

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLASTİK ATIKLARIN KİMYASAL BOZUNDURMA İLE FAYDALI
ÜRÜNLERE DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Suzan ALAN KORUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK 2019

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLASTİK ATIKLARIN KİMYASAL BOZUNDURMA İLE FAYDALI
ÜRÜNLERE DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Suzan ALAN KORUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA 2019

Tezin Başlığı : Plastik Atıkların Kimyasal Bozundurma ile Faydalı Ürünlere
Dönüşümü için Katalizör Geliştirilmesi

Tezi Hazırlayan : Suzan ALAN KORUN

Sınav Tarihi : 08/01/2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KimyaMühendisliği Ana Bilim
Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Dr.Öğr.Üyesi ADİL KOÇ**
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Filiz KAR
Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Ayşe SARIMEŞELİ PAÇASI
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Doktora Tezi olarak sunduğum “Plastik Atıkların Kimyasal Bozundurma ile Faydalı Ürönlere Dönüşümü için Katalizör Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışmam bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLASTİK ATIKLARIN KİMYASAL BOZUNDURMA İLE FAYDALI ÜRÜNLERE DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

Suzan ALAN KORUN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

57+ix sayfa

2019

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi ADİL KOÇ

İnsanoğlunun yüksek kalitede bir yaşam sürdürme ihtiyacı, tüketimin artmasına, bunun getirisi olarak da atık miktarının ve çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Bu atıklar içinde günlük hayatta ve sanayinin birçok dalında önemli yer tutan plastikler; paketleme, inşaat, otomotiv, elektrik, elektronik gibi pek çok sektörün vazgeçilmez parçası olarak kullanılmaktadır. Plastikler kullanım sonrasında önemli oranda atık oluşturmakta ve çok az bir miktarı geri kazanımla değerlendirilebilmektedir. Gerek ekonomik açıdan ve gerekse artan çevresel baskı açısından atık plastiklerin geri kazandırılması önem arz etmektedir.

Deneysel çalışmamızdaki siklik piroliz deney sisteminde SiO₂ destekli farklı katalizörler (Fe, Co, Mo ve Co+Mo) kullanılarak Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) plastik atık örnekleri bozundurulmuştur. Katalitik bozundurma sonrası elde edilen sıvı ürünlerin İyot Sayısı tayini yapıldıktan sonra sıvı ürün fraksiyonlu destilasyona tabi tutulmuştur. Destilasyon işlemi elde edilen fraksiyonun iyot sayısına bakılmıştır. C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlar borik asit (H₃BO₃) katalizörlüğünde kısmi oksidasyon prosesi ile yüksek moleküllü alkollere dönüştürülmüştür. Oksidasyon ürünü hidrolize tabi tutularak boratlar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda katalizör karakterizasyonu için, XRD, SEM analizleri yanında, elde edilen sıvı ürünlerin yapısını aydınlatmak amacıyla, GC/MS analizleri, sıvı ürünün doymamışlık derecesini tayin etmek amacıyla da İyot Sayısı tayinleri de yapılmıştır.

Katalitik piroliz deneylerinde elde edilen sonuçlara göre, en yüksek sıvı ürün verimi %10 Co katalizörü ile elde edilmiştir. % 10 Co katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalarda katalizör oranının artırılması ile sıvı ürün verimi azalmış buna karşın gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm yükselmiştir. En yüksek sıvı verimi %88, toplam dönüşüm %91 olarak 436 °C sıcaklık, 70 dk piroliz süresi, 375 mL/dk N₂ akış hızında, atmosferik basınçta ve 1/10 Katalizör/HDPE oranında elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Geri Kazanım, HDPE plastik, piroliz, plastik atıklar,

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPING CATALYSTS FOR CONVERSION OF PLASTIC WASTES TO USEFUL PRODUCTS WITH CHEMICAL RECYCLING

Suzan ALAN KORUN

InonuUniversity
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

57+ix sayfa

2019

Advisor: Assistant proffessor Adil KOÇ

The need to maintain a high quality life of human beings leads to an increase in consumption and as a result of this, increase in the amount of waste and environmental pollution. Plastics, which have an important place in daily life and in many branches of industry, are used as an indispensable part of many sectors such as packaging, construction, automotive, electricity and electronics. Plastics, after use, generate a significant amount of waste, and a small amount can be recycled. It is important to recycle waste plastics both economically and in terms of increased environmental effects.

In our experimental study, High Density Polyethylene (HDPE) plastic waste samples were deformed by using different catalysts (Fe, Co, Mo and Co + Mo) in SiO₂ supported indiscrete pyrolysis experimental system. After determination of Iodine Count of liquid products obtained after catalytic deformation, liquid product was subjected to fractional distillation. Iodine number of fraction obtained in distillation process was examined. The hydro carbons of C₁₂-C₁₆ were converted into high molecular alcohols by partial oxidation process in the catalyzing of boric acid (H₃BO₃). Borates were removed by hydrolysis of the oxidation product. For the characterization of catalysts, besides XRD, SEM analysis, GC / MS analyzes were performed to elucidate the structure of the liquid products obtained and Iodine Number was also determined to determine the degree of unsaturation of the liquid product.

According to the results obtained in catalytic pyrolysis experiments, the highest liquid product output was obtained with 10% Co catalyst.

In the studies conducted using 10% Co catalyst, the output of the liquid product decreased with increasing the catalyst ratio, whereas the gas product output and total conversion increased. The highest liquid output was 88%, total conversion was 91% at 436 ° C temperature, 70 min pyrolysis time, 375 mL / min at N₂ flow rate, atmospheric pressure and 1/10 catalyst / HDPE ratio.

KEY WORDS: Recovery, HDPE plastic, pyrolysis, plastic wastes.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Adil KOÇ'a (Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü), beni destekleyerek maddi ve manevi her türlü fedakarlıkta bulunan eşim Yasin Korun'a, özellikle kız kardeşim Suna Alan'a ve aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Suzan ALAN KORUN
Malatya, Ocak 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Termoplastikler ve Termosetting Plastikler.....	3
2.2. Plastikler ve Kullanım Alanları.....	6
2.3. Polietilen(ler).....	7
2.4. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) ve Kullanım Alanları.....	9
2.5. Plastiklerin Sınıflandırılması.....	10
2.5.1. Plastiklerin Isıl Davranışlarına Göre Sınıflandırılması.....	11
2.5.2. Uygulama Alanlarına Göre Sınıflandırma.....	11
2.6. Biyoplastikler.....	13
2.7. Plastik Atıklar.....	13
2.8. Plastiklerin Geri Kazanımı.....	14
2.8.1. Mekanik Geri Kazanım.....	14
2.8.2. Enerji Olarak Geri Kazanım.....	15
2.8.3. Kimyasal Geri Kazanım.....	15
2.9. Plastiklerin Pirolyzi.....	15
2.10. Katalizörler.....	16
2.10.1. Homojen Katalizörler.....	17
2.10.2. Enzim Katalizörleri.....	17
2.10.3. Heterojen Katalizörler.....	18
2.11. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	18
2.11.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	18
2.11.2. Emdirme Yöntemi.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.2. Yöntem.....	21

3.2.1.	Katalizör Hazırlama.....	21
3.2.2.	SEM ve XRD Analizleri.....	23
3.2.3.	Kesikli Piroliz Sistemi.....	26
3.2.4.	Fraksiyonlu Destilasyon Deneyi.....	28
3.2.5.	Sıvı Ürün Analizleri.....	29
3.2.5.1.	GC/MS.....	30
3.2.6.	Kısmi Oksidasyon Deneyi.....	32
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
5.	SONUÇLAR.....	51
6.	KAYNAKLAR.....	55

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
DPE	: Doğrusal Polietilen
PE	: Polietilen
HDPE(YYPE)	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LCPs	: Liquid crystalline polymers
LDPE(AYPE)	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
PBT	: Polibütilen Tereftalat
PC	: Polikarbonat
PCTFE	: Poly (chlorotrifluoroethylene)
PET	: Polietilen Tereftalat
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PTFE	: Poly (tetrafluoroethylene)
PVC	: Polivinilklorür
SAN	: Stiren Akrilonitril

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Termoplastik ürünlere örnekler.....	5
Şekil 2.2.	Termosetting ürünlere örnekler.....	5
Şekil 2.3.	Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluk ve yüzde kristallik açısından dört farklı tipinin şematik karşılaştırması.....	10
Şekil 2.4.	Plastiklerin geri dönüşüm kodları.....	12
Şekil 2.5.	Katalizörün reaksiyon mekanizmasına etkisi.....	17
Şekil 3.1.	Katalizör Hazırlama İşlem Basamakları.....	22
Şekil 3.2.	Ağırlıkça %10 Co ve % 10 Fe katalizörleri.....	23
Şekil 3.3.	%10 Co katalizörü SEM nomogramı.....	25
Şekil 3.4.	Kesikli piroliz sistemi deney düzeneği.....	26
Şekil 3.5.	Fraksiyonlu destilasyon işlemi deney düzeneği.....	25
Şekil 3.6.	Kısmi oksidasyon deneyi deney düzeneği.....	26
Şekil 3.7.	Hidroliz deneyi deney düzeneği.....	29
Şekil 3.8.	Kısmi oksidasyon deneyi deney düzeneği.....	32
Şekil 3.9.	Hidroliz deneyi deney düzeneği.....	33
Şekil 4.1.	Katalizör/HDPE oranı 1/5 olan farklı katalizörler için reaksiyon süresince sıcaklık değişimi.....	34
Şekil 4.2.	Katalizör/HDPE oranı 1/8 olan farklı katalizörler için reaksiyon süresince sıcaklık değişimi.....	35
Şekil 4.3.	Fe katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının (IS), Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	35
Şekil 4.4.	Fe katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	36
Şekil 4.5.	Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi.....	37
Şekil 4.6.	Co katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	38
Şekil 4.7.	Co katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	39
Şekil 4.8.	Co katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi	40

Şekil 4.9.	Mo katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi	41
Şekil 4.10.	Mo katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi	42
Şekil 4.11.	Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi	43
Şekil 4.12.	Co+Mo katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	44
Şekil 4.13.	Co+Mo katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi.....	45
Şekil 4.14.	Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi.....	46
Şekil 4.15.	Co, Mo ve Co+Mo karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi.....	47
Şekil 4.16.	Co, Mo ve Fe karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi.....	48
Şekil 4.17.	Mo ve Co+Mo karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi.....	49
Şekil 4.18.	230-290 °C sıcaklık aralığındaki ürünlerin oksidasyonunda zamanla reaksiyon sıcaklığının değişimi, (1/10 katalizör/HDPE Co, Mo ve Fe).....	50
Şekil 5.1.	Katalitik bozundurma sonucu oluşan sıvı ürün verimine farklı katalizörlerin Katalizör/HDPE oranlarının etkisi.....	53

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri...	5
Çizelge 3.1.	Orjinal HDPE'nin özellikleri.....	20
Çizelge 3.2.	Kalsinasyon bekletme süresi ve sıcaklık değerleri	23
Çizelge 3.3.	Katalitik bozundurma deneylerinde uygulanan deneykoşulları...	28
Çizelge 3.4.	Katalitik bozundurma deneylerinde uygulanan deney koşulları..	28
Çizelge 3.5.	435 °C sıcaklıkta HDPE'nin katalitik bozundurmasında (% Co, w/w) alınan sıvıürünlerde GC/MS analizi ile ürün dağılımı.....	30
Çizelge 3.6.	Çizelge 3.5. de verilen bileşenlerin grup dağılımı.....	30
Çizelge 4.1.	Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	37
Çizelge 4.2.	Co katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	40
Çizelge 4.3.	Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	43
Çizelge 4.4.	Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	46
Çizelge 4.5.	Co, Mo ve Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	47
Çizelge 4.6.	Co, Mo ve Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	48
Çizelge 4.7.	Mo ve Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler.....	49

1. GİRİŞ

Plastik kullanımı, artan nüfusa ve teknolojik gelişmelere paralel olarak her geçen gün biraz daha artmakta ve plastiklerin insan hayatında yeri sürekli genişlemektedir. Yaşam standartlarındaki artış insanların günlük ihtiyaçlarını karşılarken daha çok eşya kullanmasına sebep olmuş, teknolojideki gelişmeler de insanların kullandıkları aletlerin birçoğunun plastikten yapılmasının önünü açmıştır.

Isıtma işlemine tabi tutulması ile akışkan hale gelebilen plastiklere termoplastik denilmektedir. Sertlik derecesi ve mukavemeti düşük olan termoplastiklerin şekillendirilmeleri kolaydır. Günlük hayatta kullanılan plastik malzemeler, yumuşayana kadar ısıtılan ve uygun bir yöntemle istenilen bir şekle büründürmek için kalıplama ile elde edilmektedirler ve ilk kalıplamadan sonra tekrar eritilerek kalıplanma suretiyle yeni bir ürüne dönüşebilirler.

Plastiklerin kullanım alanlarının her geçen gün daha da artıyor olmasının nedeni plastiklerin işlenmesinin diğer maddelere göre kolay olmasındandır. İşlenebilme kolaylığının yanında plastik hammaddeli ürünlerin kullanımlarındaki artış ülkelerin gelişmişliğini konusunda da müspet yönde fikirler vermektedir. Plastikler, günlük hayatta sıklıkla kullanılan birçok maddenin ana yapı maddesidir. İnşaat sektöründen paketlemeye, elektronikten otomotive çok geniş kullanım alanı olan plastikler, kullanıldıktan sonra atılmasından dolayı kullanılan plastiğin miktarı ile paralel olacak şekilde atık yığını haline gelmektedir.

İnsanların hayatını kolaylaştırıcı ürünlerin yapılmış olduğu plastiklerin kullanımından sonra atılmasından dolayı yararlı olmanın yerine zararlı olmaya başlaması, insan tarafından doğaya verilen zarardır. Atıkların çevreye vermiş olduğu zararların boyutlarının anlaşılmaya başlaması, çevreyi bu atıkların zararından korunma ihtiyacını da beraberinde getirmiştir. Bu durum düşük maliyeti ve işlenmesinin kolay olmasından dolayı sıkça tercih edilen plastiklerin geri dönüşümü gerekliliğini ortaya çıkartmıştır. Geri dönüşüm çalışmaları ile çevreye zararlı olan plastik atıklar tekrardan kullanılarak zararları en aza indirilebilmektedir.

Plastiklerin geri dönüşümü ile çevreye verilen zararların azaltılabileceği bilincinin oluşması ile birlikte birçok ülke plastik ürünlerin üzerinde o ürünün hangi tip plastikten yapılmış olduğu konusunda açıklayıcı bilgiyi yazmaktadır. Bu yöntem

ile atık plastiklerin geri dönüşüm işlemi daha kolay ve hızlı yapılabilme imkânı doğmaktadır.

Çevreye zararlı olan atıkların geri dönüşümü için genellikle iki yöntem tercih edilmektedir. Bunlardan birincisi arazi doldurma ikincisi ise yakma işlemidir. Yakma işlemi enerji elde etmek için tercih edilmektedir. Fakat bu iki yöntemin de çevreye farklı zararlar verdiği konusunda düşünceler bulunmasından dolayı plastik atıkların geri dönüşümü konusunda tam anlamıyla bir çözüm olarak görülmemektedir. Arazi doldurma yönteminde atıkların üzeri toprakla kapatılmakta ve plastik atıklar toprak tabakasının altında kalmaktadır. Fakat yağışlar ve yer üstü sularının toprağın altına geçmesi sırasında atıkların bulunduğu katmandan geçerek diğer alanların da kirlenmesine sebep olabilmektedir. Arazi doldurmada ayrıca toprak katmanının altında kalan atıklar doğal olarak bozunmaya maruz kaldıklarında altında buldukları araziye ne şekilde zarar vereceğini de tam olarak bilmek zordur.

Enerji elde etmek amacıyla atıkların yakılmasında da bir yandan çevreyi kirleten atıklar ortadan kalkmakta fakat yakma sonucunda havaya yayılan toksik bileşenler çevreye çok daha farklı zararlar verebilmektedir. Bu sebeple yakma yöntemi ile atıkların geri dönüşümünü sağlamak da kesin bir çözüm olarak görülmemektedir. Çünkü yararının yanında zararı da olan bu yöntem, çok ekonomik bir yöntem değildir. Bu sebeplerden dolayı atıkların geri dönüşümünde yeni yöntemler aranmakta ve atıkların geri dönüşümü ile ekonomiye olumlu katkı sağlamak amaçlanmaktadır.

Çevreye zarar veren plastik atıklar içerisinde bulunan polietilen (PE) atıkların geri dönüşüm kapsamında yakıt veya daha farklı kimyasallara dönüştürülmesi bu atıkların çevreye zarar verici etkisini azaltarak ekonomik bir değer elde edilmesini sağlamaktadır. Isıl parçalanma yoluyla plastik atıklardan elde edilecekler arasında alfa-olefinler, yüzey kimyasalları, yağlama yağları gibi kimyasallar bulunmaktadır. Plastik atıkların zararsız ve ekonomik bir şekilde geri dönüşümünü sağlamak amacıyla tercih edilen hidrojenleme ve kimyasal geri dönüşümünün temel prosesi olan pirolizdir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Zincir ya da dallanmış yapıdaki aynı veya farklı türden monomerlerin birbirlerine tekrar eklenerek bir araya gelip oluşturmuş oldukları çoklu yapıya polimer denir ve genellikle H₂, O₂, N₂ ve C gibi elementleri içermektedir. Bu elementlerden monomerler, monomerlerden de polimerler oluşmaktadır (Kısmet, 2015).

Polimerler gelişigüzel sıralı hidrokarbon atomlarından oluşur ve termoplastikler, termosettingler ve elastomerler (lastikler) olarak üç sınıfa ayrılırlar. Karbon atomları polimer zincirinin iskeletini oluşturur. Herbir zincir boyunca, 1,000 ile 100,000 karbon atomu vardır ve birbirlerine kovalent tip bağlarla bağlanmıştır. Polimer zinciri yüksek mukavemettir. Polimerin özellikleri polimer zincirinin birbirleriyle olan etkileşimi ile belirlenir (Tanoğlu ve Toğulga, 2018).

2.1. Termoplastikler ve Termosetting Plastikler

Polimerler, ısıtıldığında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan haline gelirler. Bu tip polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen “termoplastikler” adı verilir. Termoplastikler, yumuşama noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, bir kalıp içine doldurulup soğutularak istenilen şekillere dönüştürülebilirler (Eraslan ve ark. 2007).

Termoplastiklerde, zincirler birbirlerine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır. Bu zayıf etkileşimler bir zincirin diğer zincir üzerinde izafi olarak kolayca hareket etmesine izin verir. Bundan dolayı, termoplastikler düşük mukavemet ve sertlik değerlerine sahiptir, ergime sıcaklıkları üzerinde viskoziteleri yüksek oranda düşerek akışkan hale gelirler.

Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle termoplastikler termosetting plastiklere göre daha ekonomiktir. En çok kullanılan termoplastik çeşitleri, Polietilen Tereftalat (PET), Polietilenler (PE), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polivinilklorür (PVC), PolibütilenTereftalat (PBT), Stiren Akrilonitril (SAN), Naylon, Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) ve diğer termoplastikler şeklinde sınıflandırılır (Kılıçkalkan, 2012).

