratonum sırasında benden her türlü manevi desteklerini esirgemeyen ve gerekli ilgiyi gösteremediğim değerli eşime ve aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

Adil KOÇ

Ankara, Temmuz 2003

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Plastikler.....	4
2.2. Termoplastikler.....	5
2.3. Plastik Malzemelerin Kullanım Alanları.....	11
2.3.1. Polietilenler.....	11
2.3.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE).....	12
2.3.2. Polistiren (PS).....	17
2.3.3. Polipropilen (PP).....	18
2.3.4. Polivinil klorür(PVC).....	19
2.3.5. Polietilen Tereftalat (PET).....	19
2.4. Plastik Atıklar.....	20
2.5. Plastik Atık Geri Kazanımı.....	22
2.6. Plastik Atıkların Kimyasal (Üçüncül) Geri Kazanımında Uygulanan Prosesler.....	25
2.6.1. Piroliz.....	25
2.7. Yağ Alkolleri.....	28
2.8. Yağ Asitleri Üretiminde Yeni Teknolojiler.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1 Yarı-kesikli Çalışan Deney Sistemi.....	53
3.1.1. Akışölçer ve hava pompaları.....	55
3.1.2. Yarı-kesikli çalışan reaktör.....	55
3.1.3. Sıcaklık kontrol üniteleri.....	56
3.1.4. Soğutma sistemleri.....	56
3.2. Sürekli Çalışan Deney Düzenegi.....	57
3.2.1. Plastik besleme ünitesi.....	59
3.2.2. Plastik malzemenin beslenmesinde kullanılan elektrik motoru.....	59
3.2.3. Sürekli çalışan deney sistemi reaktörü.....	60
3.3. Deneysel Çalışma.....	62
3.3.1. Yarı-kesikli deney sistemi.....	62
3.3.2. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi.....	62
3.3.3. Sürekli çalışan deney sistemi.....	66
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	69
4.1 Yarı-Kesikli Deney Sistemi.....	69
4.1.1. Sıvı ürün verimi.....	69
4.1.1.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar.....	70

4.1.1.2. Hava akış hızı sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar.....	75
4.1.1.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar.....	78
4.1.2. C5-C9 Veriminin İncelenmesi.....	84
4.1.2.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar.....	84
4.1.2.2. Hava akış hızları sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar.....	88
4.1.2.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	90
4.1.3. C10-C20 (Ağır Fraksiyon) Veriminin İncelenmesi.....	96
4.1.3.1. Sıcaklık sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	96
4.1.3.2. Hava akış hızı sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	99
4.1.3.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	102
4.1.3.4. Değişik Koşullarda C5-C9 ve C10-C20 Fraksiyonları Veriminin Karşılaştırılması.....	108
4.1.4. Sıvı Ürün Asit Sayısının İncelenmesi.....	114
4.1.4.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava hızlarında reaksiyon süresi ile asit sayısı değişiminin incelenmesi.....	115
4.1.4.2. Sabit hava akış hızında ve değişik sıcaklıklarda asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	118
4.1.4.3. Değişik sıcaklıklarda ve sabit reaksiyon süresinde yapılan çalışmalar.....	122
4.1.5. C5-C9 (Hafif Fraksiyon) Asit Sayısı Değişiminin İncelenmesi.....	126
4.1.5.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak C5-C9 fraksiyonu asit sayısı değişiminin incelenmesi.....	126
4.1.5.2. Hava akış hızları sabit tutularak C5-C9 fraksiyonu asit sayısı değişiminin incelenmesi.....	129
4.5.1.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak diğer faktörlerin C5-C9 fraksiyonu asit sayısına etkisinin araştırılması.....	132
4.1.6. C10-C20 (Ağır Fraksiyon) Asit Sayısı Değişiminin İncelenmesi.....	137
4.1.6.1. Reaksiyon ortamı değişik sıcaklıklarda sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	137
4.1.6.2. Sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar.....	140
4.1.6.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	142
4.1.7. Sıvı Ürün Peroksit Sayısının İncelenmesi.....	149
4.1.7.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	150
4.1.7.2. Hava akış hızları sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	153
4.1.7.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	155
4.1.8. Sıvı Ürün İyot Sayısının İncelenmesi.....	159
4.1.8.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	159
4.1.8.2. Hava akış hızı sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	163
4.1.8.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar.....	165
4.1.9. Elde Edilen Sıvı Ürünün Karakterizasyonu.....	170
4.2. Sürekli Deney Sistemi.....	178
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	189
KAYNAKLAR.....	194
EKLER.....	199

EK 1	200
EK 2	203
EK 3	205
EK 4	207
EK 5	209
EK 6	211
EK 7	213
EK 8	215
EK 9	217
EK 10	219
ÖZGEÇMİŞ	220



SİMGELER DİZİNİ

Te	Erime sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PS	Polistiren
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil klorür
PET	Polietilen Tereftalat



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Yarı-kesikli çalışan deney düzeneği	54
Şekil 3.2. Yarı-kesikli çalışan reaktör	55
Şekil 3.3. Sürekli çalışan deney düzeneği.....	58
Şekil 3.4. Sürekli deney sistemi plastik besleme ünitesi.....	60
Şekil 3.5. Sürekli deney sistemi reaktörü	61
Şekil 3.6. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık için değişen hava akış hızları ve reaksiyon sürelerinde, reaktördeki sıcaklık dağılımının reaksiyon süresi ile değişimi.....	65
Şekil 3.7. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C ve 375 °C sıcaklıklar için değişen hava akış hızları ve reaksiyon sürelerinde, reaktördeki sıcaklık dağılımının reaksiyon süresi ile değişimi.....	66
Şekil 3.8. Sürekli deney sisteminde değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde reaktör boyunca sıcaklık dağılımının değişimi.....	68
Şekil 4.1. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	71
Şekil 4.2. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	72
Şekil 4.3. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	74
Şekil 4.4. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi	75
Şekil 4.5. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	76
Şekil 4.6. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.....	78
Şekil 4.7. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.....	79
Şekil 4.8. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.....	80
Şekil 4.9. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	81
Şekil 4.10. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	82

Şekil 4.11. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	83
Şekil 4.12. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	85
Şekil 4.13. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	86
Şekil 4.14. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	87
Şekil 4.15. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	88
Şekil 4.16. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	89
Şekil 4.17. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	90
Şekil 4.18. Yarı kesikli deney sisteminde, 1.5 saatlik süre ve değişik sıcaklıklarda, reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	91
Şekil 4.19. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	92
Şekil 4.20. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi.....	93
Şekil 4.21. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi.....	94
Şekil 4.22. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi.....	95
Şekil 4.23. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	97
Şekil 4.24. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	98
Şekil 4.25. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	99
Şekil 4.26. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	100

Şekil 4.27. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	101
Şekil 4.28. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	102
Şekil 4.29. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	103
Şekil 4.30. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	104
Şekil 4.31. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 veriminin sıcaklık ile değişimi.....	105
Şekil 4.32. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu veriminin sıcaklık ile değişimi.....	106
Şekil 4.33. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 veriminin sıcaklık ile değişimi.....	106
Şekil 4.34. Yarı-kesikli deney sisteminde 0.15 l/min hava akış hızında elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	108
Şekil 4.35. Yarı-kesikli deney sisteminde, 0.60 l/min hava akış hızında elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	109
Şekil 4.36. Yarı-kesikli deney sisteminde, bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin sıcaklıkla değişimi.....	110
Şekil 4.37. Yarı-kesikli deney sisteminde, iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin sıcaklıkla değişimi.....	111
Şekil 4.38. Yarı-kesikli deney sisteminde, bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin hava akış hızı ile değişimi.....	113
Şekil 4.39. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 350 °C sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvı için, asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	115
Şekil 4.40. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 375 °C sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvı için, asit sayısının temas süresi ile değişimi.....	116
Şekil 4.41. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvı için, asit sayısının temas süresi ile değişimi.....	117
Şekil 4.42. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 0,15 l/min hava akış hızı ve değişik sıcaklıklarda alınan sıvı için, asit sayısının temas süresi ile değişimi.....	118

Şekil 4.43. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 0.60 l/min hava akış hızı ve değişik sıcaklıklarda alınan sıvı için, asit sayısının temas süresi ile değişimi.....	119
Şekil 4.44. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve bir saatlik deney süresi sonunda alınan sıvının, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	120
Şekil 4.45. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve 1.5 saatlik deney süresi sonunda alınan sıvı için, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	121
Şekil 4.46. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve 2 saatlik deney süresi sonunda alınan sıvı için, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	122
Şekil 4.47. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 1 saat reaksiyon süresinde ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının, asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	123
Şekil 4.48. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 1.5 saat reaksiyon süresi ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının, asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	124
Şekil 4.49. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 2 saat reaksiyon süresinde ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının, asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	125
Şekil 4.50. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	127
Şekil 4.51. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	128
Şekil 4.52. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	128
Şekil 4.53. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	130
Şekil 4.54. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	131
Şekil 4.55. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	132
Şekil 4.56. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının . C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	133
Şekil 4.57. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	134
Şekil 4.58. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.0 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	135

Şekil 4.59. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda oluşan sıvının 5-C9 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	136
Şekil 4.60. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda oluşan sıvının C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	136
Şekil 4.61. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan oluşan sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	138
Şekil 4.62. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan oluşan sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	139
Şekil 4.63. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	140
Şekil 4.64. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	141
Şekil 4.65. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	142
Şekil 4.66. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	143
Şekil 4.67. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	144
Şekil 4.68. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	145
Şekil 4.69. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda oluşan sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	146
Şekil 4.70. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda oluşansıvının C10-C20 fraksiyonunun sayısının sıcaklıkla değişimi.....	147
Şekil 4.71. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 asit sayısının sıcaklık ile değişimi.....	148
Şekil 4.72. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	150
Şekil 4.73. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	151
Şekil 4.74. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	152

Şekil 4.75. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	153
Şekil 4.76. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	154
Şekil 4.77. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	155
Şekil 4.78. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	156
Şekil 4.79. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.....	157
Şekil 4.80. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının peroksit sayısının sıcaklıkla değişimi.....	158
Şekil 4.81. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	160
Şekil 4.82. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	161
Şekil 4.83. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	162
Şekil 4.84. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	163
Şekil 4.85. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklıklar ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.....	164
Şekil 4.86. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	165
Şekil 4.87. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının hava akış hızı ile değişimi.....	166
Şekil 4.88. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklık ile değişimi.....	167
Şekil 4.89. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklıkla değişimi.....	168
Şekil 4.90. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklık ile değişimi.....	169

Şekil 4.91. Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda yapılan deneylerde elde edilen sıvının GC/MS kromatogramları.....	170
Şekil 4.92. Yarı-kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde oluşan ürünlerin karbon sayılarının gruplara dağılımı.....	173
Şekil 4.93. Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda yapılan deneylerde elde edilen sıvının GC/MS kromatogramları.....	175
Şekil 4.94. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde oluşan ürünlerin karbon sayılarının gruplara dağılımı.....	177
Şekil 4.95. Değişik koşullarda yapılan deneylerden elde edilen GC/MS kromatogramları.....	179
Şekil 4.96. Metalik bakır katalizörlüğünde iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarından elde edilen bileşenlerin karbon sayıları dağılımı.....	181
Şekil 4.97. SiO ₂ yüzeye kaplanmış CoMo katalizörün kullanıldığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarının bileşenlerin karbon sayılarına göre dağılımı.....	183
Şekil 4.98. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve ikinci kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramı.....	184
Şekil 4.99. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve ikinci kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramından alınan bileşik gruplarının karbon sayısının %alan ile değişimi.....	187
Şekil 4.100. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve iki kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramından alınan bileşen gruplarının dağılımı.....	188

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Önemli bazı termoplastiklerin kimyasal formülü, erime sıcaklığı ve camı geçiş sıcaklığı değerleri	6
Çizelge 2.2. Türkiye’de 1990-1999 döneminde kullanılan termoplastikler ve diğer plastiklerin kullanım değerleri ile bu dönemdeki nüfus artış oranlarının karşılaştırılması	6
Çizelge 2.3. Bazı dünya ülkelerinde 1994-1999 döneminde kullanılan termoplastik malzemelerin Türkiye ile karşılaştırılması	7
Çizelge 2.4. Avrupa Birlii ülkelerinde 1998’de kullanılan termoplastik miktarının plastik türlerine göre değişimi	8
Çizelge 2.5. Dünyada termoplastik malzemelerin ülkelerin gelişmişlik durumu ile karşılaştırılması	8
Çizelge 2.6. Türkiye’de 1995-1999 döneminde bazı önemli termoplastikler için öngörülen ve gerçekleşen tüketim değerleri	10
Çizelge 2.7. AYPE ve LAYPE’nin bazı özelliklerinin karşılaştırılması	14
Çizelge 2.8. AYPE ve LAYPE’nin bazı sıcaklıklarda viskozitelerinin karşılaştırılması	14
Çizelge 2.9. PETKİM’de İSO 9002 kalite güvence sistemi ile üretilen AYPE’nin bazı fiziksel özellikleri	16
Çizelge 2.10. PETKİM’de İSO 9002 kalite güvence sistemi ile üretilen YYPE’nin bazı fiziksel özellikleri	17
Çizelge 2.11. Batı Avrupa’da değişik dönemlerde plastik atık oluşumu ve geri kazanım değerleri	22
Çizelge 2.12. Dünyada yağ alkollerinin üretim kapasiteleri	28
Çizelge 3.1. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi için oluşturulan parametreler	63
Çizelge 3.2. Deneysel çalışma planı	64
Çizelge 4.1. Oksidatif piroliz deneyinde elde edilen sıvı ürünlerin yüzde bileşimleri ve analiz değerleri	73
Çizelge 4.2. Değişik koşullarda yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün veriminin değişimi	77
Çizelge 4.3. Polinomial eşitliklerden elde edilen dönüm noktası sıcaklıkları	77
Çizelge 4.4. Değişik hava akış hızlarında ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresinde elde edilen sıvı ürün ve bu sıvının destilasyonu sımcu oluşan diğer fraksiyonların verimleri	107
Çizelge 4.5. 350 ve 400 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı	171
Çizelge 4.6. Yarı-kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler	172
Çizelge 4.7. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler	174

Çizelge 4.8. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler.....	176
Çizelge 4.9. Metalik bakırın katalizör olarak kullanıldığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları.....	180
Çizelge 4.10. Katalizör olarak silica (SiO ₂) yüzeye kaplanmış CoMo katalizörün kullanıldığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları.....	182
Çizelge 4.11. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve ikinci kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramının ürün dağılımı.....	185



1. GİRİŞ

Yaşadığımız yirmi birinci yüzyılda, değişen yaşam koşullarına paralel olarak plastik malzemelerin kullanımı da son derece yaygın bir şekilde artmaktadır. İnsan yaşamında giyim-kuşamdan, yiyecek-içecek maddelerinin ambalajlanmasında ve daha birçok alanda plastik malzemelerin kullanımı gün geçtikçe önemli derecede artış göstermektedir. Kısacası günümüz koşullarında plastik malzemelerin kullanılmadığı bir alan bulmak oldukça güçtür. Her türlü malzemenin ve özellikle gıda maddelerinin ambalajlanmasında rakipsiz, çok yaygın kullanılışı, kısa zamanda teknolojisi değişen elektronik cihazların ana yapı malzemelerinin (televizyon, bilgisayar, v.s.,) otomotiv sanayiinde plastik malzemelerin kullanımı yaygın şekilde artarak sürmektedir. Bu yaygın kullanıma paralel olarak çok fazla miktarda plastik atık oluşturmakta ve çevrede istenmeyen görsel kirliliklere, sonuçları şimdiden kestirilemeyen çevre kirliliklerine sebep olmaktadır.

Kentsel ve endüstriyel katı atıklar içinde (kağıt, cam, metal, plastik, v.s.) plastik atıklar önemli bir yer almaktadır. Ekonomik olarak da genelde petrole dayalı olarak üretilen plastiklerin etkili kaynak kullanımı bakımından geri kazanılır olması önem kazanmaktadır. Aynı zamanda plastik malzemelerin ana girdisi olan petrol kaynakları da sınırlı olduğundan dolayı plastik atıklar petrol kaynaklarının hızla tükenmesine neden olabilmektedir. Bu kadar yaygın olarak kullanılan plastik malzemelerin oluşturduğu atıklar, plastiklerin doğal yapısından dolayı çevrede ortam koşullarına ve UV ışınlarına karşı gösterdikleri direnç nedeniyle bozunmaları uzun yıllar hatta yüzyıllarla ifade edilmektedir. Bu kadar uzun süreli dayanım gösteren plastik malzemelerden oluşan atıkların geri kazanılması konusu güncel bir değer kazanmış bulunmaktadır. Çünkü geri kazanım ile hem sınırlı olan doğal kaynakların daha etkin kullanımı sağlanmakta ve hem de çevre kirliliğinin azaltılması yanında ekonomik olarak büyük kazanım söz konusu olmaktadır.

Son yıllarda özellikle gelişmiş batı ülkelerinde geri kazanımla yeniden kullanılabilir plastik malzemelerin kullanımı için özendirici yasal zorunluluklar getirilmiş

bulunmakta ve hatta bu malzemelerin dışındaki plastiklerin kullanılması durumunda parasal yaptırımların da uygulandığı görülmektedir.

Plastik atıklar genel olarak, proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak sınıflandırılmaktadır. Proses atıkları, üretim aşamasında ve sonrasında, makinaların temizlenmesi, çapakların tıraşlanması, tırnakların kazanması, v.s. işlemler sonucunda olduğu gibi harmanlama hatalarından doğan kayıplar gibi nedenlerle toplam üretimin yaklaşık %10'una yakın bir oran teşkil etmektedir. Tüketim sonrası plastik atıklar, genel olarak kentsel ve endüstriyel tüketimde, özellikle ambalajlamada, otomotiv sanayiinde, mutfak eşyası olarak, inşaat sektöründe, ziraat sektöründe ambalaj ve seracılıkta kullanıldıktan sonra çevreye bırakılan atıklardan oluşmaktadırlar. Bütün bu kullanımlardan sonra oluşan plastik atıklar ekonomik açıdan büyük kayıplara neden olmakta ve dolayısıyla bu malzemelerin ekonomik olarak kazanımı gibi güncel bir konu ortaya çıkmaktadır ki bu da atık plastiklerin geri kazanımı olarak adlandırılmaktadır.

Plastik atık geri kazanma işlemleri, toplama, aynı tür plastiklerin ayrılması, tekrar işleme ve pazarlama aşamalarından oluşmaktadır. Toplama, plastik atıkların büyük miktarlarda olduğu yerlerden kamyonlara yüklenerek geri kazanım ünitesinin bulunduğu yere aktarılması işlemidir. Ayırma, plastiklerin onaylanabilir bir kalite düzeyinde aykılanabilmesinin gerisinde yatan koşullar istenen vasıflara uymayan malzemenin aykılanabilmesi, kirletici maddelerin temizlenmesi, ve geri kalanının da mümkün olan hallerde orijinal polimerlere göre tasnif edilebilmesidir. Bunun için bir uygulama da plastik üretimlerin ayrılabilmesi için her bir plastiğin kullanılması ve bu kullanım mamullerinin üzerinde görülmesidir. Tekrar işleme, plastik atık geri kazanım firması aykılanıp tasnif edilmiş atıkları belli bir düzeye kadar yeniden işlemeye tabi tutmasıdır. Bu işlemler genellikle termosetting plastiklerin ufak parçalar haline getirilmesi, hafif plastiklerin ise ısıtılması suretiyle yeniden şekillendirilmesi esasına dayanır. Pazarlama, geri kazanım plastiğinin piyasası, saflığına, ikmal sürekliliğine ve satıcının güvenilirlik derecesine bağlıdır.

Plastik atıkların yukarıda tanımlanan tekrar işleme konusunda özellikle son yıllarda plastik atıkların ısı bozundurulması suretiyle daha değişik kimyasal maddelerin elde

edilmesi konusunda yoğunlaşmaktadır. Atıkların değerlendirilmesi, katalitik ısı bozundurma ile olabildiği gibi katalitik olmayan proseslerde de yoğunlaşmış bulunmaktadır.

Geri kazanım, genel olarak atık ve artık plastiklerin yeniden değerlendirilerek bir kaynak olarak kullanılması şeklinde tanımlanmaktadır. Geri kazanım kendi içinde, dört alt guruba ayrılmaktadır. Birincil ve ikincil geri kazanım özellikle termoplastiklere uygulanan bir proses olup bu malzemelerin ısı işleme tabi tutulması suretiyle yeniden şekillendirilerek üretilen mamülün tüketime sunulmasıdır. Ancak bu yöntemlerin uygulanması ile elde edilen yeni plastik malzemeler orijinal plastiklere göre bazı fiziksel özelliklerini kaybetmektedirler. Üçüncül geri kazanım konusunda özellikle son yıllarda çalışmalar yoğunlaşmış bulunmaktadır. Çünkü bu yöntemle plastik atıklar, kimyasal olarak bozundurulmak suretiyle, petrokimya sanayii açısından ve ekonomik olarak son derece önemli yeni kimyasal maddeler elde edilmektedir. Dördüncül geri kazanım prosesinde ise plastik atıklar yakılmak suretiyle enerji üretiminde kullanılmaktadırlar.

Yukarıda anlatılan geri kazanım prosesleri ile plastik atıkların işlenerek tüketime sunulması konusunda kendini ekonomik ve işletme koşulları bakımından bir iki tür hariç ispatlanmış herhangi bir yöntem bulunmamaktadır. Ancak özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda petrokimyasal üretim yapan fabrikalarda petrolün yanında hammadde girdisi olarak plastik atıkların kullanıldığı pilot tesis çalışmaları yapılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, plastik malzemeler içinde en çok kullanım alanına sahip payı oluşturan ve dolayısıyla en çok atık oluşturan polietilen plastik atıkların ısı ve katalitik ortamda oksidatif olarak bozundurulması suretiyle sanayide çok değişik kullanım alanları (boya, deterjan, vs.) bulunan karboksilli asitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar, yarı kesikli ve sürekli çalışan iki ayrı bozundurma düzeneğinde yapılmıştır. Her iki sistemde de elde edilen ürünlerin faz analizi yapılmış ve sıvı ürünler daha detaylı kimyasal analizlere tabi tutulmuşlardır. Bu analizler, asit sayısı tayini, peroksit sayısı tayini ve iyot sayısı tayini'nden oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Plastikler

Polimer, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel grupların basit moleküllerin birbirine bağlanarak verdiği bileşikler olarak tanımlanırlar. Polimerler, temelde kondensasyon (basamaklı) polimerizasyon, zincir (katılma) polimerizasyonu ve halka açılması polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile elde edilirler.

Plastik, polimerlere çeşitli katkı veya dolgu maddelerinin katılması ile elde edilen malzemelerdir. Plastikler temelde ısıl davranışlarına göre termoplastikler ve termosetting plastikler ve polimer alaşımları gibi alt gruplara ayrılmaktadırlar.

Termoplastikler ısı ile tekrar şekillendirilebilen plastiklerdir ve plastikler içinde en çok üretilen ve tüketilen plastik grubunu oluştururlar. Termosetting plastikler ise ısı ile tekrar şekillendirilemeyen, ısıya maruz bırakıldıkları zaman yapısı bozulan plastiklerdir. Bunun yanında plastiklerin sınıflandırılması, ASTM D 883'de mekanik davranışlarına göre sınıflandırmak da mümkündür. Bu sınıflandırmaya göre;

1. Rijid (sert) plastikler : Elastik modülü 700 MPa'dan yüksek olanlar (100 000 psi)
 2. Yarı rijid plastikler : Elastik modülü 70-700 MPa arası olanlar (10000 - 100 000 psi)
 3. Rijid olmayan plastikler : Elastik modülü 70 MPa'dan düşük olanlar (10 000 psi)
- şeklinde bir sınıflandırma yapmak mümkündür.

Plastik malzemeleri daha iyi tanımlayabilmek ve lif ile elastomerlerden farklılaştırmak için iyi bir yaklaşım bu malzemelerin çekme – gerilme (kuvvet – uzama, gerilme - gevşeme) eğrilerinin incelenmesidir.

Sert (rijid) plastikler ve lifler şekil değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Ancak elastomerler germe kuvvetinin artmasına paralel olarak uzama gösterirler ve akmazlar. Yumuşak plastikler ise germe kuvvetine karşı direnç göstererek uzarlar, fakat daha sonra akmaya uğrarlar. Genel olarak elastomerler oda sıcaklığında geniş esneklik

gösteren çekme ile kolaylıkla uzayabilen ve çekme kuvveti kaldırıldığında hızlı bir şekilde orijinal boyutlarına dönebilmektedirler.

2.2 Termoplastikler

Termoplastikler sıcaklıkla yumuşayan ve hatta belli sıcaklıkların üstünde akma özelliği gösteren ve bu özelliğinden dolayı da tekrar basınçla çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir. Molekül yapıları genelde düz zincirli yapıdadır ve kullandığı sıcaklıklar termosettinglere göre daha düşük sıcaklıklardadır. Termoplastikler, doğrusal yada dallanmış olabildikleri gibi, kristalin ya da amorf yapıda da olabilirler.

Termoplastikler genel olarak sanayide çok değişik kullanım alanı bulunan plastik grubudur. Aşağıda çizelge 2.1'de bazı termoplastiklerin kimyasal formülü, erime sıcaklığı (Te) ve camsı geçiş sıcaklık (Tg) değerleri verilmiştir.

Türkiye'de kişi başına düşen termoplastik tüketim değerleri ve nüfus yoğunluğuna göre dağılımı çizelge 2.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Çizelge 2.2'den görüldüğü gibi seçilmiş termoplastiklerin (AYPE, YYPE, PVC, PP,PS) tüketimleri 1990 – 1999 döneminde yaklaşık olarak 2.4 kat artış gösterirken bu oran diğer plastiklerde yaklaşık 2.6 kat olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı önemli termoplastiklerin, kimyasal formülü, erime sıcaklığı (Te) ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerleri (Saçak, 2002).

Termoplastik	Kimyasal Formülü	Erime sıcaklığı (Te), (°C)	Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), (°C)
AYPE	$(-CH_2-CH_2-)_n$	110	- 100
YYPE	$(-CH_2-CH_2-)_n$	126 - 132	- 100
LAYPE	$(-CH_2-CH_2-)_n$	120 - 130	- 100
PVC	$(-CH_2-CHCl_2-)_n$	75 - 95	—
PS	$(-CH_2-CH-C_6H_5-)_n$	70 - 115	—
PP	$(-CH_2-CH-CH_3-)_n$	160 - 170	- 5
Fenilen oksit reçineler	$(C_6H_5-(CH_3)_2-O-)_n$	260	204 - 234
Termoplastik poliestерler	$[-R-CO-O-]_n$	224 - 295	40 - 90
Polibütadien	$[-CH_2-CHCH_2CH_3-]_n$	98 - 135	- 25

Çizelge 2.2. Türkiye’de 1990 – 1999 döneminde kullanılan termoplastikler ve diğer plastiklerin kullanım değerleri ile bu dönemdeki nüfus artış oranlarının karşılaştırılması (plastik tüketim değerleri ton olarak alınmıştır) (Anonim 2001).

Yıl	Termoplastik tüketimi	Diğer plastik tüketimi	Toplam plastik tüketimi	Nüfus *1000	Kişi başına termoplastik tüketimi (kg)	Kişi başına diğer plastik tüketimi (kg)	Toplam plastik tüketimi (kg/kışı)
1990	554900	88989	643889	56203	9.9	1.5	11.4
1991	614500	91391	705891	57305	10.7	1.6	12.3
1992	706300	87081	793381	58401	12.1	1.4	13.5
1993	800800	99200	900000	59491	13.5	1.7	15.2
1994	742300	330700	1073000	60578	12.3	5.5	17.8
1995	953500	276824	1230324	61444	15.5	4.5	20.0
1996	1190200	298241	1488441	62697	19.0	4.8	23.8
1997	1396700	493015	1889715	62480	22.4	7.8	30.2
1998	1494200	530207	2024407	63496	23.5	8.4	31.9
1999	1524000	409471	1933471	65295	23.3	3.3	29.6

Çizelge 2.3'de 1999 yılı itibariyle Türkiye ve dünyadaki bazı ülkelerde kişi başına düşen termoplastik tüketim değerleri verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi Türkiye'de kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi 24,3 kg iken, gelişmiş ülkelerde bu değer, 100 kg civarında bulunmaktadır.

Çizelge 2.3. Bazı dünya ülkelerinde 1994-1999 döneminde kullanılan termoplastik malzemelerin Türkiye ile karşılaştırılması.(Anonim 2001)

ÜLK ADI	AYPE	YYPE	PVC	PP	PS	DİĞER	TOPLAM
ABD	24,5	22,6	21,8	21,6	9,1	2,3	101,9
KANADA	25,2	18,1	13,8	21,1	6,7	2,1	87,0
BATI AVRUPA	17,8	11,5	17,8	14,4	5,9	1,9	69,4
MALEZYA	9,0	6,6	9,8	4,9	6,4	4,4	41,1
MACARİSTAN	10,2	6,5	9,6	8,9	5,3	0,2	40,7
BULGARİSTAN	5,7	1,1	6,2	9,2	3,5	0,1	25,9
TÜRKİYE	5,7	2,4	7,1	6,1	2,6	0,5	24,3
POLONYA	5,7	3,8	3,9	6,6	11,3	0,1	21,4
BREZİLYA	4,2	3,8	3,7	3,8	1,5	0,3	17,2
ÇİN	2,7	1,7	2,6	2,4	1,5	1,1	11,9
ROMANYA	1,7	0,9	0,7	1,3	0,6	0,0	5,3
HİNDİSTAN	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,1	3,1

1994 - 1999 döneminde yıllık ortalama talep artışı termoplastiklerde % 15, sentetik elyaf hammaddelerinde ise %13 olarak gerçekleşmiştir. Aynı dönemde Gayri Safi Milli Hasılanın (GSMH) yıllık ortalama artış oranının %4 olarak gerçekleşmesi, termoplastik malzemelere yönelik talep artış hızının GSMH'deki artış hızının yaklaşık dört katı olduğu görülmektedir.

Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde termoplastik malzemelerin tüketimi 1998'de yaklaşık %4.8 oranında artış göstermiştir. Aşağıda çizelge 2.4'de 1998 yılında AB ülkelerinde termoplastiklerin kullanım değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Avrupa Birliği ülkelerinde 1998'de kullanılan termoplastik miktarlarının plastik türlerine göre değişimi (Anonim 2001).

Plastik	%
AYPE	16.1
LAYPE	6.6
YYPE	14.6
PP	22.2
PVC	20.0
PS	9.9
PET	8.8
ABS	2.1

Dünya genelinde plastik malzemelerin üretim, kişi başına tüketim ve gelir durumları çizelge 2.5'te verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi plastik tüketimi ülkelerin gelişmişliği ile orantılı olarak değişmektedir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına plastik tüketimi diğer ülkelere göre büyük farklılıklar göstermektedir. Gelişmiş ülkeler dünya plastik üretiminin yaklaşık % 77'sini oluştururken bu oran tüketim değerlerinde % 67 gibi bir oranda bulunmaktadır.

Çizelge 2.5. Dünyada termoplastik malzemelerin ülkelerin gelişmişlik durumu ile karşılaştırılması (Karaduman, 1998).

Ülkelerin gelişmişlik durumu	Termoplastik tüketimi (kg/kişi)	Kişi başına gelir (1000 \$)	Ekonomik temel	Dünya üretim payı (%)	Dünya tüketim payı (%)	Yıllık büyüme hızı (%)
Gelişmiş	71.6	7 -12	Endüstri	72	67	2.7
Gelişmekte olan	8.4	2 - 4	Endüstri- tarım	25	26	5.2
Az gelişmiş	3.1	<0.6	Tarım	4	8	6.6

Türkiye'de temel ve ara petrokimyasallar ile termoplastikler alanında kamu ağırlıklı yapı, sentetik elyaf gibi son kademeye doğru ürünlerde ise özel sektör ağırlıklı bir yapı görülmektedir. Bu alanda kamu kuruluşu olan PETKİM dışında özel sektöre ait 250 000

ton/yıl dimetil tereftalat (DMT) kapasitesine sahip SASA ile 40000 ton/yıl PS kapasitesine sahip Başer Kimya şirketleri faaliyet gstermektedir. evre ülkelerle karşılaştırıldığında, Türkiye Petrokimya Sanayii'nin, Türk sanayiinin genel gelişmişlik düzeyinin ve petrokimyada 30 yılı aşkın faaliyetlerin getirdiği gelişmişliğe, ürün çeşitliliğine sahip olduğu ve yüksek bir büyüme potansiyeli bulunduğu görülmektedir. Türkiye'de 1995-1999 döneminde başlıca termoplastiklerin tüketim değerleri karşılaştırmalı olarak izelge 6'da özetlenmiştir. Bu izelgeye göre planlanan değerlerle gerçekleşen değerler karşılaştırıldığında, kullanımın planlanan değerden daha fazla olduğu görülmektedir. Her bir termoplastik ayrı ayrı ele alındığında Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE) dışındaki tüm termoplastiklerde gerçekleşen miktarın öngörülenin üstüne çıktığı görülecektir (Anonim 2001).

Türkiye'de çevresel etkileri bulunan evsel veya endüstriyel her türlü faaliyetin uyması gereken kurallar yasalarla belirlenmiştir. Petrokimyasal malzemelerin üretimi aşamasındaki belli başlı çevresel etkileri olan suya, havaya, ve toprağa olan etkileri; Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Tehlikeli atıkların Kontrolü Yönetmeliği ve bu yönetmeliklerin ilgili tebliğleri ile denetim altına alınmıştır. Gerekli evre yönetmelik ve standartlarının Avrupa Birliği ile uyumlu hale getirilmesi çalışmaları evre Bakanlığı koordinatörlüğünde yürütülmektedir. Avrupa Birliği'nde ve ülkemizde 1980'li yıllarda alınan kararlarla ze ambalaj sanayiinde termoplastiklerin kullanımı teşvik edilmiştir.

Çizelge 2.6. Türkiye'de 1995-1999 döneminde bazı önemli termoplastikler için öngörülen ve gerçekleşen tüketim değerleri (bin ton) (Anonim).

Ürünler	1995		1996		1997		1998		1999	
	Öngörülen	Gerçekleşen	Öngörülen	Gerçekleşen	Öngörülen	Gerçekleşen	Öngörülen	Gerçekleşen	Öngörülen	Gerçekleşen
AYPE	232	263	251	298	272	332	295	347	319	337
LAYPE	33	10	38	15	45	25	50	31	58	27
YYPE	92	109	101	231	112	121	121	140	129	157
PVC	200	244	225	292	250	374	285	398	315	391
PP	170	254	181	324	192	407	204	451	217	460
PS	54	76	57	95	60	116	63	112	68	132
ABS	13	19	14	21	14	29	15	27	15	29
Toplam	794	975	867	1177	945	1404	1033	1506	1121	1533

2.3. Plastik Malzemelerin Kullanım Alanları

Plastikler günümüzde bütün dünyada demir, tahta, cam, seramik gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve hergün yeni yeni uygulama alanları bulmaktadırlar. Gerek ekonomik ve gerekse kolay işlenebilirlikleri, plastik malzemelerin diğer malzemelere göre tüketimini artırmakta, buna bağlı olarak ve plastik tüketiminin fazlalığı ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Plastiklerin LCA (Life Cycle Assesment) yani doğada parçalanmaları için geçen zamanın çok fazla uzun olması nedeniyle doğada kirlilik yapması gün geçtikçe önemi artan bir konu haline gelmiştir.

Plastikler genel olarak elektrik, otomotiv, elektronik sanayii, ev eşyaları, tekstil sanayii ve inşaat sektörü, ziraat, ambalaj sanayii ve kimya sanayii gibi birçok alanda kullanılmakta ve günümüzde bu alanlar, yeni plastik malzemelerin üretilmesiyle daha da yaygınlaşmaktadır.

Termoplastiklerin tekrar kullanılabilirlik özelliklerinin olması ve termoset plastiklerin bu özelliğinin bulunmaması özellikle son yıllarda önem kazanmıştır. Günümüzde termosetting plastiklerin üretimleri kısıtlanmakta, bunların yerine geri dönüşümlü tekrar kullanılabilen termoplastik malzemelerin üretimi konusunda özellikle gelişmiş batı ülkelerinde özendirici çalışmalar yanında yasal yaptırımlar da uygulanmaktadır. Bu alanlarda en çok kullanılan bazı termoplastiklerin üretim ve kullanım alanları aşağıda ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

2.3.1. Polietilenler

Polietilenler, termoplastik ailesinin en eski polimerlerinden biri olup, alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE) ve lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE) gibi değişik türlerde üretilmektedir. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makromoleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin,

LAYPE'de dallanma yok denecek kadar az, YYPE'de biraz fazla ve AYPE'de en fazladır (Anonim 2001).

Polietilenlerin genel karakteristik özellikleri;

- Sağlam olmaları
 - Asit, baz ve çözücülere karşı dayanıklı olmaları,
 - Dielektrik özelliklerinin yüksek olması,
 - Çevre koşullarına dayanıklılıkları,
 - Kolay işlenebilmeleri,
- şeklinde özetlenebilir.

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. LAYPE ve YYPE'de dallanma çok az olup molekül yapısı doğrusaldır. Dallanmanın az olduğu molekül yapısında genellikle kristalin yapı yatkındır. Polimer içindeki kristal yapı arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir, sıvı ve gazlara karşı dayanıklılık artar. Polimerleri en iyi tanıma yöntemi olan ortalama molekül ağırlığı, yaklaşık olarak erime indeksi ile belirlenebilir. Erime endeksi, molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak değişir. Polietilenlerin özelliklerini iyileştirmek bazı etkilere karşı direncini ve dayanımını artırmak için basınç altında karıştırma yöntemi ile oksitlenmeyi önleyiciler (antioksidanlar) UV kararlılık sağlayıcılar, kaydırıcı ve bloklaşmayı önleyiciler gibi katkı maddeleri ilave edilir.

2.3.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

AYPE, otoklav veya boru tipi tübüler reaktörde, etilen monomerlerini 1200-3000 atm basınç ve 130-350 °C sıcaklıkta organik peroksitlerin yardımı ile polimerizasyonundan elde edilir. AYPE'nin yoğunluğu 0.910-0.925 g/cm³ arasında değişir.

Polietilenler plastik işleme sektöründe en yaygın işleme sahası olan malzemelerdir. Bu uygulamalar, film ekstrüzyonu, şişirme ile kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, toz kaplamalar, tel ve kablo imalatı, boru ve hortum imalatı, köpük film imalatı, master back imalatı gibi sıralanabilir.

AYPE'nin başlıca uygulama alanları; film olarak; yiyecek paketleme, inşaat örtüsü, ziraat örtüleri, çöp, gübre torbaları, büzme ile sarma alanları olarak sıralanabilir.

AYPE, kağıt, kumaş gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplama yüzeye sertlik verdiği gibi yüzeyin düzgün olmasının da sağlar ve dış etkenlere karşı direncini artırır. Yüksek molekül ağırlıklı, yüksek ısı kararlılığı, karbon siyahı AYPE'ler kabloların dış kılıflarında kullanılır. Karbon siyahı bu kılıfın UV ışığına dayanımını artırır. Erime endeksi 0.2 – 0.5 g/10 dk arasındadır.

Son zamanlarda alçak basınçlı otoklav ve tübüler reaktör kullanılmak suretiyle LAYPE üretimi yapılmaktadır. LAYPE'nin özellikleri AYPE'den oldukça farklıdır. Gerilme dayanımı ve uzama katsayısı AYPE'den daha yüksek olan LAYPE'nin darbe dayanımı da daha iyidir.

LAYPE üretimi gaz fazı prosesinde yapılır. Elde edilen reçine etilen alfa olefin kopolimeri olup lineer bir yapıya sahiptir olup dallanma da yoktur. Aşağıda Çizelge 2.7'de LAYPE ve AYPE işleme teknikleri açısından karşılaştırılması yapılmıştır. Aynı koşullarda AYPE ve LAYPE'nin viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi aşağıda çizelge 2.8'de verilmiştir.

AYPE'nin Türkiye'deki tek üreticisi PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.'dir. günümüzde Yarımcı AYPE ünitesinde üretim kapasitesi 30.000 ton /yıl iken Aliğa'da 180.000 ton/yıl dır (Anonim 2001).

YYPE, titanyum tetra klorür (Ziegler-Natta katalizör) ve organometal katalizörler yardımıyla 10-20 atm basınç ve 70 – 80 °C sıcaklıkta etilenin polimerizasyonu sonucu elde edilir. YYPE dallanmamış moleküler yapıya sahip olup yoğunluğu 0.948 – 0.968 g/cm³ arasında değişir. Çizelge 2.10'da PETKİM'de ISO 9000 kalite güvence sistemi ile üretilen YYPE'nin bazı fiziksel özelliklerinin kullanıma alanlarına göre değişimi verilmiştir (Anonim 2001).

Çizelge 2.7. AYPE ve LAYPE'nin bazı özelliklerini karşılaştırılması (Anonim 2001).

Özellik	AYPE	LAYPE
Film	En iyi	Orta
Kalıplama	Sökülebilir	Sert
Boru	Sökülebilir	Daha iyi çekme gerilimi
Şişirek kalıplama	İyi, ön şekil	İyi ön şekil
Toz kaplama	Düşük ısı bükülebilirlik	Daha yüksek ısı gerekliliği
Çapraz bağlantı köpüğü	Kontrolü kolay	Kontrolü zor

Çizelge 2.8. AYPE ve LAYPE'nin bazı sıcaklıklarda viskozite değerlerinin karşılaştırılması (Anonim 2001).

Kayma gerilimi, m/s		Viskozite, Ns/m ²					
		T = 170 °C		T = 190 °C		T = 210 °C	
AYPE	LAYPE	AYPE	LAYPE	AYPE	LAYPE	AYPE	LAYPE
20	20	2480	3460	1910	2520	1460	1820
40	40	2190	2510	1330	1910	1040	1450
100	100	1030	1630	810	1330	640	1080
200	200	460	1050	540	870	440	730
400	400	430	670	350	570	290	490

* Yukarıda özellikleri verilen: AYPE'nin erime akış endeksi (MFI) 2

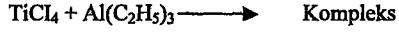
LAYPE'nin erime akış endeksi (MFI)1

olan filmlik türleridir.

YYPE ve PP telefon kablolarının izolasyonunda kullanılır. Sertliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir madde olup çeşitli kapların imalatında aranan bir malzemedir. Ayrıca organik çözücülere dayanıklı olup kabloda bulunan petrol jelini emme oranı düşüktür. Aşağıdaki çizelge 2.9'da TSE'ye göre PETKİM'de ISO 9002 kalite belgesi ile üretilen AYPE'nin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir (Anonim 2001).

Günümüzde YYPE üretiminde kullanılan prosesleri reaksiyon sistemleri bakımından üç gruba ayırmak mümkündür;

1. Polimerin çözünme noktasının altında, erime noktasının çok altında kalan sıcaklıklarda bir slury (çamur) halinde olduğu, sıvı faz prosesi,
2. Polimerin erime noktasının çok altında kalan sıcaklıklarda katı tanecikler halinde olduğu gaz faz prosesi,
3. Polimeri erime ve çözünme noktasının üzerindeki sıcaklıklarda çözelti içinde olduğu, sıvı faz prosesi. PETKİM Aliğa kompleksinde sıvı faz slury prosesi uygulanmaktadır. Bu procese Zeigler tipi katalizör, düşük basınç ve yüksek safılıkta etilenin polimerizasyonu ile YYPE üretilmektedir.



Daha sonra etilen molekülleri katalizör kompleksine bağlanarak zincir reaksiyonu ile polimerizasyon ilerler, reaksiyon eksotermiktir.



Çizelge 2.9. PETKİM’de ISO 9002 kalite güvence sistemi ile üretilen AYPE’nin bazı fiziksel özellikleri (Anonim 2001).

Özellikler	Birim	AYPE türleri		
		H2-8	F2-12	G03-5
Erime akış hızı	g /10 dk	1.7-3.0	2.0 – 3.5	0.2 –0.4
Yoğunluk (23 °C)	g/cm ³	0.918 - 0.912	0.918 - 0.922	0.919 – 0.923
Film kalitesi	—	A	A	T
Pusululuk	%	—	4.5	9.6
Parlaklık	—	69.0	67.5	41.4
Şişme oranı	—	—	—	1.41
Kül oranı	%w	—	0.19	—
Erime sıcaklığı (DSC)	°C	110	110	110
Yumuşama noktası	°C	80	92	98
Akmada gerilme dayanımı	kg/cm ²	80	85	95
Kopmada gerilme dayanımı	kg/cm ²	125	135	190
Kopmada uzama	%	560	600	640
Sertlik (Shore D)	—	44	44	47
Parlama sıcaklığı	°C	340	340	340
Kırılma sıcaklığı	°C	< -118	< -118	< -118
Isıl genleşme katsayısı	K ⁻¹	10*10 ⁻⁵	10*10 ⁻⁵	10*10 ⁻⁵

Çizelge 2.10. PETKİM’de ISO 9000 kalite güvence sistemi ile üretilen YYPE’nin bazı fiziksel özelliklerinin kullanıma alanlarına göre değişimi (Anonim 2001).

Özellikler	Birim	AYPE türleri		
		Enjeksiyon	Şişirme	Ekstrüzyon
Erime akış hızı	g /10 dk	4.4 -19	0.25 – 0.652	0.1 - 0.9
Yoğunluk (23 °C)	g/cm ³	0.957 - 0.970	0.950 - 0.966	0.950 – 0.956
Molekül ağırlığı dağılımı	---	Dar	Orta – geniş	Dar - çok geniş
Gerilme dayanımı	kg/cm ²	200	300 - 350	250 – 300
Kopmada uzama	%	> 500	600> 500	> 500
Bükülme modülü	kg/cm ²	9.000 – 11.000	8.000 – 11.000	8.000 – 9000
Çevresel baskı ile kırılmaya dayanım	saat	2 - 8	40 – 400	> 400
Spiral akış	cm	45 - 75	---	---
Çatlama mukavemeti	kg cm/cm	3 -11	8 - 35	6 – 15

2.3.2. Polistiren (PS)

Kristal polistiren ve antişok polistiren olmak üzere iki türde üretilen polistiren, stirenin (C₆H₅-CH=CH₂) polimerizasyonu ile elde edilen polimerler olup termoplastik malzemeler içinde çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bulunmaktadır.

PS saf halde renksiz, katı ve saydam bir yapıya sahiptir. Özgül ağırlığı 23 °C’da 1.04 – 1.09 g/cm³ arasında değişir. Siyah, isli, yavaş yana şeffaf, sert, özgül ağırlığı düşük, kırılma indeksi yüksek bir termoplastiktir. Sentetik reçineler içinde enyüksek izolasyon özelliğine sahip olan polistiren, aromatik ve klorlu hidrokarbonlarda, esterlerde çözünür. Suda, genel olarak alkollerde, (metanol, etanol) n-heptan, ve asetonda çözünmez. Nem absorpsiyonu düşüktür.

Polistiren yüksek yalıtım kaabiliyeti ve üstün dielektrik özelliklerinden dolayı izolasyon malzemesi olarak, elektriksel yük taşımayan bir madde olması, seyreltik asitlere, tuz çözeltilerine ve bazlara karşı dayanıklı olması nedeniyle meşrubat sanayii ve yiyeceklerin paketlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üstün darbe mukavemeti ve geniş bir sıcaklık aralığında mekanik dayanımından dolayı kalıp türleri sanayinde de sıklıkla kullanılır. Bunun yanında ilaç ve kozmetik kutularının, buzdolabı, çamaşır makinesi, aspiratör gibi araçların parçalarının teyp, TV, radyo bobinlerinin, vb. elektronik cihazların, ışıklandırma muhafazalarının, duvar kaplamalarının, paketlenmede, köpüklü levhaların imalatında kullanılır.

2.3.3. Polipropilen (PP)

Polipropilen yarı şeffaf, beyaz, katı bir maddedir. 121 °C sıcaklığa kadar kullanılabilir. Erime noktası 175 °C'dir. Soğuk organik çözücülerde çözünmez, sertliğini uzun süre muhafaza edebilir. Elektriksel direnci yüksektir. Düşük nem absorpsiyonu ve geçirgenliği vardır. -9.4 °C'in altındaki sıcaklıklarda kırılığandır. Mantarlara ve bakterilere karşı ve 60 °C sıcaklığına kadar asit ve bazlara dayanıklıdır. Klor, nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitleyiciler tarafından etkilenir. Bugün dünyada yaklaşık 150 tür polipropilen bulunmaktadır. Polipropilenin Ziegler – Natta katalizörü eşliğinde polimerleşmesi ile izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç tür polimer oluşur. Polipropilenin özgül ağırlığı günümüz plastikleri içinde en hafifi olanıdır. Polipropilen, homopolimer ve kopolimer olarak, enjeksiyon ve şişirme kalıplama alanında, plastik koli bandı, film kutusu, elektrik süpürgesi parçaları, oyuncak, mutfak eşyaları, endüstriyel parçalar, elektrik düğme ve prizleri, televizyon kasası, plastik kutu, araba parçaları, tüfek ve tabanca kabzası, teyp ve video kasetleri, otomobil farı ve tamponu, meşrubat, meyve, ekmek, sebze ve balık kasası, gaz ve benzin bidonları, plastik dişli, banyo ve mutfak eşyaları, iplik, çuval, halat, halı, trikotaj, peruk, hasır örgü, kumaş, giyim eşyası gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.3.4. Polivinilklorür (PVC)

Vinilik yapıdaki polimerlerin en çok bilineni polivinil klorürdür. Bu gruba ayrıca PVC kopolimerleri, polivinil alkol, polivinil bütiral, poliviniliden florürler de yer almaktadır. Bu gruba giren termoplastikler kimyasal olarak inert olup, suya, asitlere, alkollere ve oksitlenmeye karşı dayanıklıdır.

PVC, vinil klorür monomerinin (VCM) basınç, sıcaklık ve katalizör etkisinde katalitik polimerizasyonu ile PVC ürünü toz halde elde edilir. PVC ürünleri genellikle sert (rijit) ve yumuşak (soft) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Sert PVC'ler genellikle boru ve profil, yumuşak olanlar ise film ve folyo gibi malzemelerin üretiminde kullanılır. Başlıca mikrostüpsiyon, kütle polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, solüsyon polimerizasyonu olmak üzere dört polimerleşme prosesi ile üretilmektedir.

PVC ürününün Türkiye'deki tek üreticisi PETKİM Petrokimya Holding A. Ş.'dir. PETKİM'in Yarımcı (İzmit) ve Aliğa (İzmir) komplekslerinde kurulu PVC fabrikaları mevcuttur. Günümüzde Yarımcı tesislerinde 55.000 ton/yıl, Aliğa tesislerinde 140.000 ton/yıl olmak üzere toplam 195.000 ton/yıl kapasite ile üretilmektedir.

Başlıca, boru imalinde, kapı, pencere, oyuncak, yer karoları, duvar kağıdı, ayakkabı, şişe ve kutu yapımında, kablo imalatında, otomotiv, tekstil ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Ayrıca, evlerdeki sıcak su sistemlerinde, bina içi süslemeler, tel, kablo ve buzdolabı contaları imalatında kullanılmaktadır.

2.3.5. Polietilen Tereftalat (PET)

Oriente PET, kristal yapıda zayıf asit ve bazlara ve çoğu çözücüye karşı dayanımı olduğu kadar, sağlamlık, sertlik, parlaklık ve yüksek darbe dayanımı gibi üstün özelliklere sahiptir. 260 –280 °C sıcaklıklarında erir. PET reçine normal olarak kristal yapıyı pelletler şeklinde üretilmektedir.

Genel olarak, gazlı düşük alkollü içki şişeleri üretiminde kullanılır. Oriente edilmiş ve edilmemiş birçok gazsız içki şişesi imalatı için (maden suyu, meyve suları, şuruplar, yenilenebilir yağlar, çeşitli gıda maddeleri, tuvalet, kozmetik ve ev kimyasalları için) kullanılmaktadır. PET endüstrideki örme şerit uygulamalarında çeliğin yerine konulabilecek çemberleme malzemesi üretmek amacıyla da kullanılmaktadır. PET mikrodalga fırınlarda olduğu kadar, mukavva çeşitleri üzerine 0.75 – 1.5 mm lik PET'le ekstrüzyon kaplama yapılarak fırınlanırlar.

Termoplastik poliesterlerin üstün mekanik ve elektriksel özellikleri bulunmaktadır. Ancak kalıplanmış boyutların rütubet etkisi ile değişiklik göstermemesi daha da seçkin bir özellik olmaktadır.

2. 4. Plastik Atıklar

Plastik atıkların birikimi dünya genelinde çevre üzerinde hoş olmayan önemli oranda problemlere yol açmaktadır. Bu atıklar çevrede hoş olmayan görüntüler oluşturmakla beraber ekonomik yönden de önemli kaynakların yok olmasına yol açmaktadır.

Plastik atıklar genel olarak proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür.

a) Proses atıkları

Plastik fabrikalarında çok miktarda plastik atık oluşturmakta ve bu atıklar yeniden kullanılmaktadır. Büyük petrokimya kuruluşları saf ve yeni plastiği çok fazla miktarda üretmekte ve imalatçı firmalara pellet veya toz halinde vermektedirler. İmalatçı firmalar petrokimya kuruluşlarından gelen hammaddeyi, enjeksiyonla kalıplama, şişirme kalıp, ekstrüzyon gibi kalıplama yöntemleri ile yeni mamüller elde etmektedirler. Bütün bu safhalarda seri üretim sonunda makinaların temizlenmesi, çapakların tıraşlanması, tırnakların kazınması, vb. gibi işlemler neticesinde toplam üretimin yaklaşık %10'una yakın bir hurda yığını oluşturmaktadırlar.

b) Kullanım sonrası atıklar

Kullanılan plastik malzemelerin çok az bir kısmı geri kazanımla değerlendirilmektedir. Bu atıklarla ilgili değişik sınıflandırmalar yapmakla birlikte bu atıkları kentsel, ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat, elektrik-elektronik, vb. gibi sektörlere göre sınıflandırmak daha doğru sonuçlar vermektedir.

Bagri (2002) dünyada yaklaşık olarak 24 milyon tonu Avrupa ülkeleri ve 30 milyon tonu ABD’de olmak üzere yaklaşık 100 milyon ton plastik üretilmektedir. Plastiklerin bu kadar yaygın üretimi, ciddi bir şekilde atık oluşturmalarına yol açmakta ve bunların sadece düşük yüzde oranlarına sahip bir kısmı geri kazanımla değerlendirilebilmektedir

Mastral (2002)’nin bildirdiğine göre, plastik tüketimi ve bunun sonucu olarak plastik atıklar yıldan yıla artış göstermektedir. Avrupa Plastik Sanayii Kurulu tarafından 1998’de belirtilen raporda plastik tüketimi yaklaşık 30.4 milyon tonu bulmuş, bunun 29.3 milyon tonu orijinal polimer gibi kalan 1.07 milyon tonu ise geri dönüşümden elde edilen polimerden oluşmaktadır. Onu (1999)’e göre polietilen ve polipropilen atık plastikler içinde bulunma oranı en çok olan temel bileşenlerdir. Bu plastiklerin geri dönüşümü, hidrokarbon kaynağı bakımından petrokimya endüstrisi ve çevre düzenlemesi için önem taşımaktadır

Değişik atık sektörleri içinde kentsel atıklar büyük bir oran teşkil etmektedir. Bu yüksek orana sahip kentsel atıklar içinde plastiklerin yanında, cam, karton, metal, vs. yanında inşaat, ziraat, tekstil vs. alanlarında da plastik atıklar önemli bir yer almaktadır.

