ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİROLİZ EDİLMİŞ POLİETİLEN ATIKLARIN YOĞUNLAŞTIRILMIŞ ÜRÜNLERİNİN OKSİDASYONU

Ufuk ÖKSÜZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2006

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİROLİZ EDİLMİŞ POLİETİLEN ATIKLARIN YOĞUNLAŞTIRILMIŞ ÜRÜNLERİNİN OKSİDASYONU

Ufuk ÖKSÜZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

Sanayileşmenin ve yaşamın koşullarının ilerlemesi ile birlikte çevre kirliliğinde, katı atıkların etkisi önem kazanmaktadır. Plastik atıklar organik kökenli katı atıklardandır. Toplam katı atıkların içinde plastikler, ağırlıkça yaklaşık % 10' u, hacimce %30' u oluşturmaktadır. Her türlü malzemenin ve özellikle gıda maddelerinin ambalajlanmasında, kısa zamanda teknolojisi değişen elektronik cihazların ana yapı malzemelerinin (televizyon, bilgisayar, v.s.,) üretiminde ve otomotiv sanayiinde yaygın kullanımı, plastiklerin üretimini artırmaktadır. Bu yaygın kullanımın sonucunda çok fazla miktarda plastik atık oluşmakta ve çevrede istenmeyen atıklara, sonuçları şimdiden kestirilemeyen çevre kirliliklerine sebep olmaktadır. Plastik atıkların doğada parçalanma sürelerinin yüksek olması atıldıkları çevrede uzun süre kirlilik oluşturmalarına neden olmaktadır. Ayrıca doğal bozunma sonrası meydana gelebilecek olumsuz etkiler tümüyle bilinmemektedir. Bu sebeplerden dolayı plastik atıkların geri dönüşümlerinin sağlanması ve aynı amaçlı ya da farklı amaçlı kullanımlara sunulması çevre kirliliğinin azalmasında ve atıkların ülke ekonomisine kazandırılmasında önemli rol oynamaktadır. Kaynakların etkin kullanımı yönünden de geri kazanım gereklidir.

Plastik atıkların; pirolizi, piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin hidrojenasyonu ve yine piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu gibi değişik yöntemlerle değerlendirilip sanayii de bir çok kullanım alanları bulunan daha kıymetli ürünlere dönüşümlerinin sağlanması günümüz koşullarında gerçekleştirilebilmektedir. Bu koşullar göz önünde bulundurulmuş ve çalışmamız plastik atıkların değerlendirilmesi üzerine yapılmıştır. Amacımız AYPE plastiktik atıkların pirolize uğratılması ve piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünlerden oksidasyonla daha kıymetli ürünlerin elde edilmesidir. Bu amaç kapsamında AYPE' nin ilk olarak piroliz deney sisteminde pirolize uğratılması sonucunda oluşan sıvı ürünler, oksidasyon deney sisteminde hammadde olarak kullanılmıştır ve bu ürünlerden daha kıymetli ürünlere dönüşüm sağlanmaya çalışılmıştır. Oksidasyon deney sisteminde; katalizörsüz, bakır I oksit katalizörü ve vanadyum penta oksit katalizörü kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda sıvı ürünlere dönüşüm yaklaşık olarak maksimum %85 bulunmuştur. Deneylerden elde edilen ürünlerin yapılarının GC/MS yardımıyla aydınlatma çalışmaları sonucunda; Alkol, Aldehit, Karboksilli Asit ve Ketonların oluştuğu tespit edilmiştir.

2006, 120 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Polietilen, piroliz, plastik atık, geri kazanım, oksidasyon, olefin, parafin

ABSTRACT

Master Thesis

OXIDATION OF THE CONDANSED PRODUCTS OF POLYETHYLENE WASTES PYROLYSIS

Ufuk ÖKSÜZ

Ankara University
Science & Technology Institute
Chemical Engineering Department

Advisor: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

As the industrialization and life standarts goes further, at present , environmental pollution, in which solid wastes has a big effect, has an important presence. Plastic wastes are organic sourced solid wastes. In overall solid wastes, plastics takes approximately 10 % in weight and 30 % in volume. Packaging all kinds of materials, especially foodstuffs; production of main parts of electronical devices (e.g. televisions,computers etc..) that recently had a technological change, and widespread usage in automotive industry, increase the production of palstics. As a result of this usage, huge plastic wastes come into existence and not likely environmental conditions occur as well as unprophosed environmental pollution risks. As disintegration periods of plastic materials are high, it results them to stay where they are reasoning pollution for a ling time. Besides, after natural vanishing, negative effects are completely unpredictable. Because of these reasons, recycling plastics and usage in same or different purposes is very important in decreasing environmental pollution and obtaining them to country's economy. Moreover, Affective usage of sources, recycling is needed.

Evaluation of plastic wastes by methods like , phrolisis, hydrogeneration os on liquid products after phyrolisis and oxidation of the liquid products after phyrolisis, it can be supplied to industry as a wide usage opportunity and valuable products in our present days. These consitions have been put on sight and our work is have completed on putting plastic churns to use. Our goal is phrylosing LDPE plastic wastes and getting more valuable products by oksidating phrolised materials' liquid products. Including this purpose, After phyrolising LDPE in pyhrolisis experiment system, the liquid products have been used as raw materials in oxidation experimental system to recycle more valuable products. In oxidation experimental system; with no catalyst, with cupper I oxide catalyst and vanadium pentaoxide catalysts have been used for experimental studies. As a result of these experiments transformation into liquid products have found as 85 %. By the help of GC/MS in identifying the structures of the products showed; Alcohol, Aldehyde and Carbocsiled Acid formations have been determined.

2006, 120 pages

KEY WORDS: Polyethylene, pyrolisis, plastic waste, recycling, oxidation, olefine, paraphine

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Endüstrileşmenin ve hayat standartlarının sürekli olarak ilerlemesi ile birlikte çevre kirliliğinde katı atıklar önem arz etmeye başlamıştır. Organik kökenli katı atıklardan olan plastik atıklar günümüzde sanayinin bir çok alanında kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanım sonucunda çevrede çok fazla istenmeyen plastik atık oluşmaktadır. Bu atıklar görsel kirliliğe neden olmakla birlikte, sonuçları şimdiden tahmin edilemeyen çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Tüm bu olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda, yüksek lisans çalışmamda, plastik atıkların değerlendirilerek çevrede oluşan kirlilikleri azaltmak ve bu atıklardan daha kıymetli ürünler elde ederek ülke ekonomisine fayda sağlamak temel hedefim olmuştur.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ' ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. GC/MS analiz çalışmalarımda bana her türlü desteği veren Prof. Dr. Taner TOĞRUL ve Araştırma Görevlisi Melike SEZER' e, ayrıca deneysel çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ali KARADUMAN' a ve ATEKLAB' ın değerli üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

İş yerimde, çalışmalarım sırasında bana her türlü kolaylığı sağlayan RSHM Başkanı sayın Doç. Dr. Turan ASLAN ve Kimya Yük. Müh. Dr. Esmeray ALACADAĞLI' ya ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca benden manevi ve teknik desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Hasan GÖKKAYA, Göksel KOÇ ve Mehmet BAKKAL' a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmamda benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her konuda cesaretlendiren aileme en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Ufuk ÖKSÜZ
Ankara, Şubat 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET…….. i
ABSTRACT……... ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR…….. iii
SİMGELER DİZİNİ……. vi
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. vii
ÇİZELGELER DİZİNİ…… x
1. GİRİŞ..... 1
1. 1 Genel……..... 1
1. 2 Plastiklerin Dünya Genelindeki Durumu……..... 4
2. KURAMSAL TEMELLER……. 7
2. 1 Etilen……..... 7
2. 2 Plastikler……. 8
2. 2. 1 Termoplastikler……..... 10
2. 2. 1. 1 Polietilenler……. 11
2. 2. 2 Termosetting plastikler……..... 21
2. 3 Plastik Atık Kaynakları……. 22
2. 4 Plastik Atık Geri Kazanımı……..... 25
2. 4. 1 Plastik atıkların kimyasal geri kazanımında uygulanan prosesler……..... 28
2. 4. 1. 1 Piroliz…….. 29
2. 5 Oksidasyon……..……. 29
2. 6 Doymuş Hidrokarbonlar, Alkanlar (Parafinler)…… 33
2. 6. 1 Parafinlerin izomerleri ve endüstriyel değerleri……..……..... 33
2. 7 Alkenler (Olefinler)…….....……..... 35
2. 8 Kaynak Özetleri……. 35
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..…..…… 45
3. 1 Materyal……..…… 45
3. 1. 1 Piroliz deney sisteminde kullanılan AYPE…….. 45
3. 1. 2 Oksidasyon deney sisteminde kullanılan piroliz ürünleri…..... 46
3. 1. 3 Oksidasyon deneylerinde kullanılan katalizörler……..... 49
3. 1. 4 Piroliz deney sistemi……..... 51
3. 1. 5 Oksidasyon deney sistemi……..... 52
3. 2 Yöntem……..... 53
3. 2. 1 Oksidasyon deney sisteminde kullanılacak hammaddenin hazırlanması (piroliz deneyi)…….…..... 53
3. 2. 2 Oksidasyon deneyi……..…..... 53
3. 2. 3 Asit sayısı tayini……..…… 54
3. 2. 4 Gaz kromotografisi kütle spektrometresi. (GC/MS) analizleri……. 56
3. 2. 5 Oksidasyon deneylerinde elde edilen ürün miktarlarının hesaplanması……. 56
.
4. BULGULAR……..……..……. 57
4. 1 Hammadde Besleme Pompası Devrinin Besleme Akış Hızı ile değişimi……..…… 57

4. 2 Sıcaklığın Ürünlere Etkisi……. 58
4. 2. 1 Oluşan madde miktarları……..…..... 58
4. 2. 2 Farklı sıcaklıklarda oluşan asit sayısı değerleri…..……..... 61
4. 2. 3 Farklı sıcaklıklarda yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu……... 62
4. 3 Hava Debisinin Ürünlere Etkisi……...…..... 71
4. 3. 1 Oluşan madde miktarları…….……..... 71
4. 3. 2 Farklı hava debilerinde (O_2/Sıvı girdi) oluşan asit sayısı değerleri... 73
4. 3. 3 Farklı hava debilerinde yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu…….. 75
4. 4 Hammadde Besleme Hızının Ürünlere Etkisi…… 83
4. 4. 1 Oluşan madde miktarları……..... 83
4. 4. 2 Farklı hammadde besleme hızlarında oluşan asit sayısı değerleri…… 85
4. 4. 3 Farklı hammadde besleme hızlarında yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu……..... 86
4. 5 Kullanılan Katalizörlerin Ürünler Etkisi…… 95
5. TARTIŞMA VE SONUÇ……. 98
KAYNAKLAR…….. 101
ÖZGEÇMİŞ……... 106

SİMGELER DİZİNİ

AA	Asetaldehit
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AYPE: LDPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
APME	Avrupa Plastik Üreticileri Federasyonu
AS	Asit Sayısı
C	Karbon
GC	Gaz Kromatografisi
GC/MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
GPC	Gel Permeation Chromotography – Jel Geçirgen Kromatografi
HALS	Hindered Amin Light Stabilizors
HK	Piroliz Hidrokarbon Ürünleri
KOH	Potasyum Hidroksit
LAYPE: LLYPE	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
MFI	Erime Akış İdeksleri
OYPE: MDPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
PA	Poliamidler
PBT	Polibütiren Teraftalat
PE	Polietilen
PET	Polietilen Teraftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
PI	Poliimitler
RT	Kalma Süresi
SAN	Stiren Akrilonitril
Tg	Akma Özelliği
TD	Toplama Dönüşüm
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole
YYPE: HDPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
W	Ağırlık
V	Volt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1	2004 yılı Dünya polimer talebi ve dağılımı……..	5
Şekil 2. 1	2004 yılı son kullanım alanlarına göre Dünya etilen talebi.....	7
Şekil 2. 2	2004 yılı bölgelere göre Dünya etilen talebi……	8
Şekil 2. 3	PE fabrika kapasitelerindeki değişim……...	16
Şekil 2. 4	2004 yılında PE teknolojisindeki gelişmeler……	16
Şekil 2. 5	ABD AYPE fiyatları……	19
Şekil 2. 6	Dünya PE talep büyümesi……	20
Şekil 2. 7	Plastik atık karışımının yoğunluk farkına göre ayrımı…….	24
Şekil 3. 1	Piroliz sıvı ürünlerinin fraksiyonları……..……..	46
Şekil 3. 2	Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS kromotogramı……..……..	47
Şekil 3. 3	Bakır talaşı……..…….	49
Şekil 3. 4	Piroliz Deney Sistemi…….……..	51
Şekil 3. 5	Oksidasyon Deney Sistemi…….……..	52
Şekil 4. 1	Besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi……..	58
Şekil 4. 2	Sıcaklık değerleri değiştirilerek yapılan katalizörsüz reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri…….	59
Şekil 4. 3	Sıcaklık değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri……	60
Şekil 4. 4	Farklı sıcaklıklarda yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi……..	62
Şekil 4. 5	Katalizörsüz reaktörde 460^{o}C ve 500^{o}C sıcaklıkda yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları……..…	63

Şekil 4. 6 Katalizörsüz reaktörde 460^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 67

Şekil 4. 7 Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 70

Şekil 4. 8 Katalitik olmayan ortamda hava akış hızının (O_2 / Sıvı girdi) sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüme etkisi…… 72

Şekil 4. 9 Hava debisi (O_2 / Sıvı girdi) değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri……... 73

Şekil 4. 10 Farklı hava debilerinde yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi……... 74

Şekil 4. 11 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 60 ve 100 cc/dk hava debilerinde yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları…….…… 75

Şekil 4. 12 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 79

Şekil 4. 13 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 82

Şekil 4. 14 Hammadde besleme hızı değerleri değiştirilerek yapılan katalizörsüz reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri……...……. 84

Şekil 4. 15 Hammadde besleme hızı değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri…..…….. 85

Şekil 4. 16 Farklı hava debilerinde yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi……..… 86