Termoplastikler, birden fazla ısıtma ve soğutma işlemine tabi tutularak kalıplanabilir. Bunun için termoplastiği oluşturan moleküllere ait atomlar birbiriyle bağlanarak zincirler meydana getirirler. Bu özellik polimerin ısıtıldığında, maddenin akıcılığını sağlar ve soğutma sırasında katılaştıran atom zincirleri yeniden ısıtıldığında birbiri üzerinden kayan zincir şeritleri meydana getirirler (Taş, 2008).

Termosetting plastikler ise zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ yapılı), ısı ile sertleşip bir daha yumuşama göstermeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, aldıkları şekli muhafaza ederler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Kangallı, 2007). Termosetting plastikler ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar. Yüksek sıcaklıklarda termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler (Güvensoy, 2010).

Termosetting plastiklerde moleküller genelde kovalent türü oldukça güçlü bağlarla bağlanıp ağ yapısı (cross-linked network) oluşturur. Bundan dolayı, termosetlerin mukavemet ve sertlik değerleri termoplastiklerden daha yüksektir, ergime yerine yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümsüz yanma söz konusudur (Tanoğlu ve Toğulga, 2018).

Termosetting plastiklerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya veya malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500-5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır (ön polimer). Ön polimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya reçine denir. Bu adlandırmadan dolayı “termosetting polimerler” yerine “termosetting reçineler” tanımlaması daha yaygındır. İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülür (Erol, 2012).



Şekil 2.1. Termoplastik ürünlere örnekler.

Günlük hayatta kullanılan bazı termoplastik ürünler Şekil 2.1’de, termosetting plastikler ise Şekil 2.2’de görülmektedir. Çizelge 2.1’de bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerler bulunmaktadır.



Şekil2.2. Termosetting ürünlere örnekler.

Çizelge 2.1. Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri (Basan, 2001)

Termoplastik	Monomerler	Termosetting Plastik	Monomerler
Poliytilen	Etilen	Alkidler	Değişik monomerler
Polistiren	Stiren	Dioller	Değişik monomerler
Polipropilen	Propilen	Epoksiler	BisfenilA-epiklorhidrin
Poliakrilikler	Akrilik asit ve türevleri	Melaminler	Üre-formaldehit
Poliamidler	Değişik monomerler	Bakalitler	Fenol-formaldehit
PVC	Vinil klorür	Poliesterler	Poliasit ve polialkoller
Polikarbonatlar	Değişik monomerler	Silikonlar	Değişik monomerler

2.2. Plastikler ve Kullanım Alanları

Plastikler, kimyasal içerikleri açısından polimer grubuna dâhildir. Teknolojik plastik uygulamaları, 1770 yılında silgi olarak kullanılan kauçuk ile başlamıştır. Devamında, 1839 yılında doğal kauçuğun işlenmesiyle elde edilen lastik tekerlek üretilmesiyle hız kazanmıştır (Avan, 2011). Polimerler çok küçük kimyasal yapıların tekrarından oluşan büyük moleküllerdir. Monomerlerin birbirine tutunmasıyla elde edilen moleküller katı, sıvı ve gaz halde bulunurlar. Plastiklerin yapı taşı olan polimerlerin ana iskeletini, **-C-C-** bağı oluşturur. Ayrıca, kullanım amacına göre ana iskelette $-C(O)O-$, $-C(O)N=$ $-C-O-C-$ bağları da bulunabilir. Polimerler monomerlerine bağlı olarak düz zincir şeklinde veya üç boyutlu çapraz bağlı yapıda da olabilirler. Plastiklerin en fazla üretimi petrol ürünlerinden yapılmakla birlikte, kömür ve selülozdan da elde edilmektedir. Plastikler ısıl davranışlarına göre, ısıl işlem uygulandığında sertleşen plastikler (termosetting) ve ısıl işlem uygulandığında yumuşayan plastikler (termoplastik) olmak üzere iki temel gruba ayrılır (Sert, 2018).

Plastikler kolay şekillenebildikleri, ekonomik olmaları, hafif ve dayanıklı olmalarından dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Plastiklerin kullanım yerleri arasında, evlerde veya işyerlerinde kullanılan elektrikli aletler, hastanelerde kullanılan tıbbi malzemeler, günlük hayatta sıklıkla kullanılan ambalaj malzemeleri gibi geni bir yelpaze bulunmaktadır. Plastik malzemeler tekrar değerlendirilmeleri durumunda kaynak israfının da önüne geçilmesini sağlamaktadırlar. Plastiklerin ilk kullanımları sırasında işlenmelerinin kolaylığı ve ekonomikliğinin yanında kullanım ömrü bitmiş olan plastik malzemenin geri dönüşümünün gerçekleştirilmesi ve yeni bir ürün olarak kullanılıyor olması halinde bu ürün için yeni bir ekonomik ömür başlamaktadır (Dolmaz, 2009).

Plastiklerin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bu alanları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Başlantı 2005):

Alışverişte Plastikler:

- Plastik ambalajlar
- Otomobillerin çamurlukları, ön panelleri ve içlerindeki diğer birçok malzeme
- Buzdolabı, çamaşır makinası veya bulaşık makinası gibi büyük ürünlerin imal edilmesinde

Ambalajlamada Plastikler:

- Plastik torbalar
- Plastik kaplar

Evde Plastikler:

- Plastik doğrama
- Plastik köpük

Sağlık Sektöründe Plastikler:

- Plastikten üretilen kalp cihazları
- Birçok sağlık ürünü için plastik malzemeler temel bileşendir: şırıngalar, lensler, protezler, kapsüller, ecza ürünlerinin ambalajlanması, kan ve serum torbaları, diyaliz cihazlarının filtreleri, valfler, bantlar ve gözlükler

Tarım Sektöründe Plastikler:

- Plastik malzemelerin başlıca kullanım alanları şöyledir: Kök koruma, tüneller, seralar, su dağıtım ve kanalizasyon boruları, silo folyoları, rüzgar tutucuları, su depolarının ve halatların kaplanması

Plastiklerin Kullanıldığı Diğer Sektörler:

- İnşaat Sektörü
- Elektrik ve Elektronik Sektörü
- Oyuncak, Eğlence ve Spor Sektörü
- Tekstil ve Ayakkabı Sektörü
- Mobilya Sektörü

2.3. Polietilen(ler)

Polietilen, etilenin (C_2H_4) polimerizasyonu ile elde edilen, $(C_2H_4)_n$ genel formülüyle gösterilen termoplastik bir polimerdir. Etilen petrolün kraking işlemi sonunda gaz halde yan ürün olarak elde edilir.

Etilen ayrıca, az miktarda etanolün katalitik dehidrojenasyonu ile de elde edilir. Polietilenin plastik yapımında hammadde olarak kullanılması eskilere dayanmamaktadır. İngiltere’de 1930’larda Etilenin polimerizasyonu yapılmasına

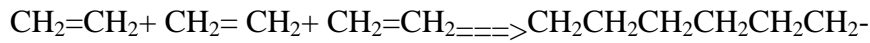
rağmen plastiklerin üretimde daha etkin olarak kullanılması yeni metotların geliştirilmesinden sonra olmuştur. Bulunan yeni yöntemler plastiğin kullanım alanının daha da artmasına sebep olmuştur(Erol, 2012):

Yüksek Basınç Polietileni – Alçak Yoğunluklu Polietileni (AYPE, LDPE), yoğunluğu; 0.910 – 0.925 g/cm³ arasındadır.

Orta Basınç Polietileni – Orta Yoğunluklu Polietileni, (OYPE, MDPE), yoğunluğu; 0.926 – 0.940 g/cm³ arasındadır.

Alçak Basınç Polietileni – Yüksek Yoğunluklu Polietileni, (HDPE), yoğunluğu;0.941 – 0.970 g/cm³ arasındadır.

Bu metodların herhangi birine göre polimerize edilecek olan etilen gaz halinde iken yüksek basınç ve yüksek sıcaklık etkisinde bırakılınca katı bir madde haline dönüşür. Bu dönüşüm mekanizması basit olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Polimerin molekülünün sahip olacağı ağırlığını reaksiyon sırasında oluşacak sıcaklık ile belirlenmektedir. Buradaki sıcaklık önce binlerle ifade edilen rakamlardan başlayarak milyonlarla ifade edilen rakamlara kadar çıkmaktadır. Bu sıcaklık değişimi ile elde edilmesi planlanan polietilenin sertliğinin yanında kristallik halinin de belirlenmesini sağlamaktadır (Erol, 2012). Polietilenin mekanik özellikleri polimer zincirlerinin uzunluğuna ve dallanma derecelerine, kristal yapıya ve molekül ağırlığına göre değişir. Polietilenler mekanik özelliklerine bağlı olarak çeşitli sınıflara ayrılırlar(Anonim, 2018b).

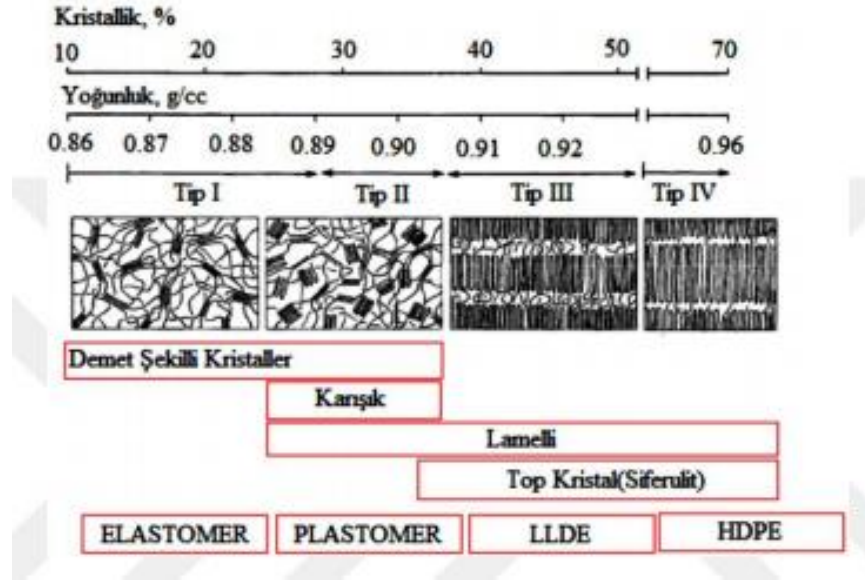
Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE), yoğunluğu 0.916 - 0.930 arasında olan doğrusal yapılı bir polimerdir, kısa dallanmalar vardır, uzun-zincirli olefinlerle (büten, heksen, otken gibi α - olefinler) etilenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), yoğunluğu 0.930–0.935 kg/m³ arasında değişen ve molekül ağırlığı milyonlar (2-6 milyon) seviyesinde olan bir polietilen grubudur. Alçak yoğunluklu polietilen(AYPE/LDPE)'in yoğunluğu 0.910-0.925kg/m³ arasında değişir, polimer zincirlerinde bulunan fazla uzun dallanmalar nedeniyle amorf yapıdadır, esnektir, kopmaya karşı çok dirençlidir ve kimyasal maddelerden etkilenmez; moleküller arası kuvvetler zayıftır ve dipol-tesirle oluşan dipol etkileşimi düşüktür.

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)'in yoğunluğu 0.940-0.970 g/cm³ arasında değişir, molekül morfolojisi LDPE'den farklıdır; uzun karbon zincirleri üzerinde dallanmalar yok denecek kadar azdır.

2.4. Yüksek Yoğunluklu Polietilen(HDPE) ve Kullanım Alanları

Yüksek yoğunluklu polietilenin kimyasal yapısı, saf polietilen malzemesine çok yakındır. Temel olarak, lineer yapısını bozmayacak ölçüde düzensizlikler içeren, düzgün bir yapısı vardır. Yüksek yoğunluklu polietilen reçineler, tipik olarak, 0.940-0.970 g/cm³ arasında değişen yoğunluklara sahiptirler. Yapısındaki düşük miktarda dallanmalar sebebi ile zaman zaman doğrusal polietilen (DPE) olarak adlandırılabilir (Yavuz, 2011).

Plastiklerin ticari olarak endüstride tercih edilmesinin ana nedeni üretiminin yapılması sırasında çok fazla zorlukla karşılaşılması ve üretim esnasında katlanması gereken maliyetlerin diğer üretim malzemelerine kıyasla daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Polietilenin elde edildiği malzeme doğalgaz ya da petroldür. Polietilen bu maddelerden sağlanan gazlardan poliolefinpolimerize edilen bir maddedir. Polietilenin ticari olarak imal edilmesinde üç tür bulunmaktadır. Bunlardan biri olan doğrusal yani yüksek yoğunluklu polietilenpolimerizasyon gibi farklı metotlar ile orta yoğunluklu polietilenin işlenmesi ile elde edilmektedir. Böyle şartların bulunması durumunda yaklaşık yüz tane kadar molar kütle bulunurken, polimerde bulunan zincir uzunluğu da büyümektedir ve dayanıklıdır, serttir. Bu yapıdan dolayı tekrar kendi orijinal haline dönebilme kabiliyetindedir. Yüksek sıcaklık ve bunun yanında yüksek basınç serbest radikallerde mekanizmanın çalışmasını sağlamaktadır. Standart bir yüksek yoğunluklu polietilenin yüzde doksani kristaldir. Bu kristallik seviyesi oldukça yüksektir. Yüksek yoğunluklu polietilen bu kristallik seviyesine bağlı olarak düşük yoğunluklu polietilene göre daha yüksek bir kristalleşmeye ve daha yüksek bir mukavemet gücüne sahiptir. Yani daha dayanıklıdır. Yüksek yoğunluklu polietilen ergime içerisinde yapısından dolayı küçük dalgalanmaların olmasına sebep olur. Bu hareketlilik sebebiyle soğutma işleminin uygulanması sırasında büzülme ve yüksek seviyede kristalleşme olur. (Karakuş, 2017). Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluk ve yüzde kristallik açısından dört farklı tipinin karşılaştırılması Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluk ve yüzde kristallik açısından dört farklı tipinin şematik karşılaştırması

HDPE'nin fiziksel özellikleri, yoğunluk, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı olmak üzere üç önemli kritere bağlı olarak değişir. Polietilenin, uzama, geçirgenlik ve gerilme çatlak direnci yoğunluğun artmasıyla azalırken, çekme mukavemeti, katılık, yumuşama sıcaklığı ve kimyasal direnç artış gösterir. Çekme dayanımı, sertlik ve darbe mukavemeti yüksektir. Ergime sıcaklığı yaklaşık 130 °C'dir. HDPE endüstride ticari olarak birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Karakuş, 2017).

HDPE'nin düşük seviyedeki geçirgenliğinin ve yüksek seviyedeki rijitliğinin ana sebebi yüksek seviyede kristallik seviyesine sahip olmasındandır. Yüksek seviyedeki kristallik durumu da HDPE'nin doğrusal bir yapıya sahip olması ile ilgilidir. HDPE'nin bu özelliği bu hammaddenin kanalizasyon, doğalgaz, su gibi iletim araçlarında, deterjan, süt kutuları gibi ambalajlama araçlarında yoğun bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır (Yavuz, 2011).

2.5. Plastiklerin Sınıflandırılması

Plastiklerin sınıflandırmasını iki ayrı kritere göre yapmak mümkündür. Bunlar plastiklerin, ısıl davranışlarına ve uygulama alanlarına göre sınıflandırmadır.

2.5.1. Plastiklerin Isıl Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Plastikleri sınıflandırması oldukça zordur, aynı plastik tipi birden çok formda görülebilmektedir ve değişik ticari adlandırma ile anılmaktadır. Plastiklerin ısıya karşı davranışları göz önünde bulundurularak ikiye ayırmak mümkündür:

Termoplastiklerin ayırıcı bir özelliği ısı ile karşı karşıya kaldıklarında fiziksel yapılarında meydana gelen değişimlerdir. Termoplastikler ısı ile karşılaştıklarında olduklarından daha yumuşak hale gelirler. Buna karşılık soğutulduklarında ise sertleşirler. Ayrıca termoplastiklere bu işlemler ne kadar yapılırsa yapılsın her defasında aynı tepkimeyi gösterirler. Bu özellikleri kalıp olarak kullanılmalarını da sağlamaktadır. Termoplastiklerin önemli sayılabilecek plastikleri arasında, polietilen tereftalat (PET), polietilen, polivinülorür, polipropilen, akrilonitrilbütadienstiren, polistiren, naylon, polimetilmetakrilat(PMMA), polikarbonat (PC), politetrafloretillen (teflon) bulunmaktadır (Başlantı, 2005).

Termosetting plastikler veya termosettingler, ısıya maruz kaldıklarında bağlanma yapıları çapraz olduğu için tekrar değişmeyecek bir yapıya bürünürler. Bu yapı, sert ve katı haldir. Termosettinglerin bu özelliklerinden dolayı tekrar geri dönüştürülmelerini ve buna bağlı olarak yeniden kullanılmalarını engellemektedir. Bu grubun önemli plastikleri, fenolikler, polyesterler, epoksiler ve alkidler şeklinde sıralanabilir (Tayyar ve Üstün, 2010; Dolmaz, 2009).

2.5.2. Uygulama Alanlarına Göre Sınıflandırma

Plastiklerin uygulama alanına göre sınıflandırılması beş farklı sınıflandırma yapmak mümkündür ama bu ayırım keskin yapıda bir ayırım değildir, bu alanda genel kabul görmüş bulunan ilkeler çerçevesinde yapılmaktadır.

Genel amaçlı (Komodite) termoplastikler: Bu grupta bilinen lastik tanımına en uygun olan gruptur ve günlük yaşam içerisinde kullanılmakta olan plastikleri içermektedir. Sıcaklığın artması ile yumuşayan, sıcaklığın düşmesi ile tekrar katı hale gelen plastiklerdir. Dallenmiş ya da doğrusal yapıdaki zincir durumundadırlar (Saçak, 1998).

Mühendislik plastikleri (teknik plastikler, teknoplastikler): Genel amaçlı plastikler ile kıyaslandıklarında bu gruptaki plastiklerin yapısının daha geliştirilmiş

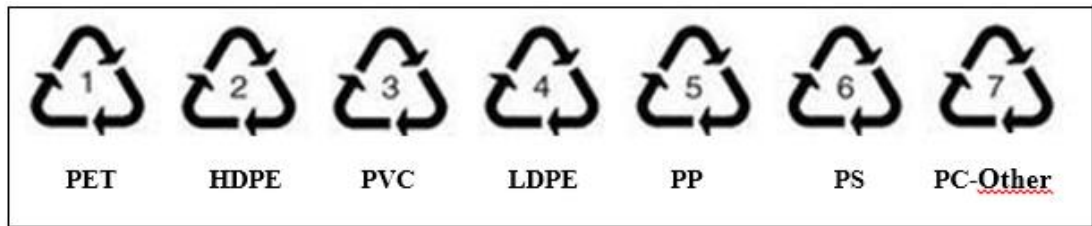
olduğu görülmektedir. Bu gruptaki plastikler yüklenmeye karşı dayanıklı ve esnek durumdadır ve bu özelliğinden dolayı seramik ve metallerin kullanılacağı alanlarda tercih edilmektedir. Bu gruptaki plastiklerin ısıya karşı dirençleri 0 - 100°C arasındadır. Bunların yaygın olarak bilinenleri Stiren Akrilonitril(SAN) ve akrilonitril/bütadien/stiren'dir.

Yüksek performans plastikler, mühendislik plastiklerinin mekanik olarak çok daha geliştirilmiş halleridir. Sıvı kristalpolimerler(LCPs), çeşitli polieterketonlar, polisülfonlar, poli(fenilsülfid), polimit bu grupta sayılmaktadır.