Jacqueline (1994)’nin belirttiğine göre, plastiklerin atık oluşturması ülkelerin sosyo-ekonomik yapısı ile yakından ilişkilidir. ABD’de 1993’de yapılan bir istatistiksel çalışmada kentsel atıklar içinde plastik atıklar %9, Brezilya’da yapılan başka bir çalışmada ise 1992 yılı itibariyle bu oran yaklaşık %13 gibi bir değere ulaşmaktadır. Metin (1996)’e göre Türkiye’de kentsel atıklar içinde ne kadar plastik olduğu konusunda herhangi bir istatistiksel analiz bulunmamakla birlikte Ataköy projesi ve Bursa geri kazanım projesi ile katı atıklar %40-60 oranında geri kazanılabilmektedirler.

2.5. Plastik Atık Geri Kazanımı

Günümüzde çok değişik amaçlı kullanılan plastik malzemeler kullanım oranında atık oluşturmaktadır. Bu atıklar, ekonomik ve kaynak açısından önemli problemler oluşturmaktadırlar. Özellikle son yıllarda artan çevre bilinci ve kaynakların daha etkin ve ekonomik kullanımı konusundaki bilinçlenmeler sonucunda bu malzemelerin bir şekilde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gittikçe yoğunlaşmış bulunmaktadır. Batı Avrupa ve gelişmiş dünya devletlerinde geri dönüşümle yeniden değerlendirilebilecek plastik malzemelerin (termoplastikler) kullanılması yönünde özendirici ve hatta parasal yaptırımlar uygulanması yönünde yasal zorunluluklar getirilmiş bulunmaktadır. Çizelge 2.11'de değişik dönemlerdeki plastik atıkların oluşumu ve geri kazanımları neticesinde elde edilen enerji kazancı değerlerine bakıldığında yaklaşık %22'lik gibi bir büyük oranda olduğu görülecektir. Ayrıca, oluşan bu plastik atıkların çevre üzerinde oluşan etkilerini azaltmak ve ekonomikliğini artırmak için, toplama, nakliye, toprağa gömme, vs. gibi masrafların azalmasına paralel olarak geri kazanımın yakın bir gelecekte daha ekonomik proseslerle yapılabilmesi fazla abartılacak bir konu olmayacaktır.

Çizelge 2.11. Batı Avrupa'da değişik dönemlerde plastik atık oluşumu ve geri kazanım değerleri (ton) (Karaduman 1998).

	1989	1990	1991	1992
Toplam plastik atık x 10 ³	11.433	13.594	14.637	15.230
Geri kazanım x 10 ³	846	958	1080	1043
%	7.4	7.0	7.4	6.8
Enerji kazanımı x 10 ³	1.675	2.108	2.138	2.422
%	14.7	15.5	14.6	15.9
Toplam Geri kazanım, %	22.1	22.5	22.0	22.7

Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin geri dönüşümü ile değerlendirilmesi konusunda başlıca dört ana yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, birincil, ikincil, üçüncül (kimyasal) ve dördüncül geri kazanım prosesleridir.

Bu proseslerden birincil ve ikincil geri kazanım prosesleri, özellikle termoplastiklerin tekrar kalıplanarak yeni mamüllerin üretimi olarak tanımlanmaktadır. Ekonomik olarak bu geri kazanım yöntemleri avantajlı görünmekle birlikte plastiklerin tekrar eritilip kalıplanması sırasında esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Üçüncül veya kimyasal geri kazanım ise üzerinde en çok çalışılan geri kazanım prosesidir. Bu yöntemde plastik atıklar kimyasal işlemlere tabi tutularak bozundurulmakta ve yeni kimyasal maddeler elde edilmektedir. Dördüncül geri kazanım prosesinde ise plastik atıklardan enerji elde edilmesi amacıyla değerlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu proseste plastik atıklar uygun ortamlarda yakılmak suretiyle ısı enerjisi elde edilmektedir.

Bu yöntemler içinde üzerinde en çok çalışılan ve uygulama alanı bulunan üçüncül veya kimyasal geri kazanım prosesidir. Gerek çevresel ve gerekse ekonomik olarak birçok sorunları olmasına rağmen gelecekte geniş uygulama alanları bulabilecek bir yöntem olarak görülmektedir. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalarda bu alanda kendini ekonomik ve çalışma yöntemi olarak kabul ettirmiş herhangi bir yöntem bulunmamaktadır. Kimyasal geri kazanım ile elde edilen katı, sıvı veya gaz ürünler; rafineriler, kimya ve petrokimya fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilirler.

Ali (2002) bildirdiğine göre, kentsel ve endüstriyel atık plastikler başlıca, toprağa gömerek, yakarak, ve malzemeyi doğrudan geri dönüşüm prosesi ile değerlendirme gibi başlıca üç yöntemle yapılmaktadır. Atık plastikleri toprağa gömme ve yakma işlemleri maliyetin yüksek oluşu, biyolojik bozunma ve kaybolma hızlarının çok düşük olmasından dolayı istenmez. Malzemeyi direk geri dönüşüm prosesine tabi tutarak geri kazanmaya çalışmak popüler bir yöntem olmakla birlikte, bundan elde edilen yeni plastik malzemeler, orijinal plastik malzemelere göre daha ucuz olmaktadır. Bunlara alternatif bir strateji olarak kimyasal geri dönüşüm özellikle son yıllarda hızlı bir gelişme göstermiştir. Geliştirilen bu yöntemle atık polimerler temel petrokimyasal ürünlere veya sıvı yakıt türü yeni kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Kimyasal geri dönüşümde iki temel proses olan ısı ve katalitik proseslerle atık plastikler bozundurulmaktadır.

Bu alanda özellikle Almanya'da bazı prosesler uygulama aşamasına gelmiş bulunmaktadır. VBAOIL 40.000 ton/yıl kapasite ile BASF 15.000 ton/yıl kapasiteli bir pilot tesisi uygulamaya almış bulunmaktadır. Bunun dışında BP, ATO, DSM, EniChem ve FINE firmaları bir anlaşma çerçevesinde bu alandaki çalışmalarını sürdürmektedirler.

Yurdumuz'da geri kazanım ile ilgili çalışmalar daha çok birincil ve ikincil geri kazanım konusunda yapılmaktadır. Bunun yanında PET'in üçüncül geri kazanım ile polioli (stünger sanayii hammaddesi) üretimi için Sabancı Holding A. Ş.'nin Adana'da bir fabrikası kurulmuş ve bu fabrikada PET'in poliole dönüştürülmesi ile piyasadaki PET atıkların yaklaşık %35'lik bir kısmı geri kazanılabilmektedir.

VEBA OİL tesislerinde, termoplastikler 300-400 °C 'a kadar ısıtılarak hafif hidrokarbonların ve hidrojen klorürün giderilmesi amaçlanmıştır. Bu bileşenler giderildikten sonra plastiklerden elde edilen sıvı ve gaz ürünler hidrojenasyon ünitesinden geçirilerek yüksek kalitede ham petrole benzer bir karışıma yaklaşık %90'a yakın bir oranda dönüştürülmektedir.

BASF firması ise kullanılmış plastikler için iki kademeli eritme prosesi uygulanmaktadır. Birinci aşamada 300 °C'a kadar plastikler ısıtılmakta ve PVC plastiklerinden elde edilen klorürü hidrojen klorür olarak elde etmektedir. İkinci aşamada ise sıcaklık 400 – 500 °C'a kadar çıkmakta ve buhar faza geçen parçalanma ürünlerini petrole benzer ürünler olarak kullanmak üzere plastikleri bozundurmaktadırlar.

Yurdumuzda da plastik atıkların oluşumu ve değerlendirilmesi konusunda son yıllarda bazı çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar içinde İstanbul Ataköy ve Bursa atık geri kazanım prosesleri bulunmaktadır. Bu projelerde toplanan katı atık miktarları ve bunlar içinde bulunan plastik atık miktarları kişi başına düşen değerlerle verilmiştir.

2.6. Plastik Atıkların Kimyasal (Üçüncül) Geri Kazanımında Uygulanan Prosesler

Plastik atıkların kimyasal geri kazanımında uygulanan başlıca yöntemler; ısı parçalaması, hidroliz, metanoliz, glükoliz olarak sıralanabilir. Isıl parçalaması işlemleri katalitik ve katalitik olmayan olabildiği gibi, vakum altında ısıl parçalaması, basınç altında ısıl parçalaması, inert ortamda ısıl parçalaması, indirgen (hidrojen) veya yükseltgen (oksijen) ortamda ısıl parçalaması, gibi değişik şekillerde uygulanabilmektedir. Ayrıca bu yöntemler, çözücüsüz ortamda uygulanabildiği gibi çözücülü ortamda da uygulanabilmektedir.

Çözücülü ortamda yapılan ısıl parçalanmalar, kullanılan çözücünün inert veya reaktif olması durumuna göre de sınıflandırılabilir. Örnek olarak hidrojen atmosferinde (basınçlı) değişik atık plastik/çözücü oranlarında ve katalizörlü veya katalizörsüz bir deneyi inceleyebiliriz. Böyle bir ortamda yapılan deneyde hem hidrojen (gaz) hemde çözücü (sıvı) ortam beraber bulunmaktadır. Çözücüsüz ortamda yapılacak ısıl parçalanma genelde "piroliz" olarak adlandırılır. Piroliz ortamı çalışma koşullarında inert, indirgen ve ya oksidatif ortam olabilmektedir. Bu çalışmalar katalitik olabildiği gibi, katalizör kullanmadan da yapılabilir.

2.6.1. Piroliz

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 (low pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınçlı veya vakumlu, inert, indirgen veya yükseltgen ortamlar olarak sınıflandırılır.

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük yavaş pirolize göre daha yüksek olmaktadır. 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 herbir 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 daha yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar verecektir.

Onu (1999)'nin yaptığı çalışmada belirtildiğine göre, oksijensiz ortamda 500-800 °C sıcaklık aralığında plastik atıkların bozundurulması için piroliz uygulanan bir metottür. Plastik malzemelerin ısı iletkenliklerinin ve plastiklerin bozunmasının endotermik olmasından dolayı piroliz prosesi yüksek oranda enerji gerektirmektedir. Diğer yandan piroliz ortamını daha düşük sıcaklıkta tutmak için katalizör kullanılması uygun olur.

Walendziewski (2002)'ye göre atık plastiklerin ısı ve katalitik kreaking prosesleri ile değerlendirilmesi, bu malzemelerin ekonomik ve çevre bakımından önemini ortaya koyar. Bu proseslerin sıvı ürünleri hidrokarbon karışımı olup kaynama noktaları yaklaşık olarak 35 – 360 °C sıcaklık aralığında değişirken gaz ürünler (doymuş ve doymamış hidrokarbonlar) ve katı kalıntılar vaks veya kok yapısında bulunmaktadır. Bu proseslerde değişik karakterli katalizörler asidik silika-alümina veya zeolitler (HY, HZSM-5, mordenit) ZnO, CaO ve K₂O gibi alkali bileşenlerini içerirler. Petrol kreakingi dönüşüm ürünlerine benzer olarak plastiklerin pirolizi ile elde edilen ürünlerde de doymamış bileşenler ve aromatik hidrokarbonlar bulunabilir.

Karışık plastiklerin pirolizi, farklı sistemlerde plastik atıkların büyük miktarlarının değerlendirilmesi için önemli bir yöntem olarak görülmektedir. Çok kompleks ve kirli atıkların değerlendirilmesi çok zor ve hatta imkansız ise bunların mekanik olarak değerlendirilmesi yoluna gidilir. Fakat plastik atıkların pirolitik yöntemle değerlendirilmesinde petrol ürünlerine benzer ürünler verdiği için daha çok tercih edilen yöntemdir. Son zamanlarda borusal, otoklav, döner fırın ve akışkan yatak gibi bazı reaktör tipleri plastik atıkların pirolizi için geliştirilmiştir (Kaminsky 1999).

Mastral (2002)'nin yaptığı araştırmaya göre, piroliz, polimer malzemelerin dönüşümü veya yakılmasına karşı alternatif bir metottur. Bu proses daha önceleri hidrokarbon proseslerine uygulanırken, son dönemlerde oldukça yeni uygulama alanları bulmuştur. Bu prosesle polimerin monomerine dönüşümü sağlanmakta ve diğer petrokimyasal ürünlerin üretimi yapılabilmektedir.

Hidrokarbonların oksidasyonu, organik kimya ve kimya sanayiinde son derece önemli bir prostedir. Bu prosesle doymuş (alkan) veya doymamış (alken) hidrokarbonlar oksijenle yükseltgenerek peroksitleri, alkoller, aldehitleri, ketonları ve hatta karboksilli asitlere kadar giden geniş bir ürün dağılımı göstermektedirler. Yukarıda da belirtildiği gibi, oksidatif piroliz değişik koşullarda piroliz çalışmalarından biridir. Watanabe (2001)'e göre Oksidatif pirolizde yüksek sıcaklıkta (300-500 °C) ısı veya katalitik olarak bozundurulmuş plastikler, zincir yapılı bileşikler olduğu için önce bu zincirlerin kırılması ile parçalanma ürünleri oluşmaktadır. Bu parçalanma ürünleri içinde önemli miktarda radikal yapılı bileşenler bulunmaktadır. Bu radikaller havanın oksijeni veya saf oksijen ile reaksiyon ortamında tepkimeye girerek ilk oksidasyon ürünü olan peroksitleri vermektedir. Bu bileşikler kararsız oldukları için hızlı bir şekilde parçalanarak daha üst oksidasyon basamaklarına doğru, alkoller ve hatta karboksilli asitlere kadar giden oksijenli bileşikler elde edilmektedir. Piroliz prosesi ile katkılı plastikler petrol türevli yeni kimyasal maddelere dönüştürülebilmektedir. Elde edilen petrole benzer olan bu maddelerin kontrolü, prosesin geliştirilmesi için önemli bir anahtar konumundadır ancak kayda değer güç tarafları bulunmaktadır.

Schirmer (2001)'e göre, kimyasal geri dönüşüm prosesi ile plastik atıklar, kimyasal hammaddelere dönüştürülebilmekte ve yeni yeni değişik ürünler üretilmektedir. Isıl bozundurma prosesi (piroliz), katalitik veya katalitik olmayan şekilde olabilmektedir. Katalitik olmayan prosese örnek olarak Hamburg prosesi verilebilir ki bu proseste plastik ve kauçuk atıklar akışkan yataklı bir reaktör kullanılarak BTX-aromatikleri, vakslar ve petrokimyasal ürünlere dönüştürülmektedir.

Tezin amacı neticesinde elde edilecek oksijenli bileşikler, özellikle uzun zincirli alkoller ve karboksilli asitler hakkında kısa birkaç bilgi aşağıda verilmiştir.

2.7. Yağ Alkolleri

Yağ alkollerinin yaklaşık %50 si doğal yollarla üretilmektedir. Buna rağmen, coğrafi bölgeler başına üretim değerleri farklılıklar göstermektedir. Dünya genelinde üretim ve tüketim yıldan yıla değişmekle birlikte 1998 yılında yaklaşık 1.5 milyon mt kadar gerçekleşmiştir. Avrupa'da sadece yaklaşık %5 lik bir değer direkt olarak yağ alkolleri şeklinde kullanılırken, %70-75'lik kısmı ise özellikle yüzey aktif maddelerin üretiminde kullanılmıştır.

Çizelge 2.12 . Dünyada yağ alkollerinin üretim kapasiteleri (Anonim 2003).

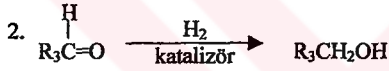
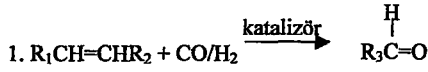
Kıtalar	Üretim kapasitesi (bin ton)		
	Doğal Alkoller C ₁₂ ve daha yüksek karbonlular	Sentetik Alkoller C ₁₁ ve daha yüksek karbonlular	Toplam
ABD	170	411	581
Batı Avrupa	408	289	697
Doğu Avrupa	---	90	90
Uzak Doğu	453	162	615
Toplam	1031	952	1983

Oxo (Hidroformülasyon) Reaksiyonu

Oxo reaksiyonu deterjanlar için gerekli olan karbon sayısı aralığındaki alkollerin üretiminde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu proseslerin genelinde olefinlerin reaksiyonları sentez gazından çıkarak bir oxo katalizörün kullanılması ile yüksek verimli alkol elde edilmektedir. Prosesler arasında, kullanılan olefinlerin tipi, katalizörler ve kokatalizörler, tepkime stokiometrisi, proses koşulları (katalizörün geri dönüşümü dahil), ürün bileşimi gibi temel farklılıklar bulunmaktadır.

Dünyadaki oxo tesislerinin çoğunda, Shell Group'un uygulamaları hariç, temelde aldehitlerin ayrılması, saflaştırılması ve daha sonra ikinci bir reaktörde hidrojenlendirilmesi prosesleri uygulanmaktadır. Proses aşağıdaki basamakları izlemektedir: Hidroformülasyon, katalizör zehirlenmesi ve geridönüşümü, aldehit destilasyonu, aldehit hidrojenasyonu ve son olarak üretilen alkollerin saflaştırılmasıdır.

Temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi düşünülmektedir:



Bu reaksiyonda kullanılan olefinlerin iç olefin (n-parafin türevli) veya alfa olefin (etilen türevli olefinler) olması istenmektedir. İtalya'da CONDEA Augusta bu prosesi kullanarak kendi iç olefinleri n-parafinlerin dehidrojenasyonundan alkoller üretmektedir. Hatta BASF Corporation, Exxon Chemical Americas ve Noroxo (formerly CdF Chimie Specialites) oxo teknolojisini uygulayarak tridesil (C13) alkol içeren propilen tetramer türevli plastikleştirici alkoller üretmektedirler. Bu ürün, lineer alkollerle yarışamayacak kadar kaliteli ve yüksek safiyette bulunmaktadır. Oxo prosesinin asıl modifikasyonu Shell Chemical Company'nin Amerika, Avrupa ve Japonya'daki Mitsubishi Chemical Corporation tesislerinde Shell lisansı altında yapılmaktadır. Özel bir katalizör fosfin ligandı ile modifiye edilmiş kobalt kullanılarak hazırlanmaktadır.

2.8. Yağ Asitleri Üretiminde Yeni Teknolojiler

Yüksek karbonlu doymamış asitlerin geniş bir kullanım alanı bulunmakla beraber daha çok sentetik deterjanların üretimi, temizlik ve teknik kullanımlarda, yüzey-aktif maddeler, motor yağlama yağı olarak, lubrikantlarda, motor yağları, korozyon inhibitörleri, sentetik kauçuk, boya ve vernik endüstrisi ve diğer daha birçok sanayi kolu gibi son derece yaygın kullanım alanları bulunmaktadır.

Endüstriyel kullanımda bu asitlerin başlıca iki türü kullanılmaktadır: Doğal ve sentetik olarak. Bu asitler dünya genelinde %90'dan daha yüksek bir oranda, bitkisel ve doğal yağlar içeren hammaddelerden üretilmektedir ve geri kalan yaklaşık %10'luk bir kısmı ise petrol kaynaklarından üretilmektedir. Bu asitlerin yıllık kullanım alanlarına göre doğal hammaddelerden üretimi 8 milyon tonun üzerindedir.

Sentetik yağ asitleri (SFA) üretimi özellikle 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinden beri petrol kaynaklı parafinlerin oksidasyonu ile yapılmaktadır(51). 1916'da FANTO şirketi tarafından ilk endüstriyel sentetik doymamış asit üretim tesisi kurulmuştur. 2. Dünya savaşının sonlarına doğru, Almanya dört adet büyük ölçekli parafin oksidasyon tesisi kurarak yıllık üretim değerini 110 bin tonun üzerine çıkarmıştır(52). Son zamanlarda petrol kaynaklı parafinlerden SFA üretim tesisleri özellikle Almanya, Romanya, Polonya, Çin, Rusya'da kurulmuş bulunmaktadır.

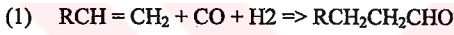
Parafin oksidasyonu, 120-160 °C'da hava akımında manganez ve sodyum tuzları karışımı kullanılarak Mn:Na =1: (1-10) oranında hazırlanan katalizör kullanılarak yapılır. parafin oksidasyonu ile üretim SFA üretimi yapan tesisler, oksidasyon basamağının düşük seçiciliği (yaklaşık %50) gibi, bir geridevir oranına sahiptir. Proses çok fazla miktarda lağım anđı oluşturmaktadır (1 ton asit için 8 m³'den fazla miktarda) ve düşük kalitede C10-C30 aralığında oldukça geniş bir asit karışımı vermektedir. SFA'nın endüstriyel üretiminde aldehitlerin ve alkollerin oxo prosesine göre oksidasyonu yapılarak eriyik alkali ile de üretilmektedir.

Aldehitlerin sıvı fazda oksidasyonu, 50-70 °C sıcaklık aralığında Co, Ni, Mo, V, w, Sn ve diğer metal tuzlarının katalizör olarak kullanılması ile yapılmaktadır. C12 ve daha yüksek aldehitlerin oksidasyonunda, ürün veriminin kayda değer artışı (% 15'in üstünde) asit kalitesinin düşmesine yol açar. Dolayısıyla prosesin etkin bir şekilde uygulanabilmesi için C11 karbon sayılı aldehitlerden daha yüksek aldehitler kullanılmamalıdır. Bu proses UCC", "Celenese" (USA), "ICI" (England), "Rurchemie", "Hoecht" (Germany) şirketleri tarafından uygulanmaktadır..

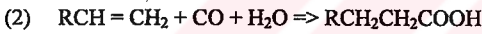
Alkollerin alkali eriyik ortamında oksidasyonu, (C9-C11, C12-C15, C16-C19 fraksiyonu şeklinde) 170-180 °C sıcaklık ve basınç altında (yaklaşık 30 MPa) sıvı halde alkoller elde etmede uygulanır. Bu prosesle yüksek verim (%96 üzeri) ve iyi kalitede asit elde edilir. Bu prosesi, "Ude", "Kuhlman", "ICI" ve diğer şirketler kullanmaktadır.

SFA Üretimi İçin Yeni Bir Katalitik Sistemin Geliştirilmesi Ve İşlemler

1. Olefinlerin hidroformilasyonu (oxo sentezi):



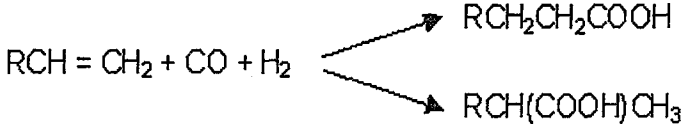
Dünya genelinde yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır. Dünya genelinde oxo prosesi ile üretim 6 milyon ton'un üzerindedir. Veya olefinlerin hidroformilasyonu benzer bir reaksiyonla; Yıllarca uygulanmış bulunmaktadır.



Tek basamakta SFA üretiminde olefinlerin hidrokarboksilasyonu endüstriyel uygulamalarda görünmektedir. Almanya'da 1965'e kadar HJ-promot nikel karbonil katalizörü kullanarak etilenin hidrokarboksilasyonu ile propiyonik asit üretiminde herhangi bir fabrika bulunmamaktadır.

Yüksek olefinlerin hidrokarboksilasyonu klasik oxo sentezinin kullanımında kobalt karbonil $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ katalizörü ile daha yavaş (hidroformilasyona göre yaklaşık 100

kat daha yavaş) işlem yürütmektedir(İmyanitov 1968). Bu proses asit üretim teknolojisi bakımından bilimsel ve endüstriyel uygulamalar alanında en son gerçekleştirilmiştir. Hidrokarboksilasyon çalışmalarında, Ribakov (1977), 1-hegzen'in kullanılması örnek olarak verilebilir



Prosesin Teknolojisi :

Dünya genelinde hidrokarboksilasyon proses ile yüksek karbonlu doymamış asitlerin elde edilmesi, öncelikle VNII NEFTEKHIM (St.Petersburg)'da gerçekleştirilmiştir.

Yüksek olefinlerin hidrokarboksilasyonu prosesi aşağıdaki koşullarda yürütmektedir:

Sıcaklık	120-160 °C
Basınç	10-15 MPa
Reaksiyon süresi	2-3,5 saat

Asit verimi yaklaşık %80-85 oranındadır ve düz zincir (80-85 %) ve dallanmalar(15-20%) içerebilir. Olefinlerin hidrokarboksilasyonu için kobalt kompleksi hazırlanması, organik çözücü ve sentez gazı ortamında kobalt tuzlarından yapılır.

Hazırlama koşulları :

Sıcaklık	160-170 °C
Basınç	0-15 MPa
Reaksiyon süresi	60 dak

Atık plastiklerin geri kazanımı veya bozundurulması ile ilgili kaynak araştırması yapıldığında başlıca; istatistiki çalışmalar, plastik malzemelerin bozundurulması ile elde edilen ürünlerin yapılarının aydınlatılması ve özellikle son yıllarda yaygın bir şekilde

uygulanan, elde edilen bu değerli petrokimyasal ürünlerin nerede ve nasıl değerlendirilebileceği, konusu gibi başlıca üç alanda yoğunlaşmaktadır. Ancak adı geçen bu son yöntemle ilgili çalışmalar çok sınırlı sayıda bulunmaktadır.

İstatistiki alandaki çalışmalar, özellikle gelişmiş dünya ülkelerindeki atık plastiklerin ne oranda oluştuğu ve oluşan bu atıkların nasıl ve ne kadarının geri dönüşüm ile kazanıldığı alanlarında yoğunlaşmaktadır.

Diğer çalışma alanı olan, plastik atıkların bozundurulmasından elde edilen ürünlerin yapı analizinde ise, plastik atıkların bozunma ortamı ve bozundurma koşulları konusunda değişik parametrelerin (kalma süresi, taşıyıcı gaz akış hızı, sıcaklık, basınç, vakum, v.s.) ürün dağılımı üzerine etkileri araştırılmaktadır.

En son yöntemde ise, değişik ortamlarda (ısı, katalitik, oksidatif, inert, vakum, vs.) yapılan bozundurma çalışmaları neticesinde elde edilen ürünlerin ne şekilde değerlendirilebileceği ve nerelerde kullanım alanları bulabileceği konusunda yoğunlaşmaktadır. Ancak bu alandaki çalışmalar henüz başlangıç aşamasında olduğu için fazla bir çalışmaya raslanamamaktadır.

Ali vd. (2002)'nin yaptığı çalışmada kimyasal proses endüstrilerinin en güzel meyvelerinden biri olan polistirenler, insan yaşamında çok yaygın bir kullanım alanına sahip bulunmaktadır. İngiltere'de yılda yaklaşık olarak 29 milyon ton kentsel atık oluşmakta (kişi başına yaklaşık yarım ton) ve 1999'da ambalaj sanayiinde kullanılan yaklaşık 4 milyon ton plastik malzemenin iki milyon tonu toprağa gömülmek suretiyle değerlendirilmiştir.

Plastik atıkların en büyük kısmını poliolefinler oluşturmaktadır. Örneğin, Scott (1999)'ın yaptığı bir çalışmaya göre, Duales System Deutschland'ın (DSD) plastik atıklarının yaklaşık %60'a yakın bir kısmını oluşturduğu bildirilmektedir. Katı atık yönetimi dünya genelinde özellikle de Kuzey Amerika'da kritik bir seviyeye ulaşmış bulunmaktadır. Sadece ABD'de 2000 yılında yaklaşık 172 milyon ton katı oluştuğu belirtilmektedir. Bu atıkların önemli bir kısmı toprağa gömülmek suretiyle ortadan

kaldırılmaktadır. Ağırlıkça yaklaşık %11 gibi bir oranı oluşturan atık polimerler, atıkların yaklaşık %21'ini oluşturmaktadırlar. ABD'de yılda yaklaşık 30 milyon ton plastik üretilmekte, bunların üçte ikisinden fazlası tarım sektöründe kullanılmaktadır.

Avrupa Plastik Üreticileri Federasyonu (APME) tarafından 1998 yılında açıklanan bir raporda, plastiklerin büyük bir kısmının ambalaj sektöründe kullanıldığı vurgulanmakta ve bu oranın yaklaşık %41 kadar olduğu belirtilmektedir. Diğer kullanım alanları içinde yapı ve inşaat sektörü %19, ev gereçleri %18, otomotiv endüstrisi %7, elektrik-elektronik %8 ziraat sektörü %3 'lük bir oranı oluşturmaktadır . Avrupa kentsel katı atıklar içinde başlıca YYPE, AYPE, PP, PVC, PS ve PET olduğu vurgulanmaktadır. Bunun yanında bu katı atıklar içinde polietilenler, AYPE ve YYPE %40'ın üzerinde bir oran oluşturmaktadırlar (Scott 1999). Plastik atık kütlelerinin geri dönüşümü yaklaşık % 30 oranında bulunurken, enerji amaçlı kullanım %20'nin üzerinde ve toprağa gömerek imha çalışması azalmakla beraber %9'a yakın bir oran teşkil etmektedir.

Karayıldırım (2001) yaptığı bir araştırmada belirttiğine göre, Avrupa'da yılda yaklaşık olarak tek tip atık plastiklerden 15 milyon ton oluşurken ABD'de bu oran 29 milyon ton, Japonya'da ise yaklaşık 15 milyon tondur. Toprağa gömülmesi alanların sayısı, çok pahalı olması ve yeni birçok çözümü zor problem getirmesi dolayısıyla azalmaktadır

Kumar'ın (1999) bildirdiğine göre, ABD'de 1960 yılında 88 milyon ton katı atık oluşurken (kişi başına günde 2.68 lb) bu değer 1994'te 214 milyon tona (kişi başına günde 4.51 lb) ve 1996'da ise 210 milyon ton (kişi başına günde 4.33 lb) olarak gerçekleşmiştir. Bu atıkların yaklaşık %27'si geri dönüşüm ile değerlendirilirken, %55'i toprağa gömerek imha edilmiş ve %17'si de inşaat alanlarında değerlendirilmiştir. Bu kentsel plastik atıklar içinde PET ve YYPE yaklaşık %80 gibi bir oran oluşturmaktadır.

Verilen bu istatistiki değerlendirmeden sonra aşağıda çalışmam süresince incelemiş olduğum bazı yayınlardaki temel plastikler ve bozundurma çalışmaları hakkında bilgi verilecektir. Bu raporlar incelendiğinde, çoğunlukla bozundurulmuş plastik atıkların Polietilen kaynaklı olduğu görülmektedir. Polietilen plastiklerin bu kadar fazla incelenmesinin amacı, kullanım alanlarının çok yaygın olması ve geri dönüşümlerinin

yapılabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu raporlardan, bozundurma (katalitik veya katalitik olmayan) proseslerinde elde edilen ürünlerin büyük bir kısmı hidrokarbon karışımı (alkan, alken, vs.) olduğu görülmektedir. Bazı özel reaksiyon koşullarında (plastığın karakterine bağlı olarak) aromatik bileşenlerin de oluştuğu bildirilmektedir. Raporlarda bozundurma amacıyla kullanılan katalizörlerin özellikle asit karakterli zeolitler olduğu görülmektedir.

Badilescu vd. (1991), polietilenin katalitik oksidatif pirolizini incelemiş ve değişik metallerin (Fr, Pd, Ni, Pt) katalitik etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada "Furier transform İnfrared Spektroskopi" (FTIR) kullanılarak katalizör etkisi incelenmiştir. Buradan elde edilen spektrumlar, CO, CO₂ ve OH grupları için değerlendirilmiştir. Metalin olmadığı ortamlarda dönüşümün daha yüksek sıcaklıklarda başladığı görülmüş ve metallerin (katalizör) reaksiyonun başlangıç hızını artırdığını kaydetmişlerdir. Kritik bir sıcaklığın üzerinde dönüşüm hızı artış göstermiş ve ikincil parçalanmalarda da metallerin katalitik etki gösterdikleri vurgulanmıştır.

Oksidatif piroliz ürünlerine karşılık gelen spesifik yapı özellikleri, yoğun sıvı fazın spektrumu alınarak analizlenmiştir. Bu bozundurma çalışmalarında hem düşük hem de yüksek kaynama noktasına sahip ürünlerin karışımı elde edilmiştir. 350 °C'da Ni ve Pt katalizörleri varlığında düşük karbon sayılı hidrokarbonların oluştuğu ve Pd-CaCO₃ ortamında ise birincil parçalanmalarda aromatik hidrokarbon bandlarına rastlandığı belirtilmiştir. 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise dönüşüm hızının daha yüksek olduğu, ayrıca bu hızlı artışın ikincil reaksiyonlara bu metallerin katalitik etkisinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır.

Williams vd. (1993), Alçak Yoğunluklu Polietilen Plastik (AYPE) atıkların oksijenli ortamda pirolizini, Co-triasetil asetonat katalizörü kullanarak ve dikünil peroksit başlatıcısı ile birlikte ısı işleme tabi tutarak incelemişlerdir. Katı kalıntı elementel analizle aydınlatılmaya çalışılmış ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Molekül ağırlığı dağılımı ise Gel Permission Chromatographi (GPC) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmada 150 °C sıcaklık ve 3 saatlik reaksiyon süresi koşullarında polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının 35000 den 2500'e düştüğü

belirtilmiştir. 375 °C'ye kadar yapılan deneylerde polimerin molekül ağırlığının küçülmesi dışında bir değişiklik görülmemiş, ancak 420 °C sıcaklıkta daha küçük molekül ağırlıklı bozunma ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir. Sonuç olarak maksimum oksijen varlığında minimum molekül ağırlıklı ürünlerin elde edildiği ve kalıtıda %11.5 (molce) oksijen içeriği, %4 katalizör (ağırlıkça) %0.4 başlatıcı (ağırlıkça) ve 150 °C'da 3 saatlik reaksiyon süresi sonucunda ortalama molekül ağırlığı 2500 olan bozunma ürünlerinin elde edildiği, ayrıca 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bazı çapraz bağlanmaların da olduğunu gözlemlendiği bildirilmiştir.

Plastik atıkların geri kazanımı konusunda kimyasal geri kazanımın daha etkin ve verimli çalışabilmesi için toplanan plastik karışımların birbirinden ayrıştırılması konusunda da çalışmalar yapılmaktadır.

Karaduman vd. (1997), yoğunluk farkından yararlanarak karışık halde bulunan plastikleri birbirinden ayırmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada AYPE, YYPE, PS-köpük, PS-yoğun, PET ve PVC'den oluşan altı değişik yoğunluktaki plastikleri birbirinden yoğunluk farkından faydalanarak ayırmayı başarmışlardır. Çalışmada ayırma ortamı olarak hafif ortam için ($d < 1,0 \text{ g/cm}^3$) alkol-su karışımı, yoğun ortam ($d > 1,0 \text{ g/cm}^3$), olarak da ZnCl_2 - karışımı kullanılarak oluşturulmuştur. Sonuç olarak hafif ortamda AYPE, YYPE ve PP karışımı, yoğun ortamda ise PS, PVC ve PET karışımı çöktürme-yüzdürme prensibi ile birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır.

Anderson vd. (1997), YYPE ve karışık plastik atıkların ısı ve katalitik bozunmasını farklı reaktör tiplerinde çalışmışlardır. Deneyler, 27 cm^3 'lük borusal bir reaktörde ve 150 cm^3 'lük otoklav reaktörde 400-435 °C sıcaklık aralığında 60 dk'lık reaksiyon süresince azot ve hidrojen gazı atmosferinde yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda TiCl_3 ve HZSM-5 zeolit katalizörler kullanılmıştır. Her iki plastik türü için de 435 °C sıcaklık ve 150 cm^3 'lük otoklavdaki TiCl_3 katalizörü varlığında bozunması sonucunda yağ veriminin YYPE için %88.7, karışık plastik örnekler için %86.6 olduğu kaydedilmiştir. Aynı çalışmada azot gazı atmosferinde yapılan deneylerin (ısı) hidrojen atmosferine göre yapılan deneylerden daha iyi ürünler elde edildiği belirtilmiştir. TiCl_3 katalizörlüğünde YYPE'nin bozunması ürünlerinde en yüksek yağ verimi %88.7 ,

HZSM-5 zeolit katalizörlüğünde yapılan deneylerde ise yağ verimi %77.8 olarak elde edilmiştir. TiCl₃ katalizörlüğünde yapılan deneylerden elde edilen yağ fraksiyonunda %84 oranında n-parafinler, HZSM-5 katalizörlüğünde yapılan çalışmalarda ise elde edilen yağ fraksiyonunun yaklaşık %34'ünü aromatik ürünlerden oluştuğu ve bunlarında yaklaşık %22'sinin naftalin ve naftalin türevli bileşenler olduğu belirtilmiştir.

Karaduman (1997), polistiren (PS) ve Alçak Yoğunluklu polietilenin (AYPE) serbet düşmeli bir reaktörde çabuk pirolizini vakum altında inceleyerek ürün dağılımına, sıcaklık, partikül boyutu ve reaksiyon süresinin etkisini araştırmıştır. Çalışmada oluşan ürünlerin (sıvı gaz) GC ve GC/MS analizleri ile ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda PS'in çözücülü ortamda bozunması çalışılmış ve elde edilen ürün dağılımına çözücü, sıcaklık ve PS/çözücü oranının etkisi araştırılmıştır. Çabuk pirolizde PS'in bozunma ürünlerinin başlıca benzen, toluen, naftalin ve stiren monomerinin olduğu ve 800 oC'ta +150-75 µm partikül boyut aralığında yapılan çalışmalarda PS'in yaklaşık %28'inin sıvı ürünlere dönüştüğü ve sıvı ürün içindeki benzen, toluen, naftalin ve stirenin yaklaşık %77 oranında oluştuğu belirtilmiştir. AYPE ile yapılan çalışmada ise, elde edilen ürünlerin çok bileşenli ve lineer uzun zincirli alifatik hidrokarbonlar olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada PS'nin çözücülü ortamda ısı bozundurulmasından elde edilen ürünlerin GC/MS analizleri sonucu bu ürünlerin başlıca etil benzen, 1-metil etil benzen, 1-fenil naftalin, propil benzen ve 1,2 dimetil benzen, 1,1 disiklo heksil, 2-siklo heksil etilbenzen olduğu tesbit edilmiştir.

Korkmaz (1999), AYPE ve PVC'nin oksidatif bozundurulmasını otoklav tipi reaktörde çalışmıştır. Bu çalışmada otoklav reaktör, 50 atm kuru hava basıncında ve V2O5 katalizörlüğünde PVC'nin bozundurulmasında sıcaklık etkisi ve AYPE'nin atmosferik basınçta bozundurulmasına; sıcaklık, katalizör, reaksiyon süresi ve hava akış hızının etkisi araştırılmıştır. PVC için en iyi koşulların 115 oC sıcaklık, 50 atm kuru hava basıncı, 4.5 gkatalizör ve 4 saat reaksiyon süresi olduğu tesbit edilmiş ve bu koşullarda kullanılan plastik atığın %27'sinin ekstrakte edilebildiği buna karşın katı kalıntının %73 olduğu tesbit edilmiştir. AYPE için yapılan çalışmalarda ise en iyi koşulların,

katalizör/plastik oranının 3/4, reaksiyon süresinin 4 saat, hava akış hızının 500 ml/min olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda AYPE'nin %98'inin ekstrakte edilebildiği, kalıntı miktarının %2 olduğu belirlenmiştir. Her iki plastiğin bozundurulması sonucunda elde edilen bakiyedeki ekstraktın analizi, Furier Transform İnfrared Spektroskop (FTIR) ile yapılmıştır. Bu analizde elde edilen bantlardan, bozunma ürünlerinin; alkol, aldehit, keton ve karboksilli asitlerin oluştuğu gözlenmiştir.

Bagri vd.(2002), AYPE'nin pirolizini zeolit katalizör kullanarak, piroliz gazlarının verimini araştırmışlardır. Çalışmada hidrokarbon gazlarının ve sıvı veriminin katalitik ortamda sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Çalışmada iki kısımdan oluşan sabit yataklı bir reaktör dairesel bir fırına yerleştirilerek piroliz yapılmıştır. Birinci reaktörden çıkan pirolitik ürünler reaktörün ikinci kısmına alınarak burada Y-Zeolit ve ZSM-5 katalizörü ile temas ettirilmektedir. PE 500 °C'de pirolizle bozundurulduktan sonra katalizör yatağı 400, 450 ,500 550 ve 600 °C sıcaklıklarında tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin temel yapısının alifatik bileşenle, alkadienler, alkanlar ve alkenler 'den oluşan hidrokarbon karışımı olduğu belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadan önce aromatik hidrokarbon oranı çok az olduğu halde katalizör kullanıldığı zaman aromatik bileşimli ürünlerin oluştuğu ve sıcaklık artışı ile bu oranın artış gösterdiği belirtilmiştir. Aromatik ürünlerdeki tek tek halkalı temel bileşenlerin, toluen, etilbenzen, ve ksilenler olduğu, iki ve üç halkalı bileşenlerin ise temelde naftalin, fenantren ve bunların metil türevlerinin olduğu görülmüştür. Y-Zeolit katalizör kullanıldığında elde edilen yağ fraksiyonundaki aromatik hidrokarbonların ZSM-5 katalizörü kullanıldığında elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında ZSM-5 katalizörlü ortamda çok daha az oluştuğu görülmüştür.

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

Özdemir (1996), AYPE (alçak yoğunluk polietilen) plastiklerin ısı bozundurulmasını, sikloheksan çözücülü ortamda değişik plastik/çözücü oranlarında otoklav reaktörde çalışmıştır. Bu çalışmada 1/6, AYPE/çözücü oranlarında 360 – 460 °C sıcaklık aralığında deneyler yapılmış 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda AYPE'nin tamamının parçalandığı ve 427 °C sıcaklığında sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu belirtilmiştir. Reaksiyon süresi, 0,5 – 2,5 saat arasında değiştirilerek çalışılmış ve en yüksek dönüşümün ilk yarım saatte olduğu belirtilmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonu neticesinde maksimum kaynama sıcaklığının 298 °C'ye kadar çıktığı ve bu destilasyon ürünlerinin GC/MS analizinden temel yapılarının alkan, alken, siklik ve aromatik yapılu bileşenler olduğu belirtilmiştir.

İbrahim (1996) vd. polietilen ve polipropilen (%90 polietilen, %10 polipropilen) plastikleri termogravimetrik analiz metotlarını uygulayarak bozundurulmasını çalışmışlardır. Çalışmada Argon gazı atmosferinde 550 °C sıcaklıktaki bozundurmada ağırlık kaybı neticesinde aktivasyon enerjisi 38 kal/mol olarak bulunmuştur. XRD (X-Ray Diffraction) çalışmasında ise erime noktası 155 °C olan nümunenin 360 °C'de bozundurulmasının tersinmez olduğu vurgulanmıştır. Elektron Spin Rezonans (ESR) metodu ile 500 psig hidrojen gazı atmosferinde yapılan çalışmada ise karışık plastik ve %Al₂O₃ %10 sülfür karışımı bozundurulmuş ve ilk sinyalin 380 °C'de alındığı bildirilmiştir. ESR ile yapılan çalışmada sülfürün katalitik etki yaptığı belirtilmiştir.

Masuda vd. (2001), sekiz ayrı plastik atıktan oluşan karışımı (PE, PP, naylon 6 ve naylon 6,6, polikarbonat, PBT, PET, PS) yeni bir reaktör sisteminde buhar atmosferinde bozundurulmasını çalışmışlardır. Bu çalışmada azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Azot atmosferinde poliesterlerin oldukça fazla miktarda kalıntı oluşturdukları ve bu kalıntıların hidrolizi ile yüksek oranda karbonatlı bileşiklerin oluştuğu belirtilmiştir. İkinci olarak plastik karışımı sürekli bir şekilde bozundurulmuş buhar atmosferinde ağır yağ fraksiyonlarının elde edildiği belirtilmektedir. Bu yeni reaktör sistemi seri bağlı üç adet reaktörden oluşmaktadır. Katalizör olarak FeOOH kullanılmıştır. Ni-REY katalizörü kullanılarak buhar atmosferinde yapılan sürekli

bozundurma çalışmalarında kerosen ve gazolin yapısında sıvı ürünlerin elde edildiği belirtilmiştir.

Walendziewski (2002), iki aşamalı deney sisteminde atıl polimerleri krakingle bozundurmıştır. Deneylerin ilk aşamasında polimer atmosferik basınçta 350-420 °C sıcaklık aralığında 0,5 l hacimli cam bir reaktör kullanılarak bozundurulmuştur. İkinci aşamada ise 3-5 Mpa basınç altında (H₂ atmosferi) 380 – 440 °C sıcaklık aralığında otoklav reaktörde bozundurma yapılmıştır. Krakingde reaksiyon sıcaklığı, kraking katalizörlerinin yapısı, bileşimi ve miktarı ile polimerin besleme hızının elde edilen gaz ve sıvı ürünlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin temelde seçilen kraking parametrelerin paralel olarak gaz bileşimi üzerine etkisinin olduğu vurgulanmış ayrıca gazolin ve dizel yapısına benzeyen ürünlerin oluştuğu belirtilmiştir.

Ishihara vd. (1990), polietilen plastikleri kesikli ve sürekli çalışan reaktör sistemlerinde ısı ve katalitik ortamda bozundurulmasını çalışmışlardır. Çalışmada, 370 mm uzunluğunda ve 27 mm çapında silindirik reaktör sürekli sistemde çalıştırılarak gazlaştırma prosesi boyunca polimerin bozundurulmasının sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada polietilenin bozundurulmasında elde edilen ürünlere oligomer halkalarının uzunluğunun etkisi direkt olarak bulunamamış, fakat sıvı fraksiyonun ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (Mw) 200-400 arasında olduğu belirtilmiştir. 430 °C sıcaklıkta katalizör (%13 Al₂O₃) varlığında gaz dönüşümü yaklaşık %72, iken bu oranın katalizör kullanılmadığı durumda %7 civarında gerçekleştiği belirtilmiştir. Polietilenin katalitik bozundurulmasının aşağıdaki yolizini takip ettiği ileri sürülmüştür.

Ishihara (1990), yaptığı çalışmada polimer bozunma mekanizmasını aşağıdaki gibi vermiştir.

Polimer → Isıl parçalanma oligomerleri → Katalitik bozundurma ile
düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin (sıvı ürünler) → Gaz ürünler

Karayıldırım vd. (2001), %20 AYPE (ağırlıkça) ve %5 PVC karışımını yüksek vakumda gazyağı ortamında 623 K'de (deklorinasyon basamağı) pirolizini incelemişlerdir. Bu karışım kesikli çalışan bir reaktörde ısı ve katalitik olarak 673 – 723 K sıcaklık aralığında hidrojen atmosferinde parçalanmıştır (hidrokraking basamağı). Hidrokraking basamağından elde edilen sıvı ürünler klorürü içermemekte buna karşın deklorinasyon karışımında 700 ppm klor bulunduğu ileri sürülmüştür. Deneyler, deklorinasyon basamağına sıcaklığın etkisinin hidrokraking basamağından daha fazla etkin olduğunu göstermiştir. Katalizör kullanımı 723 K'de gaz ürün verimini azaltırken kok dönüşümünü artırmıştır. Katalizörün sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıkları aralığına etkisi, hidrokraking basamağındaki ürünlerde sıcaklığa göre daha fazla etkin olduğu ileri sürülmüştür. Özellikle 723 K sıcaklığında deklorinasyon karışımında klorlu bileşenlerin katalizörün aktivitesini etkilediği vurgulanmıştır. Çalışmada, elde edilen sıvı ürünlerin %75'inin 723 K'de katalizörlü veya katalizörsüz ortamda, kaynama noktalarının 323–423 K aralığında olduğu belirtilmiştir.

Walendziewski ve Steininger (2001), polietilen ve polistiren atık örneklerinin ısı ve katalitik krakingini hidrojen atmosferinde bir otoklavda çalışmışlardır. Elde edilen ürünler analizlenerek yapılarının doymamış hidrokarbonlar ve dizel yakıtı kaynama noktası aralığında olduğu ve ayrıca elde edilen ürünlerin Pt katalizörlüğünde gazolin ortamında hidrojenasyona tabi tutuldukları bildirilmiştir. Atık poliolefinlerin ısı krakinginde optimum sıcaklığın 410-430 °C sıcaklık aralığında olduğu ve katalitik prosesin daha düşük sıcaklıklarda (390 °C), reaksiyon süresinin ise 1.5 saat olduğu belirtilmiştir. Gaz ürünlerin %90'ından fazlası ve sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıklarının 360 °C'den düşük olduğu, ayrıca proses parametreleri arasındaki ilişki, besleme bileşimi ve ürün veriminin yakıt fraksiyonu gibi olduğu bulunmuştur. Bulunan sonuçların temeli, motor yakıtı üretimi için plastik atık prosesinin sürekli oluşudur.

Kaminsky ve Kim (1999), Duales System Deutschland (DSD)'den temin ettikleri poliester ve polistiren plastik karışımları laboratuvar ölçekli akışkan yataklı bir reaktör sisteminde pirolize uğratarak aromatik yağlar elde ettiklerini ileri sürmüşlerdir. Deneylerde akışkan yatak reaktörü, 685 –738 oC aralığında farklı sıcaklıklarda ve 400–900 g/st besleme koşullarında çalıştırılmıştır. Bu çalışmada, elde edilen yağ

fraksiyonu veriminin ağırlıkça %30-40 arasındaki oranının benzen, toluen, ksilen ve stirenden oluştuğu ileri sürülmüştür. Bu sonuçlar teknik ölçekli bir reaktör ile daha uzun kalma süreli olarak karşılaştırılmıştır. Daha uzun kalma süresinde yağ fraksiyonunda kloro-organik bileşenlerin konsantrasyonunun düşüş gösterdiği belirtilmiştir .

Mastral vd. (2002), akışkan yatak bir reaktörde yüksek yoğunluk polietilen (YYPE)'nin pirolizini çalışarak sıcaklık ve kalma süresinin ürün dağılımı ve gaz ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Deneyler, 650, 685, 730, 780 ve 850 °C sıcaklıklarında 0,64 – 2,6 saniye arasındaki kalma sürelerinde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan toplam yirmi adımlık çalışmada YYPE azot gazı ile birlikte akışkan yatağa beslenmiş ve azot gazı akışkanlaştırıcı ve taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deney sonuçları, bu koşulların gaz ürün dağılımına, yağ ve vaks verimi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. 640 °C sıcaklığında elde edilen temel ürünlerin krem renginde vaks yapılı olduğu belirtilmiştir. Bu ürün oranı, 0.8 saniyede %79,7, 1.5 saniyede ise %68.5'e düşmüştür. Aynı koşullarda gaz verimi 1 saniyede %11.4 oranında iken 1.5 saniyede %31.5'e yükselmiştir. Elde edilen vaks yapısının temelde C₃₀ ve daha yüksek karbon sayılı hidrokarbonlardan oluştuğu ileri sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının hızlı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780 °C' da ve 1.34 saniyede %86.4 gerçekleşirken aynı koşullarda yağ fraksiyonunun verimi %9.6 oranında gerçekleşmiştir. Gaz üründeki temel bileşenlerin metan, etilen ve propilen olduğu, yağlı fraksiyonun ise temelde yüksek aromatik bileşenlerinde (benzen, naftalin, vs.) oluştuğu belirtilmiştir. H₂, CH₄, N₂ ve C₂H_x-C₅H_x gazları dolgulu bir kolon ve moleküler elek kullanılarak gaz kromatografi ile analizlenmiştir.

Scott vd. (1999), plastik atıklardan sıvı yakıtların elde edilmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada, kesikli bir reaktör sisteminde çözücülü ortamda zeolit katalizör üzerinde 350-450 °C sıcaklık aralığında atmosfer basıncında çalışılmış ve elde edilen bozunmuş polimerik hidrokarbonların kaynama noktalarının 525 °C'nin altında olduğu belirtilmiştir. Deneylerde polietilen ve polipropilen ayrı ayrı ve karışım halinde reaktöre beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda, plastiğin genelde toplam olarak gaz ve sıvıya dönüşümün %90-98 arasında gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu oranın %20-55 arasındaki oranın gaz ürün olduğu ve büyük oranda propilen ve bütülenler, kalan ürünlerin %32-70

arasındaki oranında alınan yağ veriminin ise temelde hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ileri sürülmüştür. Bunun yanında çok az miktarda destillenemeyen koklaşma ürünü gözlenmiştir. Karışık plastik beslemenin yüksek dönüşümde fazla etkili olmadığı ifade edilmiştir.

Sakata vd. (1999), polietilen ve polipropilenden oluşan plastik karışımını, (PE 430°C, PP 380 °C) kesikli çalışan bir reaktör sisteminde fuel oil ile dönüşümünü ısı ve katalitik olarak araştırmışlardır. Çalışmada asit karakterli katalizörler Silika - Alümina, (SA1 : SiO₂/Al₂O₃ = 83,3/16,7) ve SA2 : SiO₂/Al₂O₃ = 21,1/78,9), zeolit ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 98,3/1,70) ve asit karakterli olmayan mezoporoz silika (FSM) (SiO₂/Al₂O₃ = 100/0) katalizörleri kullanılmıştır. Katı, sıvı ve gaz ürün verimi; sıvı ürünlere dönüşüm oranı ve kaynama noktası aralıkları dağılımı katalitik ve katalitik olmayan koşullarda karşılaştırılmıştır. Çalışma, katalizör bileşiminin belirlendiği birinci aşama, katalizörlerin plastiklerin bozunması üzerine etkilerinin incelendiği ikinci aşama ve son olarak polietilen ve polipropilenin tekrarlanabilen kesikli operasyonlarla bozundurulmasında katalizörlerin geliştirilmesi olan üçüncü aşamadan oluşmaktadır. PP'nin SA1 katalizörü üzerinde sıvı fazda bozundurulmasında sıvı hidrokarbon verimi ağırlıkça yaklaşık %69 oranında gerçekleşirken bu ürünlerin kaynama noktalarının 36-270 °C arasında değiştiği ve aynı zamanda bu fraksiyonun temel bileşiminin C₆-C₁₆ n-parafinlere benzediği belirtilmiştir. Bu sıvı hidrokarbonların ihtiva ettiği karbon sayısı aralığı otomobil yakıtı olarak kullanılan yakıtı benzediği ileri sürülmüştür. Aynı plastik için katalizörün buhar fazda olması durumunda sıvı ürün veriminin %54'e kadar düştüğü ve dönüşümün daha yavaş olduğu gözlenmiştir. Asit karakterli ZSM-5 katalizörlerin kullanıldığı koşullarda gaz ürüne dönüşümün daha fazla olduğu gözlenmiş ve sıvı ürün dönüşümünün azaldığı görülmüştür. Asit karakterli olmayan mesoporoz silika (FSM) PE ve PP'nin bozundurulmasında kullanılması asit karakterli SA1 katalizörüne göre sıvı ürüne dönüşüm oranının daha yüksek olmasını sağladığı gösterilmiştir. Bu katalizör varlığındaki bozunmada elde edilen sıvı ürün yapısının daha çok kerosen ve dizel yakıtlara benzediği ileri sürülmüştür. SA1'in tekrar kullanımı hızlı bir şekilde deaktivasyona ve katalizörde koklaşmaya neden olmuştur.