Şekil 4. 17 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 18 ve 22 volt (0,84 ve 1,20 ml/dk) hammadde besleme hızlarında yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları…… 87

Şekil 4. 18 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 91

Şekil 4. 19 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı…… 94

Şekil 4. 20 Katalizörsüz, Bakır I Oksit katalizörlü ve Vanadyum Penta Oksit katalizörlü reaktörlerde yapılan oksidasyon deneylerinin GC/MS kromatoğramları…… 96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1	Çeşitli ülkelerde kişi başına plastik tüketim değerleri (kg/kişi)…..	5
Çizelge 1. 2	Türkiye' de kişi başına termoplastik tüketim değerleri (kg/kişi).…	6
Çizelge 2. 1	Dünyada termoplastik üretim değerleri (milyon ton)……..….	11
Çizelge 2. 2	İzmir kentsel katı atıklarının % bileşimi…….….	23
Çizelge 3. 1	Piroliz sıvı ürünlerinin sınıflandırılması…….….	48
Çizelge 3. 2	Hammadde besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi…….....……	54
Çizelge 4. 1	Hammadde besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi…….……....	57
Çizelge 4. 2	Katalizörsüz reaktörde 100 cc/dk hava debisi ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin sıcaklık ile değişimi……	59
Çizelge 4. 3	Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 20 cc/dk hava debisi ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin sıcaklık ile değişimi…….	60
Çizelge 4. 4	Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri…….…….……..…	61
Çizelge 4. 5	460^{o}C ve 500^{o}C sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı……..…….……..	64
Çizelge 4. 6	Katalizörsüz reaktörde 460^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……..……	65
Çizelge 4. 7	Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık, 100 cc dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……	68
Çizelge 4. 8	Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hava ile değişimi……	71

Çizelge 4. 9 Bakır I Oksit katalizörlü reaktörde 390°C sıcaklık ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hava ile değişimi…….. 72

Çizelge 4. 10 Farklı hava debilerinde yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri…… 74

Çizelge 4. 11 60 cc/dk ve 100 cc/dk hava debilerinde elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı……..… 76

Çizelge 4. 12 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……... 77

Çizelge 4. 13 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……... 80

Çizelge 4. 14 Katalizörsüz reaktörde 500°C sıcaklık ve 100 cc/dk hava debisi koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hammadde besleme hızı (akım) ile değişimi……. 83

Çizelge 4. 15 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık ve 60 cc/dk hava debisi koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hammadde besleme hızı ile değişimi…… 84

Çizelge 4. 16 Farklı hammadde besleme hızlarında yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri……..…….. 85

Çizelge 4. 17 18 volt (0,84 ml/dk) ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızında elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı…… 88

Çizelge 4. 18 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……... 89

Çizelge 4. 19 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler……... 92

Çizelge 4. 20 Katalizörsüz, Bakır I Oksit katalizörlü ve Vanadyum Penta Oksit katalizörlü reaktörlerde yapılan çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı……... 96

1. GİRİŞ

1. 1 Genel

Sosyal yaşamın koşullarının ve sanayileşmenin sürekli olarak ileriye gittiği günümüzde, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almaya başlamıştır. Teknolojinin yanlış kullanımı, bilinçsizlik ve çevre sağlığının öneminin anlaşılmamış olması, çevre kirliliğinin artışını daha da hızlandırmaktadır Başar (1989).

Çevre kirliliğinde, katı atıklar çok önemli bir yere sahiptir. Organik kökenli katı atık olan plastik atıklar, katı atıkların yaklaşık % 10'unu (hacimce %30) oluşturmaktadır Goodman (1991). Her türlü malzemenin ve özellikle gıda maddelerinin ambalajlanmasında, kısa zamanda teknolojisi değişen elektronik cihazların ana yapı malzemelerinin (televizyon, bilgisayar, v.s.,) üretiminde ve otomotiv sanayinde yaygın kullanımı, plastiklerin üretimini artırmaktadır. Bu yaygın kullanımın sonucunda çok fazla miktarda plastik atık oluşmakta ve çevrede istenmeyen atıklara, sonuçları şimdiden kestirilemeyen çevre kirliliklerine sebep olmaktadır Voss (1989).

Plastiklerin doğada parçalanma sürelerinin uzun olması atıldıkları çevrede uzun süre kirlilik oluşturmalarına neden olmaktadır. Ayrıca doğal bozunma sonrası meydana gelebilecek olumsuz etkiler tümüyle bilinmemektedir. Günümüzde çok miktarda plastik içeren evsel katı atıkların giderilmesinde en çok uygulanan yöntem arazi doldurma ve üzerini örtme işlemidir. Ancak atıkların büyük hacimler kaplaması, depolama yapacak alanların her geçen gün azalması, maliyetin yüksek olması ve doldurulan alanlarda yağış, yeraltı suları veya yeryüzü suları gibi tabiat olaylarının etkisiyle atıkların dağılması ve geniş alanların kirlenmesi (arazi kirlenmesi) gibi sebeplerden dolayı atıklar, daha alternatif sağlıklı yöntemler geliştirilerek geri dönüştürülmeli ve ekonomiye katkısı sağlanmalıdır Shabtai (1998).

Plastik atıklar 1970'li yıllardan itibaren, yeraltında depolamanın yanı sıra yakılarak enerji üretiminde de kullanılmaktadır. 1987 yılında Almanya'da oluşan 2,1 milyon ton plastik atığın önemli bir kısmı (1,65 milyon ton) yakılmıştır Sturn (1990). Yakma işlemiyle oluşan atıklardaki hacim azalması ve belirli bir bölgenin kirlenmesinin önlenmesi, avantaj olarak görülebilse de yanma sonucu oluşan zararlı gazlar ve maddeler, bu proseslerin dezavantajları olarak görülebilmektedir. Örneğin; PVC atıklarının yakılmasında dolayı HCl, üretanlardan HCN ve yakma sırasında dioksin gibi kanserojen maddeler oluşmaktadır. Yakma proseslerinin vurgulanması gereken bir diğer dezavantajı' da maliyetinin yüksek olmasıdır. Tesisin kurulumu ve yanma sonucu oluşan zararlı gazların zararsız hale getirilmesi için yapılan harcamalar ekonomik olarak çok yüksek meblağların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten dolayı atıkların geri dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması ve maddi külfetin azaltılması önemlidir.

Plastik atıkların tekrar işlenerek kullanılması sadece termoplastik polimerler için mümkündür Orbay (1990). Tekrar işleme sonucu elde edilen ürünler kirlilik ve fiziksel özelliklerinin bozulması sebebi ile aynı amaçlı kullanım için uygun görülmemektedir. Örneğin; insan sağlığı ile direk ilgili olan gıda ambalajları geri dönüştürüldüklerinde gıda ambalajı olarak değil insan sağlığını direkt etkilemeyen ürünler olarak kullanılır. Bunun yanı sıra polimerin tekrar tekrar işlenmesi kimyasal yapısını, fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Dolayısıyla dönüşüm yapılan plastiklerde belirli bir tekrardan sonra atık duruma gelmektedir.

Plastiklerin geri kazanımına ekonomik olarak baktığımızda; petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı olması ve dünya petrol rezervinin de sınırlı olmasının yanında ülkemizde petrol fiyatının yaklaşık 69 $ civarında yüksek bir maliyette olması ve her geçen gün dünyada enerji talebinin artması atık plastiklerin geri kazandırılmasını, hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır. Her gecen yıl dünyada plastik üretimi artmaktadır, sadece ABD' de 1996 yılında yaklaşık 30 milyon ton plastik üretilmiştir, bunlarında yalnızca %4'ü geri kazanılmaktadır Ding (1996). Avrupa Plastik Sanayii Kurulu tarafından 1998' de belirtilen raporda ise plastik tüketimi yaklaşık 31.4 milyon tonu bulmuştur. Bunun 29.3 milyon tonu petrole dayalı üretimden oluşan polimerden

sağlanmakta, kalan 1.07 milyon tonu ise geri dönüşümden elde edilmektedir. 1999' daki rapora göre üretilmiş olan tüm plastikler içinde polietilen üretimi %50' nin üzerinde yer tutmaktadır Mastral (2002). Veriler incelenecek olursa özellikle polietilen atıkların yakıt benzeri ürünlere dönüştürülmesi veya daha kıymetli kimyasal maddeler oluşturulması parlak bir çözüm olarak görülmektedir Karagoz (2003,) Hegberg (1993), Schimer (2001).

Burada bahsedilen daha kıymetli kimyasal maddelerden kasıt; polietilen atıkların ısıl parçalanması sonucu oluşan kondanse edilebilir sıvı ürünlerden alfa-olefinler, yağlama yağları, alkoller, yüzey kimyasalları, karboksilli asitler ve benzeri değerli ürünlerin üretilmesidir Ikura (1998). Gelişmiş ülkelerde bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Uygulanan proseslerin ya da izlenecek yolların başında hidroliz, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri gelmektedir Onu (1999), Watanabe (2001). Özellikle hidrojenleme ve piroliz, üzerinde en çok durulan yöntemlerdir Kaminsky (1985).

Plastikler, bütün dünyada demir, tahta ve cam yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Tekstil, sağlık, askeri, otomotiv, iletişim, ambalaj ve diğer birçok sektörde plastikler büyük öneme sahiptir. Ucuzluğu, seri ve kolay üretimi, korozyona dirençli olması sebebiyle uzun ömürlü olması, yüksek dayanıklılık, hafiflik, nem almama, elektrik iletkenliğinin olmaması, çok düşük ısı iletkenliği, şekillendirme ve renklendirmesinin kolay olması, katı veya esnek olabilmesi gibi birçok özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca teknolojik ilerlemeye paralel olarak işleme tekniklerinin gelişmesi, yeni plastik çeşitlerinin ve bunların uygulama alanlarının artırması sebebiyle toplam plastik üretimi tüm bu ihtiyacı karşılamak üzere hızla ilerlemektedir.

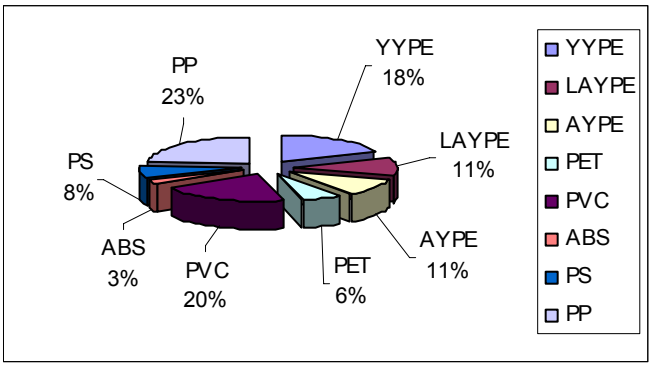
Plastik tüketimi ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesidir. Gelişmiş ülkelerde kişi başına plastik tüketimi, hem gelişmekte olan hem de daha az gelişmiş ülkelere göre daha yüksek oranlardadır.

Daha önce bölümümüzde yapılan çalışmalarda değişik ortamlarda PE'nin parçalanması sonucunda % 70- %103 (% 100 üzerinde ürün eldesi sebebi oksidadif ortamda alkol, karboksilli asit gibi ürünlerin oluşması) aralığında yüksek oranda sıvı ürün elde edilmiştir. İnert ortamda yapılan parçalanmayla elde edilen sıvı ürününün analizlenmesiyle, ürünü oluşturan bileşenlerin yaklaşık % 50'sinin olefinik bileşiklerin oluşturduğu gösterilmiştir. Değerli kimyasalların üretilmesi bakımından tüm ürünün bileşenlerinin doymuş hidrokarbonlara dönüştürülmesi önem arz etmektedir. Bu yolla daha kontrollü bir şekilde, uzun zincirli yağ alkolleri ve karboksilli asitler üretimi yapılabilecektir. Ayrıca doymuş hidrokarbonların direkt fraksiyonlanması veya izomerizasyonu sonucun sanayide çok kullanılan çeşitli özellikteki çözücülerin eldesi mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada amaç; polietilen plastiklerden ısıl piroliz sonrası sıvı ürün olarak elde edilen olefin ve parafin karışımını, katalitik olarak sürekli bir reaktörde oksidasyona tabi tutarak alkol, aldehit, keton, karboksilli asit elde etmektir.

1. 2 Plastiklerin Dünya Genelindeki Durumu

2004 yılında dünya polimer talebi 161 milyon tona ulaşmıştır. Aşağıda şekil 1. 1' de görüleceği gibi bu dönemde PP, LAYPE, YYPE, ve PET' in dünya pazarındaki payları artmıştır. Bu artımın başlıca sebepleri arasında, başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere Dünya' da bir çok ülkede geri dönüşümleri mümkün olmayan termosetting plastikler kullanılmaması, bunların yerine geri dönüşümleri yapılabilen termo plastiklerin kullanılması verilebilir.



Şekil 1. 1 2004 yılı Dünya polimer talebi ve dağılımı

Polimerler arası rekabetin en yaygın görüldüğü sektörler otomotiv ve ambalaj sektörleridir. PP talebinin başlıca artış sebebi PP' nin otomotiv sektöründe pahalı mühendislik plastiklerinin yerine kullanılmasıdır.

2004 yılı için değişik ülkelerdeki kişi başına plastik tüketimleri aşağıda çizelge 1. 1' de verilmiştir.

Çizelge 1. 1 Çeşitli ülkelerde kişi başına plastik tüketim değerleri (2004, kg/kişi) (Kaynak: CMAI)

ÜLKE ADI	**AYPE**	**YYPE**	**PVC**	**PP**	**PS**	**ABS**	**TOPLAM**
ABD	21,2	22,6	20,8	20,6	10,1	2,3	97,6
KANADA	33,6	18,5	19,8	20,1	6,7	2,1	100,8
BATI AVRUPA	19,8	12,5	13,8	20,4	4,9	2,3	73,7
TÜRKİYE	9,7	2,4	8,5	12,1	2,6	1,5	36,8
BREZİLYA	5,2	2,8	2,7	6,8	1,5	1,3	20,3
HİNDİSTAN	0,6	0,7	0,5	0,9	0,2	0,1	2,9
DİĞER	6,7	4,8	3,9	8,3	2,1	2,3	28,1

Yukarıdaki çizelge 2004 yılı dünya plastik tüketim miktarlarını göstermektedir. Çizelgeden de görüleceği gibi Türkiye' de kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi

gelişmiş ülkelerdeki yaklaşık 100 kg' lık düzeyin çok gerisinde kalmaktadır. Geçtiğimiz beş yıl içinde ülkemizde plastik tüketimi 1230324 tondan 1933471 tona çıkarak toplam % 57 lik bir artış kaydetmiştir. 2004 yılında ülkemiz sanayi sektöründeki %6.5' lik küçülme plastik işleme sektörünü çok fazla etkilememiş, kişi başına plastik tüketimi bu dönemde de artış göstermiştir. Türkiye' de kişi başına termoplastik tüketimi yıllar itibarıyla aşağıda çizelge 1. 2' de verilmiştir.

