

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ZEOLİT KATALİZÖRÜ EŞLİĞİNDE YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN  
(YYPE) ATIKLARININ PİROLİZİ

ECE MÜSELLİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEOLİT KATALİZÖRÜ EŞLİĞİNDE YÜKSEK YOĞUNLUKLU  
POLİETİLEN (YYPE) ATIKLARININ PİROLİZİ**

**ECE MÜSELLİM**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**SAMSUN**

**2019**

**Tüm hakları saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Ece MÜSELLİM tarafından hazırlanan “Zeolit Katalizörü Eşliğinde Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Atıklarının Pirolizisi” adlı tez çalışması 16/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Doç. Dr. Selim CEYLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Doc.Dr. Sedat KELEŞ  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Kimya Anabilim Dalı

**Üye** Prof. Dr. Yıldırım TOPCU  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Doc. Dr. Selim CEYLAN  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2019**

**Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK**

**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

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



16/07/2019

Ece MÜSELLİM

## ÖZET

### ZEOLİT KATALİZÖRÜ EŞLİĞİNDE YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ATIKLARININ PİROLİZİ

Ece MÜSELLİM

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Selim CEYLAN

Plastiklerin birçok sektörde yaygın kullanımı, plastik üretimini ve kullanım sonrası atık oluşumunu arttırmaktadır. Bu atık oluşumu ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, plastik katı atıkların yakıtı veya diğer değerli kimyasallara dönüştürülmesi önemli bir süreç olarak kabul edilir. Bu çalışmada, belediye katı atıklarında ana plastik atık olan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) gibi petrol kaynaklı bir plastiğin katalitik piroliz işlemi ile yakıtı dönüştürülme potansiyeli araştırıldı. Düşük maliyetli bir katalizör olarak zeolitin piroliz ürünlerindeki etkisi incelendi. İlk olarak, YYPE ve zeolit örnekleri, element analizi gibi analiz yöntemleri kullanılarak tanımlandı. Daha sonra, YYPE ve YYPE-zeolit karışımlarının termal bozunması inert azot atmosferi altında eşzamanlı bir termogravimetrik analizör ile oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 20 °C/dak ısıtma hızında incelendi. Termogravimetrik analizörden alınan veriler, termal bozulma davranışını ve YYPE'nin katalitik piroliz kinetiğini araştırmak için kullanıldı. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri Coats-Redfern birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli kullanılarak belirlendi. YYPE'nin katalitik pirolizi sırasında gelişen gaz halindeki ürünler de incelendi. Deneyler, atıl atmosfer altında, katalizörlü veya katalizörsüz veya 25 °C ila 700 °C arasındaki sıcaklıklarda 30 mL/dak'lık bir azot akış hızına sahip olan bir py-GC/MS sisteminde gerçekleştirildi. Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (Py-GC/MS) sistemindeki YYPE analizinde, alkanlar, alkenler, alkoller, eterler, karboksilik asitler, esterler ve fenil halkası süstitüe edilmiş bantlar gibi çeşitli fonksiyonel gruplar belirlendi. YYPE'nin katalitik piroliz ile yakıt veya diğer değerli kimyasallara dönüştürülme potansiyeli olduğu sonucuna varıldı.

**Anahtar Kelimeler;** Yüksek Yoğunluklu Polietilen, Py-GC/MS, Coats-Redfern Denklemi, piroliz, katalizör

## ABSTRACT

### PYROLYSIS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE WASTES FROM ACCOMPANIED BY ZEOLITE CATALYST

Ece MÜSELLİM

Ondokuz Mayıs University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Selim CEYLAN

The widespread use of plastics in many sectors increases the production of plastics and the generation of waste after use. This waste formation causes serious environmental problems. Therefore, conversion of plastic solid wastes into fuel or other valuable chemicals is considered an important process. In this study, the potential of converting a petroleum resourced plastic such as high-density polyethylene (HDPE) which is the main plastic waste in municipal solid waste into fuel by catalytic pyrolysis process has been investigated. The effect of zeolite as a low-cost catalyst on pyrolysis products was examined. Firstly, HDPE and zeolite samples were characterized using analysis methods such as elemental analysis. Then, thermal degradation of HDPE and HDPE-zeolite mixtures was carried out in an inert nitrogen atmosphere at a heating rate of 20°C/min from room temperature to 800 °C with a simultaneous thermogravimetric analyzer. The data taken from thermogravimetric analyzer was used to investigate thermal degradation behavior and catalytic pyrolysis kinetics of HDPE. Activation energy (E) values were determined by using Coats-Redfern first order reaction kinetic model. The gaseous products evolved during catalytic pyrolysis of HDPE were also investigated. The experiments were carried out in a py-GC/MS reactor under inert atmosphere with a nitrogen flow rate of 30 mL/min between the temperatures from 25°C and 700°C with or without catalyst. In the analysis of HDPE in the py-GC/MS reactor, various functional groups such as alkanes, alkenes, alcohols, ethers, carboxylic acids, esters and phenyl ring substituted bands were determined. It is concluded that HDPE has potential to be converted into fuel or other valuable chemicals by catalytic pyrolysis.

**Keywords;** High Density Polyethylene, py-GC/MS, Coats-Redfern, pyrolysis, catalyst,

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bütün eğitim hayatımda her zaman yanımda olan, her durumda maddi manevi destek çıkan, kendimi geliştirmeme vesile olan CANIM AİLEM'e minnettarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca sürekli destek olan, çalışmalarım da bana öncülük eden danışman hocam Doç. Dr. Selim CEYLAN'a en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen, her zaman deneyimlerini paylaşan ve yol gösteren Prof. Dr. Yıldray TOPCU, Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ ve Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatım boyunca acı tatlı şeyler paylaştığımız ve birbirimize her zaman destek olduğumuz canım dostlarım Canan PALANTÖKEN, Merve Gizem TATLISU ve Kübra YILMAZ'a, tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen YENAR LABORATUVAR arkadaşlarıma (Zeynep YILDIZ, Agah YILDIZ), SAMPA OTOMOTİV'deki mesai arkadaşlarıma desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Temmuz 2019, SAMSUN

Ece MÜSELLİM

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER (VE/VEYA) KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	9
2. GENEL BİLGİLER .....	11
2.1. Plastik Tanımı .....	11
2.2. Plastiklerin Gruplandırılması .....	12
2.2.1. Termoplastikler .....	12
2.2.2. Termoset plastikler.....	13
2.3. Polietilen .....	14
2.4. Plastik Atık Kaynakları.....	15
2.5. Plastik Atıkların Ekonomik ve Çevresel Etkileri .....	16
2.6. Plastik Atıkların Geri Kazanımı.....	17
2.7. Piroliz .....	19
2.7.2. Katalitik piroliz .....	22
2.8.1. Termal Parçalanma.....	24
2.8.2. Katalitik Parçalanma .....	25
3. MATERYAL ve METOD.....	26
3.1. Malzemelerin Temini .....	26
3.2. Malzemelerin Karakterizasyonu .....	27
3.2.1. Kısmi analiz .....	27
3.2.2. Elementel analiz .....	28



3.2.3. Isıl değer analizi .....	28
3.2.4. Termogravimetrik Analiz.....	28
3.3. Katalizör Karakterizasyonu.....	29
3.4. Katalitik Piroлиз Deneyleri .....	30
3.4.1. Termogravimetrik analiz.....	30
3.5. Kinetik Analiz .....	32
3.5.1. Coast-Redfern modeli .....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	35
4.1. Hammaddenin Karakterizasyonu .....	35
4.1.1. Kısmi, elementel ve ısıl değer analizi .....	35
4.1.2. Termogravimetrik analiz.....	36
4.2. Zeolit Katalizörünün Kimyasal Bileşimi ve SEM Analizi.....	37
4.3. Katalitik Piroлиз Deneyleri .....	39
4.3.1. Termogravimetrik analiz.....	39
4.3.2. Kinetik analiz .....	40
4.3.3. Py-GC/MS.....	42
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR .....	53
ÖZGEÇMİŞ .....	59

## SİMGELER (VE/VEYA) KISALTMALAR

### SİMGELER

A	Arrhenius sabiti
T	Mutlak sıcaklık
R	Evrensel gaz sabiti
°C	Santigrat
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
dk	Dakika
mL	Mililitre

### KISALTMALAR

YYPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen

DYPE: Düşük Yoğunluklu Polietilen

Z: Zeolit

C: Karbon

N: Azot

S: Kükürt

PP: Polipropilen

PS: Polistrien

PVC: Polivinilklorür

PUR: Poliüretan

HDPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen (İngilizce)

Py-GC/MS: Piroliz-Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi

FT-IR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre

TG: Termogravimetrik Analiz

SEM-EDS: Taramalı Elektron Mikroskobu-Elektron Saçılım Spektrometresi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Etilen Polimerinin Polimerizasyonunun Gösterimi .....	14
Şekil 2.2. Plastik Üretimine Sektörlere Göre Dağılımı (2018).....	16
Şekil 2.3. Plastik Malzemeler İçin Kodlama Sistemi.....	17
Şekil 2.4. Rastgele Depolimerizasyon .....	24
Şekil 3.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Numunesinin Görünümü .....	26
Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu-Elektron Saçılım Spektrometresinin Görünümü .....	29
Şekil 3.3. Termogravimetrik Analiz Cihazının Görünümü.....	30
Şekil 3.4. Py-GC/MS Sisteminin Görünümü .....	31
Şekil 4.1. YYPE Numunesine Ait TG-DTG Eğrileri.....	36
Şekil 4.2. Zeolit Katalizörünün Görünümü.....	37
Şekil 4.3. a) x1000, b) x5000 Büyütme ile Zeolit Katalizörünün SEM Görüntüleri .	37
Şekil 4.4. EDS Spektrumu .....	38
Şekil 4.5. YYPE ve YYPE-Z Numunelerinin TG-DTG Eğrileri.....	39
Şekil 4.6. YYPE ve YYPE-Z Numunelerinin Plot Eğrileri .....	40
Şekil 4.7. YYPE Örneğinin py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar .....	42
Şekil 4.8. Karışım Halindeki YYPE+Z Örneğinin py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar .....	44
Şekil 4.9. YYPE+film+zeolit Örneğinin py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar.....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Termoplastiklerin Tipik Özellikleri .....	13
Çizelge 2.2. Plastiklerin ve Farklı Yakıt Türlerinin Kalorifik Değerleri .....	19
Çizelge 3.1. Py-GC/MS Sisteminde Piroliz Deney Koşulları.....	32
Çizelge 4.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilene Ait Kısmi ve Elementel Analiz Sonuçları .....	35
Çizelge 4.2. Zeolit Katalizörünün Kimyasal Bileşimi .....	38
Çizelge 4.3. YYPE ve YYPE+Z'nin Aktivasyon Enerjisi ve Arrhenius Sabiti Değeri .....	40
Çizelge 4.4. YYPE Örneğinin Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler.....	43
Çizelge 4.5. Karışım YYPE+Zeolit Örneğinin Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler	45
Çizelge 4.6. YYPE+Film+Zeolit Örneğinin Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler ...	47
Çizelge 4.7. YYPE, Karışım YYPE+Zeolit Ve YYPE+Film+Zeolit Örneklerinin Aynı Dakikadaki Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler .....	48

## 1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme ile ülkemizde ve dünyada hızla artmakta olan şehirleşme, enerji ihtiyacındaki artışı beraberinde getirmektedir. Bu enerji ihtiyacının ve hammaddenin karşılanabilmesi aynı zamanda çevre sağlığının korunabilmesi dünyamızın karşı karşıya olduğu önemli bir problemdir. Dünyamızın büyük bir sorunu haline gelen enerji sıkıntısı, alternatif enerji kaynağı arayışına yönelterek, katı atıklar gibi potansiyel enerji kaynaklarının değerlendirilmesi konusunda teşvik etmektedir (Kılıçkalkan, 2012).

Günümüzde plastik malzemeler çok yönlü oldukları için ambalajlama, tekstil ürünler, borular, köpükler, araba ve mobilya gibi çeşitli ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sogancioglu vd, 2017). Buna bağlı olarak insan yaşamında kullanımı son yıllarda sürekli olarak artmasıyla birlikte plastik atık üretimi de artırmıştır. Plastiklerin doğada parçalanması çok uzun sürmektedir. Bu nedenle plastik atıkların çevresel etkileri büyük bir endişe kaynağı haline gelmiştir.

Dünyada petrol rezervlerinin sınırlı olması ve enerji ihtiyacının sürekli olarak artması nedeniyle petrolden elde edilen plastiklerin geri kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Atık halindeki plastik malzemeler, çeşitli geri kazanım yöntemleri ile değerli kimyasallara dönüştürülerek değerlendirilebilirler. Plastik atıkların yönetiminde atık depolamanın dışında üç alternatif yöntem bulunmaktadır. Birincisi atık plastiğin mekanik dönüşüm ile yeniden kullanılmasıdır. Fakat tekrar kullanımda, polimer özelliğini kaybetmekte ve zamanla tekrar kullanılmayan bir atık haline gelmektedir. Diğer bir yöntem atık plastiğin yakılması işlemidir. Yakma yoluyla enerji geri kazanımı, katı atıkların giderilmesi konusunda etkili bir alternatif yöntem olmasına rağmen karbon emisyonundan ve yakma sonucunda oluşan zehirli gazların atmosferik kirlenmeye katkısı nedeniyle tercih edilmemesi gereken bir yöntemdir. Üçüncü yöntem ise kimyasal geri kazanımdır. Plastikler kalorifik değeri yüksek olan malzemelerdir. Bu yöntemde ilk olarak kendi monomerlerine daha sonradan değerli kimyasallara dönüştürülmekte ve çeşitli uygulamalarda yakıt şeklinde kullanılabilir. Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden biri de ısıl parçalanma işlemi olan piroliz işlemidir (Kılıçkalkan, 2012).

Piroliz, plastik atıklar gibi geri dönüştürülmemiş atıkların yakıtla dönüştürülmesi için kullanılan termokimyasal bir yöntemdir. Piroliz işlemi sonrası elde edilen yakıt ısıtma ve güç üretimi uygulamaları için alternatif bir yakıt olarak kullanılabilir (Ghenai vd, 2019). Ek olarak, damıtılmış bu ürün, genel olarak daha az fosil yakıt tüketimi nedeniyle, işlemi ekonomik olarak uygulanabilir ve çevre dostu kılınan bir yakıttır. Ayrıca yeniden kullanılan plastik atıkların eşzamanlı artışıyla önemli ölçüde daha düşük net bertaraf maliyetleri elde edilebilmektedir (Ligenzowska, 2015).