Fonksiyonel plastikler tek ve özel bir kullanıma sahiptir. Poli(etilen-co-vinilalkol) sadece ambalajlarda bariyer reçine olarak kullanılan yüksek vinil alkol içeren bir türdür.

Fluoroplastikler yüzey özelliklerinden dolayı özel bir yere sahiptir. Poli(tetrafloroetilen) PTFE (Teflon), poli(klorotrifloroetilen) PCTFE, poli(vinilidenflorid) PVDF gibi türler bu gruba girer(Dolmaz, 2009).

Bütün bu ayrımlar plastiklerin bilimsel olarak yapılan ayrımlarıdır ve bu ayrım günlük hayatta çok fazla bilinen bir ayrım değildir. İnsanlar günlük yaşamlarında polimerleri kullanırken genelde sadece plastik olarak adlandırır ve kullandığı plastiğin hangi tür plastik olduğunu bilmez. Buna karşılık polimerlerin hangi grupta olduğu günlük hayatta kullanılan plastiklerin üzerine uluslararası genel kabul görmüş kodlama sistemi ile yazılmaktadır (Dolmaz, 2009). Şekil 2.4'de plastiklerin geri dönüşüm kodları verilmiştir.



Şekil 2.4. Plastiklerin geri dönüşüm kodları (Anonim, 2013).

2.6. Biyoplastikler

Doğal olarak çevrede mevcut olan bir takım bitkiler makromolekül üretimi yapma özelliğine sahiptirler. Bu özellikteki bitkilere örnek olarak selüloz ve nişastayı vermek mümkündür. Bu bitkiler organizmalar tarafından parçalanmak suretiyle doğadan kaybolmaktadırlar. Bunların parçalanarak yok olmaları doğa adına önemli bir özelliktir. Biyoplastik olarak adlandırılan bu gruptaki plastikler arasında nişasta, poliamid, etanol vepoli-3-hidroksibütirat kökenine sahip olanlar, polilaktik asit özelliğine sahip olanları saymak mümkündür. Sayılan bu biyoplastikler bakteriler tarafından ve ışığa maruz kaldıkları için parçalanabilmektedirler. Biyoplastiklerin bekletilme veya depolama alanları önemlidir. Çünkü bunlar bekletildikleri veya depolandıkları alanlarda ısının ve oksijenin az olmasından dolayı parçalanma ve doğada yok olma özelliklerini gösteremezler. Bunlar toprakta parçalanabilmektedirler. Bu özellikleri de biyoplastikleri üretim sürecinde avantajlı ve önemli kılmaktadır. Biyoplastiklerin doğada yok olmaları yine doğanın kendi içerisinde bulunan koşullardan dolayı olmaktadır. Yani biyoplastiklerin parçalanması için dışardan bir müdahale edilmesine gerek kalmamaktadır (Anonim, 2018a).

2.7. Plastik Atıklar

Plastiklerin tanımlaması katı atıklar ile ilgili yönetmelikte yapılmaktadır. Bu yönetmeliğe göre plastikler, petrolün türevlerinden yararlanılarak üretilmektedir. Polimerizasyon yöntemi veya ısıya maruz kalmaları sonucunda şekillenmesi mümkün olan plastikler yeniden ısıya maruz kalmaları durumunda yeniden farklı bir şekil alabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı plastikler günlük hayat içerisinde birçok alanda kullanılabilir (Vatan, 2002).

Plastikler ve birçok atık madde için en önemli sorun çok fazla yer kaplamalarıdır. Plastikleri oluşturan moleküller kararlı bir yapıya sahip olduğu ve kolay kolay birbirlerinden ayrılmadıkları için, toprağa atıldığında toprağa direk olarak karışmamaktadırlar. Fakat atık plastikler bir öğütücüden geçirilip toz haline getirilir ve toprağa karıştırılırsa bu atıklar toprakta kararlı bir yapıda bozunmadan kalacaklardır. Fakat bunun yapılması başka sorunlara sebep olabilecektir (Avan, 2011).

2.8. Plastiklerin Geri Kazanımı

Plastikten elde edilen ürünlerin insan eliyle doğayı kirletiyor olması ve bu durumun giderilmesi gerekliliği plastik atıkların çevreye zarar vermemesi için geri kazanımı konusunu gündeme getirmiştir (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007). Yaşam standartlarının yükselmesi ile paralel olarak toplumda ambalajlı ürün kullanımının artışı da beraberinde getirmiş, kullanılan ürünün çeşitliliğini ambalajlama çeşitliliğini de arttırmıştır. Bu hızla artış çevre sorununu da gündeme getirmiştir (Gafur, 2006).

Türkiye’de oluşan atıklar 2008 yılı kentsel katı atık miktarı 24.360.863 ton/yıl’dır. 2007 yılında plastik ambalaj miktarı 351,354 tondur. 2010 yılı plastik atık miktarı 650,000-700,000 ton aralığındadır. 2010 yılında plastiklerin geri dönüşümü konusunda üreticilere de bir sorumluluk verilmiş ve üreticilerin insanların kullanımına sundukları plastiklerin %37’sinin geri dönüşümünü sağlaması yükümlülüğü getirilmiştir. Bu yükümlülük çerçevesinde 2010 yılı içerisinde farklı isimler altında düzenlenen kampanyalar ile insanların kullanımı için piyasaya sürülen plastiklerin geri dönüşümü sağlanmış ve bu geri kazanım enerji olarak tekrar insanların kullanımına sunulmuştur (Gökkaya, 2013). Bu dönüşümün çevre açısından önemi de büyüktür. Bu sayede çevreye zararlı olacak plastik atıkların artık zararlı hale gelmemesi sağlanmış ve geri kazanımı yapılan plastikler ile insanların kullanımı için yeni ürün elde edilmesi sağlanmış olmaktadır.

2.8.1. Mekanik Geri Kazanım

Plastiklerin mekanik yolla geri kazanımı, plastik atıkların yeniden işlemlere tabi tutularak yeni üretimlerde hammadde olarak kullanılmasını ifade etmektedir. Mekanik geri kazanım yöntem ile geri kazanılan plastikler termoplastik polimerlerdir. Mekanik geri kazanımın etkin ve başarılı olması için toplama ve toplanan plastiklerin ayrıştırılması işlemleri önemli rol oynamaktadır. Toplanan plastikler geri kazanıma uygun yöntemle ayrıştırıldıktan sonra yeni ürünlerin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde tekrar kullanıma sunulan plastikler doğrudan bir ürünün hammaddesi olabileceği gibi dolaylı olarak da yeni ürün üretiminde kullanılabilir. Mekanik geri kazanımda birincil ve ikincil olmak üzere iki tür geri dönüşüm bulunmaktadır. Birincil geri dönüşümde amaçlanan atık

plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere yakın eşdeğerde ürün elde edilmektedir. İkincil geri dönüşümde ise orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede mamul üretimine yönelik geri dönüşümdür. Bu geri kazanım yönteminde yeni işleme ile plastik küçük parçalara ayrılarak yeni üretilecek olan plastiğin içerisine katılmaktadır. Bu geri kazanım yöntemi temiz olan plastiklere uygulanmaktadır. Tıbbi atıklara bu işlem yapılmamaktadır (Yılmaz, 2012).

2.8.2. Enerji Olarak Geri Kazanım

Atık geri kazanımında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Plastik atıklar, diğer katı atıklarla beraber bir yanma tesisinde yakılarak enerji üretimi sağlanır. Bu yöntemin en önemli avantajı sınıflandırma ve temizleme işlemi gerektirmemesidir. Ancak atıkların yakılması sonucu zehirli gazlar çevreye salınmaktadır. İnsan sağlığına zararlı olduğu düşüncesiyle çevre konusuyla ilgili olan sivil toplum kuruluşlarının baskısı ve yeni kanunlardaki yerine getirilmesi istenilen yükümlülükler, plastik atık maddelerinin yakılarak geri kazanımını zorlaştırmakta ve tercih edilen bir yöntem olmaktan uzaklaştırmaktadır (Atacan, 2014).

2.8.3. Kimyasal Geri Kazanım

Plastiklerin başta monomerlerini üretmek amacıyla değerli kimyasallara dönüştürülmesi işlemidir. Depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirme sırasında oluşan problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji, yakıt ve kimyasal hammaddelere (polimer, monomer) dönüştürülmesini zorunlu hale getirmiştir. Gerek mekanik ve gerekse kimyasal geri kazanımda plastik atıkların toplanması, temizlenmesi ve ayrılması geri kazanım oranını artırmaktadır (Gökkaya, 2013).

2.9. Plastiklerin Pirolizi

Plastik atıkların oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (500-900°C) moleküllerin ısı olarak parçalanıp katı, sıvı ve gaz gibi ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Plastik gibi büyük moleküllü atıklar veya diğer organik maddeler (biyokütle, vs.) için de uygulanan bir yöntemdir. Plastik karışımların geri

dönüşümüne izin vermesi, yıkanmamış kirli plastiklerin ek işlem gerektirmeden kullanılabilmesi, çoklu bileşenli, katmanlı ambalaj plastiklerinin geri dönüşümüne olanak sağlaması ve diğer geri kazanım yöntemlerine göre minimum çevresel etkiye sahip olduğundan üzerinde en fazla çalışılan yöntemdir (Atacan, 2014).

Biyokütlenin hammaddesel olarak tekrar kullanılması için tercih edilen piroliz, sıcaklığın sağlamış olduğu etki ile organik kimyasal bağların ortadan kaldırılması işlemidir. Pirolizi ısıtma veya kısmi olarak yakma işlemi olarak da adlandırmak mümkündür. Piroliz ile taşınması ve bekletilmesi nispeten zor olan atıkların depolanmasını daha kolay hale getirilmesini sağlamaktadır. Piroliz sonrası elde edilen ana ürünler sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürün olarak sınıflandırılabilir. Bu ürünlerin verimleri pirolizprosesinin gerçekleştirildiği sıcaklık, parçacık boyutu, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, katalizör, gaz ortamı, hammadde ve reaktör geometrisi gibi şartlara bağlıdır (Yaman, 2013).

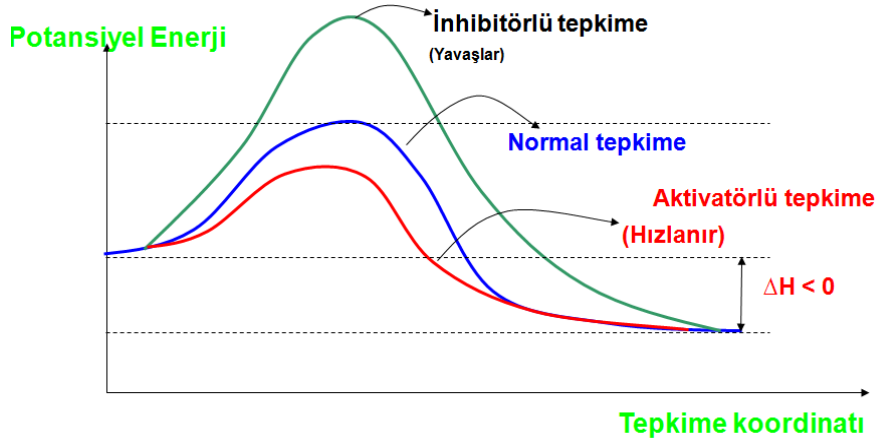
2.10. Katalizörler

Katalizörler, kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşüren, kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran fakat tepkime sırasında tepkimeye girmeyen maddelerdir. Bu maddeler tepkime sonrasında bir değişime uğramazlar, kimyasal yapısı değişmez fakat fiziksel yapısı değişebilir (Servan, 2011).

Katalizörler tepkimenin hızını arttırmaktadırlar. Katalizör olmadan yaşanan bir tepkimenin süresi uzun olmaktadır. Tepkimede katalizör kullanılması durumunda adsorpsiyon tepkimenin ilk adımıdır. İkinci adımda yüzey tepkimesi, üçüncüsünde ise adsorpsiyon adımı bulunmaktadır. Şekil 2.5’de katalizörün tepkime aktivasyon enerjisine etkisi gösterilmiştir.

Denge dönüşümünentalpi tepkimenin başında sabit kaldığı gibi sonunda da sabit kalmaktadır. Bunun yanında denge sabiti olarak alınan K_r ’de katalizör tarafından değiştirilememektedir. Katalizörün hızlandırmış olduğu ileri ve geri doğru olan tepkimelerdir. Katalizörler birden çok tepkimenin içerisinde bulunmaları durumunda sadece bir tepkimeyi hızlandırmaktadırlar Katalizörün bir tepkime içerisinde hızlandırma işlevini yerine getirebilmesi için tepkimedeki ürün sistemi ile katalizör arasında kimyasal bir etkileşimin olması gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında

katalizör ve ürün arasında bir uyumun olması gerektiğini söylemek mümkündür. Katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki guruba ayrılmaktadırlar ve ekonomikliğinden ve ayrıca kullanımının kolaylığından dolayı heterojen katalizörler daha çok tercih edilen katalizörler arasındadırlar. Homojen katalizörler ise daha çok saflık derecesi yüksek olan üretimlerde kullanılmaktadırlar. Bu ürünler arasında gıda ve ilaç sanayi ürünlerini saymak mümkündür (Çelikköğüş, 2010).



Şekil 2.5. Katalizörün reaksiyon mekanizmasına etkisi

2.10.1. Homojen Katalizörler

Bu proseslerde, katalizörler, girdiler ve ürünler aynı fazdadır (genellikle sıvı faz). Tepkime molekül ve ligandlar arasında kompleksleşme ve yeniden düzenleme ile meydana gelir. Tepkimelerde istenen ürünler yüksek verimdedir ve mekanizmalar kolay tanımlanan türdendir. Ancak katalizörün homojen karışımdan ayrılması ek bir zorluk gerektirmektedir. Bu nedenle, homojen katalizörlerin endüstriyel uygulamaları sınırlıdır ve genelde ilaçlar, besinler ve özel kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Çelikköğüş, 2010).

2.10.2. Enzim Katalizörleri

Enzimler homojen ve heterojen katalizörler arasında yer alan kolloidal yapıdaki protein molekülleridir. Bunlar biyokimyasal tepkimeler için oldukça etkin ve seçimli katalizörlerdir. Endüstriyel uygulamalarda enzim katalizörleri gelişen bir teknolojidir (Çelikköğüş, 2010).

2.10.3. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler; girenler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar, katıdırlar. Bu nedenle reaksiyon heterojen katalizörlerin yüzeyinde yürür ve sonunda katalizörlerin ortamdaki ayrılması kolaydır (Deniz, 2018).

Bazı maddeler tek bileşenli katalizör olarak kullanılabilirdiği gibi heterojen katalizörlerin çoğu üç bileşen içerirler. Aktif bileşenler temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör hazırlamanın ilk adımıdır. Destekler aktif metal miktarını azaltmak, katalizörde istenilen ısı, mekaniksel ve fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. Katalizörler için kullanılan destekler yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır.

Promotörler katalizörde istenen aktivite, seçicilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenir. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir (Çelikgöğüs, 2010).

2.11. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

En önemli ve temel katalizör hazırlama metotları; sol-gel, çöktürme ve emdirme yani impregnasyon yöntemleridir. İmpregnasyon işlemi ile katalizör hazırlamak özellikle çöktürme işlemine göre daha kolay bir yöntemdir.

2.11.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde iki veya ikiden fazla çözeltinin bir araya getirilmesi suretiyle koloidal yapılar meydana getirilmekte, bundan sonra ise santrifüj işlemine tabi tutularak çöktürme işlemi yapılmaktadır. Bu yöntem çoğunlukla içerisinde yoğun miktarda metalin bulunduğu katalizörlerde kararlılık durumu, reaksiyondan sonra ortaya çıkan ürünün homojen olması ve metal kristallerin oluşturulmasından dolayı sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Çöktürme yönteminde katalizörde bulunan taşıyıcılar ile metaller arasında yüksek seviyede bir etkileşim söz konusudur. Çöktürme yönteminin kullanılabilmesi için çevre koşullarının iyi ayarlanması gerekmektedir (Özsaçmacı, 2016).

2.11.2. Emdirme Yöntemi

Bu yöntem, aktif bileşen ihtiva eden karışımın destek yani taşıyıcı durumunda olan maddeye emdirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemin tercih edilmesi aktif durumdaki bileşenin ekonomik olmasına bağlıdır. Emdirme yöntemi vasıtası ile elde edilen katalizörlerin yüzey bölgeleri daha büyük durumdadır. Bu durum emdirme yönteminin çöktürme yöntemine göre daha avantajlı olmasını sağlamaktadır (Özsaçmacı, 2016).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, öncelikle katalitik bozundurma deney sistemi, deney sisteminde besleme olarak kullanılan atık materyali ve katalizör hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddelerden bahsedilmiştir. Daha sonra ise katalizörlerin hazırlanma yöntemi hakkında bilgi verilip, katalitik bozundurma deneylerinin yapılışı ve deneyler sonucunda elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün analizleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır

3.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda materyal olarak PİLSA-PLASTHERM'den temin edilen orijinal HDPE ve çevreden toplanan atık HDPE örnekleri kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de orijinal HDPE özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3.1. Orijinal HDPE'nin özellikleri, (Anonim, 2016)

Özellikler	Sayısal Değerler
Yoğunluk (23°C), g cm ⁻³	0.940-0.970
Erime akış hızı, g dk ⁻¹	0.25-0.40
Mol kütlesi, kg mol ⁻¹	50-250
Erime sıcaklığı, °C	130
Yumuşama noktası, °C	124
Sertlik, (Shore D)	66

Katalitik piroliz çalışmasında belli yüzde oranında (w/w) (%10 Co, %10 Fe, %10 Mo, %10 Co+Mo) katalizörleri kullanılmıştır. Bu katalizörlerde destek malzemesi olarak silisyumdioksit (SiO₂) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarda kesikli piroliz deney sisteminde farklı SiO₂ destekli katalizörler kullanılarak plastik atıklar bozundurulmuştur. Katalitik bozundurma sonrası elde edilen sıvı ürünlerin iyot sayısı tayini yapıldıktan sonra sıvı ürün fraksiyonlu destilasyona tabi tutulmuştur. Destilasyon işleminde elde edilen 5-7 numaralı tüplerde bulunan (bu tüplerdeki sıvı ürünlerin kaynama noktası aralığı C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlara denk gelmektedir) fraksiyonun iyot sayısına bakılmıştır. C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlar borik asit (H₃BO₃) katalizörlüğünde kısmi oksidasyon prosesi ile yüksek moleküllü alkollere dönüştürülmüştür. Oksidasyon ürünü hidrolize tabi tutularak boratlar ortamdan uzaklaştırılmıştır. Deney sistemi, kullanılan katalizörler, katalizörlerin hazırlanışı ve deney şartları aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1. Katalizör Hazırlama

Katalitik piroliz deneylerinde PE'nin (HDPE ve LDPE) katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü için çeşitli katalizörler sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak katalizörler taşıyıcı madde SiO₂ kullanılarak laboratuvar ortamında emdirme metodu ile hazırlanmıştır.

Bu amaçla, belli yüzde oranında (w/w) (%10 Co, %10 Fe, %10 Mo, %10 Co+Mo) metal içerecek şekilde katalizörler hazırlanmıştır. Kobalt (Co) katalizör için kobalt (II) nitrat heksahidrat, [Co(NO₃)₂·6H₂O], Fe katalizör için demir (III) nitrat nonahidrat, [Fe(NO₃)₃·9H₂O], molibden (Mo) katalizör için ise amonyum molibdattetrahidrat [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] bileşikleri seçilmiştir.