Çizelge 1. 2 Türkiye' de kişi başına termoplastik tüketim değerleri (kg/kişi)
(Kaynak: CMAI)

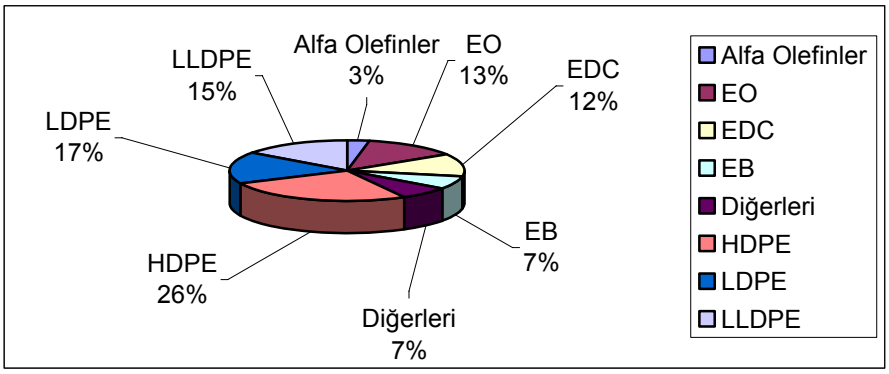
Yıllar	**Kişi Başına Tüketim (kg/kişi)**
1995	15,7
1996	17,5
1997	20,6
1998	23,9
1999	24,3
2000	26,9
2001	30,8
2002	35,3
2003	40,5
2004	46,4
2005	53,4

Çizelgeden de görüleceği gibi 1995 yılında 15.7 kg olan kişi başına termoplastik tüketimi 1999 yılında 24,3 kg' a ulaşmış yani %55 artmıştır. 1999 yılında ekonomide görülen %6.4' lük küçülmeye rağmen kişi başına termoplastik tüketiminin 1999 yılında da artmış olması dikkat çekicidir. Türkiye' de kişi başına termoplastik tüketiminin yıllık ortalama artış hızı %11.5 olarak gerçekleşmiştir. 2000 yılında kişi başına tüketim 26,9 kg iken bu değer 2005 yılında 53,4 kg' a ulaşmış, yaklaşık iki katı bir artış meydana gelmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2. 1 Etilen

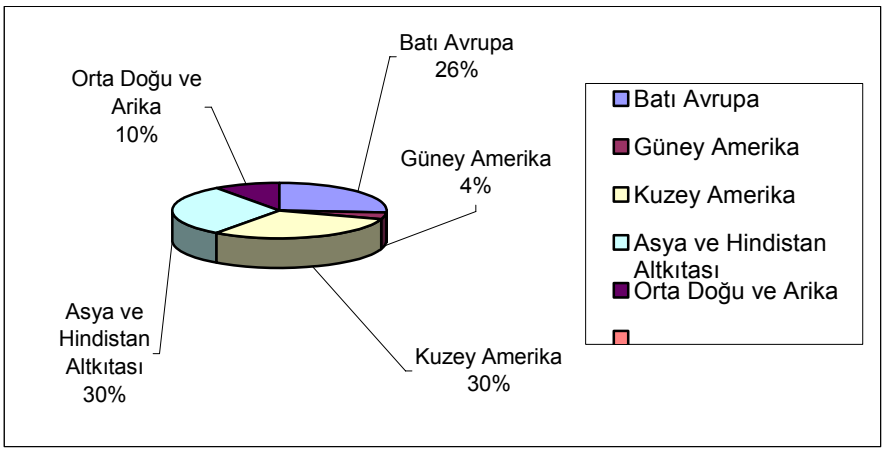
2004 yılında dünya talebi yaklaşık 108 milyon tona ulaşan etilenin 2004 yılı başlıca kullanım alanları aşağıda şekil 2. 1' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 2004 yılı son kullanım alanlarına göre Dünya etilen talebi (Kaynak: CMAI)

Şekilden de görüldüğü gibi, dünya etilen tüketiminin yaklaşık % 58' i PE üretiminde kullanılmaktadır. İkinci en büyük etilen tüketicisi EDC olup bunu sırasıyla EO ve EB izlemektedir.

2004 yılı bölgeler bazında etilen tüketimine bakıldığı zaman Kuzey Amerika' nın en büyük tüketici olduğu görülmektedir. Kuzey Amerika' yı, Batı Avrupa ve Kuzeydoğu Asya takip etmektedir. Aşağıda şekil 2. 2' de 2004 yılı bölgelere göre Dünya Etilen talebi gösterilmektedir.



Şekil 2. 2 2004 yılı bölgelere göre Dünya etilen talebi (Kaynak: CMAI)

Dünya Etilen talebinin % 86' sını Kuzey Amerika, Batı Avrupa ve Asya (Hindistan Alt kıyısı dahil) bölgeleri oluşturmaktadır.

2. 2 Plastikler

Plastikler, maddenin en küçük yapı taşı olan atomların zincir halkaları gibi birbirine bağlanarak oluşturdukları büyük molekül yapılı sentetik maddelerdir veya polimerlerden, katkı maddesi katılarak (veya katılmadan saf polimerden) veya modifiye edilerek üretilen maddelerdir. Plastiğin en küçük yapı taşını oluşturan bu tür büyük moleküllere literatürde makromolekül adı verilir. Her atom birleşme değeri ile yanındaki atoma bağlanır. Bu yapı, bir zincire benzetilebilir. Plastikler, oligomerizasyon, polikondenzasyon, poliadisyon türü kimyasal reaksiyonlarla veya tabii oluşumların modifikasyonları ile elde edilir.

Plastik terimi genelde sanayide kullanılan bir terimdir, polimerlere katkı veya dolgu maddesi katılarak (veya katılmadan saf polimerden) üretilen maddelerdir. Polimer, karbonun hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik ve inorganik elementlerin çeşitli kombinasyonları ile oluşan ve monomer olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Bir monomer polimerizasyon yoluyla başka bir monomerle ya da aynı monomerlerin birbirine katılmasıyla, tekrarlanan ünitelerden oluşan çok uzun zincir şeklinde bir makromolekül meydana getirmektedir. Böylece çeşitli monomerler veya monomer kombinasyonları kullanılarak çeşitli tipte plastikler elde edilebilmektedir.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlemişlerdir. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman Kimyager Herman Stauding' dir. Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers, naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savasından bu yana birçok polimer laboratuarlar da üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanın da çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

Bir çok plastik esas yapıyı oluşturan "reçine" ile belirtilir. Bunlar saf polimerlerdir. Reçineler doğrudan son ürün üretiminde kullanılabildiği gibi, son üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine birçok katkı maddeleri katılarak da işlenebilir.

Plastikler, temel olarak üç ana gruba ayrılır.

- Termoplastikler,
- Termoset plastikler,
- Polimer alaşımları.

Termoplastik, ısıtılıp yeniden şekillendirilebilen, termoset ise ısıtılarak eritilip yeniden şekil verilemeyen, eski şeklini alamayan, bozunan maddelerdir.

2. 2. 1 Termoplastikler

Termoplastikler sıcaklıkla yumuşayan ve belli sıcaklıkların üzerinde akma özelliği (Tg) gösteren, bu özelliğinden dolayı da tekrar basınçla çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir. Molekül yapıları genelde düz zincirlidir ve kullanıldıkları sıcaklıklar termosettinglere göre daha düşüktür.

En çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki sınıflandırılmıştır;

- Polietilenler (PE),
- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinilklorür (PVC),
- Polietilen Tereftalat (PET),
- Polibütilen Tereftalat (PBT),
- Stiren Akrilonitril (SAN),
- Naylon,
- Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS),
- Diğer termoplastikler.

Toplam plastiklerin kullanım ve üretim istatistiklerine bakıldığında termoplastiklerin termosetting plastiklerden daha çok kullanıldığı görülmektedir. Termosetting plastikler toplam plastikler içinde yaklaşık % 13 gibi bir değere sahiptir ve geri kalan % 87'si termoplastiklerdir (Brewer 1989).

Dünyada en çok kullanılan beş termoplastik polimerin yıllara göre dünya üretim miktarları çizelge 2. 1' de verilmektedir.

Çizelge 2. 1 Dünyada termoplastik üretim değerleri (milyon ton) (Kaynak: CMAI)

PLASTİK	**1988**	**1990**	**2005**
AYPE	23	25	44
YYPE	15	19	39
PS	10	11	16
PP	12	13	30
PVC	18	19	27
TOPLAM	78	87	156

Çizelge 2. 1' den de görüldüğü gibi 1990 yılı için verilen dünya üretim miktarı 87 milyon ton civarındadır. Dünya termoplastik üretimi 1988 yılına göre 2005 yılında %100 artarak 156 milyon tona ulaşmıştır.

2. 2. 1. 1 Polietilenler

Tanımı ve Özellikleri:

Polietilen termoplastiklerin en eski polimerlerinden olup önceleri sadece alçak yoğunluklu üretilirken günümüzde yüksek yoğunluklu , lineer , orta yoğunluklu olmak üzere üç yeni polietilen türü üretilmeye başlanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı polietilen ilk defa 1884'de Kustavson tarafından sentezlenmiştir. Sanayide üretimi ise 1938'de İngiltere'de yüksek basınç altında 500 atm ve 180-200 ^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Her dört polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları bu üç yeni türün ortaya çıkmasına neden olmuştur. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin lineer alçak yoğunluklu polietilende dallanma yok denecek kadar az, yüksek yoğunlukluda biraz fazla, orta yoğunluklu polietilende ise daha fazladır. Alçak yoğunluklu polietilende ise dallanma yoktur. Bu dört cins polietilen de sanayinin temel polimerik malzemeleri olup çok farklı kullanım sahaları mevcuttur.

Formülü; $-(-CH_2-CH_2-)-_n$ polietilen molekülü metilen ($-CH_2-$) gruplarından oluşan ve az miktarda yan CH_3 gruplarından ibaret olan uzun zincirdir. Polietilenin kristalliği onun makro molekülündeki yan CH_3 grupların miktarına bağlıdır ve bu grupların miktarı arttığında polimerin kristalliği ve yoğunluğu azalır.

Polietilenlerin genel karakteristik özellikleri şöyledir:

- Sağlamdırlar,
- Asit, baz ve çözücülere dayanıklıdırlar,
- Dielektrik özellikleri üstündür,
- Çevre şartlarına dayanıklıdırlar,
- Kolay işlenebilirler.

Polietilen kokusuz, sertliği az olan termoplastik polimerdir. Oksijensiz ortamda 290^{o}C'ye kadar sıcaklığa dayanıklıdır. 290-350 ^{o}C'de alçak moleküllü polimerlere, 350^{o}C'den yüksek sıcaklıklarda ise sıvı maddelere ve gaz halinde olan bileşiklere (etan, etilen, bütadien, hidrojen vb) parçalanır (Kurbanova ve Mirzaoğlu 1997).

Polietilen normal şartlarda hiçbir çözücüde çözünmez, ancak uzun süre alifatik, aromatik ve hidrokarbonlarda kaldığında şişer. Toluen, ksilen ve petrol eterinde sıcakta (yaklaşık 70 ^{o}C) az çözünür. Suya karşı çok dayanıklıdır. Polietilen, UV ışınlarından olumsuz olarak etkilenir, kırılganlığı artar, üzerinde çatlamalar oluşur.

Polietilenin mekanik özellikleri, molekül kütlesine ve kristalleşme derecesine bağlıdır. Molekül kütlesi ve kristalleşme derecesi arttığında mekanik özellikleri de yükselir (gerilmeye dayanıklılığı 35-350 kg/cm^2, nisbi uzaması %100-800). Polietilenin yumaşama sıcaklığı 105-135^{o}C'dir. Polietilene % 0,0005-0,2 boyar madde ilave edilerek ona belirli renk verilebilir. Polietilen yüksek dielektrik özelliğine sahip bir materyaldir. Polietilen apolar polimerdir, bu nedenle polar sıvıların buharlarını çok az geçirebilir, apolar sıvıların buharlarını ise nisbeten fazla geçirir. Polietilenin su

geçirgenliğinin az olmasından dolayı bir çok malzemelerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Moleküler dizilme şekli olan veya düzgün sıralanmış polimerlere kristal polimerler denir. Lineer ve yüksek yoğunluklu polietilende dallanma çok az olup molekül yapısı doğrusaldır. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarında kristalinite genellikle daha fazladır. Polimer içindeki kristallik arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir ve sıvı ile gazlara karşı dayanıklılık artar.

Polimerleri en iyi tanımlayan özellik polimerin ortalama molekül ağırlığıdır. Ortalama molekül ağırlığı, yaklaşık olarak erime indeksiyle belirlenir. Erime indeksi molekül ağırlığıyla ters orantılıdır. Yüksek molekül ağırlıklı PE' lerin sertliği ve sağlamlığı daha fazla, erime akış indeksleri (MFI) daha düşüktür. Genellikle bütün polimerler için geçerli olan kurala göre, yüksek molekül ağırlığı düşük erime akış indeksi ile eşdeğerdir. Polimerlerin molekül ağırlıkları Gel Permeation Chromotography (GPC) cihazı ile ölçülür.

Polietilenlerin bazı etkilere karış direncini ve dayanımını artırmak, özelliklerini iyileştirmek için aşağıdaki kimyasal maddeler eritilerek basınç altında karıştırma yöntemiyle polietilenlerin içine katılır.