Piroliz işlemi çalışma koşullarına göre yavaş, hızlı ve flaş piroliz olarak üçe ayrılmaktadır. Ayrıca piroliz ürünlerinin oranı ve bileşimi de kullanılan şartlara bağlı olarak değişmektedir (Yıldız, 2018). Yavaş piroliz, düşük işlem sıcaklığında ve ısıtma hızında meydana gelmektedir. Bu yöntem sıvı ya da gaz ürünlerden daha yüksek miktarda kömür oluşumuna neden olmaktadır. Hızlı piroliz ise reaksiyon süresini azaltarak yüksek ısıtma hızında gerçekleşmektedir. Aynı zamanda gaz ürünlerin verimini artırır ve üretilen sıvı yakıtın kalitesi, petrol karışımlarında kullanılmak için piroliz sonrası iyileştirmeyi gerektirir (Das vd, 2018). Flaş piroliz ise reaksiyon süresinin sadece birkaç saniye veya daha az olduğu ve ısıtma hızının çok daha yüksek olduğu süreçtir.

Bu tez çalışmasında, plastik bir atık türü olan Yüksek Yoğunluklu Polietilenin (YYPE) katalitik pirolizi maliyeti düşük bir katalizör olan zeolit ile Py-GC/MS sisteminde gerçekleştirildi. Burada iki ana amaç vardır. Birincisi polietilenin katalitik piroliz işlemini, atık plastiklerin potansiyel bir temsili malzemesi ve ana bileşeni olarak incelemektir. İkinci amaç ise, zeolit katalizörünün atık plastik pirolizine etkisini incelemektir. Atık polimerlerin katalik parçalanması yakıtlarda harmanlama bileşeni olarak kullanabilecek hidrokarbon üretimine sebep olmuştur.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Plastik Tanımı

Plastikler, polimerlere katkı maddesi ilave edilerek ve modifiye edilerek meydana gelen maddelerdir. Polimerler, çok sayıda molekülün düzenli bir şekilde, kimyasal bağlar ile oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. ”Mer” adı verilen birimlerin tekrarlanıp bir araya gelmesiyle polimerler meydana gelir. Polimerlerin malzeme olarak kullanılabilmesi için çeşitli yöntemlerle işlenmesi gerekmektedir. Polimerler işlenirken renklendiriciler, güneş ışığına karşı koruyucular, plastikleştiriciler, kaydırıcılar ve dolgu malzemeleri gibi katkı maddeleri ilave ederek ön karışım hazırlanır. Bu ön karışımlardan çeşitli yöntemlerle ürünler elde edilir. Bu yöntemlerle elde edilen ve son şekli verilen ürün “*plastik*” olarak tanımlanmaktadır (Ekşi, 2007).

Plastikler, monomerlerden, yani tekrarlanabilir bir moleküler ünite ve yapı bloğundan, aşağıdaki gibi çeşitli kimyasal yöntemlerle üretilir:

- Monomerlerin katalitik veya peroksit ile başlatılmış polimerizasyonu. Örneğin; Etilen, propilen ve bütadien+stiren (kopolimerler)
- Farklı monomerlerin poli-kondensasyonu. Örneğin; bifoksiyone organik asitler, alkoller veya aminler.
- Reaktif monomer moleküllerinin poliadisyonu

Özellikle ilk gruptaki plastik maddeler piroliz işlemleri için çekici bir hammadde oluşturmaktadır (Ligenzowska, 2015).

Plastikler genelde petrol rafinelerinde kullanılan ham petrolün işlenmesi sonucunda atık olarak kalan malzemelerden meydana gelmektedir. Araştırmalara göre dünya üzerindeki petrolün sadece %4'lük bir kısmı plastik üretiminde kullanılmaktadır.

Dünya genelinde plastik üretimi 13 milyon ton artarak (bir önceki yıla göre %3.8) artarak 2017 yılında 350 milyon tona ulaşmıştır. Plastik üretimindeki bu artış günümüze kadar giderek artmaya devam etmektedir. Dünyada üretilen bu plastiklerin %29.4'ünü Çin, %18,5'ini Avrupa ülkeleri, %17.7'sinin NAFTA ülkeleri, %16.8'ini Asya ülkeleri, %3.9'unu Japonya üretmektedir. Üretilmekte olan bu plastiklerin

çeşitliğine bakıldığında ilk sıralarda polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), poliüretan (PUR), polietilenteraftalat (PET) gibi plastikler oluşturmaktadır (Anonim, 2018a).

Türkiye’de 2017 yılının ilk 6 aylık diliminde 4 milyon 712 bin ton olarak gerçekleşen plastik üretimi, 2018 yılının eş diliminde 5 milyon 52 bin tona ulaşmıştır. Plastik mamul üretiminin 2018 yılında 2017 yılına kıyasla %5 artarak yaklaşık olarak 10 milyon tona ulaşacağı öngörülmüştür. Tüketiminde ise 2018 yılının ilk 6 aylık diliminde, 2017 yılının eş dilimine kıyasla %7.1 artış gözlenmiştir. Aynı şekilde devam etmesi sonucunda yıl sonunda tüketimin 9 milyon 25 bin tona ulaşacağı öngörülmüştür (Anonim, 2018b).

## **2.2. Plastiklerin Gruplandırılması**

Plastikler ısı verildiğinde gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termoset plastikler olmak üzere iki ayrı grupta incelenmektedir.

### **2.2.1. Termoplastikler**

Genelde plastik adıyla bilinen termoplastikler, ısıtıldığında eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir.

Yumuşama noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın kullanılan tekniklerle istenilen şekillere sahip plastik malzemelere dönüştürülebilirler. Bu nedenle termoplastikler, termosettinglere göre daha ekonomiktir.

Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olup zincir arası çapraz bağ bulunmamaktadır. Moleküller arası kuvvetlerin mukavemeti, dalların veya yan zincirlerin sayısına veya tipine bağlı olarak değişmektedir. Bu özelliklerinden dolayı termoplastik polimerler uygun çözücülerde çözünebilirler, ısıtıklarında erirler ve eritilerek defalarca şekillendirilebilirler. Fakat bu şekillendirme işlemi sınırlı sayıda yapılmaktadır. Çünkü her şekillendirme işleminde termoplastik polimerler mekanik ve fiziksel özelliklerinde bozulma göstermektedir (Saçak 2005, Kangallı 2007).

Günlük hayatımızda en çok kullandığımız eşya ve malzemelerin yapımında kullanılan polimerler polietilen, polistiren, polivinil klorür ve polipropilen



termoplastiklerdir. Çizelge 2.1.'de termoplastiklerin tipik özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Termoplastiklerin Tipik Özellikleri (Saçak, 2005)

<b>Termoplastik Adı</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>	<b>Erime Sıcaklığı(°C)</b>
Alçak Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	110
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	126-132
Polipropilen	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	160-170
Polistrien	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$	70-115
Polivinilklorür	$[-CH_2-CHCl-]_n$	75-95
Polietilen Tereftalat	$[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O-]_n$	250-260

### 2.2.2. Termoset plastikler

Isı verilmesinin ardından sertleşip bir daha yumuşamayan polimerlere termosetting plastikler denir. Çapraz bağlı yapılara sahip oldukları için serttirler, yeniden ısı verilmesi sonucu şekil vermek mümkün değildir. Tekrar ısıtıldıklarında yumuşamaları ya da erimeleri söz konusu değildir, hatta sertleşebilirler.

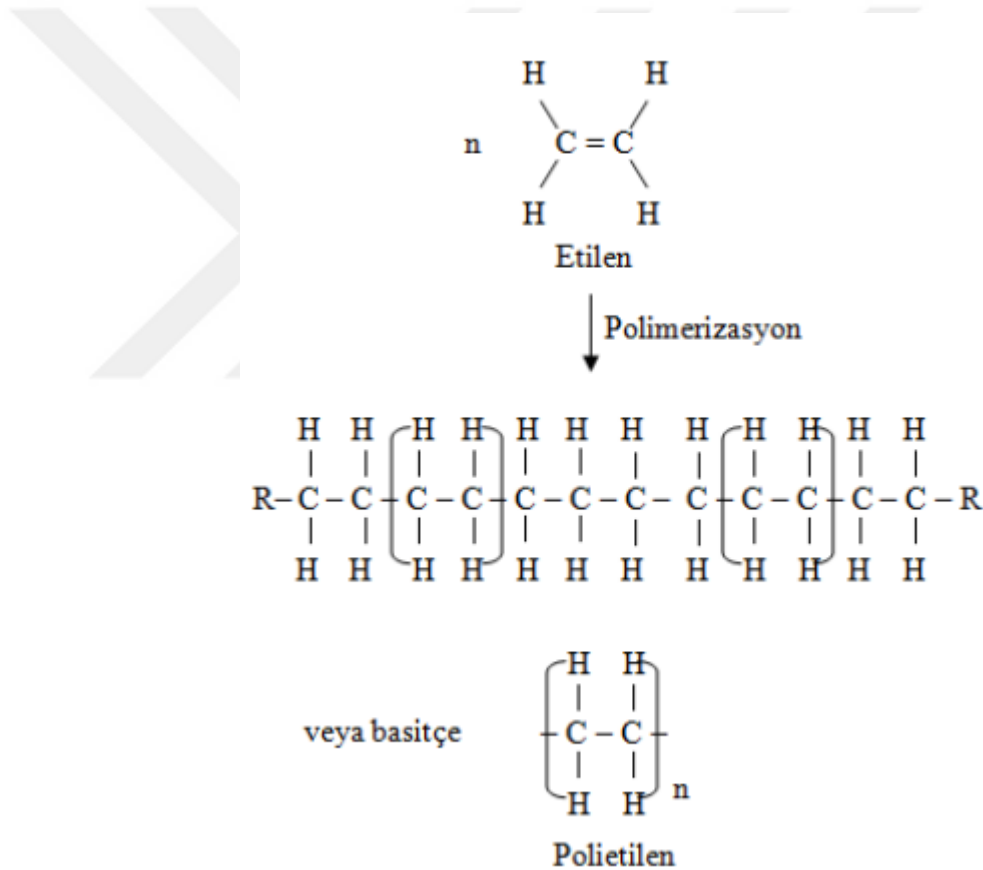
Termoset plastiklerin polimerizasyonu genellikle 2 aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada ön polimer olarak adlandırılan işlemde katkı maddesi ilave edilir ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilmektedir. Kalıplamadan sonra tekrar kullanılabilir termoset bir malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı karışıma reçine adı verilir. İkinci aşamada reçine radikalik başlatıcı, ısı, ışın gibi etkililerle çapraz bağlı bir ürüne dönüştürülmektedir (Saçak, 2005).

Kuvvetli çapraz bağlar sayesinde sahip oldukları boyutsal kararlılık, yeni polimer sisteminin ısı dengeye sahip olmasını, erimemesini, yüksek ısılara dayanıklı olmasını ve hiçbir çözücüyle çözünmemesini sağlamaktadır (Kavuştu, 2013).

### 2.3. Polietilen

Toplam termoplastikler polimerlerin içerisinde %34'lük oranla en çok yer alan ticari polimer, etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenir (Sezer, 2007).

Polietilen molekülü, zincir sonu metil grubuyla sonlandırılmış bir çift hidrojen atomuyla kovalent bağ ile birleşen çift sayıdaki karbon atomlarının birbirleriyle bağlanmasıyla sonucunda oluşan bir polimer moleküldür. Kimyasal olarak polietilen plastiği, formülü " $C_{2n}H_{4n+2}$ " olan alkanlardan meydana gelir. Bu formüldeki "n" katsayısı polimer derecesi olarak adlandırılır. Polietilen moleküllerinde organik bileşiklerde olduğu gibi belirgin bir molekül yoktur. Polietilen molekülü 100 ile 250000 arasındaki monomerin birleşmesiyle oluşmaktadır (Mirik, 2010).



Şekil 2.1. Etilen polimerinin polimerizasyonun gösterimi (Anonim, 2012)

Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki büyük moleküllerin farklı tarzlarda dallanması polietilenin farklı çeşitlerde oluşumunu sağlamaktadır. Örneğin düşük yoğunluklu polietilende dallanma yok denecek kadar azken yüksek yoğunluklu polietilende biraz fazla, orta yoğunluklu polietilende ise daha fazladır. 200 °C civarında düşük yoğunluklu, 150 °C civarında orta yoğunluklu ve 50–150 °C

arasında da yüksek yoğunluklu polietilen elde edilmektedir. Polietilenin yoğunluğu yükseltmek istendiğinde reaksiyon sıcaklığı düşmesiyle basınçta da düşme gerçekleşecektir (Anonim, 2016).

Polietilenler sağlam oldukları gibi asit, baz ve çözücülere dayanıklıdırlar. Dielektrik özellikleri nedeniyle üstündürler. Çevre şartlarına karşı dayanıklıdırlar. Kolayca işlenebilirler.

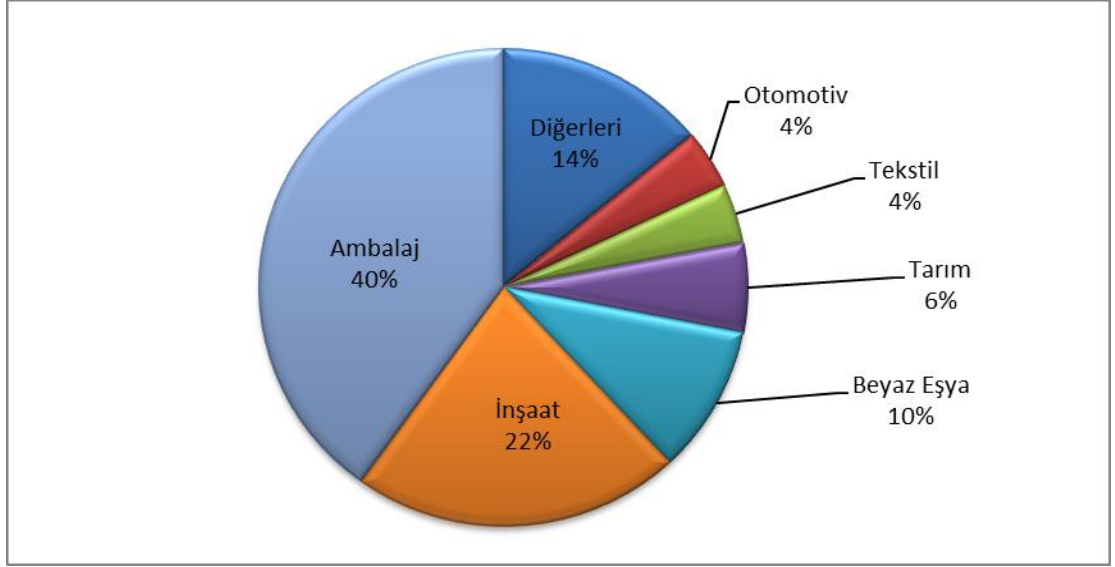
Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılırlar. Polietilenlerin uygulamaları arasında ev eşyaları, oyuncak, boru, hortum, tüp, şişe vb. malzemelerin yapımı, kablo kılıflama, kumaş ve metallerin kaplaması yer almaktadır.

#### **2.4. Plastik Atık Kaynakları**

Geniş kullanım alanına sahip olan plastikler belirli bir kullanım ömründen sonra atık oluşturmaktadırlar. Plastik atıklar oluşum süreçlerine göre iki ayrı grupta incelenmektedirler.

Proses atıkları, plastik fabrikalarında üretim yapılırken, üretilen malzemelerden çapaklarının alınması veya üretim hatasından meydana gelen atıklardır. Bu atıklar, toplam atığın yaklaşık olarak %10'unu oluşturur ve bunlar genelde temiz atıklardır.