Sorum vd. (2001), kentsel plastik atıkları karışım halinde pirolizle bozundurarak modellenmesini, tasarım ve işletim koşullarının sıcaklıkla değişimini kapsayan bir model önermişlerdir. Çalışmada, on bir farklı bileşenin arakterizasyonu için kuru selülozik yapıdaki maddeler ve pllastiklerin pirolizi araştırılmıştır. Katı atıklar içinde en önemli bileşenlerin kimyasal kinetikleri ve piroliz karakterizasyonu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Selülozik fraksiyonun inert atmosferde pirolizi ile üç bağımsız bozunma reaksiyonu neticesinde, hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozundurulması prosesi tanımlanmaya çalışılmıştır. Plastikler de polistiren, polpropilen, alçak yoğunluk polietilen ve yüksek yoğunluk polietilen bileşikleri model alınarak tek kademeli reaksiyonla polimerlerin bozundurulması çalışılmıştır. Çalışmada polivinil klorürürün modellenmesi için üç paralel reaksiyon tanımlanmış ve dehidroklorinasyon sırasında benzenin ayrılması ve hidrokarbon kalıntılarının bozundurulması modeli çıkarılmaya çalışılmıştır. Selülozik malzemelerin reaktivitesinin PVC karışımından daha yüksek olduğu görülmüştür .

Schirmer vd. (2001), polietileni termal gravimetrik analiz (TGA) metodunu kullanarak katalitik bozundurulmasını çalışmışlardır. Çalışmada saf polietilen örneklerin HZSM-5 ve Y-tipi zeolit katalizör üzerinde katalitik bozundurulmasını, laboratuvar ölçekli reaktör sistemi kullanarak TGA ile analizlemişlerdir. TGA ölçümleri ile aktivite ve zeolit katalizörlerin deaktivasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Plastik/katalizör oranı, katalizör bölmelerine göre optimum hacimde değişik oranlarda yapılmıştır. Bunun yanında zeolit katalizörün deaktivasyonu da incelenmiştir. Y-tipi katalizörün HZSM-5'den daha hızlı deaktive olduğu ve aktivitesinin daha düşük olduğu gösterilmiştir. HZSM-5 ve Y-tipi zeolitlerin yüksek modülünde deaktivasyonun daha düşük olduğu fakat bu katalizörlerin daha düşük aktiviteli oldukları gösterilmiştir. Deneyler ekstenel yönde dönebilen bir rektörde gerçekleştirilmiş ve TGA ölçümleri ile aktivite tayinleri yapılmıştır. Katalitik olmayan bozundurmada temel bileşenlerin vakslar ve katalizör kullanılması durumunda ise yağların vakslardan daha yüksek verimde elde edildiği bildirilmiştir. Katalitik bozundurma da elde edilen yağ fraksiyonundaki temel bileşenlerin C4-C10 aralığında olduğu ileri süsülmüştür.

Ali vd. (2002), yüksek yoğunluk polietileni (YYPE), 2/1 katalizör/plastik besleme oranında azot atmosferinde akışkan yatak bir reaktör kullanarak 360 °C'da, katalizör/plastik oranının 6/1 olduğu çalışmayı ise 450 °C sıcaklık ve atmosfer basıncı koşullarında yapmışlardır. Katalizör olarak ZSM-5 US-Y, ASA, temiz FCC (sıvı katalitik kraking) cat-A kullanılmıştır. Polimerin bozundurulmasında ilk sonuçlar 360 °C sıcaklığında (katalizör/polimer :2/1) akışkan yatak reaktörde değişen hidrokarbon veriminin; model katalizör > ticari FCC katalizör > Cat-A sırasında olduğu belirtilmiştir.

Pinto vd. (1999), atık plastiklerin dünya genelinde tehlikeli miktarda birikiminin çevre üzerinde olumsuz etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, plastik atıkların pirolizi ile değişik yapıdaki hidrokarbonların üretimi ile bu atıkların petrokimya endüstrisinde kullanılmasının ekonomik olarak geri kazanımlarının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Bu plastik atıkların bozundurulmasında elde edilen ürünlerin, atıkların bileşimine bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Polietilen varlığında bozunma ürünlerinde alkan yapısının fazla olması yanında polistirenin bozundurulmasında daha çok yüksek aromatiklerin ve polipropilenin bozundurulmasında ise alkenlerin daha çok oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun yanında polistiren ve polipropilenin bozundurulmasında elde edilen sıvı ürünlerin oktan sayısının yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Pinto vd. (1999), yaptıkları diğer bir çalışmada ise atık plastiklerin pirolizinde elde edilen ürünler üzerinde katalizör etkisini araştırmışlardır. Çalışmada katalizörün ürün seçiciliğinde önemli etkilerinin olduğu ifade edilmiştir. Deneylerde katalizör kullanılması ile toplam dönüşüm oranının %90'dan yüksek olduğu ve sıvı ürün veriminin gaz üründen daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Bu çalışmada $ZnCl_2$ ve NH_4Y katalizör olarak kullanılması ile sıvı ürün verimi %90'ın altına düşmüş gaz ürün verimi ise artış göstermiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonunda, destillenen sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıklarının 270 °C'nin altında olduğu ve kalan bakiyenin kaynama sıcaklığının 270 °C'den daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Koo vd. (1991), polietilen-polistiren (PE-PS) karışımını pirolizle bozundurarak oluşan aromatik hidrokarbonların karakterizasyonunu araştırmışlardır. Çalışmada kuvars bir reaktörde değişik polietilen/polistiren oranında beslemenin, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin parçalanma ürünleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre, PE/PS oranının artışı ile sıvı ürüne dönüşüm oranının arttığı ve gaz ürün dönüşümünün azaldığı ileri sürülmüştür. 500-700 oC sıcaklık aralığında sıvı gaz ürün oluşumunun arttığı buna karşın kalıntının azaldığı ve reaksiyon süresinin artması ile PE-PS karışımının pirolizinde stiren ve ksilenlere dönüşüm azalırken naftalin ve daha yüksek karbonlu aromatik hidrokarbonların arttığı gözlenmiştir.

Yukarıda sıralanan değişik yapıdaki plastik atıkların pirolizi çalışmaları (çözücülü ve çözücüsüz) yanında, bunlara ilave olarak özellikle son yıllarda hızlı pirolizle bozundurma çalışmaları da yapılmaktadır. Bu çalışmalara (hızlı piroliz) son zamanlara kadar daha çok kömürün pirolizi alanında rastlanmakta idi. Aşağıda bu alanda yapılan bazı çalışmalar kısaca anlatılmıştır.

Scott vd. (1990), atmosferik koşullarda akışkan yatak bir reaktörde polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), ve polietilen(PE)'in çabuk pirolizini çalışmışlardır. Çalışmada elde edilen sıvı ürünlerin, özellikle petrokimya sanayiinde kullanılan hidrokarbonlara benzediği vurgulanmıştır. Bu çalışmada, PE ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve oluşan ürün dağılımına değişik katalizör tiplerinin, sıcaklığın, parçacık büyüklüğünün etkisi incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Sonuçta çabuk piroliz ile istenen ürünün kontrollü olarak elde edilebileceği ileri sürülmüştür.

Pandey vd. (1990), alçak yoğunluk polietilenin (AYPE) otoklav ve borusal akış reaktöründe yüksek sıcaklıkta IR spektrofotometresi ile karakterizasyonunu çalışmışlardır. Çalışma, otoklav reaktörde 1500-2000 atm basınç 200-300 °C sıcaklık aralıklarında yapılmıştır. Borusal reaktör ise 2500-3000 atm basınç ve 300 °C koşullarında çalıştırılmıştır. Alınan ürünlerin IR spektrofotometresinde analizlenmesi neticesinde sıcaklığın yükselmesi ile kristalin yapıdan amorf yapıya geçildiği bildirilmiştir. Bunun yanında başlangıçta kristaliniteleri çok yüksek olan nünunelerin yüksek sıcaklıklarda yarı kristalin yapı gösterdikleri vurgulanmıştır.

Harlin ve Heino (1995), zincir kırılması ve ısı - mekanik olarak bozunmuş yüksek yoğunluk polietilen (YYPE)'in reolojik özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Çalışmada mekanik-ısı olarak bozundurulmuş YYPE ve serbest radikal başlatıcı olarak peroksitlerin kullanılması ile bozunan YYPE'lerin reolojik özellikleri araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda, molekül ağırlığı dağılımının (büyük oranda yüksek molekül ağırlık dağılım fonksiyonu), YYPE'nin uzun zincir teorisine göre daha iyi olduğu gösterilmiştir.

Yu vd. (2000), metal iyonları içeren polietilen (PE) filmlerin bozunma mekanizmasının simulasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada, filmlerdeki hidroperoksit konsantrasyonu (POOH), iodometrik kondüktometri titrasyon metodu uygulanarak kantitatif olarak belirlenmiş ve Furier Transform Infrared Spektrometre (FTIR) analizleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışmalar, bozunmanın başlangıcında (POOH) derişiminin artarak bir maksimum değerden sonra düşmeye başladığını göstermiştir. Aynı zamanda, FTIR analizleri ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanısıra, karbonil indeksi için hız konumu belirlenmiş ve (POOH) derişimindeki artış çok komplike bir şekilde olduğu ve oksidasyonun ilk basamaklarında üstel olarak artış gösterdiği belirtilmiştir. Bu ifadeler polinomiyal eşitliklerle ifade edildiğinde, bozunma hızının artışı sayının artışına yol açtığı ileri sürülmüştür.

Radhaknihnan (2000), polisiklopentadien(PCPD)'in pirolizini ve termo-oksidatif pirolizini çalışmıştır. Çalışmada 500-950 °C sıcaklık aralığında polimerin ısı bozundurulması piroliz gazı kromatografisi (PGC) ile analizlenmiştir. Değişik sıcaklıklarda pirolizatların bileşim ve yapısı belirlenmiş ve bozunma mekanizması geliştirilmiştir. Bozunma aktivasyon enerjisi (E_a) Arhenius eşitliği kullanılarak etilenin derişiminin değişimi ile farklı piroliz sıcaklıkları için 138 kJ/mol olarak bulunmuştur. PCPD'nin ısı - oksidatif bozundurulması amonyum perklorat (AP) ortamında çoğunlukla polimerik yakıt bağlayıcıları için oksitlenmiş malzeme kullanılarak 700 °C sıcaklıkta pirolizi çalışılmıştır. Ürün bileşimleri AP'nin değişen miktarları ile verilmiş ve oksidatif bozunma reaksiyonlarının eksotermik olduğu vurgulanmıştır.

Karaduman vd. (2002), polistirenin değişik çözücölü ortamlarda ısıl bozundurulmasını araştırdıkları çalışmada, yüksek basınçlı bir otoklav reaktör kullanılarak n-pentan, sikloheksan ve toluen çözücölü ortamlarda değişik çözücü/polistiren oranlarında bozundurulma yapılmıştır. Bazı deneyler de çözücölüsüz olarak yapılmıştır. 400 oC sıcaklığındaki çözücölüsüz ortam çalışmasında atık plastikten %32, 46.8 ve 21.1 oranlarında katı kalıntı oluştuğu belirtilmiştir. Çözücölünün bozunmada çok etkin olduğu ve %5'in altında katı kalıntı oluşurken %95'in üzerinde toplam dönüşüm elde edilmiştir. Çözücü/polistiren oranının 2/1 oranında olması en iyi dönüşüm oranını sağlamıştır. 350-450 oC sıcaklık aralığında yapılan çalışmalarda bu faz dağılımı elde edilmiştir. GC ile yapılan analizde temel bileşenlerin CH₄, C₂, C₃ ve C₄ gazları olduğu ayrıca, GC/MS ile yapılan analizde ise sikloheksan kullanılması durumunda etil benzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin, 1,1-disiklo heksil, 2-siklo heksil etil benzen elde edildiği; toluenin çözücü olarak kullanılması durumunda etil benzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin, propil benzen ve 1,2-dimetil benzenin sıvı fazda oluştuğu belirtilmiştir.

Karaduman vd. (2001), polistiren plastiklerin vakum altında serbest düşmeli bir reaktörde hızlı pirolizini çalışmışlardır. Bu çalışmada, 700-875 °C sıcaklık aralıklarında faz analizinin sıvı fazda benzen, stiren, toluen ve naftalin ve gaz fazda ise C₁-C₄ bulunduğu ileri sürölmüştür. Maksimum sıvı verimi 750 °C'da elde edilirken maksimum stiren dönüşümü 875 °C'da gerçekleşmiştir. Çalışmada yüksek sıcaklıklarda katı kalıntının hızlı bir şekilde azaldığı buna karşın toplam dönüşüm ve gaz veriminin arttığı belirtilmiştir. Partiköl boyutunun dört aralıкта incelendiği çalışmada en küçük partiköl boyut aralığında toplam dönüşümün daha yüksek olduğu ileri sürölmüştür.

Alagöz vd. (2002), AYPE plastik atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasının optimum koşulların belirlenmesini araştırmışlardır. 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 polinomial denklemler elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemlerin kullanılması ile maksimum sıvı ürün verimi, iyot sayısı ve C₁₀-C₂₀ 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, C10-C20 verimi %77 ve iyot sayısı 80 olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda yapılan deneylerden elde edilen değerlerin teorik olarak elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Faravelli vd. (1999), PE'in pirolizi ile elde edilen gaz ürün dağılımını belirlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, gaz ürün dağılımı rastgele parçalanma hipotezleri uygulanarak belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece alkan, alken ve dialkenlerin seçimli olarak 1:2:1 oranında ve benzer yapıdaki ürünlerin eşmoleküler olarak dağılım gösterdikleri ileri sürülmüştür. Burada prensipli düzenlemeler, kinetik şemalara giriş şeklinde bozundurma uygulamaları, fiziksel anlamda seçimli ürünlerin büyük oranda elde edilmesine olanak sağladığı ileri sürülmüştür. Bu olaylar ürün dönüşüm hızı ve dağılımını belirlemektedir. Kabarcıklar arası derin kütle aktarım modeline göre küçük boyutlu polietilen örneklerinin bozundurulması programları tartışılmıştır.

Ding vd. (1997), YYPE ve kullanım sonrası plastik atıkların ısı ve katalitik bozundurulmasını araştırmışlardır. Çalışmada, plastikler 27 cm³ hacmindeki tüp ve 150 cm³ hacimli otoklav reaktör kullanılarak 400-435 °C sıcaklık aralığında azot ve hidrojen gazı atmosferinde ısı ve katalitik ortamlarda bozundurulmuşlardır. Katalizör olarak TiCl₃ ve HZSM-5 zeolitler kullanılmıştır. YYPE ve kullanım sonrası plastiklerin her ikisi de 430 °C sıcaklığa kadar fazla bir bozunma olmazken katalitik ortamda TiCl₃ varlığında 435 °C sıcaklıkta YYPE'nin %88.7 ve plastik atıkların %86.6 oranında bozunduğu ve HZSM-5 katalizörü varlığında ise bu oranların daha düşük olmasının yanında gaz ürün veriminin YYPE için %21.2 ve plastik atıklar için %17.6 oranında gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Ayrıca HZSM-5 katalizörü varlığında aromatik hidrokarbonların TiCl₃ ortamına göre daha yüksek oranda oluştuğu belirtilmiştir.

Fantos vd. (2002), değişik üretim prosesleri ile üretilen plastik atıklardan poliolefinlerin bozundurulmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada YYPE ve PP'nin kentsel plastik atıklar içinde ana bileşenler olduğu belirtilmiş ve bu polimerlerin bozundurulması incelenmiştir. YYPE/PP (90/10) (ağırlıkça) oranının en uygun karışma oranı olduğu 150-180 °C ve 210 – 250 °C sıcaklık aralıklarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bozunma davranışı, İnfrared Spektroskopisi ölçümleri (karbonil

indeksi) ve Eriyik Akış İndeksi (MFI) ile izlenmiştir. Farklı antioksidan konsantrasyonlarının ilavesi ile bozunma kademeleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Aguado vd. (2002), AYPE'nin ısı ve katalitik bozundurulmasını sürekli çalışan dönel bir fırın reaktörde araştırmışlardır. Katalizör olarak Al-MCM-141(mesopoz alüminasilika materyal)'in kullanıldığı katalitik bozundurma çalışmalarında elde edilen ürünlerin temelde C5-C12 hidrokarbonlar içeren gazolin yapısında olduğu ve bu fraksiyona dönüşüm oranının yaklaşık %80 olarak gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Dönme hızının 3-15 rpm arasında değiştirilerek artırılması ile besleme hızının 20-41 g/saat olduğu belirtilmiştir. Turnover frekansının değişiminde dönüşüm hızının düştüğü ve kalma süresinin artması, katalizörün aktivitesinin düşmesine yol açtığı, dolayısıyla daha yüksek besleme hızlarında çalışarak katalitik bozundurma yapıldığı ileri sürülmüştür. Keza seçicilikle az bir artışın gazolin fraksiyonunun artışı için daha kısa kalma sürelerinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Diğer yandan PIONA analizleri gazolin fraksiyonunun %50 olefinler ve %20 izoparafinlerden oluştuğunu ayrıca, aromatik bileşenlerin %6'nın altında bir oranda oluştuğu ifade edilmiştir.

Van Grieken vd. (2001), poliolefinlerin ısı ve katalitik parçalanmasını ortam koşullarında araştırmışlardır. Çalışmada, hem AYPE ve hem de YYPE kullanılarak katı kıvamında vaks ürünlerin özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Katalitik çalışmada n-ZSM-5 ve HY zeolit katalizörleri, amorf alüminasilika materyal (MCM-141), aktif karbon, ve impregne edilmemiş Pd kullanılmıştır. AYPE'nin bozundurulmasında en iyi sonuçların MCM-141 katalizörün kullanılması sırasında elde edildiği ve bu koşullarda sıvı ürünlerin temelde vaks yapısında olduğu ifade edilmiştir. BET analizi ile yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülen üniform mezogözenekli ve orta asidik kuvvetli olan bu katalizörler, kraking çalışmasında rastgele kırılma mekanizmaları ve hidrojen aktarım reaksiyonları ile olefinik yapı katı ürünlerin veriminin düşüşüne neden olmuştur. Diğer taraftan, YYPE'den elde edilen ürünlerin AYPE'ye göre daha yüksek homojeniteye sahip olduğu ve vaks ürünlerin daha iyi kalitede olduğu ileri sürülmüştür. Buraya kadar incelenen kaynak araştırmasına bakıldığında, plastik atıkların veya orijinal model bileşiklerin değişik reaktör sistemlerinde bozundurulmasına reaksiyon ortamı koşullarının etkisini araştırıldığı görülmektedir. Bu ortam koşullarının başlıca,

reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi (kalma süresi), eğer katalitik çalışma yapılmış ise katalizörlerin yapısı ve fiziksel özellikleri, çözücülü ortamda çalışılıyorsa, çözücü/hammadde (plastik) oranı, hızlı piroliz veya serbest düşmeli piroliz sistemlerinde beslem hızının ve parçacık boyutunun etkisinin araştırıldığı görülmektedir. Aynı kaynaklarda değişik reaktör sistemlerinde ve değişik plastik malzemelerin kullanılarak bozundurulması ile değişik reaksiyon ortamı ve koşullarında elde edilen ürünlerin başlıca alifatik ve aromatik bileşenlerden oluştuğu ve bu ürün dağılımının ortam koşullarına göre değişik oranlarda elde edildiği görülmektedir.

Bundan sonraki kaynak araştırmalarında, tezimden konusunu açısından önem arzeden, elde edilen bu ürünlerin ne şekilde değerlendirilebileceği konusu üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak bu konuda fazla miktarda kaynağa rastlanamamıştır. Diğer taraftan, tezimden konusunu gereği, plastiklerin saf oksijen veya hava ortamında oksidatif pirolizle (oksidatif bozundurma) bozundurulması oksijenli bileşiklerin elde edilmesine yönelik çalışmalar olacaktır.

Bilindiği gibi, hidrokarbonların (doymuş veya doymamış) oksijen varlığında reaksiyon vermeleri sonucu değişik koşullarda (katalizör, sıcaklık, kalma süresi, oksijen veya hava akış hızı) değişik oksijenli bileşikler elde edilmektedir. Bu ortamda ilk oksidasyon basamağında organik peroksitler oluşmaktadır. Bu bileşikler kararsız yapıda oldukları için reaksiyonun ileri aşamalarında parçalanarak alkol (tersiyer veya sekonder), aldehit, keton veya karboksilli asitlere dönüştürebilmektedirler.

Koç vd. (2002), AYPE'nin oksidatif ısı bozundurulmasını yarı kesikli çalışan bir deney sisteminde araştırmışlardır. Çalışmada, AYPE plastiklerin, değişen hava/hammadde (AYPE) oranlarında, değişik sıcaklık ve reaksiyon süresi (kalma süresi) koşullarında bozundurulması ile oluşan oksijenli ürünlerin yapılarının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Yukarıdaki parametrelerin sıvı ürün verimine etkisi yanında elde edilen sıvı ürünlerin asit sayısı peroksit sayısı, ve peroksit sayısı değerlerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, 350 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 20 ml/g (hava/hammadde, 600 ml/min) hava akış hızı koşullarında maksimum asit sayısı 60, maksimum peroksit sayısı 125 ve sıvı ürün verimi %98.5 oranında elde edilmiştir.

Koç vd. (2002), AYPE plastik atıkların ısı bozundurulması ürünlerinde lineer alkol elde edilmesini araştırmışlardır. Çalışmada ısı ortamında vakum altında bozundurulan AYPE'den elde edilen sıvı ürünlerden uzun zincirli lineer alkol eldesi amaçlanmıştır. Deneyler, kesikli çalışan bir reaktör sisteminde AYPE plastiklerin bozundurulması ile elde edilen sıvı ürünleri oligomerizasyon reaksiyonlarına sokarak reaksiyon neticesinde oligomerleşmeyen doymuş hidrokarbonların destilasyonla ayrılması ve daha sonra borik asit (H_3BO_3) varlığında alkol reaksiyonuna sokulması işlemlerini kapsamaktadır. Alkol reraksiyonunda oluşan boratlar daha sonra hidrolizlenerek lineer uzun zincirli alkollere dönüşümü sağlanmıştır. Yapılan GC analizleri sonucu alkol dönüşüm oranının yaklaşık %68 olduğu belirlenmiştir .

Williams'lar (1998), AYPE'nin bozundurulması petrokimyasal ürünlere dönüşümünü akışkan yataklı bir reaktörde araştırmışlardır. Çalışmada, sıcaklık 500-700 °C aralığında değiştirilerek ürün dönüşümüne ve dağılımına etkisi tartışılmıştır. Gaz ürünün temel bileşenlerinin H_2 , CH_4 , etan, C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} ve C_4H_8 olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürün dönüşümünün hızlı bir şekilde arttığı ifade edilmiştir. AYPE'nin pirolizi ile elde edilen yağ ve vaks fraksiyonlarının analizi neticesinde bu fraksiyonların temel bileşenlerinin alifatik yapıdaki alkan, alken ve alkadienler olduğu, ayrıca sıcaklık artışı ile bu ürünlerin konsantrasyonunda düşüş olduğu bildirilmiştir. Yağ fraksiyonunda aromatik bileşenlerin sıcaklığın 700°C üzerinde olduğu koşullarda tek halkalı aromatik bileşenlerin derişiminin anlamlı bir şekilde arttığı ve polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlendiği bildirilmiştir.

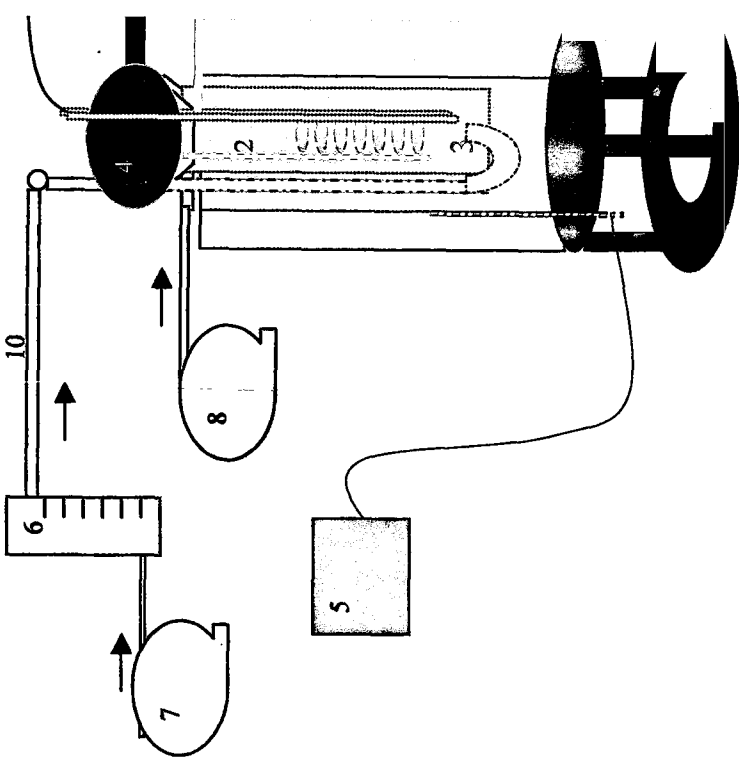
3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. 'den temin edilen F12 kod'lu Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) hammadde olarak kullanılmıştır. Polietilen plastik atıkların ısı ve katalitik oksidasyonu ile karboksilli asitlere dönüşümü, çalışmada farklı iki deney sistemi kullanılmıştır. Bu sistemlerin biri yarı-kesikli diğeri ise sürekli çalışan bir sistem olup her iki deney sistemde elde edilen ürünlere aynı analiz yöntemleri uygulanmıştır.

Kullanılan her iki sistemde de sıvı ürünlerin elde edilebilmesi için reaktör çıkışında soğutma sistemleri mevcuttur. Aşağıda yarı-kesikli ve sürekli deney sistemleri ayrı ayrı tanıtılmıştır.

3.1 Yarı-kesikli Çalışan Deney Sistemi

Bu deney sistemi aşağıdaki şekilde (şekil 3.1) ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu sistemi oluşturan parçalar deney akım şemasının yanında 1-17 rakamları ile ayrı ayrı belirtilmiştir. Sistem istenen sıcaklıkta 1 °C hassasiyette PID kontrol ünitesi ile sabitlenip reaksiyon süresince kontrol edilebilmektedir.



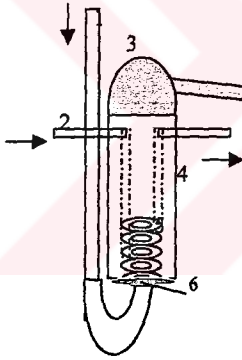
Şekil 3.1: Yarı-kesikli çalışan deney düzeneği

3.1.1 Akışölçer ve hava pompaları

Sistemde gerekli olan oksijen ihtiyacını sağlamak amacıyla kullanılan (7) numaralı hava pompasının besleme hızı yaklaşık 2.5 l/min kadardır. Reaksiyon sırasında oluşabilecek istenmeyen yüksek sıcaklıkları kontrol etmek amacıyla ortam sıcaklığını düşürmek için kullanılan (8) numaralı hava pompası (pompa) ortama istenen miktarda hava pompalayabilmektedir. Sistemde kullanılan hava akışölçeri(6), 0-670 ml/min. (18 °C, 690 mmHg) aralığında hava geçirebilen kalibrasyonu yapılmış (üzerinde 0-0.6 l/min., 20°C hava işaretli) bir elemandır. Bu akışölçerde istenen debide hava ayarı yapılarak sisteme gönderilmektedir.

3.1.2 Yarı-kesikli çalışan reaktör

Birinci deney sisteminin en önemli kısmı yarı-kesikli çalışan reaktördür. Bu reaktör(4) 35 mm çapında ve 350 mm uzunluğunda pyreks camdan yapılmıştır. Reaktör çıkışı 35/40 şilifli(3) bir kapakla soğutma sistemlerine bağlanmıştır. Cam reaktörün altına reaksiyon ortamına hava göndermek için reaktör çapında ve geçirgen bir cam elek(6) yerleştirilmiştir.



1. Reaksiyon ortamına gönderilen hava borusu
2. Soğutma havası girişi
3. 35/40 rodajlı bağlantı elemanı
4. Pyreks cam reaktör
5. Hava soğutmalı spiral cam boru
6. Cam elek

Şekil 3.2. Yarı-kesikli çalışan reaktör.

Bu cam levhanın çıkışı 6 mm çaplı bir cam boru(1) ile hava pompasından gelen ölçekli havayı reaktöre beslemek amacıyla bir akışölçere bağlanmıştır. Reaktörden çıkan buhar-gaz karışımını soğutup yoğunlaştırmak amacıyla 19/24 rodajlı bir havalı soğutma borusu (şekil 3.1) reaktörün çıkışına bağlanmıştır. Reaktörde oksidasyon reaksiyonu sırasında oluşabilecek istenmeyen yüksek sıcaklıkları kontrol edebilmek amacıyla reaktörün içine 6mm çapında ve 600 mm uzunluğunda bir spiral cam boru (5) yerleştirilmiştir.

3.1.3 Sıcaklık kontrol üniteleri

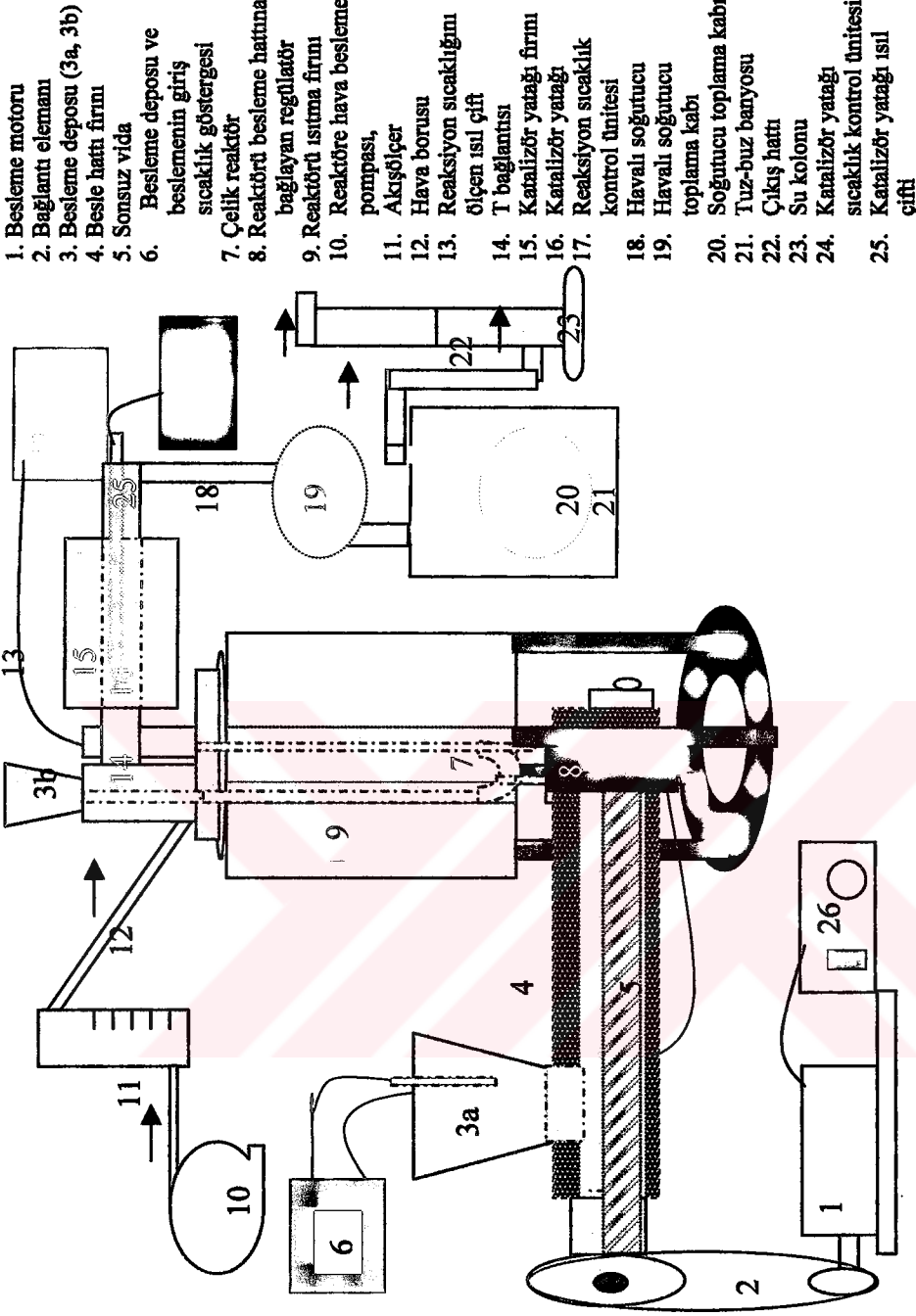
Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde reaktörü ısıtmak ve reaksiyon ortamı sıcaklığını ölçmek için iki ayrı kontrol edici bağlanmıştır. Silindirik ve dikey konumda yerleştirilmiş fırın için PID kontrollü sıcaklık kontrol ünitesi bulunmaktadır. Bu amaçla bir PID kontrol ünitesine bağlanmış Ni-CrNi ısı çifti fırın rezistansı üzerinde bulunmaktadır. Bu ısı çifti yardımı ile rezistans üzerindeki sıcaklık bir dijital ekran üzerine yansıtılarak okunmaktadır. Reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için ise reaktör içine reaktör boyunca uzanan 6 mm çapında bir cam boru yerleştirilmiş ve bu cam borunun içine daldırılan Ni-CrNi ısı çiftinin verdiği sinyal ile ortamdaki sıcaklık değerleri okunmaktadır.

3.1.4 Soğutma sistemleri

Reaksiyon ortamına gönderilen hava ile sürüklenerek ayrılan gaz-buhar karışımı, önce 14/19 rodajlı hava soğutmalı bir cam borudan (şekil 3.1) geçirilmektedir. Bu cam boru daha sonra 19/26 rodajlı bir cam balona bağlanarak içinde tuz-buz karışımı bulunan kaba yerleştirilmiştir. Aynı rodajlı başka bir cam balon ikinci bir tuz-buz banyosuna yerleştirilmiştir. Bu ortamda sıcaklığı yaklaşık -15 °C tutmak için tuz-buz karışımı ıscaya yalıtılmış bir kabın içine doldurulmuştur. Daha sonra bu ortamda yoğunlaşmadan geçen gaz-buhar karışımı içinde su bulunan 35 mm çapında ve 250 mm yüksekliğinde başka bir soğutucuya alınmakta ve burada, suda çözünebilen bileşenlerin bir kısmı tutulabilmektedir.

3.2 Sürekli alışan Deney Düzeneği

Polietilen plastiklerin ısıl ve katalitik oksidatif pirolizi ile karboksilli asitlerin elde edilmesi çalışmasında, kullanılan ikinci bir deney sistemi sürekli çalışan deney sistemidir. Bu sistemde, reaktöre iki farklı plastik besleme nitesi kullanılmıştır. Bunlardan birincisi, devir kontrol ünitesine bağlı olarak 0-110 devir/dakika arasında istenen devirde sabit çalıştırılabilen bir doğru akım elektrik motoru ile gövde üzerine sarılmış rezistansla istenen sıcaklığa kadar plastik ısıtılıp (200-275 °C) sıvı halde reaktöre alttan besleme yapılmaktadır. 60 devir /dakika hızında yapılan beslemede yaklaşık plastik maddenin 0.70 g/dak sisteme beslendiği belirlenmiş ve deneysel çalışmalarda bu besleme hızı kullanılmıştır.



3.2.1. Plastik besleme ünitesi

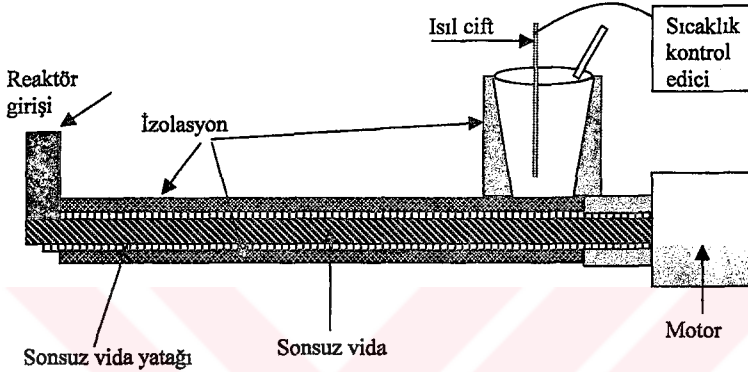
Plastik besleme ünitesi (şekil 3.4), plastiğin belli bir sıcaklığa kadar (220 °C) ısıtılıp ergitildiği kısım, bu kısmın bağlı bulunduğu yarım parmak paslanmaz çelik boru ve bu borunun içine yerleştirilmiş bulunan sonsuz vida ile bu vidanın değişen devirlerde dönebilmesini sağlayan, değişken güç kaynağı ile çalışan bir motordan oluşmaktadır. Plastik ergitme kısmı, 60 mm iç çapında ve 150 mm yüksekliğinde kapaklı ve paslanmaz çelikten yapılmış bir silindirik gövdeden oluşmaktadır. Bu besleme haznesine plastik katı halde tartılarak konmakta ve yaklaşık 200 gr madde almaktadır. Bu çelik gövde yarım parmak T bağlantısı ile, besleme milinin içine yerleştirildiği boruya bağlandıktan sonra çelik gövde ve paslanmaz çelik borunun üzeri NiCr rezistans teli ile sarılmıştır. Daha sonra bu rezistans telinin üzeri mineral yün ile sarılarak ısı yalıtımı sağlanmıştır. Besleme mili (sonsuz vida) yarım parmak borunun iç çapına eşit çapta ve 300 mm uzunluğunda olup iki hatvelidir. Daha sonra bu mil, belirli bir devir/dakika hızda dönmesini sağlamak amacıyla değişken güç kaynağı ile çalışan besleme motoruna bağlanmıştır. Bu mili değişik dönme hızlarında çalıştırmak için, motora farklı çaplarda çarklar takılabilecek şekilde tasarım yapılmıştır. Ayrıca plastik besleme işlemi ikinci olarak, reaktörün üzerine yarım parmak boru ile bağlanan bir ısıtma bölümünden oluşmaktadır. Bu kısımda plastiklerin akıcı hale gelmesi için istenen sıcaklık değerlerinde tutularak, ergiyen plastiklerin kendi ağırlığı ile veya vakumla reaktöre boşalması sağlanmaktadır. Bu üniteye içine soğuk halde plastiğin bulunduğu silindirik borunun alt ucu istenen değerde besleme yapabilmek amacıyla açma-kapama görevi gören bir vidalı bilye bağlanmıştır. Besleme ünitesi 300 °C'ye kadar ısıtılarak yapılan ön çalışmalarda, 230 °C sıcaklıkta her iki besleme sisteminde de plastiğin akıcı hale geldiği ve besleme için uygun sıcaklık olduğu belirlenmiştir.

3.2.2. Plastik malzemenin beslenmesinde kullanılan elektrik motoru

Plastik malzemenin beslenmesinde kullanılan elektrik motoru, değişik gerilim değerlerinde çalışabilen değişken bir güç kaynağından (EMAF tarafından yapılan 0-24 volt arasında istenen voltajda ayarlanabilen) aldığı gerilim ile 0-110 devir/dakika arasında istenen devirde dönebilen bir doğru akım elektrik motorudur. Bu motorun arka

kısımında sızdırmazlığı sağlayan keçenin zarar görmemesi için motor ile besleme mili arasına su ile soğutulan bir soğutma sistemi bağlanmıştır.

Plastik besleme motoru, besleme milinin dönmesi sırasında hareketsizliğini sağlamak amacıyla çelik saçtan yapılmış bir blok üzerine monte edilmiştir. Değişken güç kaynağı 24 volt DC gerilim sağlayabilen ve üzerinde 0-100 aralığında değişik yüzdelerde gerilim sağlayabilen bir tabelaya sahip bulunmaktadır. Plastik besleme ünitesinin içine plastiğin istenen sıcaklıkta tutulmasını sağlamak amacıyla bir Ni-CrNi ısı çifti yerleştirilmiş ve bu ısı çiftinin verdiği sinyaller bir On-Off kontrol edici ile ayarlanmaktadır.

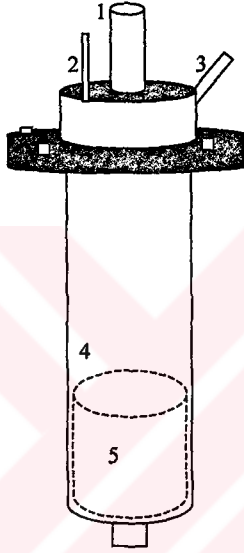


Şekil 3.4. Sürekli deney sistemi plastik besleme ünitesi.

3.2.3. Sürekli çalışan deney sistemi reaktörü

Sürekli çalışan deney sistemi reaktörü, 50 mm çapında ve 300 mm uzunluğunda üzerinde flanşlı kapağı bulunan ve alt tarafından besleme hattına bağlanabilen 316 paslanmaz çelik bir borudan oluşmaktadır. Bu reaktörün kapağında hava girişi, reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek amacıyla yerleştirilen ısı çifti yuvası ve reaktörde oluşan gaz-buhar karışımını ortamdan uzaklaştırmak için bir çıkış borusu bulunmaktadır (şekil 3.5). Reaktör 60 mm çapında ve 320 mm uzunluğunda seramik bir fırının içine yerleştirilmiştir. Bu seramik fırının üzeri NiCr rezistans teli ile sarıldıktan sonra bunun

üzeri asbest ile sıvanmış daha sonra bu asbest tabakanın üzerine yaklaşık 4 cm kalınlıkta mineral yün sarıldıktan sonra saçtan yapılmış bir gövdeye yerleştirilerek ısı yalıtımını sağlamak amacıyla kenarlarına perlit doldurularak sabitlenmiştir. Fırının alt ve üst kısmı yalıtkan malzeme ile yalıtıldıktan sonra perçinlenerek kullanılabilir hale getirilmiştir. Deney sırasında reaktör sıcaklığını istenen değerde tutabilmek amacıyla fırın rezistansının üzerine ve reaktörün içine ısı çiftleri yerleştirilmiştir. Reaktörün orta noktasında rezistanslara dayanıklı bir seramik boru yerleştirilerek fırının sıcaklığı kontrol edilebilmektedir. Bu ısı çiftleri, PID kontrollü çalışan ayrı ayrı kontrol ünitesine bağlanmıştır.



1. Besleme girişi,
2. Reaksiyon sıcaklığı ısı çifti girişi,
3. Hava girişi,
4. Reaktör gövdesi,
5. Katalizör kafesi

Şekil 3.5. Sürekli deney sistemi reaktörü

3.3. Deneysel Çalışma

3.3.1. Yarı - kesikli deney sistemi

Bu çalışmada PETKİM Petrokimya ALİAĞA Tesisleri'den temin edilen katkısız granül AYPE örnekleri (F12) önce yarı-kesikli bir deney sisteminde değişik koşullarda (reaksiyon süresi, hava akış hızı, sıcaklık) ön çalışmalar yapılarak hava ortamında bozundurulmuştur. Daha sonra bu ön denemeler ışığında belli bir plana göre (Box-Wilson Metodu, çizelge 3.1) deney koşulları tesbit edilmiş ve bu koşullarda AYPE plastiklerin hava ortamında bozundurulması çalışmaları yapılmıştır. Burada reaksiyona etken olan faktörlerden hava akış hızı X_1 (ℓ/min), reaksiyon sıcaklığı, X_2 ($^{\circ}\text{C}$), reaksiyon süresi ise X_3 (saat) olarak alınmıştır. X_1 , X_2 ve X_3 için kullanılan değerler çizelge 3.1'de verilmiştir. Yaptığımız sıcaklıkla ağırlık kaybı ve sıvı verimleri için deneysel ön çalışmalarda hava akış hızının 0.15 ℓ/min 'den düşük değerlerde sadece ısıl parçalanmanın hakim olduğu, 0.60 ℓ/min 'den daha yüksek hava akış hızlarında ise oksidasyondan ziyade yanma reaksiyonları olduğu bulunmuş ve 0.15-0.60 ℓ/min aralığı, sıcaklık için ise 350-400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığının uygun olduğu bulunmuş ve çalışma aralığı olarak seçilmiştir.

3.3.2. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi

Box-Wilson deneysel tasarımı, fiziksel bir mekanizmayı karakterize etmek için kullanılan bir test yöntemidir. Bu amaca yönelik olarak prosesin matematiksel modelini türetmek için bir seri deneyler yapılmıştır. Örneğin; bir reaktördeki verim üzerine işletme sıcaklığı ve basıncın etkileri çalışılmak istensin. İstatistiksel değerler elde etmek için deneyler gerçekleştirilir ve sonuçlar regresyon analizi yöntemi ile bir regresyon fonksiyonuna indirgenir. İki değişkenli bir sistem için bu modelde kullanılan fonksiyon şu şekildedir:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \dots\dots\dots (3.1)$$

Cevap fonksiyonu olarak adlandırılan modellerde b_0 sabitine ek olarak üç tip terim yer almaktadır.

1. Herbir değişkenin doğrusal terimi; X_1, X_2, \dots, X_p
2. Herbir değişkenin karesel terimi; $X_1^2, X_2^2, \dots, X_p^2$
3. Çapraz çarpım veya birinci mertebe etkileşimleri; $X_1X_2, X_2X_3, \dots, X_{p-1}X_p$

Üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu;

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \dots (3.2)$$

o halde p değişken için terim sayısı;

$$(p+1)(p+2)/2 \text{ dir.}$$

Modelin genel formülü, özgül olmamasına rağmen istatistiksel, bilgisayar uygulaması ve yorumsal özellikler için daha uygundur. (örneğin; $X_1^2X_2, X_1X_2X_3$ terimleri de dahil olabilir. Fakat bu şekilde uygulama için p sayılı değişkende Taylor açılımı $(p+1)(p+2)/2$ terimi içermektedir) (Perry 1973).

Üç değişkenli bir deneysel çalışmada (örneğin bizim çalışmamızda) ortalama ve uç değerler aşağıdaki gibi oluşturulmuş ve elde edilen değerler çizelge 3.1'de verilmiştir.

-k : minimum,

k : maksimum,

0 : (maksimum + minimum)/2 olup ortalama olarak tanımlanır.

$$1 = \text{ortalama} + (\text{maksimum} - \text{ortalama}) / \sqrt{\text{değişken sayısı}}$$

$$-1 = \text{ortalama} - (\text{maksimum} - \text{ortalama}) / \sqrt{\text{değişken sayısı}}$$

Çizelge 3.1. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi için oluşturulan parametreler.

Değişken	X_1 (Hava Akış hızı, l/min)	X_2 Reaksiyon sıcaklığı, °C	X_3 Reaksiyon süresi, saat
k	20	400	2
-k	5	350	1
0	12,5	375	1,5
1	17	390	1,8
-1	8,2	360	1,2
0	12,5	375	1,5

Çizelge 3.2. Yarı- kesikli sistemde deneysel çalışma planı.

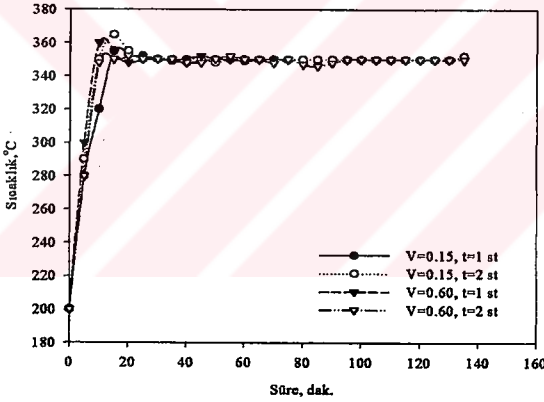
Deney No	Kodlu Değişkenler			Gerçek Değişkenler		
	X ₁ (Hava Akış hızı, l/min)	X ₂ Reaksiyon sıcaklığı, °C	X ₃ Reaksiyon süresi, saat	V _h , l/min	T, °C	t, saat
1	-1	-1	-1	0,150	350	1,0
2	-1	1	-1	0,150	400	1,0
3	-1	-1	1	0,150	350	2,0
4	-1	1	1	0,150	400	2,0
5	1	-1	-1	0,600	350	1,0
6	1	1	-1	0,600	400	1,0
7	1	-1	1	0,600	350	2,0
8	1	1	1	0,600	400	2,0
9	0	0	0	0,375	375	1,5

Deneylere başlamadan önce reaktörün içine yerleştirileceği fırın belli bir sıcaklık değerine set edilip bu sıcaklıkta sabit kalması beklenilmiştir. Fırın istenen sıcaklık değerine geldikten sonra ortam koşullarında bulunan AYPE belli miktarda tartılarak reaktörün içine kesikli olarak doldurulur. Reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek amacıyla reaktörün içine ısı çift yerleştirilerek reaktör sıcak fırının içine üstten yerleştirilir. Deneye başlamadan önce, plastiğin homojen olarak kendi içinde karışmasını sağlamak ve oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için reaktörün altına yerleştirilen gözenekli disk yardımı ile reaksiyon ortamına gönderilen havanın reaktör içinde reaksiyon ortamına homojen ince habbeler şeklinde dağılarak mümkün olan en iyi plastik-hava karışımı sağlanmıştır.

Belli bir süre sonra ısıtmanın etkisi ile reaktörden çıkmaya başlayan buhar, reaktör çıkışına bağlanan hava soğutmalı bir cam borudan geçirildikten sonra içinde tuz-buz karışımı bulunan soğutuculara alınarak burada yaklaşık -15 °C ortamda yoğunlaşabilen ürünler alınmaktadır. Sıvı halde alınan bu ürünler tartılarak başlangıçta sisteme beslenen plastik kütlelerine oranlamak suretiyle %sıvı verimi (ağırlıkça), asit sayısı, iyot sayısı ve peroksit sayısı tayinleri yapılmıştır. Asit sayısı, sıvı içinde bulunan asit miktarını mgKOH/gsıvı cinsinden vermektedir. İyot sayısı ile sıvı karışımında bulunan doymamış

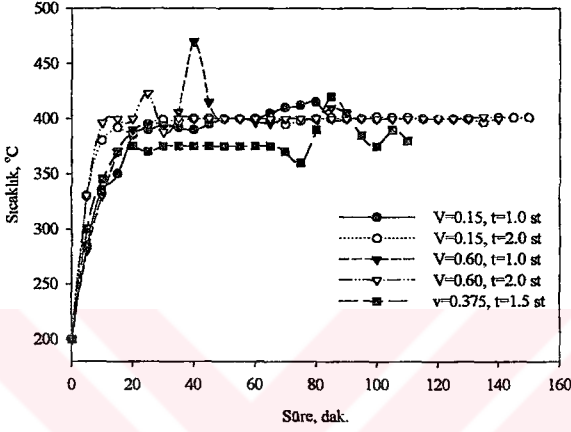
bileşenlerin oranı, peroksit sayısı tayini ile de ortamdaki oksidasyon derecesi belirlenmiştir. Alınan sıvı ürünler, polimerleşmeyi önlemek için buzdolabında (-14 °C) saklanmıştır. Daha sonra bu sıvı ürünler, kaynama sıcaklıklarına göre hafif ve ağır (C5-C9 ve C10-C20) 593 mmHg vakum altında destillenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Destilasyondan alınan herbir fraksiyon tartılarak, sıvı içindeki miktarı % ağırlık olarak belirlendikten sonra asit sayısı tayinleri yapılmıştır. Ayrıca, değişik sıcaklıklarda ve hava akış hızlarında, reaksiyon süresince reaktördeki sıcaklık dağılımları belirlenmiş ve şekil 3.6 ve şekil 3.7'da gösterilmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, ortam koşullarında bulunan cam reaktörün set edilen fırın sıcaklığına ulaşabilmesi için yaklaşık 10 dakikalık bir süre gerektiği görülmektedir. Hava akış hızı azaldıkça erişim süresi yaklaşık 20 dakikaya kadar uzamaktadır.

Çizelge 4.1'de verilen plana göre elde edilen veriler kullanılarak, değişik reaksiyon koşullarında alınan sıvı ürünlerin ağırlıkça verimini, asit sayısı, peroksit sayısı ve iyot sayısını; bu ürünlerin destilasyonunda alınan fraksiyonların (C5-C9 -hafif fraksiyon- ve C10-C20 -ağır fraksiyon-) sıvı verimi ile asit sayısı değerlerinin reaksiyon koşulları ile etkileşimini belirlemek amacıyla, regresyon analiz metodu uygulanarak polinomial denklemler türetilmiştir. Daha sonra bu polinomial denklemler kullanılarak değişik koşullardaki değişimler matematiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.6. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık için değişen hava akış hızları ve reaksiyon sürelerinde, reaktördeki sıcaklık dağılımının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekil 3.6'de 350 °C sıcaklıkta, değişik sıcaklık ve hava akış hızlarında yapılan deneysel çalışmada, reaksiyon boyunca sıcaklık dağılımlarının değişimi verilmiştir. Şekilde, başlangıçta reaksiyon sıcaklığına gelinceye kadar reaksiyon sıcaklığı hızlı bir şekilde artmış daha sonra reaksiyon sonlanıncaya kadar sıcaklıklarda fazla bir dalgalanma olmadığı görülmektedir. Şekilde 3.7'de ise 400 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmada 0.6 l/min hava akış hızında 40'nci dakikada reaksiyon sıcaklığında ani artış olamakta ve kısa bir süre sonra dengelenmektedir. 375 °C sıcaklığında ise reaksiyonun sonlarına doğru sıcaklıklarda dalgalanma olduğu görülmektedir.



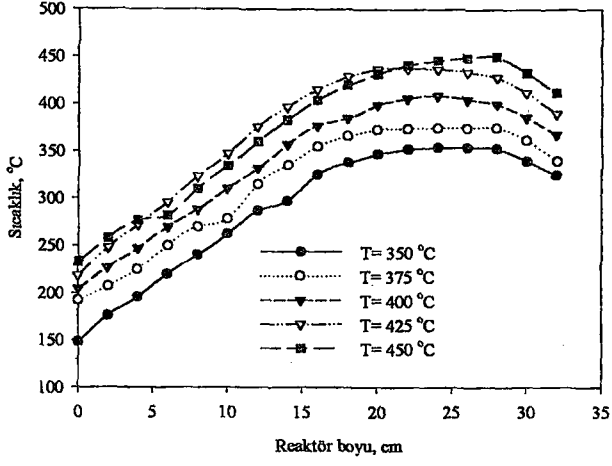
Şekil 3.7. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C ve 375 °C sıcaklıklar için değişen hava akış hızları ve reaksiyon sürelerinde, reaktördeki sıcaklık dağılımının reaksiyon süresi ile değişimi.