Bu maddeler;

Oksitlenmeyi önleyiciler (anti oksidantlar):

Bu tür kimyasal maddeler genellikle fenolik yapıda olup primary ve secondary antioksidant olarak iki gruba ayrılır. Primary antioksidantlar diğer bir deyişle radikal söndürücüler polimerin ısıtılması esnasında makromolekülün parçalanması ile ortaya çıkan radikalleri etkisiz hale getirir çoğalmasını önler. Secondary anti oksidantlar ise

polimerin oksijenli ortamda bozunması ile oluşan hidroksiperoksitleri parçalar ve bozunmanın devamını engeller. Bu iki antioksidantın değişik oranlardaki karışımları polimerin uzun süre bozunmaya karşı dirençli olmasını sağlar.

Kaydırıcı ve bloklaşmayı önleyiciler:

Kaydırıcı olarak kullanılan kimyasal yağ asitlerinin aminleri (stearik asit , oleik asit ,erusik asit), bloklaşmayı önleyici olarak kullanılan kimyasal da % 90 ın üzerinde silisyum dioksit ihtiva eden inorganik birleşiklerdir. Kaydırıcı ile birlikte kullanılan bloklaşma önleyicilerde yağ absorbsiyonu önemlidir. Bloklaşmayı önleyici katkılarda tane büyüklüğü dağılımı ve maddenin yağ absorbsiyonu çok önemlidir.

UV kararlılık sağlayıcılar:

Güneş ışığının ultraviyole kesimi her türlü karbon- karbon bağına etki eder ve bu bağı zaman içinde zayıflatarak kırılmasına neden olur. Bunu önlemek geçmek için polimer içine güneşin etkisini polimerden önce soğuran kimyasal maddeler konur.

Polietilen Üretim Teknolojileri:

Polietilen, yüksek ve alçak basınç prosesleri olmak üzere iki temel yöntemle üretilir. Yüksek basınç prosesi ile alçak yoğunluklu polietilen ve kopolimerleri, alçak basınç prosesiyle ise yüksek yoğunluklu polietilen ve yeni geliştirilmiş olan lineer AYPE türü üretilir. Ayrıca yeni geliştirilen düşük basınç proseslerinde orta yoğunluklu polietilen üretilmekte olup, istenildiğinde aynı proseste hem yüksek yoğunluklu hem alçak yoğunluklu polietilen üretmek mümkündür.

Polietilenler aşağıdaki gibi adlandırılır;

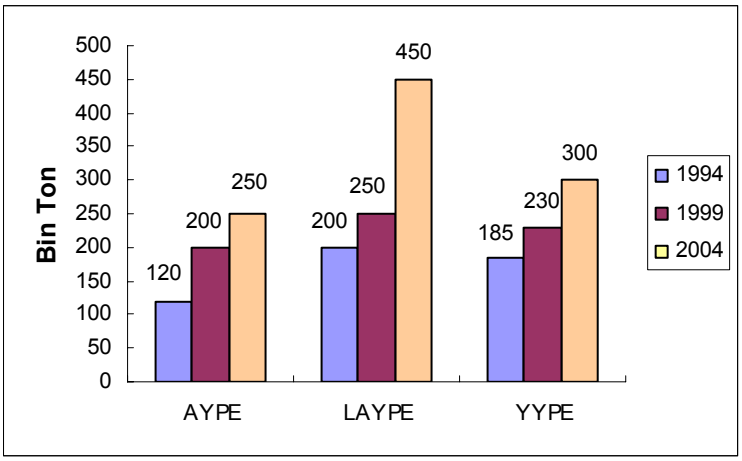
AYPE : LDPE : Alçak yoğunluklu polietilen
YYPE : HDPE : Yüksek yoğunluklu polietilen
OYPE : MDPE : Orta yoğunluklu polietilen
LAYPE : LLDPE : Lineer alçak yoğunluklu polietilen

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) bir yüksek basınç reaktörlerinde (otoklav) veya boru tipi (tübular) reaktörde, etilen monomerlerinin 1200-3000 atm basınç ve 130-350°C sıcaklıkta, organik peroksitlerin yardımıyla polimerizasyonundan elde edilir. AYPE.nin yoğunluğu 0.910-0.925 gr/cm³ arasında değişir.

YYPE ise titanyum tetraklorür katalizör (Ziegler . Natta katalizörü) ve organometalik kokatalizörler yardımıyla 10-20 atm basınç ve 70-80°C sıcaklıkta etilenin polimerizasyonu sonucu elde edilir. Yüksek yoğunluklu polietin (YYPE) dallanmamış moleküler yapıya sahip olup yoğunlukları 0.948-0.968 gr/cm³ arasında değişir.

Orta yoğunluklu polietilen (OYPE) yoğunluğu 0.926-0.948 gr/cm³ arasında olup, yüksek veya alçak basınç proseslerinde elde edilir. LAYPE 1985' li yıllarda çok çabuk geliştirilen ve uygulamaya sokulan bir polietilen türü olup düşük basınç ve sıcaklıkta gaz fazılı reaktörlerde üretilir. Yoğunluğu normal AYPE gibi olup düşüktür.

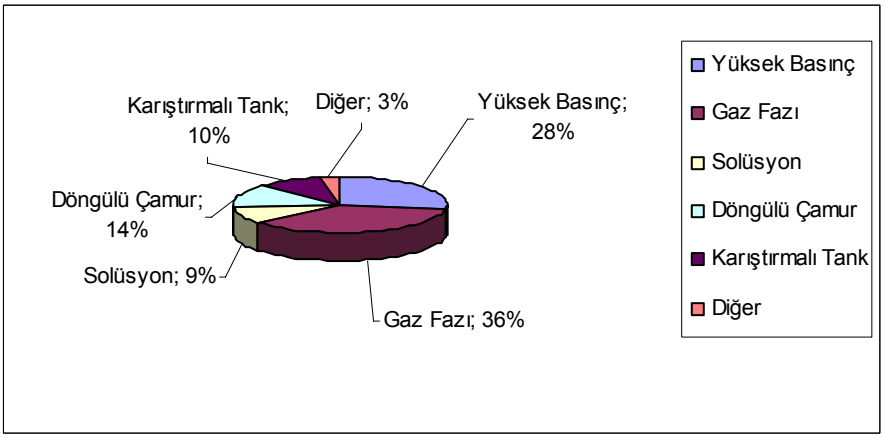
PE sektöründe son yıllarda fabrika kapasitelerinde değişimler yaşanmıştır. Bu günün fabrikaları 10 yıl öncesine göre çok daha büyük kapasitelerde kurulmaktadır. Aşağıda şekil 2. 3' de PE fabrika kapasitelerindeki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 2. 3 PE fabrika kapasitelerindeki değişim (Kaynak: CMAI)

Son beş yılda, ölçek ekonomisi ve yeni proses teknikleri fabrika kapasitesini etkileyen önemli faktörler olmuştur. Çok büyük gaz fazı reaktörlerin ve yoğuşturmalı tekniklerin kullanımı PE fabrikalarını inanılmaz bir konuma getirmiştir. Son on yılda gaz fazı prosesindeki büyüme devam etmektedir.

Aşağıda şekil 2. 4' de PE teknolojisindeki gelişmeler gösterilmektedir.



Şekil 2. 4 2004 yılında PE teknolojisindeki gelişmeler (Kaynak: CMAI)

Yeni proses teknolojileri ve katalizörlerin kullanımı PE' ler ile diğer termoplastikler arasındaki sınırları kaldırmaktadır. Metalosen katalizörler (bir polimerin moleküler yapısı ve özellikleri üzerinde kapsamlı üretim kontrolü sağlayan katalizörler) ile üretilen PE' lerde elastikiyet, berraklık gibi istenen fiziksel özellikler bir araya getirilebilmektedir. PE üretimindeki bir diğer gelişmede polietilenin işlenebilirliğini arttıran ve uygun molekül ağırlığı dağılımını sağlayan multiple reaktör kullanımıdır. Bazı üreticiler 2 – 3 hatta 4 farklı ko – monomerin istenen özellikleri sağlamak açısından tek bir reçinede kullanıldığı teknoloji platformuna girmişlerdir. Sadece PE üreticileri değil, ürünlerini değiştiren extrüzyon ve moulding ekipmanları üreten şirketler de günümüzün yeni nesil ürünlerini işleyebilen ve ürün kalitesini, verimliliği arttıran ekipmanlar geliştirmişlerdir. Daha kompleks 5, 7 veya 9 katlı film yapıları bir çok malzemenin özelliğini tek bir yapıda birleştirmektedir. Bu durum plastik işlemecilere çok çeşitli yeni reçine yelpazesinde, her bir reçinenin en iyi özelliklerini kullanarak yeni film yapıları oluşturma imkanı sağlamaktadır.

PE İşleme Teknikleri:

Polietilenler plastik işleme sektöründe en yaygın işleme sahası olan malzemelerdir.

- Tel ve kablo imali,
- Köpük film imalatı,
- Enjeksiyonla kalıplama,
- Dçnerli kalıplama,
- Toz kaplamalar,
- Şişirme ile kalıplama,
- Boru hortum imalatı,
- Film Ekstrüzyonu,

Uygulama Alanları :

AYPE filmler şeffaf, parlak ve ucuz olup, işlenmeleri kolaydır. Filmlerin uygulama alanları aşağıda belirtilmiştir:

- Yiyecek paketleme,
- İnşaat örtüsü,
- Ziraat örtüleri,
- Çöp ve gübre torbaları,
- Vakumla büzülerek sarma.

YYPE, yiyecek paketlenmesinde ve kağıt üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ağır hizmet torbaları imalinde ve sıvıların paketlenmesinde kullanılır. YYPE ve AYPE ekstrüzyon kalıplama alanında çok yaygın kullanılır. YYPE kasa, yeraltı kanallarına döşenen borularda ve büyük boy eşya yapımında; AYPE ise, esneklik, sertlik ve parlaklık istenen yerlerde kullanılır.

AYPE 'den üfleme ve kalıplama yolu ile sıkılabilen şişeler imal edilir. Şişirme ile imalat yapılan teknolojide ise yaygın olarak YYPE kullanılmaktadır

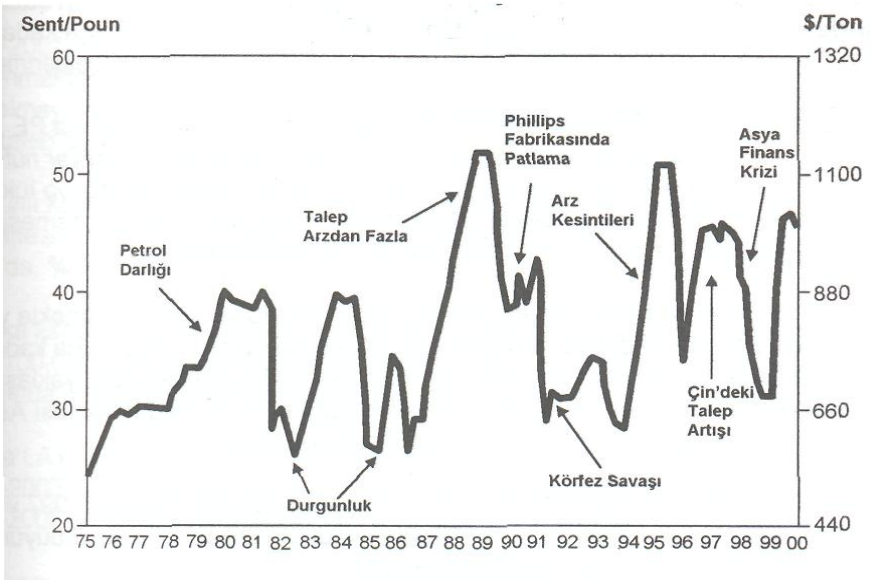
Yeni bir tüketim sahası da oto benzin depolarıdır. Bu amaç için yüksek molekül ağırlıklı yüksek yoğunluklu polietilen kullanılır. AYPE kağıt, kumaş gibi yüzeylerin kaplanmasında kullanılır. Bu kaplama, yüzeye sertlik verdiği gibi yüzeyin düzgün olmasını sağlar ve dış şartlara karşı direncini artırır (süt kapları, meyve suyu kutuları).

Polietilenler toz kaplamada sanayiinde de kullanılır. Homopolimer tozlarının fiatları düşüktür ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Kopolimerler daha pahalı olmakla beraber metallere daha kolay yapışırlar. PE tozlar otomotiv halılarının yapımında ve buzdolabı rafı imalinde kullanılır. PE' den tel ve kablo imali giderek yaygınlaşmaktadır.

Yüksek molekül ağırlıklı, yüksek ısı kararlılıklı, karbon siyahlı AYPE ' ler kabloların dış kılıflarında kullanılır. Karbon siyahı, bu kılıfın UV ışığına dayanımını artırır. YYPE ve PP telefon kablolarının izolasyonunda kullanılır. Çok damarlı kablo izolasyonunda AYPE yanı sıra OYPE ve YYPE de kullanılmaktadır. YYPE sertliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir madde olup çeşitli kapların imalatında aranılan bir malzemedir.

Polietilen sektörünün yapısı;

Aşağıda şekil 2. 5' de ABD' de yıllara göre AYPE fiyatları gösterilmektedir. Bu şekil son 25 yılda yaşanan önemli olaylar ve bunların sektöre yansımasını göstermektedir. Belli periyotlarda, başta petrol fiyatlarına bağlı olmak üzere çok büyük dalgalanma görülmektedir.