Herbir katalizörü farklı ağırlıkça yüzde oranlarda (%5, %10) hazırlamak için belirtilen tuzlardan hesaplanan oranlarda alınarak destile suda çözündürülmüş ve daha sonra destek maddesi olarak kullanılan SiO₂ (110 °C sıcak etüvde kurutulmuş) tuz çözeltisine ilave edilmiştir. Yaklaşık olarak 24-36 saat kadar bir bekletme süresi sonunda, 110 °C'de sıcak etüve yerleştirilerek suyu uçurulmuş ve daha sonra kül fırınında kalsinasyon işlemi uygulanmış ve desikatörde soğutulularak katalizörler kullanılabilir duruma getirilmiştir.

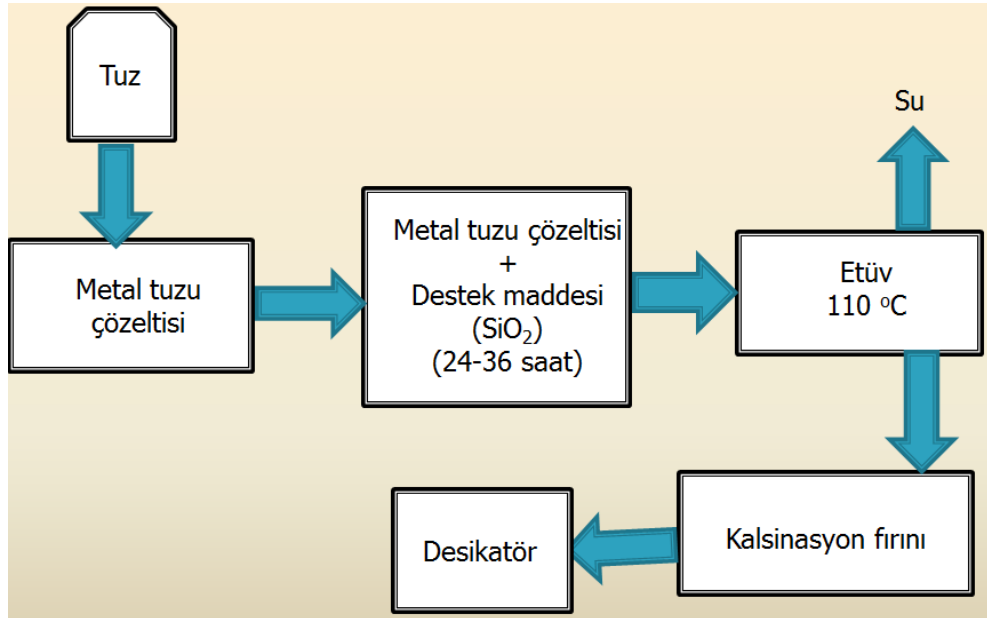
Örnek Hesaplamalar:

Hazırlanan katalizördeki Mo oranı ağırlıkça %10 olacak şekilde örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

Ağırlıkça %10'luk Mo çözeltisi; 10 gr Mo için gerekli metal tuzu miktarı, 1 mol metal tuzu içerisindeki Mo miktarından yola çıkılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ tuzunun mol kütlesi 1236 g/mol olup Mo metalinin mol kütlesi ise 96 gr/mol dır.

$$\text{Gerekli olan metal tuzu miktarı} = \left(\frac{1236 \frac{\text{g tuz}}{\text{mol tuz}}}{96 \frac{\text{g Mo}}{\text{mol Mo}}} \right) \frac{10 \text{ g Mo}}{7 \frac{\text{mol Mo}}{\text{mol tuz}}} = 18.4 \text{ g metal tuzu}$$

Yapılan hesaplama sonucuna göre ağırlıkça %10'luk Mo katalizörü için 18,4 gr metal tuzu $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ saf su ile çözülüp bu çözeltiliye toplamda kütlece %10 oranında Mo içerecek şekilde 90 gr destek maddesi (SiO_2) eklenerek karıştırılmıştır. 24 saat bekletildikten sonra $110^\circ C$ sıcaklıktaki etüvde suyu tamamen uzaklaştırılarak kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş katalizör için kalsinasyon işlemi uygulanarak katalizörün kullanıma hazır hale gelmesi sağlanmıştır. Katalizör hazırlama işlem basamakları kısaca aşağıda Şekil 3.1'de de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Katalizör Hazırlama İşlem Basamakları

Kalsinasyon işleminde bekletme süresi ve sıcaklık değerleri aşağıdaki Çizelge 3.2’de, %10 (ağırlıkça) oranında hazırlanmış olduğumuz Co ve Fe katalizör örnekleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kalsinasyon bekletme süresi ve sıcaklık değerleri

Katalizör	Co, Mo, Fe, Co-Mo			
	Sıcaklık, °C	350	450	550
Bekletme süresi, dk	60	90	120	60

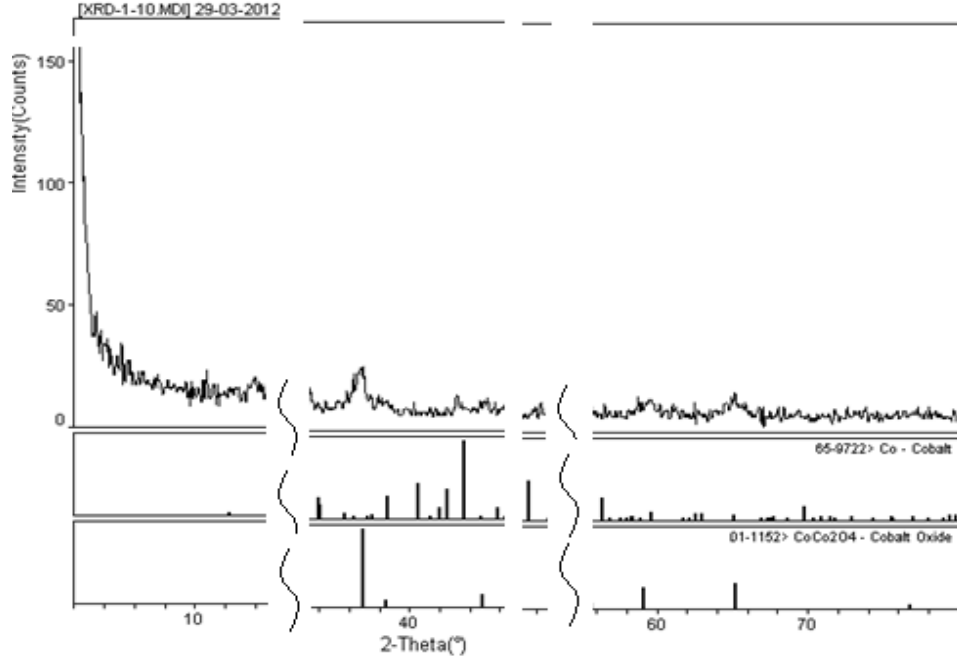


Şekil 3.2. Ağırlıkça %10 Co ve % 10 Fe katalizörleri

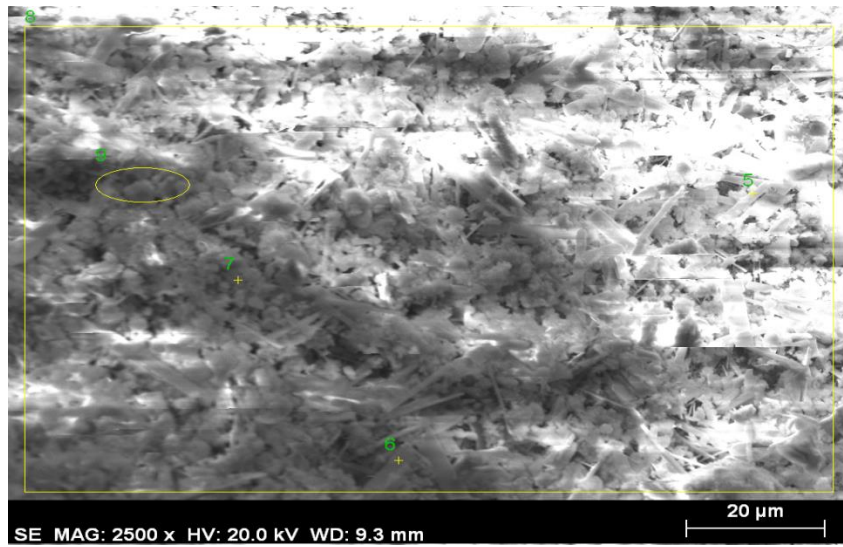
3.2.2. SEM ve XRD Analizleri

Katalizörlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada, atık polietilen (LDPE ve HDPE) örneklerinin bozundurulması amacıyla farklı katalizörler hazırlanmıştır. Belli yüzde oranında (%10 Co, % 10 Mo, % 5 Co, % 5 Mo, %10 Co+Mo) metal içerecek şekilde metal tuzu alınarak suda çözülmüş ve daha sonra suyu uçurularak kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Co katalizör için kobalt (II) nitrat heksahidrat, Mo katalizör için ise amonyum heptamolibdattetrahidrat bileşikleri seçilmiştir. Şekil.3.3’de Co katalizör için XRD diyagramı verilmiş ve bu diyagramdan hazırlanan katalizörün, oksit formunda (Co_2O_3) olduğu görülmektedir.

Çalışmada hazırlanan metal katalizörlerin katalitik bozundurma amacıyla kullanılabilir içerikte metalin oksit formunda olan (MoO_3 , Co_2O_3) katalizörlerin elde edildiği görülmüştür. Bu katalizörlerin test amacıyla yapılan çalışmalarda, literatür ve önceki çalışmalarımıza göre ürün verimi üzerinde olumlu yönde etkili oldukları görülmüştür.



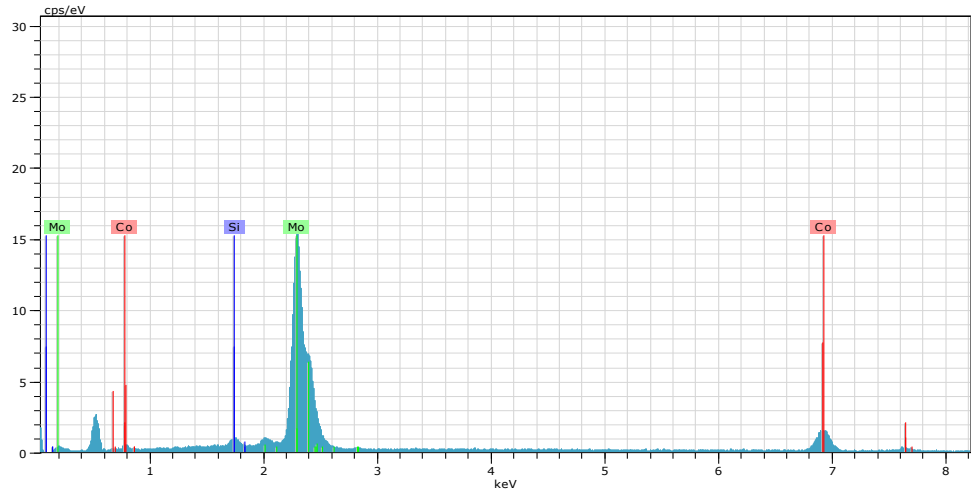
Şekil 3.3. Co katalizörü XRD diyagramı



Şekil 3.4. %10 Co+Mo katalizörü SEM görüntüsü

Hazırlamış olduğumuz % 10 (w/w) Co+Mo katalizörünün SEM görüntüsü Şekil 3.4’de verilmiştir. Aynı görüntünün elementel atom dağılımı ve çalışma koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Hazırlanan metal katalizörlerin XRD analizleri sonucunda, katalizörlerin oksit formunda (Co_2O_3 , Fe_2O_3) olduğu görülmüştür. Şekil 3.5’de %10 Co+Mo katalizörü SEM nomogramından katalizör hazırlanması aşamasında ortamda bulunan Co, Si, Mo atomlarının dağılımı verilmiştir.



Şekil 3.5. % 10 Co+Mo katalizörü SEM nomogramı

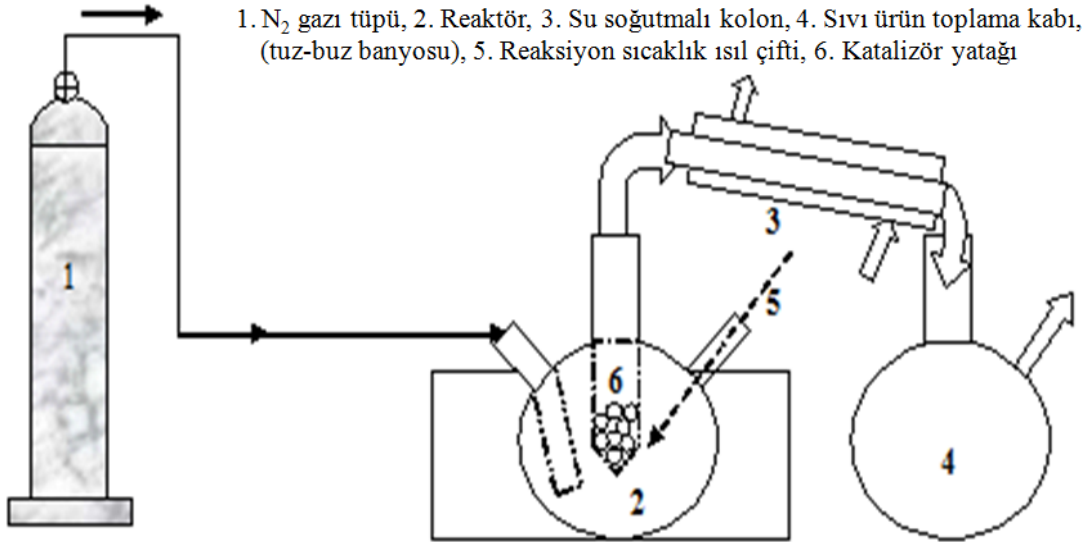
Çizelge3.3. % 10 Co+Mo katalizörü SEM nomogramı ve metal içerikleri.

HV: 20.0 kV Pulsth.: 6.16 kcps

El	AN Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Error [%]
Si	14 K-series	10.50	15.03	37.46	0.5
Co	27 K-series	0.86	1.23	1.47	0.1
Mo	42 L-series	58.49	83.73	61.07	2.1
Total:		69.85	100.00	100.00	

3.2.3. Kesikli Piroliz Sistemi

Bozundurma çalışmaları, sıcaklığı kontrol edilebilen yatay pozisyonda yerleştirilmiş bir borusal fırın kullanılarak 350 mL hacimli çelik bir reaktörde (Şekil 3.6) yapılmıştır.



Şekil 3.6. Kesikli piroliz sistemi deney düzeneği

Bu çalışmada HDPE örnekleri kesikli bir piroliz sisteminde farklı şartlarda (piroliz süresi, sıcaklık, katalizör türü ve katalizör/HDPE oranı) piroliz edilmiş ve bu parametrelerin pirolize etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda öncelikle piroliz süresi ve sıcaklık etkileri üzerine deneyler yapılarak uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu çalışma koşullarında katalitik deneyler gerçekleştirilmiş ve uygun katalizör seçimi araştırılmıştır. Bu amaçla yaptığımız deneysel çalışmalar aşağıda anlatılmıştır.

Başlangıçta çalışılacak plastik ve katalizör türü belirlendikten sonra reaktörün darası alınıp belli miktarda (yaklaşık 30g) plastik numune tartılarak reaktöre doldurulmuştur. Alınan plastik numune miktarına göre belli oranlarda (1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/10) katalizör miktarı (g), katalizör yatağına doldurulmuştur. Katalizör ve plastik ile doldurulan reaktör, belli sıcaklık değerine ayarlanmış olan mantolu ısıtıcı içine yerleştirilmiş ve azot gazı (N₂ gazı akış hızı: 375 mL/dk) beslemesi yapılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı takip edilerek 300 °C den sonra süre

tutulup belli sürelerde (10 dk aralıklarla) reaksiyon sonlanması takip edilmiştir (ilerleyen süreçte deneylerin bir kısmı 350 mL hacim kapasiteli çelik bir reaktör kullanılarak sıcaklığı kontrol edilebilen borusal fırında yapılmıştır). Çizelge 3.4’de katalitik bozundurma deneylerinde uygulanan deney koşulları verilmiştir.

Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğuşabilen ürünlerin yoğuşturulması için su soğutmalı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan ön soğutulmuş reaksiyon ürünleri ve soğutucuda yoğunlaştırılmayan buhar ürünler, tuz-buz karışımı ile soğutulan ikinci bir soğutucudan geçirilen ürünler yoğunlaştırılarak toplayıcılarda toplanmıştır.

Deney sonunda, tuz-buz karışimli soğutucu ortamda toplanan sıvı ürünler toplama kaplarında biriktirilerek toplam sıvı miktarı olarak, reaktörde bozunmadan kalan katı bakiye olarak tanımlanmıştır. Başlangıçta reaktöre beslenen plastik miktarı ile bakiye ve sıvı ürün toplamı arasındaki fark ise gaz (+ kayıp) miktarı olarak kabul edilmiştir. Bakiye, sıvı ve gaz (+ kayıp) ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sıvı} = \left[\frac{\text{Sıvı toplama kabında toplanan sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}} \right] * 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Bakiye} = \left[\frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}} \right] * 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Gaz} = \left[\frac{(\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}) - ((\text{Sıvı miktarı, g}) + (\text{Bakiye, g}))}{\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}} \right] * 100 \quad (3.3)$$

Kesikli piroliz deney sisteminde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \left[\frac{(\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}) - (\text{Bakiye, g})}{\text{Reaktöre beslenen HDPE miktarı, g}} \right] * 100 \quad (3.4)$$

Çizelge 3.4. Katalitik bozundurma deneylerinde uygulanan deney koşulları

Deney parametreleri	Veriler
Deney süresi, dakika	60-90
Sıcaklık aralığı, °C	400-450
N ₂ akış hızı, mL/dakika	375
Kullanılan katalizörler (SiO ₂ taşıyıcı ile)	Fe, Co, Mo, Co-Mo
Kullanılan HDPE miktarı, gram	Kat/HDPE oranına uygun ölçüde
Katalizör/PE oranı	1/10, 1/8, 1/7, 1/6, 1/5

3.2.4. Fraksiyonlu Destilasyon Deneyi

Fraksiyonlu destilasyon bir sıvı karışımdaki bileşenlerin önce buharlaştırılması ve sonrada soğutulması sonucunda birbirinden ayrıştırılması işlemidir. Destilasyon, kimi zaman birden çok sıvının oluşturduğu bir karışımdan sıvı ürünlerin ayrılması ve saflaştırılmasında, kimi zamanda safsızlık olarak nitelenen bir sıvının uzaklaştırılması için tercih edilir (Gökkaya, 2013). Şekil 3.7’de fraksiyonlu destilasyon deney düzeneği verilmiştir.

Destilasyon deney sistemi numune balonu, destilat toplama balonu, termometre (buhar sıcaklığı balon çıkışına yerleştirilen termometre yardımı ile ölçülmektedir), dijital ısı çift (numune sıcaklığı için), mantolu ısıtıcı, geri soğutucu ekipmanlarından oluşmaktadır.