Kullanım sonrası atıklar birçok alt madde altında sınıflandırılabilir. Bunlar; kentsel atıklar( ev atıkları vb.), ambalaj, otomotiv, inşaat, elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir. Plastik, dünya genelinde en çok ambalaj üretiminde kullanılmaktadır. İnşaat sektörü de %22 ile plastiğin en çok kullanıldığı sektörler sıralamasında ikinci sıradadır. Şekil 2.2'de Plastik Üretiminin Sektörlere Göre Dağılımı (2018) verilmiştir.



Şekil 2.2. Plastik Üretiminin Sektörlere Göre Dağılımı (2018) (Anonim, 2018b)

Katı atıklar içerisinde plastikler önemli bir yer tutmaktadır. Türkiye'deki katı atık içinde ağırlıkça %5–9, hacimce ise %15–20 oranında plastik bulunmaktadır. Piyasaya yılda yaklaşık olarak 500.000 ton plastik ambalaj sunulmaktadır (Anonim, 2017).

## 2.5. Plastik Atıkların Ekonomik ve Çevresel Etkileri

Plastikler ekonomik açıdan hem hidrokarbonların hem de enerji kaynaklarının önemli bir kaynağı olarak düşünülmektedir. Çoğu plastiğin kalorifik değeri sıvı yakıtların ve kömürlerin kalorifik değerinden daha yüksektir. Bu nedenle plastik atıklar, potansiyel yakıtlar olarak görülmektedir (Ligenzowska, 2015).

Plastik atıklar, aşağıda belirtilen sorunlar nedeniyle atık depolama alanlarına gönderildiğinde önemli bir çevresel etkiye sahiptir.

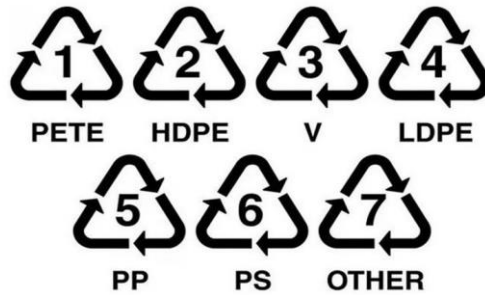
- Çöpe atıldıklarında bozunmaya karşı direnç gösterirler ve uzun bir süre boyunca bozunmaya uğramazlar.
- Dolgu maddeleri, dengeleyiciler, plastikleştiriciler, renklendiriciler gibi çeşitli katkı maddeleri çevreyi olumsuz etkiler.
- Nispeten yüksek saflıkta kullanılmış plastik akışları üretmek için karmaşık ve maliyetli ayırma adımları gerekmektedir.

Plastik atıklarla mücadelede ilk adım, küresel ölçekte gerçekleşen geri dönüşümdür. Plastiklerin geri dönüşümü ve yeniden işlenmesi homojen ve kirletici olmayan serbest plastik atıklar üzerinde gerçekleştirilmektedir. Çoğu geri dönüşüm şeması saf olan ve sadece tek bir polimer tipinden yapılan maddeleri içeren bir besleme stoğu gerektirmektedir. Gereksinim her zaman karşılanamadığı için bu durum, piroliz ve gazlaştırma dahil olmak üzere çeşitli alternatif tekniklerin geliştirilmesi için fırsat vermiştir. Atık plastiğin pirolizi, geri dönüştürülemeyen atık plastik problemini çözmek ve yaygın olarak kullanılan petrol yakıtlarına benzer özelliklere sahip olabien kaliteli sıvı yakıt üretmek için ekonomik bir yöntem olarak ortaya çıkabilecek en umut verici yeni teknolojilerden biri gibi görünmektedir (Ligenzowska, 2015).

## 2.6. Plastik Atıkların Geri Kazanımı

Son yıllarda insanların çevreye karşı bilinçlerinin artmasıyla birlikte plastik atıkların geri kazanımı önemi bir konu haline gelmiştir. Bu nedenle geri kazanımı mümkün olan termoplastiklerin kullanılması yönünde özendirici düzenlemeler ve yasal zorunluluklar getirilmiştir.

Dünyanın hemen hemen her yerinde plastiklerin geri kazanımını sağlamak için atık halindeki plastikleri ayıklama işleminde Şekil 2.3.'te gösterilmiş olan kodlama yöntemi uygulanmaktadır.



Şekil 2.3. Plastik Malzemeler İçin Kodlama Sistemi

Plastik atıklar için geleneksel işlem yakma işlemiydi. Bununla birlikte, atık plastiğin toprakla kapatılması, sınırlı toprak kaynağı ve plastiklerin yüksek dayanıklılığı nedeniyle potansiyel problemlere neden olmaktadır. Yakma, zehirli madde salınımına ve ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Gazlaştırma ve biyolojik dönüşüm gibi diğer yöntemler ise genellikle organik maddeler için

kullanılmaktadır. Bu nedenle termal parçalama işlemi her türlü kullanım için en uygun yöntem olarak görülmektedir (Ligenzowska, 2015).

Proses ve kullanım sonrası atık plastiklerin değerlendirilmesi incelendiğinde dört ana yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bunlar; birincil, ikincil, üçüncül, dördüncül geri kazanım yöntemleridir (Kılıçkalkan, 2012).

Birincil geri kazanım, atık halindeki plastiklerden polimerlerden elde edilen ürünlere eş değerde ürünlerin elde edildiği geri kazanım yöntemidir. Özellikle bu yöntemde, proses atıkları ve kullanım sonrası atıklardan, özellikle üretim sırasında büyük ambalajların açılması sonucunda oluşan temiz olarak toplanabilen atıklar kullanılmaktadır.

İkincil geri kazanım, orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalite mamul üretimine yönelik geri kazanımdır. Atık halindeki plastikler temizleme ve kurutma işlemlerinden sonra küçük boyutlar haline getirerek tekrar işlenmesidir. Bu yöntem ile geri kazandırılan plastikler genellikle ikinci sınıf kalitesi mamullerin üretiminde kullanılmaktadır.

Üçüncül geri kazanım, kimyasal geri kazanım işlemi olarak bilinmektedir. Kimyasal geri kazanımda amaç, atık plastiklerden ihtiyaç olan monomeri alıp, yeni kimyasal içerikli farklı özellikte polimer elde etmektir. Kimyasal geri kazanım yöntemiyle plastiklerin değerlendirilmesi konusunda son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir bölümü piroliz yöntemi kullanılarak yapılmaktadır.

Dördüncül geri kazanım ise atık halindeki plastikleri yakıp, çıkan enerjilerinden faydalanmaktır. Son yıllarda çıkan çevre kanunları gereğince bu yöntem çok fazla uygulanmamaktadır. Çünkü atıkların yakılmasıyla çıkan toksik gazlar, insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir.

YYPE, DYPE, PP ve PS gibi hidrokarbonlar tamamen sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), benzin ve dizel gibi yakıtlara benzeyen tamamen karbon ve hidrojenlerden oluşan hidrokarbonlardır. Çizelge 2.2'te gösterildiği gibi LPG, benzin ve dizel ile aynı aralıkta kalori değerlerine sahiptir.

Çizelge 2.2. Plastiklerin Ve Farklı Yakıt Türlerinin Kalorifik Değerleri  
(Ligenzowska, 2015)

<b>Malzeme</b>	<b>Kalorifik Değer (MJ/kg)</b>
Polietilen	46.3
Polipropilen	46.4
Polistrien	41.4
Polivinil klorür	18.0
Kömür	24.3
Sıvılaştırılmış petrol gazı	46.1
Petrol	44.0
Kerosen	43.4
Dizel	43.0
Hafif sıvı yakıt	41.9
Ağır sıvı yakıt	41.1

## 2.7. Piroliz

Piroliz, maddelerin inert bir ortamda ya da oksijen yokluğunda termokimyasal bozunmasıdır. Azot ve argon gibi inert gazlar genellikle pirolizi ortamından oksijenin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Piroliz çalışmaları genellikle 300 ile 900 °C arasında değişen sıcaklıklar da gerçekleştirilmektedir (Chen, 2014; Ouda, 2016; Anjum, 2016) Fakat plastik atıklar için optimum sıcaklık 500-550 °C civarındadır (Chen, 2014).

Piroliz işlemi sonucu elde edilen ürünler örnek türü, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, kalış süresi ve katalizör kullanımına bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler arasında sıcaklık ürün miktarını önemli miktarda etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça sıvı ve gaz ürünlerin miktarları da artmaktadır. Kullanılan hammaddenin parçacıklarının boyutu ve şekli, direkt olmasa bile dolaylı olarak ısıtma oranını etkileyebilmektedir. Bu da pirolizi ürünlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır (Yıldız, 2018).

Singh vd 2019, 400 ile 500 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda YYPE pirolizini gerçekleştirmiştir ve sıcaklık artışıyla alikonma süresinde bir düşüş olduğu sonucuna varılmıştır. Dahası, farklı plastik atıklarının pirolizi 4 °C/min (Velghe, 2011), 20-25

°C/min (Zhao, 2011), ve 10 °C/min gibi farklı ısıtma oranlarında gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, araştırmacılar piroliz süreci için farklı kalma süreleri kullanmıştır. Örneğin, 0, 15, 30 ve 120 dakika kalma sürelerinde plastik atıkların pirolizi yürütülmüştür ve sonuçları değerlendirilmiştir.

Piroliz işlemi katalizör kullanımına bağlı olarak Termal ve Katalitik Piroliz olarak ikiye ayrılmaktadır.

### **2.7.1. Termal piroliz**

Termal piroliz, herhangi bir katalizör kullanılmayan endotermik bir işlemdir. Geçmişte PE ve PP (Das vd 2018), belediye katı atıkları (PVC, PE, PP, kumaş atıkları, PS vb.) (Ma vd 2019 ve Brown vd 2019), DYPE ve PVC (Xu vd 2018), YYPE (Al-Salem 2019) gibi farklı tip plastik türlerinin yada karışımlarının termal pirolizi yapılmıştır.

Das vd 2018, düşük-yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilenden oluşan plastik atıkların laboratuvar ölçeğinde yarı kesikli bir reaktörde çok yavaş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Gaz ve sıvı ürünler analizin başından itibaren düzenli aralıklarla toplanabilmiştir. Bu gazların çoğunun yüksek kalorifik değere sahip olduğu ve bir yakıt kaynağı olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Ma vd 2019, belediye katı atıklarını py-GC/MS ve TG-FTIR kullanılarak incelemiştir. Py-GC/MS'te 500 °C'deki analizinin sonucundan benzen türevleri, fenolik bileşikler, asitler, alkoller, aldehytler, ketonlar, alkanlar ve diğer bileşikler dahil olmak üzere farklı ürünler elde edilmiştir. PVC'nin 600-800 °C'de hızlı pirolizinde benzen ve tolüen içeren ana plastikleştirilmiş pirolizi ürünlerinin veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Brown vd 2019, içerisinde PE, PP, PS, PET, kauçuk bulunan plastik karışımının belirli bir ısıtma hızında ve farklı sıcaklıklarda endüktif olarak ısıtılmış bir paslanmaz çelik boru şeklindeki reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katı, sıvı, balmumu ve gaz ürünlerin verimleri ve enerji içerikleri belirlenmiştir.

Xu vd 2018, DYPE, PP ve PVC pirolizi, davranışlarını araştırmak ve en uygun kinetik reaksiyon mekanizmalarını bulmak için yüksek ısıtma hızı koşulları altında çalışmıştır.



Kai vd 2019, YYPE ve ko-piroliz mısır sapının kinetiği ve birlikte pirolizi sırasında meydana gelen gaz ürünlerini TG-FTIR-MS ile araştırmıştır. Dahası YYPE ve mısır sapının olası etkileşimleri araştırılmıştır.

Sophonrat vd 2018, belediye katı atıklarında yer alan PS, PE ve selüloz karışımları kullanmıştır. Karışık plastiklerin ve kağıt atıklarının kademeli olarak pirolizi iki farklı sıcaklıkta sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. İki maddenin ayrı ayrı pirolizine kıyasla, katı ürün veriminde bir artış, birinci sıcaklık aşamasından sıvı veriminde bir düşüş, adım adım pirolizi sırasında PS ve selüloz arasındaki etkileşimin endikasyonları gözlemlenmiştir.

Jin vd 2018, belediye katı atıklarında yer alan plastik karışımının (PP, PE ve PS) hızlı ko-piroliz işlemini, düşen film pirolizi reaktörde gerçekleştirmiştir. PP, PE ve PS'nin farklı oranlarda pirolizleri gerçekleştirilerek birlikte piroliz özellikleri, petrol ve gaz verimlilikleri değerlendirilmiştir.

Al-Salem 2019, sabit yataklı bir reaktörde hidrokarbon sıvıları üretmek amacıyla yüksek yoğunluklu polietilenin termal pirolizini gerçekleştirmiştir. YYPE'nin pirolizi 500-800 °C sıcaklık arasında, inert azot gazı altında, sıvı yakıt, gaz ve katı ürün üretmek amacıyla yürütülmüştür.

Schubert 2019, belirli bir sıcaklıkta, farklı basınç değerlerinde DYPE ve ağır petrol atık karışımının sürekli bir ko-piroliz tesisinde pirolizini gerçekleştirerek reaktör basıncının etkisini araştırmıştır.

Termal piroliz ile ilgili literatür örnekleri dikkate alındığında; termal piroliz, plastik atıkların geri kazandırılmasında büyük bir öneme sahip olduğu gözükmektedir. Fakat katalitik pirolizi ile kıyaslandığında daha fazla enerji gerektirmektedir. Aynı zamanda katalizörler piroliz sonucu oluşan ürünlerin kalitesini ve veriminin artmasına yol açmaktadır (Ligenzowska, 2015).

### 2.7.2. Katalitik piroliz

Katalitik piroliz, katalizör kullanılarak yürütülen bir süreçtir. Bu süreç termal analiz ile karşılaştırıldığında plastik atığın düşük sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde iyileştirilmiş kalitede sıvı ürüne dönüştürülmesi açısından yüksek potansiyel göstermektedir. Bu faktörler genel piroliz işlemi optimize edebilmektedir (Manos, 2002).

Geçmiş literatürlerde katalitik piroliz mekanizmasını ve ürünlerini geliştirmek için FCC(Achilias, 2007), ZSM-5(Miskolczi, 2009; Lopez, 2011a), natural zeolit (Syamsiro, 2014) kullanılmıştır.

Miskolczi vd 2009, çalışmasında PP ve YYPE gibi atık plastiklerin pilot ölçekli bir tüp reaktörde, belirli bir besleme hızında ve sıcaklıkta piroliz sürecini incelemiştir. Karbon bağlarının çatlamasını kolaylaştırmak için ticari bir ZSM-5 katalizörü test edilmiştir.

Rodriguez vd 2019, çalışmasında YYPE'nin hızlı pirolizi sonucunda meydana gelen pirolizi ürünlerinin katalitik kırılması araştırmıştır. Katalitik kırma işlemleri, endüstriyel bir FCC koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve katalizörün sıvı ürün kütle oranına etkisini belirlemek, farklı ürün fraksiyonlarının verimlerini artırmayı amaçlamışlardır.