Şekil 2. 5 ABD AYPE fiyatları (Kaynak: CMAI)

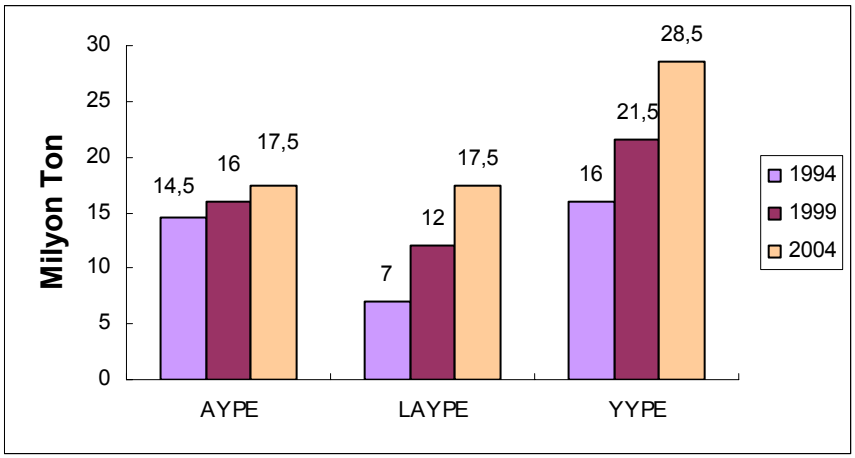
1993 – 1997 yılları arasında % 12 yıllık büyüme oranı ile LAYPE en hızlı büyüme gösteren termoplastik olmuştur. LAYPE' deki büyüme, AYPE kullanım alanlarına LAYPE' nin girmesi ve LAYPE piyasasındaki gelişmelerden kaynaklanmıştır.

Polietilen talebi;

LAYPE ve YYPE son yıllarda AYPE' ye göre daha yüksek büyüme hızı göstermiştir. Dünyanın bazı bölgelerinde kişi başına tüketim çarpıcı bir şekilde artmıştır. 2004 yılına kadar olan süreçte Kuzey Amerika ve Kore' de kişi başına PE tüketimi 40 – 45 kg' a ulaşmıştır. Bir milyarın üstünde nüfusa sahip olan Çin' de insanların PE tüketimini yalnızca 1 kg arttırmaları bile dünya tüketim rakamlarını değiştirmeye yetmektedir.

Dünya genelinde toplam PE kapasitesi talepten daha hızlı büyümekte ve büyük ölçekli fabrikalarda yeni kapasite ilaveleri gerçekleşmektedir. 2003 yılına kadar olan süreçte toplam PE kapasitesi 1997 yılındaki kapasitenin % 40' ı kadar yani, yaklaşık 20 milyon ton artmıştır. Yeni kapasite artışının yaklaşık olarak % 30' u Asya' da, % 20' si Orta Doğu' da gerçekleşmiştir.

Dünya PE talep büyümesi aşağıda şekil 2. 6' da verilmektedir.



Şekil 2. 6 Dünya PE talep büyümesi (Kaynak: CMAI)

1990' lı yıllarda dünya PE talebi istikrarlı bir şekilde artarken, aynı dönemde yeni PE projelerinin devreye alınması ile kar marjları düşmüş, kapasite ilaveleri yavaşlamıştır.

Polietilen Ticareti;

PE endüstrisinde, gelişmekte olan ve geçmişte net PE ithalatçısı olan ülkeler giderek kendi kendilerine yeter hale gelmektedirler. Dünyanın birçok bölgesinde yeni yatırımlar ticaretin yönünü değiştirmektedir. Önümüzdeki birkaç yılda Orta Doğu bölgesinde yeni fabrikaların devreye girmesi ile birlikte, bölgenin iç talebindeki artış bu yeni tesislerdeki kapasite artışının çok altında kalması nedeniyle, bölge büyük ihracatçı konumuna gelecektir. Doğu Avrupa ülkeleri de kapasite artırımları ile Batı Avrupa ülkelerine daha fazla ihracat yapar konuma gelecektir.

2. 2. 2 Termosetting plastikler

Termosetting plastikler çapraz bağlı, çözünme direnci yüksek ve sıcaklıkla yumuşamayan polimerlerdir. Termosettingler, bir kere şekillendirildikten sonra çözerek veya sıcaklıkla yumuşatarak tekrar şekillendirilemezler.

Bu grupta sayılabilecek plastikler;

- Epoksi,
- Poliester,
- Üre formaldehit (melamin),
- Fenol formaldehit (fenolik),
- Diğer termosetler.

olarak sıralanabilir.

2. 3 Plastik Atık Kaynakları

Plastik üretimi ve bunun sonucu olarak plastik atıklar yıldan yıla artış göstermektedir. Avrupa Plastik Sanayii Kurulu tarafından 1998'de belirtilen raporda plastik tüketimi yaklaşık 30,4 milyon tonu bulmuş, bunun 29,3 milyon tonu orijinal polimer (petrol kaynaklı) geri kalan 1,07 milyon tonu ise geri dönüşümden elde edilen polimerlerden oluşmaktadır. Yaklaşık olarak % 3 civarında bir geri dönüşüm söz konusudur. Çok büyük bir kaynak israf edilmektedir Mastral (2002).

Dünyada yaklaşık 24 milyon tonu Avrupa ülkelerinde ve 30 milyon tonu ABD'de olmak üzere 100 milyon ton plastik üretilmektedir. Plastiklerin bu kadar yaygın üretilmesi, ciddi bir şekilde atık oluşumuna yol açmakta ve bunların çok az miktarları geri kazanımla elde edilmektedir Bagri (2002).

Onu (1999)'e göre polietilen ve polipropilen atık plastikler içinde bulunma oranı en çok olan temel bileşenlerdir. Bu plastiklerin geri dönüşümü, hidrokarbon kaynağı bakımından petrokimya endüstrisi, kaynakların etkin kullanımı ve çevre yönünden önem taşımaktadır.

Plastik atıklar kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak iki sınıfta incelenebilir:

Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerinde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınması veya üretim hatasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan atıklar, toplam atığın yaklaşık % 10'unu oluşturur ve genelde temizdir.

Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; kentsel atıklar (süper marketler, alış-veriş merkezleri ve ev atıkları vb.), ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir.

Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam, inşaat, ziraat, tekstil atıkları vb… gibi katı atıklar da bulunmaktadır. Katı atıklar içerisinde plastikler, hem miktar olarak hem de hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır. ABD'de 1993 yılında yapılan bir araştırmaya göre, toplam kentsel atıkların % 9' una yakın bir kısmını plastik atıklar oluşturmaktadır. Benzer bir şekilde Brezilya'da 1992 yılında yapılan bir araştırmada ise toplam atık içinde plastik atıkların % 13 civarında olduğu saptanmıştır Jacqueline (1994).

Jacqueline (1994)' nin bildirdiğine göre, plastik atık oluşumu ülkelerin sosyo-ekonomik yapısıyla yakından ilişkilidir. Bu görüşü destekler şekilde ülkemizde, 2003 yılında İzmir'de yapılan bir çalışmada İzmir'in kentsel atıkları içindeki plastik atık oranı semtlerin gelir seviyelerine göre farklılık göstermesine karşın ortalama % 12, ticari bölgelerde % 23,2 ve endüstri bölgelerinde % 8,2 olarak tespit edilmiştir Sarptaş (2003).

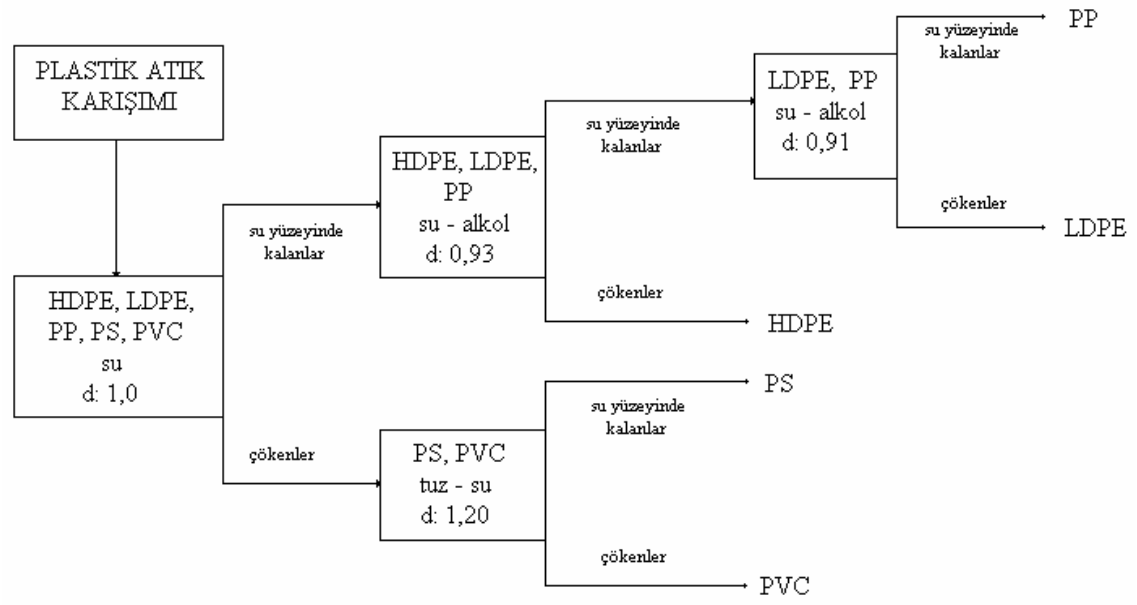
İzmir kentsel katı atıklarının bileşimi aşağıda çizelge 2. 2' de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 İzmir kentsel katı atıklarının % bileşimi (2003)

Bileşenler	**Konutlar**			**Ticari**	**Endüstriyel**
	Düşük	**Orta**	**Yüksek**		
Gıda ve Organik Atık	74,8	60,9	50,9	18,4	41,5
Kağıt – Karton	6,5	13,5	16,8	20,5	18,1
Cam	2,7	4,8	6,	14,8	3,1
Metal	1,5	2,2	3	9,3	4,8
Plastikler	8,3	12,2	16,4	23,2	8,
Tahta	0	0,2	0,2	0,1	0,1
Tekstil	3,7	2,5	1,9	8,2	22,9
İnert Maddeler	1,1	0,6	0,1	2,5	0,7
Diğer	1,1	3,1	3,8	3	0,6
Toplam	100	100	100	100	100

Kentlerde toplanan katı atıklarla ilgili bazı rakamlar ileri sürülmektedir. Bu rakamlara göre 1960'lı yıllarda atık miktarının yılda yaklaşık 3 – 4 milyon ton olduğu, günümüzde ise bu rakamın yılda yaklaşık 15 milyon ton civarında olduğu belirtilmektedir. Türkiye'de, Ataköy ve Bursa geri kazanım projeleri ile bugün kağıt, plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların %40–60 oranında toplanarak geri kazanımları sağlanmaktadır Metin (1996).

Plastik atık kaynaklarının sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi için, plastik katı atıklarının diğer atıklardan ayrılması gerekmektedir. Ayrılmış olan plastik katı atıkların plastik türlerine göre de birbirinden ayrılarak, bu plastiklerin temizleme, kıyma vb... gibi işlemlere tabi tutulması ve uygulanacak proseslere hazırlanması bu atıkların değerlendirilmesi açısından son derece önemlidir. Aşağıda şekil 2. 7' de plastik atık karışımının yoğunluk farkına göre ayrılması işlemleri gösterilmiştir.



Şekil 2. 7 Plastik atık karışımının yoğunluk farkına göre ayrımı

Toplanan atıkların içinden plastik atıkların diğer atıklardan ve birbirinden ayrılmadan toplanması geri kazanımın önemli problemlerinden birisidir. Bugünkü uygulamalarda

toplama ve ayrılma işlemi insan emeği kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntem maliyetli olmakla beraber yeteri kadar sağlıklı bir toplama ve ayrılma olanağı sunmamaktadır. Plastiklerin ekonomik olarak değerlendirilmeleri için proses geliştirme işlemleri ile birlikte ayrılma sorununa da çözüm getirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda plastik atıkların yoğunluk farkından yararlanılarak ayrılması üzerine proses geliştirme çalışmaları da yapılmaktadır Beckman (1993).

2. 4 Plastik Atık Geri Kazanımı

Değişik amaçlar için kullanılan plastik malzemeler, kullanım oranlarına göre atıklar oluşturmaktadırlar. Bu atıkların bertaraf ı ekonomik açıdan önemli problemler meydana getirmektedir. Özellikle son yıllarda artan çevre bilinci ve kaynakların daha etkin ve ekonomik kullanımı, bu malzemelerin değerlendirilmesine yönelik çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Avrupa Birliği ülkeleri ve gelişmiş Dünya devletlerinde geri dönüşümle yeniden değerlendirilebilecek plastik malzemelerin (termoplastikler) kullanılması yönünde özendirici, hatta parasal yaptırımlar uygulanması yönünde yasal zorunluluklar getirilmiştir. Ayrıca, oluşan bu plastik atıkların çevre üzerinde oluşan etkilerini azaltmak ve ekonomik özelliklerini arttırmak için, toplama, nakliye, toprağa gömme, vs. gibi masrafların azalmasına paralel olarak geri kazanımın yakın bir gelecekte daha ekonomik proseslerle yapılabilir bir konu olacaktır.

Kağıt, metal, cam gibi katı atıklara uygulanan geri kazanım yöntemleri günümüzde çok yaygın olarak kullanılmakta ve bu işler için toplama sektörleri oluşturulmaktadır. Katı atıklar içinde önemli bir yüzdeye sahip olan plastikler ise oluşan atığa göre ancak çok küçük oranlarda bölgesel değerlendirmelere tabi tutulmaktadır.

Kaynakların etkin kullanıma katkısı ve zamanımızda oluşan çevre bilincinin baskısı ile plastiklerin geri kazanımı oldukça önemli bir hale gelmiştir. Plastik atıkların giderilmesinde bugüne kadar uygulanabilir ekonomik bir yöntem (kağıt, metal ve cam

sanayilerinde olduğu gibi) ortaya konulamadığından geri kazanım için yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Başta ABD olmak üzere Dünyanın bir çok ülkesinde plastiklerin geri dönüşümünü sağlamak amacıyla müşterileri yönlendirmek için fazla tüketilen plastikleri atık haline geldiklerinde, diğer katı atıklardan ayıklamak için numaralandırma yöntemi uygulanmaktadır. Örneğin PET için 1, YYPE için 2, PVC için 3, AYPE için 4, PP için 5, PS için 6 ve tüm diğer plastikler için 7 sayısal kodları verilmiştir Hegberg (1993).

Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin geri dönüşümü ve değerlendirilmesi konusunda başlıca dört ana yöntem uygulanmaktadır. Bunlar yöntemler aşağıda kısaca tanımlanmışlardır;

Birincil Geri Kazanım: Kullanılan plastiklerin temizlenip işlenerek, aynı amaçlı kullanılan ürünlere dönüştürülmesidir.

İkincil Geri Kazanım: Kullanılan plastiklerin temizlenip işlenerek, farklı amaçlı kullanılan, ikincil ürünlere dönüştürülmesidir.
Üçüncül Geri Kazanım: Plastik atıkların, kimyasal işlemlere tabi tutularak bozundurulması ve yeni kimyasal maddelere dönüştürülmesidir.

Dördüncül Geri Kazanım: Plastik atıkların, enerji elde edilmesi amacıyla yakılmasıdır.

Bu proseslerden birincil ve ikincil geri kazanım prosesleri, özellikle termoplastiklerin tekrar kalıplanarak yeni mamullerin üretimi olarak tanımlanmaktadır. Ekonomik olarak bu geri kazanım yöntemleri avantajlı görünmekle birlikte, plastiklerin tekrar eritilip kalıplanması sırasında esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan fiziksel özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Bu yöntem ile geri kazanımda sürekli aynı mamulü elde etmek mümkün olamamakta ve her işlemde ürün kalitesinde düşme olmaktadır. Bu nedenle birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlı gözükmektedir.

Üçüncül veya kimyasal geri kazanım ise üzerinde en çok çalışılan geri kazanım prosesidir. Bu yöntemde plastik atıklar kimyasal işlemlere tabi tutularak bozun durulmakta ve yeni kimyasal maddeler elde edilmektedir. Dördüncül geri kazanım prosesinde ise plastik atıklardan enerji elde edilmesi amacıyla değerlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu proseste plastik atıklar uygun ortamlarda yakılmak suretiyle ısı enerjisi elde edilmektedir.

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

Dördüncül Geri Kazanım, plastik atıklardan ısı elde etmek için yapılan bir yakma işlemidir. Burada plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır. Özellikle son yıllarda çıkan çevresel kanunlar ve diğer yaptırımlar sebebiyle en son düşünülmesi gereken bir yöntemdir. Diğer yandan atıkların yakılması sonucu meydana gelecek toksik özelliğe sahip baca gazları ile sürüklenen furan, dioksin ve ağır metal buharları gibi zararlı etkileri bulunan gazlar insan sağlığı açısından da tehlikelidir. Bu gazları zararsız hale getirmek için kurulması gereken tesislerde ekonomik olarak son derece külfetli olduğundan, yakma yöntemi en kötü değerlendirme olarak nitelendirilmektedir. Ayrıca, bir takım üretimlerde potansiyel kaynak olarak kullanılabilecek plastik atıkların yakıt olarak düşünülmesi yerine geri kazanım sonucu daha değerli kimyasallara dönüştürülerek değerlendirilmesi, ekonomik açıdan katkı sağlayacaktır.

Yurdumuzda da geri kazanım uygulamaları genelde birincil ve ikincil geri kazanıma yöneliktir. Kentsel atıklardan elle toplanan termoplastikler yeniden değerlendirmek üzere temizlenip granül hale getirilmektedir.

Kentsel ve endüstriyel atık plastiklerin bertaraf ı, atıkları toprağa gömerek, yakarak, ve malzemeyi doğrudan geri dönüşüm prosesi ile değerlendirerek yapılmaktadır. Atık plastikleri toprağa gömme ve yakma işlemleri maliyetin yüksek oluşu, biyolojik bozunma ve kaybolma hızlarının çok düşük olması sebebiyle istenmez. Malzemeyi direk geri dönüşüm prosesine tabi tutarak geri kazanmaya çalışmak uygun bir yöntem olmakla birlikte, bundan elde edilen yeni plastik malzemeler, orijinal plastik malzemelere göre daha ucuz olmaktadır. Bunlara alternatif bir strateji olarak kimyasal geri dönüşüm özellikle son yıllarda hızlı bir gelişme göstermiştir. Geliştirilen bu yöntemle atık polimerler temel petrokimyasal ürünlere veya sıvı yakıt türü yeni kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Kimyasal geri dönüşümde iki temel proses olan ısıl ve katalitik proseslerle atık plastikler bozundurulmaktadır.

2. 4. 1 Plastik atıkların kimyasal (üçüncül) geri kazanımında uygulanan prosesler

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

Çözücülü ortamda yapılan ısıl parçalanmalar, kullanılan çözücünün, inert veya reaktif olması durumuna göre de sınıflanabilmektir. Çözücüsüz ortamda yapılabilecek ısıl parçalama çalışmalarını piroliz başlığı altında toplayabiliriz. Pirolizde de ortamlar inert, indirgen ve oksidatif olabilmektedir. Piroliz çok fonksiyonel önemli bir uygulama olduğundan ayrı bir başlık altında incelenmiştir.

2. 4. 1. 1 Piroliz

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemi olarak tanımlanır. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren zincirlerde kırılmalar olmakta ve değişik büyüklükte yeni moleküller oluşmaktadır. Oluşan bu moleküllerin çoğu radikal karakterli olduğu için kendi aralarında bir seri tepkimeler vererek gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşebilmektedir. Piroliz ısıtma hızı ve piroliz ortamı bakımından alt gruplara ayrılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınçlı veya vakumlu, inert, indirgen veya yükseltgen ortamlar olarak sınıflandırılır.

Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde birincil parçalanma ürünleri birleşerek ikincil ve üçüncül ürünlere dönüşmektedir.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir.

2. 5 Oksidasyon

Organik moleküldeki yükseltgenme reaksiyonları genellikle oksijen içeriğinin artması ya da hidrojen içeriğinin azalması ile ilgilidir. Bu tarz yükseltgenme reaksiyonları oksidasyondur. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları katılma, eliminasyon ve sübstitüsyon reaksiyonları ile birlikte yürüyen değişimleri içerir. İnorganik kimyada yükseltgenme elektron kaybetme; indirgenme ise elektron kazanma olarak tanımlanır.

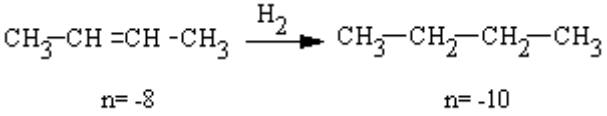
Organik bileşikler de yükseltgenme reaksiyonlarına girerler; ancak bunlar için tam bir elektron transferinden söz etmek mümkün değildir.

Elementel atomun yükseltgenme sayısı 0 kabul edilir. Karbonun kendinden daha elektronegatif bir grupla bağ yapması yükseltgenme; daha az elektronegatif bir grupla bağ yapması ise indirgenme olarak isimlendirilir. Organik bir bileşiğe hidrojen bağlanması her zaman bir indirgenmedir.

- Karbon – Karbon bağları oksidasyon sayısını değiştirmez.

  Örnek: CH_4 (n= -4); CO_2 (n= +4); CCl_4 (n= +4); CH_2-Cl_2 (n = -2+2= 0)

- Hidrojenasyon (çift bağa H_2 katılması) bir indirgenmedir.



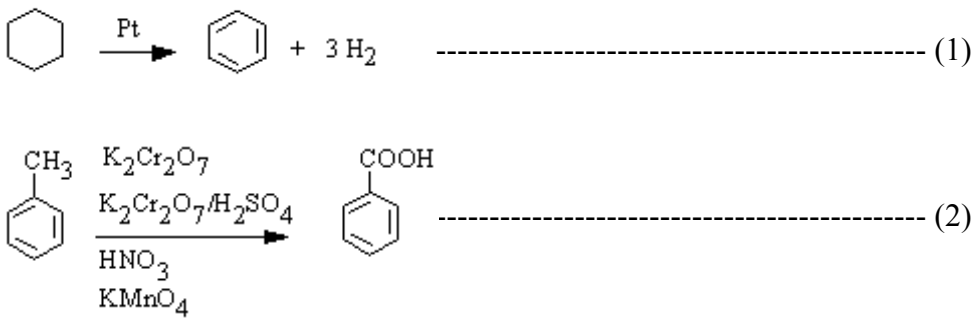
(2e- almış)

- Karbonun yanması, organik bileşiklerde önemli bir yükseltgenme reaksiyonudur.



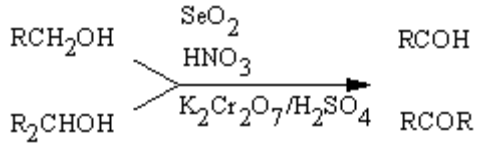
(8e- vermiş)

Aşağıda yükseltgenme reaksiyonları örnekleri gösterilmiştir.

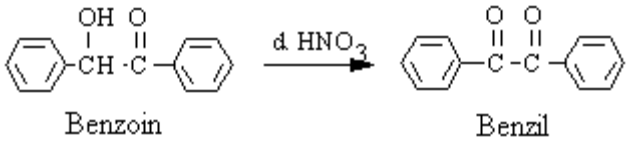


---------- (1)

---------- (2)

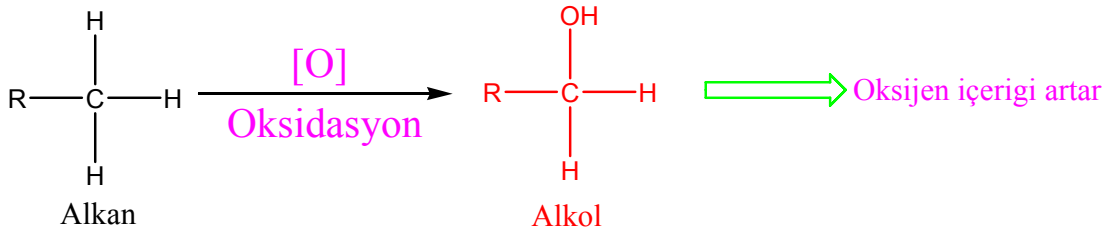


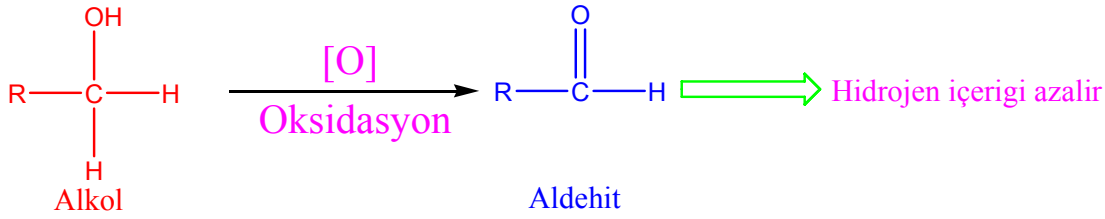
---------- (3)

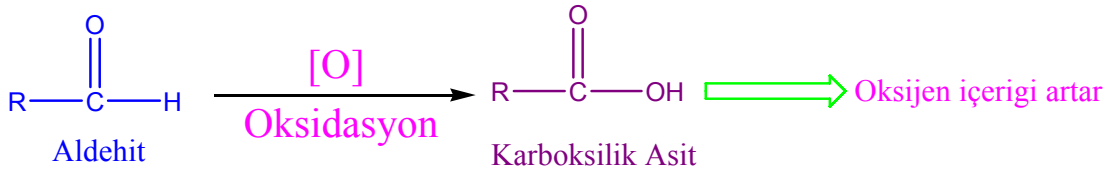


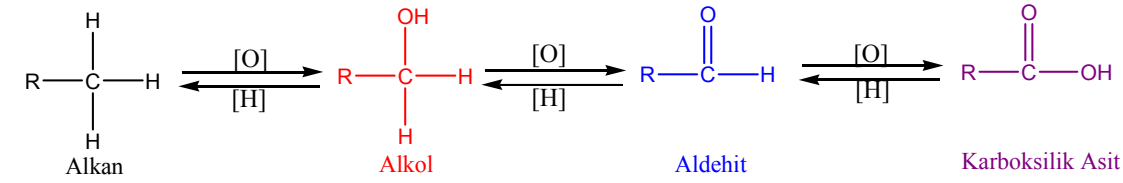
---------- (4)

Aşağıda sırasıyla Oksidasyon sonucunda Alkandan Alkol, Aldehit, Karboksilik Asit dönüşüm tepkimeleri verilmiştir.









Alkan — Alkol — Aldehit — Karboksilik Asit

En Düşük Oksidasyon Seviyesi

En yüksek Oksidasyon Seviyesi

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

Parafin oksidasyonu, 120-160^{o}C'da hava akımında mangan ve sodyum tuzları karışımı kullanılarak Mn:Na = 1 : (1-10) oranında hazırlanan katalizör kullanılarak yapılır. Parafin oksidasyonu ile Sentetik Yağ Asitleri (Synthetic Faty Acid) (SFA) üretimi yapan tesisler, oksidasyon basamağının düşük seçimliliği (yaklaşık %50) gibi, bir geri devir oranına sahiptir. Proses çok fazla miktarda yan ürün oluşturmaktadır (1 ton asit için 8 m^{3}'den fazla miktarda) ve düşük kalitede C_1-C_{30} aralığında oldukça geniş bir asit karışımı vermektedir.

Aldehitlerin sıvı fazda oksidasyonu, 50-70^{o}C sıcaklık aralığında Co, Ni, Mo, V, W, Sn ve diğer metal tuzlarının katalizör olarak kullanılması ile yapılmaktadır. C_{12} ve daha yüksek aldehitlerin oksidasyonunda, ürün veriminin kayda değer artışı (% 15'in üstünde) asit dönüşümünün azalmasına yol açar. Dolayısıyla prosesin etkin bir şekilde uygulanabilmesi için, C_{11} karbon sayılı aldehitlerden daha yüksek aldehitler kullanılmamalıdır.

Alkollerin alkali eriyik ortamında oksidasyonu, (C_9-C_{11}, C_{12}-C_{15}, C_{16}-C_{19} fraksiyonu şeklinde) 170-180^{o}C sıcaklık ve basınç altında (yaklaşık 30 MPa) sıvı halde alkolleri

elde etmede uygulanır. Bu prosesle yüksek verim (%96 üzeri) ve iyi kalitede asit elde edilir.