Piroliz deneyindeki sıvı ürün (aynı katalizörün farklı Katalizör/HDPE oranları için IS (İyot Sayısı) değerleri yakın olan piroliz ürünleri karıştırılarak) balona konulmuştur. Buhar sıcaklık aralığı, ilk yoğuşan sıvı damlası sıcaklığı dikkate alınarak 70-140 °C sıcaklığa geldiği zaman sıvı ve buhar sıcaklık ölçümü alınmıştır. Bu sıcaklık aralığındaki destilat birinci fraksiyon olarak tanımlanmış, bundan sonra yaklaşık her 30 °C de bir destilat ürünü alınıp ölçümler not edilmiştir (birinci destilattan sonra numaralandırma 2, 3, 4... şeklinde tanımlanmıştır). Piroliz ürününün yapısına bağlı olarak bu şekilde 8-10 arası fraksiyon toplanmış olur. Başlangıçta alınan piroliz sıvı ürün ile deney sonunda tüplerde biriken destilat ürünlerinden % verim (% sıvı destilat) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

5 - 7. tüplerin (C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlara karşılık gelmektedir) iyot sayısına bakılarak (5. ve 6. tüpler için iyot sayısı aralığı yaklaşık 76-80, 7. tüpler için

iyot sayısı aralığı yaklaşık 73-83 olarak ölçülmüştür). Kısmi oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7. Fraksiyonlu destilasyon işlemi deney düzeneği

$$\% \text{ Sıvı Destilat} = \left[\frac{\text{Oluşan destilat sıvı miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki piroliz ürünü sıvı miktarı, g}} \right] * 100 \quad (3.5)$$

3.2.5. Sıvı Ürün Analizleri

Reaktörden çıkan yoğunlaşmış sıvı ürünler için iyot sayısı tayini yapıldıktan sonra sıvı ürün atmosferik koşullarda fraksiyonlu destilasyon ile değişik kaynama sıcaklığı aralıklarına göre fraksiyonlandırılmıştır. Daha sonra hemen hemen bütün fraksiyonların iyot sayılarına bakılmış ve bu fraksiyonların doymamışlıkları değerlendirilmiştir. Kısmi oksidasyon deneylerine alınan numunelerin iyot sayıları deney öncesi ve sonrası yapılarak karşılaştırılmıştır. Aynı fraksiyonların GC/MS analizleri yapılarak fraksiyonların oluştuğu bileşenler belirlenmeye çalışılmış ve iyot sayısı değerleri ile birlikte değerlendirilerek ürün karakterizasyonu yapılmaya çalışılmıştır.

3.2.5.1. GC/MS

Elde edilen piroliz ürünleri fraksiyonlarına ayrıştırıldıktan sonra, kısmi oksidasyon için ayrılan numuneler ve diğer örnek birkaç fraksiyon numunesi GC/MS sisteminde analizlenerek bileşen grupların aydınlatılması sağlanır.

Çizelge 3.5. 435 °C sıcaklıkta HDPE'nin katalitik bozundurmasında (% Co, w/w) alınan sıvı ürünlerde GC/MS analizi ile ürün dağılımı

Pik numarası	Kalma süresi,dk	Bileşik adı
1	8,35	1-Hepten
2	9,51	2,4-Dimetil, Heptan
3	7,21	Nonan
4	7,25	Siklopropan, 1-metil, 2-pentil
5	8,11	n-Dekan
6	6,92	n-Dodekan
7	9,12	1-Dodeken
8	8,33	1-Siklododekan
9	9,92	Benzen, 1-3-5 Trimetil
10	10,85	Hekzadekan
11	9,32	Heptadekan
12	12,56	Octadeken

Çizelge 3.6. Çizelge 3.5. de verilen bileşenlerin grup dağılımı

Bileşik grubu	Pik alanı (%)
Olefin	28,05
Parafin	46,26
Aromatikler	10,71
Halkalı	14,86
Toplam	99.88

İyot Sayısı Tayini (Hanus Yöntemi)

İyot sayısı; alifatik organik maddelerde doymamışlığın bir ölçüsü olup uygulamada ağırlık olarak 100 birim maddenin bağladığı iyodun “g I/100 g sıvı” ağırlığı şeklinde tanımlanır (TSE 5000).

Elde edilen piroliz ürünü sıvıların ve destilasyonla fraksiyonlarına ayrıştırılan ürünlerin doymamışlık derecesini tespit etmek amacıyla İyot Sayısı Analizi baş vurulan önemli bir metottür. İyot sayısı analizi, değişik yöntemlerle yapılabilir olmakla birlikte daha çok Hanus Metodu uygulanır. Hanus Metodu için gerekli kimyasal maddeler ve işlem basamakları;

1. % 10'luk KI (Potasyum iyodür) (w/w) çözeltisi,
2. 0,1 N Na₂S₂O₃(SodyumTiyosülfat) çözeltisi,
3. Buzluasetikası,
4. CCl₄ (Karbon tetra klorür) veya CHCl₃ (Kloroform)
5. İyot,
6. ICl₃veya ICl,
7. % 1'lik nişasta çözeltisi,
8. Safsu

Tayinin Yapılışı (Hanus Metodu);

Yaklaşık 0,3 g numune tartılır, 10 ml kloroform veya karbon tetraklorür ile çözündürülür. Üzerine pipetle tam 25 ml Hanus çözeltisi ilave edildikten sonra bir saat karanlıkta bekletilir. Kararıktan alınan karışım üzerine 20 ml %10'luk KI çözeltisi eklenir ve yaklaşık 100 ml saf su ilave edilir. Kalan iyot fazlası 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Benzer işlemler birde Tanık Deney için yapılmıştır.

Tanık Deney: İçinde numunenin olmadığı ancak diğer bileşenlerin olduğu deney olarak tanımlanır.

$$\text{İyot Sayısı} = \frac{V_2 - V_1}{m} * 1.269 \quad (3.6)$$

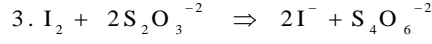
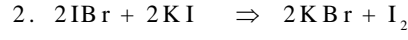
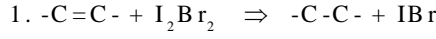
Burada,

V₁: Numune ile yapılan deney için harcanan 0,1 N sodyum tiyosulfat çözeltisi hacmi,

V₂: Tanık deney için harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi,

m: Numunenin ağırlığı, g.

İyot Sayısı Tayininde Gerçekleşen Tepkimeler:

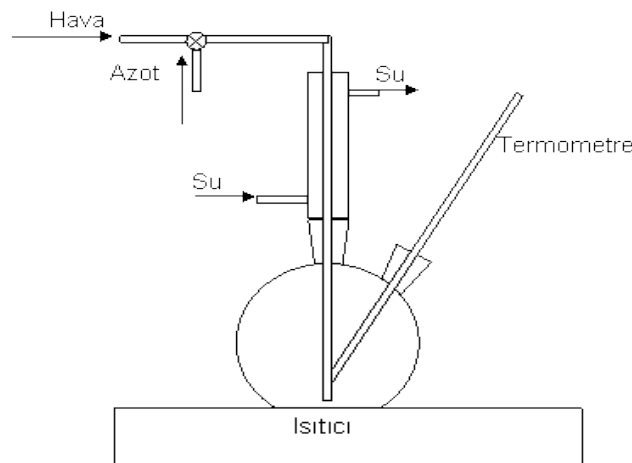


3.2.6. Kısmi Oksidasyon Deneyi

Destilasyon sonrası oluşan 5., 6. ve 7. tüplerdeki destilat ürünlerinin kısmi oksidasyon deneyi aşağıdaki gibi yapılmıştır;

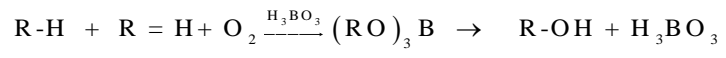
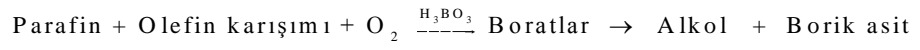
Borik asit (H_3BO_3) katalizörlüğünde yapılan kısmi oksidasyon reaksiyonları için iyot sayısı yakın olan tüplerdeki destilat ürünleri (genel itibariyle destilat ürün sıcaklığı 230-290 °C) toplanarak cam balona konulmuştur. Sisteme belli oranda (hacimsel oranı % 20 hava olacak şekilde) N_2 gazı ile seyreltilmiş hava verilmiştir (Hava akış hızı: 144 mL/dk = 10 mm).

Farklı Katalizör (H_3BO_3)/Destilat ürünü oranları (1/10, 1/20, 1/30) ile denemeler yapılmıştır. C_{12} - C_{16} karbon sayılı hidrokarbon karışımı piroliz ürünü borik asit (H_3BO_3) katalizörlüğünde kısmi oksidasyon prosesi ile boratlara, boratların hidrolizi ile alkollere dönüştürülmüştür. Kısmi oksidasyon deney düzeneği Şekil 3.8'de, hidroliz deney düzeneği Şekil 3.9'da gösterilmektedir.

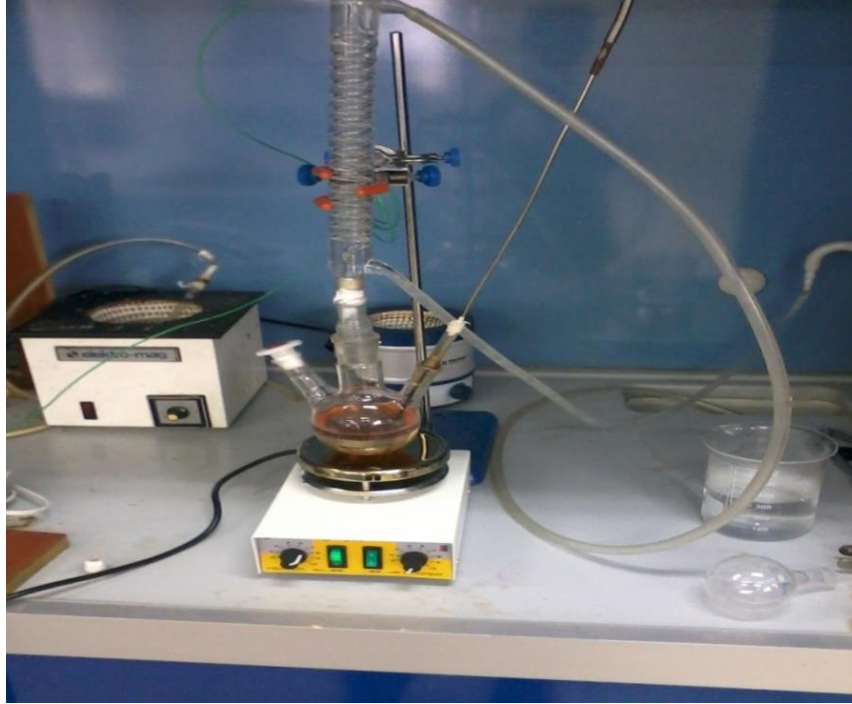
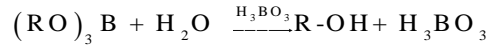


Şekil 3.8. Kısmi oksidasyon deneyi deney düzeneği

Oksidasyon deneyi;



Hidroliz deneyi;

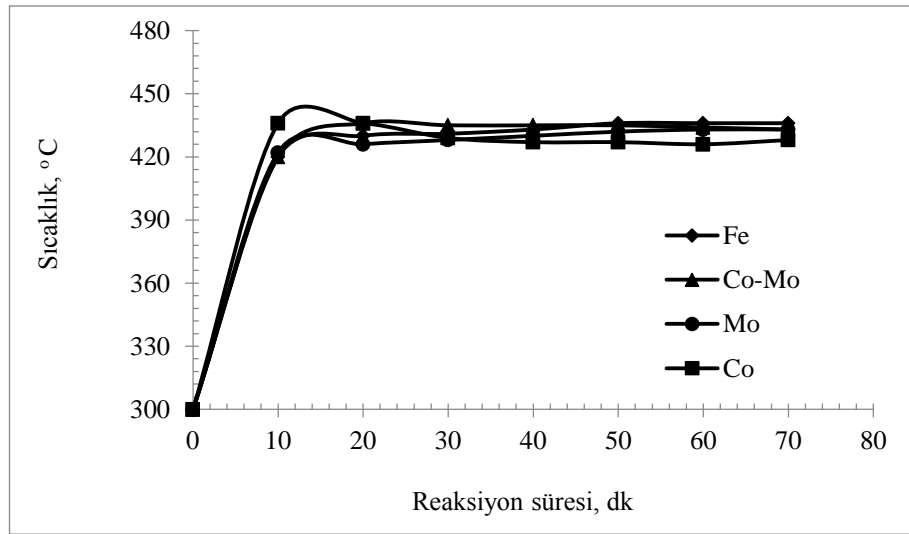


Şekil 3.9. Hidroliz deneyi deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

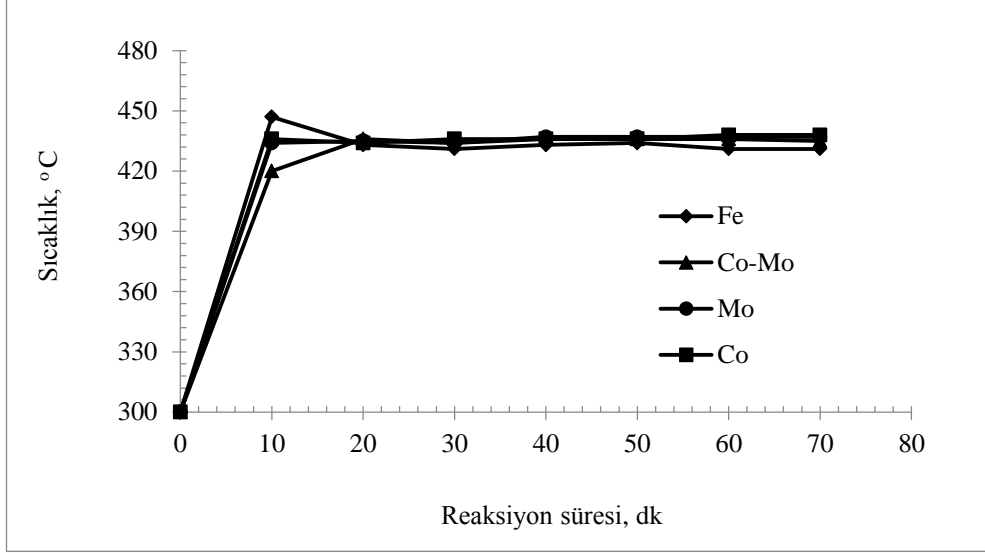
Bu çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) kesikli deney sisteminde, Fe, Co, Mo ve Co+Mo (karışım) katalizörleri kullanılarak bozundurulması ile elde edilen sıvı ürünlerin faydalı ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda, farklı katalizörlerde veya aynı katalizör için farklı Katalizör/HDPE oranlarında ürün dağılımının farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Aynı katalizörün farklı Katalizör/HDPE oranlarında sıvı ürün karakteristiğinin benzer olduğu değerlendirilmiştir. Farklı katalizör kullanılması durumunda aynı Katalizör/HDPE oranında sıvı üründe hem iyot sayısı değerlerinin hemde ürün karakterizasyonunun farklılıklar gösterdiği yorumlanmıştır. Bu değişimler aşağıdaki metinde katalizör oranlarına göre verilmektedir.

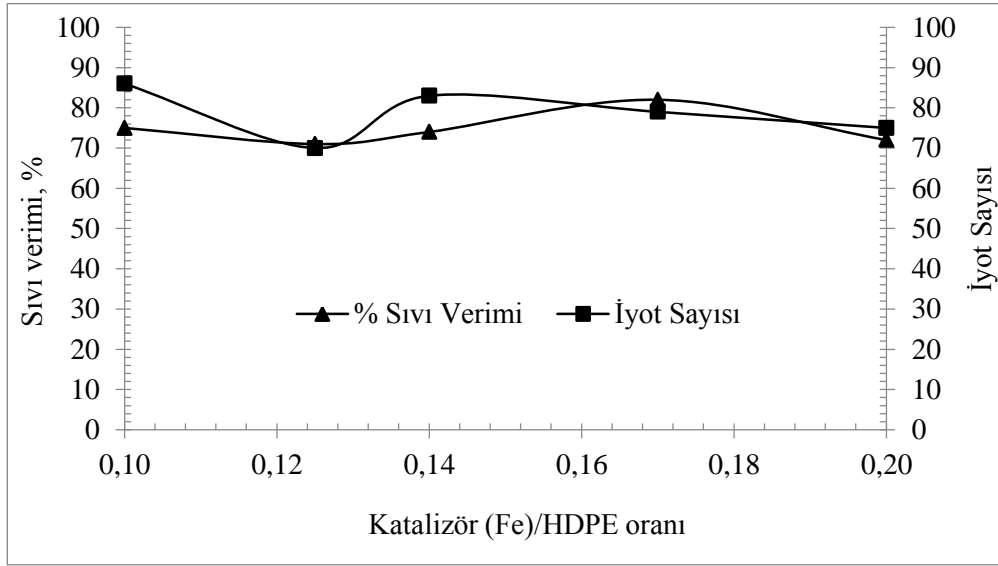


Şekil 4.1. Katalizör/HDPE oranı 1/5 olan farklı katalizörler için reaksiyon süresince sıcaklık değişimi

Şekil 4.1'de Katalizör/HDPE oranı 1/5, Şekil 4.2'de ise Katalizör/HDPE oranı 1/8 olan farklı katalizörler için zaman - sıcaklık değişimleri verilmiştir. Her iki grafikte de bütün katalizörler için yaklaşık on dakika sonunda sıcaklık değeri 430-435 °C'ye ulaşmış ve reaksiyon süresince yaklaşık aynı sıcaklık değerinde sabitlenmiştir.



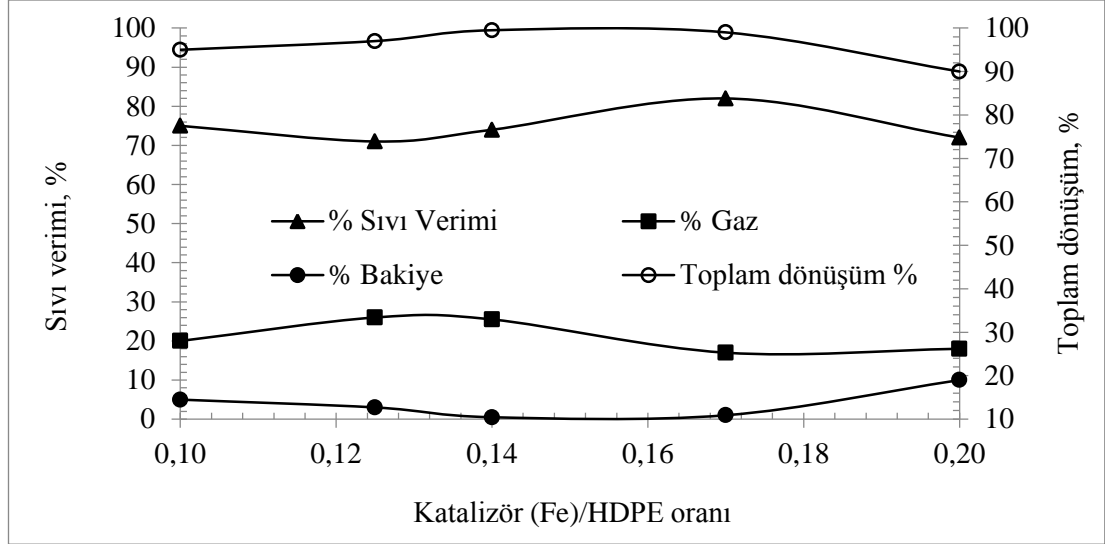
Şekil 4.2. Katalizör/HDPE oranı 1/8 olan farklı katalizörler için reaksiyon süresince sıcaklık değişimi



Şekil 4.3. Fe katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının (IS), Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.3’de Fe katalizör için Katalizör/HDPE oranlarına karşı sıvı ürün verimi ve İyot Sayısı (IS) değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminin az bir artış gösterdiği ve en yüksek sıvı veriminin (%82) Katalizör/HDPE (1/6) oranında elde edildiği görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile İyot Sayısında azalma olduğu görülmektedir. En düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için İyot Sayısı 86, en yüksek

Katalizör/HDPE oranında (1/5) ise 75 olarak elde edilmiştir. İyot sayısının bu değişimi, reaksiyon ortamında Fe katalizörü miktarının artması ile doymamışlığı daha düşük olan (parafinik yapıda) hidrokarbon karışımının olduğu şeklinde yorumlanabilir.