Zhang vd 2019, çalışmasında atık plastiklerin katalitik pirolizini aktif karbon katalizörü üzerinde bir tüp reaktörde gerçekleştirmiştir. Elde edilen piroliz ürünlerinden sıvı bileşiklerin %100'üne kadarı jet yakıt menzilli hidrokarbonlara ait olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca alkanlar ve aromatikler bakımından zengin sıvı ürünler seçici bir şekilde elde edilmiştir.

Miandad vd 2017, çalışmasında doğal ve sentetik zeolit katalizörlerini kullanarak çeşitli plastik atıkların pirolizini incelemiştir. PS, PP, PE ve bunların karışımlarının katalitik pirolizini 450 °C'de farklı oranlarda küçük pilot ölçekli bir reaktörde gerçekleştirmiştir. PS plastik atıkları için doğal zeolit kullanarak %54, sentetik zeolit kullanarak %50 sıvı ürün verimi elde etmiştir.

Achilias vd 2007, çalışmasında YYPE, DYPE ve PP plastik atıklarının katalitik pirolizi, FCC katalizör eşliğinde laboratuvar ortamında yer alan sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirildi.

Syamsiro vd 2014, çalışmasında belediye plastik atıklarından yakıt üretimini incelemiştir. Y-zeolit ve doğal zeolit kullanarak pirolizi işlemlerini gerçekleştirmiştir. Hammadde türlerinin ürün verimliliğini ve sıvı ve katı ürünlerin kalitesini etkilediği gözlemlenmiştir. En yüksek sıvı oranı YYPE atığının katalitik pirolizi sonucu elde edilmiştir.

Kassargy vd 2018, çalışmasında ultra stabil zeolit kullanımının, PE ve PP'nin farklı oranlarda karışımının katalitik pirolizi sonucu meydana gelen sıvı ve gaz ürünlere etkisi araştırılmıştır. Ek olarak, PE ve PP karışımlarından elde edilen katalitik pirolizi ürünleri gaz kromatografi ve damıtma eğrileri kullanılarak analiz edilmiştir.

Honus vd 2018, çalışmasında PET, PP, PE, PVC ve PS plastik atıklarının 500, 700, 900 °C işlem sıcaklıklarındaki pirolizinde üretilen gazların üretimini ve özelliklerini açıklamıştır. Bu gazların üretim ve fiziksel özellik bakımından karakterize edilmesi, doğal gaz ve propan gibi geleneksel yakıtlarla karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Bum Park vd 2019, çalışmasında atık PE'nin pirolizini, burğu ve akışkan yatak reaktöre sahip iki aşamalı bir sistemde gerçekleştirmiştir. Orta düzeyde reaksiyon koşullarında temiz bir pirolizi sıvısı ile birlikte yüksek miktarda olefin içeren bir pirolizi gazı üretmek amaçlanmıştır.

Katalitik pirolizi ile ilgili literatür örnekleri dikkate alındığında; katalitik pirolizi sonucu elde edilen hidrokarbonların, termal pirolize kıyasla düşük karbon zincirleri içerdiği gözükmektedir. Katalitik piroliz gaz fraksiyonunu artırmaktadır ve dahası dönüşüm oranı, termal pirolize kıyasla katalizör ilavesi ve sıcaklığın düşürülmesiyle birlikte artmaktadır (Lee, 2001).

## **2.8. Reaksiyon Mekanizması**

Plastik pirolizi uzun polimer zincirlerinin kısa polimer zincirlerine parçalanma işlemidir. Birçok araştırmada, bu termal bozunma işlemi genellikle polimerlerin depolimerizasyonu olarak adlandırılır (Ligenzowska, 2015).

Termal bozunma için genel reaksiyon mekanizması aşağıdaki adımlarla tanımlanmıştır.

### 2.8.1. Termal Parçalanma

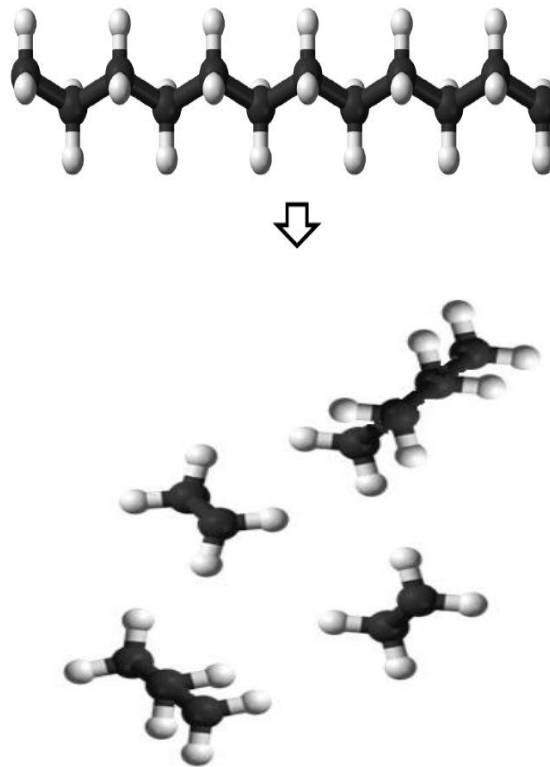
Plastikler sıcaklığın artmasıyla camsı geçiş, erime, ayrışma olarak üç ana termal geçişe maruz kalırlar. Plastiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişiklikler Şekil 2.4.'te gösterilmektedir.

Sıcaklık arttıkça küçük moleküller buharlaşarak reaksiyon ortamından uzaklaşacaktır. Fakat buharlaşma ile birlikte moleküller uzaklaşmadan önce molekül yapısındaki atomlar arasındaki bağ entalpisinin üstesinden gelmek zorunda kalacak ve böylece uzun moleküller çatlayacaktır.

İşlem genellikle 500-800 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Yoğunlaştırılabilir bir hidrokarbon sıvısının ve yüksek kalorifik değere sahip bir gaza ayrılabilen uçucu fraksiyonların oluşmasıyla sonuçlanır.

Polietilen, belirli bir enerjiyle bağların bir arada tutulması sonucu çok sayıda monomerin bir araya gelmesiyle oluşan uzun bir hidrokarbon zincirine sahiptir.

Lineer yapıdaki polietilenin yapısındaki çoğu karbon, uzun düz karbon zincirlerinde bulunur. Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi ürünler alkan ve alken formunda mümkün olduğunca en küçük parçalara ayrılabilirler.



Şekil 2.4. Rastgele Depolimerizasyon(Ligenzowska, 2015).

Termal çatlamadaki mekanizma, polietilen zincirinde C-C bağının kopmasından kaynaklanan serbest radikallerin oluşumuna ve polimerden doymuş ve doymamış kk moleküllerin oluşumuna yol açan parçalanmaya uğramasına neden olmaktadır.

### **2.8.2. Katalitik Parçalanma**

Katalitik parçalanma, plastik hammaddeden yüksek değerli ürünler üretmek için potansiyel olarak önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde katalizör, sıvı ürünü yüksek değeri yakıtı dönüştürmek için kullanılmaktadır.

Bir katalizör varlığında piroliz, genellikle katalitik olmayan işlemden daha az enerji gerektirmektedir. Sonuç olarak katalizörler, enerji tüketiminde bir azalması için işlem sıcaklığının açılmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda piroliz sonucu oluşan ürünlerin kalitesinin ve veriminin artmasına yol açmaktadır (Ligenzowska, 2015).

### 3. MATERYAL ve METOD

Kullanılan plastik atık malzemelerinin karakterizasyon işlemleri kısmi analiz, elemental analiz ve ısıl değer analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Ham plastik atığının ve katalizör karışımı plastik atığının termal davranışları incelenmiş, elde edilen veriler doğrultusunda piroliz reaksiyonuna ait kinetik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca termal bozunma eğrileri ve kinetik analiz sonuçlarından yararlanılarak Py-GC/MS deney koşullarından elde edilen ürünler karakterize edilmiştir.

#### 3.1. Malzemelerin Temini

Bu çalışmada bir plastik atık olan YYPE endüstriyel bir işletmeden temin edilmiştir. YYPE numunesinin görünümü Şekil 3.1.'de verilmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının 130:140 °C, yoğunluğunun(d) 0,95 gr/cm<sup>3</sup>, kül miktarının ise %0 olduğu bilgileri edinilmiştir.

Doğal zeolit katalizörü, piroliz süreçleri üzerindeki katalitik etkisini araştırmak için kullanılmış ve ticari olarak temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Numunesinin Görünümü

## 3.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

Ham numuneler (YYPE ve zeolit) elemental analiz (%C, H, N, S ve O), kısmi analiz (%Uçucu madde, Kül ve Sabit karbon) gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan zeolitin yüzey özellikleri SEM-EDX analiz cihazı ile karakterize edilmiştir.

### 3.2.1. Kısmi analiz

Kısmi analiz, YYPE örneğinin uçucu madde, sabit karbon, kül içeriğini belirlemek için kullanılmıştır. Uçucu madde ve kül analizleri, kül fırını (Protherm PAF 110/6) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uçucu madde içeriğinin belirlenmesinde ASTM D 3175-07 standardı temel alınmıştır. 2 g YYPE örneği sabit tartıma getirilen porselen kroze içerisinde, daha önceden 800 °C'ye ısıtılmış kül fırınında kapaklı krozeyle yerleştirilmiştir. Tartılan kroze 800 °C'deki kül fırınında 10 dk süreyle bekletilmiştir. Daha sonradan kül fırınından çıkarılan kroze soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına gelince tartım alınmıştır. Uçucu madde içeriği, kütle yüzdesi olarak aşağıdaki Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada,  $m_1$  analiz için kullanılan örnek kütlelerini,  $m_2$  ısıtma sonrası örnek kütlelerini (g) ifade etmektedir.

YYPE örneğinin kül analizi için ASTM 3174-04 standart metodu kullanılmıştır. 750 °C sıcaklığına ayarlanan kül fırınına kapaksız kroze içinde 2 g numune yerleştirilmiş ve 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra çıkarılan kroze soğumaya bırakılmış ve tartılmıştır. Kül miktarı, kütle yüzdesi olarak Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada  $m_1$  analiz için kullanılan örnek kütlelerini,  $m_2$  ısıtma sonrasında kalan kül miktarını (g) göstermektedir.

YYPE örneğinin sabit karbon içeriği için ise aşağıdaki Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\text{Kül Miktarı (\%)} + \text{Uçucu madde miktarı (\%)} \quad (3.3)$$

### **3.2.2. Elementel analiz**

YYPE numunesinin elementel analizi (%C, H, S ve N) İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yer alan Costech ECS 4010 marka cihaz kullanılarak ASTM D5373-16 standart metoduna göre gerçekleştirilmiştir. YYPE numunesinin içerdiği %C, H, N ve S miktarları eş zamanlı olarak ölçülmüş, oksijen miktarı ise yüzde farktan çıkarılarak hesaplanmıştır.

### **3.2.3. Isıl değer analizi**

Yüksek yoğunluklu polietilen örneklerinin ısıl değer ölçümü Ondokuz Mayıs Üniversitesi'nde yer alan CAL E2K marka oksijen bomba kalorimetrisi kullanılmıştır.

### **3.2.4. Termogravimetrik Analiz**

YYPE numunesinin termogravimetrik analizi (TGA), diferansiyel termogravimetrik analizör, TGA Eşzamanlı DTA-TG Analizörü (Shimadzu, Japonya) kullanılarak gerçekleştirildi.

Analizler, ısı akışına sahip bir DTA ve TGA (Shimadzu, DTG-60, Japan;  $\pm 0.1$  K sıcaklık ölçümü hassasiyetinde,  $\pm 0.1$   $\mu$ V ve  $\pm 0.1$   $\mu$ g mikroterazi hassasiyetinde), ile donatılmış Eş zamanlı Diferansiyel Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak yaklaşık 10 mg numune ile 80 mL/dk inert azot gaz akışı altında, 20°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi.



### 3.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörler, reaksiyon mekanizmasını etkilemek için özel olarak seçilmiş, tasarlanmış ve optimize edilmiş bir bileşik sınıftır. Polimer bozunma işleminde katalizör kullanımının asıl amacı, termal çatlamadan daha düşük sıcaklık koşulları altında daha yüksek oktanlı sıvı yakıt elde etmektir (Ligenzowska, 2015).

Piroliz deneylerinde ticari olarak temin edilmiş olan doğal zeolit kullanılmıştır. Zeolitler, katalitik piroliz teknolojisi ile aromatiklerin üretilmesinde en uygun katalizör olarak kabul edilmektedir (Che, 2019).

Doğal zeolitin kristal yapısının ve element içeriğinin belirlenmesinde EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) bağlantılı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri, yüzeydeki yapıyı tanımlamak için x1000 ve x5000 büyütme ile elde edilmiştir. Element içeriğini belirlemek için yapılan EDS analizi ise x1000 büyütme ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu-Elektron Saçılım Spektrometresinin Görünümü

### 3.4. Katalitik Piroliz Deneyleri

#### 3.4.1. Termogravimetrik analiz



Şekil 3.3. Termogravimetrik Analiz Cihazının Görünümü

Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen+Zeolit (YYPE+Z) örneğinin yanma davranışı eş zamanlı ısı akışı DTA ve TGA ölçümü yapabilen bir termik analiz cihazı (PerkinElmer, Pyris 1 TGA) kullanılarak incelenmiştir. Cihazın sıcaklık ölçümü hassasiyeti  $\pm 0.1$  K, DTA hassasiyeti  $\pm 0.1$   $\mu$ V ve mikroterazi hassasiyeti  $\pm 0.1$   $\mu$ g'dır. Termogravimetrik analiz atmosferik basınç altında,  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında ve  $80$  mL/dk inert azot gaz akışı hızında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık  $15$  mg numune kullanılmıştır.

Sıcaklık  $800^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında yükseltilmiş ve örneklerin tamamen bozunması sağlanmıştır. Analiz boyunca termogravimetri (TG) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrisi sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. TGA analizlerinin sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı verileri kullanılarak yanma kinetikleri incelenmiştir.

### 3.4.2. Py-GC/MS

YYPE malzemesinin piroliz ürünlerini tespit etmek için Piroliz/Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (py-GC/MS) sistemi kullanılmıştır. Bu sistem GC/MS (Agilent Technologies 7890B/5975A) ile birleştirilmiş CDS Pyroprobe 5200 bir sistemdir.



Şekil 3.4. Py-GC/MS Sisteminin Görünümü

Py-GC/MS, piroliz sırasında gelişen uçucu ürünlerin hızlı bir şekilde belirlenmesi ve karmaşık organik bileşiklerin tanımlanması için yüksek hassasiyetle değerli bilgiler sağlamaktadır. Piroliz, genellikle bir GC/MS'nin taşıyıcı gazı olan bir vakumda veya etkisiz gazda gerçekleştirilmektedir. Bu şartlar altında, polimer, hızlı bir şekilde kararlı moleküller üreten serbest radikal mekanizması vasıtasıyla daha küçük polimerlere ayrılmaktadır.