2. 6 Doymuş Hidrokarbonlar, Alkanlar (Parafinler)

Parafinler, genel formülü C_nH_{2n+2} olan moleküllerdir. Doğal olarak yer gazı ve petrolde bulunurlar. Arıtılmış petrol ürünlerinde (rafine edilmiş), düz zincirli (n-parafin), dallanmış (i-parafin) oldukları gibi, genel formülleri C_nH_{2n} olan sikloalkanlar şeklinde de bulunurlar. Parafinlerin reaksiyona girme yetenekleri azdır.

Oda sıcaklığında C_1-C_4 arası olanlar gaz, C_5-C_{25} arası olanlar sıvı ve daha çok karbon sayılı olanlar katıdır. Parafinler, tuz gibi sert katılardan olmayıp, mum gibi yumuşak katıdırlar. Suda çözünmezler, benzen, hekzan, karbon tetraklorür vb... gibi organik çözücülerde çözünürler. Erime ve kaynama noktaları aynı karbon sayılı diğer organik bileşiklerinkinden daha düşüktür. Çünkü alkanlar apolar bileşiklerdir, molekülleri arasında sadece zayıf Van Der Waals bağı vardır. Molekül büyüdükçe hem kaynama hem de erime noktaları yükselir. Genelde, her bir CH_2 artışına karşı K.N. 30^oC artar. Erime noktaları ise daha az artar.

Alkanlar, alkenler veya alkinlerden katalitik hidrojenasyonla elde edilebilir. Bu reaksiyonlarda, ince dağılmış nikel (Raney nikel) veya gözenekli karbon, baryum sülfat, silika jel gibi uygun bir katı destek maddesi üzerinde ince dağılmış palladyum (Pd), veya platin (Pt) kullanılabilir.

2. 6. 1 Parafinlerin izomerleri ve endüstriyel değerleri

n-parafinler :

Parafinik ham petrolden özel yöntemlerle elde edilen ürün, kendisine yüksek saflık özelliği kazandıran düz zincirli yapıya sahiptir. Düz zincirli ve dallanma göstermeyen

hidrokarbon karışımı parafinlere n – parafinler denir. N-Parafinler toksik olmayan yapılarından dolayı insan ve çevre sağlığı standartlarına uygundurlar. Çevreye zarar vermeden toprakta çözünebilme (Biodegradable özelliği) özelliğinden dolayı da biyolojik çözünme sonrası herhangi bir zararı yoktur.

n-parafinlerin başlıca özellikleri:

- Kokusuz olmaları,
- Uçuculuk özelliklerinin çok düşük olması,
- Yüksek yanma noktası ve yüksek alevlenme noktası ile daha güvenli çalışma ortamı sağlamaları,
- Non - toksik yapıya sahip olmaları.

n – parafinler bu özellikleri ile aşağıdaki amaçlar için sanayide kullanılmaktadır;

- Alüminyum haddelemede baz yağı,
- Boya sanayiinde,
- İnsektisit formülasyonunda çözücü,
- Mobilya cilası formülasyonunda hammadde,
- Madeni yağ imalinde viskozite inceltici,
- Metal işlem sanayinde,
- Mum yapımında,
- Kimya sanayinde temizlik solventi olarak,

İzo – Parafinler:

Düz zincirli olmayan dallanmış yapıdaki hidrokarbon karışımı parafinlere denir. Yüksek saflıkta olan izo – parafinler, düşük kokulu olma özelliği, çok iyi solvent olma özelliği

(çözücü özelliği), iyi oksidasyon stabilitesi, deri ve cilde uyumlu olup tahriş etmeme özelliklerine sahiptir. Aşağıda izo – parafinlerin kullanım alanları verilmiştir:

Izo – parafinlerin kullanım alanları;

- Kozmetik preparatların hazırlanmasında,
- Ayakkabı ve mobilya cilası üretiminde ,
- Temizlik ürünleri üretiminde,
- İnsektisit çözücü üretiminde,
- Boya sanayiinde,
- Matbaacılıkta.

2. 7 Alkenler (Olefinler)

Alkenler C=C çift bağı içeren organik bileşiklerdir. Formülde birbirine eşit iki bağ çizgisi ile gösterilen alken çift bağı, gerçekte biri σ diğeri π olan iki farklı kimyasal bağdan oluşmuştur.

Alkenlerin fiziksel özellikleri alkanların ki ile benzerdir; kaynama noktaları ve erime noktaları molekül büyüdükçe büyür; suda çözünmezler organik çözücülerde çözünürler ve sıvı yoğunlukları küçük moleküllü alkenler de 0.5 g/ml den başlar ve en yüksek 0.8' e kadar çıkar. Alkenler katılma reaksiyonları verirler, katalitik ortamda hidrojen katılmasıyla alkanlara dönüşebilirler.

2. 8 Kaynak Özetleri

Polietilen plastiklerin ısıl piroliz sonrası sıvı ürün olarak elde edilen olefin ve parafin karışımını, katalitik olarak sürekli bir reaktörde oksidasyona tabi tutarak alkol, aldehit, keton, karboksilli asit elde sinin amaçlandığı bu çalışmada, kaynak olarak incelenen literatürlerde araştırma grupları ağırlıklı olarak, polimerlerin parçalanması ve elde

edilen ürünlerin sınıflandırılması, sıvı veriminin ve gaz veriminin değişim koşullarının incelenmesi konularına değinmişlerdir. Bazı araştırma grubunda ise istatistiksel verilere ağırlık vermiştir. Bu alandaki çalışmalar, özellikle gelişmiş dünya ülkelerindeki atık plastiklerin hangi oranda oluştuğu ve oluşan bu atıkların nasıl ve ne kadarının geri dönüşüme uğratıldığı bilgileri üzerinde yapılmıştır.

Kimyasal proseslerle üretilen plastikler, insan yaşamında çok yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. İngiltere'de yılda yaklaşık 29 milyon ton kentsel atık oluşmakta (kişi başına yaklaşık yarım ton) ve 1999'da ambalaj sanayinde kullanılan yaklaşık 4 milyon ton plastik malzemenin iki milyon tonu toprağa gömülmek suretiyle bertaraf edilmektedir (Ali, 2002).

Avrupa Plastik Üreticileri Federasyonu (APME) tarafından 1998 yılında yayınlanan bir raporda, plastiklerin yaklaşık %41' inin ambalaj sektöründe kullanıldığı vurgulanmaktadır. Diğer kullanım alanları içinde yapı ve inşaat sektörü %19, ev gereçleri %18, otomotiv endüstrisi %7, elektrik- elektronik %8, ziraat sektörü %3' lük bir oran oluşturmaktadır (Mastral, 2002).

Plastik atıkların büyük bir kısmını poliolefinler oluşturmaktadır. Katı atık yönetimi dünya genelinde özellikle de Kuzey Amerika'da kritik bir seviyeye ulaşmıştır. Sadece ABD'de 2000 yılında yaklaşık 172 milyon ton katı atık oluştuğu belirtilmektedir. Bu atıkların önemli bir kısmı toprağa gömülmek suretiyle ortadan kaldırılmaktadır. Ağırlıkça yaklaşık %11 gibi bir oranı oluşturan atık polimerler, atıkların yaklaşık %21'ini oluşturmaktadırlar. ABD'de yılda yaklaşık 30 milyon ton plastik üretilmekte, bunların üçte ikisinden fazlası tarım sektöründe kullanılmaktadır (Scott, 1999).

Avrupa'da tek tip atık plastiklerden yılda yaklaşık 15 milyon ton oluşurken ABD'de bu oran 29 milyon ton, Japonya'da ise yaklaşık 15 milyon tondur. Plastik atıkların toprağa gömülmek suretiyle bertaraf edilmesi, yakın ve uzak gelecekte ne tür sorunlar meydana getireceği ve maliyetinin çok yüksek olması sebebiyle kısıtlanmaktadır (Karayıldırım, 2001).

ABD'de 1960 yılında 88 milyon ton katı atık oluşurken bu değer 1994 yılında 214 milyon tona, 1996'da ise 210 milyon tona ulaşmıştır. Bu atıkların yaklaşık %27'si geri dönüşüm yapılarak tekrar kullanıma sunulmuş, %55'i toprağa gömerek imha edilmiş ve %17'si de inşaat alanlarında değerlendirilmiştir. Bu kentsel plastik atıklar içinde PET ve YYPE yaklaşık %80 gibi yüksek bir oran oluşturmaktadır (Kumar, 1999).

İstatistiği değerlendirmeleri içeren yayınlardan sonra temel plastikler ve bozundurma çalışmaları hakkında bilgiler verilmeye çalışılmıştır. Bu yayınlar incelendiğinde, bozun durulan plastik atıkların çoğunlukla Polietilen kaynaklı olduğu görülmektedir. Polietilen plastiklerin bu kadar fazla incelenmesinin başlıca sebebi, kullanım alanlarının çok yaygın olması ve geri dönüşümlerinin yapılabilirliğidir. Ayrıca bu yayınlardan, bozun durma (katalitik veya katalitik olmayan) proseslerinde elde edilen ürünlerin büyük bir kısmının hidrokarbon karışımı (alkan, alken, vs.) olduğu görülmektedir. Bazı özel reaksiyon koşullarında (plastiğin karakterine bağlı olarak) aromatik bileşenlerin de oluştuğu bildirilmektedir. Yayınlarda bozundurma amacıyla kullanılan katalizörlerin özellikle asit karakterli zeolitler olduğu görülmektedir.

Karaduman vd. (1997), karışık halde bulunan plastikleri yoğunluk farkından yararlanarak birbirinden ayırmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada AYPE, YYPE, PS-köpük, PS-yoğun, PET ve PVC'den oluşan altı değişik yoğunluktaki plastiği yoğunluk farkından faydalanarak birbirinden ayırmayı başarmışlardır. Çalışmada ayırma ortamı olarak hafif ortam için alkol-su karışımı ($d<1,0$ g/cm^3), yoğun ortam ($d>1,0$g/cm^3) için de $ZnCI_2$ karışımı kullanılmıştır. Sonuç olarak hafif ortamda AYPE, YYPE ve PP karışımı, yoğun ortamda ise PS, PVC ve PET karışımı çöktürme- yüzdürme prensibi ile birbirlerinden tamamen ayrılmışlardı.

Anderson *et al.* (1997), YYPE ve karışık plastik atıkların ısıl ve katalitik bozundurulmasını farklı reaktör tiplerinde çalışmışlardır. Deneyler, 27 cm^3'' lük borusal bir reaktörde ve 150 cm^3'' lük otoklav reaktörde 400-435^{o}C sıcaklık aralığında 60 dk' lık reaksiyon süresince azot ve hidrojen gazı atmosferinde yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda $TiCI_3$ ve HZSM–5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. Her iki plastik türü

için de 435^{o}C sıcaklık ve 150 cm^{3}' lük otoklavda $TiCI_3$ katalizörü varlığındaki bozundurulma sonucunda yağ veriminin YYPE için %88.7, karışık plastik örnekleri için %86.6 olduğu kaydedilmiştir. Aynı çalışmada azot gazı atmosferinde yapılan deneylerin (ısıl) hidrojen atmosferine göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. $TiCI_3$ katalizörü ile YYPE' nin bozun durulmasında en yüksek yağ verimi %88.7, HZSM-5 zeolit katalizörü ile yapılan deneylerde ise yağ verimi %77.8 olarak elde edilmiştir. $TiCI_3$ katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen yağ fraksiyonunda %84 oranında n-parafinler, HZSM–5 katalizörü ile yapılan çalışmalarda ise elde edilen yağ fraksiyonunda yaklaşık %34 oranında hoş kokulu ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiş ve bunların yaklaşık %22' sinin naftalin ve naftalin türevli bileşenler olduğu belirtilmiştir.

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

Ishihara *et al.* (1990), Polietilen plastikleri kesikli ve sürekli çalışan bir reaktör sisteminde ısıl ve katalitik olarak bozundurmayı amaçlamıştır. Çalışmada, sürekli sistemde çalıştırılan 370 mm uzunluğunda ve 27 mm çapında silindirik reaktör kullanılmıştır. Gazlaştırma prosesi süresince polimerin bozundurulmasının sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada polietilenin bozundurulmasından elde edilen ürünlere oligomer halkalarının uzunluğunun etkisi direkt olarak bulunamamış, fakat sıvı fraksiyonun ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (Mw) 200-400 arasında olduğu belirtilmiştir. 430^{o}C sıcaklıkta katalizör (%13 Al_2O_3) varlığında gaz dönüşümü yaklaşık

%72, iken bu oranın katalizör kullanılmadığında %7 civarında gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Williams *et al.* (1998), AYPE'nin bozundurularak petrokimyasal ürünlere dönüşümünü araştırmıştır. Çalışmada, akışkan yataklı bir reaktör de kullanılmış, sıcaklık 500-700^{o}C aralığında değiştirilerek ürün dönüşümüne ve dağılımına etkisi tartışılmıştır. Gaz ürünün temel bileşenlerinin H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, C_3H_6, C_4H_{10} ve C_4H_8 olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürün dönüşümünün hızla arttığı ifade edilmiştir. AYPE' nin pirolizi ile elde edilen yağ ve vaks fraksiyonlarının analizi neticesinde bu fraksiyonların temel bileşenlerinin alifatik yapılı alkan, alken ve alkadienler olduğu, ayrıca sıcaklık artışı ile bu ürünlerin konsantrasyonunda düşüş olduğu belirtilmiştir. Yağ fraksiyonunda sıcaklığın 700^{o}C üzerinde olduğu koşullarda tek halkalı aromatik bileşenlerin derişiminin arttığı ve polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlendiği bildirilmiştir.