3.3.3. Sürekli Çalışan Deney Sistemi

Dikey konumda yerleştirilen fırının sıcaklığı 450 °C, besleme deposunun sıcaklığı 250 °C ve dikey fırına seri olarak bağlanan ikinci reaktör fırınının sıcaklığı 350 – 425 °C sıcaklıklarına sabitlenmiştir. İstenen sıcaklık değerinde çalışmak için ısıtıcılar PID kontrollü ısıtma elemanına bağlanmıştır. Dikey konumda yerleştirilmiş olan seramik fırın, besleme deposu ve ısıtma fırınına seri halde bağlı olan ikinci reaktör fırınının istenen sıcaklık değerine gelmesi için yaklaşık bir saat beklenir. İstenen sıcaklık

değerleri sağlandıktan sonra fırının üzerinde bulunan besleme deposunun vanası açılarak belli akış hızında kendi ağırlığı ile veya vakum uygulanarak, ergimiş hale gelen plastiğin birinci fırına beslenmesi sağlanır. 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda vana açıklığı yaklaşık %50 olduğunda toplam beslenen sıvı miktarının 180 g olduğu bulunmuştur. Burada 450 °C sıcaklıkta plastik ısıl olarak parçalanarak buhar fazda ikinci reaktöre beslenir. İkinci reaktörde değişik katalizörler kullanılarak ikincil parçalanma ile oluşan ürünler, reaktörün çıkışına bağlanan fraksiyonlama sisteminde değişik koşullarda ürünler alınmaktadır. Fraksiyonlama sisteminde toplanan sıvı ürünler ayrı ayrı toplama kaplarına alınarak değişik analizler (asit sayısı, GC/MS, vs) için muhafaza edilmişlerdir. Fraksiyonlama sisteminden çıkan ürünler içinde tuz-buz karışımı bulunan soğutuculardan geçirilerek ortam koşullarında yoğunlaşmayan ürünlerin yoğunlaşması sağlanmıştır. Daha sonra burdan alınan sıvı numuneleri, asit sayısı tayinleri ve GC/MS sisteminde analizlenmek amacıyla muhafaza edilmiştir. Katalizörün bulunduğu reaktör, deneyden sonra içinden hava geçirilerek katalizör aktifleştirilmiştir. Her bir sıcaklıkta reaktör boyunca sıcaklık profilleri çıkarılarak yorumlanmıştır.

Şekil 3.7'de değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde, reaksiyon olmadığı koşullarda reaktör boyunca sıcaklık profili verilmiştir. Şekilde, hemen hemen tüm sıcaklıklarda, reaktörün büyük bir bölümünde sıcaklık artışı olurken, daha sonra reaktörün uzunluğu boyunca sıcaklıklarda fazla bir değişim olmamaktadır. Bu bölgenin dışında ise reaksiyon ortam sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Çünkü, reaksiyonun asıl gerçekleştiği bölüm reaktörün merkezine yakın kısımdır.



Şekil 3.8. Sürekli deney sisteminde değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde reaktör boyunca sıcaklık dağılımının değişimi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada üçüncü bölümde anlatılan deney sistemlerinden elde edilen veriler ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.1. Yarı-Kesikli Deney Sistemi

Yarı kesikli deney sisteminde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler yardımıyla regresyon analiz yöntemi kullanılarak yapılan değerlendirme sonucunda farklı ürünler için polinomial denklemler çıkarılmıştır. Bu polinomial denklemler kullanılarak değişik parametrelerin sıvı ürün verimine, sıvı ürün asit sayısı, peroksit sayısı ve iyot sayısına etkisi grafiksel olarak araştırılmıştır. Ayrıca bu sıvı ürünün destillenmesi ile elde edilen C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının verimi ve bu fraksiyonların asit sayısına etkisi de bu polinomial eşitlikler yardımı ile grafiksel olarak ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Yarı kesikli deney sisteminde deney sonunda elde edilen sıvı ürünün asit sayısı, peroksit sayısı ve iyot sayısı tayinleri ayrı ayrı yapıldıktan sonra sıvı ürün 590 mmHg vakumda (yaklaşık 100 mmHg basınç) destilasyona tabi tutularak kaynama sıcaklıklarına göre, C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarına ayrılmıştır. Daha sonra bu fraksiyonların ayrı ayrı ağırlıkça yüzde bileşimleri belirlenmiş ve herbir fraksiyonun asit sayısı tayini yapılmıştır. Destilasyonda destillenmeden balonda kalan bakiyenin ağırlıkça yüzdesi hesaplandıktan sonra asit sayısı değerleri hesaplanmıştır (çizelge 4.1).

4.1.1. Sıvı ürün verimi

Sıvı ürün verimi için deneysel değerlerden elde edilen verilerle regresyon analiz metodu kullanılarak bulunan polinomial eşitlik aşağıda verilmiştir. Bu polinomial eşitlik kullanılarak değişik parametrelerin sıvı verimine etkisi araştırılmıştır.

y : Sıvı verimini ifade etsin;

Önerilen denklem;

$$y = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

şeklindedir.

Burada,

X_1 =Hava akış hızı, l/min; X_2 =Sıcaklık, °C; X_3 =Reaksiyon süresi, saat
olarak reaksiyon için seçilen parametrelerdir.

Denklemler katsayıları;

$a=-761.9093$, $b=636.8679$, $c=2.1705$, $d=241.3554$, $e=-1.5704$, $f=19.2559$, $g=-0.6457$;

$R = 0,965$ $R_{sqr} = 0,931$

olarak bulunmuştur.

Bu katsayılar denklemlerde yerine yazılırsa,

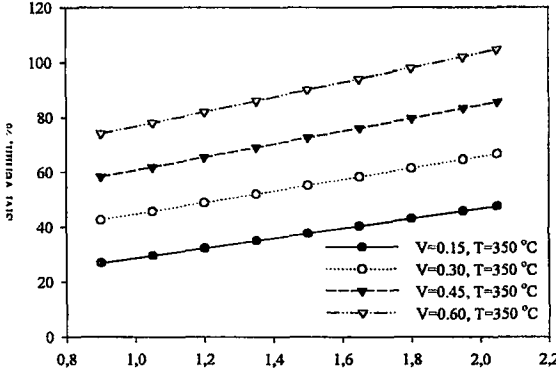
$y = -761.9093 + 636.8679.X_1 + 2.1705.X_2 + 241.3554.X_3 - 1.5704.X_1.X_2 + 19.2559.X_2.X_3$
 $- 0.6457.X_1.X_3$

olarak çıkar.

4.1.1.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

- Sıcaklık 350 °C'de Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar

Bugrup deneylerde, sıcaklık 350 °C'de sabit tutulup değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.1'de verilmiştir.

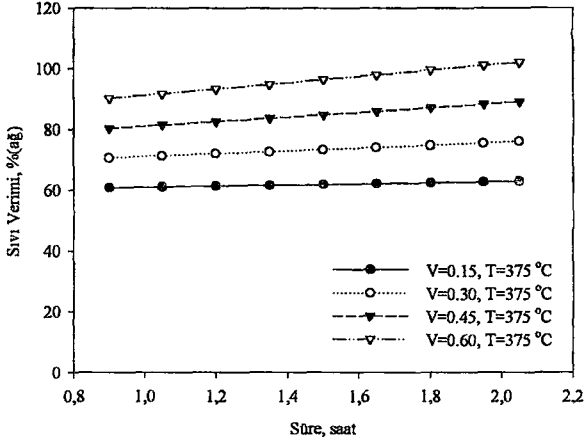


Şekil.4.1. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmada reaksiyondan elde edilen sıvı ürün veriminin reaksiyon süresi ve hava akış hızının artırılması ile önemli oranda arttığı görülmektedir. Bir saatlik reaksiyon süresi sonunda, 0.15 l/min hava akış hızında sıvı ürün verimi yaklaşık %28 iken, deneysel olarak bu değer %24 ve ikinci saatin sonunda yaklaşık %48, deneysel olarak %47 olarak bulunmuştur. 0.60 l/min hava akış hızında aynı süreler için bu değerler sırasıyla %80 ve %100 olmaktadır. Aynı koşullarda deneysel olarak bulunan değerler sırası ile %77 ve %98.5 olarak belirlenmiştir.

- Sıcaklık 375 °C'de Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar

Bugrup deneylerde, sıcaklık 375 °C'de sabit tutulup değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.2'de verilmiştir.



Şekil.4.2. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Düşük hava akış hızlarında (0.15 ve 0.30 l/min) sıvı ürün veriminin reaksiyon süresi ile artış hızının düşük olduğu, 0.45 ve 0.60 l/min hava akış hızlarında ise 350 °C'deki kadar olmamakla birlikte daha belirgin bir sıvı ürün verimi artışı görülmektedir. 0.6 l/min hava akış hızında birinci saatin sonunda sıvı ürün verimi yaklaşık 92% iken, ikinci saatin sonunda yaklaşık %102 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Oksidatif piroliz deneyinde elde edilen sıvı ürünlerin yüzde bileşimleri ve analiz değerleri (Destilasyon. 593 mmHg vakumda yapılmıştır)

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Deney Kodu	350 OKS	400 OKS	350 OKS	400 OKS	350 OKS	400 OKS	350 OKS	400 OKS	375 OKS
V_h (L/min)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.6	0.6	0.6	0.6	0.375
Sıcaklık °C	350	400	350	400	350	400	350	400	375
Alman PE. g	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Reaksiyon süresi. saat	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.5
Alman sıvı, %ağ	24.0	93.5	47.0	74.0	77.0	101.0	98.5	100.0	97.00
Sıvı Analizi	IS	63	54	52	53	55	52	56	51
PS	26	29	64	18	138	47	125	41	70
AS	28	29	34	14	62	20	60	26	35
Sıvı. g	--	19.10	3.68	19.83	19.27	18.86	10.40	16.90	13.66
g	--	12.2	2.36	14.82	12.30	8.10	4.10	5.67	8.01
D1 %	--	64	64	74.7	64	43	39.4	35	59
°C	--	64 - 180	72 - 180	60 - 180	70 - 180	60 - 180	50 - 180	70 - 180	74 - 180
g	--	5.4	0.6	4.04	4.55	9.4	4.2	9.23	4.6
D2 %	--	29	14	21	24	50	40.4	55	34
°C	--	180 - 284	180 - 226	180 - 258	180 - 285	180 - 316	180 - 250	180 - 290	180 - 290
B. g	-	0.2	0.09	0.08	1.86	0.3	0.5	0.08	0.25
PS	--	12	35	8	16	36	74	10	49
AS	--	10	22	10	55	17	57	20	34
PS	--	8	20	8	7	13	14	12	14
AS	--	5	18	6	22	8	28	8	18
Bakiye	--	28	--	--	16	40	34	--	70

IS: İyot sayısı.

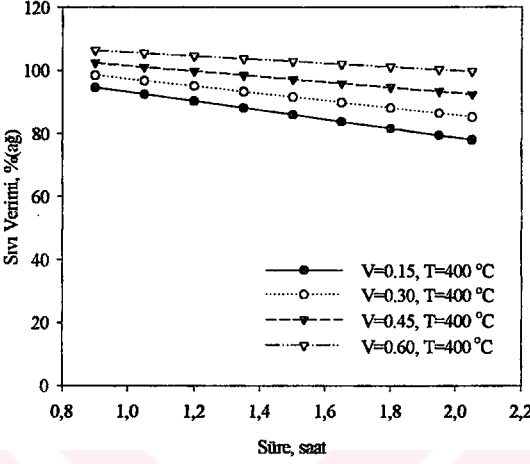
PS: Peroksit sayısı.

AS: Asit sayısı

B: Bakiye

• Sıcaklık 400 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup deneylerde, sıcaklık 400 °C'de sabit tutulup değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.3'de verilmiştir.



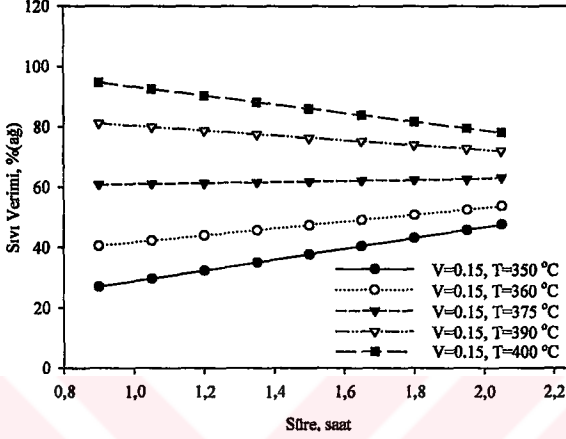
Şekil 4.3. Yanı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Hava akış hızının artması ile sıvı ürün verimi birim zamanda artış göstermekle birlikte, reaksiyon süresi ile hızlı bir şekilde azalmaktadır. 0.15 l/min hava akış hızında ve bir saatlik reaksiyon süresi sonunda sıvı ürün verimi %92 iken, ikinci saatin sonunda %78'e düşmektedir. Aynı koşullarda deneysel olarak bulunan değerler sırasıyla %93.5 ve %74 olarak bulunmuştur. Bu düşüşün sebebi, reaksiyon süresinin artması ile muhtemelen oluşan ürünlerde yanma reaksiyonlarının öne çıkması sonucu elde edilen toplam sıvı ürün veriminde azalma görülmektedir. Ayrıca, reaksiyon süresince yoğunlaştırucularda toplanan sıvı ürünler uçucu bileşenler oldukları için reaksiyonun uzaması sonucunda (diğer değişkenler aynı) havanın sürüklemesi ile buharlaşarak sıvı ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır.

4.1.1.2. Hava akış hızı sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar

- Hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bugrup deneylerde, hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutulup sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.4'de verilmiştir.

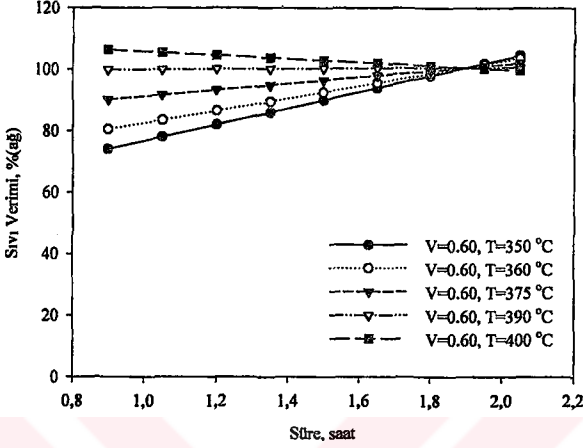


Şekil 4.4. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Reaksiyon sıcaklığının artırılması ile sıvı ürün verimi birim zamanda artış gösterirken, daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile azalmaktadır. Yapılan beş ayrı sıcaklık çalışmasında, 350, 360 ve 375 °C'de yapılan deneylerde sıvı veriminin reaksiyon süresi ile arttığı, 390 ve 400 °C'de ise azaldığı görülmektedir. Değişim denklikleri ile yapılan çalışmalarda 378.3 °C'de verimin süreden etkilenmediği ve bu sıcaklıktaki doğrunu eğimini sıfır olduğu bulunmuştur. Verimdeki bu değişim diğer hava akış hızlarında da görülmekte olup sıvı veriminin zamandan etkilenmediği sıcaklıklar herbir hava akış hızı için bulunmuş ve çizelge 4.3'de verilmiştir.

• Hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup deneylerde, hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutulup sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Grafikte, sıcaklığın artırılması ile şekil 4.4'dekine benzer değişim görülmektedir. Bu hava akış hızı için verimin süreden bağımsız olduğu sıcaklık değeri çizelge 4.3'de görüldüğü gibi 391.7 °C olarak bulunmuştur. Burada vardığımız diğer bir sonuç ta hava hızı arttıkça verim değişiminin süreden etkilenmediği sıcaklık değerinin artmasıdır. 400 °C sıcaklıkta ve ikinci saatin sonunda sıvı ürün verimi yaklaşık %103 olarak bulunurken, aynı koşullarda deneysel olarak sıvı verimi %100 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Değişik koşullarda yapılan deneylerden ve polinomial denklemlerden elde edilen sıvı ürün veriminin değişimi.

V_{hava} , ℓ/min	T , °C	t , saat	Verim, %ağ (denklem)	Verim, %ağ (deneysel)	T , °C	t , saat	Verim, %ağ (denklem)	Verim, %ağ (deneysel)
0.15	350	1	32	24	400	1	96	93.5
		2	48	47		2	78	74
0.30		1	48	—		1	97	—
		2	67	—		2	88	—
0.45		1	61	—		1	98	—
		2	85	—		2	86	—
0.60		1	76	77		1	107	101
		2	103	98.5		2	99	100

Yukarıdaki açıklamalarda, sıvı ürün veriminin düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresi ve hava akış hızı ile artış gösterdiği, ancak sıcaklığın artması ile meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucunda, belli bir sıcaklık değerinden sonra düşmeye başladığı görülmektedir. Bu dönüm noktası sıcaklık değerleri, daha önce optimizasyon sonucunda elde edilen polinomial eşitlikler yardımı ile MATLAB'da hesaplanmış ve Çizelge 4.3'de verilmiştir (EK 9).

Çizelge 4.3. Polinomial eşitliklerden elde edilen dönüm noktası sıcaklıkları.

	T_{m1} , °C ($V_a=0.15$ ℓ/min)	T_{m2} , °C ($V_a=0.375$ ℓ/min)	T_{m3} , °C ($V_a=0.60$ ℓ/min)
Sıvı verimi	378.3	384.9	391.7
Asit sayısı	351.8	370.1	388.4
Peroksit sayısı	407.7	380.2	352.8

T_{m1} , °C: 0.15 ℓ/min hava akış hızında sıvı ürün verimi, asit sayısı ve peroksit sayısı için dönüm noktası sıcaklıkları.

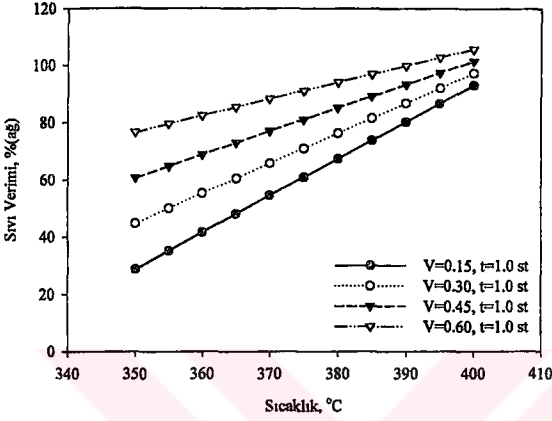
T_{m2} , °C: 0.375 ℓ/min hava akış hızında sıvı ürün verimi, asit sayısı ve peroksit sayısı için dönüm noktası sıcaklıkları.

T_{m3} , °C: 0.60 ℓ/min hava akış hızında sıvı ürün verimi, asit sayısı ve peroksit sayısı için dönüm noktası sıcaklıkları.

4.1.1.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

- Reaksiyon süresi 1 saat sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup çalışmalarda, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutulup değişik hava akış hızlarında sıcaklıkla sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.6'da verilmiştir.

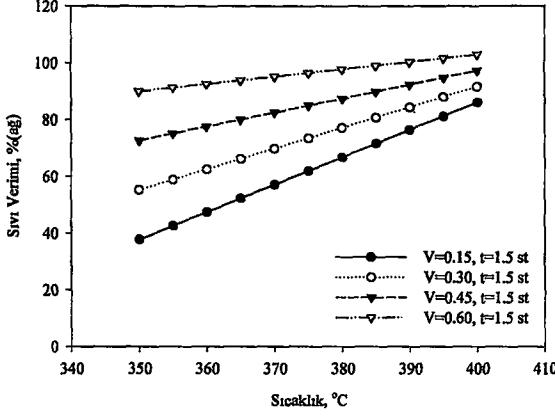


Şekil 4.6. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.

Hava akış hızının artması ile sıvı veriminin arttığı, yüksek hava akış hızlarında sıvı veriminin daha yüksek olduğu, ancak düşük hava akış hızlarında sıcaklıkla sıvı veriminin artış hızının daha büyük olduğu görülmektedir. 350 °C'de hava akış hızının 0.15 l/min'dan 0.60 l/min'ya artması sonucu sıvı ürün verimi yaklaşık %27'den %78'e çıkmaktadır. Ancak 400 °C sıcaklıkta 0.15 l/min hava akış hızında sıvı ürün verimi %92 iken aynı sıcaklıkta 0.6 l/min hava akış hızında bu değer yaklaşık %104 olmaktadır. Bu değerler deneysel olarak %93.5 ve % 101 bulunmuştur.

- **Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak tapılan çalışmalar**

Bu grup çalışmalarda, reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutulup değişik hava akış hızlarında sıcaklıkla sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.7'de verilmiştir.

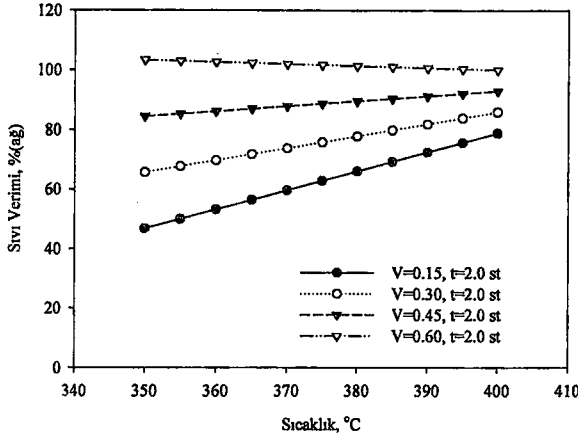


Şekil 4.7. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.

Aynı hava akış hızında sıcaklık arttırıldığı zaman sıvı veriminin özellikle düşük hava akış hızlarında önemli derecede arttığı görülmektedir. 350 °C sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında sıvı ürün verimi yaklaşık %38 iken, 400 °C ta sıvı verimi yaklaşık %88'e çıkmaktadır. Ancak aynı sıcaklıklarda ve 0.6 l/min hava akış hızında sıvı verimi, yaklaşık %92'den %102'ye çıkmaktadır.

- **Reaksiyon süresi 2 saat sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulup değişik hava akış hızlarında sıcaklıkla sıvı ürün veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.8'de verilmiştir.

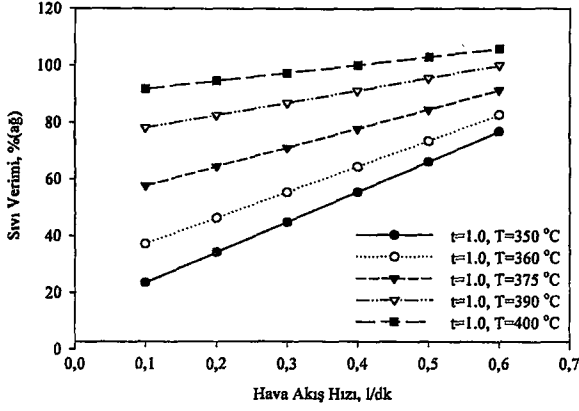


Şekil 4.8. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı veriminin sıcaklıkla değişimi.

Özellikle düşük hava akış hızlarında sıvı ürün verimi, sıcaklıkla önemli derecede artış göstermektedir. Belli bir hava akış hızından sonra sıvı veriminde az da olsa düşüş olmaktadır. 0.15 l/min hava akış hızında sıcaklığın 350 °C'den 400 °C'ye çıkarılması ile sıvı verimi yaklaşık %46'dan %78'e çıkmıştır. Aynı hava akış hızında deneysel olarak yapılan çalışmalarda 350 °C sıcaklıkta sıvı ürün verimi %47, 400 °C sıcaklıkta ise %74 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıklarda ve 0.60 l/min hava akış hızında sıvı ürün verimi sırasıyla %105 ve %99 değerlerinde gerçekleşmiştir.

- **Reaksiyon süresi 1 saat sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutulup değişik sıcaklıklarda sıvı ürün veriminin hava akış hızı ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.9'da verilmiştir.

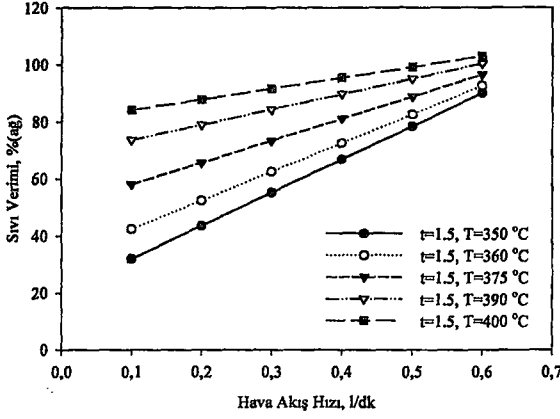


Şekil 4.9. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Hava akış hızının artması ile aynı sıcaklıkta, özellikle düşük sıcaklıklarda, sıvı verimi hızlı bir şekilde artmaktadır. 0.15 l/min hava akış hızında, 350 °C sıcaklıkta sıvı verimi yaklaşık %28 iken, aynı hava akış hızında ve 400 °C'de yaklaşık %92'ye çıkmaktadır. Aynı sıcaklıklarda ve 0.6 l/min hava akış hızında sıvı verimi sırası ile %78 ve %105 olarak görülmektedir. Deneysel değerler ise sırasıyla %77 ve %101 olarak belirlenmiştir.

- **Reaksiyon Süresi 1.5 saatte Sabit Tutularak Değişik Sıcaklıklarda Yapılan Çalışmalar**

Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda reaksiyonda oluşan sıvı ürün veriminin hava akış hızı ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.10'da, grafiksel olarak verilmiştir.

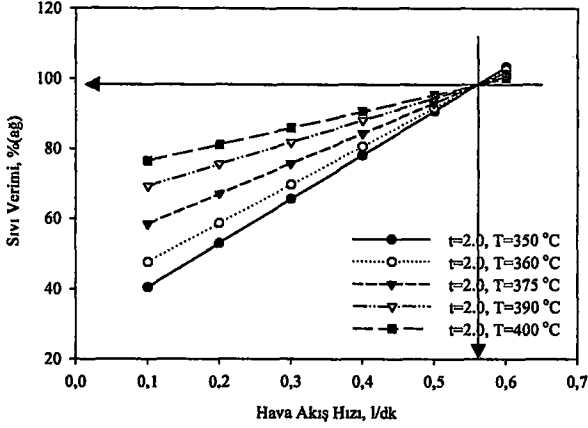


Şekil 4.10. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Genel olarak, bütün sıcaklıklarda hava akış hızının artırılması ile sıvı ürün veriminde büyük oranda artış olmaktadır. Ancak, düşük sıcaklıklarda sıvı verimindeki artış, yüksek sıcaklıklardakine göre oldukça hızlı olmaktadır. 0.60 l/min hava akış hızından daha büyük hava akış hızlarında, her sıcaklıkta verimlerin eşit olduğu bir hava akış hızının olduğu şekilden görülmektedir. 0.15 l/min hava akış hızında ve 350 °C sıcaklıkta sıvı verimi yaklaşık %36 iken aynı hava akış hızında ve 400 °C sıcaklıkta yaklaşık %82 olmaktadır. Benzer şekilde 0.6 l/min hava akış hızında aynı sıcaklıklarda %90 ve %102 olarak gerçekleşmektedir. 375 °C sıcaklıkta ve 0.375 l/min hava akış hızında sıvı ürün verimi yaklaşık %84 iken aynı koşullarda deneysel olarak bulunan değer %97 dir.

- Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar

Reaksiyon sıcaklığı 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalarda, reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Aynı sıcaklıkta hava akış hızının artırılması ile sıvı veriminin genel olarak attığı, ancak düşük sıcaklıklarda bu artışın daha fazla olduğu görülmektedir. Bu değişimin sonucu olarak yaklaşık 0.55 l/min hava akış hızında bütün sıcaklıklardaki sıvı verimleri eşit olup yaklaşık %98 olmaktadır. yüksek sıcaklıklarda sıvı ürün verimi daha yüksek olurken, 0.55 l/min hava akış hızından daha büyük değerlerde düşük sıcaklıklardaki sıvı verimi yüksek sıcaklıklardaki sıvı veriminden daha yüksek olmaktadır.

4.1.2. C5-C9 (Hafif Fraksiyon) Veriminin İncelenmesi

Deneysel çalışmalarda değişik koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı ürünün vakum altında destillenmesi ile elde edilen C5-C9 fraksiyonu verimi için deneysel veriler kullanılarak regresyon analiz yöntemi ile yapılan çalışmalarda bu fraksiyonun verimini değişik parametrelere bağlayan polinomial eşitlik aşağıda verilmiştir.

Önerilen denklem,

z : C5-C9 (Hafif fraksiyon) verimini ifade etsin;

$$y = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

şeklinde değişik parametrelerin etkilerinin farklı olduğu polinomial eşitliktir.

Bu denklemin bulunan katsayıları;

$$a = 211.949; b = 250.334; c = -0.3923; d = -123.416; e = -0.6444; f = 0.34999 \\ g = -40.223$$

$$R = 0,998 \quad Rsqr = 0,997 \quad Adj Rsqr = 0,980$$

dır. Denklemden bu katsayılar yerine yazılırsa,

$$z = 211,949 + 250,334.X_1 - 0,3923.X_2 - 123,416.X_3 - 0,6444.X_1.X_2 + 0,3499.X_2.X_3 \\ - 40,223.X_1.X_3$$

şeklini alır.

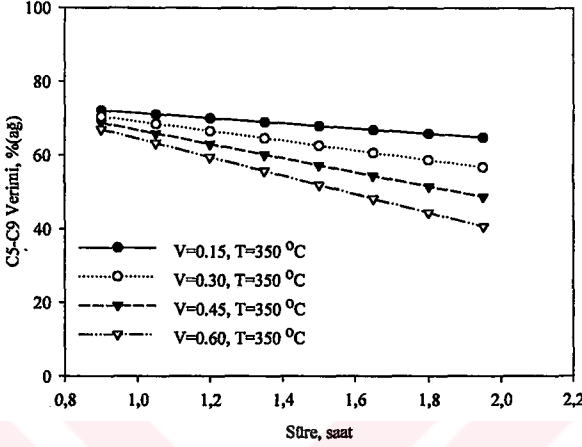
Bu polinomial denklem kullanılarak değişik parametrelerin C5-C9 verimine etkisi grafik analiz ile değerlendirilmiştir.

4.1.2.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 350, 375 ve 400 °C sıcaklıklarında sabit tutularak, hava akış hızları, 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 l/min aralığında değiştirilerek sıvı ürünün vakum altında destilasyonu ile oluşan C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

- Reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Reaksiyon ortamı 350 °C sabit sıcaklıkta tutularak hava akış hızları değiştirilmiş ve C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.12'de verilmiştir.



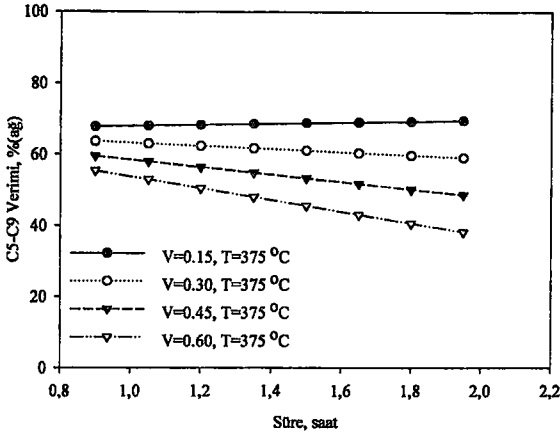
Şekil 4.12. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Yüksek hava akış hızlarında daha fazla olmak üzere reaksiyon süresinin artması ile C5-C9 verimi azalmaktadır. Düşük hava akış hızlarında C5-C9 verimi daha yüksek olmaktadır. 0.60 l/min sabit hava akış hızında ikinci saatte verim %41 iken, deneysel olarak %39.4 bulunmuştur. Aynı süreçte 0.15 l/min hava akış hızında %65 olarak belirlenmiştir. Bu koşullardaki deneysel değer %64 olarak hesaplanmıştır.

- Reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları değiştirilerek sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi araştırılmıştır. Araştırma bulguları şekil 4.13'de grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

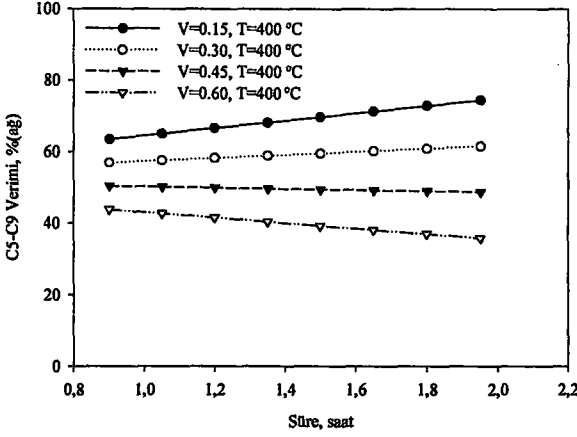


Şekil 4.13. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Düşük hava akış hızlarında reaksiyon süresinin artması ile, C5-C9 veriminde fazla bir değişim olmazken, daha yüksek hava akış hızlarında ise belirgin bir şekilde düşme olmaktadır. Verimdeki bu azalma, 0.60 l/min hava akış hızında en fazla olmaktadır. Aynı grafikte düşük hava akış hızlarında verimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

- **Reaksiyon Sıcaklığı 400 °C'de Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15-0.60 l/min aralığında 0.15 birimlik artışlarla değiştirilerek sıvı ürünün C5 -C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi araştırılmıştır. Araştırma bulguları şekil 4.14'de grafiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.14. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

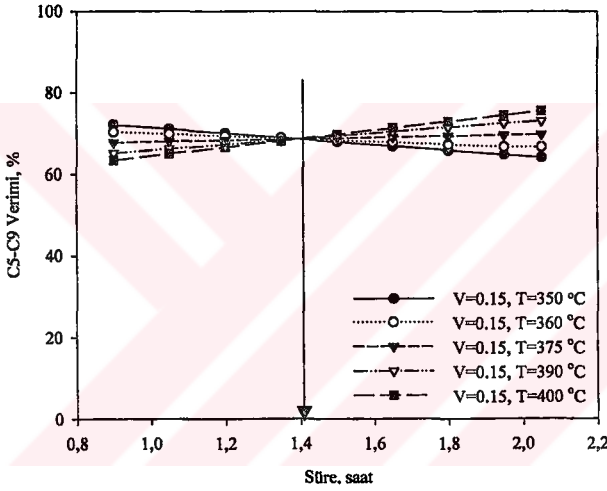
Şekilde, reaksiyon süresinin artması ile düşük hava akış hızlarında (0.15 l/min) C5-C9 fraksiyonu veriminde artış gözlenirken, daha yüksek hava akış hızlarında azalma olmaktadır. Bu azalma yüksek hava akış hızında daha fazla olmaktadır. Düşük hava akış hızlarındaki verim yüksek hava akış hızlarındakine göre daha yüksek bulunmuştur.

4.1.2.2. Hava Akış Hızları Sabit Tutularak Değişik Sıcaklıklarda Yapılan Çalışmalar

Bu grup çalışmalarda, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızları 0.15 ve 0.60 ℓ/min değerlerinde sabit tutulmuş ve herbir hava akış hızı için değişen sıcaklıklarda sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi araştırılmıştır. Araştırma verileri grafiksel olarak yorumlanmıştır.

• Hava akış hızı 0.15 ℓ/min 'da sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, 0.15 ℓ/min sabit hava akış hızında ve değişik sıcaklıklarda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.15'de verilmiştir.



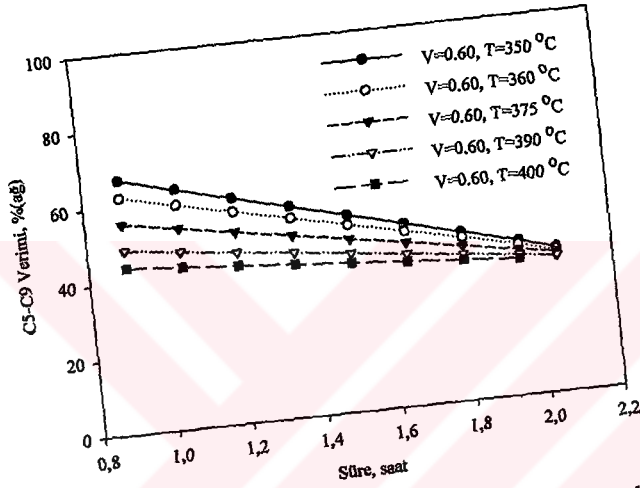
Şekil 4.15. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 ℓ/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Reaksiyon süresinin artması ile düşük sıcaklıklarda C5-C9 veriminde azalma olurken, 375 °C'da hemen hemen hiç değişmemekte ancak daha yüksek sıcaklıklarda ise artış

gözenmektedir. 1.4'üncü saatte tüm sıcaklıklarda verim eşit ve yaklaşık %72 olarak gerçekleşmektedir. Bundan daha kısa süreli reaksiyonlarda verim düşük sıcaklıklarda daha yüksek olmasına karşın, reaksiyon süreci uzadıkça yüksek sıcaklıklardaki verim daha fazla olmaktadır.

- Hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, 0.60 l/min sabit hava akış hızında ve değişik sıcaklıklarda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

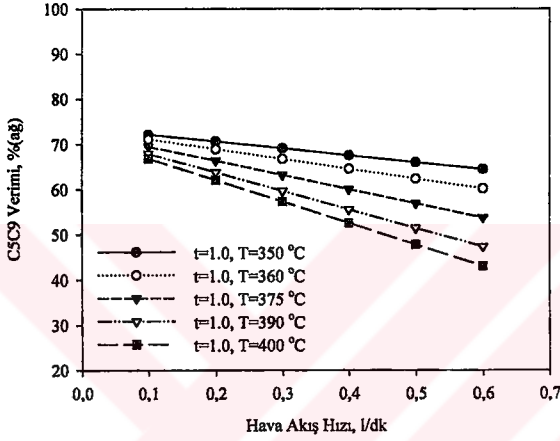
Reaksiyon süreci arttıkça, C5-C9 verimi önemli ölçüde azalmakta, ancak bu azalma düşük sıcaklıklarda daha hızlı olmaktadır. Birim zamanda düşük sıcaklıklarda verimin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yaklaşık 2.1'nci saatte her sıcaklıktaki verimler eşit olmakta ve bundan daha yüksek reaksiyon sürelerinde yüksek sıcaklıklardaki C5-C9 verimi düşük sıcaklıktaki verimlere göre daha yüksek olmaktadır.

4.1.2.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup deneylerde, reaksiyon süresi 1 saat, 1.5 saat ve 2 saat sabit tutularak sıvı ürünlerin C5-C9 fraksiyonu veriminin değişimi değişik sıcaklıklarda hava akış hızına bağlı olarak incelenmiştir.

- Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

Deney süresi 1 saat sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi şekil 4.17’de verilmiştir.

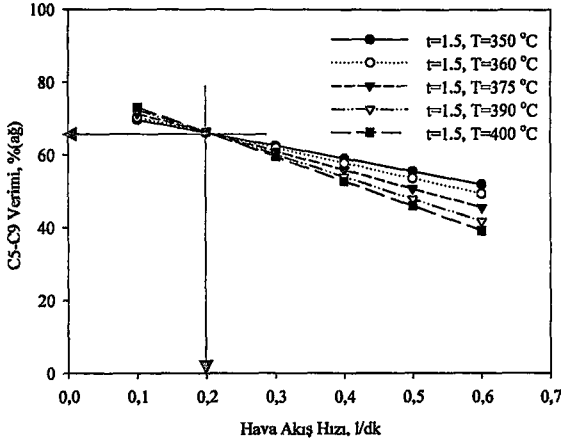


Şekil 4.17. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Birim zamanda hava akış hızının artması ile C5-C9 veriminde azalma olmakta ve bu azalmanın yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı hava akış hızında düşük sıcaklıklardaki verim daha yüksek olmaktadır. 400 °C’de ve 0.15 l/min hava akış hızında verim %65 iken deneysel olarak bu değer %64 bulunmuştur

- Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi ve değişik sıcaklıklarda, reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi şekil 4.18’de verilmiştir.

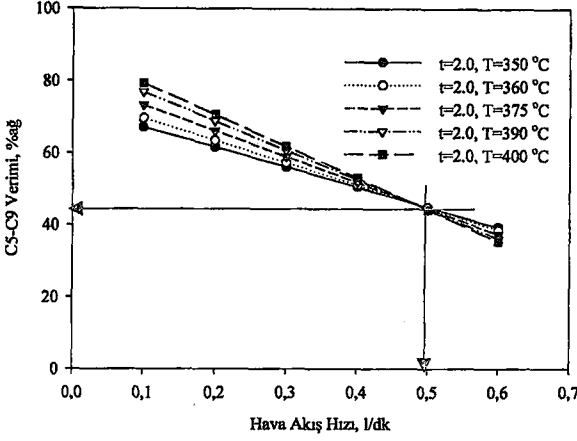


Şekil 4.18. Yarı kesikli deney sisteminde, 1.5 saatlik sabit süre ve değişik sıcaklıklarda, reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

C5-C9 fraksiyonu veriminin genel olarak bütün sıcaklıklarda düşmekte olduğu, ancak bu düşüşün yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olduğu görülmektedir. Başlangıçta, yüksek sıcaklıklardaki C5-C9 fraksiyonu verimi, düşük sıcaklıklara göre daha yüksek görülmektedir. Ancak yaklaşık 0.20 l/min hava akış hızında bütün değişim eğrileri tek bir noktada kesişmekte ve bu noktada her sıcaklıkta verimler eşit olmaktadır. 0.2 l/min’den daha fazla hava akış hızlarında ise yüksek sıcaklıktaki verim düşük sıcaklığa göre daha az olmakta ve akış hızı arttıkça azalmaktadır. 375 °C sıcaklıkta ve 0.375 l/min hava akış hızında verim yaklaşık %58 iken aynı koşullarda deneysel olarak bulunan değer %59 dur.

- Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

2 saatlik sabit reaksiyon süresi ve değişik sıcaklıklarda, reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin hava akış hızı ile değişimi şekil 4.19'da verilmiştir.

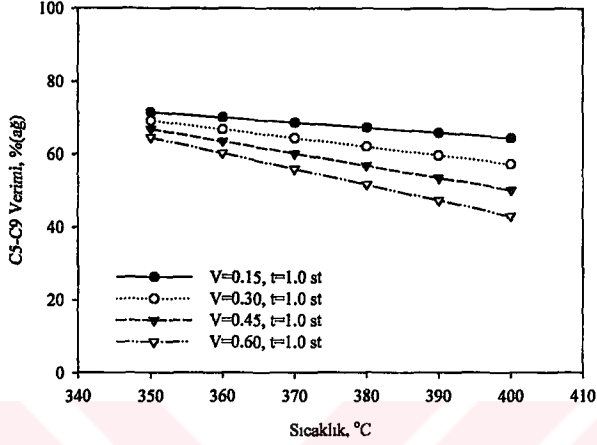


Şekil 4.19. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Genel olarak bütün sıcaklıklarda hava akış hızının artması ile C5-C9 fraksiyonu verimi önemli oranda düşmektedir. Ancak bu düşüş yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olmaktadır. Düşük hava akış hızlarında, yüksek sıcaklıklardaki verim daha yüksek olurken, hava akış hızının artması ile yaklaşık 0,485 l/min hava akış hızında verimlerin eşit ve bu noktadan sonra düşük sıcaklıklardaki verimin daha yüksek olduğu görülmektedir. 400 °C sıcaklıkta 0.60 l/min hava akış hızında verim yaklaşık %37 olarak bulunurken bu koşullarda deneysel değer %35 olmaktadır.

- Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak, değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi şekil 4.20'de verilmiştir.

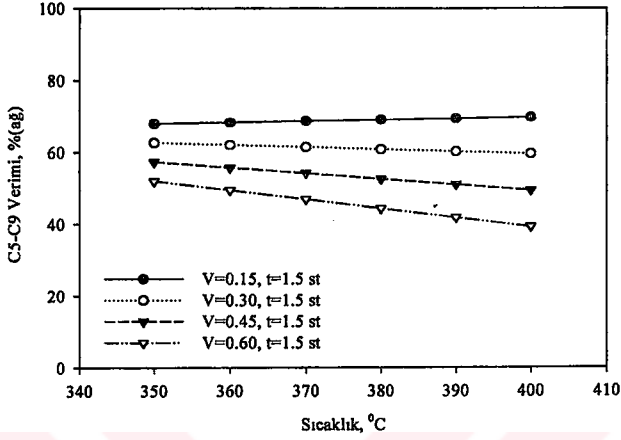


Şekil 4.20. Yarı kesikli deney sisteminde, ve 1.0 saatlik sabit reaksiyon süresi ve değişik hava akış hızları sonunda elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi.

Bütün hava akış hızlarında verimin genel olarak düştüğü, ancak bu düşüşün yüksek hava akış hızlarında daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta düşük hava hızlarındaki verim yüksek hava hızlarına göre daha yüksek olmaktadır. 350 °C sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında verim yaklaşık %67 iken deneysel olarak bu değer %64 bulunmuştur. 400 °C sıcaklıkta ve aynı hava akış hızında verim %42 olurken, aynı koşullarda deneysel değer %43 bulunmuştur.

- Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

Sabit reaksiyon süresi 1.5 saat alınarak, değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi şekil 4.21’de verilmiştir.

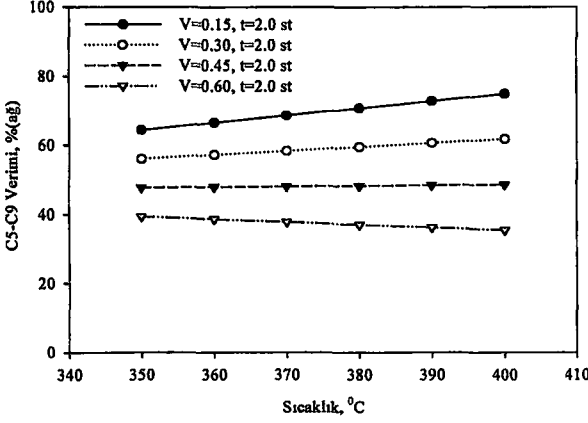


Şekil 4.21. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı ürünün destilasyonunda C5-C9 veriminin sıcaklıkla değişimi.

Düşük hava akış hızlarında C5-C9 verimi reaksiyon sıcaklığı ile fazla değişmezken, yüksek hava akış hızlarında azalmaktadır. Düşük hava akış hızlarındaki verimler yüksek hava akış hızlarına göre daha yüksek olmaktadır.

- **Reaksiyon Süresi 2 Saatte Sabit Tutularak Değişik Hava Akış Hızlarında Yapılan Çalışmalar**

Sabit reaksiyon süresi 2 saat alınarak, değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla değişimi.

Şekilde, düşük hava akış hızlarında verim artarken, yüksek hava hızında azalma olmaktadır. Düşük hava hızlarındaki verimin, yüksek hava hızlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. 400 °C sıcaklık ve 0.15 l/min hava akış hızında verim %78 olarak bulunurken, aynı koşullarda deneysel olarak %74.7 olarak hesaplanmıştır.

4.1.3. C10-C20 (Ağır Fraksiyon) Veriminin İncelenmesi

Yarı kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonu ile ayrılan C10-C20 fraksiyon verimi değişimi parametrelere göre incelenmiştir.

Deneyel veriler ışığında regresyon analiz metodu uygulanarak polinomial denklem türetilmiştir. Bu polinomial denklem kullanılarak reaksiyon koşullarının (sıcaklık, hava akış hızı ve reaksiyon süresi) C10-C20 fraksiyonu verimine etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Önerilen denklem;

f : C10-C20 (Ağır fraksiyon) verimini ifade etsin;

$$f = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

Denklem katsayıları;

$$a = -150,095; b = -146,789; c = 0,4663; d = 66,5523; e = 0,3997; f = -0,2001;$$

$$g = 31,9910$$

denklem;

şeklindedir. Yukarıdaki katsayılar denklemde yerine konursa;

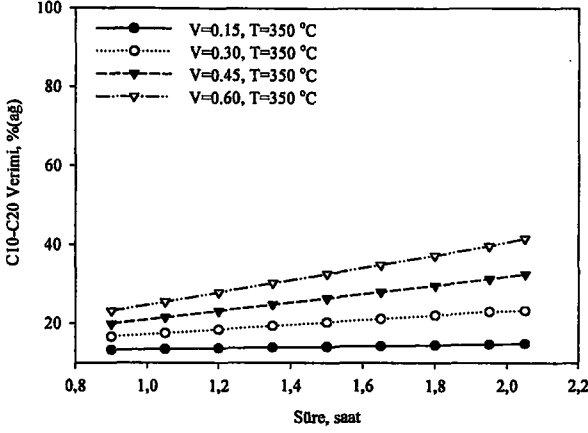
$$f = -150,095 - 146,789.X_1 + 0,4663.X_2 + 66,5523.X_3 + 0,3997.X_1.X_2 - 0,2001.X_2.X_3 + 31,9910.X_1.X_3$$

şeklini alır.

4.1.3.1. Sıcaklık sabit tutularak yapılan çalışmalar

- Sıcaklık 350 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup deneylerde, reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutulup değişik hava akış hızlarında C10-C20 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.23'de verilmiştir.

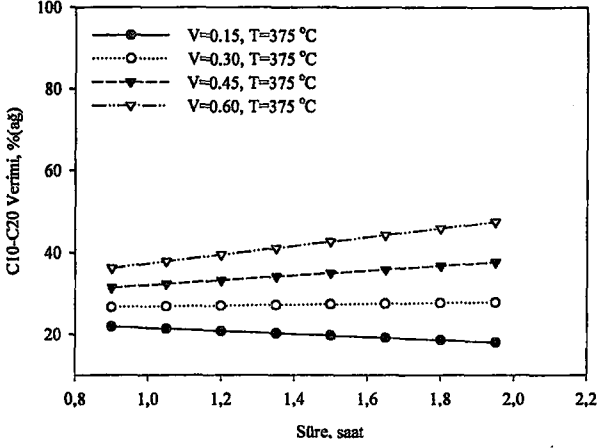


Şekil 4.23. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Düşük hava akış hızlarında verimde fazla değişim olmazken, aynı sıcaklıkta yüksek hava akış hızlarında reaksiyon süresinin artması ile ürün veriminde artış olmaktadır. Ancak bu artış oranı hava akış hızı arttıkça daha hızlı olmaktadır. En yüksek verimler 0,6 l/min hava akış hızında elde edilmiştir. 0,15 l/min'da verimde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. İki saatlik reaksiyon süresi sonunda, 0,6 l/min hava akış hızında C10-C20 fraksiyonu verimi yaklaşık %42 olurken, deneysel olarak %40,4 olmaktadır.

- Sıcaklık 375 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Sıcaklık 375 °C'de sabit tutulup hava akış hızları 0,15-0,60 l/min aralığında 0,15 l/min arttırılarak C10-C20 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.24'de verilmiştir.

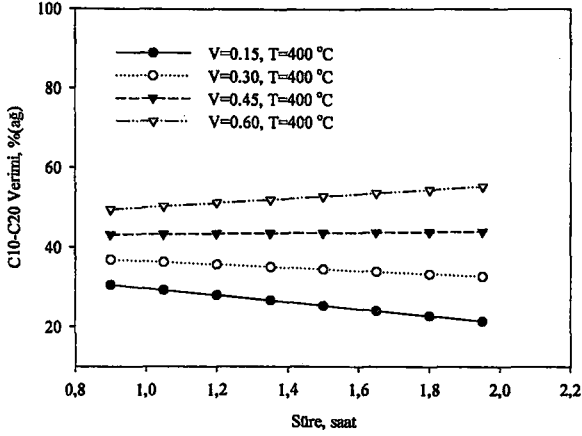


Şekil 4.24. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, 0.15 l/min hava akış hızında verim azalırken, 0.30 l/min'da değişmemektedir. Yüksek hava akış hızında artış oranı daha fazla olmaktadır. En yüksek verim 0.60 l/min'da elde edilmekte ve verim zamanla artmaktadır. 0.45 l/min'da verimler artmakla birlikte 0.60 l/min'ya göre artış hızı daha düşüktür.

- **Sıcaklık 400 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu grup deneylerde, reaksiyon ortamındaki sıcaklık 400 °C'de sabit tutulup değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile C10-C20 fraksiyonu veriminin değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil.4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

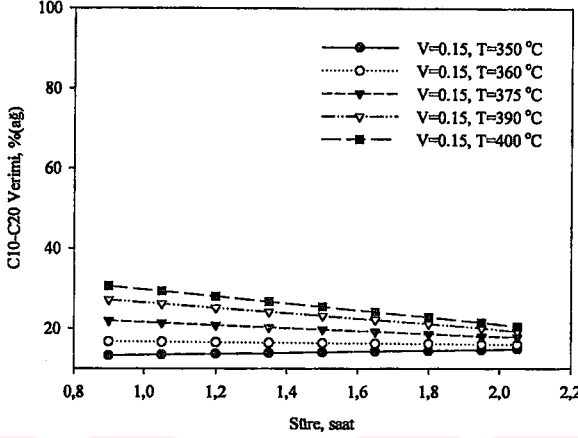
0.15 ve 0.30 l/min hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile C10-C20 fraksiyonu veriminde düşme gözlenmektedir. Yüksek hava akış hızlarında verimde fazla bir değişim olmazken, daha düşük hava akış hızlarında reaksiyon süresinin artması ile azalmaktadır. Bu azalma, düşük hava akış hızında daha fazla olmaktadır. Birim zamanda yüksek hava akış hızlarında C10-C20 verimi daha yüksek olmaktadır. 0.6 l/min hava akış hızında iki saatlik reaksiyon süresi sonunda alınan verim yaklaşık %57 iken, aynı hava akış hızı ve reaksiyon sürecinde deneysel olarak %55 olarak belirlenmiştir.

4.1.3.2. Hava akış hızı sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızları 0.15 ve 0.60 l/min değerlerinde sabit tutulmuş ve herbir hava akış hızı için değişen sıcaklıklarda sıvı ürünün C5-C9 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi araştırılmıştır. Araştırma verileri grafiksel olarak yorumlanmıştır.

- Hava akış hızı 0.15 l/min sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grup çalışmalarda hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutularak değişik sıcaklıklarda reaksiyon süresince C10-C20 sıvı fraksiyonu verimi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.26'da verilmiştir.

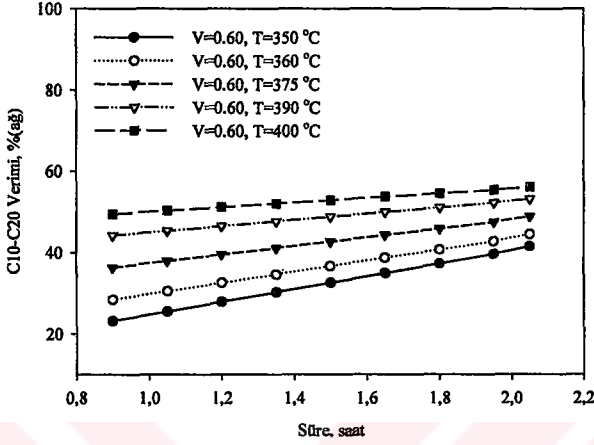


Şekil 4.26. Yarı kesikli deney sisteminde, 0.15 l/min sabit hava akış hızında ve değişik sıcaklıklarda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

350 °C sıcaklıkta, C10-C20 fraksiyonu verimi az miktarda artış olmakta, 360 °C'de verim reaksiyon süreciyle sabit kalmakta daha yüksek sıcaklıklarda ise azalmaktadır. 2 saat sürecinde yaptığımız deneylerde aynı süreç için sıcaklık arttıkça daha düşük sıcaklıklara göre daha yüksek verim elde edilmektedir. Şekil 4.26'da verilen grafikten çalışma sürecimizden daha fazla bir süreçte doğruların kesişeceği görülmektedir. bu sürecin ötesinde düşük sıcaklıklardaki verimin yüksek sıcaklıklardaki verimi geçeceği söylenebilir. 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda 400 °C sıcaklıkta verim yaklaşık %30 iken, aynı koşullardaki deneysel değer 29 olmuştur. 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda 400 °C sıcaklıkta verim yaklaşık %20 iken, aynı koşullarda deneysel olarak %21 bulunmuştur. 350 °C sıcaklıkta ve aynı reaksiyon sürecinde verim %16 ve deneysel olarak %14 bulunmuştur.