Çizelge 3.1. Py-GC/MS Sistemindeki Piroliz Deney Koşulları

<b>PYROPROBE</b>	<b>DENEY KOŞULLARI</b>
Piroliz	750 °C, 15 saniye
Taşıyıcı Hat	300 °C, 15 saniye
Taşıyıcı Akışı	30 mL/dakika

<b>GC/MS</b>	<b>DENEY KOŞULLARI</b>
Kolon	30 m×0.25 mm×0.25 µm
Taşıyıcı	Helyum
Parçalanma Oranı	1:50
Fırın Programı	10 °C/dakika, 300 °C

Deneyel koşullar Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Her bir deney için, piroliz tüpüne yaklaşık olarak 0.5 mg örnek YYPE numunesi yüklenmiştir. Taşıyıcı gaz akışını sağlamak için yüksek saflıkta helyum gazı kullanılmıştır. Kromatografik ayrışma Agilent HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 µm) kapiler boru yardımıyla gerçekleştirildi. Parçalanma oranı 1:50 olarak ayarlandı ve kütle spektrumu 70 eV elektron iyonozasyonunda çalıştırıldı. m/z oranı 35-550 amu arasındadır (Aslan, 2018). Gözlemlenen piklerin belirlenmesi NIST kütüphanesinin veri tabanı ve önceden yayınlanmış literatür verileri kullanılarak yapılmıştır (Dong, 2015).

### **3.5. Kinetik Analiz**

Kinetik analiz, termogravimetrik analize dayalı reaksiyon parametrelerini öğrenebilmek için kullanılan teorik bir analiz yöntemidir. Aynı zamanda piroliz kinetik parametrelerinin belirlenmesi, piroliz süreci için kurulacak uygun ekipman ve süreç tasarımının yapılabilmesi amacıyla oldukça önem arz etmektedir. Literatürde aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü gibi kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır (Ceylan vd 2015).

Bu çalışmada, yaygın olarak uygulanan Coast-Redfern Modeli yöntemi termal olayların parametrelerini belirleyebilmek için kullanılmıştır.

### 3.5.1. Coast-Redfern modeli

Bir model uygulama yöntemi olan Coast-Redfern Modeli reaksiyon sırasında kinetik parametreleri tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Naqvi, 2019).

Katı hal reaksiyon kinetiği için temel dinamik denklem genel olarak aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{\beta} - k(T)f(a) \quad (3.4)$$

Yukarıdaki denklemde  $a$  numunenin dönüşüm oranı,  $t$  dakika cinsinden zaman,  $\beta$  ısıtma hızı,  $T$  Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık,  $k(T)$  sıcaklığa bağlı bir sabit,  $f(a)$  ise reaksiyon mekanizmasının bir işlevidir.

$a$  dönüşüm oranının ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$a = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.5)$$

$m_0$  numunenin ilk kütlesi,  $m_t$   $t$  zamanındaki numunenin kütlesi,  $m_f$  ise reaksiyon sonunda numunenin kütlesidir.

$k(T)$  genellikle Arrhenius denklemi ile tanımlanmaktadır.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.6)$$

$A$  üstel faktör,  $E$  aktivasyon enerjisi,  $R$  ise evrensel gaz sabitidir.

Sıralı reaksiyonlar için,  $f(a)$ ,  $f(a) = (1-a)^n$  ifade eder.  $f(a)$  fonksiyonun entegrasyonu aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$G(a) = \int_0^a \frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (3.7)$$

$G(a)$ 'nın hesaplanmasında analitik bir sonuç elde edilmemektedir. Coast-Redfern metodu ile yaklaşık bir denklem elde edilmektedir.

$$\ln \left[ \int_0^a \frac{da}{(1-a)^n T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] \frac{E}{RT} \quad (3.8)$$

$2RT/E$  değeri 1'den küçük olmasından dolayı genellikle sıcaklık ve aktivasyon enerjileri için gözardı edilebilir.

$$\ln \left[ \frac{1-(1-a)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (3.9)$$

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-a)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (n = 1) \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.9 ve Eşitlik 3.10 kullanılarak,  $\ln(-\ln(1-a))$ 'ya karşı çizilen  $1/T$  grafiğinde eğim ve kayma değerinden aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü belirlenebilir. Elde edilen grafikte eğim  $-E/R$  değerini verir ve burada  $R$ ,  $8.314 \text{ J/molK}$ 'dir (Wang, 2018).



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Hammaddenin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Kısmi, elementel ve ısı değer analizi

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) örneğinin kısmi analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de gösterilmektedir. YYPE örneğinin bozunmasında minimum kalıntı oluşumu gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarak YYPE örneğinde kül bulunmadığından, kısmi analizdeki uçucu madde oranı %100'dür. Yüksek miktarda uçucu madde içeriği piroliz sonucu sıvı ürün verimini artırmaktadır (Goldfarb, 2015). Çizelge 4.1.'de görüldüğü üzere YYPE örneği yüksek karbon (C) içeriğine sahiptir. Yüksek karbon (C) içeriğine sahip olması yakıt olarak kullanım potansiyelinin artırmaktadır. Kükürt (S) ve azot (N) değerleri ise sırasıyla %0.08, %0.60'dır. S ve N değerleri çevresel problemlere aynı zamanda reaktörde korozyona sebep olduğu için az miktarda olması önem teşkil etmektedir.

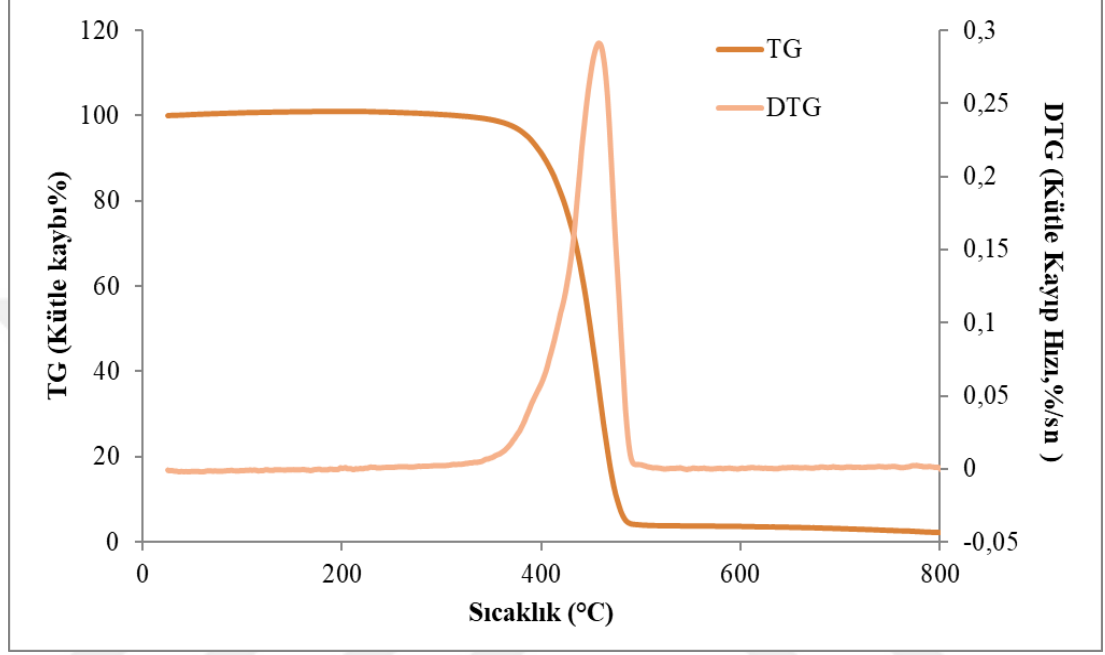
Çizelge 4.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilene Ait Kısmi Ve Elementel Analiz Sonuçları

<b>Kısmi Analiz (ağ.%)</b>	<b>Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE)</b>
Uçucu Madde	100
Kül	0.00
Sabit Karbon	0.00
<b>Elementel Analiz (ağ.%)</b>	
Karbon ( C )	80.58
Hidrojen (H)	13.98
Azot (N)	0.60
Kükürt (S)	0.080
Oksijen (O)*	5.19
Isıl değer (Mj/kg)	45.78

\*Fark

#### 4.1.2. Termogravimetrik analiz

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) örneğinin termal davranışını belirlemek amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik analiz tekniklerinden yararlanılmıştır. 20 °C/dk ısıtma hızında YYPE örneğine ait TG ve DTG eğrileri Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



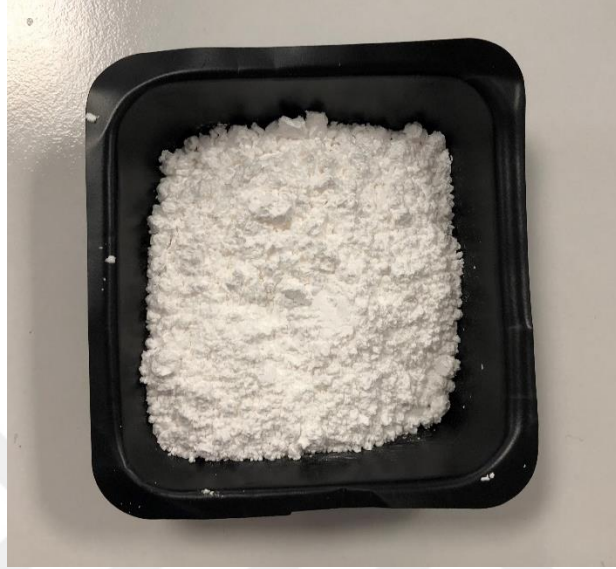
Şekil 4.1. YYPE Numunesine Ait TG-DTG Eğrileri

Yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) piroliz sürecindeki termal davranışları termogravimetrik analiz aracılığıyla incelenmiştir. Yaklaşık 10 mg örnek platin krozeze yerleştirilmiştir. Gaz akış hızı 80 mL/dk olarak ayarlanmış ve deneyler inert azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG ve DTG eğrisi reaksiyonun başlangıç, bitiş ve maksimum hıza eriştiği noktaların belirlenmesinde hassas sonuç vermiştir. Bu nedenle YYPE örneğinin bireysel piroliz sürecinin kütle kayıp basamaklarının belirlenmesi amacıyla diferansiyel termogravimetri (DTG) analiz eğrilerinden yararlanılmıştır. TG-DTG eğrisi incelendiğinde; YYPE örneğinin bozunması tek basamakta meydana gelmektedir. Yaklaşık olarak 400-500 °C civarında bir kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir.

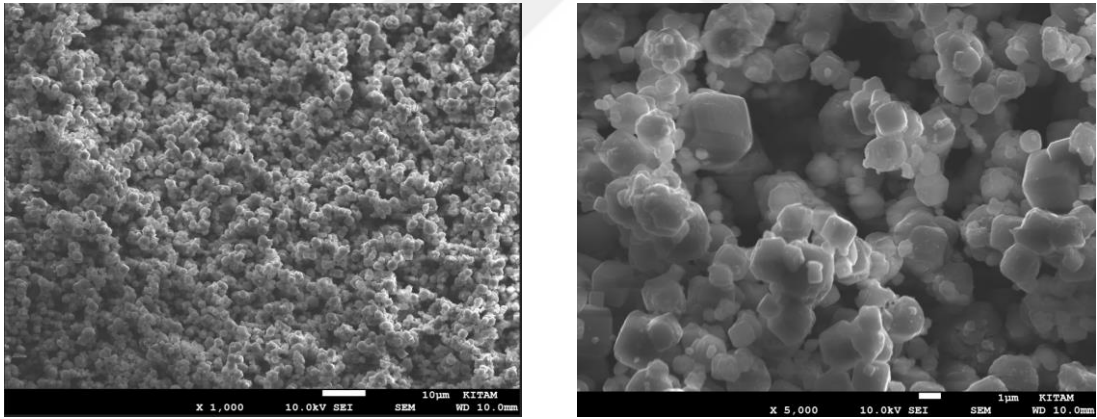


#### 4.2. Zeolit Katalizörünün Kimyasal Bileşimi ve SEM Analizi

Py-GC/MS'te yüksek yoğunluklu polietilenin katalitik ko-pirolizi için kullanılan zeolit katalizörünün görüntüsü Şekil 4.2.'te verilirken, SEM görüntüsü Şekil 4.3.'te, kimyasal bileşimi ise Çizelge 4.2.'de verilmektedir.



Şekil 4.2. Zeolit Katalizörünün Görünümü

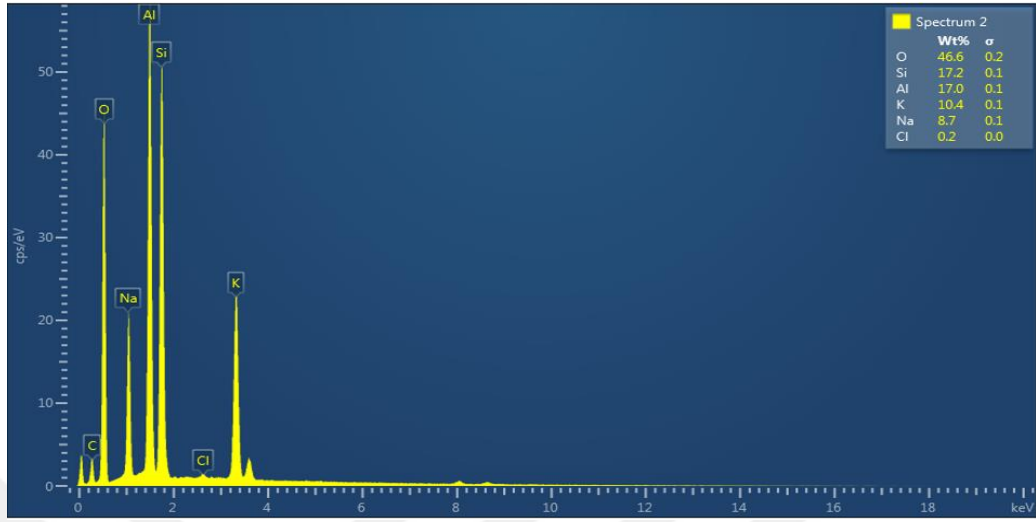


Şekil 4.3. a) x1000, b) x5000 Büyütme ile Zeolit Katalizörünün SEM Görüntüleri

Doğal zeolit örneğinin SEM görüntüleri Şekil 4.3.'de görüldüğü üzere çoğunlukla küresel şekilli 50 ve 200 nm boyutları arasında olduğu ortaya çıkmıştır.

Zeolit tabiiatta büyük rezervler halinde bulunan ucuz bir maddedir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler şekillendirmek ve reaksiyonun kalitesini artırmak için kullanılan yararlı bir katalizördür. Buna ilaveten, zeolit, piroliz işleminde elde edilecek ürünlerin kalitesini iyileştirmek için tercih edilmektedir. Zeolitin mikro gözenekli yapısı, daha yüksek kalitede sıvı ürün üretmek için daha büyük hidrokarbon zincir

moleküllerinin ve diğer safsızlıkların adsorbe edilmesiyle termal parçalanma reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır (Rehan, 2017).