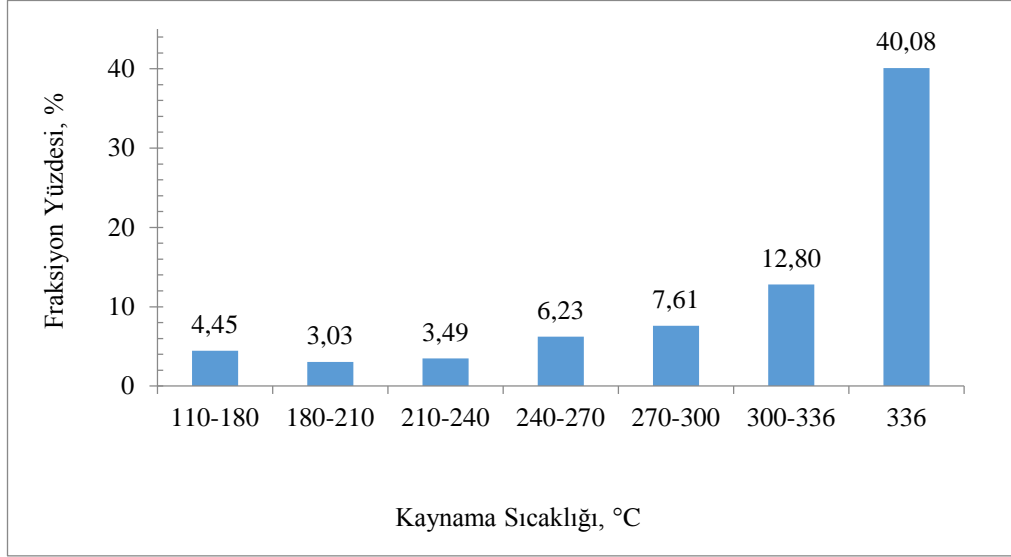


Şekil 4.4. Fe katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.4'de Fe katalizör için Katalizör/HDPE oranlarına karşı % sıvı ürün, % gaz ürün, bakiye ile toplam yüzde dönüşüm değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminin az bir artış gösterdiği ve toplam dönüşüm değerinin Katalizör/HDPE (1/7) oranında yaklaşık %99,5 olduğu görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile gaz ürün veriminde azalma olduğu, bakiye olarak reaktörde dönüşmeyen oranın ise küçük bir artış gösterdiği görülmektedir. Toplam dönüşüm en düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için %95, en yüksek Katalizör/HDPE oranı (1/5) için ise %90 olarak elde edilmiştir. Katalizör/HDPE oranı 1/7 değerinden sonra (1/7-1/5 aralığı) toplam dönüşüm ve gaz ürün veriminde kısmi bir azalma olduğu görülmektedir. Bu değerler, ortamda belli miktardan fazla Fe katalizörü bulunması durumunda, katalizörün etkinliğinin azalması şeklinde değerlendirilmiştir.

Şekil 4.5'de Fe katalizör (Katalizör/HDPE oranı 1/7) için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.1'de Fe (Katalizör/HDPE oranı 1/7) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile

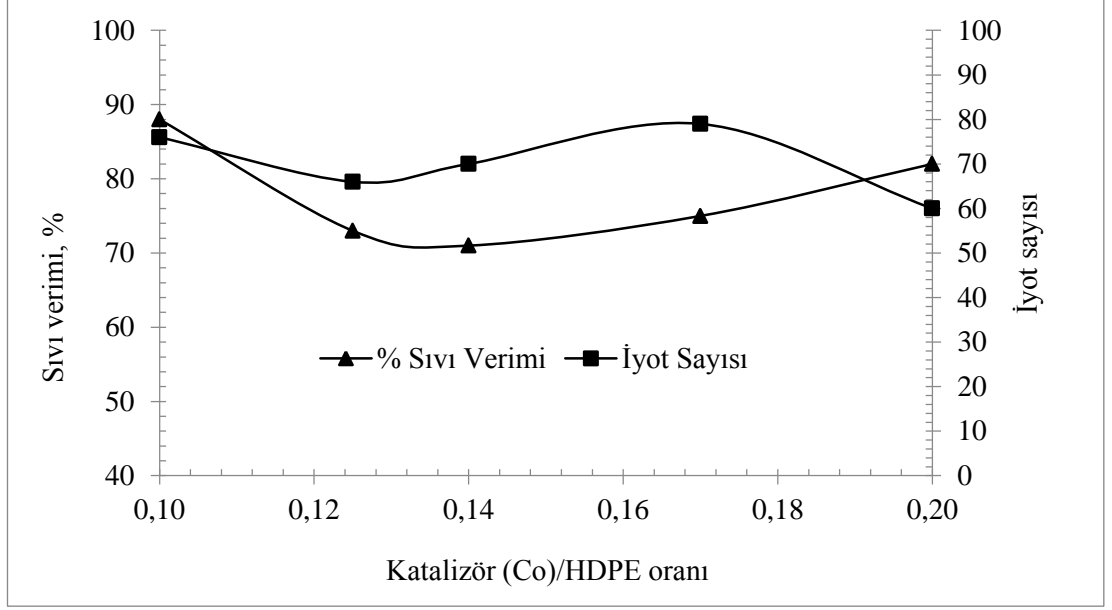
fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 110-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %4,45 iken, 300-336 °C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %52,88 kadar olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Fe katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının 300 °C'ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

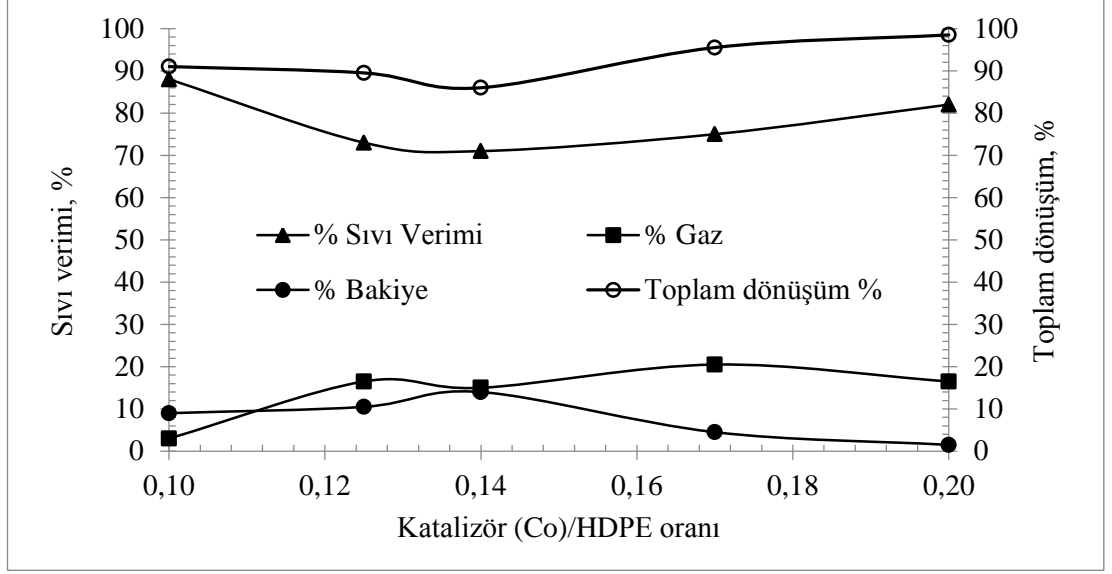
Çizelge 4.1. Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	39,3
Toplam Destilat Miktarı, g	30,53
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	3,4
Kayıp Ürün Miktarı, g	5,37
Toplam Destilat Yüzdesi, %	77,68
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	8,65
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	13,67



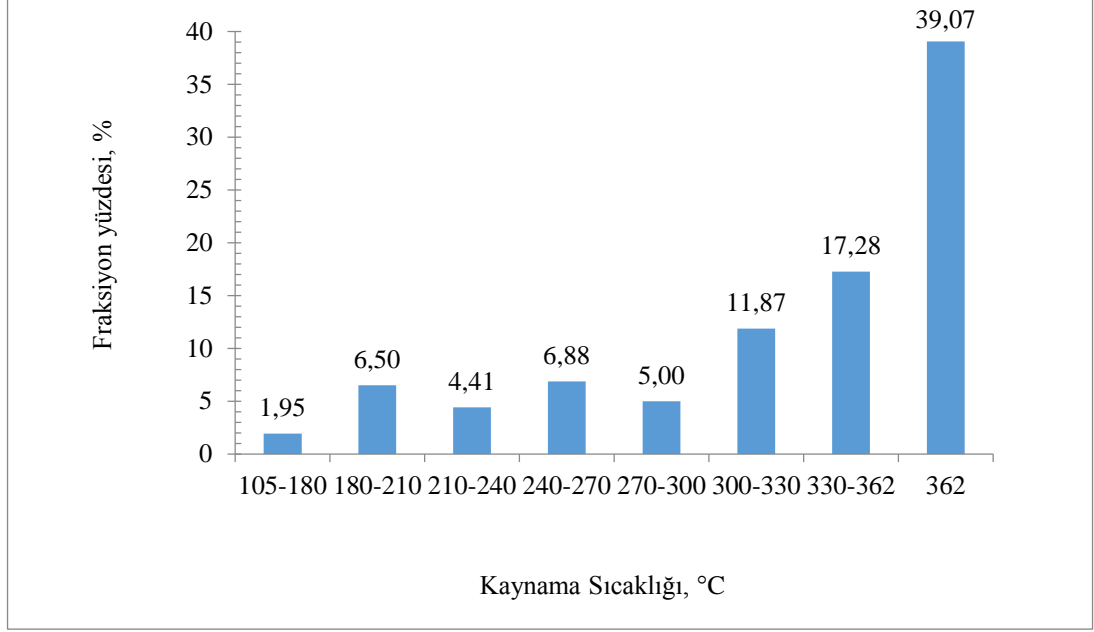
Şekil 4.6. Co katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.6'da Co katalizörü için Katalizör/HDPE oranlarına karşı sıvı ürün verimi ve İyot Sayısı (IS) değişimleri verilmiştir. Grafikte, katalizör Katalizör/HDPE oranının artırılması ile sıvı ürün veriminin düşüş gösterdiği ve en yüksek sıvı veriminin (% 88) Katalizör/HDPE (1/10) oranında elde edildiği görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının artırılması ile İyot Sayısında azalma olduğu görülmektedir. En düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için İyot Sayısı 76, en yüksek Katalizör/HDPE oranında (1/5) ise 60 olarak elde edilmiştir. İyot sayısının bu değişimi, reaksiyon ortamında Co katalizörü miktarının artması ile doymamışlığı daha düşük olan (parafinik yapıda) hidrokarbon karışımının oluştuğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.7. Co katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.7’de Co katalizör için Katalizör/HDPE oranlarına karşı % sıvı ürün, % gaz ürün, bakiye ile toplam yüzde dönüşüm değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının artırılması ile sıvı ürün veriminde görülen düşüşe karşı gaz ürün dönüşümünde kısmen artış olduğu görülmektedir. Toplam dönüşüm değerinin Katalizör/HDPE (1/5) oranında yaklaşık % 98,5 olduğu görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının artırılması bakiye olarak reaktörde dönüşmeyen oranın ise azaldığı görülmektedir. Toplam dönüşüm en düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için %91, en yüksek Katalizör/HDPE oranı (1/5) için ise % 98,5 olarak elde edilmiştir. Katalizör/HDPE oranı 1/7 değerinden sonra (1/7-1/5 aralığı) toplam dönüşüm, sıvı ve gaz ürün veriminde kısmi bir artış olduğu görülmektedir. Bu değerler, ortamda belli miktardan fazla Co katalizörü bulunması durumunda, katalizörün etkinliğinin artması şeklinde değerlendirilmiştir.

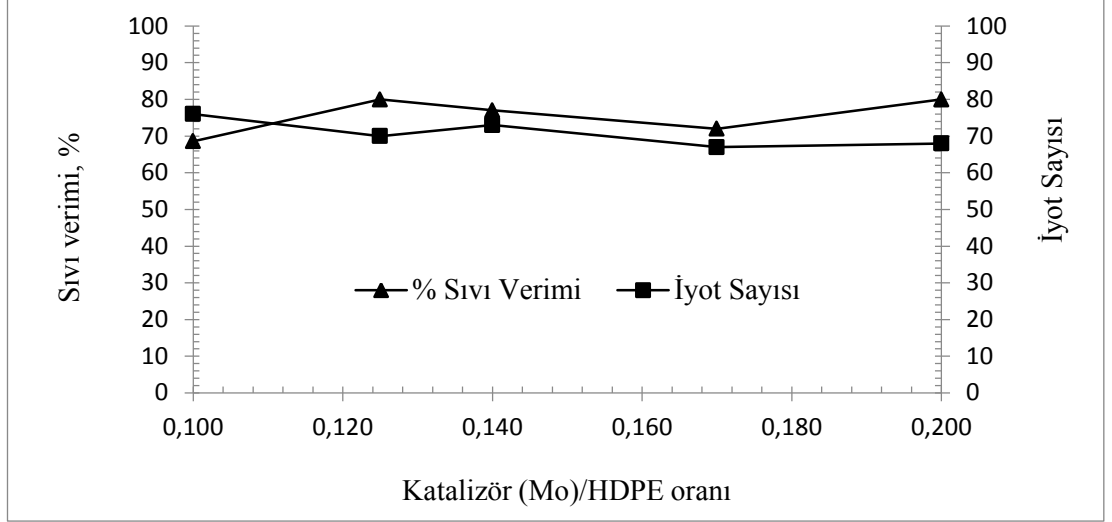


Şekil 4.8. Co katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.2. Co katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

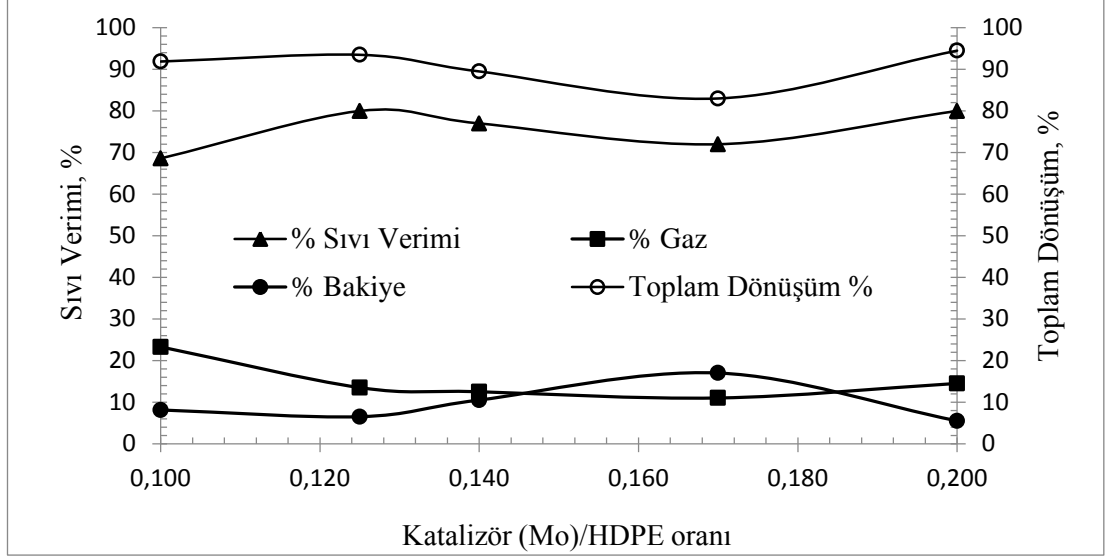
Ham Ürün Miktarı, g	93,57
Toplam Destilat Miktarı, g	86,99
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	1,47
Kayıp Ürün Miktarı, g	5,11
Toplam Destilat Yüzdesi, %	92,97
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	1,57
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	5,46

Şekil 4.8’de Co katalizör (1/5, 1/7, 1/8, 1/10 Kat/HDPE karışımı) için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.2’de Co (Katalizör/HDPE oranı 1/5, 1/7, 1/8 ve 1/10 karışımı) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 105-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %1.95 iken, 330-362°C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %56.35 kadar olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Co katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının 330 °C’ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



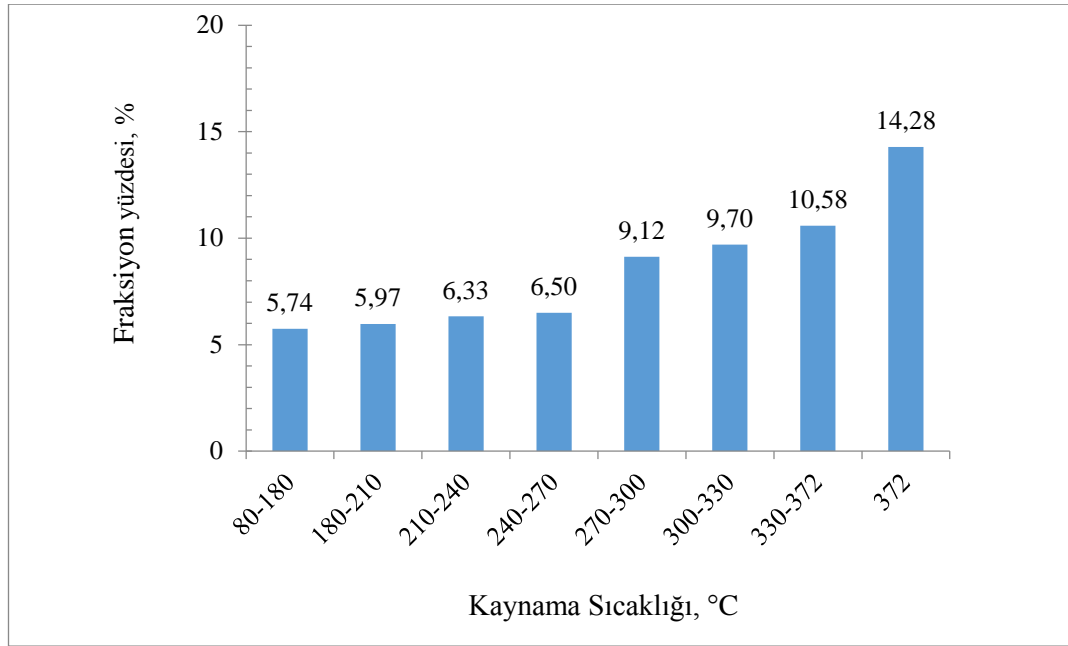
Şekil 4.9. Mo katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.9'da Mo katalizörü için Katalizör/HDPE oranlarına karşı sıvı ürün verimi ve İyot Sayısı (IS) değişimleri verilmiştir. Grafikte, katalizör Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminin artış gösterdiği ve en yüksek sıvı veriminin (%80) Katalizör/HDPE (1/8) oranında elde edildiği görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile İyot Sayısında azalma olduğu görülmektedir. En düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için İyot Sayısı 76, en yüksek Katalizör/HDPE oranında (1/5) ise 68 olarak elde edilmiştir. İyot sayısının bu değişimi, reaksiyon ortamında Mo katalizörü miktarının artması ile doymamışlığı daha düşük olan (parafinik yapıda) hidrokarbon karışımının oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu noktalarda iyot sayısının diğer noktalara göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. Mo katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.10’da Mo katalizör için Katalizör/HDPE oranlarına karşı % sıvı ürün, % gaz ürün, bakiye ile toplam yüzde dönüşüm değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminde görülen artışa karşı gaz ürün dönüşümünde kısmen azalma olduğu görülmektedir. Katalizör/HDPE oranı 1/6 olduğu değerde gaz ve sıvı ürün veriminde görülen azalmaya karşı bakiye miktarının artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Toplam dönüşüm değerinin Katalizör/HDPE (1/5) oranında yaklaşık %94,5 olduğu görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması bakiye olarak reaktörde dönüşmeyen oranın ise azaldığı görülmektedir. Toplam dönüşüm en düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için %91,88, en yüksek Katalizör/HDPE oranı (1/5) için ise %94,5 olarak elde edilmiştir. Katalizör/HDPE oranı 1/6 değerinden sonra (1/6-1/5 aralığı) toplam dönüşüm, sıvı ve gaz ürün veriminde kısmi bir artışa paralel olarak toplam verim değerinin de artış gösterdiği görülmektedir.