- Hava akış hızı 0.60 l/min sabit tutularak yapılan çalışmalar

Hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutularak 350-400 °C sıcaklıkları arasında 10 °C artışlarla reaksiyon süresinin C10-C20 sıvı fraksiyonu verimine etkisi araştırılmış, sonuçlar şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

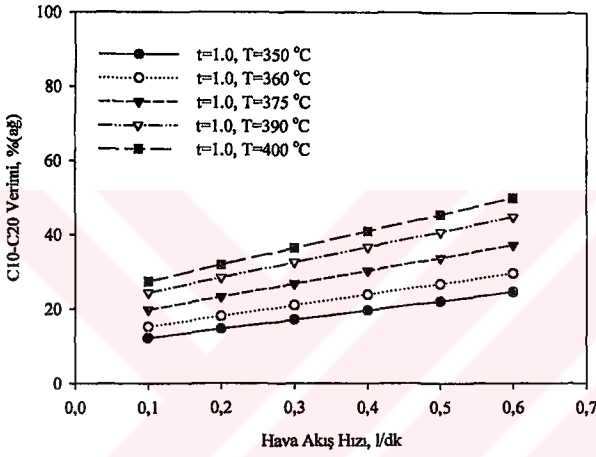
Genel olarak bütün sıcaklıklarda reaksiyon süresinin ilerlemesi ile verim artmaktadır. Ancak, bu artış oranı düşük sıcaklıklarda daha fazla olmaktadır. Aynı reaksiyon sürecinde yüksek sıcaklıklarda C10-C20 fraksiyonu verimi daha yüksek olmaktadır. Herbir sıcaklık için çizilen doğruların 2 saatlik çalışma sürecinden daha uzun bir sürede kesişeceği görülmektedir. 400 °C sıcaklık ve 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda verim yaklaşık %51 iken aynı koşullarda deneysel değer %50 olmaktadır.

4.1.3.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, reaksiyon süresi 1, 1.5 ve 2 saat sabit tutularak değişik parametrelerin C10-C20 fraksiyonu verimine etkileri araştırılmıştır. Araştırma verileri aşağıda grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

• Reaksiyon süresi 1 saat sabit tutularak yapılan çalışmalar

Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda hava akış hızının değişimine karşılık C10-C20 fraksiyonu verimine etkisi araştırılmış, sonuçlar şekil 4.28'de verilmiştir.

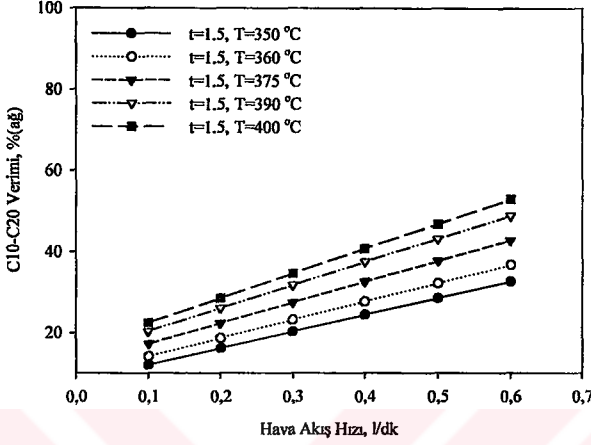


Şekil 4.28. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Genel olarak hava akış hızının artması ile verim artmaktadır. Ancak bu artış oranı yatay sıcaklıklarda daha fazla olmaktadır. Aynı hava akış hızında, yüksek sıcaklıklardaki C10-C20 veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. 0.60 l/min hava akış hızında ve 350 °C sıcaklıkta verim yaklaşık %22 olmuş, deneysel olarak ise %24 bulunmuştur.

- **Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak, reaksiyon sıcaklığı 10 °C aralıklarla artırılarak hava akış hızının C10-C20 fraksiyonu verimine etkisi araştırılmış, sonuçlar şekil 4.29'da verilmiştir.

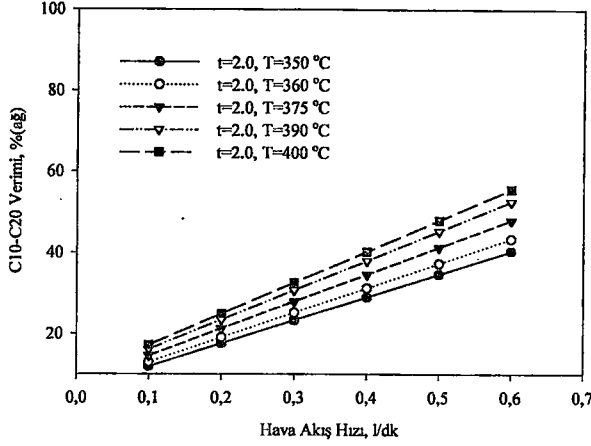


Şekil 4.29. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Genel olarak bütün sıcaklıklarda hava akış hızının artması ile C10-C20 fraksiyonu verimi önemli oranda artmaktadır. Uygulanan sıcaklık arttıkça daha yüksek verim elde edilmektedir. 375 °C sıcaklık ve 0.375 l/min hava akış hızında verim yaklaşık %33 olurken, aynı koşullarda deneysel olarak %34 bulunmuştur.

- **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak, reaksiyon sıcaklığı 10 °C aralıklarla 350 °C'den 400 °C'ye artırılarak, hava akış hızının; C10-C20 fraksiyonu verimine etkisi araştırılmış, sonuçlar şekil 4.30'da verilmiştir.



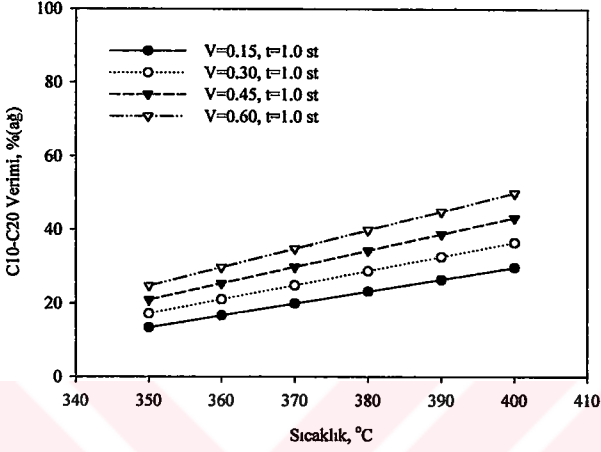
Şekil 4.30. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2.0 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Genel olarak bütün sıcaklıklarda hava akış hızının artması ile verim artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe aynı hava akış hızında verim de artmaktadır. Ayrıca görüldüğü gibi hava akış hızı arttıkça bu fraksiyonun veriminin arttığı görülmektedir.

Son üç şekilde, reaksiyon ortamındaki hava oranının artması ile genel olarak C10-C20 fraksiyonu verimi önemli oranda artmaktadır. Ancak düşük hava akış hızlarında kısa süreli reaksiyonlarda verimin daha yüksek olduğu, yüksek reaksiyon sürelerinde ise daha düşük olduğu ve maksimum hava akış hızında daha uzun süreli reaksiyonlardaki verimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

- Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak, hava akış hızları 0.15 l/min aralıklarla artırılarak C10-C20 fraksiyonu verimine sıcaklık etkisi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.31'de verilmiştir.



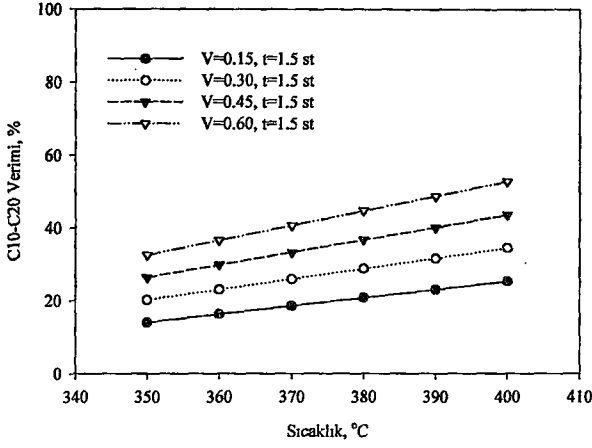
Şekil 4.31. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 veriminin sıcaklık ile değişimi.

Genel olarak sıcaklığın artması ile tüm hava akış hızları için verimde önemli ölçüde artış olmaktadır. Aynı sıcaklıkta yüksek hava akış hızlarındaki verimin daha yüksek olduğu görülmektedir.

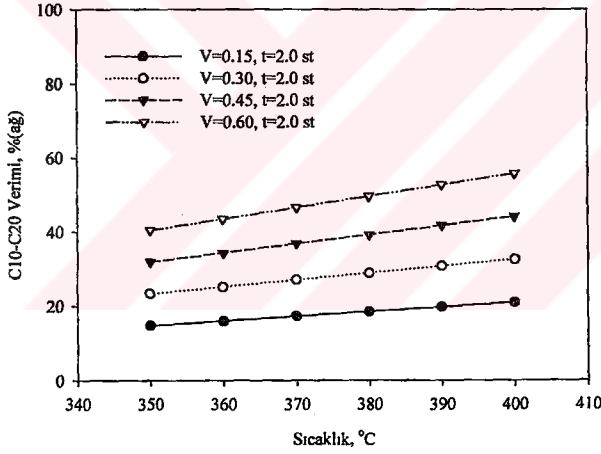
- Reaksiyon süresi 1.5 ve 2 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

1.5 ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda kazanılan sıvının destilasyonla fraksiyonlanması sonucunda elde edilen C10-C20 fraksiyonu veriminin sıcaklıkla

değişimi araştırılmıştır. Araştırma sonuçları 1.5 saat sabit reaksiyon süresi için şekil 4.32'de ve 2 saat sabit reaksiyon süresi için ise şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.32. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C10-C20 veriminin sıcaklık ile değişimi.



Şekil 4.33. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 veriminin sıcaklık ile değişimi.

Her iki şekilde de genel olarak tüm hava akış hızları için verimde artış görülmekle beraber, yüksek hava akış hızlarındaki artış oranı daha büyük olmaktadır.

Aşağıdaki grafiklerde, C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının değişik koşullardaki verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bu fraksiyonların karşılaştırılması için polietilen (PE) plastiklerin deney sisteminde ısı parçalanması sonucunda elde edilen sıvı ürün toplam beslemeye göre yüzde sıvı verimi olarak ifade edilmişti. Elde edilen toplam sıvı ürün daha sonra vakum destilasyonu ile C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarına ayrılmıştır. Destilasyon sonucunda bakiye ve destilasyon süresinde olan destilasyon kayıpları herbir deney için ayrıca çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik hava akış hızlarında ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresinde elde edilen sıvı ürün ve bu sıvının destilasyonu sonucu oluşan diğer fraksiyonların verimleri (deneysel değerler).

Sıcaklık, °C	Vh=0.15 l/min		Vh=0.60 l/min	
	350	400	350	400
Sıvı, gr	--	19.1	19.27	18.86
C5-C9, gr (%)	--	12.2 64	12.30 64	8.10 43
C10-C20, gr (%)	--	5.4 29	4.55 24	9.4 50
Bakiye, gr (%)	--	0.2 1.01	1.86 9,65	0.3 1.60
Kayıp, gr (%)	--	1,3 6,8	0.56 2.9	1.06 5,6

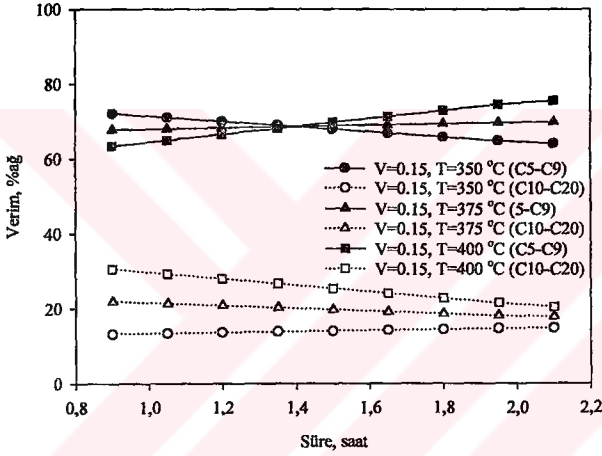
Çizelgedeki C5-C9 ve C10-C20 fraksiyon yüzdeleri denkliklerin türetilmesi ve ilgili şekillerin çizilmesinde kullanılmış, iki fraksiyonun toplamının yüzden çıkarılması ile oluşan değer ise destilasyon kayıpları ile bakiye yüzde toplamını vermektedir.

4.1.3.4. Değişik koşullarda C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin karşılaştırılması

Bu çalışmalarda, hava akış hızları ve diğer parametreler değiştirilerek sıvı ürünün destilasyonunda elde edilen C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının verimi karşılaştırmalı olarak araştırılmış ve araştırma verileri grafiksel olarak analizlenmiştir.

• 0.15 l/min sabit hava akış hızında elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin karşılaştırılması

350-400 °C sıcaklıklar arasında 25 °C'lik artışlarla C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının yüzde veriminin reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.34. Yarı-kesikli deney sisteminde 0.15 l/min sabit hava akış hızı nda elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

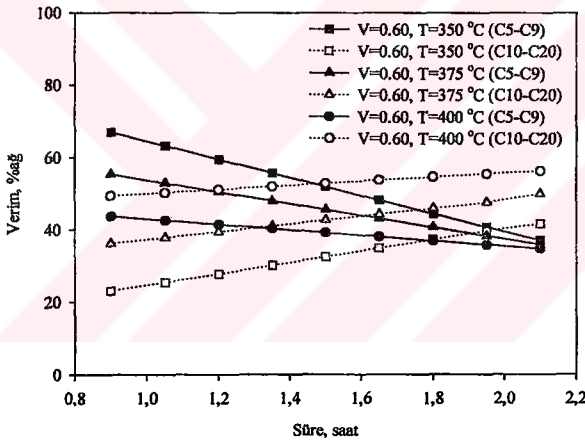
Aynı hava akış hızında reaksiyon süresinin artması ile, 350 °C sıcaklıkta, C5-C9 veriminin düştüğü ve C10-C20 veriminin ise az da olsa arttığı, ancak C5-C9 veriminin C10-C20 veriminden daha yüksek olduğu görülmektedir. 375 °C sıcaklıkta, C5-C9

veriminde fazla değişim olmazken C10-C20 veriminde az da olsa azalma görölmekte ve C5-C9 verimi C10-C20 veriminden daha yüksek olmaktadır. 400 °C sıcaklıkta, C5-C9 verimi reaksiyon süresi ile artarken, C10-C20 ise reaksiyon süresi ile azalmaktadır. Aynı sıcaklıkta C5-C9 verimi C10-C20 veriminden daha yüksek olmaktadır. C5-C9 fraksiyonunun veriminin daha yüksek oluşu reaksiyonda düşük moleküllü bileşenlerin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

• **0.60 l/min sabit hava akış hızında elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin karşılaştırılması**

Yapılan çalışmada, fraksiyonların ayrılması için yapılan destilasyonda, destilasyon bakiyesi ve destilasyon kayıpları ağırlıkça yüzde olarak çizelge 4.3’de verilmiştir.

Bu çalışmada hava akış hızı 0.6 l/min’da sabit tutularak, C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının veriminin 350, 375 ve 400 °C sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile değişimleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35. Yarı-kesikli deney sisteminde, 0.60 l/min sabit hava akış hızında elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.

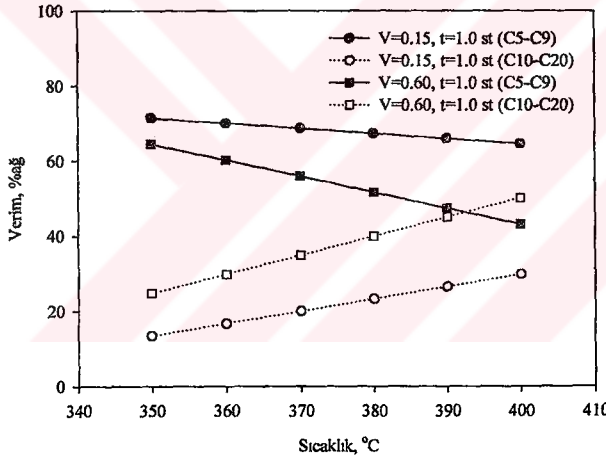
Reaksiyon süresi arttıkça, C5-C9 verimi her üç sıcaklıkta da azalmaktadır. Ancak düşük sıcaklıklardaki verim düşüştü yüksek sıcaklıklara göre daha hızlı olmaktadır. C10-C20 verimi ise aynı sıcaklıklarda artış göstermekle birlikte, düşük sıcaklıklardaki artış daha hızlı olmakta ve 400 °C'ta pek fazla değişmemektedir.

- **Reaksiyon süresi sabit tutularak değişik hava akış hızlarında sıcaklıkla fraksiyon verimlerinin değişimi**

Reaksiyon süresi 1, 1.5 ve 2 saatte sabit tutulmuş ve üç ayrı grupta C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonlarının verimlerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

- **Reaksiyon Süresi 1 saatte Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar**

Bu çalışmada, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak 0.15 ve 0.60 l/min hava akış hızları için C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Veriler şekil 4.36'da gösterilmiştir.

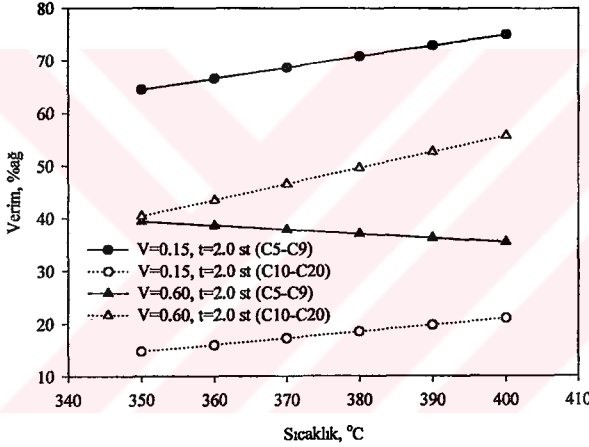


Şekil 4.36. Yarı-kesikli deney sisteminde, bir saatlik sabit reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin karşılaştırılması.

Aynı hava akış hızında, reaksiyon sıcaklığı arttıkça, C5-C9 verimi azalırken, C10-C20 verimi artmaktadır. Hava akış hızının artması ile C5-C9 fraksiyonunun veriminin artma hızı düşmekte, C10-C20 fraksiyonu veriminin azalma hızı ise artmaktadır. Herbir hava akış hızı için iki fraksiyonun verimleri bir noktada kesişmekte, diğer bir deyişle elde edilen sıvı üründe C5-C9 verimi ile C10-C20 verimi eşit olmaktadır. Örneğin, 0.6 l/min'daki hava akış hızı için iki fraksiyonun veriminin eşit olduğu sıcaklık grafikten 393 °C olarak okunmuştur

• **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmada, reaksiyon süresi 2 saat sabit alınarak değişik koşullarda yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sıvının destilasyonunda oluşan C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Çalışma bulguları şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37/ Yarı-kesikli deney sisteminde, iki saatlik sabit reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin sıcaklıkla değişimi.

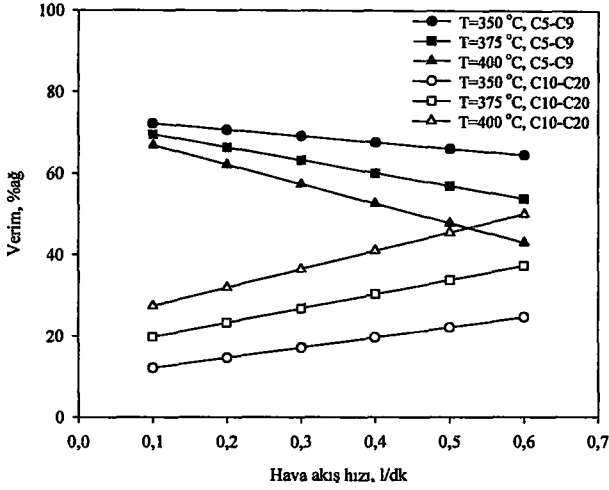
Şekil 4.37'de iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının destilasyonundan oluşan fraksiyonların veriminin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde, sıcaklık artışı ile düşük

hava akış hızında her iki fraksiyonun verimi de artmakta, yüksek hava akış hızında ise C5-C9 verimi azalırken, C10-C20 veriminde artış olmaktadır. Düşük hava akış hızında C5-C9 veriminin, C10-C20 veriminden daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek hava akış hızında sıcaklık boyunca C10-C20 verimi daha yüksek olmaktadır. Yüksek hava akış hızında 350 °C civarında her iki fraksiyonun da verimleri yaklaşık eşit, sıcaklık arttıkça, C5-C9 fraksiyonu veriminde azalma, C10-C20 fraksiyonu veriminde ise artma olmaktadır.

- **Reaksiyon süresi sabit tutularak değişik sıcaklıklarda fraksiyon verimlerinin hava akış hızları ile değişimi**

Bu araştırmada, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutulmuş, reaksiyon sıcaklıkları ise 350, 375 ve 400 °C'de tutularak yapılan çalışmalarda elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları verimi karşılaştırmalı olarak çalışılmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.38'de verilmiştir.

Burada, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak 350, 375 ve 400 °C sıcaklıkları için C5-C9 ve C10-C20 veriminin hava akış hızı ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. Yarı-kesikli deney sisteminde, bir saatlik sabit reaksiyon süresinde elde edilen sıvının C5-C9 ve C10-C20 fraksiyonları veriminin hava akış hızı ile değişimi.

Her üç sıcaklıkta da hava akış hızının artması ile C5-C9 verimi azalırken, C10-C20 veriminde artış olmaktadır. 400 °C sıcaklıkta azalın C5-C9 verimi ile artan C10-C20 veriminin eşit olduğu, diğer bir deyişle doğruların kesiştiği noktanın apsisinin 0.52 l/min olduğu görülmüştür. Diğer sıcaklıklarda içinde benzer şekilde iki fraksiyonun veriminin eşit olacağı hava akış hızını bulmak mümkündür.

4.1.4. Sıvı Ürün Asit Sayısının İncelenmesi

Organik maddelerde karboksil grubu bulunması halinde bunların varlığını ve niceliğini belirtmek için "asit sayısı" tanımlanmaktadır. Bu tanım bütün monomer, reçine, yağ, vs. gibi organik maddelerde de standart olarak kullanılmaktadır.

Asit sayısı; (ASTM D1386)'e göre 1 gram numuneyi nötralleştirmek için gerekli olan potasyum hidroksitin miligram cinsinden değeridir. Ortamda olan serbest asit miktarını belirler. Asit sayısı standardı, sanayi ve yenebilen yağlar için geniş bir uygulama alanına sahip bulunmaktadır.

Bizim asit sayısı analizi yapmamızın sebebi, gaz kromatografi ve GC/MS sisteminde analiz koşullarında karboksilli asitlerin aşağıda gösterildiği reaksiyona göre parçalanarak karbondioksit ve alkan vermesidir.



Bu bakımdan oksidasyonla oluşan karboksilli asitlerin asit sayısı ile tayini oldukça güvenilir bir yoldur.

Daha önce anlatılan regresyon analiz metodu kullanılarak elde edilen polinomial denklemlere benzer denklem sıvı ürün asit sayısı için de elde edilmiştir. Değişik parametrelere bağlı olarak sıvı ürün asit sayısının değişimi, grafiksel olarak analizlenmiştir. Sıvı ürün asit sayısını diğer parametrelere bağlayan polinomial denklem aşağıda verilmiştir.

Önerilen denklem t sıvı ürün asit sayısı olmak üzere;

$$t = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

olarak karakterize edilmiştir.

Bulunan katsayılar,

$$a = -66,0155; b = 509,486; c = 0,2519; d = 50,9694; e = -1,3112; f = 12,2213;$$

$$g = -0,1501$$

şeklinde.

Yukarıdaki katsayılar denklemde yerine konularak denklemin son hali elde edilir.

Buna göre;

$$t = -66,0155 + 509,486.X_1 + 0,2519.X_2 + 50,9694.X_3 - 1,3112.X_1.X_2 + 12,2213.X_1.X_3 - 0,1501.X_2.X_3$$

R = 0,972 Rsqr = 0,945

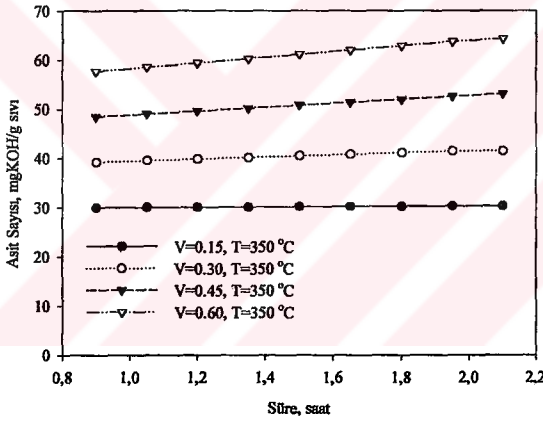
polinomial denklem elde edilmiştir.

4.1.4.1. Sıcaklık sabit tutularak değişik hava hızlarında reaksiyon süresi ile asit sayısı değişiminin incelenmesi

Sıvı ürünün asit sayısının değişimini incelemek amacıyla, sıcaklık 350-400 °C arasında 25 °C'lik aralıklarla her bir sıcaklık sabit tutularak değişik hava akış hızlarında; her bir hava akış hızı için reaksiyon süresi ile asit sayısı değişimi incelenmiş ve sonuçları grafiksel olarak aşağıda belirtilmiştir.

- 350 °C sabit sıcaklıkta değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile asit sayısının değişimi

Bu çalışmada, 350 °C sabit sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi şekil 4.39'de verilmiştir.

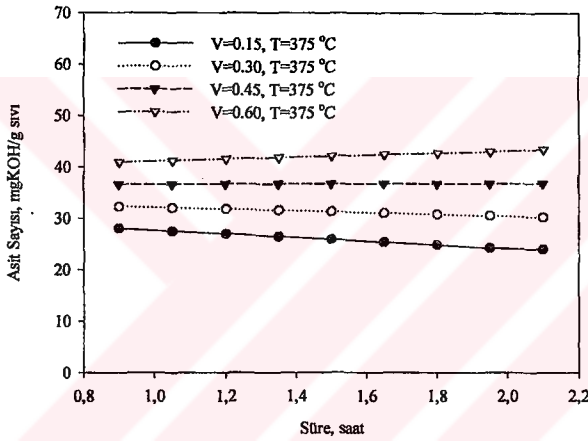


Şekil 4.39. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

0.15 l/min'daki hava akış hızında sıvı ürün asit sayısının yaklaşık 30 olup reaksiyon süresi ile belirgin bir şekilde değişmediği görülmektedir. Aynı hava akış hızında 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda deneysel olarak bulunan değer ise 28, 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda bulunan değer ise 34 olmaktadır. Ancak hava akış hızı arttıkça az da olsa bir artış olmakta ve asit sayısı artışının hızı; hava akış hızı arttıkça artmaktadır. Birim zamanda yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısı daha yüksek olmaktadır. Bu da yüksek hava akış hızlarında daha fazla oksidasyon olduğunu göstermektedir.

• **375 °C sabit sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile asit sayısının değişimi**

Bu çalışmada, 375 °C sabit sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi şekil 4.40'da verilmiştir.

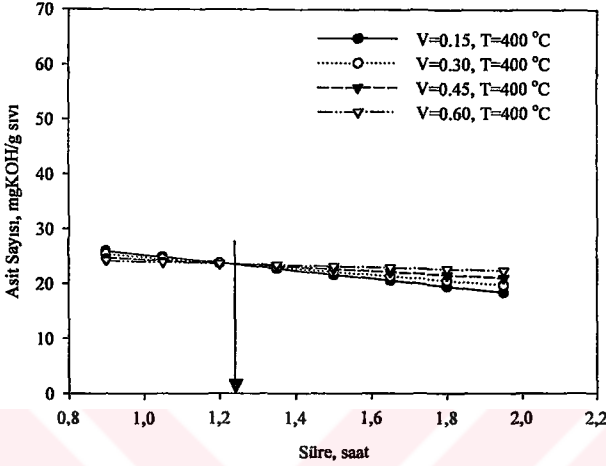


Şekil 4.40. Yarı-kescikli çalışan deney sisteminde, 375 °C sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının, asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Düşük hava akış hızlarında asit sayısının az oranda düştüğü ve yüksek hava akış hızlarında ise fazla değişmediği görülmektedir. Birim zamanda yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısı daha yüksek olmaktadır.

- 400 °C sabit sıcaklıkta değişik hava akış hızlarında reaksiyon süresi ile asit sayısının değişimi

Bu çalışmada, 400 °C sabit sıcaklıkta ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi şekil 4.41’de verilmiştir.



Şekil 4.41. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Önceki deneylerde elde ettiğimiz ve açıkladığımız sonuçlardan farklı olarak uyguladığımız tüm hava akış hızlarında değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu ve 1.2 saat sürecinde tüm hava akımlarındaki asit sayılarının eşit olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm hava akış hızlarında asit sayısı düşmekte ancak, düşük hava akış hızlarındaki düşüş daha fazla olmaktadır. Kısa reaksiyon sürelerinde düşük hava akış hızlarındaki asit sayısı yüksek olmasına karşın, reaksiyon süresi uzadıkça tüm hava akış hızlarında asit sayısı düşme görülmektedir. uzun reaksiyon sürelerinde karboksil grubunun parçalanması neticesinde bu sonucun oluştuğu veya yanma reaksiyonlarının sonucu olabileceği kanaatindeyiz. 0.6 l/min hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda sıvı ürün asit sayısı yaklaşık 23 iken, deneysel değer 26 bulunmuştur. 0.15 l/min hava

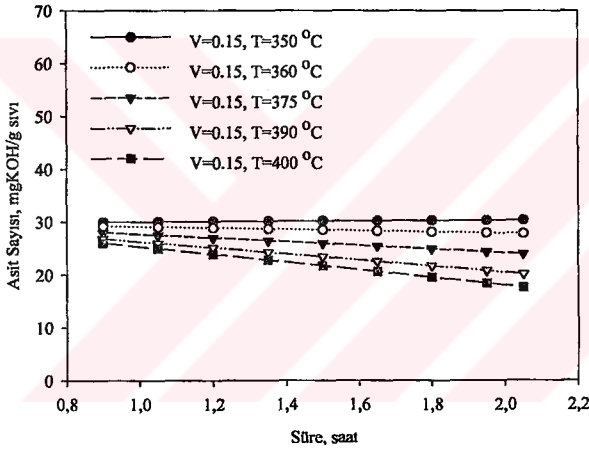
akış hızında ve aynı reaksiyon sürecinde grafikteki değer ile deneysel değer sırası ile 17 ve 14 olarak bulunmuştur.

4.1.4.2. Sabit hava akış hızında ve değişik sıcaklıklarda asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi

Hava akış hızları 0.15 ve 0.60 l/min değerlerinde sabit tutularak değişik sıcaklıklarda sıvı ürün asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiş ve aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.

0.15 l/min sabit hava akış hızında, değişik sıcaklıklarda asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi

0.15 l/min sabit hava akış hızında, reaksiyon sıcaklıkları 350-400 °C aralığında 25 °C artışlarla reaksiyon süresinin sıvı ürün asit sayısına etkisi şekil 4.42'de verilmiştir.



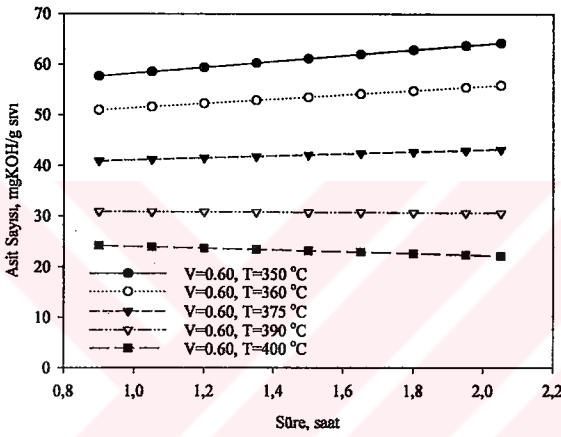
Şekil 4.42. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 0.15 l/min hava akış hızı ve değişik sıcaklıklarda alınan sıvı ürün, asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Genel olarak düşük sıcaklıklarda asit sayısında reaksiyon süresi ile fazla bir değişim olmazken, reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile hızlı bir şekilde düşme olmaktadır.

Birim zamanda düşük sıcaklıklardaki asit sayısı yüksek sıcaklıklara göre daha büyük değerde olmaktadır. 350 °C sıcaklıkta ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda sıvı ürün asit sayısı 30 olarak bulunurken, aynı koşullarda deneysel değer 34 olmaktadır. 400 °C sıcaklıkta ise 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda asit sayısı 26 olurken, deneysel değer 29 bulunmuştur.

- 0.60 l/min sabit hava akış hızında, değişik sıcaklıklarda asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi

0.60 l/min sabit hava akış hızı ve değişik sıcaklıklarda alınan sıvının asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi şekil 4.43'de verilmiştir.

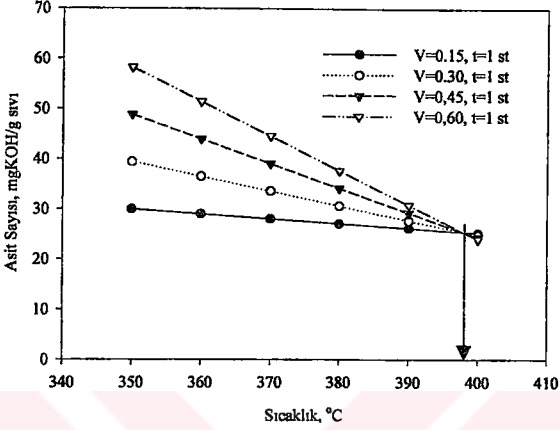


Şekil 4.43. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 0.60 l/min sabit hava akış hızı ve değişik sıcaklıklarda alınan sıvı için, asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Yüksek sıcaklıklarda asit sayısında fazla bir değişim olmazken, düşük sıcaklıklarda asit reaksiyon süreci ile artış göstermektedir. Birim zamanda düşük sıcaklıklardaki asit sayısı, yüksek sıcaklıklara göre oldukça büyüktür. Bir önceki şekil ile kıyaslandığında, 350 °C sıcaklıkta hava akış hızının 0.15 l/min'dan 0.60 l/min'ya çıkarılması ile asit sayısı yaklaşık iki katına çıkmıştır.

• 1 saat sabit süre ve değişik hava akış hızlarında asit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

1 saatlik sabit deney süresi ve değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının, asit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi şekil 4.44'de verilmiştir.

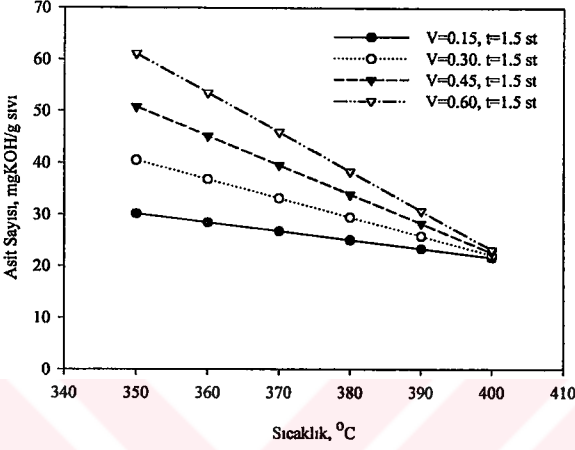


Şekil 4.44. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve 1 saatlik sabit deney süresi sonunda alınan sıvının, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

Şekilde, genel olarak bütün hava akış hızlarında asit sayısı sıcaklık ile azalmaktadır. Ancak bu azalma düşük sıcaklıklarda daha yavaş olmaktadır. Aynı sıcaklıkta yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısının daha büyük olduğu görülmektedir. 398 °C sıcaklıkta tüm hava akış hızlarındaki asit sayısı eşit olmaktadır. Bu sıcaklıktan daha büyük sıcaklıklarda düşük sıcaklıklardaki asit sayısının, yüksek sıcaklıklardakine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. 350 °C sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında sıvı ürün asit sayısı 59 iken, aynı koşullarda deneysel değer 62 bulunmuştur. 400 °C sıcaklık ve aynı hava akış hızında grafikteki değer ile deneysel olarak bulunan değer sırası ile 24 ve 20 olmaktadır.

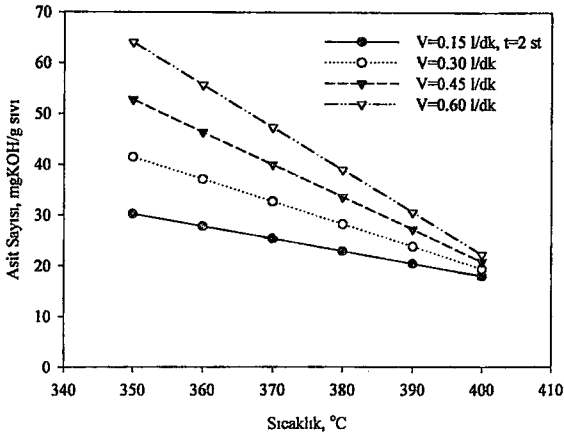
- 1.5 saatlik sabit süre ve değişik hava akış hızlarında asit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

1.5 saatlik sabit deney süresi ve değişik hava akış hızlarında alınan sıvının, asit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve 1.5 saatlik sabit deney süresi sonunda alınan sıvı için, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.45 ve şekil 4.46'da, değişik hava akış hızlarında, sıcaklık artışı ile genel olarak asit sayısında önemli oranda azalma görülmektedir. Hava akış hızı arttıkça her bir sıcaklık için daha yüksek asit sayısı elde edilmektedir. Sıcaklıkla asit sayısındaki azalma hızı, yüksek hava akış hızlarında daha hızlı olmaktadır. 400 °C sıcaklıkta 1.5 saat sabit reaksiyon süresinde tüm hava akış hızlarındaki asit sayısı değerleri yaklaşık aynı olmaktadır ve en düşük asit sayısı değerini göstermektedir.



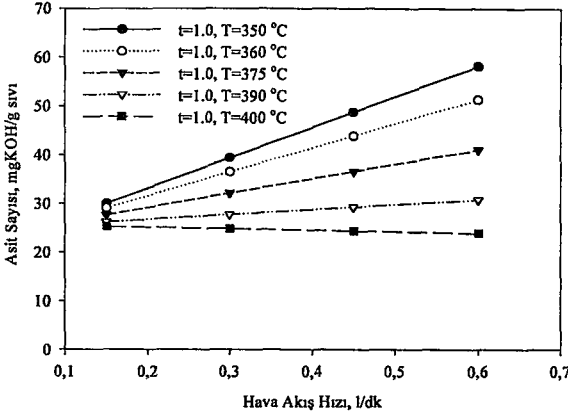
Şekil 4.46. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, değişik hava akış hızlarında ve 2 saatlik sabit deney süresi sonunda alınan sıvı için, asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

4.1.4.3. Değişik sıcaklıklarda ve sabit reaksiyon süresinde yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi değişik sürelerde sabit tutularak değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının asit sayısının hava akış hızı ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

- 1 saat sabit süre ve değişik sıcaklıklarda asit sayısının hava akış hızları ile değişimi

Deney süresi 1 saat sabit tutularak değişik sıcaklıklarda sıvı ürün asit sayısının hava akış hızları ile değişimi şekil 4.47'de verilmiştir.

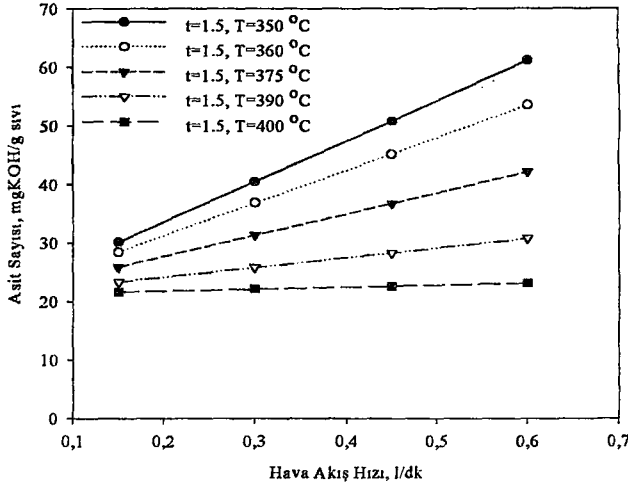


Şekil 4.47. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 1 saat sabit reaksiyon süresinde ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının , asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekilde, 350- 400 °C sıcaklık aralığında yapılan çalışmalarda, düşük sıcaklıklarda asit sayısı belirgin bir şekilde artış gösterirken, 400 °C'ye yaklaştıkça artışın hızı azalmakta ve 400 °C civarında asit sayısında azalma görülmektedir. Yüksek asit sayısında sıvı ürün elde edilmek için düşük sıcaklık ve yüksek hava akış hızında çalışmanın gerekli olduğu bulunmuştur. Örneğin, 350 °C sıcaklıkta ve 0.15 l/min hava akış hızında asit sayısı yaklaşık 30 iken, 0.6 l/min hava akış hızında bu değerler daha düşük sıcaklıklarda artarak yaklaşık 60'a kadar çıkmaktadır

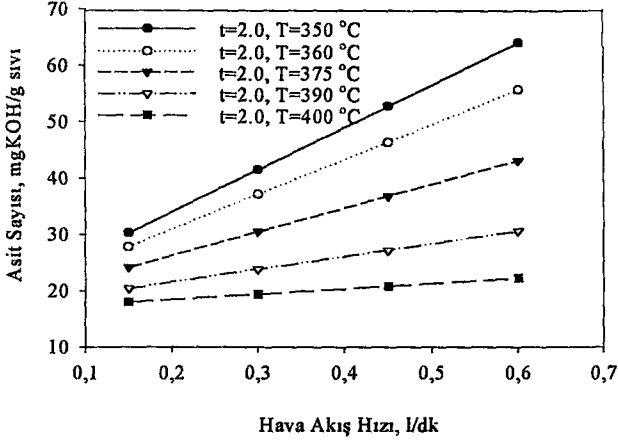
- **1.5 saat sabit süre ve değişik sıcaklıklarda asit sayısının hava akış hızları ile değişimi**

1.5 saatlik sabit deney süresi ve değişik sıcaklıklarda sıvı ürün asit sayısının hava akış hızı ile değişimi şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4 48. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 1.5 saat sabit reaksiyon süresi ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının, asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekil 4.48 ve şekil 4 49'da düşük sıcaklıklardaki asit sayısının hava akış hızı ile değişimi benzerlik göstermekle beraber, 400 °C civarında yapılan deneylerde şekil 4.47'de azalma, şekil 4.48'de değişim görülmezken, şekil 4.49'da 400 °C'de diğer sıcaklıklarda olduğu gibi artma olmaktadır. Her iki şekilde de 350 °C sıcaklıkta ve 0.15 l/min hava akış hızında asit sayısı yaklaşık 30 iken bu değer hava akış hızı ile artarak 0.6 l/min hava akış hızında asit sayısı 62 değerine çıkmaktadır. 375 °C sıcaklık ve 0.375 l/min hava akış hızında asit sayısı 37 olurken, deneysel değer 35 bulunmuştur.



Şekil 4.49. Yarı-kesikli çalışan deney sisteminde, 2 saat sabit reaksiyon süresinde ve değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvının, asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Buraya kadar yapılan çalışmalarda reaksiyon ortamından alınan sıvı ürünün asit sayısı incelenmiştir. Bu incelemede sıvı ürün asit sayısının reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı ile değişimler araştırılmıştır. Bütün bu parametrelerin sıvı ürün asit sayısını farklı şekillerde etkilediği ve değişik reaksiyon koşullarında değişik asit sayısı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, sıvı ürün asit sayısının reaksiyon süresi ile fazla değişmediği, reaksiyon sıcaklığı ile genel olarak bütün hava akış hızlarında düştüğü, hava akış hızı ile ise, bütün sıcaklıklarda ve bütün reaksiyon sürelerinde yüksek sıcaklıklarda dehe düşük hızla olmak üzere bütün sıcaklıklarda asit sayısı hava akış hızı ile artış göstermiş ve en yüksek hava akış hızında en büyük asit sayısı değeri elde edilmiştir. Bundan sonraki bölümde sıvı ürünün destilasyonu ile oluşan hafif ve ağır fraksiyonların asit sayılarının reaksiyon koşulları ile değişimi incelenmiştir.

4.1.5. C5-C9 (Hafif Fraksiyon) Asit Sayısı Değişiminin İncelenmesi

Değişik koşullarda reaksiyondan alınan sıvının vakum altında destilasyonu sonucu elde edilen C5-C9 fraksiyonunun asit sayısı değişik koşullarda deneysel olarak tayin edilmiş ve bu deneysel değerler kullanılarak regresyon analiz yöntemi ile polinomial denklem türetilmiştir.

C5-C9 asit sayısını değişik parametrelere bağlayan polinomial denklem aşağıdaki gibi bulunmuştur.

p, C5-C9 (hafif fraksiyon) asit sayısını göstermek üzere, önerilen denklem;

$$p = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

şeklindeir. Bu denklemin bulunan katsayılar aşağıdaki gibi bulunmuştur;

$$a = 124,051; b = 392,136; c = -0,2776; d = -34,6035; e = -0,9822; f = 0,0779;$$

$$g = 13,1089$$

$$R = 0,991 \quad R_{sq} = 0,983$$

bu katsayılar denklemde yerine yazıldığında,

$$p = 124,051 + 392,136.X_1 - 0,2776.X_2 - 34,6035.X_3 - 0,9822.X_1.X_2 + 0,0779.X_2.X_3 + 13,1089.X_1.X_3$$

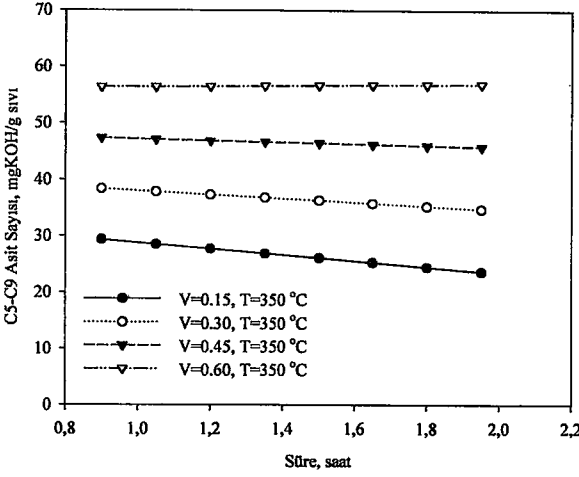
polinomial denklemi bulunmuştur.

4.1.5.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak C5-C9 fraksiyonu asit sayısı değişikiminin incelenmesi

Bu çalışmada sıcaklıkları, 350, 375 ve 400 °C'da sabit tutularak değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi araştırılmıştır. Sonuçlar değişik koşullarda grafiksel olarak gösterilmiştir.

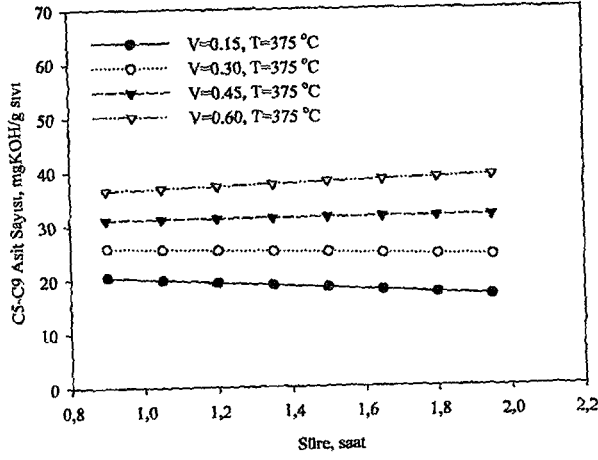
• 350 °C ve 375 °C sabit sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar

Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı 350 °C sıcaklıkta yapılan çalışmaların sonuçları şekil 4.50'de, 375 °C'de yapılan çalışmaların sonucu ise şekil 4.51'de verilmiştir.

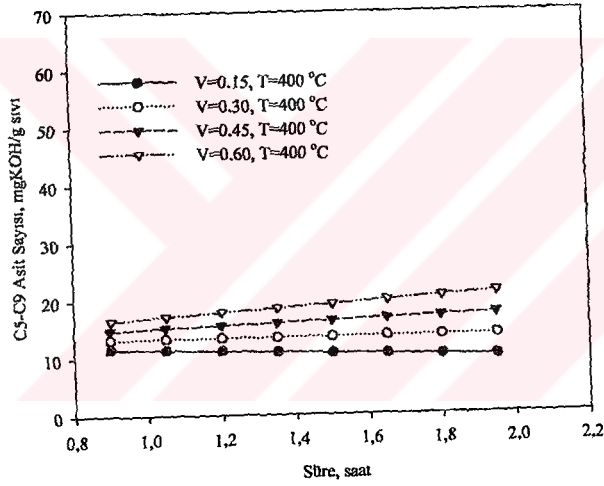


Şekil 4.50. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekillerde, 0.15 ve 0.30 l/min hava akış hızlarında C5 -C9 fraksiyonu asit sayısında reaksiyon süresi ile düşme olduğu daha yüksek hava akış hızlarında ise fazla bir değişimin olmadığı görülmektedir. Birim zamanda yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısının daha yüksek olduğu bulunmuştur. 350 ve 375 °C sıcaklıklarında yapılan deney sonuçlarının verildiği her iki grafikte de yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısı daha yüksek olmaktadır. 1 saatlik reaksiyon süresinde ve 350 °C sıcaklıkta 0.15 l/min hava akış hızındaki asit sayısı yaklaşık 28 bulunmuştur. 0.60 l/min hava akış hızındaki asit sayısı 57, deneysel değer ise 55 olarak belirlenmiştir. 375 °C'de ise aynı hava akış hızlarındaki asit sayısı değerleri sırasıyla 20 ve 46 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.51. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonunda asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.



Şekil 4.52. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

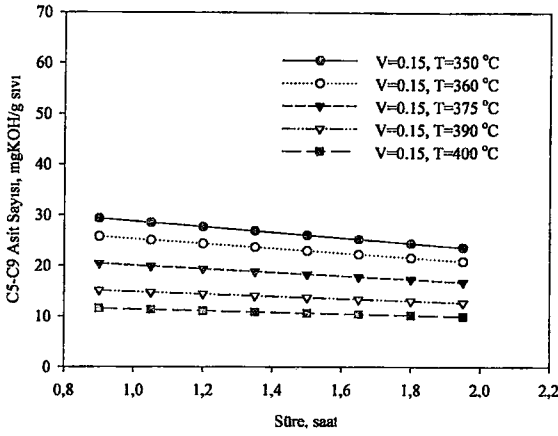
Şekil 4.52'de, 400 °C sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi verilmiştir. Şekilde, 0.15 ve 0.30 l/min hava akış hızlarında hızlarında asit sayısında azalma olurken daha yüksek hava akış hızlarında bu azalma sonlanmış ve 0.45 l/min hava akış hızında azda olsa yükselme olmaktadır. 0.60 l/min hava akış hızı için ise belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Birim zamanda yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısının daha yüksek olduğu bulunmuştur. 1 saatlik reaksiyon süresinde, 0.60 l/min hava akış hızında C5-C9 fraksiyonu asit sayısı deneysel ve denklemden bulunan değerler eşit olup 17 bulunmuştur. 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda ve aynı hava akış hızında bu değerler sırasıyla, 20 ve 21 olarak belirlenmiştir.

4.1.5.2. Hava akış hızları sabit tutularak C5-C9 fraksiyonu asit sayısı değişiminin incelenmesi

Bu grup deneylerde hava akış hızları 0.15 ve 0.60 l/min'da hava akış hızları sabit tutularak reaksiyona diğer etkenlerin asit sayısına etkileri araştırılmıştır.

- **0.15 l/min sabit hava akışında yapılan deneyler**

Hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile asit sayısının değişimi incelenmiş ve deney sonuçları şekil 4.53'de verilmiştir.

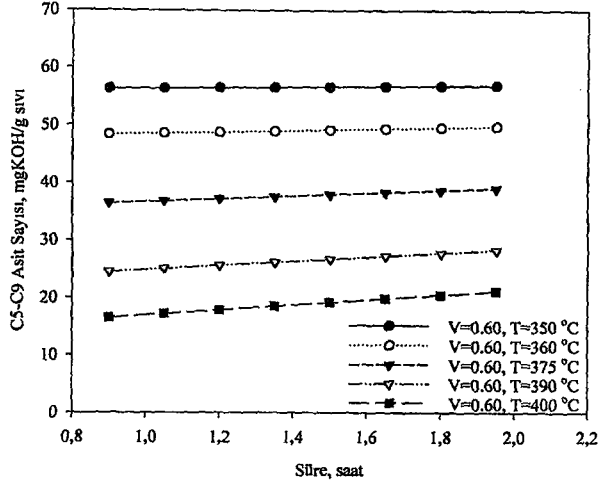


Şekil 4.53. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Genel olarak tüm sıcaklıklarda reaksiyonun ilerleyişi ile C5-C9 fraksiyonu asit sayısı düşmektedir. Ancak bu düşüş düşük sıcaklıklarda daha hızlı olmaktadır. Birim zamandaki asit sayısının düşük sıcaklıklarda daha düşük olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda asit sayısının daha yüksek olması, bu sıcaklıklarda oksidasyonun daha fazla olduğunu ve bunun reaksiyon süresi ile fazla ilişkili olmadığı şeklinde açıklanabilir.

- 0.60 l/min sabit hava akışında yapılan deneyler

Hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile asit sayısının değişimi incelenmiş ve deney sonuçları şekil 4.54'de verilmiştir.