Şekil 4.4. EDS Spektrumu

EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre, Si, Al ve O seçilen yüzeydeki en baskın elementlerdir. Sırasıyla kütlece yüzde oranları %17.2, %17.0, %46.6'dır. Ayrıca yüzde kütlece %10.4 K, %8.7 Na, %0.2 Cl elementleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.2. Zeolit Katalizörünün Kimyasal Bileşimi

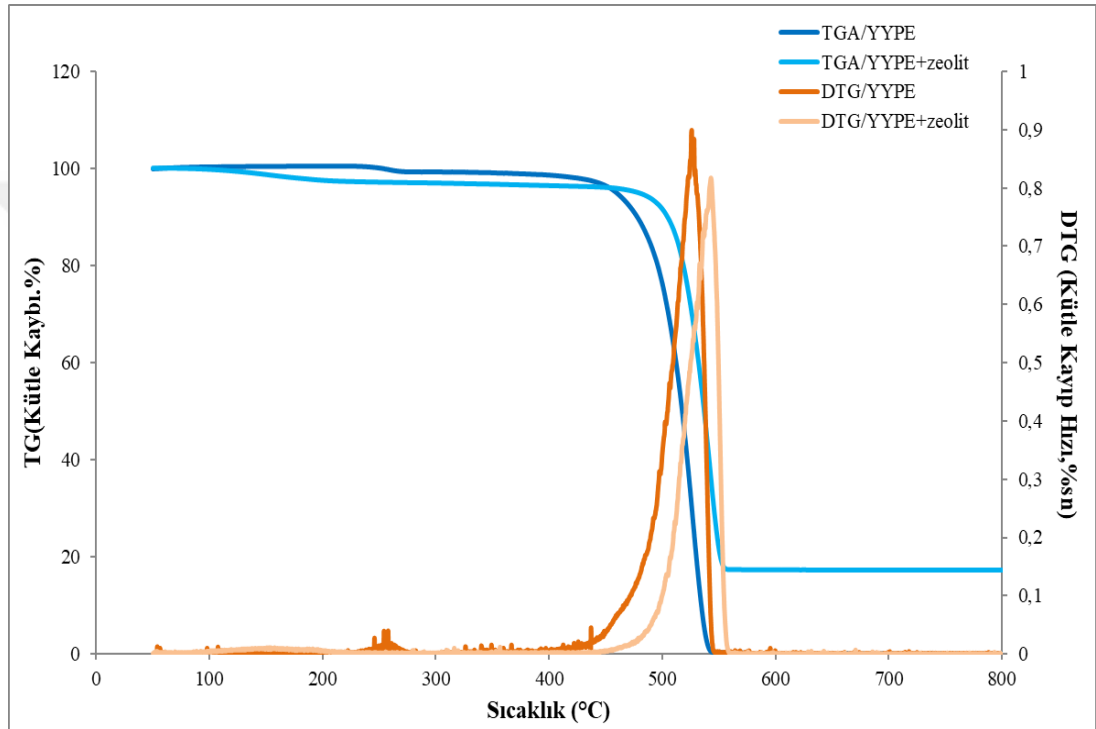
Katalizör	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Albite	NaCl	KBr	Toplam
Zeolit	63.83	16.98	8.67	0.17	10.36	100

Zeolitler yüksek yüzey alanına, ayrışma reaksiyonlarını hızlandırmak için gelişmiş gözenek yapısına ve yüksek asitlik Si/Al oranına sahiptirler. Literatürde birçok farklı çalışmada ve daha birçok farklı alanda Si/Al oranının piroliz ürünlerine katalitik etkilerinden bahsedilmektedir. Yüzey alanlarının ve asitlik oranlarının yüksek olması özellikle gaz verimini artırırken, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün veriminde de artışa neden olmuştur (Miskolczi, 2019). Çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere Si/Al oranı yüksek olan zeolitin katalizör olarak düşünülmesi içeriğindeki SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Miskolczi, 2009).

### 4.3. Katalitik Piroliz Deneyleri

#### 4.3.1. Termogravimetrik analiz

Yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen-zeolit (YYPE-Z) örneklerinin piroliz sürecindeki kütle kayıp basamaklarını belirlemek amacıyla termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analizlerinden yararlanılmıştır. 20 °C/dk ısıtma hızında ham YYPE'nin ve YYPE-zeolit karışımının eğrileri Şekil 4.5.'de verilmiştir.



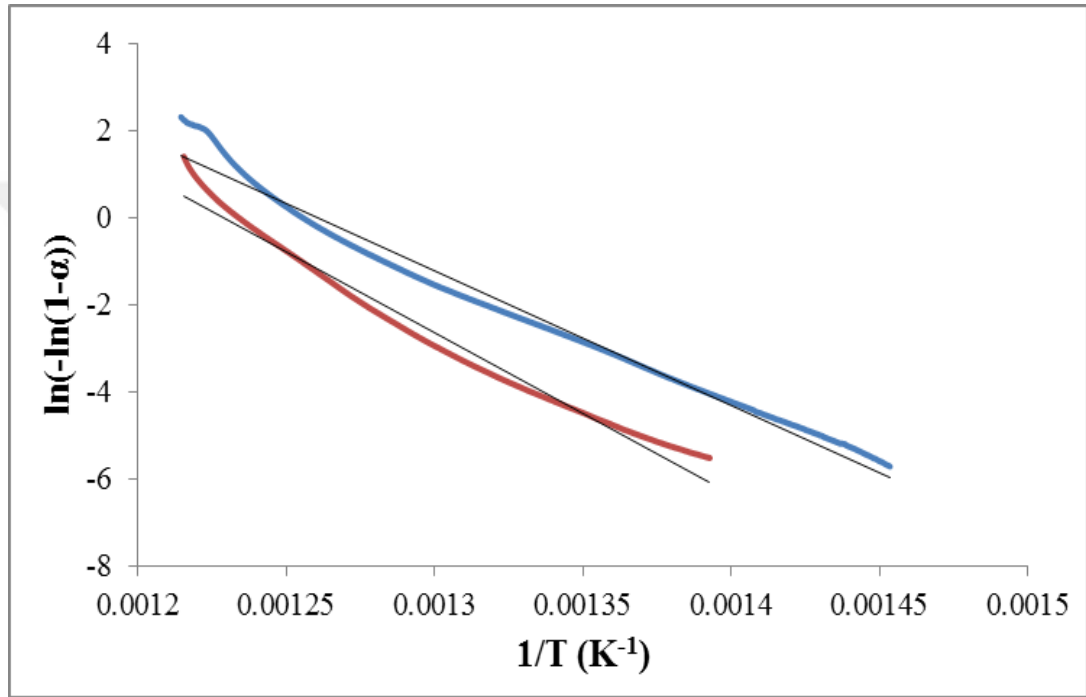
Şekil 4.5. YYPE ve YYPE-Z numunelerinin TG-DTG eğrileri

YYPE ve YYPE-Z örneklerinin piroliz sürecindeki bireysel ve birlikte termal davranışları termogravimetrik analiz cihazıyla incelenmiştir. Yaklaşık olarak 15 mg YYPE ve YYPE-Z örneği platin krozeeye yerleştirilmiş olup 80 mL/dk inert gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TG ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrileri reaksiyonun başlangıç, bitiş ve maksimum hıza eriştiği noktaların belirlenmesinde hassas sonuçlar vermiştir. TG-DTG eğrileri incelendiğinde; YYPE ve YYPE-Z örneğinde bozunma tek basamakta meydana gelmektedir. YYPE örneğinde bozunma aralığı TG eğrilerinden 440-540°C olarak tespit edilmiştir. YYPE-Z örneğinde ise başlangıçta 120-250°C civarında bir kütle kaybı olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşamada örnekte nem ve yüzeyde bulunan düşük

molekül ağırlıklı maddeler uzaklaşmıştır. Daha sonra YYPE-Z örneğinin bozunma aralığı 480-560 °C olarak tespit edilmiştir.

#### 4.3.2. Kinetik analiz

YYPE ve YYPE-Z örneklerinin kinetik analizini öngörmek için Coast-Redfern metodu kullanılmıştır. Şekil 4.6.'da çizilmiş olan plot eğrilerinin eğimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri (E) değerleri ve Arrhenius sabiti değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.6. YYPE ve YYPE-Z Numunelerinin Plot Eğrileri

Aktivasyon enerjisi (E), bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerjidir. Ve yüksek aktivasyon enerjisi değeri, bir reaksiyonun daha zor gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Ounas vd 2011). Arrhenius sabiti (A), bir reaksiyon esnasında moleküllerin çarpışma frekansının bir fonksiyonudur ve bu nedenle belirli bir hacimde bulunan moleküllerin sayısına ve türüne bağlı olarak değişir. Ayrıca, çarpışma teorisine göre A, reaksiyon sıcaklığından da etkilenir (Söyler vd 2017). Coast-Redfern metodu kullanılarak reaksiyonun tamamı için aktivasyon enerjisi, ısıtma hızının ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.3. incelendiğinde 400-550 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızında 0,9802-0,9811 arasında değişen regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri elde

edilmiştir. YYPE ve YYPE-Z değerleri sırasıyla 257.46 ve 309.33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

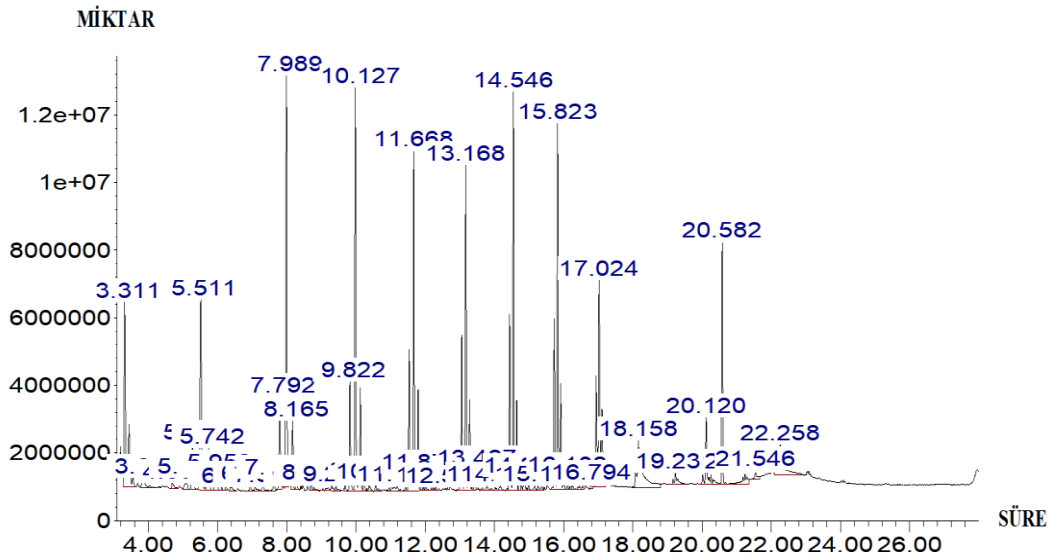
Çizelge 4.3. YYPE ve YYPE+zeolit örneğinin aktivasyon enerjisi ve Arrhenius Sabiti Değeri

	Sıcaklık Aralığı (°C)	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	A(dk <sup>-1</sup> )
YYPE	415-550	257.46	0.9811	5.81
YYPE+zeolit	440-550	309.33	0.9802	7.05

Yüksek aktivasyon enerjisi değeri YYPE+Z karışımına aittir ve bu değer piroliz işleminin tamamlanabilmesi için diğerlerine göre daha fazla enerji gerektirdiğini göstermektedir. YYPE örneğine eklenen zeolit katalizörü aktivasyon enerjisinin azalmasında etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Katalizör kullanılmasının amacı farklı ürünler elde etmek ve verimi artırmak olmasına rağmen reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin değerini azaltmayabilmektedir. Bu durumda amaç aktivasyon enerjisini düşürmek değil ürün çeşitliliğini ve verimini artırmaktır (Dou ve Goldfarb, 2017).

### 4.3.3. Py-GC/MS




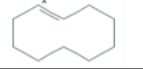





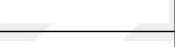





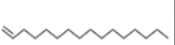


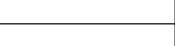


Ana uçucu organik ayrışma ürünlerin YYPE pirolizinden oluşumunu araştırmak için, helyum atmosferinde piroliz gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (py-GC/MS) analizi yapılmıştır. Tanımlama olasılığı en yüksek olan bileşikler, spektrumlarının parçalanma modelleri NIST 11 Kütüphanesindeki veriler ile karşılaştırarak kütle spektrumlarının parçalanma modelleri belirlenmiştir. Toplam 21 ana bileşik tanımlanmıştır. YYPE örneğinin py-GC/MS sisteminde pirolizi sırasında elde edilen kromatogramlar Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Tanımlanan ana bileşikler hakkında ise Çizelge 4.4.'te bilgi verilmiştir.