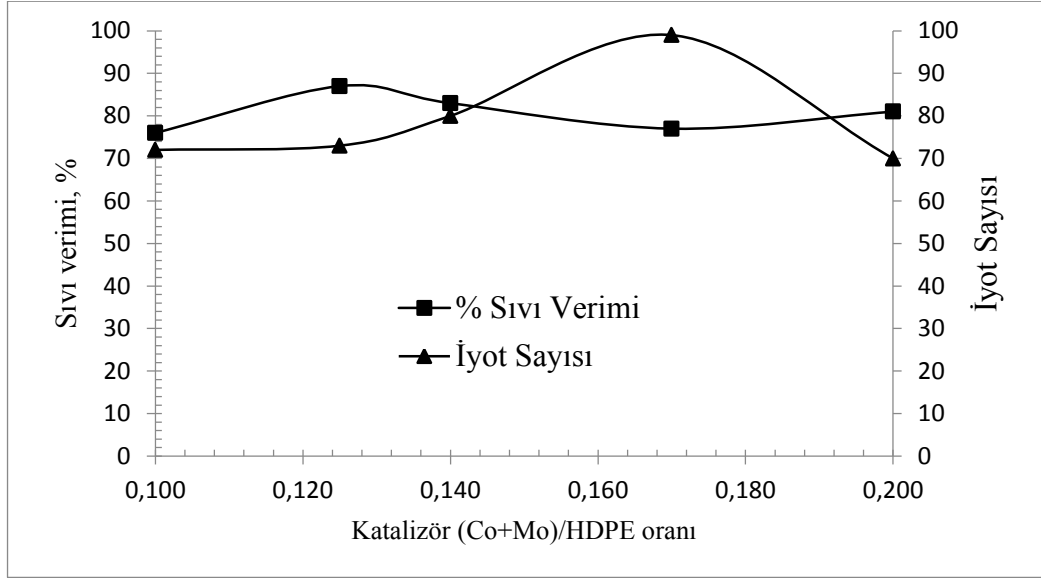
Şekil 4.11. Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.3. Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	115
Toplam Destilat Miktarı, g	78,44
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	17,05
Kayıp Ürün Miktarı, g	19,51
Toplam Destilat Yüzdesi, %	68,21
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	14,83
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	16,96

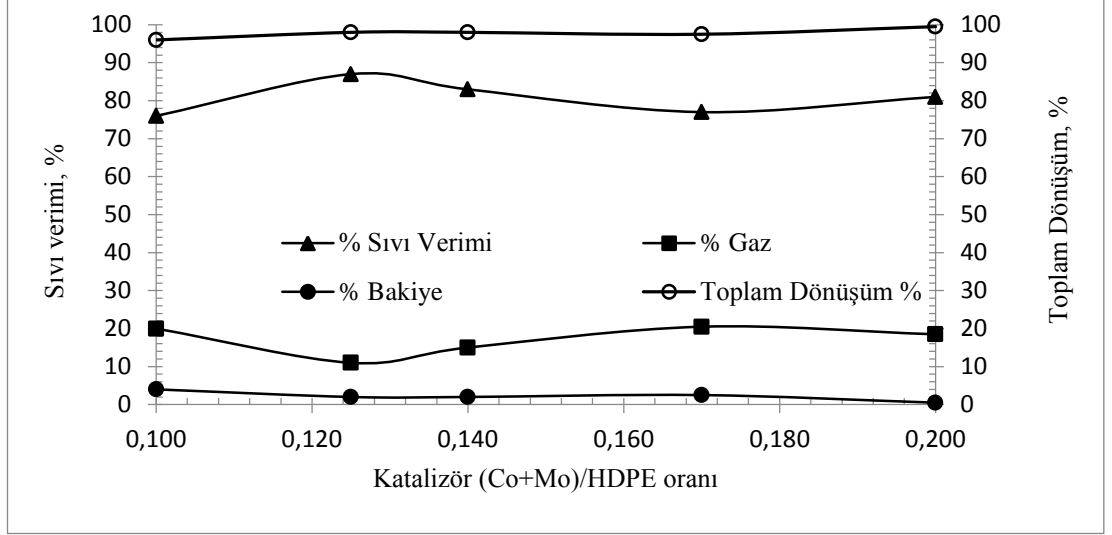
Şekil 4.11’de Mo katalizör (1/5, 1/6, 1/7 ve 1/8 Katalizör/HDPE karışımı) için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.3’de Mo (Katalizör/HDPE oranı 1/5, 1/6, 1/7 ve 1/8 karışımı) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 80-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %5,74 iken, 300-372 °C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %43,68 olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Mo katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının 300 °C’nin

üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



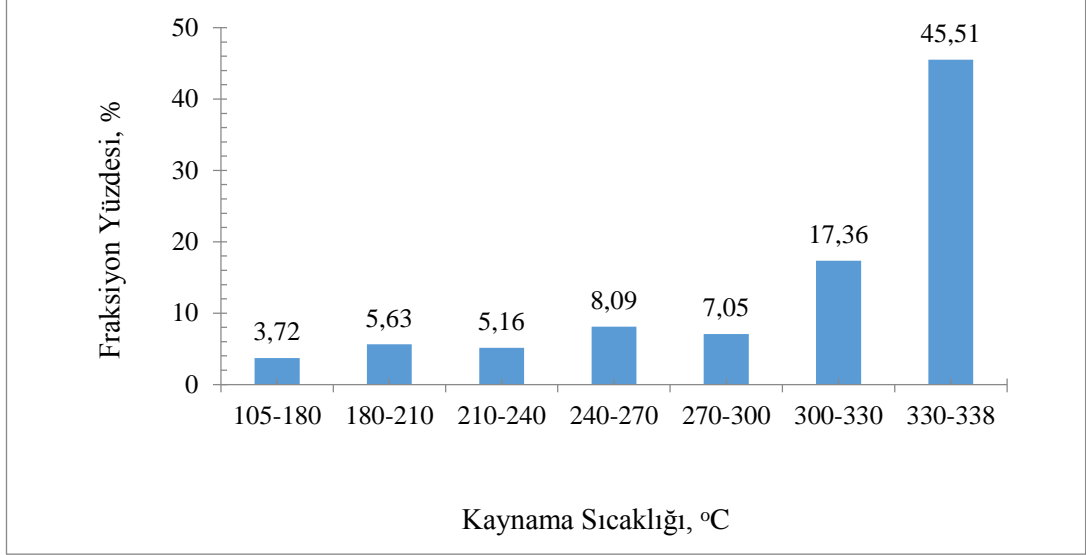
Şekil 4.12. Co+Mo katalizörü için sıvı verimi ve iyot sayısının Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.12’de Co+Mo katalizörü için Katalizör/HDPE oranlarına karşı sıvı ürün verimi ve İyot Sayısı (IS) değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminin fazla bir değişim göstermediği görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile İyot Sayısında kısmen artış olduğu görülmektedir. En düşük Katalizör/HDPE oranı (1/10) için İyot Sayısı 72, en yüksek Katalizör/HDPE oranında (1/5) ise 70 olarak elde edilmiştir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranı 1/6 için iyot sayısının en yüksek değerde (99) olduğu ve Şekil 4.7’deki aynı oranda katalizör için benzer değişim (Co katalizörü için iyot sayısı değeri 79) izlediği görülmektedir. İyot sayısının bu değişimi, reaksiyon ortamında belirtilen oranda Co+Mo katalizörü için doymamışlığı daha yüksek olan (olefinik yapıda) hidrokarbon karışımının oluştuğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.13. Co+Mo katalizörü için sıvı verimi ve toplam dönüşümün Katalizör/HDPE oranına göre değişimi

Şekil 4.13’de Co+Mo katalizör için Katalizör/HDPE oranlarına karşı % sıvı ürün, % gaz ürün, bakiye ile toplam yüzde dönüşüm değişimleri verilmiştir. Grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile sıvı ürün veriminde görülen artışa karşı gaz ürün veriminde azalma olduğu görülmektedir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranının arttırılması ile bakiye olarak reaktörde dönüşmeyen oranın da değişim göstermediği gözlemlenmiştir. Toplam dönüşüm değerinin de Katalizör/HDPE oranının arttırılmasına karşın fazla değişim göstermediği değerlendirilmiştir. Toplam dönüşüm Katalizör/HDPE oranı 1/10 için %96, Katalizör/HDPE oranı 1/5 için ise %99,5 (en yüksek değer) olarak elde edilmiştir. Aynı grafikte, Katalizör/HDPE oranı 1/8 için sıvı ürün veriminin en yüksek gaz ürün veriminin ise en düşük olduğu dikkat çekmektedir.



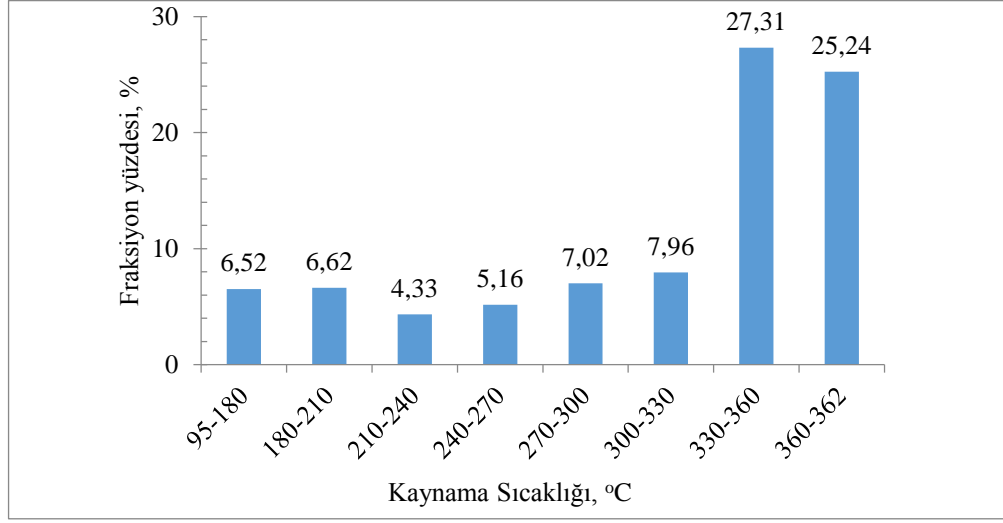
Şekil 4.14. Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.4. Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	47,07
Toplam Destilat Miktarı, g	43,55
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı , g	2,52
Kayıp Ürün Miktarı, g	1
Toplam Destilat Yüzdesi, %	92,52
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi , %	5,35
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	2,12

Şekil 4.14’de Co+Mo katalizör (Katalizör/HDPE oranı 1/5, 1/6, 1/7 karışımı) için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.4’de Co+Mo (Katalizör/HDPE oranı 1/5, 1/6 ve 1/7 karışımı) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen değerler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 105-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %3,72 iken, 300-338 °C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %62,87 olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Co+Mo katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının

300°C'ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



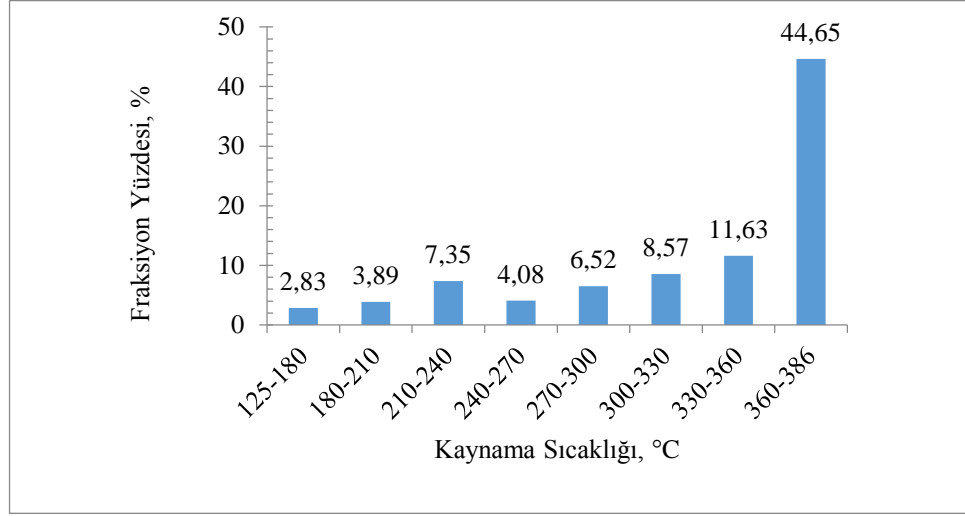
Şekil 4.15. Co, Mo ve Co+Mo karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.5. Co, Mo ve Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	69,21
Toplam Destilat Miktarı, g	62,4
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	1,8
Kayıp Ürün Miktarı, g	5,01
Toplam Destilat Yüzdesi, %	90,16
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	2,6
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	7,23

Şekil 4.15'de Co, Mo, Co+Mo karışım (Katalizör/HDPE oranı 1/6) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.5'de Co, Mo ve Co+Mo (Katalizör/HDPE oranı 1/6) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 95-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %6,52 iken, 330-362°C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %52,55 olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Co, Mo ve Co+Mo katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama

sıcaklığının 330 °C'ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



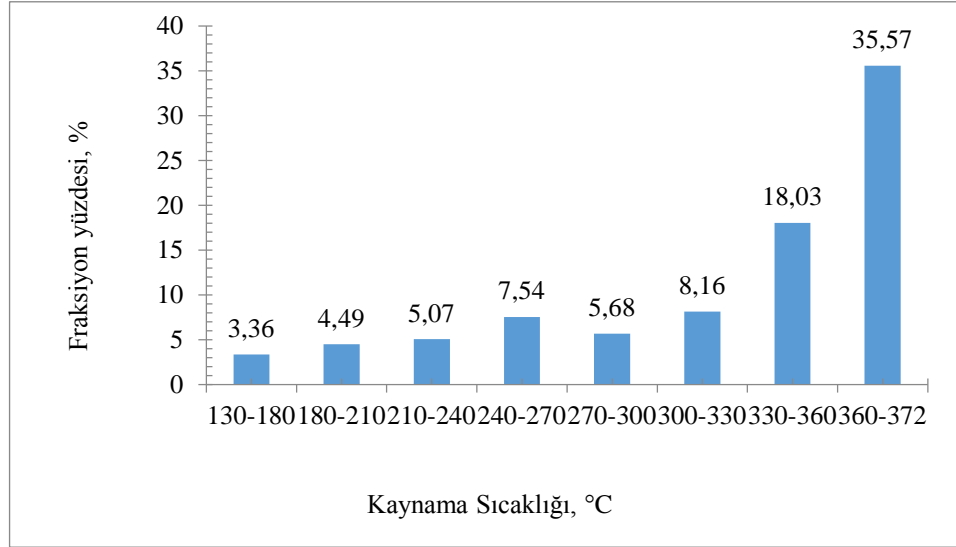
Şekil 4.16. Co, Mo ve Fe karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.6. Co, Mo ve Fe katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	57,53
Toplam Destilat Miktarı, g	51,51
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	2,03
Kayıp Ürün Miktarı, g	3,99
Toplam Destilat Yüzdesi, %	89,54
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	3,53
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	6,93

Şekil 4.16'da Co, Mo ve Fe karışım(Katalizör/HDPE oranı 1/5) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.6'da Co, Mo ve Fe (Katalizör/HDPE oranı 1/5) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 125-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %2,83 iken, 330-386°C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %56,28 olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Co, Mo ve Fe katalizörü bulunması halinde elde

edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının 330 °C'ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uçuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Mo ve Co+Mo karışım katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi

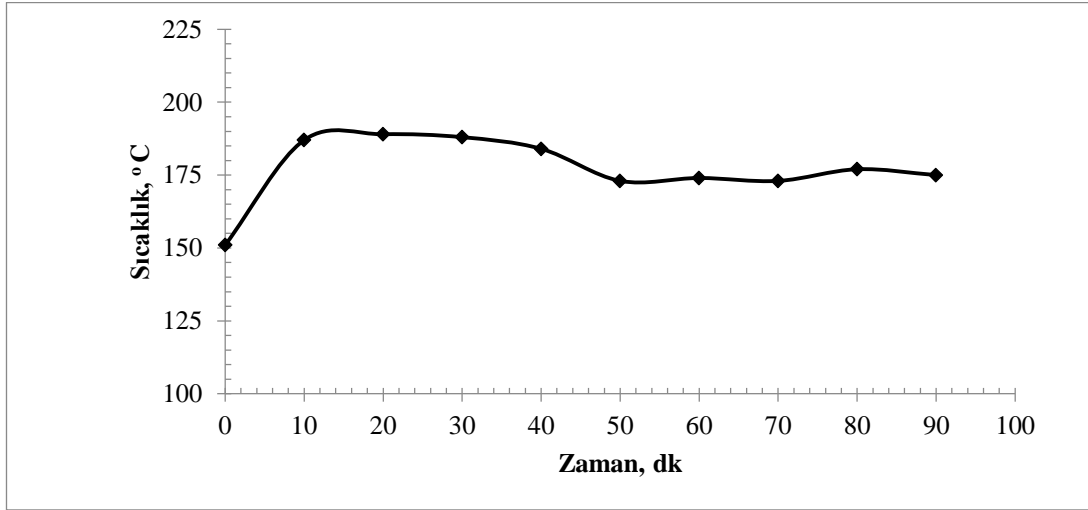
Çizelge 4.7. Mo ve Co+Mo katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler

Ham Ürün Miktarı, g	76
Toplam Destilat Miktarı, g	66,79
Destilenmeden Kalan Bakiye Miktarı, g	2,57
Kayıp Ürün Miktarı, g	6,64
Toplam Destilat Yüzdesi, %	87,88
Destilenmeden Kalan Bakiye Yüzdesi, %	3,38
Kayıp Ürün Yüzdesi, %	8,73

Şekil 4.17’de Mo ve Co+Mo karışım (Katalizör/HDPE oranı 1/10) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon yüzdesinin kaynama sıcaklığına göre değişimi ve Çizelge 4.7’de Mo ve Co+Mo (Katalizör/HDPE oranı 1/10) katalizörü için fraksiyonlu destilasyon deney sonucu elde edilen veriler verilmiştir. Grafikte, genel olarak kaynama sıcaklığının artması ile fraksiyon yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Kaynama sıcaklığı 130-180 °C aralığında fraksiyon değeri yaklaşık %3,36 iken, 300-372 °C aralığında fraksiyon yüzde değerinin yaklaşık %61,76

olduğu görülmektedir. Bu değerler, reaksiyon ortamında Mo ve Co+Mo katalizörü bulunması halinde elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının 300 °C'ın üzerinde olduğunu dolayısıyla uğuculuğu yüksek olan ürün dağılımının düşük olduğunu göstermektedir.