Şekil 4.54. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

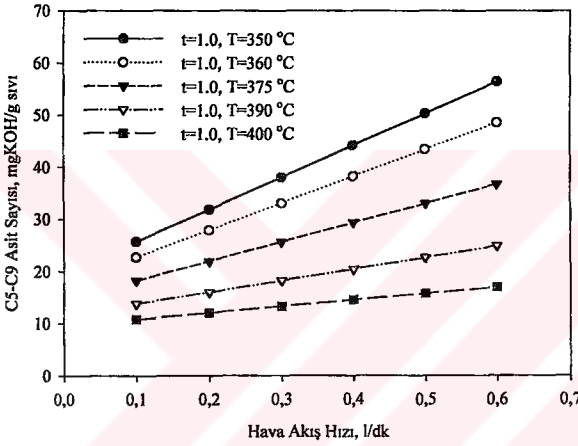
Şekilde, C5-C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon süresinin ilerlemesi ile özellikle düşük sıcaklıklarda fazla değişmediği, ancak yüksek sıcaklıklarda bir miktar artış gösterdiği görülmektedir. Birim zamanda düşük sıcaklıklardaki asit sayısı, yüksek sıcaklıklara göre oldukça yüksek olmaktadır. Şekil 4.53 ile karşılaştırıldığında 1 saatlik reaksiyon süresi ve 400 °C'de hava akış hızının 0.60 l/min olduğu durumda C5-C9 fraksiyonu asit sayısı yaklaşık 15 iken, 0.15 l/min hava akış hızında ve aynı sıcaklıkta 11 ve bu hava akış hızındaki deneysel değerinin 10 olduğu bulunmuştur. 350 °C sıcaklıkta 0.15 l/min hava akış hızında asit sayısı 30 ve 0.60 l/min hava akış hızında bu değer 56 olduğu görülmektedir. Buda, düşük sıcaklık ve yüksek hava akış hızlarında C5-C9 fraksiyonu asit sayısının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4.5.1.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak diğer faktörlerin C5-C9 fraksiyonu asit sayısına etkisinin araştırılması

Bu çalışmada reaksiyon süreleri sabit tutularak, 350-400 °C sıcaklık aralığında sıcaklıklar 10 °C'lik artışlarla değiştirilerek çalışılmış ve C5-C9 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızları ile değişimi araştırılmıştır.

• Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak, C5-C9 fraksiyonu asit sayısının değişik sıcaklıklarda hava akış hızı ile değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar şekil 4.55'de grafiksel olarak ifade edilmiştir.



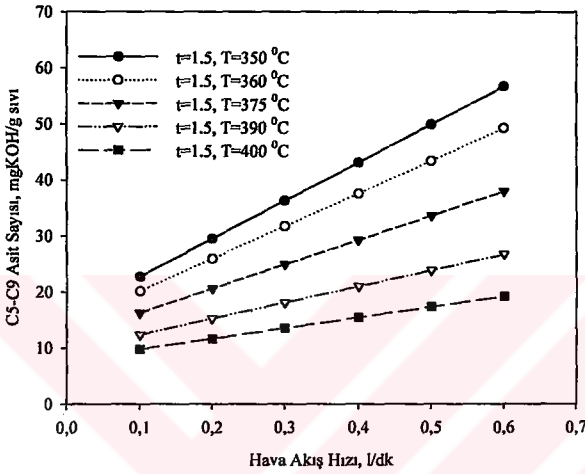
Şekil 4.55. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.0 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekilde, tüm sıcaklıklarda hava akış hızının artması ile asit sayısında belirgin bir artış olmaktadır. Ancak bu artış düşük hava akış hızlarında daha hızlı gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığının yüksek olduğu koşullarda C5-C9 fraksiyonu asit sayısının daha düşük olduğu ve bu koşullarda asit sayısındaki artışın daha yavaş bir şekilde

gerçekleştiği bulunmuştur. Bu sonucu, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonlarının daha az gerçekleştiği şeklinde yorumlayabiliriz.

- Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklıkları 350-400 °C aralığında değiştirilerek hava akış hızının değişik değerlerinde, C5-C9 fraksiyonu asit sayısındaki değişim incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.56'da gösterilmiştir.

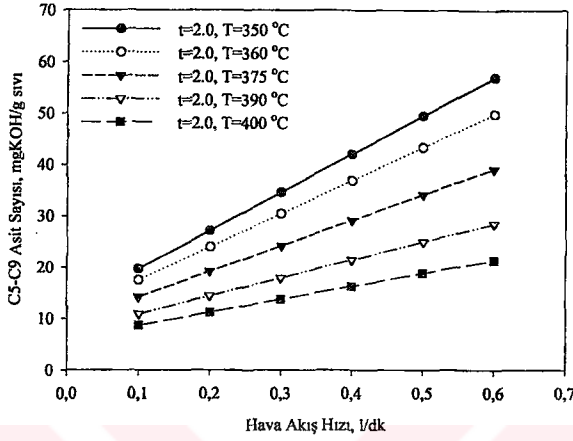


Şekil 4.56. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekilde hava akış hızının artırılması ile C5-C9 fraksiyonu asit sayısında önemli ölçüde artışların olduğu ve bu artışın düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. 0.375 l/min hava akış hızı ve 375 °C sıcaklıkta asit sayısı yaklaşık 30 olarak belirlenirken, aynı koşullarda deneysel değer 34 bulunmuştur.

• Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu araştırmada reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulmuş ve reaksiyon sıcaklığı 350 °C'den 400 °C'ye artırılarak hava akış hızlarının artırılması sonucu, C5-C9 fraksiyonu asit sayısı değişimi incelenmiş ve sonuçları şekil 4.57'de grafiksel olarak verilmiştir.

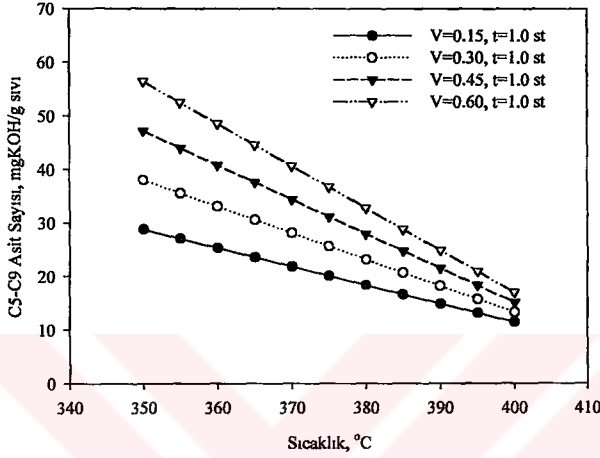


Şekil 4.57. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C5-C9 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekilde, aynı reaksiyon sürecinde hava akış hızının artırılması ile C5-C9 fraksiyonu asit sayısında önemli derecede artış olmaktadır. Hava akış hızları artırılarak yapılan çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığının artırılması sonucu yüksek sıcaklıklarda asit sayısındaki artış oranının çok daha yavaş olduğu görülmüştür. 350 °C sıcaklıkta 0.15 l/min hava akış hızında grafikten okunan ve deneysel olarak hesaplanan asit sayısı 22 iken, 0.60 l/min hava akış hızında 58 ve deneysel değer 57 olarak gerçekleştiği bulunmuştur. 400 °C ve 0.15 l/min hava akış hızında asit sayısı yaklaşık 11 iken, aynı koşullarda deneysel değer 10 olarak bulunmuştur.

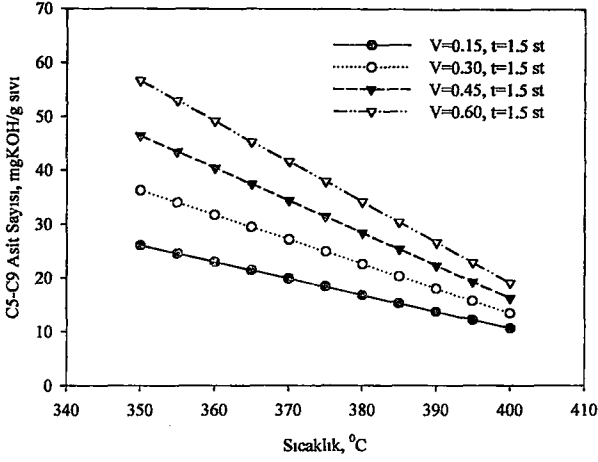
- Reaksiyon süresi sabit tutularak hava akış hızı ve sıcaklık değişimlerinin C5-C9 fraksiyonu asit sayısına etkileri

Bu araştırmada, reaksiyon süresi 1, 1.5 ve 2 saatte sabit tutularak, hava akış hızları 0.15-0.60 l/min aralığında değiştirilerek C5 -C9 fraksiyonu asit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.58, şekil 4.59 ve şekil 4.60'ta grafiksel olarak verilmiştir.

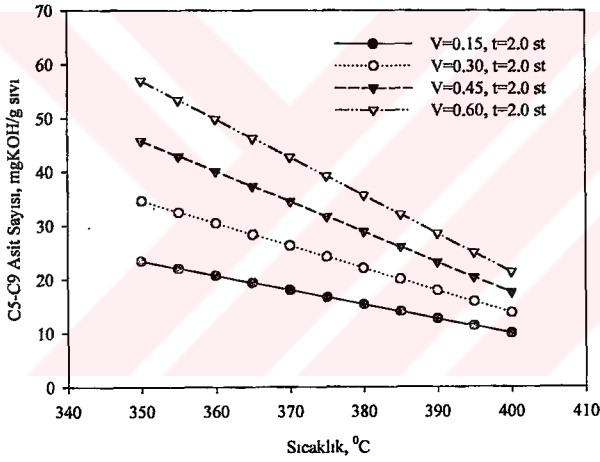


Şekil 4.58. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonu asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

Her üç şekilde de, tüm hava akış hızlarında asit sayısının sıcaklıkla hızlı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Ancak bu düşüşün düşük hava akış hızlarında daha yavaş, yüksek hava akış hızlarında ise daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Değişik hava akış hızlarında C5-C9 fraksiyonu asit sayısında farklı oranlarda azalmalar olduğu için 400 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda herhangi bir sıcaklıkta bu doğruların keşişeceği, dolayısıyla bu noktada asit sayılarının eşit olacağı görülmektedir. Her üç reaksiyon süresi için de, yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısı, düşük hava akış hızlarına göre daha yüksek olmaktadır.



Şekil 4.59. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.60. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C5-C9 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

4.1.6. C10-C20 (Ağır Fraksiyon) Asit Sayısı Değişiminin İncelenmesi

Değişik koşullarda reaksiyondan elde edilen sıvı ürünlere, vakum altında destilasyon uygulayarak, elde edilen C10-C20 fraksiyonu asit sayısının, değişik parametrelere göre farklı değerler aldığı deneysel olarak tesbit edilmiştir. C10-C20 fraksiyonu asit sayısı için deneysel veriler kullanılarak regresyon analiz yöntemi ile polinomial denklem türetilmiş ve bu denklem kullanılarak değişik parametrelerin asit sayısına etkileri grafiksel olarak gösterilmiştir.

Sıvı ürünün destilasyonundan elde edilen C10-C20 fraksiyonu asit sayısını reaksiyon parametrelerine bağlayan polinomial eşitlik aşağıdaki gibi bulunmuştur:

q, C10-C20 (Ağır fraksiyon) asit sayısını göstermek üzere, önerilen denklem;

$$q = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

şeklindedir.

Bu denklemin bulunan katsayıları;

$$a = 27,1447; b = 97,5727; c = -0,0553; d = 33,4423; e = -0,2311; f = -0,0840;$$

$$g = 1,7762$$

$$R = 0,983 \quad R_{sqr} = 0,966$$

Bu katsayılar denkleme yerine yazılırsa;

$$q = 27,1447 + 97,5727.X_1 - 0,0553.X_2 + 33,4423.X_3 - 0,2311.X_1.X_2 - 0,0840.X_2.X_3 + 1,7762.X_1.X_3$$

polinomial eşitliği elde edilir.

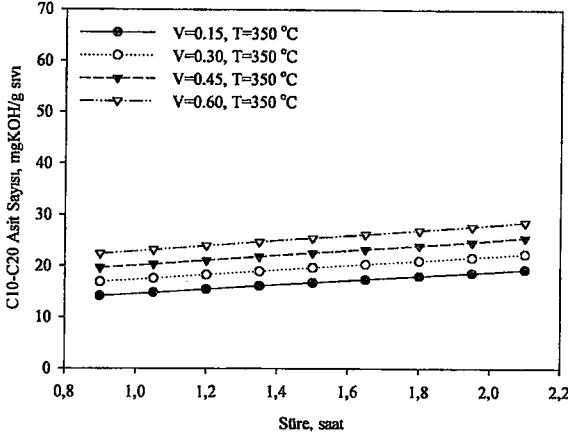
4.1.6.1 Reaksiyon ortamı değişik sıcaklıklarda sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 350, 375 ve 400 °C sıcaklıklarda sabit tutularak diğer parametrelerin reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısına etkileri ayrıntılı olarak araştırılmış ve sonuçlar grafiksel olarak gösterilmiştir.

• Sıcaklık 350 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızı 0.15-0.60 l/min arasında değiştirilerek, reaksiyon süresi ile C10 -C20 fraksiyonu asit sayısının

değişimi incelenmiştir. Deneysel verileri kullanılarak türetilmiş polinomial denklemin değişen etkenlerle verdiği grafikler şekil 4.61’de verilmiştir.

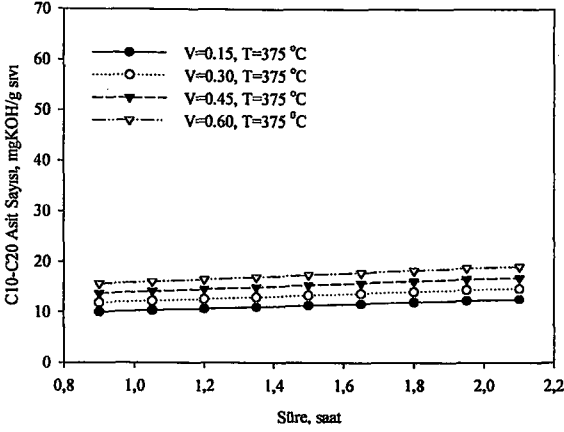


Şekil 4.61. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun reaksiyon süresi asit sayısının ile değişimi.

Şekilde, C10-C20 fraksiyonu asit sayısının reaksiyonun ilerleyişi ile bütün hava akış hızlarında hemen hemen paralel olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca, birim zamanda yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısının daha yüksek olduğu, en yüksek hava akış hızı olan 0.60 l/min’da yapılan çalışmalarda, bir saatlik reaksiyon süresi sonunda asit sayısının 23 ve deneysel değerin 22, ikinci saatin sonunda ise 30, deneysel değerin 28 olduğu bulunmuştur.

• Reaksiyon sıcaklığı 375 °C’de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 375 °C’de sabit tutulmuş ve hava akış hızları her bir çalışma için 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 l/min’da sabit tutularak, C10-C20 fraksiyonu asit sayısının, reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi çalışılmıştır. Sonuçlar şekil 4.62’de grafiksel olarak verilmiştir.

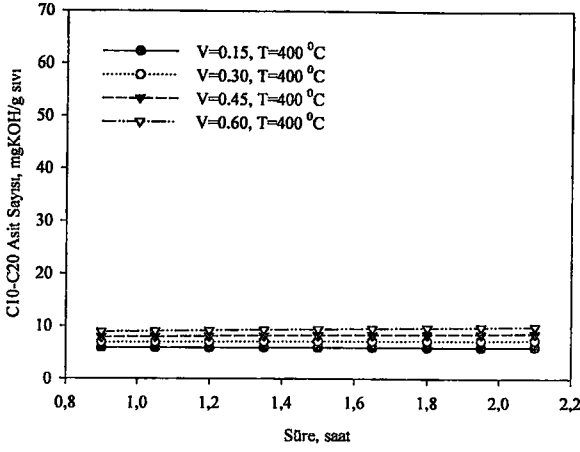


Şekil 4.62. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

375 °C'de yapılan çalışmalardaki sonuçların da 350 °C'de yapılan çalışmalardakine benzer şekilde asit sayısında birbirine paralel ve reaksiyon süresince artan grafikler elde edilmiştir. Bu deney grubunda bir önceki deney grubuna göre asit sayılarının düştüğü görülmektedir. Yüksek hava akış hızlarındaki asit sayısı değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Maksimum hava akış hızı olan 0.60 l/min'da asit sayısının, birinci saatin sonunda asit sayısı 17, ikinci saatin sonunda ise 19 olarak bulunmuştur. 350 °C'de yapılan çalışmalarda ise bu değerler sırası ile 23 ve 30 olarak bulunmuştur.

- **Reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15'den başlayarak 0.15 l/min artışla 0.60 l/min'ya kadar değiştirilerek sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişimi ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Sonuçlar şekil 4.63'de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.63. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

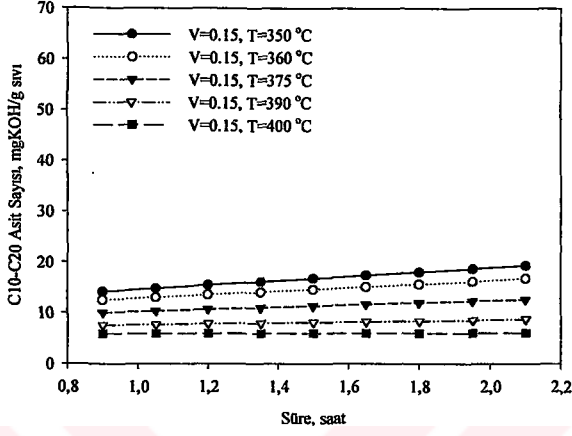
Şekilde, reaksiyonun ilerlemesi ile C10-C20 fraksiyonu asit sayısında belirgin bir değişim görülmemektedir. Hava akış hızı arttıkça aynı reaksiyon süreci için daha yüksek asit sayısı oluşmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe, asit sayısındaki artış oranının azaldığı ve aynı süreç içinde elde edilen asit sayısı değerlerinin düştüğü görülmüştür. 0.60 l/min hava akış hızı 1 saatlik ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda grafikten okunan ve deneysel olarak belirlenen asit sayısı değerleri eşit olup 9 bulunmuştur.

4.1.6.2. Sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar

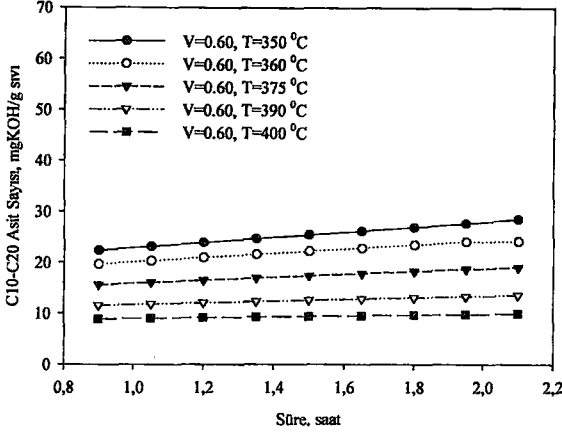
Bu çalışmalarda, hava akış hızı 0.15 ve 0.60 l/min değerlerinde sabit tutularak 350 oC ile 400 oC arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon süresince C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişimi araştırılmış ve sonuçlar grafiksel olarak verilmiştir.

- 0.15 l/min sabit hava akış hızında değişik sıcaklıklarda reaksiyon süreci ile asit sayısının değişimi

Hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutularak değişik sıcaklıklarda asit sayısının reaksiyon süreci ile değişimi şekil 4.64'de verilmiştir.



Şekil 4.64. Yarı kesikli deney sisteminde, 0.15 l/min abit hava akış hızında ve değişik sıcaklık reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.



Şekil 4.65. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının destilasyonunda C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

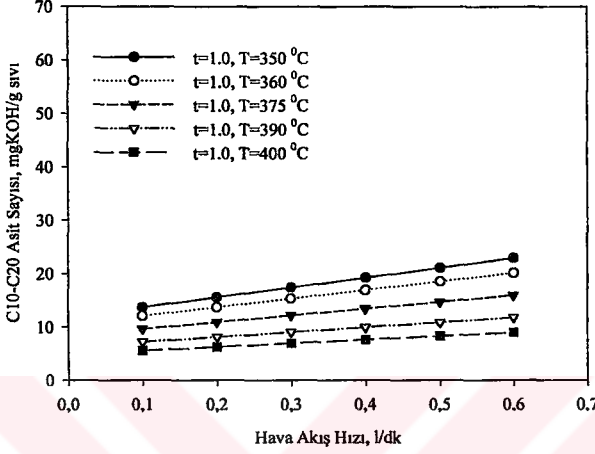
Her iki şekilde de, reaksiyonun ilerlemesi ile, yüksek sıcaklıklarda C10-C20 fraksiyonu asit sayısında az bir değişim olmaktadır. Aynı koşullarda (sıcaklık ve reaksiyon süresi) asit sayıları karşılaştırıldığında hava akış hızı 0.60 l/min'da elde edilen asit sayılarının 0.15 l/min'daki asit sayılarından daha yüksek oldukları görülmektedir. Örneğin; 350 °C'de 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda 0.15 l/min'daki asit sayısı yaklaşık 20, bu koşullardaki deneysel değer 18 bulunmuşken, 0.60 l/min'da yaklaşık 30 ve deneysel değer ise 28 olduğu görülmüştür.

4.1.6.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, reaksiyon süresi; 1, 1.5 ve 2 saatlik sabit reaksiyon sürelerinde sıcaklıklar 350-400 °C aralığında 10'ar derece artışlarla değiştirilmiş ve C10-C20 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

- **Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutulmuş ve ve sıcaklıklar artırılarak reaksiyonda oluşan sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimleri incelenmiş ve bulunan sonuçlar şekil 4.66'da gösterilmiştir



Şekil 4.66. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda, reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

- **Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar**

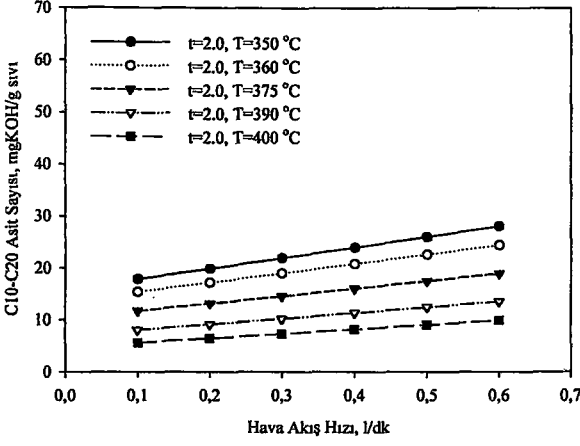
Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1.5 saatte, sabit tutularak 350-400 °C arasında belli sıcaklık artışlarıyla hava akış hızı ile C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişimi incelenmiş ve sonuçlar şekil 4.67'de verilmiştir.

Şekil 4.67. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Her üç şekilde de, C10-C20 fraksiyonu asit sayısı, değişik reaksiyon sürelerinde, tüm sıcaklıklarda hava akış hızı ile artmaktadır. Ancak bu artış düşük sıcaklıklarda daha hızlı olmakta ve düşük sıcaklıklardaki asit sayısı daha yüksektir. Burada düşük sıcaklıklarda oksidasyon tepkimelerinin daha hızlı olduğunu göstermektedir. Yüksek reaksiyon süresinde asit sayısı daha kısa süreli reaksiyon sürelerine göre daha yüksek olmaktadır.

- **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar**

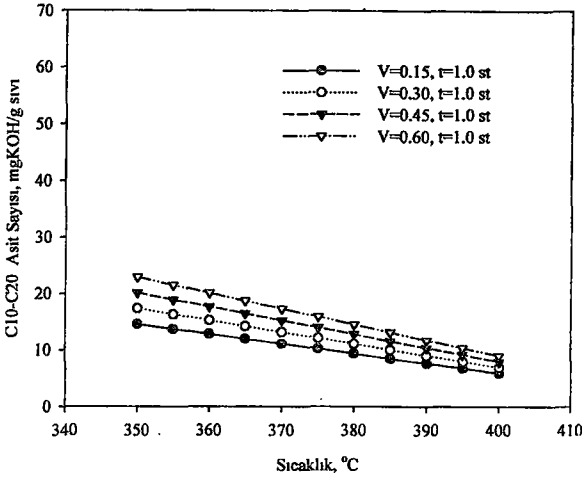
Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 2 saatte, sabit tutulmuş ve reaksiyon sıcaklığı 350 °C'den 400 °C'ye belli artışlarla artırılarak hava akış hızı ile C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.68'de verilmiştir.



Şekil 4.68. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının C10-C20 fraksiyonu asit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

- Reaksiyon süresi 1 saat sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar

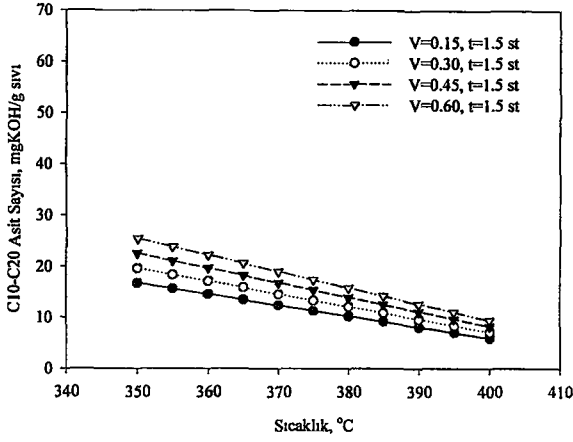
Bu çalışmalarda, hava akış hızları 0.15-0.60 l/min aralığında 0.15'er birim artışla rla artırılarak reaksiyon sıcaklığının değişimi ile C10-C20 fraksiyonu asit sayısındaki değişim incelenmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiş ve şekil 4.69'da verilmiştir.



Şekil 4.69. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C10-C20 fraksiyonunun asit sayısının sıcaklıkla değişimi.

- **Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar**

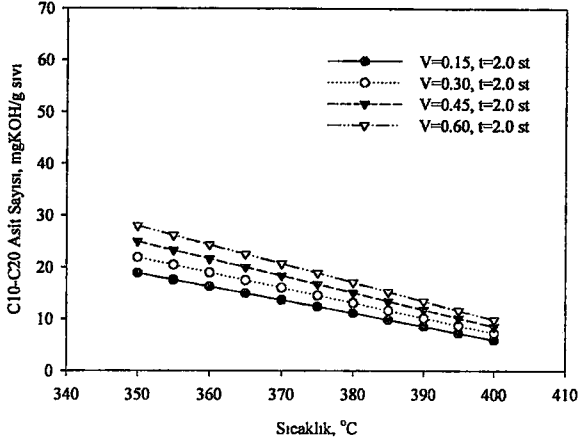
Burada, reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak, C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişik hava akış hızlarında reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Bulgular şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.70. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının destilasyonunda C10-C20 fraksiyonunun sayısının sıcaklıkla değişimi.

- **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızlarında yapılan çalışmalar**

Burada, reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak, C10-C20 fraksiyonu asit sayısının değişik hava akış hızlarında reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.71’de verilmiştir.



Şekil 4.71. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2.0 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının C10-C20 asit sayısının sıcaklık ile değişimi.

Reaksiyon süreleri sabit tutularak yapılan, sonuçları şekil 4.69, şekil 4.70 ve şekil 4.71'de verilen grafiklerini incelediğimizde; her üç grafikte de benzer şekilde asit sayısında düşme görülmekte ve reaksiyon süresi uzadıkça, asit sayısı eşit koşullar için (aynı sıcaklık ve hava akış hızı) daha yüksek bulunmuştur. Örneğin; 350 °C sıcaklıkta 0.15 l/min hava akış hızında asit sayısı 16 iken, aynı hava akış hızında 400 °C sıcaklık için bu değer 8'e düşmektedir. Deneysel olarak sırasıyla bu değerler 18 ve 6 olarak bulunmuştur. 400 °C sıcaklık ve 1 saatlik reaksiyon süresinde asit sayısı 6 olurken, aynı koşullarda deneysel değer 5 olarak hesaplanmıştır. 350 °C'de ve 0.60 l/min hava akış hızında 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda, asit sayısı yaklaşık 23 iken aynı sıcaklık ve hava akış hızında asit sayısı yaklaşık 30 bulunmuştur.

4.1.7. Sıvı Ürün Peroksit Sayısının İncelenmesi

Genel olarak, organik bileşiklerin oksidasyonu sonucunda, oksidasyon derecesine göre sırasıyla, alkol, aldehit ve karboksilli asitler oluşmaktadır. Bunun yanında, diğer karbonil bileşikleri, ketonlar, oksijenli bileşik olarak eter, vs. gibi bileşikler de görülmektedir. Polietilenlerin oksidatif ortamlarda, bu bileşikleri verebilmesi için ilk basamaklardan bir tanesi de peroksitlerin oluşumudur. Diğer bir deyişle, peroksit sayısı tayin edilerek oksidasyonun ne kadar gerçekleştiği konusunda bilgi edinilebilir. Çeşitli organik maddelerde ve özellikle sıvı yağlarda bu standart bir yöntem olarak ta kullanılmaktadır. Peroksitler kararsız bileşikler oldukları için parçalanarak ortamda bulunan oksijen ile daha ileri oksidasyon basamağına yükseltgenmektedirler. Peroksit sayısı, sıvı ortamında bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg organik maddede bulunan peroksit oksijeninin miliekivalent gram olarak miktarıdır (TSE 5000).

Yarı kesikli deney sisteminde elde edilen deneysel veriler yardımıyla yapılan regresyon analiz çalışmasında daha önceki fraksiyonlarda olduğu gibi peroksit sayısı için de benzer şekilde polinomial eşitlik elde edilmiş ve aşağıda gösterilmiştir.

v, sıvı ürün peroksit sayısını göstermek üzere, önerilen denklem;

$$v = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

denklemin katsayıları,

$$a = -253,993; b = 1295,4; c = 0,6390; ; d = 178,487; e = -2,9329; f = -51,1078;$$

$$g = -0,4195$$

$$R = 0,984 \quad R_{sq} = 0,9686$$

olarak bulunmuştur.

Bulunan bu katsayılar denklemde yerine yazılırsa,

$$v = -253,993 + 1295,4.X_1 + 0,6390.X_2 + 178,487.X_3 - 2,9329.X_1.X_2 - 51,1078.X_1.X_3 - 0,4195.X_2.X_3$$

polinomial denklemi bulunur.

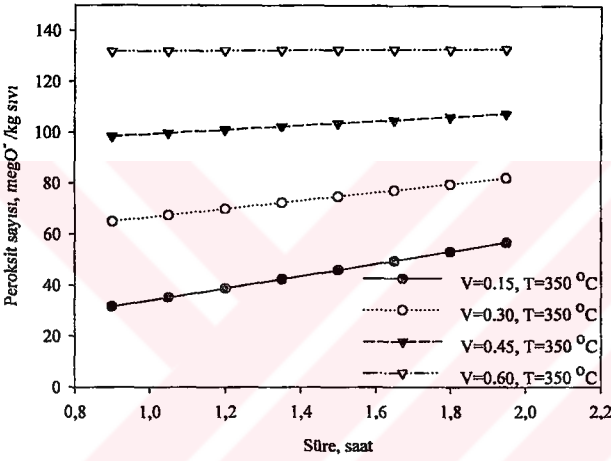
Bu denklem kullanılarak değişik parametrelerin sıvı ürün peroksit sayısına etkisi araştırılmış ve sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

4.1.7.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu araştırmada, reaksiyon sıcaklığı 350, 375 ve 400 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15 –0.60 l/min aralığında 0.15l/min artırılarak yapılan çalışmalarda, oluşan sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

• Reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları değiştirilerek sıvı ürünün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.72'de grafiksel olarak verilmiştir.



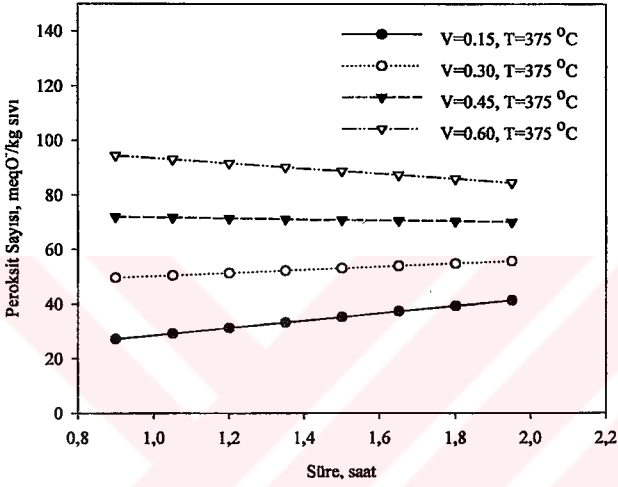
Şekil 4.72. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, düşük hava akış hızlarında sıvı ürün peroksit sayısı reaksiyon süresi ile az da olsa artarken, hava akış hızının artması ile yavaşlamakta ve en yüksek hava akış hızında herhangi bir değişim olmamakta ve yüksek hava akış hızlarındaki peroksit sayısı daha yüksek olmaktadır. Aynı reaksiyon sürecinde peroksit sayısı yüksek hava akış

hızlarında yüksek, düşük hava akış hızlarında ise düşüktür. 1 saatlik sabit reaksiyon sürecinde; 0.60 l/min hava akış hızında peroksit sayısı yaklaşık 134, 0.15 l/min'da ise yaklaşık 36 bulunmuştur. Aynı koşullarda deneysel değerler ise sırasıyla, 138 ve 26 olarak bulunmuştur.

- **Reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15-0.60 l/min aralığında değiştirilerek sıvı ürünün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.73'de verilmiştir.

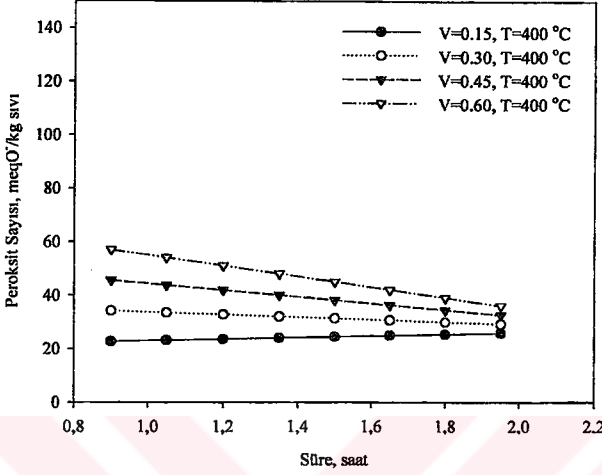


Şekil 4.73. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, reaksiyon süresinin ilerlemesiyle düşük hava akış hızlarında sıvı ürün peroksit sayısı artarken en yüksek hava akış hızında azalmaktadır. Peroksit sayısındaki artış en düşük hava akış hızında en hızlı olmaktadır. Hava akış hızının maksimum olduğu durumda peroksit sayısı en yüksek değerine ulaşmış bulunmaktadır.

• Reaksiyon sıcaklığının 400 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları değiştirilerek sıvı türünün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.74'de grafiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.74. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

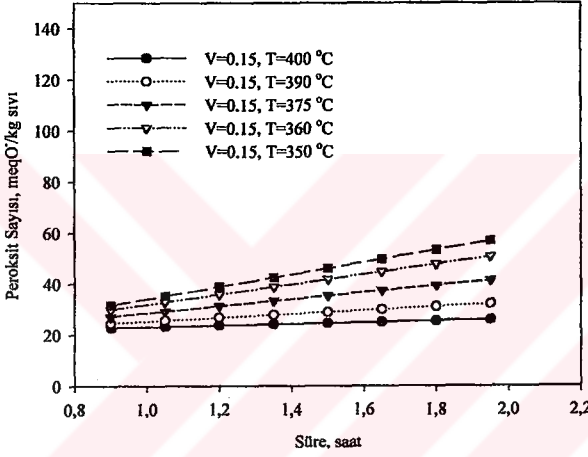
Şekilde, reaksiyon süresinin artmasıyla 0.15 l/min hava akış hızında az miktarda artış, 0.30 l/min hava akış hızında değişmemekte, 0.45 ve 0.60 l/min hava akış hızlarında ise peroksit sayılarında azalma görülmektedir. Aynı süreç içinde hava akış hızı arttıkça peroksit sayısında artış olmaktadır. En yüksek peroksit sayısı hava akış hızının en yüksek, reaksiyon sürecinin en kısa değerinde elde edilmiştir. 1 saatlik reaksiyon süresi ve 0.15 l/min hava akış hızında sıvı türün peroksit sayısı 25 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda deneysel değer ise 29 dur. 2 saatlik reaksiyon süresi ve aynı hava akış hızında grafikten okunan ve deneysel olarak bulunan peroksit sayısı değerleri sırasıyla 28 ve 18 dir.

4.1.7.2. Hava akış hızları sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, hava akış hızları 0.15 ve 0.60 l/min hava akış hızlarında sabit tutulmuş ve sıvı ürün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

• 0.15 l/min sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar

Araştırmanın bu kısmında, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı 0.15 l/min'da sabit tutulmuş, 350-400 °C sıcaklık aralığında değişik sıcaklıklarda sıvı ürün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi çalışılmıştır. Elde edilen veriler şekil 4.75'de verilmiştir.

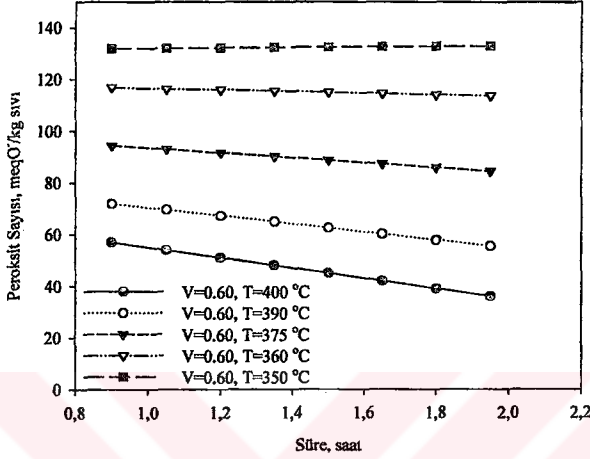


Şekil 4.75. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, reaksiyon süresi ilerledikçe bütün hava akış hızlarında peroksit sayısı artmaktadır. Ancak bu artış sıcaklık azaldıkça daha hızlı olmakta ve 350 °C sıcaklıkta en hızlı şekilde artmaktadır. Maksimum peroksit sayısı 350 °C sıcaklıkta 60 olarak bulunmuştur.

• 0.60 l/min sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar

Bu araştırmada, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı 0.60 l/min'da sabit tutulmuş ve önceden belirlenmiş ve set edilmiş sıcaklıklarda her bir sıcaklık için sıvı türün peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi çalışılmıştır. Elde edilen veriler şekil 4.76'da grafiksel olarak verilmiştir..



Şekil 4.76. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

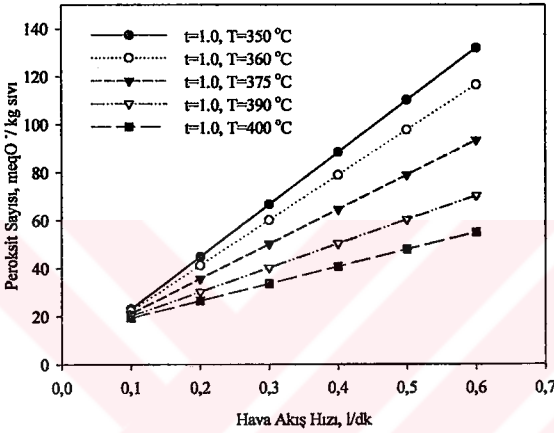
Şekilde, reaksiyonun ilerlemesi ile 350 °C sıcaklıkta peroksit sayısında fazla bir değişim olmazken, daha yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlamış ve 400 °C sıcaklıkta en düşük seviyesine inmiştir. 400 °C sıcaklıktaki azalma hızı en büyük olmuştur. Maksimum peroksit sayısı 1 saatlik reaksiyon sürecinde ve 350 °C sıcaklığa yaklaşık 136 olarak bulunmuştur.

4.1.7.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1 ve 2 saatte sabit tutularak sıvı ürünün peroksit sayısının değişik sıcaklıklarda hava akış hızları ile değişimi incelenmiştir.

• Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar

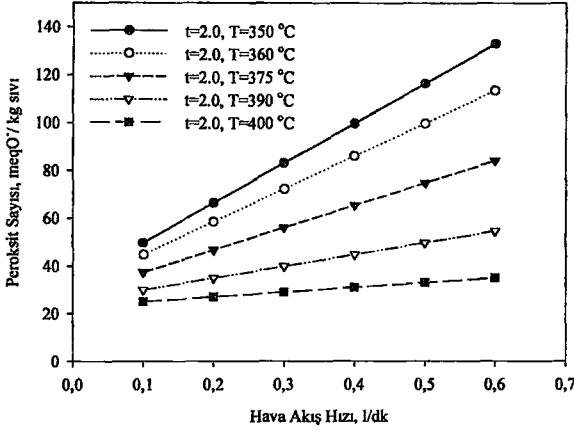
Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak, sıcaklıklar 350-400 °C aralığında 10'ar derece artırılarak yapılan çalışmalarda sıvı ürünün peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.77'de verilmiştir.



Şekil 4.77. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

• Reaksiyon Süresi 2 Saatte Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar

Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulmuş, sıcaklıklar 350-400 °C aralığında değiştirilerek yapılan çalışmalarda sıvı ürünün peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.78'de verilmiştir.

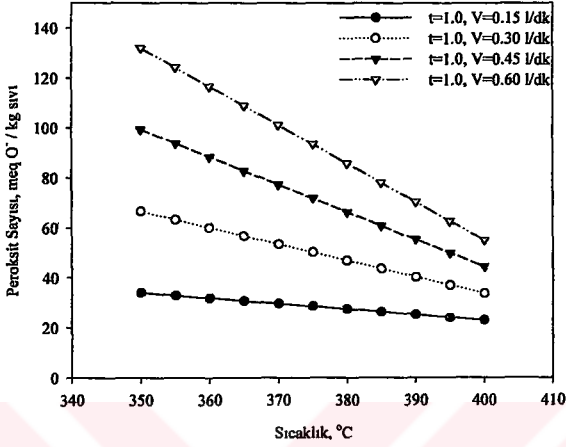


Şekil 4.78. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının peroksit sayısının hava akış hızı ile değişimi.

1 ve 2 saatlik sabit reaksiyon süreçlerinde yapılan deneylerin her iki grubunda da; peroksit sayısındaki artış en düşük sıcaklık olan 350 °C sıcaklıkta hızlı bir şekilde artış gösterirken, en yüksek sıcaklık olan 400 °C'de ise daha yavaş olarak artmaktadır. Peroksit sayısındaki artış kısa süreli reaksiyon koşullarında daha hızlı bir şekilde olmaktadır. 1 saatlik sabit reaksiyon süresinde, 0.60 l/min hava akış hızında ve 350 °C sıcaklıkta sıvı ürün asit sayısı yaklaşık 140 iken, aynı koşullarda deneysel değer 138 olarak bulunmuştur. 0.15 l/min hava akış hızında ve 350 °C sıcaklıkta 2 saatlik reaksiyon sürecinde grafikten okunan peroksit sayısı 60, deneysel değer ise 64 olarak bulunmuştur. 400 °C sıcaklıkta 0.60 l/min hava akış hızında 1 saatlik reaksiyon sürecinde okunan peroksit sayısı 53 iken, aynı koşullarda deneysel değer 47 bulunmuştur.

- Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak sıcaklık değişimi ile yapılan çalışmalar

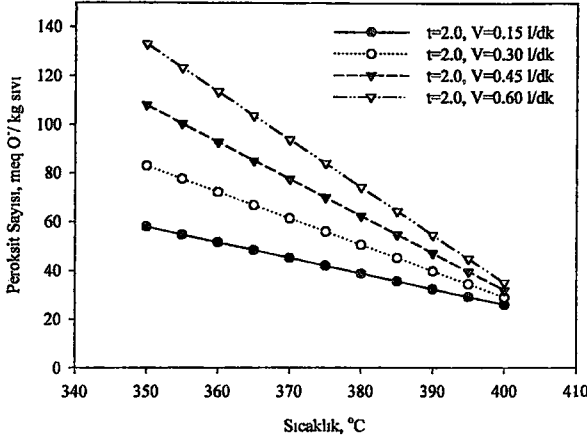
Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızı koşullarında sıvı ürünün peroksit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, şekil 4.79'da gösterilmiştir.



Şekil 4.79. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının peroksit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.

- Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak sıcaklık değişimi ile yapılan çalışmalar

Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulmuş ve hava akış hızı 0.15-0.60 l/min aralığındaki değişik hava akış hızlarında, sıvı ürünün peroksit sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, şekil 4.80'de gösterilmiştir.



Şekil 4.80. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının peroksit sayısının sıcaklıkla değişimi.

Sabit reaksiyon süresinde yapılan çalışma koşullarını temsil eden, şekil 4.79 ve şekil 4.80'de, reaksiyon sıcaklığının artması ile bütün hava akış hızlarında peroksit sayısında büyük oranda düşme olmaktadır. Peroksit sayısındaki bu düşme yüksek hava akış hızlarında daha hızlı bir şekilde olmaktadır. 1 saatlik reaksiyon süresinde sıcaklık 350 °C'den 400 °C'ye çıktığında 0.6 l/min ve 0.15 l/min'daki hava akış hızlarını göz önünde bulundurursak sırasıyla 136'dan 58'e ve 38'tan 27'ye düşmüş olarak bulunmuştur. Belli bir sıcaklıktan sonra ise hava akış hızı ne olursa olsun peroksit sayıları birbirlerine yakın değerlere gelmektedir. Maksimum hava akış hızında, birinci ve ikinci saatin sonunda peroksit sayısı 350 °C'de yaklaşık 138 olmuştur. Aynı sıcaklık ve hava akış hızında 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda deneysel değer ise 125 olarak bulunmuştur. Aynı hava akış hızında ve 2 saatlik reaksiyon süresinde 400 °C sıcaklıktaki grafikten okunan ve deneysel peroksit sayısı değerleri sırasıyla 43 ve 41 olarak bulunmuştur.

4.1.8. Sıvı Ürün İyot Sayısının İncelenmesi

İyot sayısı, alifatik organik maddelerde doymamışlığın bir ölçüsü olup uygulamada ağırlık olarak 100 birim maddenin bağladığı iyodun "gI/100 g sıvı"*** ağırlığı şeklinde tanımlanır (TSE 5000).

Reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısı için de, asit sayısı ve peroksit sayısına benzer şekilde deneysel verilerden çıkarak polinomial denklem elde edilmiş ve aşağıda gösterilmiştir.

n, sıvı ürün iyot sayısını göstermek üzere, önerilen denklem;

$$n = a + b.X_1 + c.X_2 + d.X_3 + e.X_1.X_2 + f.X_2.X_3 + g.X_1.X_3$$

şeklinde dir.

Bu denklem için katsayılar;

$$a = 155,983; b = -161,659; c = -0,1882; d = -35,4074; e = 0,2888; f = 27,7776;$$

$$g = 0,0499;$$

olarak bulunmuştur.

Bulunan katsayılar denklemde yerine yazılırsa;

$$y = 155,983 - 161,659.X_1 - 0,1882.X_2 - 35,4074.X_3 + 0,2888.X_1.X_2 + 27,7776.X_1.X_3 + 0,0499.X_2.X_3$$

$$R = 0,9449 \quad R_{sq} = 0,8929$$

şeklinde polinomial denklem elde edilir.

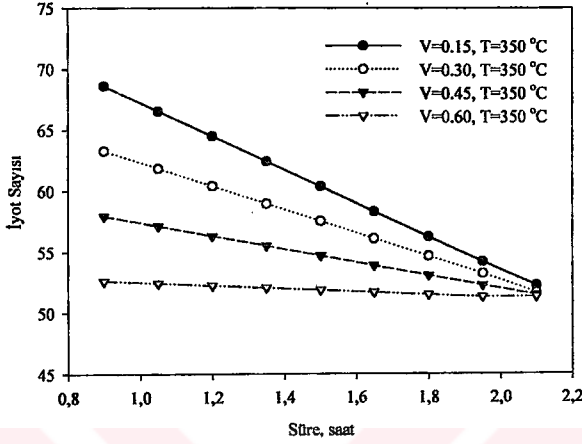
Bu denklem kullanılarak iyot sayısının değişimi incelenmiştir.

4.1.8.1. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grupta, reaksiyon sıcaklığı 350, 375 ve 400 °C sıcaklık değerlerinde sabit tutulmuş ve hava akış hızları değiştirilerek reaksiyondan alınan sıvı ürünün iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen bulgular grafiksel olarak sunulmuştur.

• Reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 350 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60/min hava akış hızlarında, reaksiyon süresi ile sıvı ürün iyot sayısının değişimi araştırılmıştır. Araştırma sonuçları şekil 4.81'de verilmiştir.

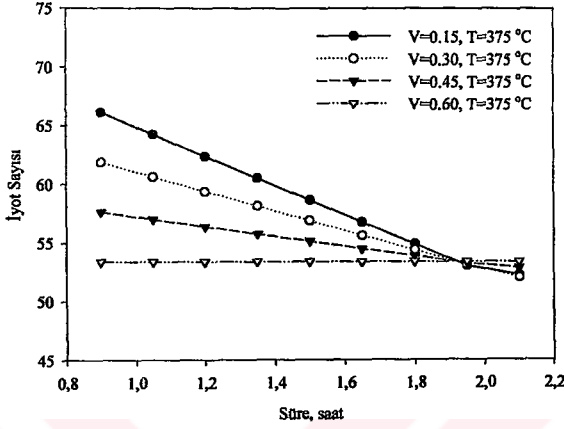


Şekil 4.81. Yarı kesikli deney sisteminde, 350 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, reaksiyon süresinin artması ile tüm hava akış hızlarında sıvı ürün iyot sayısında azalma olmaktadır. Özellikle düşük hava akış hızlarında bu azalma çok hızlı olmaktadır. Yaklaşık 2.1'nci saatte bütün hava akış hızlarındaki sıvı ürün iyot sayıları eşit olmaktadır. Bundan daha uzun süreli reaksiyonlarda yüksek hava akış hızlarındaki iyot sayısı düşük hava akış hızlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Birinci saatte 0.15 l/min hava akış hızında iyot sayısı 67 iken, aynı hava akış hızında ikinci saatin sonunda yaklaşık 53 olmaktadır. Aynı koşullarda deneysel değerler 68 ve 54 olarak bulunmuştur.

- **Reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı 375 °C'de sabit tutularak değişik hava akış hızlarında elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.82'de grafiksel olarak verilmiştir.

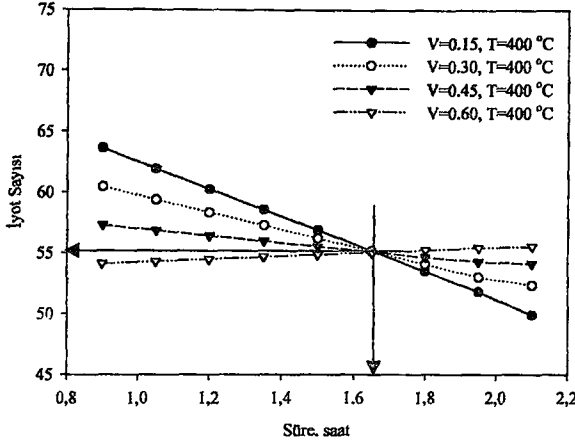


Şekil 4.82. Yarı kesikli deney sisteminde, 375 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, reaksiyonun ilerlemesi ile genel olarak tüm hava akış hızlarında iyot sayısı farklı oranlarda azalmaktadır. 0.15 l/min hava akış hızında daha belirgin olmakta ve hızlı bir şekilde azalmaktadır. Maksimum iyot sayısı 0.15 l/min hava akış hızında 67 bulunmuştur. 375 °C sıcaklıkta 1.9 saat reaksiyon süresinde tüm hava akış hızlarındaki iyot sayıları eşit olmakta, bundan daha uzun süreli reaksiyonlarda yüksek hava akış hızındaki iyot sayıları daha yüksek olmaktadır.

- **Reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı 400 °C'de sabit tutulmuş ve hava akış hızları değiştirilerek oluşan sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.83'de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.83. Yarı kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık ve değişik hava akış hızlarında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

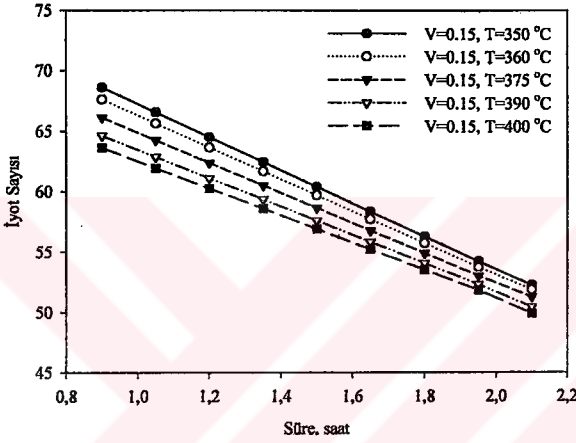
Şekilde, düşük hava akış hızlarında iyot sayısında belirgin bir düşme görülürken yüksek hava akış hızlarında artış olmaktadır. Farklı oranlardaki artışın sonucunda yaklaşık 1.65'inci saatte tüm hava akış hızlarındaki iyot sayılarının eşit olduğu görülmektedir. Bu noktadan sonra yüksek hava akış hızlarındaki iyot sayısı daha yüksektir. 2.1'nci saatte 0.60 l/min hava akış hızında iyot sayısı 55 iken, 0.15 l/min hava akış hızında 48 olarak bulunmuştur. 0.15 l/min hava akış hızında, 1 saatlik reaksiyon süresinde sıvı ürün iyot sayısı 63 ve 2 saatlik reaksiyon sürecinde 50 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda deneysel değerler ise sırasıyla, 63 ve 52 olarak bulunmuştur.

4.1.8.2. Hava akış hızı sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu çalışmalarda, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı 0.15 ve 0.60 l/min değerlerinde sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda, sıvı ürün iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

• 0.15 l/min sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar

Bu grupta, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı 0.15 l/min değerinde sabit tutulmuş ve sıcaklıklar 350 °C'den 400 °C'ye değiştirilerek reaksiyon süresi ile iyot sayısının değişimi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar, şekil 4.84'de verilmiştir.

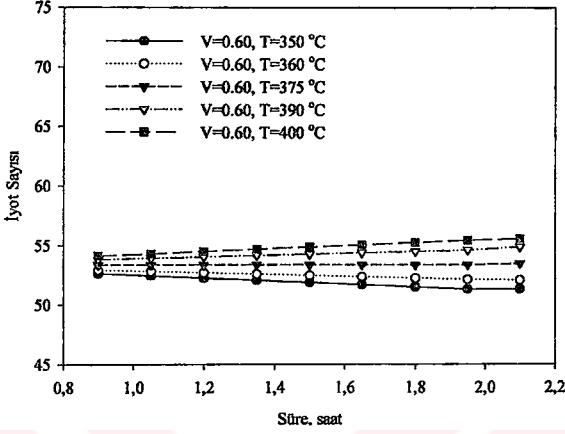


Şekil 4.84. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 0.15 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

Şekilde, reaksiyonun ilerlemesi ile tüm sıcaklıklarda iyot sayısı hızlı bir şekilde ve hemen hemen aynı oranda düşmektedir. Birim zamanda en düşük sıcaklıktaki iyot sayısı en yüksek olmaktadır. Birinci saatin sonunda 350 °C'de iyot sayısı 67, ikinci saatin sonunda ise 48 olarak bulunmuştur.

- 0.60 l/min sabit hava akış hızında yapılan çalışmalar

Bu grupta, reaksiyon ortamına gönderilen hava akış hızı 0.60 l/min değerinde sabit tutulmuş ve sıcaklıklar 350-400 °C aralığında değiştirilerek reaksiyon süresi ile iyot tutulumunun değişimi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar, şekil 4.85’de verilmiştir.



Şekil 4.85. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklıklar ve 0.60 l/min sabit hava akış hızında reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının reaksiyon süresi ile değişimi.