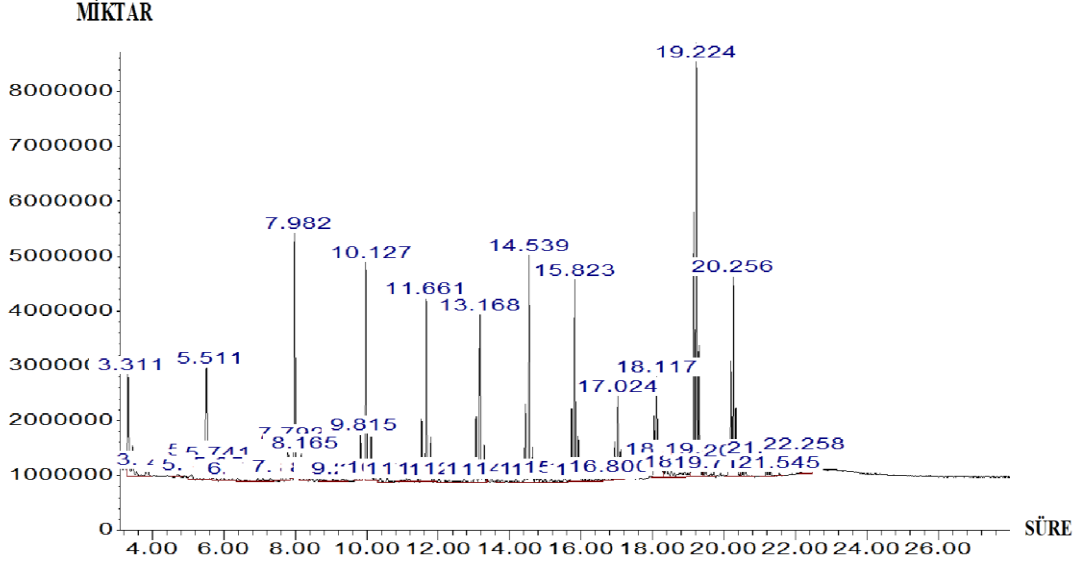


Şekil 4.7. YYPE Örneğinin Py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar

Şekil 4.7.'de elde edilen pikler ve Çizelge 4.4. dikkate alındığında 14.546'ıncı saniyede %23.70 miktarında 2-Tetradeken (E)-, 15.823'üncü dakikada %30.95 miktarında 1-pentadeken, 17.024'üncü dakikada %37,94 miktarında keten, 20.582'inci dakikada %55.10 miktarında hegzadekanoik asit,metil ester elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4. YYPE Örneğinin Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler

RT(min)	Fonksiyonel Grup	Fomül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	YYPE(%alan)
3,31	cis-1-butil-2-metilsiklopropan		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	112,125 g/mol	5,26
5,26	Siklohepten		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96,094 g/mol	1,17
5,51	1-Nonen		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126,141 g/mol	5,23
7,79	Siklodeken		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	138,141 g/mol	1,88
7,898	1-Deken		C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140,157 g/mol	9,43
8,16	Dekan		C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,172 g/mol	1,85
9,82	1,10-Undekaden		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152,157 g/mol	2,72
10,127	Undekan		C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156,188 g/mol	11,74
11,66	1-Dodesen		C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168,18 g/mol	14,45
13,16	1-Trideken		C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	182,203 g/mol	16,67
14,54	2-Tetradeken (E)-		C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196,219 g/mol	23,70
14,84	3-Tetradeken, (Z)-		C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196,219 g/mol	1,45
15,82	1-Pentadeken		C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210,235 g/mol	30,95
16,10	Siklopentadekan		C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210,235 g/mol	1,66
17,02	Keten		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224,25 g/mol	37,94
18,158	1-Heptadeken		C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238,266 g/mol	30,06
19,23	1-Oktadeken		C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252,282 g/mol	6,11
20,12	Keten		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224,25 g/mol	21,24
20,58	Hekzadekanolik asit, metil ester		C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270,25 g/mol	55,10
21,24	E-15-Heptadekrenal		C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	252,24 g/mol	25,87
21,54	i-Propil 14-metil-pentadekanoate		C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298,28 g/mol	15,12



Şekil 4.8 Karışım Halindeki YYPE+Z Örneğinin Py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar

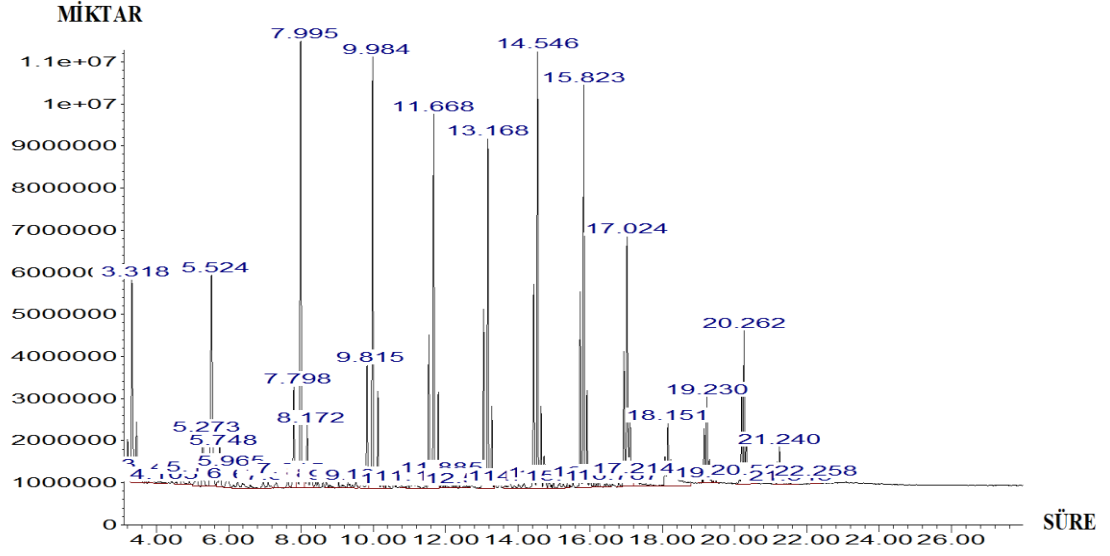
Şekil 4.8.'de elde edilen pikler ve Çizelge 4.5. dikkate alındığında 19.224'üncü dakikada %59.8 miktarında E-15-heptadekenal, 20.25'inci dakikada %77.06 miktarında 1-nonadeken, 20.58'inci dakikada %23.59 miktarında heksadekanoik asit, metil ester, 21.24'üncü dakikada ise %39.25 miktarında n-nonedekanol-1 elde edildiği gözlemlenmiştir.

Ayrıca YYPE ve karışım halindeki YYPE+zeolit örneğinden elde edilen kromatogramlar karşılaştırıldığında, YYPE örneğine zeolit eklenmesi halinde yapılarında bulunan bileşiklerin yüzde alan miktarlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu da zeolit katalizörünün istenilen verimi sağlayamadığını göstermektedir. Buna sebep olarak zeolit katalizörünün eklenmesiyle yeterli ısı ve kütle transferi sağlanamadığı bu yüzden etkileşimin yetersiz kalmış olabileceği düşünülmektedir.



Çizelge 4.5. Karışım YYPE-Zeolit Örneğinin Piroolitik Buharındaki Ana Bileşikler
















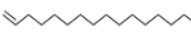
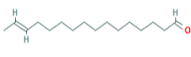


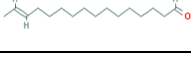

RT(min)	Fonksiyonel Grup	Formül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	karışım YYPE-ZEOLİT(%alan)
3,31	Siklooktan		C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112,125 g/mol	4,05
5,51	1-Nonene		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126,141 g/mol	4,61
7,79	Siklodeken		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	138,141 g/mol	1,15
7,98	1-Deken		C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140,157 g/mol	7,03
8,16	Dekan		C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,172 g/mol	1,05
9,81	1,10-Undekadien		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152,157 g/mol	1,4
10,127	Undekan		C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156,188 g/mol	7,9
11,66	1-Dodekanol		C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	186,198 g/mol	8,94
13,16	1-Trideken		C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	182,203 g/mol	9,06
14,53	1-Tetradeken		C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196,219 g/mol	12,56
15,82	1-Pentadeken		C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210,235 g/mol	13,78
17,02	Keten		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224,25 g/mol	11,26
18,11	E-14-Hekzadekenal		C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	238,23 g/mol	13,72
18,38	Oxirane, tetradecil-		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240,24 g/mol	2,38
19,22	E-15-Heptadekenal		C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	252,24 g/mol	59,8
19,48	5-Oktadeken, (E)-		C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252,28 g/mol	4,06
19,71	Sikloheksadekan		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224,25 g/mol	2,02
20,25	1-Nonadeken		C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266,29 g/mol	77,06
20,58	Hekzadekanoik Asit, metil ester		C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270,25 g/mol	23,59
21,24	n-Nonadecanol-1		C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O	284,30 g/mol	39,25







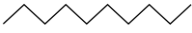
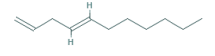
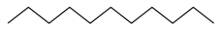
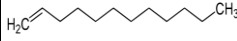




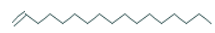
Şekil 4.9. YYPE+Film+Zeolit Örneğinin Py-GC/MS Sistemindeki Pirolizden Elde Edilen Kromatogramlar

Şekil 4.9.'de elde edilen pikler ve Çizelge 4.6. dikkate alındığında 14.546'ncı dakikada %25.46 miktarında 1-tetradeken, 15.82'nci dakikada %31.44 miktarında 1-pentadeken, 17.02'nci dakikada %39.09 miktarında keten, 20.26'nci dakikada %75.42 miktarında 1-nonadeken elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6. YYPE+Film+Zeolit Örneğinin Piroolitik Buharındaki Ana Bileşikler

RT(min)	Fonksiyonel Grup	Formül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	YYPE+film+ZEOLİT(%alan)
3,31	1-Okten		$C_8H_{16}$	112,12 g/mol	5,19
5,27	Siklohepten		$C_7H_{12}$	96,094 g/mol	1,18
5,52	1-Nonene		$C_9H_{18}$	126,141 g/mol	5,73
5,74	Nonan		$C_9H_{20}$	128,157 g/mol	1,06
7,79	Siklodesen		$C_{10}H_{17}$	138,141 g/mol	2,07
7,99	1-Deken		$C_{10}H_{20}$	140,157 g/mol	9,90
8,17	Dekan		$C_{10}H_{22}$	142,172 g/mol	1,90
9,81	1,10-Undekadien		$C_{11}H_{20}$	152,157 g/mol	2,89
9,98	1-Undeken		$C_{11}H_{22}$	154,172 g/mol	11,65
11,66	1-Dodeken		$C_{12}H_{24}$	168,188 g/mol	14,34
13,16	1-Trideken		$C_{13}H_{26}$	182,203 g/mol	16,64
14,54	1-Tetradeken		$C_{14}H_{28}$	196,219 g/mol	25,6
15,82	1-Pentadeken		$C_{15}H_{30}$	210,235 g/mol	31,44
16,10	Siklopentadekan		$C_{15}H_{30}$	210,235 g/mol	1,43
17,02	Keten		$C_{16}H_{32}$	224,25 g/mol	39,09
17,21	Keten		$C_{16}H_{32}$	224,25 g/mol	4,76
18,15	E-14-Hekzadekenal		$C_{16}H_{30}O$	238,23 g/mol	31,76
19,23	1-Oktadeken		$C_{18}H_{36}$	252,282 g/mol	28,5
20,26	1-Nonadeken		$C_{19}H_{38}$	266,297 g/mol	75,42
20,50	E-14-Hekzadekenal		$C_{16}H_{30}O$	238,23 g/mol	9,84
21,24	Siklo Eicosane		$C_{20}H_{40}$	280,31 g/mol	80,38

Çizelge 4.7. YYPE, Karışım YYPE+Zeolit Ve YYPE+Film+Zeolit Örneklerinin Aynı Dakikadaki Pirolitik Buharındaki Ana Bileşikler

RT(min)	Fonksiyonel Grup	Formül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	YYPE(%alan)	karışımYYPE-ZEOLİT(%alan)	YYPE+film+ZEOLİT(%alan)
3,31	Siklo oktan		C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112.21 g/mol	5,26	4,05	5,19
5,51	1-Nonen		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126.243 g/mol	5,23	4,61	5,73
7,79	Siklodeken		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138.254 g/mol	1,88	1,15	2,07
7,98	1-Deken		C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140.270 g/mol	9,43	7,03	9,9
8,16	Dekan		C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142.286 g/mol	1,85	1,05	1,9
9,82	1,10-Undekadien		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152.281 g/mol	2,72	1,4	2,89
10,127	Undekan		C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156.313 g/mol	11,74	7,9	11,65
11,668	1-Dodesen		C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168.319 g/mol	14,45	8,94	14,34
13,168	1-Tridesen		C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	182.351 g/mol	16,67	9,06	16,64
14,546	1-Tetradesen		C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196.378 g/mol	23,7	12,56	25,6
15,823	1-Pentadesen		C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210.405 g/mol	30,95	13,78	31,44
17,024	1-Hekzadesen		C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224.432 g/mol	37,94	11,26	39,09
18,158	1-Heptadesen		C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238.459 g/mol	30,06	13,72	31,76

Çizelge 4.7.'de YYPE, karışım YYPE+zeolit, YYPE+film+zeolit örneklerinin ortak dakikalarında tespit edilmiş olan bileşiklerin yüzde alan miktarlarında meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir. Siklodeken, 1-tetradeken, 1-hekzadeken, 1-heptadeken Çizelge 4.7.'de görüldüğü üzere tespit edilmiş olan önemli alken gruplarıdır. Çünkü YYPE, YYPE+film+Z ve YYPE+Z örneklerinin bireysel ya da birlikte pirolizi sonucunda tanımlanan bu bileşiklerin yüzde alandaki miktarlarında meydana gelmiş olan değişiklikler kıyaslandığında belirli fark olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin; 15.823 dakikasında tespit edilmiş olan 1-pentadeken bileşiğinin YYPE, karışım YYPE+Z ve YYPE+film+Z örneklerinin pirolizinde sırasıyla 30.95, 13.78, 31.44 yüzde alana sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Ya da 18.158 dakikasında tespit edilmiş olan 1-heptadesen bileşiğinin YYPE, karışım YYPE+Z ve YYPE+film+Z örneklerinin pirolizinde sırasıyla 30.06, 13.72, 31.76 yüzde alana sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerlere göre YYPE ve YYPE+film+Z örnekleri kıyaslandığında zeolit katalizörünün bir film aracılığıyla sisteme eklenmesi sonucunda yüzde alan değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

Zeolit katalizörünün karışım olarak eklenmesinde ise yeterli ısı ve kütle transferi sağlanamadığı için etkileşim yetersiz kalmıştır. Bu da ürünlerin yüzde alan olarak miktarlarında azalma olmasına sebep olmuştur.

Py-GC/MS analizinin sonuçlarından elde edilen gaz halindeki ürün grupları genel olarak alkanlar, alkenler, siklo alkenler ve bazı kimyasal asitlerdir. Fakat keten, hekzadekanoik asit, E-15-heptadekenal, oxirane tetradecil gibi farklı fonksiyonel yapılar da bulunmaktadır.

Ayrıca analiz cihazının sınırlandırması sebebiyle kütle spektrometresi tarafından düşük molekül ağırlıklı gazlar tespit edilememiştir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Günümüzde plastik malzemelerin çok yönlü olmasından dolayı insan yaşamında kullanımını son zamanlarda sürekli olarak artmaya başlamıştır. Plastiklerin doğada yok olması çok uzun sürmektedir. Bu nedenle plastik atıkların çevresel etkileri büyük bir endişe haline gelmektedir.

Petrolden elde edilen plastiklerin geri kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Atık halindeki plastik malzemeler, çeşitli geri kazanım yöntemleri ile değerli kimyasallara dönüştürülerek değerlendirilebilirler.

Tüm bunlar dikkate alındığında bu tez çalışmasında, bir plastik atığı olan Yüksek Yoğunluklu Polietilenin (YYPE) düşük maliyetli zeolit katalizörü kullanılarak py-GC/MS sisteminde gerçekleştirilmiştir. Yüksek Yoğunluklu Polietilenin (YYPE) bireysel pirolizi ile zeolit katalizörünün kullanıldığı birlikte katalitik pirolizinin özellikleri kendi aralarında kıyaslanmıştır. Genel olarak sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) örneğinin kısmi analizi yapılarak % sabit karbon, kül ve uçucu madde içeriği belirlenmiştir. YYPE örneğinde kül bulunmadığından, kısmi analizdeki uçucu madde oranı %100'dür. YYPE örneğinin element analiz sonuçlarında ise yüksek karbon (C) içeriğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek karbon (C) içeriğine sahip olması, yakıt olarak kullanım potansiyelini artırdığı düşünülmektedir. Kükürt (S) ve azot (N) değerleri sırasıyla %0.08 ve %0.60'dır. Kükürt (S) ve azot (N) değerleri çevresel problemlere ve reaktörde korozyona sebep olduğu için az olması önem teşkil etmektedir.
- Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen-Zeolit (YYPE-Z) örneklerinin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Yüksek Yoğunluklu Polietilen örneğinin bozunma aralığı DTG eğrilerinden 400-500 °C olarak tespit edilmiştir.