Belli sıcaklık aralığındaki fraksiyonların (230-290°C sıcaklık aralığında 5. ve 6. tüplerdeki fraksiyonların iyot sayısı aralığı: 76-80) borik asit katalizörlüğünde kısmi oksidasyon reaksiyonunun zamanla sıcaklık değişimi Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilde reaksiyon başlangıcından itibaren reaksiyon sonlanmasına kadar geçen sürede (90 dk) reaksiyon sıcaklığının yaklaşık sabit tutulduğu görülmektedir. Diğer Katalizör/HDPE oranları içinde oksidasyon süresince reaksiyon sıcaklığında benzer değişim görüldüğü için yalnızca bu grafik gösterilmiştir.



Şekil 4.18. 230-290 °C sıcaklık aralığındaki ürünlerin oksidasyonunda zamanla reaksiyon sıcaklığının değişimi, (1/10 Katalizör/HDPE Co, Mo ve Fe).

5. SONUÇLAR

Günümüzde artan nüfus yoğunluğunun beraberinde getirmiş olduğu başta çevre ile ilgili olmak üzere birçok problem, üretilen birçok proje ile bilimsel araştırmalar neticesinde halka yararlı sonuçlar verebilmektedir. Çevresel ve ekonomik olarak düşünüldüğünde katı atıklar içinde önemli bir yer tutan plastik atıkların (özellikle PET, PE'ler, PP, PVC, PS, vs.) farklı metotlar uygulanarak ekonomiye geri kazandırılması konusunda son yıllarda kayda değer sayıda önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Plastik atıkların çevrede çok fazla bulunması ve parçalanma ömürlerinin çok uzun olması, düşük maliyeti ve işleminin kolay olması, sıkça tercih edilen plastiklerin geri dönüşümünün gerekliliğini ortaya çıkartmaktadır. Geri dönüşüm çalışmaları ile çevreye zararlı olan plastik atıklar tekrardan kullanılarak zararları en aza indirilebilmektedir.

Plastik atıklar, “mekanik yöntemler” uygulanarak ikincil mamul ürüne dönüştürülmekte, ısı değerlerinin yüksek olmasından dolayı kontrollü proseslerle yakılması ile yüksek verimde “enerji elde edilmesi” sağlanmakta ve plastiklerin hammaddesi olan petrokimyasal maddelere benzer özellik taşıyan kimyasal maddelerin üretimi amacıyla “kimyasal geri kazanım metodu” uygulanarak geri kazanılabilmektedir.

Piroliz prosesi olarak adlandırılan “kimyasal geri dönüşüm metodu”nda inert (azot gazı) ortamda yüksek sıcaklıkta (400 °C’ın üzerinde) organik yapıda olan plastikler, kontrollü bir şekilde katalizör varlığında veya katalizör kullanmadan bozundurulmaktadır. Çalışmalarımızda piroliz prosesi, belli zaman aralığında reaktörde gerçekleşen bozunma-dönüşüm oranına bağlı olarak yüksek verimlilikle gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımızda, plastiklerin üretimi için gerekli olan başlangıç maddelerine benzer özellik taşıyan petrokimyasal maddelerin (monomerler) elde edilmesi amaçlanmış ve bu amaçla değişik parametrelerin (reaksiyon süresi, taşıyıcı-inert gaz akış hızı, katalizör cinsi, katalizör/PE oranı, vs.) etkisi incelenerek PE (Yüksek yoğunluklu polietilen, HDPE) plastik atıkların kimyasal geri dönüşümü yüksek verimlerde gerçekleştirilmiştir. Proses sonunda elde edilen ürünler; gaz, sıvı ve bozunmadan reaktörde kalan “bakiye” miktarları dikkate alınarak kütle denklilikleri

kurulmuştur. Prosesten elde edilen gaz ürünler ve reaktörde bozunmadan kalan bakiye herhangi bir işleme tabi tutulmamış ancak sıvı ürünler üzerinde bazı prosesler uygulanmıştır.

Katalitik piroliz deneylerinde PE'lerin (HDPE ve LDPE) katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü için çeşitli katalizörler sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak katalizörler taşıyıcı madde SiO₂ kullanılarak laboratuvar ortamında emdirme metodu ile hazırlanmıştır. PE (HDPE ve LDPE) plastik atıkları, hazırlanan farklı Katalizör/HDPE oranlarında (Fe, Mo, Co ve Co+Mo) katalizörler kullanılarak katalitik bozundurma yapılmıştır.

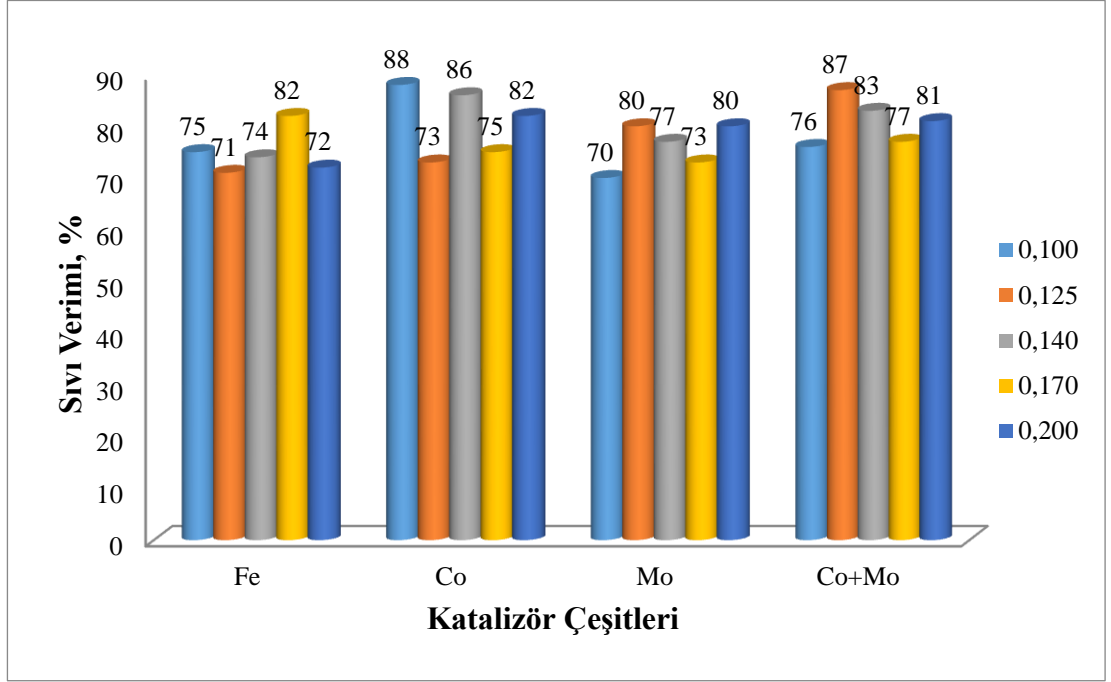
Plastik atıkların kimyasal bozundurma (piroliz) ile faydalı ürünlere dönüşümü için katalizör geliştirilmesinin amaçlandığı bu çalışma, sıcaklığı kontrol edilebilen yatay pozisyonda yerleştirilmiş bir borusal fırında 350 mL hacim kapasiteli çelik bir reaktör kullanılarak yapılmıştır.

Reaktör çıkışında yüksek sıcaklıkta buhar fazında alınan ürünler kademeli soğutucudan geçirilerek yoğunlaşmaları sağlanmıştır. Bu soğuk ortamda (tuz-buz banyosu) yoğunlaşabilen ürünler (genellikle C sayısı 4'ten büyük, yüksek kaynama noktalı) sıvı toplama şişelerine alınarak kodlanmıştır. Elde edilen sıvı ürünler, kaynama noktalarına göre sınıflandırma yapılması amacıyla atmosferik destilasyon prosesi ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ayrılan fraksiyonlar tıpa kapaklı tüplerde kendi içinde reaksiyona girmemeleri için çoğunlukla buzdolabının buzluk kısmında (yaklaşık -18 °C sıcaklıkta) muhafaza edilmektedir.

Deney süresinin katalitik bozundurma üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla HDPE plastik atıklar 60 dk, 70 dk ve 90 dk'lık reaksiyon süreleri ve 400-450 °C sıcaklık aralığında bozundurulmuştur. Reaksiyon süresi arttıkça sıvı ve gaz ürün verimi artış göstermiş, bakiye miktarı azalmıştır. Genel olarak 70 dk'dan sonra değerlerde pek bir değişiklik görülmemiş ve 70 dk baz alınıp deneyler buna göre yapılmıştır.

Tüm bu deney aşamalarından sonra oluşan ürünlerin tanımlaması yapılmış, pirolizin ürün verimine ve dağılımına, sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör cinsi ve Katalizör/HDPE oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, farklı katalizörlerde veya aynı katalizör için farklı Katalizör/HDPE oranlarında ürün dağılımının farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Aynı katalizörün

farklı Katalizör/HDPE oranlarında sıvı ürün karakteristiğinin benzer olduğu değerlendirilmiştir. Farklı katalizör kullanılması durumunda aynı Katalizör/HDPE oranında sıvı üründe hem iyot sayısı değerlerinin hem de ürün karakterizasyonunun farklılıklar gösterdiği değerlendirilmiştir. Bozundurma reaksiyonu sonunda elde edilen sıvı ürünlerin doymamışlığını kontrol etmek için iyot sayısı analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.1. Katalitik bozundurma sonucu oluşan sıvı ürün verimine farklı katalizörlerin Katalizör/HDPE oranlarının etkisi

Şekil 5.1'de Katalitik bozundurma sonucu oluşan sıvı ürün verimine farklı katalizörlerin Katalizör/HDPE oranlarının etkisi gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere katalitik piroliz deneylerinde elde edilen değerlere göre, en yüksek sıvı ürün verimi %10 Co katalizörü %88 olarak elde edilmiştir. % 10 Co katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalarda katalizör oranının artırılması ile sıvı ürün verimi azalmış buna karşın gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm yükselmiştir. En yüksek sıvı verimi % 88, toplam dönüşüm %91 olarak 436 °C sıcaklık, 70 dk piroliz süresi, 375 mL/dk N₂ akış hızında, atmosferik basınçta ve 1/10 Katalizör/HDPE oranında elde edilmiştir. Katalizör/HDPE oranı 1/5 ve 1/8 olan farklı katalizörler için zaman-sıcaklık değişimleri incelendiğinde bütün katalizörler için yaklaşık on dakika sonunda sıcaklık değeri 430-435 °C'ye ulaşmış ve reaksiyon süresince aynı sıcaklık değerinde sabitlenmiştir.

Fe, Mo ve Co katalizörleri için katalizör miktarının artması ile doymamışlığı daha düşük olan (parafinik yapıda) hidrokarbon karışımının oluştuğu şekilde yorumlanmıştır. Co+Mo katalizörü için katalizör miktarının artması ile iyot sayısı da artmış ve iyot sayısının bu değişimi, reaksiyon ortamında belirtilen oranda Co+Mo katalizörü için doymamışlığı daha yüksek olan (olefinik yapıda) hidrokarbon karışımının oluştuğu şekilde yorumlanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün büyük bir kısmının kaynama sıcaklığının Fe, Mo ve Co+Mo katalizörleri için 300 °C'nin üzerinde Co katalizörü için ise 330 °C'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, elde edilen sıvı karışımının, uçuculuğu düşük olan ürün dağılımında olduğunu göstermektedir. 300 °C üzeri kaynama sıcaklıklarında Fe katalizörü için fraksiyon değeri %52,88, Mo katalizörü için fraksiyon değeri %43,68, Co+Mo katalizörü için %62,87, 330 °C üzeri kaynama sıcaklığında Co katalizörü için fraksiyon değeri %56,35 olarak elde edilmiştir.

Katalitik bozundurma sonucu elde edilen sıvı ürünler, atmosferik koşullarda destilasyon ile belli sıcaklık aralığında (30 °C sıcaklık farkı ile) fraksiyonlarına ayrılmış ve herbirfraksiyon önceden numaralanmış (1-10 arası) olan tıpa kapaklı deney tüplerine boşaltılmıştır. Destilasyon işleminde elde edilen 5-7 numaralı tüplerde bulunan (bu tüplerdeki sıvı ürünlerin kaynama noktası aralığı yaklaşık olarak C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlara denk gelmektedir) fraksiyonun iyot sayısına bakılmıştır (5. ve 6. tüpler için iyot sayısı aralığı yaklaşık 76-80, 7. tüpler için iyot sayısı aralığı yaklaşık 73-83 olarak ölçülmüştür). Daha sonra, C₁₂-C₁₆ karbon sayılı hidrokarbonlar karışımı sıvı fraksiyonlar, borik asit (H₃BO₃) katalizörlüğünde kısmi oksidasyon prosesi ile yüksek moleküllü alkollere dönüştürülmüştür. Oksidasyon ürünü hidrolize tabi tutularak boratlar ortamdan uzaklaştırılmış ve yüksek oranda alkol karışımı ürünlerin elde edildiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma, plastik atıkların çevreye vermiş olduğu olumsuz etkilerinin ne şekilde azaltılabileceği ve çevreyi bu zararlı etkilerden (görsel kirlilik, ekonomik kayıp, vs.) koruma ve bu atıkların geri dönüşüm ile ekonomiye kazandırılması konusunda kaynak bir çalışma olacağı değerlendirilmektedir. Yapmış olduğumuz bu çalışma ile ekonomik geri kazanım ve çevre açısından son derece önemli olan plastik atıkların değerlendirilmesi konusunda benzer çalışmalar da dikkate alındığında önemli bir kaynak oluşturacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Anonim (2013). Plastiklerin Geri Dönüşüm Kodlarının Açıklanması, <https://plastikevreleri.wordpress.com/2013/03/09/plastik-geri-donusum-sembollerin-aciklamasi/> (Erişim Tarihi: 09 Ağustos 2018)
- Anonim (2016). Polietilen YY I668(UV) Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE), Ürün Teknik Özellikleri, http://www.b2bpolymers.com/TDS/Petkim_I668.pdf (Erişim Tarihi: 10 Ekim 2018)
- Anonim, (2018a). Plastikten Bioplastiğe Geçiş, <http://www.makinatek.com.tr/arsiv/yazi/157-plastikten-bioplastige-gecis>(Erişim Tarihi: 15 Temmuz 2018).
- Anonim, (2018b). Termoplastikler Genel Ticari Plastikler (Commodity Plastics), http://www.bayar.edu.tr/besergil/5_polietilen.pdf(Erişim Tarihi: 08 Ağustos 2018).
- Atacan, S.E. (2014). *Kütahya-Seyitömer Bitümlü Şeylinin ve Plastik Atıkların Birlikte Pirolyzi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Avan, Ç. (2011). *Plastik ve Plastik Atıkların, Geri Dönüşümü ve Çevreye Etkileri Konularında Öğrenci Tutumlarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu.
- Basan, S. (2001). *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayını, Sivas.
- Başlantı, S. (2005). *Kalite Fonksiyonlarını Geliştirme Tekniği*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Çelikköğüs, Ç. (2010). *Polistiren Atıkların Isıl-Katalitik Pirolyzi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Deniz, T.Y. (2018). *Metronidazol Antibiyotiğinin Heterojen Katalizörler Kullanılarak Elektro-Fenton Yöntemi İle Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- Dolmaz, Ö. (2009). *Gündelik Hayatta Plastik Malzemenin Anlamları: Mutfak Objeleri Üzerine Bir Araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Eraslan, İ.H., Karataş, A., Kaya, H. (2007). Türk Plastik Sektörünün Rekabetçilik Analizi, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **6**, 203-219.
- Erol, B. (2012). *Atık Polietilen Piroлиз Ürünlerinden Elde Edilen Yağlama Yağlarına Borik Asit İlavesinin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Gafur, A.A. (2006). *Bitümlü Şist ve Plastik Atıkların Gazlaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Gökkaya, M. (2013). *Plastik Atıkların Petrokimyasal Atıklarla Katalitik Eş-Piroлиз*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Güvensoy, S. (2010). *Filaman Sarım Kompozit Boruların Düşük Hızlı Darbe Davranışının Simülasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Kangallı, E. (2007). *Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroлиз Sıvısının Polimerizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Karakuş, R. (2017). *Atık Üre Formaldehit Katkılı Polipropilen ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen Polimer Kompozitlerinin Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Kılıçkalkan, S. (2012). *Alçak Yoğunluk Polietilen Plastik Atıklar İle Önişlemlili Linyitlerin Eş-Piroлиз*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kısmet, Y. (2015). *Hidrolize Edilmiş Elektrostatik Toz Boya Atıklarının Poliolefinlerin Akışkanlıkları ve Yoğunlukları Üzerine Etkileri*, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **33**, 377-383.
- Özsaçmacı, G. (2016). *Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler ile Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması*, Hitit Üniversitesi, Çorum.
- Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.
- Sert, N. (2018). *Plastik Geri Dönüşüm Tesisinde Atık Yönetimi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.

- Servan, M.A. (2011). *Bazı Alkali (Baz) Katalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bu Katalizörler Varlığında Yağlardan Transesterleşme Tepkimesi İle Biyodizel Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Sevencan, F., Vaizoğlu, S.A. (2007). PET ve geri dönüşümü, *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, **6**, 307-312.
- Tanoğlu, M., Toğulga, M. (2018). Kompozit Malzemeler ve Jeotermal Uygulamaları, Jeotermal Enerji Semineri, 407-419.
- Taş, Y. (2008). *Termoplastiklerin Birleştirilmesinde Kullanılan, Ultrasonik Kaynak Yönteminde Kaynak Kalitesini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Tayyar, A.E. Üstün, S. (2010). Geri Kazanılmış Pet'in Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16**, 53-62.
- Vatan, C. (2002). *Plastik Malzemelerin Geri Dönüşümü: Otomotiv Endüstrisinden Örnekler*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Yaman, E. (2013). *Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Ceviz Kabuklarının Plastik Atıklarla Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yavuz, A.O. (2011). *Yüksek Yoğunluklu Polietilenden Üretilmiş Boruların, DIN 16961-2:2010-03 Standardına Göre Halka Rijitliklerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yılmaz, D. (2012). *Polistirenin Akışkan Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.