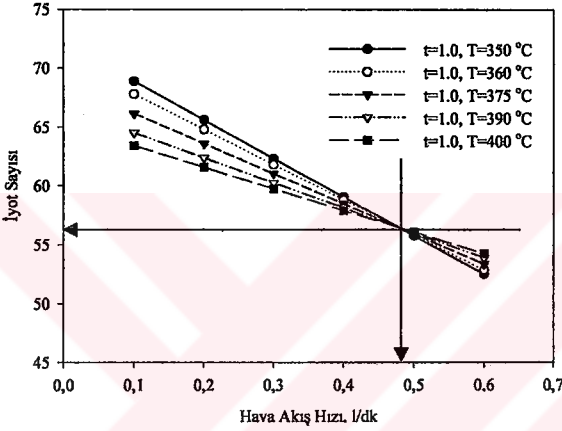
Şekilde, reaksiyon süresinin artmasıyla düşük sıcaklıklarda iyot sayısı düşerken, 375 °C’de herhangi bir değişim olmamakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise artış olmaktadır. İyot sayısı, sıvının doymamışlığının ölçüsü olduğu için, yüksek sıcaklıklarda, elde edilen sıvı bileşiminde olefin yapılı bileşiklerin daha fazla olduğu şeklinde yorumlanabilir.

4.1.8.3. Reaksiyon süresi sabit tutularak yapılan çalışmalar

Bu grupta, reaksiyon süresi 1 ve 2 saatte sabit tutulmuş ve sıcaklıklar 350-400 °C aralığında değiştirilerek hava akış hızı ile iyot sayısının değişimi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar grafiksel olarak verilmiştir.

• Reaksiyon Süresi 1 Saatte Sabit Tutularak Yapılan Çalışmalar

Bu grupta, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutulmuş ve reaksiyon sıcaklıkları 350 °C'den 400 °C'ye çıkarılarak hava akış hızı ile iyot sayısının değişimi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar grafiksel olarak şekil 4.86'da verilmiştir.



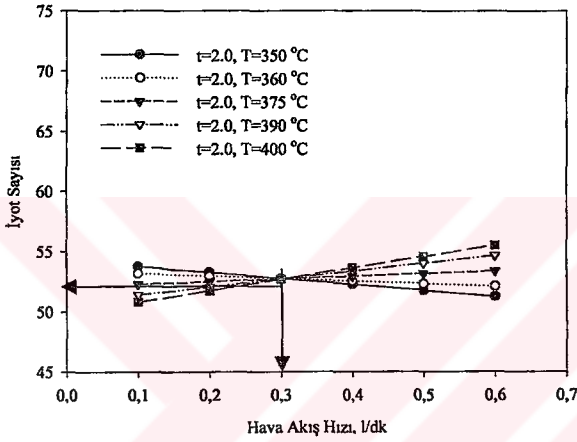
Şekil 4.86. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 1 saatlik sabit süre sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının hava akış hızı ile değişimi.

Şekilde, hava akış hızının artması ile genel olarak tüm sıcaklıklarda iyot sayısı düşmektedir. Ancak bu düşme oranı sıcaklıklara göre farklı oranlarda olmaktadır. Düşük sıcaklıklardaki iyot sayısı, yüksek sıcaklıklara göre daha hızlı bir şekilde azalmakta ve yaklaşık 0,48 l/min hava akış hızında tüm sıcaklıklarda iyot sayısı değerleri eşit olmaktadır. Bu noktadan sonra yüksek sıcaklıklardaki iyot sayısı değerleri daha yüksek, düşük sıcaklıklardaki iyot sayısı ise düşük olmaktadır. 0,60 l/min hava

akış hızında ve 350 °C ve 400 °C sıcaklıkta sıvı ürün iyot sayısı değerleri sırasıyla 53 ve 54 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklık ve hava akış hızında deneysel değerler ise sırasıyla 53 ve 55 bulunmuştur. Hava akış hızının artması ile iyot sayısındaki düşüşün sebebi; bu koşullarda ortamda bulunan olefinik yapılara oksijen bağlanarak bileşiği doygun hale getirmekte ve çift bağ sayısını azalttığı şeklinde yorumlanabilir.

- **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak yapılan çalışmalar**

Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulmuş ve reaksiyon sıcaklıkları 350 °C'den 400 °C'ye belli değerlerde artırılarak hava akış hızlarına karşılık sıvı ürünün iyot sayısındaki değişim incelenmiştir. Çalışma sonuçları şekil 4.87'de verilmiştir.



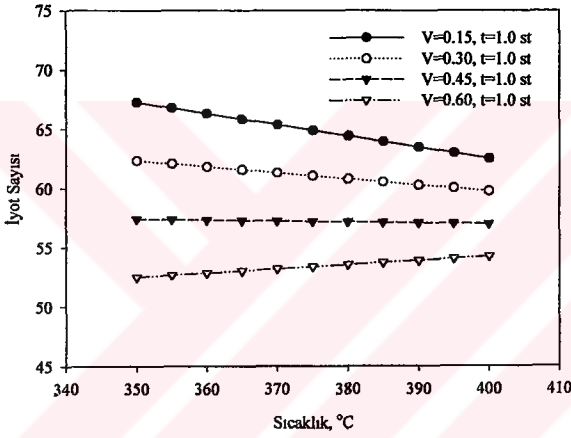
Şekil 4.87. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik sıcaklık ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda reaksiyondan elde edilen sıvının iyot sayısının hava akış hızı ile değişimi.

0.3 l/min Hava akış hızında bütün sıcaklıklarda iyot sayısının eşit olduğu görülmektedir. Bu noktaya kadar düşük sıcaklıklardaki iyot sayıları yüksek bulunurken, bu noktadan sonra iyot sayıları en düşük olarak bulunmuştur. Hava akış hızının artması ile düşük sıcaklıkta iyot sayısının düşmesi, yüksek sıcaklıkta yükselmesi düşük sıcaklık ve yüksek hava akış hızında, oksidasyonun fazla olması sonucu sıvının bileşiminde bulunan

doymamış bileşenlerin oranı azalmakta ve iyot sayısı düşmüştür, şeklinde yorumlanabilir. 400 °C'de iyot sayısı bütün hava akış hızlarında artış göstermekte ve reaksiyon sonunda diğer deneylerden elde edilen iyot sayısına göre maksimum değer göstermektedir. 0.60 l/min hava akış hızında 350 ve 400 °C sıcaklıklarında iyot sayısı değerleri sırasıyla 51 ve 55 olarak bulunurken, aynı sıcaklıklarda ve hava akış hızında deneysel değerler sırasıyla, 52 ve 56 olarak belirlenmiştir.

- Reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak hava akış hızlarının değişimi ile yapılan çalışmalar

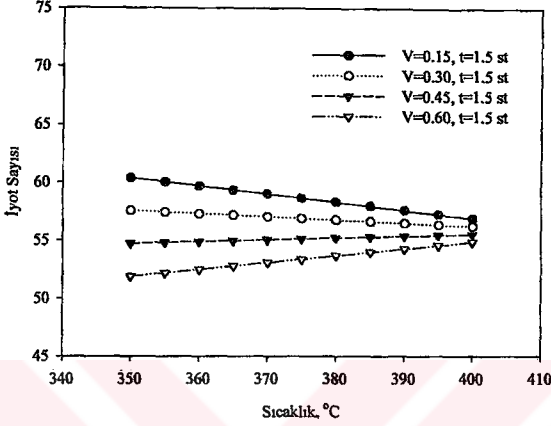
Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1 saatte sabit tutularak değişik hava akış hızları için reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün iyot sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.88'de grafiksel olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.88. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklık ile değişimi.

- **Reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutularak hava akış hızlarının değişimi ile yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 1.5 saatte sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15-0.60 l/min aralığında değiştirilerek reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün iyot sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.89'da grafiksel olarak yorumlanmıştır.



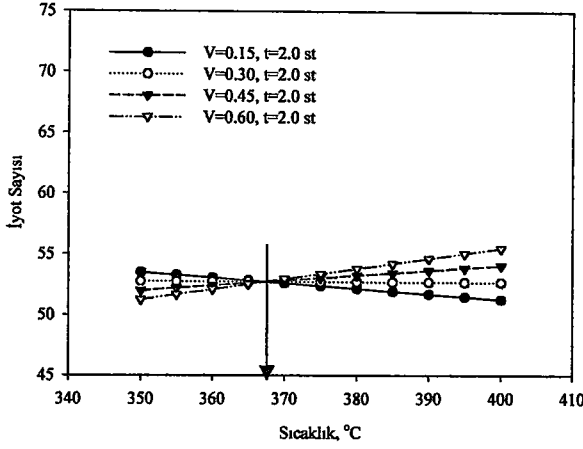
Şekil 4.89. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 1.5 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklıkla değişimi.

Her iki şekilde desiccationın artması ile düşük hava akış hızlarında iyot sayısı azalırken, yüksek hava akış hızlarında artmaktadır. Aynı sıcaklıkta düşük hava akış hızlarındaki iyot sayısı değerleri daha yüksek bulunmuştur. Maksimum hava akış hızındaki iyot sayısı en düşük olmaktadır.

- **Reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutularak hava akış hızlarının değişimi ile yapılan çalışmalar**

Bu çalışmalarda, reaksiyon süresi 2 saatte sabit tutulmuş ve hava akış hızları 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 l/min aralığında değiştirilerek reaksiyondan elde edilen sıvı ürünün iyot

sayısının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.89'da grafiksel olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.90. Yarı kesikli deney sisteminde, değişik hava akış hızları ve 2 saatlik sabit reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvının iyot sayısının sıcaklık ile değişimi.

Şekilde, reaksiyon sıcaklığının artması ile düşük hava akış hızlarında iyot sayısı azalırken, yüksek hava akış hızlarında artmaktadır ve yaklaşık 368 °C'de tüm hava akış hızlarındaki iyot sayıları eşit olmaktadır.

Düşük sıcaklık ve yüksek hava akış hızlarında şekil 4.43-4.49'de asit sayısı değerleri yüksek olduğu için oksidasyon daha fazla olduğu görülmüştü. Oluşan sıvı ürünlerde doymamışlığın bir ölçüsü olarak iyot sayısının değişimi şekil 4.84'te verilmişti. İyot sayısının düşmesine karşın aynı koşullardaki deneylerde asit sayısı ve peroksit sayılarının yüksek olması olefinlerin oksidasyon reaksiyonlarında daha çok aktif olduğunu ve çift bağların oksidasyon reaksiyonlarını daha kolay verdiği sonucunu ortaya koymaktadır.

4.1.9. Elde Edilen Sıvı Ürünün Karakterizasyonu

350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda 0.6 l/min hava akış hızında ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen sıvı ürünün destilasyonla ayrılan ilk kaynama sıcaklığından 180 °C 'ye kadar olan fraksiyon alınarak GC/MS analizleri yapılmıştır.

GC/MS sistemi Thermo Finnigan Quadropul olup iki analizde kullanılan kolon ve program şöyledir:

Kolon: %5 difenil, %95 difenil polisiloksan 30 m kapiler kolon,

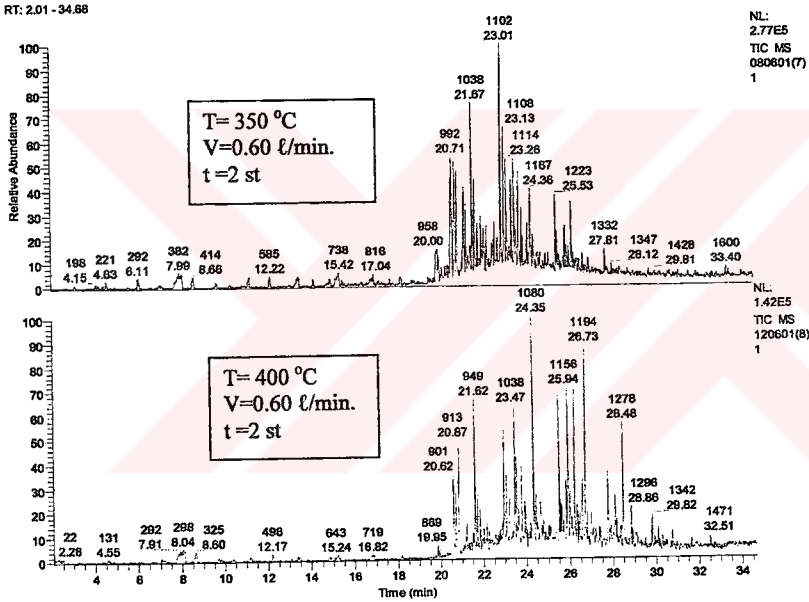
Kullanım koşulları:

İnjesiyon sıcaklığı: 200 °C, Başlangıç sıcaklığı: 40 °C, Başlangıç bekleme süresi: 10 dk,

Isıtma hızı 10 °C/dk, son sıcaklık: 300 °C, Son sıcaklıkta bekleme süresi: 10 dk

Gaz akış hızı: 0.7 ml/min He,

Analiz sonuçları her iki sıcaklık için de şekil 4.91'de verilmiştir.



Şekil 4.91. Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda yapılan deneylerde elde edilen sıvının GC/MS kromatogramları.

Her iki kromatogram birlikte incelendiğinde, 350 °C sıcaklıktaki deney koşullarında elde edilen ürünlerin 400 °C sıcaklığa göre elde edilen ürünlerden daha fazla oksijenli bileşikler (alkol, karbonil bileşikleri, vs.) içerdikleri görülmektedir. Bu ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 350 ve 400 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı.

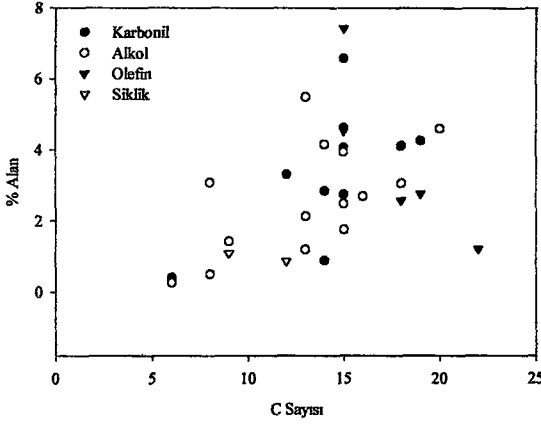
Bileşenler	Alkol	Karbonil	Parafin	Olefin	Siklik	Toplam
350 °C	37	34	---	23	3	96
400 °C	33	11	3	26	13	86

Şekil 4.91’de kromatogramları verilen sıvıların ürün dağılımı, çizelge 4.6 ve çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde, özellikle düşük sıcaklıklarda yapılan (Çizelge 4.6) deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin daha çok oksijenli bileşikler olan alkol, aldehit ve ketonlardan oluştuğu görülmektedir. Çizelge 4.6’de ise oksijenli bileşenlerin oranının daha az olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.6. Yarı-kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler.

RT	% Alan	İsim	Molekul Formulu	M A	Turu
4.15	0.35	2-Hekzanal	C6H12O	100	Karbonil
4.63	0.26	1-butanol 2-etil	C6H14O	102	Alkol
6.11	0.41	3-Heksen 2-on	C6H10O	98	Karbonil
7.99	3.08	6,6-Dimethyl-cyclohex-2-en-1-ol	C8H14O	126	Alkol
8.66	1.08	1,2,4-Trimetil siklo heksan	C9H18	126	Siklik
12.22	0.50	Siklo heksan etanol	C8H16O	128	Alkol
15.42	1.42	1,2,2,3-Tetramethylcyclopent-3-enol	C9H16O	140	Alkol
17.04	0.86	Cyclopentane, 1-methyl-2-(4-methylpentyl)trans-	C12H24	168	Siklik
20.00	3.31	4,4,8-Trimethyl-non-7-en-2-one	C12H22O	182	Karbonil
20.48	0.89	3-Buten-2-on, 3-metil	C14H22O2	192	Karbonil
20.71	7.42	1-Pentadesene	C15H30	210	Olefin
20.84	4.56	1-Pentadesene	C15H30	210	Olefin
20.96	4.53	1-Pentadekan	C15H32	212	Parafin
21.28	4.06	Muhtemel	C15	210	Karbonil
21.38	2.13	2,6,10,10-Tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]decan-6-ol	C13H24O2	212	Alkol
21.57	1.20	2,6,10,10-Tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]decan-6-ol	C13H24O2	212	Alkol
21.67	3.94	E-11(13-methyl)-tetradecen-1-ol	C15H30O2	226	Alkol
21.78	2.48	2,4,6-Trimethyl-11-dodecen-1-ol	C15H30O	226	Alkol
21.90	1.75	Tetrahidroionol	C15H28O	224	Alkol
22.07	4.62	Muhtemelen	C15		Karbonil
22.70	5.49	2,6,10,10 tetrametil-1-oksaspiro-dekan-6-ol	C13H24O2	212	Alkol
23.01	6.57	Muhtemel	C15		Karbonil
23.13	4.16	Z-8-Dodecen-1-ol	C14H26O2	226	Alkol
23.26	2.69	Muhtemel	C16H32O2	254	Alkol
23.49	3.05	1-Octadecanol (CAS)	C18H38O	270	Alkol
23.61	4.60	1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl- (CAS)	C20H42O	298	Alkol
23.82	2.76	Nonadecene	C19H38	266	Olefin
24.36	4.11	E-11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate	C18H34O2	282	Ester
24.47	2.11	Tanımlanamadı			
25.53	2.74	Spiro[4.5]decan-7-one, 1,8-dimethyl-8,9-epoxy-4-isopropyl- (muhtemel)	C15H24O2	236	Karbonil
25.95	2.57	Cyclohexane, 1,2,3,5-tetraisopropyl-	C18H36	252	Olefin
26.24	4.26	1,18-nonadekadien-7,10 dion	C19H32O2	292	Karbonil
26.45	2.84	3-Hydroxy-4,4-dimethyl-3-(1-methyl-3-oxobut-1-enyl)cycloheptanone	C14H22O3	238	Karbonil
27.81	1.21	Docosane	C22H46	310	Parafin

Çizelge 4.6'da GC/MS analizleri sonucu oluşan ürünlerin dağılımına baktığımızda alkol ve karbonil bileşikleri miktarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Aynı koşullarda asit sayısı ve peroksit sayıları ile iyot sayılarına baktığımızda; asit sayısı ve peroksit sayısının en yüksek değerlerinde (Asit sayısı 62, peroksit sayısı 138), iyot sayısının ise en düşük seviyesinde (52) olduğu görülmektedir. Bu da oksidasyon reaksiyonları veriminin yüksek olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.92. Yarı-kesikli deney sisteminde, 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı.

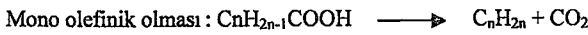
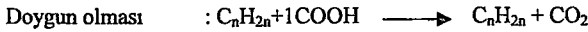
Şekilde, özellikle karbonil ve alkol bileşik gruplarının karbon sayısının C6–C22 olefin gruplarının ise daha çok C18-C24 aralığında olduğu görülmektedir. Aynı şekilde sıvı bileşiminde bulunan siklik grupların sınırlı oranda bulunduğu ve bu bileşiklerin karbon sayısını C9-C12 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu dağılımın, reaksiyon sırasında ortama hava verildiği için gerçekleşen zincir kırılmalarında oluşan aktif radikaller hava oksijeni ile tepkimeye girerek olefin ve parafin gibi diğer bileşik gruplarının oluşma olasılığı azalmaktadır. Dolayısıyla bu ortamlarda oksijenli bileşikler daha oluşmaktadır, şeklinde yorumlanabilir.

Bu koşullarda alınan sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı, herbir bileşenin yüzde oranı kendi molekül ağırlığı ile çarpılarak toplam miktar bulunduktan sonra, bulunan bu toplam değer yüzde toplama bölünmek suretiyle hesaplanmış ve 228 olarak bulunmuştur. Bu ortalama molekül ağırlığındaki bileşiği, $C_{13}H_{27}COOH$ formülüne karşıt doygun karboksilli asit olarak düşünürsek, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısının 64 olduğunu göz önünde bulundurarak yapılacak teorik hesap sonucunda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık %26 karboksilli asit olduğunu düşünebiliriz.

Çizelge 4.7. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve iki saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler.

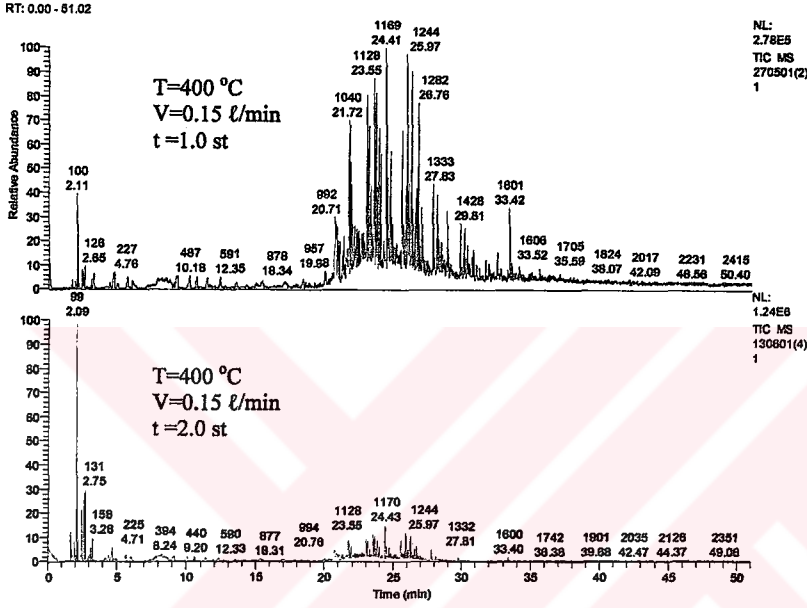
RT	Area %	Name	Molekul Formulu	MW	Turu
1.75	1.23	n-Pentan	C5H12	72	Parafin
2.11	2.36	Sikloheksan	C6H12	84	Siklik
2.65	0.42	Cyclohexene,3-(2-propenyl)-	C9H14	122	Siklik
4.76	0.69	Butanoic acid, 3-methyl-, butyl ester	C9H18O2	158	Ester
8.47	0.59	2,4-Dimetil-1-hepten	C9H18	126	Olefin
9.28	0.88	1,3,5-trimethylcyclohexane (1r,3t,5t)	C9H18	126	Siklik
10.18	0.56	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O	124	Siklik
10.68	0.48	6,6-Dimetil hepta 2,4-dien	C9H16	124	Dien
11.47	0.44	1,2,3,4,5 pentametil siklopentan	C10H20	140	Siklik
12.35	0.39	1,3,3 trimetil, Norboman	C10H18	138	Siklik
13.54	0.65	6-metil, 2-heptanon	C8H16O	128	Karbonil
18.31	0.29	3-(1-metiletil)-1,3 nonadien	C12H22	166	Dien
19.98	2.69	4,4,8-Trimethyl-non-7-en-2-one	C12H22O	182	Karbonil
20.71	5.17	1-Pentadesen	C15H30	210	Olefin
21.32	0.99	1-Heptadecene (CAS)	C17H34	238	Olefin
21.59	1.59	1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	C15H32O	228	A.lkol
21.72	3.50	Tetrahydroionol	C15H28O	224	Alkol
21.92	2.28	8-Dodesen-1-ol	C14H26O	226	Alkol
22.09	0.78	2-Hydroxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxydecalin	C13H22O3	226	Alkol
23.03	4.42	1-Cyclohexanone, 3,5,5-trimethyl-3-vinyl-(muh)	C11H18O	166	Karbonil
23.15	2.35	E-11(13,13-Dimethyl)tetradecen-1-ol acetate	C18H34O2	282	Ester,muh
23.28	3.73	Tetrapropenylsuccinic Anhydride (muhtemel)	C16H26O3	266	
23.55	4.98	1-Octadecanol	C18H38O	270	Alkol
23.65	2.81	1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl-	C20H42O	298	Alkol
23.74	3.73	1-Eicosanol	C20H42O	298	Alkol
23.86	3.25	Cyclooctane, tetradecyl-	C22H44	308	Siklik
23.99	3.40	Cyclooctane, tetradecyl-	C22H44	308	Siklik
24.41	4.77	1,16-Hexadecanediol (muhtemel)	C16H34O2	258	Alkol
24.51	2.44	3-Eicosyne (muhtemel)	C20H38	278	Olefin
25.55	3.89	E-11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate	C18H34O2	282	Alkol
25.97	5.56	1-Tricosene	C23H46	322	Olefin
26.28	4.04	1-Pentacosanol	C25H52O	368	Alkol
26.35	2.97	5-Methyl-Z-5-docosene	C23H46	322	Olefin
26.76	3.42	2,4,6-Tris(cyclohexyl)hept-1-ene	C25H44	344	Olefin
27.83	1.89	Pentacosane	C25H52	352	Parafin
28.14	2.30	9-Hexacosene	C26H52	364	Olefin

Çizelge 4.6. ve çizelge 4.7 incelendiğinde, doğal olarak karboksilli asitlerin hiçbirisine reastlanmamaktadır. Bunun sebebi, analiz ortamında karboksilli asitler;



Reaksiyonlarına göre parçalanarak parafinik yapılara dönüşmektedir. Bu sebeple, oluşmuş olan karboksilli asitler için daha önce asit sayısı analizleri yapılmış (bölüm 4.1.4) ve asit sayısının değişimini etkileyen parametreler ayrıca incelenmiştir.

Şekil 4.91'deki kromatogramda verilen koşullarda elde edilen sıvı fraksiyonun içerdiği ürünlerin karakterizasyonu incelenmiş ve bu ürünler fonksiyonlu grupların içerdiği karbon sayılarına göre ayrılmıştır. Elde edilen değerler şekil 4.93'de grafiksel olarak değerlendirilmiştir.



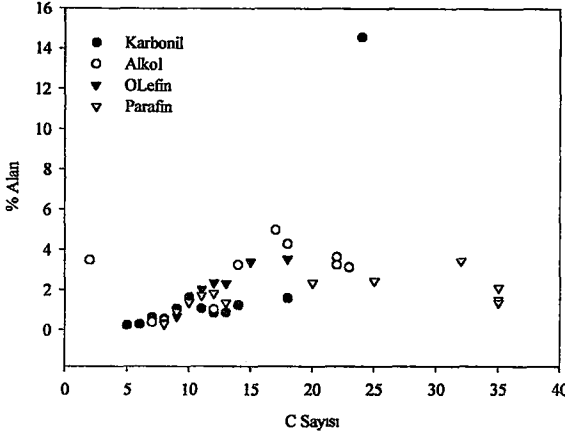
Şekil 4.93. Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda yapılan deneylerde elde edilen sıvının GC/MS kromatogramları.

Kromatogramların içeriği, çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde, oluşan ürünlerin büyük bir kısmının oksijenli bileşikler (karbonil, alkol, vs.) olduğu görülmektedir. Bunun yanında diğer fonksiyonlu gruplar içeren bileşik grupları da oluşmaktadır.

Çizelge 4.8. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde elde edilen ürünler.

RT	% Alan	İsim	Molekül Formülü	MA	Turu
1.71	3.49	Ethanol	C2H6O	46	Alkol
3.36	0.24	Pental (CAS)	C5H10O	86	Karbonil
5.47	0.39	1-Octene	C8H16	112	Olefin
5.76	0.29	Octane	C8H18	114	Parafin
6.30	0.29	Hexanal	C6H12O	100	Karbonil
11.10	0.68	1-Nonene	C9H18	126	Olefin
11.49	0.91	Nonane	C9H20	128	Parafin
11.85	0.40	5-Hexen-2-ol, 5-methyl-	C7H14O	114	Alkol
12.14	0.63	Heptanal	C7H14O	114	Karbonil
14.62	0.49	2-Hexen-1-ol, 2-ethyl-	C8H16O	128	Alkol
14.79	1.38	1-Decene	C10H20	140	Olefin
15.00	1.40	Decane	C10H22	142	Parafin
15.17	0.56	2-Octanone	C8H16O	128	Karbonil
15.37	0.57	Octanal	C8H16O	128	Karbonil
16.94	1.04	Oxirane, decyl-	C12H24O	184	Alkol
17.11	2.04	1-Undecene	C11H22	154	Olefin
17.23	1.72	Undecane	C11H24	156	Parafin
17.56	1.07	Nonanal	C9H18O	142	Karbonil
18.88	2.36	1-Dodecene	C12H24	168	Olefin
19.00	1.84	Dodecane	C12H26	170	Parafin
19.30	1.64	Decanal	C10H20O	156	Karbonil
20.42	2.33	1-Tridecene	C13H26	182	Olefin
20.53	1.37	Tridecane	C13H28	184	Parafin
20.82	1.07	Undecanal	C11H22O	170	Karbonil
21.82	3.25	1-Tetradecanol (CAS)	C14H30O	214	Alkol
22.20	0.86	Dodecanal	C12H24O	184	Karbonil
23.11	3.40	1-Pentadecene	C15H30	210	Olefin
23.49	0.88	Tridecanal	C13H26O	198	Karbonil
23.71	3.55	1-Octadecene	C18H36	252	Olefin
24.70	1.25	Tetradecanal	C14H28O	212	Karbonil
25.47	4.99	1-Heptadecanol	C17H36O	256	Alkol
25.82	1.597	Octadecanal	C18H36O	268	Karbonil
26.53	4.30	1-Octadecanol	C18H38O	270	Alkol
26.60	2.36	Eicosane	C20H42	282	Parafin
27.58	3.26	1-Docosanol	C22H46O	326	Alkol
28.56	3.65	1-Docosanol	C22H46O	326	Alkol
29.48	3.14	1-Tricosanol	C23H48O	340	Alkol
30.37	2.47	Pentacosane	C25H52	352	Parafin
31.23	3.46	Dotriacontane	C32H66	450	Parafin
32.81	1.54	Pentatriacontane	C35H72	492	Parafin
33.54	14.56	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C24H38O4	390	Ester
34.31	1.39	Pentatriacontane	C35H72	492	Parafin
35.15	2.13	Pentatriacontane	C35H72	492	Parafin

Çizelge 4.8'den yararlanarak şekil 4.93'deki kromatogramda oluşmuş olan bileşikler fonksiyonlu grupların karbon sayısına göre ayrılmış ve elde edilen değerler grafiksel olarak şekil 4.94'de verilmiştir.

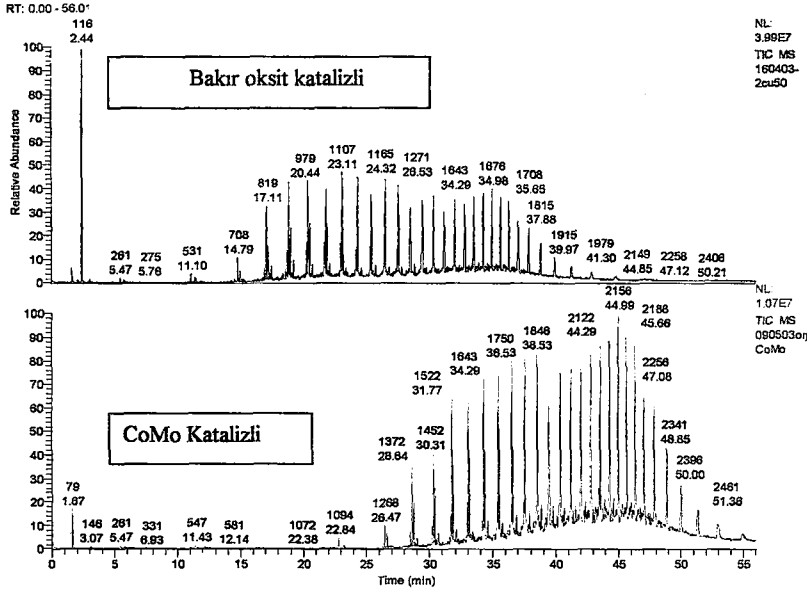


Şekil 4.94. Yarı-kesikli deney sisteminde, 400 °C sabit sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve bir saatlik reaksiyon süresinde elde edilen sıvının GC/MS analizinde oluşan ürünlerin karbon sayılarının fonksiyonlu gruplara göre dağılımı.

Şekilde, elde edilen fonksiyonlu gruplardan, karbonil bileşiklerinin karbon sayılarının C5-C23, alkollerin C7-C24, olefinlerin C7-C17 ve parafinlerin ise C7-C35 aralığında oluştuğu görülmektedir. Aynı şekilde alkol bileşiklerinin tüm bileşikler içinde yüzde alanlarının ortalama %4 civarında olduğu görülmektedir. Parafinlerin geniş bir aralıkta ortalama yüzde 3 civarında bir değerde oldukları aynı şekilde bulunmuştur. Bu fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı daha önce anlatıldığı gibi hesaplanmış ve yaklaşık 269 olarak bulunmuştur.

4.2. Sürekli Deney Sistemi

Sürekli deney sisteminde, çalışmalar hava akışının olduğu ve olmadığı koşullarda yapılmıştır. Değişik hava akış hızlarında, sisteme sürekli olarak beslenen plastik, ısıl veya katalitik olarak parçalanmaya uğratılmıştır. Bu parçalanmalar tek kademeli veya iki kademeli olarak yapılmıştır. Tek kademeli bozundurmada, reaktöre gelen ergimiş haldeki plastik ısıl-katalitik olarak bozundurulmuş ve elde edilen sıvı ürünlerin asit sayıları tayin edilmiştir. İki kademeli bozundurmada ise birinci reaktörde ısıl olarak parçalanmaya uğrayan plastik vakum veya taşıyıcı gazla içine değişik katalizörler doldurulan değişik çap ve uzunluklardaki ikinci reaktöre alınarak burada ikinci bir bozundurma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda hava akış hızının artırılması ile elde edilen sıvı ürünün asit sayısının önemli ölçüde artış gösterdiği görülmüştür. Birinci reaktörde yapılan ısıl bozundurmadan sonra seri halde bağlı olan ikinci reaktöre, metalik bakır talaşı, CoMo ve V₂O₅ katalizörleri doldurularak katalitik olarak ikinci reaktörde yapılan bozundurmadan sonra her iki durumdaki bozundurmada elde edilen sıvı ürünler GC/MS sisteminde analizlenmiş ve ürün dağılımı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Sekil 4.95. Degisik kosullarda yapilan deneylerden elde edilen GC/MS romatogramları.

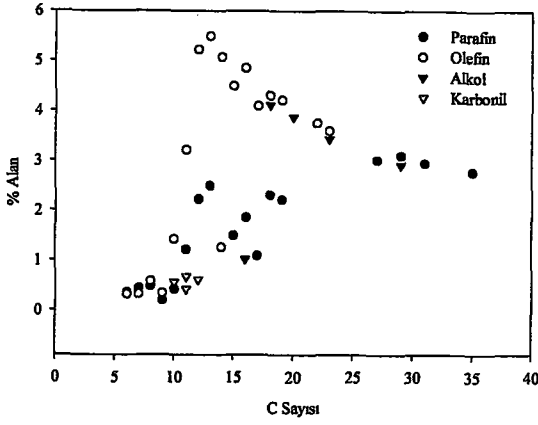
Yukarda kromatogramları verilen deney örneklerinin detaylı raporu aşağıda çizelge 4.9, ve 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.95'deki kromatogramda, bakır oksit katalizörlüğünde elde edilen sıvı ürünlerin geniş aralıkta karbon sayısı içerdiği (karbon sayısı aralığı C5-C30), Harshaw 1/8'' CoMo katalizörlüğünde bu ürün dağılımının biraz daha sınırlı olduğu ve karbon sayısının C11'den başlayarak C35'e kadar çıktığı görülmektedir.

Bakır oksit kullanılması durumunda elde edilen sıvı ürünlerin analizlenmesi sonucunda ortalama karbon sayısı 17 bulunurken, CoMo katalizörünün kullanılması durumunda bu sayı yaklaşık 25'e çıkmaktadır. Bu da CoMo katalizörü kullanılması durumunda daha büyük molekül ağırlıklı ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. Dolayısıyla, bakır oksit kullanılması durumunda daha küçük molekülü bileşenler elde edilmiş olmaktadır. Bu koşullardaki ürünün ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 260 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Metalik bakırın katalizör olarak kullanıldığı iki kademeli isil-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları. (1.reaktor 450 °C, 2. reaktor (katalizör yatagi) 400 °C, vakum 450 mHg, 160403-2Cu50)

RT	Alan %	Bilesigin Adı	Molekül Formülü	MA	Turu
1.69	0,32	2-Heksen	C6H12	84	Olefin
1.78	0,35	Hekzan	C6H14	86	Parafin
1.98	0,32	2-Hepten	C7H14	98	Olefin
2.06	0,44	n-Heptan	C7H16	100	Parafin
6.35	0,58	3-Okten	C8H16	112	Olefin
6.48	0,48	n-Okten	C8H18	114	Parafin
11.10	0,34	1-Nonene (CAS)	C9H18	126	Olefin
11.47	0,20	Nonane	C9H20	128	Parafin
14.79	1.42	1-Decene	C10H20	140	Olefin
14.98	0.42	n-Decane	C10H22	142	Parafin
17.11	3.21	1-Undecene	C11H22	154	Olefin
17.23	1.21	n-Undecane	C11H24	156	Parafin
17.48	0.67	Nonanal	C9H18O	142	Aldehit
18.90	5.22	Cyclododecane	C12H24	168	Siklik
19.00	2.22	Dodecane	C12H26	170	Parafin
19.23	0.56	Decanal	C10H20O	156	Aldehit
20.44	5.49	1-Tridecene	C13H26	182	Olefin
20.53	2.49	Tridecane	C13H28	184	Parafin
20.76	0.42	Undecanal	C11H22O	170	Aldehit
21.72	1.26	1-9-tetradecadien	C14H26	194	Dien
21.82	5.07	1-Tetradecene (CAS)	C14H28	196	Olefin
21.90	1.26	Tetradecane	C14H30	198	Parafin
22.15	0.61	Dodecanal (CAS)	C12H24O	184	Aldehit
23.11	3,85	1-Pentadecene	C15H30	210	Olefin
23.18	1.49	Pentadecane	C15H32	212	Parafin
24.32	4,85	1-Hexadecene	C16H32	224	Olefin
24.39	1,85	Hexadecane	C16H34	226	Parafin
25.45	4,09	1-Heptadecene	C17H34	238	Olefin
25.51	1,09	Heptadecane	C17H36	240	Parafin
26.45	1,02	Z-9-Hexadecen-1-ol	C16H32O	240	Alkol
26.53	4,30	1-Octadecene	C18H36	252	Olefin
26.58	2,30	Octadecane	C18H38	254	Parafin
27.56	4,21	1-Nonadecene	C19H38	266	Olefin
27.60	2,21	Nonadecane	C19H40	268	Parafin
28.54	4,11	1-Octadecanol (CAS)	C18H38O	270	Alkol
29.45	3,87	1-Eicosanol	C20H42O	298	Alkol
30.35	3,75	1-Docosene	C22H44	308	Olefin
31.21	3,59	1-Tricosene	C23H46	322	Olefin
32.02	3,43	1-Tricosanol	C23H48O	340	Alkol
32.81	3,01	Heptacosane	C27H56	380	Parafin
33.56	3,10	Nonacosane	C29H60	408	Parafin
34.29	2,94	Hentriacontane	C31H64	436	Parafin
34.98	2,77	Pentatriacontane	C35H72	492	Parafin
35.65	2,91	Nonacosanol	C29H60O	424	Alkol

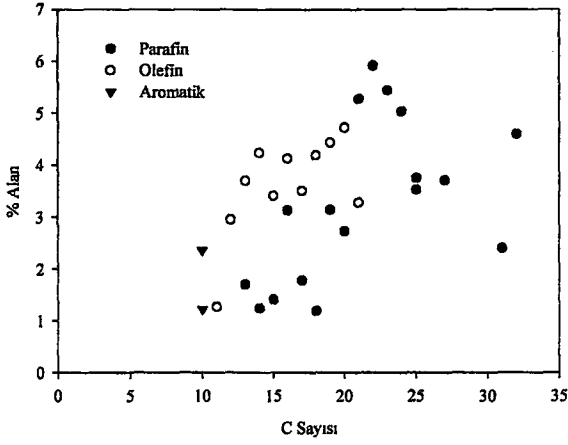


Şekil 4.96. Metalik bakır katalizörlüğünde iki kademeli ısıl-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarından elde edilen bileşenlerin karbon sayıları dağılımı.

Şekil 4.96'da metalik bakır katalizörlüğünde iki kademeli ısıl-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarının bileşen dağılımı verilmiştir. Şekilde, olefin grupların ortalama yüzde alanlarının 4.5, parafinlerin 3, oksijenli bileşiklerin 2.5 civarında olduğu görülmüştür. Parafinlerin karbon sayısının C7-C35, olefinlerin karbon sayılarının C6-C24, oksijenli ürünlerin karbon sayısı C10-C24 arasında olduğu belirlenmiştir. Aynı grafikte özellikle yüksek karbon sayılı parafinlerin oluştuğu durumlarda olefinlerin bulunmadığı görülmüştür. Bu gruptaki sıvı karışımının ortalama molekül ağırlığı, 266 olarak hesaplanmıştır.

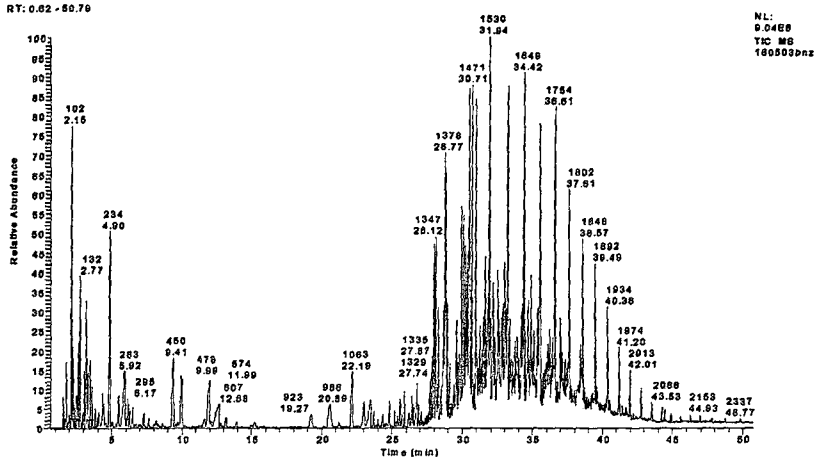
Cizelge 4.10. Katalizör olarak silica (SiO₂) yüzeye kaplanmış CoMo katalizörün kullandığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları. (1. reaktor 450 °C, 2 reaktor (katalizör yatağı) 400 °C, vakum 450 mmHg)

RT	Alan %	Bilesik Adı	Formulu	MA	Turu
26.47	1.27	Cyclopropane, 1,2-dibutyl-	C11H22	154	Siklik
27.93	1.22	1H-Indene, 3-methyl-	C10H10	130	Aromatic
28.62	2.95	3-Dodecene	C12H24	168	Olefin
28.70	2.36	Naphthalene	C10H10	128	Aromatic
30.31	3.70	1-Tridecene	C13H26	182	Olefin
30.41	1.70	n-Tridecene	C13H28	184	Parafin
31.75	4.24	1-Tetradecene (CAS)	C14H28	196	Olefin
31.83	1.24	n-Tetradecene	C14H20	198	Parafin
33.06	3.41	1-Pentadecene	C15H30	210	Olefin
33.06	1.41	n-Pentadecene	C15H32	212	Parafin
34.27	4.13	1-Hexadecene (CAS)	C16H32	224	Olefin
34.36	3.13	n-Hexadecene	C16H34	226	Parafin
35.42	3.51	3-Heptadecene, (Z)-	C17H34	238	Olefin
35.48	1.781	n-Heptadecene,	C17H36	230	Parafin
36.50	4.19	1-Octadecene	C18H36	252	Olefin
36.57	1.19	n-Octadecene	C18H38	254	Parafin
37.53	4.44	1-Nonadecene	C19H38	266	Olefin
37.59	3.14	n-Nonadecene	C19H40	262	Parafin
38.51	4.73	1-Eicosene	C20H40	280	Olefin
38.55	2.73	n-Eicosane	C20H42	282	Parafin
39.45	3.28	1-Eneicosene (CAS)	C21H42	294	Olefin
39.49	5.28	Heneicosane (CAS)	C21H44	296	Parafin
40.38	5.92	Docosane	C22H46	310	Parafin
41.22	5.45	Tricosane (CAS)	C23H48	324	Parafin
42.03	5.04	Tetracosane	C24H50	338	Parafin
42.80	3.75	Pentacosane	C25H52	352	Parafin
43.56	3.53	Pentacosane	C25H52	352	Parafin
44.29	3.71	Heptacosane	C27H56	380	Parafin
44.97	2.40	Henitricontane	C31H64	436	Parafin
45.64	4.60	Dotriacontane	C32H66	450	Parafin



Şekil 4.97. SiO₂ yüzeye kaplanmış CoMo katalizörün kullandığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarının bileşenlerin karbon sayılarına göre dağılımı.

Şekil 4.97'de, SiO₂ yüzeye kaplanmış CoMo katalizörün kullandığı iki kademeli ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçlarının bileşenlere göre dağılımı verilmiştir. Şekilde, elde edilen grupların olefin, parafin ve aromatik bileşenlerin farklı oranlarda oluştuğu görülmektedir. Parafin grupların ortalama karbon sayılarının C13'den başlayıp C32'ye kadar çıktığı bu karşın olefin grupların ortalama karbon sayısının 11 ile C22 arasında oluştuğu görülmektedir. Aynı şekilde aromatik grupların çok az miktarda oluştu bulunmuştur. Parafinlerin ortalama yüzde alanlarının 4, olefinlerin ise 3 civarında yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca çizelge 4.10'de görüldüğü gibi reaksiyonun hemen başlarında az oranda siklik ve aromatik bileşenler de oluşmuş bulunmaktadır. Bu koşullardaki ürünün ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 277 olarak bulunmuştur.



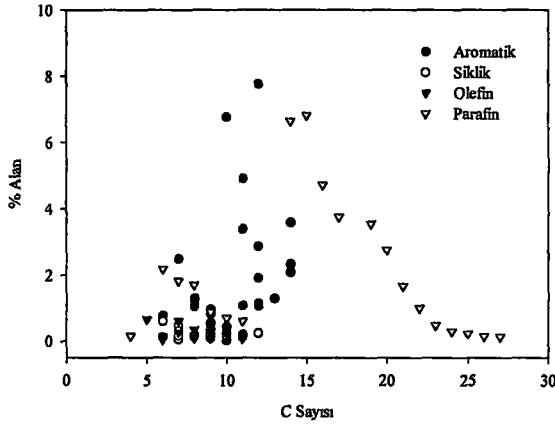
Şekil 4.98. CoMo katalizörlüğünde iki kademe ve ikinci lez ısı-katalitik deneyde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramı.

Çizelge 4.11. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve ikinci kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramının ürün dağılımı.

RT	Alan %	Bileşik Adı	Formulu	MA	Turu
1.59	0.15	Butane	C4H10	58	Parafin
1.77	0.67	2-Pentene	C5H10	70	Olefin
1.96	0.13	Metil, 2-penten	C6H12	84	Olefin
2.15	2.18	Hexane	C6H14	86	Parafin
2.27	0.04	3-Heksen	C6H12	84	Olefin
2.38	0.12	Cyclopentane, methyl-	C6H12	84	Siklik
2.63	0.60	Cyclopentene, 1-methyl-	C6H10	82	Siklik
2.77	0.77	Benzene	C6H6	78	Aromatik
3.07	0.47	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-	C7H14	98	Siklik
3.21	1.82	Heptane	C7H16	100	Parafin
3.48	0.27	2-Heptene	C7H14	98	Olefin
3.65	0.30	Cyclohexane, methyl-	C7H14	98	Siklik
3.86	0.11	Cyclopentane, ethyl-	C7H14	98	Siklik
4.03	0.06	Cyclohexene, 1-methyl-	C7H12	96	Siklik
4.11	0.16	1,3-Cyclopentadiene, 1,2-dimethyl-	C7H10	94	Siklik
4.40	0.61	2,4-Hexadiene, 2-methyl-	C7H12	96	Dien
4.90	2.49	Toluen	C7H8	92	Aromatik
5.53	0.36	2-Octene	C8H16	112	Olefin
5.92	1.71	Octane	C8H18	114	Parafin
6.30	0.17	2,4-Heksadien-2,5 dimetil	C8H14	110	Dien
6.51	0.16	4-Octene, (E)-	C8H16	112	Olefin
7.32	0.18	Cyclohexane, ethyl-	C8H16	112	Siklik
7.68	0.11	2,3-Hexadiene, 2,4dimethyl-	C8H14	110	Dien
8.22	0.14	1,3-Cyclopentadiene, trimethyl-	C8H12	108	Dien
9.41	1.31	Benzene, ethyl-	C8H10	106	Aromatik
9.99	1.06	o-ksilen	C8H10	106	Aromatik
11.68	0.17	1-Nonene	C9H18	126	Olefin
11.99	1.24	p-ksilen	C8H10	106	Aromatik
12.68	0.88	Nonane	C9H20	128	Parafin
13.23	0.16	4-Nonene	C9H18	126	Olefin
13.96	0.09	3-Nonene	C9H18	126	Olefin
15.25	0.10	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
19.27	0.36	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
20.59	0.82	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
21.26	0.21	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
22.19	0.96	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
23.03	0.55	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
23.51	0.70	Decane	C10H22	142	Parafin
23.74	0.16	2-Decene,	C10H20	140	Olefin

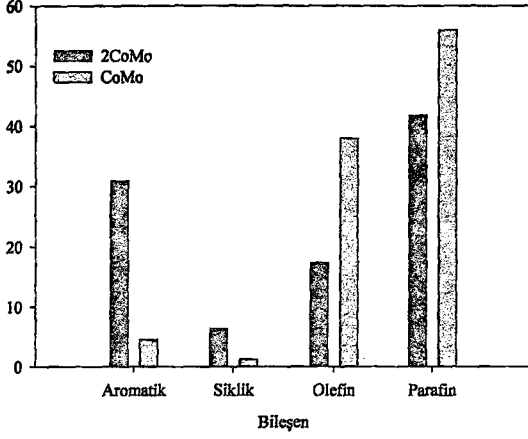
Çizelge 4.11 (devamı)

24.36	0.12	Benzene, propyl-	C9H12	120	Aromatik
24.82	0.21	Indane	C9H10	118	Aromatik
25.20	0.13	Benzene, 1-propynyl-	C9H8	116	Aromatik
25.43	0.17	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C10H14	134	Aromatik
25.57	0.24	Benzene, butyl-	C10H14	134	Aromatik
25.66	0.03	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	C10H14	134	Aromatik
25.72	0.11	o-Diethyl benzene	C10H14	134	Aromatik
25.91	0.26	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	C10H14	134	Aromatik
26.20	0.17	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- (CAS)	C10H14	134	Aromatik
26.43	0.44	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	C10H12	132	Aromatik
26.53	0.15	4-Undecene,	C11H22	154	Olefin
26.80	0.61	Undecane	C11H24	156	Parafin
26.91	0.11	4-Undecene,	C11H22	154	Olefin
27.10	0.08	1-Undecene	C11H22	154	Olefin
27.51	0.13	Cyclohexane, pentyl-	C11H22	154	Siklik
28.12	4.91	Benzene, pentyl-	C11H16	148	Aromatik
28.77	6.77	Naphthalene	C10H8	128	Aromatik
29.10	0.25	Cyclododecane	C12H24	168	Siklik
29.27	0.15	3-methyl-2-butenyl-Benzene,	C11H14	146	Aromatik
29.58	1.15	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C11H14	146	Aromatik
29.83	1.07	1-methylpentyl-Benzene	C12H18	162	Aromatik
29.98	1.08	Benzene, hexyl-	C12H18	162	Aromatik
30.71	7.77	Naphthalene, 1-methyl	C11H10	142	Aromatik
30.81	0.21	1,2,3-Trimethylindene	C12H14	158	Aromatik
30.98	3.39	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	142	Aromatik
31.94	6.64	Tetradecane	C14H30	198	Parafin
32.14	1.92	Naphthalene, 2-ethyl-	C12H12	156	Aromatik
33.23	6.82	Pentadecane	C15H32	212	Parafin
33.40	2.87	Naphthalene, 1-propyl-	C13H14	170	Aromatik
34.42	4.72	Hexadecane	C16H34	226	Parafin
34.69	1.30	9H-Fluorene (CAS)	C13H10	166	
34.90	2.08	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	180	
35.54	3.75	Heptadecane	C17H36	240	Parafin
36.23	2.33	9H-Fluorene, 1-methyl-	C14H12	180	
36.61	3.58	9H-Fluorene, 1-methyl-	C14H12	180	
37.61	3.55	Nonadecane	C19H40	268	Parafin
37.99	0.16	Naphthalene, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	C16H16	208	Aromatik
38.57	2.76	Eicosane	C20H42	282	Parafin
39.49	1.67	Hencicosane	C21H44	296	Parafin
40.36	1.00	Docosane	C22H46	310	Parafin
41.20	0.48	Tricosane (CAS)	C23H48	324	Parafin
42.01	0.30	Tetracosane	C24H50	338	Parafin
42.78	0.23	Pentacosane	C25H52	352	Parafin
43.53	0.15	Hexacosane	C26H54	366	Parafin
44.45	0.14	Heptacosane	C27H56	380	Parafin



Şekil 4.99. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ve ikinci kez ısı-katalitik deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramından alınan bileşik gruplarının karbon sayısının %alan ile değişimi.

Şekil 4.99'da CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ısı-katalitik sistemde elde edilen sıvının ikinci kez bozundurulması ürünlerinin karbon sayıları dağılımı verilmiştir. Şekilde dikkat çeken birinci nokta daha önceki deneylerde alınansıvıların hiçbirinde bu kadar aromatik ürünün olmayışdır. Şekilde, aromatik grupların karbon sayısının C6-C13 aralığında olduğu bulunmuştur. Oluşan siklik bileşiklerin dar bir alanda olduğu ve karbon sayısı aralığının C6-C13 olduğu görülmüştür. Olefinlerin belli bir bölgede kümelendikleri ve karbon sayılarının C5-C11 aralığında olduğu da aynı grafikten okunmaktadır. Bu koşullarda oluşan parafinlerin geniş karbon aralığında (C4-C27) oldukları ve özellikle son kısımlarda parfinlerin bulunmadığı, şekilden çıkarılabilecek sonuçlardır.



Şekil 4.100. CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ısı-katalitik deney sisteminde bir defa (CoMo) ve iki defa (2CoMo) bozundurma deneyinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramından alınan bileşen gruplarının dağılımı.

Şekil 4.100'de CoMo katalizörlüğünde iki kademeli ısı-katalitik deney sisteminde bir defa (CoMo) ve iki defa (2CoMo) bozundurma deneyinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramından alınan bileşen gruplarının dağılımı verilmiştir. Şekilde, bir defadaki bozundurma deneyinde, parafinlerin diğer bileşik gruplara göre daha yüksek oranda oluştukları siklik grupların ise oldukça az oranda buldukları görülmektedir. Olefin grupların parafinlerden sonra en fazla oranda meydana geldikleri, aromatiklerin ise yaklaşık % 5 kadar oldukları görülmektedir. Birinci bozundurmada elde edilen sıvı ürünlerin ikinci defa aynı reaktör sisteminde bozundurulması sonucu oluşan ürün dağılımına baktığımızda, parafinlerin önemli oranda, olefinlerin yaklaşık yarıya düştüğü bunun yanında aromatik grupların % 5'den yaklaşık %33'e, siklik bileşenlerin ise yaklaşık % 2'den % 8'e kadar çıktıkları görülmektedir. Aromatik grupların bu kadar fazla olması, katalizörün aktifliği ve ikincil bozundurmanın çok etkin olması ile açıklanabilir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda, başlıca üç sıvı fraksiyonu mevcuttur. Bunlar, reaksiyondan alınan toplam sıvı ürünün, vakum altında destilasyonu sonucunda alınan hafif, ağır fraksiyonlar ve destile edilemeyen bakiye üründür. Hafif fraksiyon, destilasyonda ilk damlanın geldiği sıcaklık ile 180 °C sıcaklık aralığında alınmıştır. Ağır fraksiyon sıcaklığı ise, 180 –290 aralığında alınmış geri kalan kısım ise destile edilemeyen bakiye üründür.