- Kinetik çalışmalar için YYPE örneğinin TGA verilerine Coasts-Redfern kinetik modeli uygulanmış ve aktivasyon enerjisi (E) değerleri ısıtma hızının (20 °C/dk) ve sıcaklığın (415-550 °C) bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 257.46 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Aynı işlemler YYPE+Z örneğine uygulanmış olup ısıtma hızının (20 °C/dk) ve sıcaklığın (440-550 °C) bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 309.33 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu verilere bağlı olarak zeolit katalizörünün eklenmesiyle aktivasyon enerjisi değerinde kayda değer bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.
- YYPE, YYPE+film+Z örneklerinin ve YYPE+Z karışımının pirolizi 750 °C sıcaklığında, 30 mL/dk'lık helyum gaz akışı hızında py-GC/MS sisteminde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen verilere göre belirli zamanlarda üç farklı örnek için yüzde alan miktarları kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucunda YYPE+Z karışımında verim alınmadığı gözlemlenmiştir. Buna sebep olarak YYPE ve zeolitin karıştırılmasında yeterli ısı ve kütle transferi sağlanamadığı için etkileşimin yetersiz kalması gösterilmiştir. Bu da ürünlerin yüzde alan miktarlarında azalma şeklinde karışıma çıkmıştır. YYPE ve YYPE+film+Z kıyaslanmasında ise belirli bir miktarda etkileşim olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin; 15.823 dakikasında tespit edilmiş olan 1-pentadeken bileşiğinin YYPE, karışım YYPE+Z ve YYPE+film+Z örneklerinin pirolizinde sırasıyla 30.95, 13.78, 31.44 yüzde alana sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yeterli verimin alınamamasına sebep olarak zeolit miktarının yetersiz olduğu düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda zeolit miktarının ürün dağılımına etkisi incelenecektir. Ayrıca kullanılan py-GC/MS cihazı çok hassas ve üst düzey olmasına rağmen daha büyük boyutta yapılacak deneyler için sabit yatak reaktör vb. gibi reaktörlerin kullanımında ürünler hakkında daha geniş bilgi almamıza yararı olacağı düşünülmektedir.

Bu nedenle yüksek lisans tez çalışması kapsamında, hammadde olarak seçilen yüksek yoğunluklu polietilenin py-GC/MS sisteminde katalitik pirolizi sonucu kullanım potansiyeli belirlenmiştir. Atık durumunda bulunan bir atık plastik türü olan Yüksek Yoğunluklu Polietilenin pirolizi, yüksek miktarda uçucu madde ve karbon (C) içeriğine aynı zamanda ortalama bir ısı değere sahip olması nedeniyle değerlendirilmesi ve geri kazanımı açısından önem taşımaktadır. Py-GC/MS sisteminde katalitik hızlı piroliz teknolojisi geliştirilerek uygun katalizörün bulunması bu tez çalışması kapsamında çalışılmıştır. Yalnızca bir sonraki çalışmalarda, yüksek yoğunluklu polietilenin zeolit katalizör eşliğindeki pirolizi farklı karışım oranları veya farklı reaktörler kullanılarak tekrarlanabileceği düşünülmektedir.





## KAYNAKLAR

- Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A., Antonakou, E.V., 2007. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*. 149, 536-542.
- Al-Salem S.M., 2019. Thermal Pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC), *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 171-179.
- Anonim, 2018a. Plastics the facts/An analysis of European plastics production, demand and waste data,  
[https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf) (Erişim Tarihi: 12.05.2019)
- Anonim, 2018b. Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2018/6 Aylık,  
<https://www.pagev.org/turkiye-plastik-sektor-izleme-raporu-2018-6-aylik-5b6d529aee324> (Erişim Tarihi: 15.05.2019)
- Anonim, 2017. Plastikler ve Geri Kazanım,  
<https://cevrecimuhendisler.wordpress.com/2017/01/26/plastikler-ve-geri-kazanimi/> (Erişim Tarihi: 12.05.2019)
- Anonim, 2016. Polietilen nasıl üretilir ve çeşitleri nelerdir?,  
<https://kaucukdergisi.com/polietilen-nasil-uretilir-ve-cesitleri-nelerdir/>  
(Erişim Tarihi: 12.05.2019)
- Anonim, 2012. Kimyasal Reaksiyonlarla Polimer Sentezi, Milli Eğitim Bakanlığı,  
[http://www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Kimyasal%20Reaksiyonlarla%20Polimer%20Sentezi.pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Kimyasal%20Reaksiyonlarla%20Polimer%20Sentezi.pdf)  
(Erişim Tarihi: 12.05.2019)
- Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Ahmad, I., Alafif, Z.O.A., Aburizaiza, A.S., Barakat, M.A., Akhtar, T., 2016. Solid Waste Management in Saudi Arabia: A Review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1(1), 13-26.

- Aslan, D., Özoğul, B., Ceylan, S., Geyikçi, F., 2018. Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis. *Bioresource Technology*. 258, 105-110.
- Brown, L., Collard, F., Görgens, J., 2019. Fast Pyrolysis of fibre waste contaminated with plastic for use as fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138, 261-269.
- Bum Park, K., Jeong, Y-S., Guzelciftci, B., Kim, J-S., 2019. Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Fuel*, 166, 343-351.
- Che, Q., Yang, M., Wang, X., Chen, X., Chen, W., Yang, Q., Haiping, Y., Hanping, C., 2019. Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust. *Fuel Processing Technology*. 188, 146-152.
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., 2014. Pyrolysis Technologies for Municipal Solid Waste: A Review. *Waste Management*. 34, 2466-2486.
- Ceylan, S., Kazan, D., 2015. Pyrolysis Kinetics and Thermal Characteristics of Microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technology*. 187, 1-5.
- Das, P. and Tiwari, P. 2018. Valorization of Packaging Plastic Waste by Slow Pyrolysis, *Resources, Conservation and Recycling*, 69-77.
- Dong, Q., Zhang, S., Zhang, L., Ding, K., 2015. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS highlights. *Bioresource Technology*. 185, 62-69.
- Dou, G., Goldfarb, J., 2017. *In situ* upgrading of pyrolysis biofuels by bentonite clay with simultaneous production of heterogeneous adsorbents for water treatment. *Fuel*. 195, 273-283.
- Ekşi, O. 2007. Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 147, Edirne
- Faravelli, T., Pincioli, M., Pisano, F., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., 2001. Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 60(1), 103-121.

- Ghenai C., Alamara K. and Inayat A. 2019. Solar Assister Pyrolysis of Plastic Waste: Pyrolysis oil Characterization and Grid-Tied Solar PV Power System Design, *Energy Procedia*, 123-129.
- Goldfarb, J., Ceylan, S., 2015. Second-generation sustainability: Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass-coal blends for use in co-firing scenarios, *Fuel*, 160, 297-308.
- Honus, S., Kumagai, S., Fedorko, G., Molnar, V., Yoshioka, T., 2018. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC and PET- Part 1: Production and physical properties, *Fuel*, 221, 346-360.
- Jin, Z., Yin, L., Chen, D., Jia, Y., Yuan, J., Hu, Y., 2018, Co-pyrolysis characteristics of typical components of waste plastics in a falling film pyrolysis reactor, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 2176-2184.
- Kai, X., Yang, T., Shen, S., Li, R., 2019. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene(HDPE), *Energy Conversion and Management*, 181, 202-213.
- Kangallı, E. 2007. Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.
- Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Kahine, K., Tazerout, M., 2018. Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic Pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite. *Fuel*, 224, 764-773.
- Kavuştı, S. 2013. Polistrien ve Poliolenin Plastik Atıklarının Eş-Pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 93, Ankara
- Kılıçkalkan, S. 2012. Alçak Yoğunluklu Polietilen Plastik Atıklar ile Önişlemlili Linyitlerin Eş-Pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 83, Ankara.
- Ligenzowska, D. 2015. Plastic Pyrolysis Using Montmorillonite-Based Catalysts, Thesis to obtain the Master of Science Degree, Instituto Superior Tecnico, *Energy Engineering and Management*, 88, Lisboa

- Lopez, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2011c. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. 173(1), 62-71.
- Lopez, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011a. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalytic: ZSM-5 zeolite and red mud. *Applied Catalysis B: Environmental*. 104(3-4), 211-219.
- Ma, W., Rajput, G., Pan, M., Lin, F., Zhong, L., Chen, G., 2019. Pyrolysis of typical MSW components by Py-GC/MS and TG-FTIR. *Fuel*. 251, 693-708.
- Mirik, M. 2010 Karbon Nanotüp Takviyeli Yüksek Yoğunluğu Polietilen(YYPE) Nanokompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 95 s. Konya.
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Valkai, I., 2009. Fuel by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*. 90(7-8), 1032-1040.
- Miskolczi, N., Juzsakova, T., Soja, J., 2019. Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and  $\gamma$ -zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste. *Journal of the Energy Institute*. 92(1), 118-127.
- Miandad, R., Barakat M.A., Rehan, M., Aburiazaiza, A.S., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S., 2017. Plastic Waste To Liquid Oil Through Catalytic Pyrolysis Using Natural And Synthetic Zeolite Catalysts. *Waste Management*. 69, 66-78.
- Manos, G., Yusof, I., Gangas, N.H., Papayannakos, N., 2002. Tertiary Recycling Of Polyethylene To Hydrocarbon Fuel By Catalytic Cracking Over Aluminum Pillared Clays. *Energy Fuels*. 16, 485-489.
- Naqvi, S., Tariq, R., Hameed, Z., Ali, I., Naqvi, M., Chen, W., Ceylan, S., Rashid, H., Ahmad, J., Taqvi, S., Shahbaz, M., 2019. Pyrolysis Of High Ash Sewage Sludge: Kinetics And Thermodynamic Analysis Using Coasts-Redfern Method. *Renewable Energy*. 131, 854-860.
- Ouda, O.K.M., Raza, S.A., Nizami, A.S., Rehan, M., Al-Waked, R., Korres, N.E., 2016 Waste to energy potential: a case study of Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 61, 328-240.

- Ounas, A., Aboulkas, A., El harfi, K., Bacaoui, A. and Yaacoubi, A. 2011. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, 102, 11234–11238.
- Rehan, M., Miandad, R., Barakat, M.A., Ismail, I.M.I., Almeelbi, J., Gardy, J., Hassanpour, A., Khan, M.Z., Demirbas, A., Nizami, A.S., 2017, Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 119, 162-175.
- Rodriquez, E., Gutierrez, A., Palos, R., Vela, F. J., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2019, Fuel production by cracking of polyolefins Pyrolysis waxes under fluid catalytic cracking (FCC) operating conditions. *Waste Management*. 93, 162-172.
- Sophonrat, N., Sandström, L., Zaini I. N., Yang, W. 2018, Stepwise Pyrolysis of mixed plastics and paper for separation of oxygenated and hydrocarbon condensates. *Applied Energy*. 229, 314-325.
- Schubert, T., Lehner, M., Karner, T., Hofer, W., Lechleitner, A. 2019, Influence of reaction pressure on co-pyrolysis of LDPE and a heavy petroleum fraction. *Fuel Processing Technology*. 193, 204-211.
- Sogancioglu, M., Yel, E. and Ahmetli, G. 2017. Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars, *Journal of Cleaner Production*, 165, 369-381.
- Söyler, N., Goldfarb, J. L. Ceylan, S. and Saçan, M. T. 2017. Renewable fuels from pyrolysis of *Dunaliella tertiolecta*: An alternative approach to biochemical conversions of microalgae. *Energy*, 1-8.
- Saçak, M. 2005. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, 12-178 s., Ankara.
- Seth, D., Sarker, A., 2004. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux condenser on the molecular weight distribution of products. *Chemical Engineering Science*, 59(12), 2433-2445.
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, Cheng S., Alimuddin, Z., Yoshikawa, K., 2014. Fuel oil production from Municipal plastik wastes in

- sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energ Procedia*. 47, 180-188.
- Sezer, M.K. 2007. Şırnak-Silopi Asfaltiti ile Polietilenin Eşpirolizi ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 12-28 s. Ankara.
- Singh, R. K., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., Gupta, P., 2019. Impact of fast and slow Pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*.
- Xu, F., Wang, B., Yang, D., Hao, J., Qiao, Y., Tian, Y., 2018. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion and Management*. 171, 1106-1115.
- Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., Schreus, S., 2011. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92, 366-375.
- Wang, Z., Ma, X., Yao, Z., Yu, Q., Wang Z., Lin, Y., 2018. Study of the pyrolysis of municipal sludge in N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere. *Applied Thermal Engineering*. 128, 662-671.
- Yıldız, Z. 2018. Deniz Makroalgi-Kömür Karışımlarının Akışkan Yatak Reaktörde Hızlı Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 94, Samsun
- Zhao, L., Chen, D.Z., Wang, Z.H., Ma, X.B., Zhou, G., 2011. Pyrolysis of waste plastics and whole combustible components separated from municipal solid wastes: comparison of products and emissions. In: Proceedings of the Thirteen International Waste Management and Landfill Symposium, 3-6 October 2011, Sardinia, pp. 117-118
- Zhang, Y., Duan, D., Lei, H., Villota, E., Ruan, R., 2019. Jet fuel production from waste plastics via catalytic Pyrolysis with activated carbons. *Applied Energy*. 251.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ece MÜSELLİM

Doğum Yeri: Trabzon

Doğum Tarihi: 03.12.1994

Yabancı Dili: İngilizce

Mail Adresi: [ecemslm@gmail.com](mailto:ecemslm@gmail.com)

### Eğitim Durumu

**Lise:** Recep Tanrıverdi Lisesi (2008-1012)

**Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2012-2016)

**Yüksek Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anabilim Dalı (2016-2019)

### Çalıştığı Kurum

Sampa Otomotiv (2018-Devam ediyor)

### Yayınlar

Müsellim, E. Tahir, M. H., Ahmad, M. S., Ceylan, S., 2018. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis, *Applied Thermal Engineering*, 54-61

### Konferans Bildirisi (Poster)

Ece MÜSELLİM, Selim CEYLAN, Kinetic and Thermal Investigation of Fruit Waste Pyrolysis by TG-FTIR, (ICES 2016) Second International Conference on Energy Systems, İstanbul, Türkiye [Uluslararası]

Ece MÜSELLİM, Canan PALANTÖKEN, Zeynep YILDIZ, Selim CEYLAN, Feza GEYİKÇİ, Biodiesel Production From Waste Cooking Oil Using Low Cost Heterogeneous Catalysts, (ICES-2016) Second International Conference on Energy Systems, İstanbul, Türkiye [Uluslararası]

Ece MÜSELLİM, Selim CEYLAN, Thermokinetic Analysis and Product Characterization of Catalytic HDPE Pyrolysis, (17-19 Mayıs 2019) 19 Mayıs Multidisipliner Çalışmalar Kongresi, Samsun, Türkiye [Uluslararası]