- Yaptığımız deneysel çalışmalarda; toplam sıvı veriminin, düşük sıcaklık, yüksek hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda en yüksek değerde oluştuğu görülmüştür. 350 °C sıcaklıkta %98,5, 375 °C sıcaklıkta %97 ve 400 °C sıcaklıkta ise %100 bulunmuştur. Aynı sıcaklıklarda, regresyon analizi ile elde edilen denklemler kullanılarak çizilen grafiklerden sırasıyla % 100, %102 ve %105 olarak elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, 400 °C sıcaklıkta hava akış hızının düşürülmesi ile sıvı ürün verimi %74'e düştüğü görülmüştür.

- Bu deneyler sonucunda, yüksek sıvı verimi için, hava akış hızının yüksek tutulması gerektiği bulunmuştur. Buna reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin ikinci, üçüncü vs. gibi parçalanmaların, hava akış hızı ile ürünlerin hızlı bir şekilde reaksiyon ortamı dışına alındığı şeklinde yorumlayabiliriz. Ayrıca 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarında elde edilen GC/MS kromatogramları incelendiğinde (şekil 4.91), düşük sıcaklıkta (350 °C) elde edilen sıvının ortalama C sayısının 14, yüksek sıcaklık (400 °C) için ise 17 olduğu tesbit edilmiştir. Aynı koşullarda GC/MS analizleri sonucunda elde edilen sıvı bileşimine baktığımızda, 350 °C sıcaklıkta alkol ve karbonil bileşiklerinin 400 °C sıcaklığa göre daha fazla olduğu (çizelge 4.5) saptanmıştır.

- Sıvı ürünün düşük sıcaklıkta daha fazla hafif ürün içerdiği, reaksiyon sıcaklığının artması ile karbon sayısının artacağı belirlenmiştir. Bu sonucu, hafif fraksiyonun ve ağır fraksiyonun sıcaklıkla değişimi incelendiğinde (şekil 4.34 – 4.38), sıcaklık artışı ile hafif ürün veriminin azalması ve buna karşın ağır ürün veriminin artması ise deneysel sonuçların (çizelge 4.1) regresyon analiz sonuçlarıyla tam uyum içinde olduğunu

göstermektedir. Bu sonuçlardan hifif ve ağır fraksiyon veriminin hangi koşullarda daha yüksek olacağı ortaya konmuştur..

- Asit sayısı değişimine baktığımızda; hava akış hızı ile sıvı ürün asit sayısının arttığı, reaksiyon sıcaklığı ile değişim incelendiğinde ise düşük reaksiyon sıcaklığı ve düşük hava akış hızında (350 °C, 0.15 l/min) asit sayısının 30 civarında ve reaksiyon süresi ile fazla değişmediği gözlenmiştir. 0.60 l/min , 350 °C sıcaklık ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda asit sayısı 64 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda deneysel değer 60 bulunmuştur. Sıcaklık yükseldikçe, diğer koşullar sabit kaldığında, asit sayısının düştüğü ve 400 °C sıcaklıkta (çalışmalarda uygulanan en yüksek sıcaklık) bulunan asit sayılarının diğer sıcaklıklara göre en düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre daha fazla karboksilli asit oluşması için düşük sıcaklık ve yüksek hava akış hızı kullanılması gereği ortaya konmuştur.

- Hafif (C5-C9) ve ağır (C10-C20) fraksiyonların asit sayısına baktığımızda, reaksiyonun ilerlemesi ile hafif fraksiyonun asit sayısının fazla değişmediği, ancak reaksiyon sıcaklığının artması ile daha düşük asit sayısı değerleri elde edildiği ve hava akış hızının artması ile asit sayısının önemli oranda arttığı görülmüştür. Dolayısıyla hafif fraksiyonun asit sayısının yüksek olması için düşük sıcaklık, yüksek hava akış hızı ve uzun reaksiyon süresinde çalışılması gereği belirlenmiştir. Düşük hava akış hızı ve yüksek reaksiyon sıcaklığında ağır fraksiyonun asit sayısının düştüğü görülmüştür. Yüksek hava akış hızı ve düşük sıcaklıklarda ağır fraksiyonun asit sayısının daha yüksek olduğu bulunmuştur. Regresyon analiz yöntemi uygulanarak elde edilen verilerle deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmüştür.

- Yarı-kesikli deney sisteminde; 350 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi, 0.60 l/min hava akış hızında yaptığımız deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün asit sayısı 64 bulunmuştur. Elde ettiğimiz sıvının ortalama karbon sayısının C13 olduğu tesbit edilmiştir. Bu karbon sayısı ve bulunan asit sayısı kullanılarak yapılan hesapla bulunan karboksilli asit ağırlıkça %26 olarak bulunmuştur. Aynı sıvı karışımında alkol oranı yaklaşık % 37., karbonil bileşikler oranı 34% ve az da olsa eterlerin bulunduğunu düşündüğümüzde, bu koşullarda yapmış olduğumuz çalışmalarda alınan sıvıların

oksidasyonla daha faydalı ürünlerin elde edilmesi, çalışmalarının önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

- Verilen sonuçlara göre; en yüksek sıvı ürün verimi deneysel olarak 400 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda %101 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda regresyon analizi ile elde edilen denklemden %106 olarak belirlenmiştir.
- Asit sayısının en yüksek değeri, 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda 60 olarak bulunmuştur. Regresyon analizi yapılarak elde edilen denklemden de aynı koşullarda en yüksek asit sayısı 64 olarak bulunmuştur. Sıvı ürün verimi ve asit sayısının birbirinden bağımsız olduğu ve farklı koşullarda en yüksek değerlerinde oluştuğu belirlenmiştir.
- Sıvı üründe peroksit sayısının tayini, önemli olup oksidasyon sonucunda alkol, eter, karbonil grubu içeren bileşiklerin oluşabileceğini gösteren önemli bir parametredir.
- Sıvı ürün Peroksit sayısının değişimini incelediğimizde; reaksiyon süresinin artması ile fazla bir değişiklik olmadığı; yüksek hava akış hızı ile ise peroksit sayısının arttığı görülmüştür. Hava akış hızının asit sayısına benzer etkileri peroksit sayısında da görülmektedir. 350 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 0.60 l/min hava akış hızında maksimum peroksit sayısı 125 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda regresyon analizi ile bulunan değer ise 132 dir (çizelge 4.1) .
- Sıvı ürünün İyot sayısı değişimi incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda reaksiyon süresinin ilerlemesi ile sıvı ürün iyot sayısının azaldığı görülmüştür. Hava akış hızı ile değişim incelendiğinde özellikle düşük sıcaklıklarda sıvı ürün iyot sayısında önemli oranda azalma olduğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının artması ile iyot sayısında asit sayısı ve peroksit sayısındaki gibi belirgin bir değişim olmamaktadır. Deneysel olarak bulunan değerlerle regresyon analizi sonucu elde edilen denklemlerden bulunandğerlerin uyumlu olduğu bulunmuştur.

- Bütün bu sonuçları birlikte değerlendirdiğimizde, asit sayısı, peroksit sayısı ve iyot sayısı değişimlerinin uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca, sıvı ürünün destilasyonu sonucu oluşan fraksiyonların verimlerinin ve sıvı ürün ile bu fraksiyonların asit sayısı değişimlerinin birbirleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

- Deneysel olarak sıvı ürünün peroksit sayısının en yüksek bulunduğu koşullarda asit sayısı da en yüksek değerinde bulunmuştur. Bu koşullarda deneysel olarak asit sayısı 60, peroksit sayısı 138, İyot sayısı 52 olarak bulunmuştur ki bu iyot sayısının değeri en düşük değeri olmaktadır. Sıvı ürün için en yüksek iyot sayısı değeri 350 °C sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve 1 saatlik reaksiyon sürecinde deneysel olarak 68 hesaplanırken, aynı koşullarda regresyon analizi ile elde edilen denklemden 70 olarak bulunmuştur. Aynı deneyde, iyot sayısının en düşük, asit sayısı ve peroksit sayılarının en yüksek çıkmasının bir nedeni de alfa olefinlerin oksidasyon reaksiyonlarını daha kolay verdiği şeklinde yorumlanabilir.

- Destilasyon sonucu oluşan hafif (C5-C9) fraksiyonun verimi deneysel olarak; 400 °C sıcaklık, 0.15 l/min hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon sürecinde %74.7 olarak elde edilirken, regresyonla elde edilen denklemden aynı koşullarda %76 olduğu belirlenmiştir. C10-C20 fraksiyonunun en yüksek verimi deneysel olarak; 400 °C sıcaklık, 0.60 l/min hava akış hızı ve 2 saatlik reaksiyon sürecinde %55 olarak elde edilirken, regresyon denkleminde aynı koşullarda %53 olarak bulunmuştur.

- Yüksek asit sayısı ve düşük molekül ağırlıklı ürün elde edebilmek için düşük sıcaklık (350 °C) ve yüksek hava akış hızında çalışmak gerektiği bulunmuştur. Yüksek sıvı verimi ve yüksek karbon sayılı ürün elde etmek için de yüksek sıcaklıkta (400 °C) çalışılması gerekmektedir.

- Bu çalışmaların katalizör ve kinetik çalışmalarla çok daha verimli ve uygulanabilir konuma getirileceği açık bir şekilde ortaya konmuş bulunmaktadır.

- Sürekli deney sisteminde iki kademeli deney sisteminde ısı-katalitik olarak yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sisteminde analizlenmesi ile elde edilen

ürünlerin daha çok olefin ve parafin karakterli yapıda oldukları belirlenmiştir. Aynı çalışmada katalizör olarak bakır oksit kullanılması durumunda elde edilen sıvı ürünlerin karbon sayısının C16-C27 aralığında olduğu belirlenmiştir.

- CoMo katalizörü kullanılması halinde, polietilenin bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin karbon sayılarının bakır oksit kullanılmasına göre daha dar bir alanda olduğu, oluşan siklik bileşiklerin karbon sayısı aralığının C6-C13 olduğu görülmüştür. Olefinlerin belli bir bölgede kümelenedikleri ve karbon sayılarının C5-C11 ancak son ürünlerin karbon sayısının bakır oksite göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu koşullardaki ürünün ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 277 olarak bulunmuştur. Bakır oksit katalizörü kullanılması durumunda ise elde edilen sıvının ortalama molekül ağırlığının 260 olduğu belirlenmiştir.

- CoMo katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünler ikinci kez aynı sistemde bozundurulduğu zaman elde edilen ürünlerin içinde aromatik grubu bileşiklerin çok büyük miktarda oluştuğu dikkat çekici bir nokta olmuştur.

- Bütün bunların sonucunda, polietilen plastiklerin bozundurulması neticesinde, elde edilecek ürünlerin karbon sayılarının dağılımlarını aromatik, siklik, parafinik, olefinik grupların hangilerinin öncelikle elde edilebileceği şartların, netleşebilmesi için katalizörlerle daha ileri kinetik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Yaptığımız çalışmalarda yukarıda belirttiğimiz grupların ağırlıklı olarak ayrı ayrı elde edilebileceği bulunmuştur. Ayrıca, ısıl parçalanma ile elde edilen olefinler ve parafinlerin değerlendirilmesi amacıyla; alfa olefinlerin polimerizasyonu, oksidasyon sonucu parafinlerin alkollere dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilecek, önemli değeri olan ürünlerin elde edilebilirliğinin çalışılmasının devamında fayda vardır.

KAYNAKLAR

- Abdous M., Sharifi – Sanjani N., Bataille P. 1999. "oxidation of Polypropylene in a Solution of Monochlorobenzene", " Journal of Applied Polymer Science, 74; 3417-3424.
- Aguado J., Serrano D. P., Escala J. M., Garagorri E. 2002. "Catalytic conversion of LDPE using a continuous screw kiln reactor", *Catalysis Today*, 75; 257-262.
- 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.
- Ali, S., Gerforth A. A., Harris D. H., Rawlence D. J., Uemichi Y. 2002. "Polymer Waste Recycling over "used" Catalysts", *Catalyst Today*, 75; 247 – 255 .
- Anderson L. L., Liang J., Ding W. 1996. "Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post – Consumer Plastic Waste", *Fuel Processing Technology*, 51; 47-62.
- Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu "Plastik Ürünler Sanayii" DPT Yayınları, Ankara.
- Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu "Petrokimya Sanayii" DPT Yayınları, Ankara.
- Anonim. 2003. Shaal E. German Patent . 32705, 1884.
- Badilescu S., Badilescu I. I. 1991. "Infrared Spectroscopic Investigation of the Catalytic Oxidative Pyrolysis of Polyethylene" *Canadian Journal of Applied Spektroskopy*, 36 (3) ;61-64.
- Bagri, R., Williams, T. P. 2002. "Catalytic Pyrolysis of Polyethylene", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63; 29-41.
- BAYSAL B. 1994. "Polimer Kimyası", Genişletilmiş 2. Baskı, ODTÜ.
- Ding W., Liang J., Anderson L. L. 1997. "Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post-consumer Plastic Waste", *Fuel Processing Technology* 51; 47-62.

- Faravelli T., Bozzano G., Scassa C., Perego M., Fabini S., Ranzi E., Dante M. 1999. "Gas Product Distribution from PE Pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52; 87-103.
- Grieken van R., Serrano D. P., Aguado J., Garcia R., Rojo C. 2001. "Thermal and catalytic craking of PE under mild conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59; 127-142.
- Harlin A., Heino E. 1995. "Comparison of Rheological Properties of Cross-Linked and Thermal-Mechanically Degraded HDPE", *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, 33, 3; 479-486.
- Ibrahim M. M., Hopkins E., Seehra M. S. 1996. "Thermal and Catalytic Degradation of Comingled Plastics", *Fuel Processing Technology*, 49; 67-73.
- Imyanitov N.S., Rudkovsky. D.M. 1968. "Carbonylation of unsaturated compounds", *Chemistry, Leningrad*, , p.29 Russian.
- Ishihara Y., Nanbu H., Ikemura T. and Takesue T. 1990. "Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reaktor Sytem", *Fuel*, 69.
- Jacqueline A.1994 "Indusry and Environment" V:17, No:2.
- Kaminsky, W., Kim J. S. 1999. "Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics", " *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 127-134.
- Karaduman A. 1998. "Plastik Atıkların Geri Kazanımının Araştırılması", *Doktora Tezi*, , Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Karaduman A., Aktaş Z., Bilgesü A. Y. 1997. "Plastik Atıkların Yoğunluk Farkı ile Birbirlerinde Ayrılması", *XI. Ulusal Kimya Kongresi*, 16-20 Haziran, Yüzüncü Yı Üniversitesi, Van, 698.
- Karaduman, A., Şimşek, E. H., Çiçek B., Bilgesü A. Y. 2001. "Flash pyrolysis of PS wastes in a free-fall reactor under vacuum", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60; 179-186.
- Karaduman, A., Şimşek, E. H., Çiçek B., Bilgesü A. Y. 2002. "Thermal degradation of PS wastes in various solvents", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62; 273-280.
- Karayıldırım, T., Yanık J., Uçar S., Sağlam M., Yüksel M. 2001. "Conversion of Plastics /HVGO mixtures of Fuels by Two-step Processing", *Fuel Processing Technology*, 73; 23-35.

- Koç A., Bilgestü A. Y., Alibeyli R., Karaduman A. 2002. "AYPE Plastik Atıkların Isıl Bozundurulması Ürünlerinden Lineer Alkol Üretimi", 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-5; Ankara.
- Koç A., Bilgestü A. Y., Alibeyli R., Karaduman A., Şimşek E. H. 2002. "AYPE Plastik Atıkların Oksidatif Isıl Bozundurulması", 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-5; Ankara.
- Koo J. K., Kim S. W., Seo Y. H. 1991. "Characterisation of Aromatic Hydrocarbon Formation from Pyrolysis of PE - PS Mixtures", Resources, Conservation and Recycling, 5; 365-382.
- Korkmaz O. 1999. "Polietilenin Oksidatif ve İnert Atmosferde Bozunma Ürünlerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Kumar S. 1999. "Plastics Rubbers and Textiles in Municipal Solid Waste in U.S., Polymer - Plastic Technology and Engineering, 38 , 3; 401 - 410.
- Mastral, F. J., Esperanza, E., Garcia, P., and Juste, M. 2002. "Pyrolysis of HDPE in a fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63; 1-15.
- Masuda T., Kushino T., Matsuda T., Mukai S. R., Hashimoto K., Yoshida S. 2001. "Chemical Recycling of Mixture of Waste Plastics using a new Reactor System with Stirred Heat Medium Particles in Steam Atmosphere", Chemical Engineering Journal, 82; 173-181.
- Metin E., Gaskell D. J., Pasin B., Uğur, N. 1996. "Entegre Atık Yönetimi" UKMK2. İTÜ, İstanbul,
- Onu P., Vasile C., Ciocilteu S., Iojoiu E., Darie H. 1999. "Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropylene", " Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 49; 145-153.
- Özdemir O. 1996. "Atık Plastiklerin Isıl Bozundurulması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Pandey G. C., Singh B. P., Kulshreshtha A. K. 1990. "Morphological Characterisation of Autoclave and Tubular LDPE by High Temperature IR Spectroscopy" Polymer Testing, 9; 341-351.
- Perry R. H., 1973. "Chemical Engineers' Handbook" McGraw-Hill, 2-74.

- Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I. 1999. "Pyrolysis of Plastic Wastes. 2. Effect of Catalyst on Product Yield", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 57-71.
- Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I. 2001. "Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 39-55.
- Radhakrishnan T. S. 2000. "Pyrolysis and Thermo – Oxidative Degradation of Polycyclopentadiene (PCCD)", *Journal of Applied Polymer Science*, 76; 635-641.
- Ribakov V.A., Nalimov A.M., Ogorodnikov S.K. *Russian Journal of Applied Chemistry*, '8, 1835-38 (1976) (in Russian).
- Ribakov V.A., Nalimov A.M., Ogorodnikov S.K.. 1977. *Russian Journal of Applied Chemistry, Russian*, '3, 619 – 21.
- Saçak M. 2002. "Polimer Teknolojisi", Gazi Yayınları, Ankara.
- Sakata Y., Uddin Md. A., Muto A. 1999. "Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by Using Solid Acid and non-acid Catalyst", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 135-155.
- Santos A. S. F., Agnelli J. A. M., Trivisan D. W., Manrich S. 2002. "Degradation and Stabilisation of polyolefines from municipal plastic waste during multiple extrusion under different progressing conditions" *Polymer Degradation and Stability*, 77; 441-447.
- 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.
- Scott D. S., Czernic S. K., Piskorz J., Radlein A. G. 1990. "Fast Pyrolysis of Plastic Wastes" *Energy and Fuels* 4; 407-411.
- Scott D. S., Majerski P., Piskorz J., Radlein D., Barnickel M. 1999. "Production of Liquid Fuels from Waste Plastics", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77; 55-63.
- Sorum L., Gronli M. G., Hustad J. E. 2001. "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Municipal Solid Waste", *Fuel*, 80; 1217-1227.
- Walendziewski J., Steinirger M. 2001. "Thermal and Catalytic Conversion of Waste polyolefines", *Catalysis Today*. 65; 88-93.

- Walendziewski, J. 2002. "Engine Fuel Derived From Waste Plastics by Thermal and Treatment" *Fuel*, 81; 473 – 481.
- Watanabe M., Mochiduhi M., Sawamoto S., Adchiri T., Arici K. 2001. "Partial Oxidation of n-Hegzadecane and Polyethylene in Supercritical Water", *Journal of Supercritical Fluids*, 20; 257-266.
- Williams G., Kamal M. R., Cooper D. G. 1993. "Thermo-Oxidative Degradation of LLDPE Melts", *Polymer Degradation and Stability*, 42; 61-68.
- Williams P. T., Williams E. A. 1999. "Fluidised bed Pyrolysis of LDPE to Produce Petrochemical Feedstock" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51; 107-126.
- Yu J., Li H., Zhang M., Zhang M. 2002. "Study on Degradation Mechanism of Polyethylene Film Containing Additives with Metal Ions at a Simulated Composting Temperature" *Journal of Applied Polymer Science*, 75; 523-527



E K L E R

EK 1. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürün verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilenn polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	200
EK 2. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C5-C9 (hafif fraksiyon) fraksiyonu verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilenn polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	202
EK 3. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C10-C20 (ağır fraksiyon) fraksiyonu verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilenn polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	204
EK 4. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	206
EK 5. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C5-C9 (hafif fraksiyon) fraksiyonu asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	208
EK 6. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C10-C20 (ağır fraksiyon) fraksiyonu asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	210
EK 7. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün peroksit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	212
EK 8. analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.....	214
EK 9. Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda elde edilen sıvı ürün verimi, asit sayısı ve peroksit sayısının dönüm noktası sıcaklıklarını veren program.....	216
EK 10. 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min ve 2 saat reaksiyon süresi koşullarında yapılan deneylerde elde edilen sıvının destilasyonu ile oluşan fraksiyonların GC/MS kromatogramı.....	218

EK 1. Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürün verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

[Variables]

x1=col(1)

x2=col(2)

x3=col(3)

y=col(4)

[Parameters]

a = 1 ' {{previous: -761,909}}

b = 2 ' {{previous: 636,868}}

c = 1,5 ' {{previous: 2,17052}}

d = 0,2 ' {{previous: 241,355}}

e = 0,4 ' {{previous: -1,5704}}

h = 0,02 ' {{previous: 19,2559}}

g = 0,001 ' {{previous: -0,64665}}

y1 = 0,0001 ' {{previous: 0,0418121}}

b1 = 0,0002 ' {{previous: 0,593832}}

c1 = 0,0003 ' {{previous: 0,0674554}}

[Equation]

f=a+b*x1+c*x2+d*x3+e*x1*x2+h*x1*x3+g*x2*x3

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

[Constraints]

[Options]

tolerance=0,000100

stepsize=200

iterations=200

R = 0,96480081 Rsqr = 0,93084061 Adj Rsqr = 0,72336244

Standard Error of Estimate = 14,3214

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	-761,9093	273,2656	-2,7882	0,1082	
b	636,8679	344,9776	1,8461	0,2062	
c	2,1705	0,7240	2,9980	0,0956	
d	241,3554	153,1710	1,5757	0,2558	
e	-1,5704	0,9002	-1,7446	0,2232	
h	19,2559	45,0077	0,4278	0,7104	
g	-0,6467	0,4051	-1,5964	0,2515	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	5521,0692	920,1782	4,4865	0,1935
Residual	2	410,2032	205,1016		
Total	8	5931,2724	741,4090		

EK 1 (devam)

PRESS = 5146,7927

Durbin-Watson Statistic = 1,0651

Normality Test: Failed (P = 0,0007)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,7418)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 0,9985

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
1	28,7738	-4,7738	-0,3333	-0,8944	-0,8165
2	93,1894	0,3106	0,0217	0,0582	0,0412
3	46,6899	0,3101	0,0216	0,0581	0,0411
4	78,7730	-4,7730	-0,3333	-0,8943	-0,8163
5	76,6908	0,3092	0,0216	0,0579	0,0410
6	105,7722	-4,7722	-0,3332	-0,8941	-0,8161
7	103,2721	-4,7721	-0,3332	-0,8941	-0,8160
8	100,0210	0,3090	0,0216	0,0579	0,0410
9	79,1478	17,8522	1,2465	1,3222	2,6344

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFBETS
1	0,7086	0,8611	-2,0331
2	0,0030	0,8611	0,1026
3	0,0030	0,8611	0,1024
4	0,7083	0,8611	-2,0325
5	0,0030	0,8611	0,1021
6	0,7081	0,8611	-2,0320
7	0,7081	0,8611	-2,0318
8	0,0030	0,8611	0,1020
9	0,0312	0,1111	0,9314

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
1	28,7738	-28,4070	85,9546	-55,2896	112,8372
2	93,1894	36,0086	150,3702	9,1260	177,2528
3	46,6899	-10,4909	103,8708	-37,3735	130,7533
4	78,7730	21,5922	135,9538	-5,2904	162,8364
5	76,6908	19,5099	133,8716	-7,3726	160,7542
6	105,7722	48,5914	162,9531	21,7088	189,8357
7	103,2721	46,0912	160,4529	19,2087	187,3355
8	100,0210	42,8402	157,2018	15,9576	184,0844
9	79,1478	58,6078	99,6877	14,1947	144,1008

EK 2: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C5-C9 (hafif fraksiyon) fraksiyonu verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilenn polinomial denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

```
[Variables]
x1=col(1)
x2=col(2)
x3=col(3)
y=col(4)
[Parameters]
a = 1 ' {{previous: 211,949}}
b = 2 ' {{previous: 250,334}}
c = 1,5 ' {{previous: -0,392331}}
d = 0,2 ' {{previous: -123,416}}
a1 = 0,0001 ' {{previous: -0,644446}}
b1 = 0,0002 ' {{previous: 0,349999}}
c1 = 0,0003 ' {{previous: -40,2223}}
[Equation]
f=a+b*x1+c*x2+d*x3+a1*x1*x2+b1*x2*x3+c1*x1*x3
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
[Constraints]
[Options]
tolerance=0,000100
stepsize=200
iterations=200
```

R = 0,99859755 Rsqr = 0,99719707 Adj Rsqr = 0,98037947

Standard Error of Estimate = 2,0125

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	211,9492	75,0652	2,8235	0,2167	
b	250,3340	74,8265	3,3455	0,1849	
c	-0,3923	0,1837	-2,1353	0,2788	
d	-123,4163	32,1263	-3,8416	0,1621	
a1	-0,6444	0,1744	-3,6962	0,1682	
b1	0,3500	0,0785	4,4609	0,1404	
c1	-40,2223	8,7178	-4,6138	0,1359	

PRESS = 10262576274191028,0000

Durbin-Watson Statistic = 1,4500

Normality Test: Failed (P = 0,0015)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,7941)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 1,0000

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
2	64,4500	-0,4500	-0,2236	-1,0000	(+inf)
3	64,4500	-0,4500	-0,2236	-1,0000	0,0000
4	75,0000	-0,0000	-0,0000	-2,5839	(+inf)
5	64,4500	-0,4500	-0,2236	-1,0000	0,0000
6	43,0000	-0,0000	-0,0000	-8,4947	(+inf)
7	39,4000	-0,0000	-0,0000	-16,4286	(+inf)
8	35,4500	-0,4500	-0,2236	-1,0000	0,0000
9	57,2000	1,8000	0,8944	1,0000	(+inf)

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFFITS
2	2,7143 0,9500	(+inf)	
3	2,7142 0,9500	0,0000	
4	-791223402446,4434	1,0000	(+inf)
5	2,7142 0,9500	0,0000	
6	32329862077844,8750	1,0000	(+inf)
7	-328874550252202,3700	1,0000	(+inf)
8	2,7142 0,9500	0,0000	
9	0,0357 0,2000	(+inf)	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
2	64,4500	39,5267	89,3733	28,7424	100,1576
3	64,4500	39,5267	89,3733	28,7424	100,1576
4	75,0000	49,4293	100,5707	38,8375	111,1625
5	64,4500	39,5267	89,3733	28,7424	100,1576
6	43,0000	17,4293	68,5708	6,8375	79,1625
7	39,4000	13,8293	64,9708	3,2375	75,5625
8	35,4500	10,5267	60,3733	-0,2576	71,1576
9	57,2000	45,7644	68,6356	29,1886	85,2113

EK 3: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C10-C20 (ağır fraksiyon) fraksiyonu verimi için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

```
[Variables]
x1=col(1)
x2=col(2)
x3=col(3)
y=col(4)
[Parameters]
a = 1 ' {{previous: -150,095}}
b = 2 ' {{previous: -146,789}}
c = 1,5 ' {{previous: 0,466314}}
d = 0,2 ' {{previous: 66,5523}}
a1 = 0,0001 ' {{previous: 0,39978}}
b1 = 0,0002 ' {{previous: -0,200125}}
c1 = 0,0003 ' {{previous: 31,991}}
[Equation]
f=a+b*x1+c*x2+d*x3+a1*x1*x2+b1*x2*x3+c1*x1*x3
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
[Constraints]
[Options]
tolerance=0,000100
stepsize=200
iterations=200
```

R = 0,99656588 Rsqr = 0,99314356 Adj Rsqr = 0,95200492

Standard Error of Estimate = 3,1305

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	-150,0948	116,7682	-1,2854	0,4209	
b	-146,7885	116,3968	-1,2611	0,4268	
c	0,4663	0,2858	1,6315	0,3501	
d	66,5523	49,9742	1,3317	0,4100	
a1	0,3998	0,2712	1,4740	0,3795	
b1	-0,2001	0,1220	-1,6397	0,3486	
c1	31,9910	13,5610	2,3590	0,2552	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	1419,5150	236,5858	24,1414	0,1545
Residual	1	9,8000	9,8000		
Total	7	1429,3150	204,1879		

PRESS = 1212999808562726900,0000

Durbin-Watson Statistic = 1,4480

Normality Test: Failed (P = 0,0015)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,6620)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 1,0000

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
2	29,7001	-0,7001	-0,2236	-1,0001	(+inf)
3	14,6994	-0,6994	-0,2234	-0,9991	0,0000
4	21,0009	-0,0009	-0,0003	-249,5569	(+inf)
5	24,6987	-0,6987	-0,2232	-0,9982	0,0000
6	50,0015	-0,0015	-0,0005	-313,7310	(+inf)
7	40,4018	-0,0018	-0,0006	-337,1119	(+inf)
8	55,6984	-0,6984	-0,2231	-0,9977	0,0000
9	31,1991	2,8009	0,8947	1,0003	(+inf)

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFFITS
2	2,7147 0,9500	(+inf)	
3	2,7097 0,9500	0,0000	
4	6494053859211646,0000 1,0000		(+inf)
5	2,7044 0,9500	0,0000	
6	5682448178027645,0000 1,0000		(+inf)
7	5505689463297777,0000 1,0000		(+inf)
8	2,7016 0,9500	0,0000	
9	0,0357 0,2000	(+inf)	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
2	29,7001	-9,0695	68,4696	-25,8451	85,2452
3	14,6994	-24,0702	53,4690	-40,8458	70,2446
4	21,0009	-18,7758	60,7777	-35,2519	77,2537
5	24,6987	-14,0708	63,4683	-30,8465	80,2439
6	50,0015	10,2248	89,7783	-6,2513	106,2543
7	40,4018	0,6251	80,1785	-15,8510	96,6546
8	55,6984	16,9288	94,4679	0,1532	111,2436
9	31,1991	13,4104	48,9878	-12,3741	74,7724

EK 4: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

[Variables]

x1=col(1)

x2=col(2)

x3=col(3)

y=col(4)

[Parameters]

a = 1 ' {{previous: -66,0155}}

b = 2 ' {{previous: 509,486}}

c = 1,5 ' {{previous: 0,251928}}

d = 0,2 ' {{previous: 50,9694}}

e = 0,4 ' {{previous: -1,31122}}

h = 0,02 ' {{previous: 12,2213}}

g = 0,001 ' {{previous: -0,150139}}

y1 = 0,0001 ' {{previous: 0,0418121}}

b1 = 0,0002 ' {{previous: 0,593832}}

c1 = 0,0003 ' {{previous: 0,0674554}}

[Equation]

f=a+b*x1+c*x2+d*x3+e*x1*x2+h*x1*x3+g*x2*x3

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

[Constraints]

[Options]

tolerance=0,000100

stepsize=200

iterations=200

R = 0,97218092 Rsqr = 0,94513573 Adj Rsqr = 0,78054294

Standard Error of Estimate = 7,7862

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	-66,0155	148,5684	-0,4443	0,7002	
b	509,4864	187,5566	2,7164	0,1130	
c	0,2519	0,3936	0,6400	0,5877	
d	50,9694	83,2756	0,6121	0,6028	
e	-1,3112	0,4894	-2,6793	0,1156	
h	12,2213	24,4697	0,4994	0,6670	
g	-0,1501	0,2202	-0,6817	0,5658	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	2088,7500	348,1250	5,7423	0,1557
Residual	2	121,2500	60,6250		
Total	8	2210,0000	276,2500		

PRESS = 6235,0262

Durbin-Watson Statistic = 2,5394

Normality Test: Failed (P = 0,0258)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,7086)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 0,9994

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
1	29,9972	-3,9972	-0,5134	-1,3775	-4,3026
2	25,2525	3,7475	0,4813	1,2915	2,2411
3	30,2510	3,7490	0,4815	1,2920	2,2465
4	17,9993	-3,9993	-0,5136	-1,3782	-4,3486
5	58,2486	3,7514	0,4818	1,2928	2,2550
6	24,0015	-4,0015	-0,5139	-1,3790	-4,3968
7	64,0020	-4,0020	-0,5140	-1,3792	-4,4081
8	22,2479	3,7521	0,4819	1,2930	2,2576
9	34,0000	1,0000	0,1284	0,1362	0,0968

Influence Diagnostics:

Row	Cook's Dist		Leverage	DFBETS
1	1,6806	0,8611	-10,7133	
2	1,4773	0,8611	5,5803	
3	1,4785	0,8611	5,5937	
4	1,6825	0,8611	-10,8279	
5	1,4803	0,8611	5,6150	
6	1,6843	0,8611	-10,9479	
7	1,6847	0,8611	-10,9760	
8	1,4809	0,8611	5,6214	
9	0,0003	0,1111	0,0342	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
1	29,9972	-1,0908	61,0851	-15,7062	75,7005
2	25,2525	-5,8355	56,3404	-20,4509	70,9558
3	30,2510	-0,8370	61,3389	-15,4524	75,9543
4	17,9993	-13,0886	49,0872	-27,7041	63,7027
5	58,2486	27,1607	89,3366	12,5452	103,9520
6	24,0015	-7,0864	55,0894	-21,7019	69,7049
7	64,0020	32,9141	95,0899	18,2986	109,7054
8	22,2479	-8,8400	53,3359	-23,4555	67,9513
9	34,0000	22,8329	45,1671	-1,3135	69,3135

EK 5: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C5-C9 (hafif fraksiyon) fraksiyonu asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomial denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

[Variables]

x1=col(1)

x2=col(2)

x3=col(3)

y=col(4)

[Parameters]

a = 1 ' {{previous: 124,051}}

b = 2 ' {{previous: 392,136}}

c = 1,5 ' {{previous: -0,277588}}

d = 0,2 ' {{previous: -34,6035}}

a1 = 0,0001 ' {{previous: -0,982278}}

b1 = 0,0002 ' {{previous: 0,0779685}}

c1 = 0,0003 ' {{previous: 13,1089}}

[Equation]

f=a+b*x1+c*x2+d*x3+a1*x1*x2+b1*x2*x3+c1*x1*x3

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

[Constraints]

[Options]

tolerance=0,000100

stepsize=200

iterations=200

R = 0,99146823 Rsqr = 0,98300924 Adj Rsqr = 0,88106470

Standard Error of Estimate = 6,4846

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	124,0511	241,8768	0,5129	0,6983	
b	392,1363	241,1075	1,6264	0,3510	
c	-0,2776	0,5920	-0,4689	0,7209	
d	-34,6035	103,5180	-0,3343	0,7946	
a1	-0,9823	0,5618	-1,7484	0,3307	
b1	0,0780	0,2528	0,3084	0,8096	
c1	13,1089	28,0907	0,4667	0,7220	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	2432,8250	405,4708	9,6426	0,2416
Residual	1	42,0500	42,0500		
Total	7	2474,8750	353,5536		

PRESS = 232810027878724220,0000

Durbin-Watson Statistic = 1,4498

Normality Test: Failed (P = 0,0015)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,4597)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 1,0000

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
2	11,4500	-1,4500	-0,2236	-1,0000	(+inf)
3	23,4499	-1,4499	-0,2236	-0,9999	0,0000
4	10,0002	-0,0002	-0,0000	-41,5756	(+inf)
5	56,4497	-1,4497	-0,2236	-0,9998	0,0000
6	17,0004	-0,0004	-0,0001	-44,9288	(+inf)
7	57,0005	-0,0005	-0,0001	-56,1661	(+inf)
8	21,4496	-1,4496	-0,2235	-0,9997	0,0000
9	28,1998	5,8002	0,8945	1,0000	(+inf)

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFFITS
2	2,7143 0,9500	(+inf)	
3	2,7137 0,9500	0,0000	
4	340295177553295,1200	1,0000	(+inf)
5	2,7131 0,9500	0,0000	
6	162338233607860,8100	1,0000	(+inf)
7	288295835388248,0600	1,0000	(+inf)
8	2,7127 0,9500	0,0000	
9	0,0357 0,2000	(+inf)	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
2	11,4500	-68,8583	91,7584	-103,6078	126,5078
3	23,4499	-56,8585	103,7582	-91,6080	138,5077
4	10,0002	-72,3944	92,3948	-106,5234	126,5238
5	56,4497	-23,8587	136,7580	-58,6081	171,5075
6	17,0004	-65,3942	99,3950	-99,5232	133,5240
7	57,0005	-25,3942	139,3951	-59,5231	173,5240
8	21,4496	-58,8588	101,7579	-93,6082	136,5074
9	28,1998	-8,6482	65,0478	-62,0590	118,4586

EK 6: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün C10-C20 (ağır fraksiyon) fraksiyon. asit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiya uenkiem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

```
[Variables]
x1=col(1)
x2=col(2)
x3=col(3)
y=col(4)
[Parameters]
a = 1' {{previous: 27,1447}}
b = 2' {{previous: 97,5727}}
c = 1,5' {{previous: -0,0552796}}
d = 0,2' {{previous: 33,4423}}
a1 = 0,0001' {{previous: -0,231149}}
b1 = 0,0002' {{previous: -0,0840214}}
c1 = 0,0003' {{previous: 1,77624}}
[Equation]
f=a+b*x1+c*x2+d*x3+a1*x1*x2+b1*x2*x3+c1*x1*x3
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
[Constraints]
[Options]
tolerance=0,000100
stepsize=200
iterations=200
```

R = 0,98318772 Rsqr = 0,96665809 Adj Rsqr = 0,76660663

Standard Error of Estimate = 4,0249

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	27,1447	150,1304	0,1808	0,8861	
b	97,5727	149,6529	0,6520	0,6322	
c	-0,0553	0,3675	-0,1504	0,9049	
d	33,4423	64,2525	0,5205	0,6945	
a1	-0,2311	0,3487	-0,6629	0,6273	
b1	-0,0840	0,1569	-0,5354	0,6870	
c1	1,7762	17,4356	0,1019	0,9354	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	469,6750	78,2792	4,8320	0,3348
Residual	1	16,2000	16,2000		
Total	7	485,8750	69,4107		

PRESS = 294313667828242500,0000

Durbin-Watson Statistic = 1,4497

Normality Test: Failed (P = 0,0015)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,7941)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 0,9996

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
2	5,9000	-0,9000	-0,2236	-1,0000	(+inf)
3	18,8999	-0,8999	-0,2236	-0,9999	0,0000
4	6,0002	-0,0002	-0,0000	-68,9956	(+inf)
5	22,8998	-0,8998	-0,2236	-0,9998	0,0000
6	9,0003	-0,0003	-0,0001	-56,0970	(+inf)
7	28,0003	-0,0003	-0,0001	-47,8681	(+inf)
8	9,8997	-0,8997	-0,2235	-0,9997	0,0000
9	14,3999	3,6001	0,8945	1,0000	(+inf)

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFBETS
2	2,7143 0,9500	(+inf)	
3	2,7137 0,9500	0,0000	
4	2141749461709668,2000	1,0000	(+inf)
5	2,7130 0,9500	0,0000	
6	327394154237644,9400	1,0000	(+inf)
7	126214951034927,9100	1,0000	(+inf)
8	2,7126 0,9500	0,0000	
9	0,0357 0,2000	(+inf)	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
2	5,9000	-43,9465	55,7466	-65,5152	77,3152
3	18,8999	-30,9467	68,7465	-52,5153	90,3151
4	6,0002	-45,1413	57,1416	-66,3248	78,3251
5	22,8998	-26,9468	72,7463	-48,5154	94,3150
6	9,0003	-42,1412	60,1418	-63,3247	81,3253
7	28,0003	-23,1412	79,1418	-44,3247	100,3253
8	9,8997	-39,9468	59,7463	-61,5155	81,3149
9	14,3999	-8,4713	37,2710	-41,6228	70,4225

EK 7: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün peroksit sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomial denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

```
[Variables]
x1=col(1)
x2=col(2)
x3=col(3)
y=col(4)
[Parameters]
a = 1' {{previous: -253,993}}
b = 2' {{previous: 1295,4}}
c = 1,5' {{previous: 0,639099}}
d = 0,2' {{previous: 178,487}}
e = 0,4' {{previous: -2,93294}}
h = 0,02' {{previous: -51,1078}}
g = 0,001' {{previous: -0,419525}}
y1 = 0,0001' {{previous: 0,0418121}}
b1 = 0,0002' {{previous: 0,593832}}
c1 = 0,0003' {{previous: 0,0674554}}
[Equation]
f=a+b*x1+c*x2+d*x3+e*x1*x2+h*x1*x3+g*x2*x3
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
[Constraints]
[Options]
tolerance=0,000100
stepsize=200
iterations=200
```

R = 0,98419949 Rsqr = 0,96864863 Adj Rsqr = 0,87459451

Standard Error of Estimate = 15,2316

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	-253,9930	290,6327	-0,8739	0,4743
b	1295,4043	366,9024	3,5307	0,0717
c	0,6391	0,7700	0,8300	0,4938
d	178,4870	162,9056	1,0956	0,3876
e	-2,9329	0,9574	-3,0636	0,0921
h	-51,1078	47,8681	-1,0677	0,3975
g	-0,4195	0,4308	-0,9738	0,4329

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	14335,9997	2389,3333	10,2988	0,0911
Residual	2	464,0003	232,0002		
Total	8	14800,0000	1850,0000		

PRESS = 20817,0427

Durbin-Watson Statistic = 2,1206

Normality Test: Failed (P = 0,0035)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,4620)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 1,0000

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
1	34,0099	-8,0099	-0,5259	-1,4111	-14,9634
2	22,9915	6,0085	0,3945	1,0585	1,1286
3	57,9969	6,0031	0,3941	1,0576	1,1263
4	26,0022	-8,0022	-0,5254	-1,4097	-12,5110
5	132,0046	5,9954	0,3936	1,0562	1,1231
6	54,9950	-7,9950	-0,5249	-1,4084	-11,0352
7	132,9931	-7,9931	-0,5248	-1,4081	-10,7271
8	35,0072	5,9928	0,3934	1,0557	1,1220
9	62,0000	8,0000	0,5252	0,5571	0,4286

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFFITs
1	1,7636	0,8611	-37,2586
2	0,9924	0,8611	2,8103
3	0,9906	0,8611	2,8046
4	1,7602	0,8611	-31,1521
5	0,9880	0,8611	2,7964
6	1,7570	0,8611	-27,4774
7	1,7562	0,8611	-26,7104
8	0,9872	0,8611	2,7936
9	0,0055	0,1111	0,1515

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
1	34,0099	-26,8050	94,8248	-55,3961	123,4159
2	22,9915	-37,8234	83,8064	-66,4145	112,3975
3	57,9969	-2,8181	118,8118	-31,4091	147,4028
4	26,0022	-34,8127	86,8171	-63,4038	115,4082
5	132,0046	71,1897	192,8195	42,5986	221,4106
6	54,9950	-5,8199	115,8099	-34,4110	144,4010
7	132,9931	72,1782	193,8080	43,5871	222,3991
8	35,0072	-25,8077	95,8221	-54,3988	124,4132
9	62,0000	40,1547	83,8454	-7,0811	131,0811

EK 8: Yarı kesikli deney sisteminde sıvı ürünün iyot sayısı için regresyon analiz metodu uygulanarak elde edilen polinomiyal denklem ve programın istatistik değerleri.

Nonlinear Regression

[Variables]

x1=col(1)

x2=col(2)

x3=col(3)

y=col(4)

[Parameters]

a = 1 ' {{previous: 155,983}}

b = 2 ' {{previous: -161,659}}

c = 1,5 ' {{previous: -0,188287}}

d = 0,2 ' {{previous: -35,4074}}

e = 0,4 ' {{previous: 0,288869}}

h = 0,02 ' {{previous: 27,7776}}

g = 0,001 ' {{previous: 0,0499755}}

y1 = 0,0001 ' {{previous: 0,0418121}}

b1 = 0,0002 ' {{previous: 0,593832}}

c1 = 0,0003 ' {{previous: 0,0674554}}

[Equation]

f=a+b*x1+c*x2+d*x3+e*x1*x2+h*x1*x3+g*x2*x3

fit f to y

"fit f to y with weight reciprocal_y

"fit f to y with weight reciprocal_ysquare

[Constraints]

[Options]

tolerance=0,000100

stepsize=200

iterations=200

R = 0,94498276 Rsqr = 0,89299242 Adj Rsqr = 0,57196968

Standard Error of Estimate = 3,7583

	Coefficient		Std. Error	t	P
a	155,9825	71,7125	2,1751	0,1616	
b	-161,6590	90,5317	-1,7857	0,2161	
c	-0,1883	0,1900	-0,9910	0,4261	
d	-35,4074	40,1963	-0,8809	0,4713	
e	0,2889	0,2362	1,2229	0,3459	
h	27,7776	11,8113	2,3518	0,1430	
g	0,0500	0,1063	0,4701	0,6845	

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	235,7500	39,2917	2,7817	0,2879
Residual	2	28,2500	14,1250		
Total	8	264,0000	33,0000		

PRESS = 200,1215

Durbin-Watson Statistic = 1,0820

Normality Test: Failed (P = <0,0001)

Constant Variance Test: Passed (P = 0,7755)

Power of performed test with alpha = 0,0500: 0,9920

Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
1	67,2495	0,7505	0,1997	0,5358	0,4094
2	62,5004	0,4996	0,1329	0,3567	0,2606
3	53,5002	0,4998	0,1330	0,3569	0,2608
4	51,2499	0,7501	0,1996	0,5356	0,4092
5	52,4998	0,5002	0,1331	0,3571	0,2610
6	54,2503	0,7497	0,1995	0,5353	0,4089
7	51,2504	0,7496	0,1995	0,5352	0,4089
8	55,4996	0,5004	0,1331	0,3572	0,2611
9	56,0000	-5,0000	-1,3304	-1,4111	-14,9989

Influence Diagnostics:

Row	Cook's Dist		Leverage	DFFITs
1	0,2543	0,8611	1,0194	
2	0,1127	0,8611	0,6490	
3	0,1128	0,8611	0,6493	
4	0,2540	0,8611	1,0188	
5	0,1130	0,8611	0,6499	
6	0,2538	0,8611	1,0182	
7	0,2537	0,8611	1,0181	
8	0,1130	0,8611	0,6501	
9	0,0356	0,1111	-5,3029	

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
1	67,2495	52,2437	82,2553	45,1889	89,3101
2	62,5004	47,4946	77,5063	40,4399	84,5610
3	53,5002	38,4943	68,5060	31,4396	75,5607
4	51,2499	36,2440	66,2557	29,1893	73,3105
5	52,4998	37,4939	67,5056	30,4392	74,5603
6	54,2503	39,2444	69,2561	32,1897	76,3108
7	51,2504	36,2445	66,2562	29,1898	73,3109
8	55,4996	40,4938	70,5055	33,4391	77,5602
9	56,0000	50,6097	61,3903	38,9545	73,0455

EK 9: Yarı-kesikli deney sisteminde, değişik koşullarda elde edilen sıvı ürünün dönüm noktası değerlerini veren program.

```

v=[0.15 0.375 0.6];T=[350 375 400 0];z01=zeros(3,2);z12=zeros(3,2);
x=zeros(1,3);x01=[0 1];x12=[1 2];mm=0;TT=zeros(9,1);
% sıvı verimi
a=-761.9093; b=636.8679; c=2.1705;
d=241.3554; e=-1.5704; f=19.2559; g=-0.6457;
for k=1:3
    switch k
    case 1
        t=[1 1 2 2];x33=[24 93.5 47 74];
    case 2
        t=1.5; x33=97;
    case 3
        t=[1 1 2 2];x33=[77 101 98.5 100.3];
    end
    x(1)=v(k);T(4)=-(d+f*x(1))/g;mm=mm+1;TT(mm)=T(4);
    for j=1:3
        x(2)=T(j);
        m(j)=d+f*x(1)+g*x(2);
        n(j)=a+b*x(1)+c*x(2)+e*x(1)*x(2);
    end
    disp([m;n])
    subplot(3,3,k);
    plot(x01, m(1)*x01+n(1),'r-',x12, m(1)*x12+n(1),'r-',...
        x01, m(2)*x01+n(2),'k-',x12, m(2)*x12+n(2),'k-',...
        x01, m(3)*x01+n(3),'b-',x12, m(3)*x12+n(3),'b-',...
        [0 2],[0 0],'k-',t,x33,'kx')
    if k==1,ylabel('l.iq. yield'),end
end
% asit sayısı
a=-66.0155; b=509.4864; c=0.2519;
d=50.9694; e=-1.3112; f=12.2211; g=-0.1501;
for k=1:3
    switch k
    case 1
        t=[1 1 2 2];x33=[26 29 39 14];
    case 2
        t=1.5; x33=35;
    case 3
        t=[1 1 2 2];x33=[62 20 60 26];
    end
    x(1)=v(k);T(4)=-(d+f*x(1))/g;mm=mm+1;TT(mm)=T(4);
    for j=1:4
        x(2)=T(j);
        m(j)=d+f*x(1)+g*x(2);

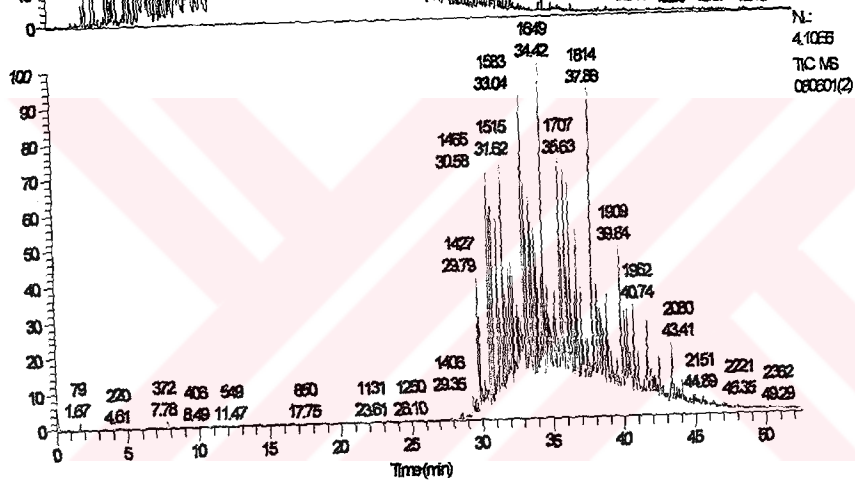
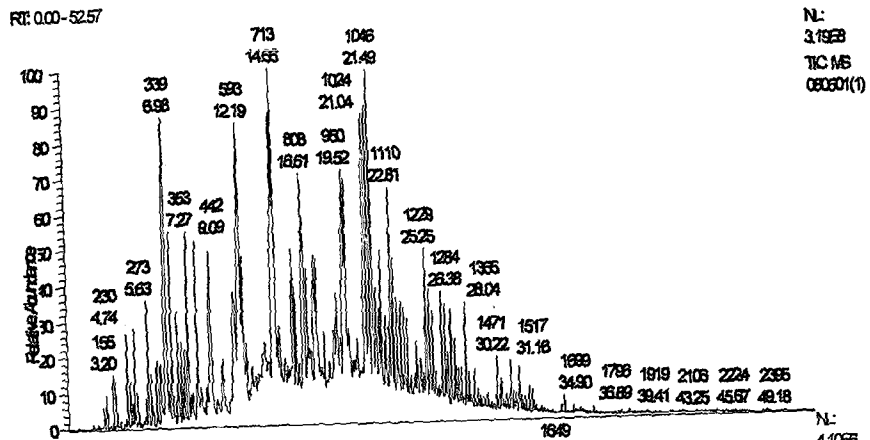
```

```

    n(j)=a+b*x(1)+c*x(2)+e*x(1)*x(2);
end
disp([m;n])
subplot(3,3,3+k);
plot(x01, m(1)*x01+n(1),'r',x12, m(1)*x12+n(1),'r',...
    x01, m(2)*x01+n(2),'k',x12, m(2)*x12+n(2),'k',...
    x01, m(3)*x01+n(3),'b',x12, m(3)*x12+n(3),'b',...
    [0 2],[0 0],'k-',t,x33,'kx')
    if k==1,ylabel('Acid Number'),end
end
% a peroksit sayisi
a=-253.993; b=1295.404; c=0.639;
d=178.487; e=-2.933; f=-51.108; g=-0.419;
for k=1:3
    switch k
    case 1
        t=[1 1 2 2];x33=[26 29 64 18];
    case 2
        t=1.5; x33=70;
    case 3
        t=[1 1 2 2];x33=[138 47 125 41];
    end
    x(1)=v(k);T(4)=-((d+f*x(1))/g);mm=mm+1;TT(mm)=T(4);
    for j=1:4
        x(2)=T(j);
        m(j)=d+f*x(1)+g*x(2);
        n(j)=a+b*x(1)+c*x(2)+e*x(1)*x(2);
    end
    disp([m;n])
    subplot(3,3,6+k);
    plot(x01, m(1)*x01+n(1),'r',x12, m(1)*x12+n(1),'r',...
        x01, m(2)*x01+n(2),'k',x12, m(2)*x12+n(2),'k',...
        x01, m(3)*x01+n(3),'b',x12, m(3)*x12+n(3),'b',...
        [0 2],[0 0],'k-',t,x33,'kx')
    xlabel('Time, h')
    if k==1,ylabel('Peroksit Number'),end
end
disp(TT)

```

EK 10. 350 °C sıcaklık, 0.60 l/min ve 2 saat reaksiyon süresi koşullarında yapılan deneylerde elde edilen sıvının destilasyonu ile oluşan fraksiyonların GC/MS kromatogramı.



ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Elazığ-Palu'da doğdu. İlk öğrenimini Gökdere Köyü İlkokulunda tamamladı. Orta ve Lise öğrenimini Elazığ'da yaptı. 1988'de girdiği Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1993'te Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl güz döneminde, aynı bölümde Yüksek Lisansa başladı. 1994 Kasım ayında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne 33. maddeye göre Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1997'de Yüksek lisansını tamamladıktan sonra 1999 Bahar Yarıyılında 2547 sayılı Yüksek Öğretim Kurumu Kanununun 35. maddesine göre geçici kadro aktarımı ile Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde doktora başladı. 2003 Temmuz döneminde doktorasını tamamladı. Halen Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