Ding *et al*. (1997), YYPE ve kullanım sonrası oluşan plastik atıkların ısıl ve katalitik bozundurulmasını amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada, 27 cm^3 hacimli bir tüp ve 150 cm^3 hacimli bir otoklav reaktör kullanılmıştır. Plastiklere, 400-435^{o}C sıcaklık aralığında azot ve hidrojen gazı atmosferinde ısıl ve katalitik olarak bozundurma yapılmıştır. Katalizör olarak $TiCl_3$ ve HZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. YYPE ve plastik atıkların her ikisinde de 430^{o}C sıcaklığa kadar fazla bir bozunma olmazken, katalitik ortamda $TiCI_3$ varlığında 435^{o}C sıcaklıkta YYPE' nin %88.7, plastik atıkların %86.6 oranında bozunduğu gözlemlenmiştir. HZSM-5 katalizörü varlığında ise bu oranların daha düşük olmasının yanı sıra gaz ürün veriminin YYPE için %21.2, plastik atıklar için %17.6 oranında gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca HZSM-5 katalizörü varlığında aromatik hidrokarbonların $TiCI_3$ ortamına göre daha yüksek oranda oluştuğu vurgulanmıştır.

Pinto *et al.* (1999), atık plastiklerin dünya genelinde tehlikeli miktarlardaki birikimlerinin çevre üzerinde olumsuz etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, plastik atıkların pirolizi ile değişik yapılardaki hidrokarbonların üretimini

amaçlamışlar ve bu atıkların petrokimya endüstrisinde kullanılmasının, ekonomik olarak geri kazanımlarının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Plastik atıkların bozundurulmasından elde edilen ürünlerin, atıkların bileşimine bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Polietilen bozundurulmasında alkanların fazla miktarda oluştuğu, polistiren bozundurulmasında daha çok yüksek aromatiklerin oluştuğu ve polipropilen bozundurulmasında alkenlerin fazla miktarda oluştuğunu ileri sürülmüştür. Bunun yanında polistiren ve polipropilen bozundurulmasında elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oktan sayılı olduğu belirtilmiştir.

Pinto *et al*. (1999), yaptıkları diğer bir çalışmada ise atık plastiklerin pirolizinden elde edilen ürünler üzerinde katalizör etkisini araştırmışlardır. Çalışmada katalizörün ürün seçimliliğinde önemli etkilerinin olduğu ifade edilmiştir. Deneylerde katalizör kullanılması ile toplam dönüşüm oranının %90' dan yüksek olduğu ve sıvı ürün veriminin gaz ürün veriminden daha yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak $ZnCI_2$ ve NH_4Y kullanılmış ve sonuçta sıvı ürün verimi %90' ın altına düşmüş, gaz ürün verimi ise artış göstermiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonunda, destillenen sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıklarının 270^oC' nin altında olduğu ve kalan bakiyenin kaynama sıcaklığının 270^oC' den daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Onu *et al*. (1999), HZSM-5 ve modifiye edilmiş PZSM-5 katalizörlerini kullanarak polietilen ve polipropilenin ısıl ve katalitik bozundurulmasını incelemişlerdir. Gaz ve sıvı ürünlerin bileşiminin katalizörlerin asiditesi ve sterik etkilerine ve polimerin tipine bağlı olarak farklılık gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Çalışmada gaz ürünün daha çok C_3 fraksiyonu içerdiği ve sıvı ürünlerin bileşiminin temelde aromatik yapılardan oluştuğu belirtilmiştir. Katalitik bozundurma ile gaz ürün veriminin artış gösterdiği ve sıvı ürün veriminin düştüğü, ayrıca bu ürün bileşimlerinin ısıl bozundurma ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir.

Sakata *et al*. (1999), polietilen ve polipropilenden oluşan plastik karışımının, (PE 430^oC, PP 380^oC) ısıl ve katalitik olarak fueloil' e dönüşümünü kesikli çalışan bir

reaktör sisteminde araştırmışladır. Çalışmada asit karakterli katalizörler olarak Silika - Alümina, (SA1 : SiO_2/Al_2O_3 = 83,3/16,7 ve SA2 : SiO_2/Al_2O_3 = 21,1/78,9), zeolit ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 98,3/1,70) ve asit karakterli olmayan katalizörler olarak silika (FSM) (SiO_2/Al_2O_3 = 100/0) katalizörleri kullanılmıştır. Katı, sıvı ve gaz ürün verimi; sıvı ürünlere dönüşüm oranı ve kaynama noktası aralıkları dağılımı, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda incelenerek karşılaştırılmıştır. Çalışma, katalizör bileşiminin belirlendiği birinci aşama, katalizörlerin plastiklerin bozunması üzerine etkilerinin incelendiği ikinci aşama ve son olarak polietilen ve polipropilenin tekrarlanabilen kesikli operasyonlarla bozundurulmasında katalizörlerin geliştirilmesi olan üçüncü aşamadan oluşmaktadır. PP' nin SA1 katalizörü üzerinde sıvı fazda bozundurulmasında sıvı hidrokarbon verimi ağırlıkça yaklaşık %69 oranında gerçekleşirken bu ürünlerin kaynama noktalarının 36-270^oC arasında değiştiği ve aynı zamanda bu fraksiyonun temel bileşiminin C_6-C_{16} n-parafinlere benzediği belirtilmiştir. Bu sıvı hidrokarbonların ihtiva ettiği karbon sayısı aralığının, otomobil yakıtı olarak kullanılan yakıta benzediği ileri sürülmüştür. Aynı plastik için katalizörün buhar fazda olması durumunda sıvı ürün veriminin %54' e kadar düştüğü ve dönüşümün daha yavaş olduğu gözlenmiştir. Asit karakterli ZSM-5 katalizörlerin kullanıldığı koşullarda gaz ürüne dönüşümün daha fazla olduğu gözlenmiş ve sıvı ürün dönüşümünün azaldığı görülmüştür. Asit karakterli olmayan silikanın (FSM) PE ve PP' nin bozundurulmasında kullanılması, asit karakterli SA1 katalizörüne göre sıvı ürüne dönüşüm oranının daha yüksek olmasını sağladığı gösterilmiştir. Bu katalizör varlığındaki bozunmada elde edilen sıvı ürün yapısının daha çok kerosen ve dizel yakıtlara benzediği ileri sürülmüştür. SA1' in tekrar kullanımı hızlı bir şekilde deaktivasyona ve katalizörde koklaşmaya neden olmuştur.

Kiran *et al.* (2000), polietilen (PE) ve polistiren (PS) kullanarak plastiklerin termal davranışlarının tespit edilmesi konulu bir çalışma yapmışlardır. Plastiklerin termal davranışlarının görmek için Grey-King piroliz cihazı ve Termogravimetrik (TGA) analiz cihazı kullanmışlardır. Deneyde 5g örnek alınarak 5^oC/dk' lık ısıtma programıyla piroliz gerçekleştirilmiştir. Gaz, sıvı ve vaks (kremsi, mumsu yapıda) olarak 3 grup ürün elde edilmiştir. Ürünler gaz kromotografi-kütle spektrometresi (GS/MS) ve NMR' da analizlenmiştir. PE için kütle kaybının başladığı sıcaklık 398^oC, yarılanma sıcaklığı

449^{o}C, maksimum bozunma hızının görüldüğü sıcaklık 465^{o}C ve PE' in tamamen gaz, sıvı ve vaks ürünlere dönüştüğü sıcaklık 475^{o}C olarak belirlenmiştir.

Scott *et al.* (1999), plastik atıklardan sıvı yakıtların elde edilmesi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışma, kesikli bir reaktör sisteminde, çözücülü ortamda, zeolit katalizörü üzerinde, 350-450^{o}C sıcaklık aralığında ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bozunmuş büyük moleküllü hidrokarbonların kaynama noktalarının 525^{o}C' nin altında olduğu belirlenmiştir. Deneylerde polietilen ve polipropilen ayrı ayrı ve karışım halinde reaktöre beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda, plastiğin toplam olarak gaz ve sıvıya dönüşüm oranının genelde %90-98 arasında gerçekleştiği belirtilmiştir. %20-55 arasındaki oranın gaz ürün olduğu ve büyük miktarda propilen ve bütilen içerdiği, kalan ürünlerin %32-70 arasındaki oranında alınan yağ veriminin temelde hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ileri sürülmüştür. Bunun yanında çok az miktarda destillenemeyen koklaşma ürünü gözlenmiştir. Karışık plastik beslemenin yüksek dönüşümde fazla etkili olmadığı ifade edilmiştir.

Walendziewski and Steininger (2001), polietilen ve polistiren atıkların ısıl ve katalitik krakingini hidrojen atmosterinde bir otoklavda çalışmışlardır. Elde edilen ürünler analizlendiğinde yapılarının, doymamış hidrokarbonlar, kaynama noktalarının dizel yakıtı kaynama noktası aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünleri Pt katalizörlüğünde, gazolin ortamında hidrojenasyona tabi tutmuşlardır. Atık poliolefinlerin ısıl krakinginde optimum sıcaklığın 410-430^{o}C aralığında olduğu ve katalitik prosesin daha düşük sıcaklıklarda (390^{o}C) gerçekleştiği, reaksiyon süresinin ise 1.5 saat olduğu belirtilmiştir. Gaz ürünlerin %90'ından fazlasının ve sıvı ürünlerin, kaynama sıcaklıklarının 360^{o}C' den düşük olduğu bulunmuştur.

Bagri *et al.* (2002), zeolit katalizörü kullanarak AYPE'nin pirolizini ve piroliz ürünlerinin verimini araştırmışlardır. Çalışmada hidrokarbon gazlarının ve sıvı veriminin katalitik ortamda sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Çalışmada iki kısımdan oluşan sabit yataklı bir reaktörü dairesel bir fırına yerleştirerek piroliz yapmışlardır. Birinci reaktörden çıkan piroliz ürünleri reaktörün ikinci kısmına alınarak

burada Y-Zeolit ve ZSM-5 katalizörü ile temas ettirilmektedir. PE 500^{o}C' de pirolizle bozundurulduktan sonra katalizör yatağı 400, 450 ,500 550 ve 600^{o}C sıcaklıklarda tutulmuştur. Elde edilen ürünlerin temel yapısının alifatik bileşenler, alkadienler, alkanlar ve alkenler den oluşan hidrokarbon karışımı olduğu belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadığı zaman aromatik hidrokarbon oranının çok az olduğu katalizör kullanıldığı zaman ise aromatik bileşimli ürünlerin oluştuğu ve sıcaklık artışı ile bu oranın artış gösterdiği belirtilmişti. Aromatik ürünlerdeki tek halkalı temel bileşenlerin, toluen, etilbenzen, ve ksilenler olduğu, iki ve üç halkalı bileşenlerin ise temelde naftalin ve bunların metil türevlerinin olduğu görülmüştür. Y-Zeolit katalizörü kullanıldığında elde edilen yağ fraksiyonundaki aromatik hidrokarbonların, ZSM-5 katalizörü ile elde edilen değerlerle karşılaştırılması yapıldığında, yağ fraksiyonundaki aromatik hidrokarbonların ZSM-5 katalizörlü ortamda çok daha az oluştuğu görülmüştür.

Mastral *et al*. (2002), YYPE nin akışkan yatak bir reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Sıcaklık ve kalma süresinin, ürün dağılımı ve gaz ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Deneyler, 650, 685, 730, 780 ve 850^{o}C sıcaklıklarında 0,64 – 2,6 saniye arasındaki kalma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan toplam yirmi deneysel çalışmada YYPE azot gazı ile birlikte akışkan yatağa beslenmiştir. Azot gazı akışkanlaştırıcı ve taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deney sonuçları, bu koşulların gaz ürün dağılımına, yağ ve vaks verimi üzerine etkin olduğunu göstermiştir. 640^{o}C sıcaklıkta elde edilen temel ürünlerin krem renginde ve vaks yapılı olduğu belirtilmiştir. Bu ürünün oranı, 0.8 saniyede %79,7; 1.5 saniyede ise %68.5 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda gaz verimi 1 saniyede %11.4 oranında iken, 1.5 saniyede %31.5' e yükselmiştir. Elde edilen vaks yapısını, C_{30} ve daha yüksek karbon sayılı hidrokarbonların oluşturduğu ileri sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının hızlı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780^{o}C' da ve 1.34 saniyede %86.4 oranında gerçekleşirken aynı koşullarda yağ fraksiyonunun veriminin %9.6 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Gaz üründeki temel bileşenlerin metan, etilen ve propilen olduğu, yağlı fraksiyonun ise temelde yüksek aromatik bileşenlerden (benzen, naftalin, vs.) oluştuğu belirtilmiştir. H_2, CH_4, N_2 ve C_2H_x-C_5H_x gazları dolgulu bir kolon ve moleküler elek kullanılarak gaz kromatografi ile analizlenmiştir.

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

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

Plastik atıkların değişik ortamlarda (ısıl, katalitik, oksidatif, inert, vakum, vs.) bozundurulması ile elde edilen ürünlerin daha sonra oksidasyon, hidrojenasyon gibi yöntemler ile ekonomik önemi yüksek kimyasallara dönüştürülmeleri için son yıllarda yoğun çalışmalar başlamıştır. Ancak bu alandaki çalışmalar henüz başlangıç aşamasında olduğundan bu tezde gerçekleştirilen piroliz ürünlerinin oksidasyonuyla ilgili, bölümümüzde gerçekleştirilen Adil KOÇ' un çalışması haricinde literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında AYPE piroliz ürünlerinin daha kıymetli olan oksijenli bileşiklere dönüşümü ve bunun için uygun olan şartların incelenmesi amaçlanmaktadır.

İncelenen kaynaklardan anlaşıldığı üzere, daha önceki çalışmalarda genelde PE' nin ısıl parçalanmasına ve ürün dağılımı üzerine sıcaklığın, reaksiyon süresinin, basıncın, katalizörün, inert ve oksijen atmosferinin etkileri üzerinde durulmuştur. Son yıllarda elde edilen piroliz ürünlerinin hangi teknik ve proseslerle ekonomik önemi yüksek kimyasallara dönüştürülebileceği üzerine çalışmalar başlamıştır.

AYPE pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürünlerin daha kıymetli olan oksijenli bileşiklere dönüşümü çalışmasında temel iki deney sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemlerin her biri kendi içinde değişik kısımlardan oluşmaktadır.

Birinci deney sisteminde vakum piroliz yapılmakta ve piroliz sonucu oluşan sıvı ürünler ikinci deney sistemi olan oksidasyon deney sisteminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon sonucunda, pirolizle oluşan sıvı ürünler daha kıymetli oksijenli bileşiklere dönüştürülmektedir.

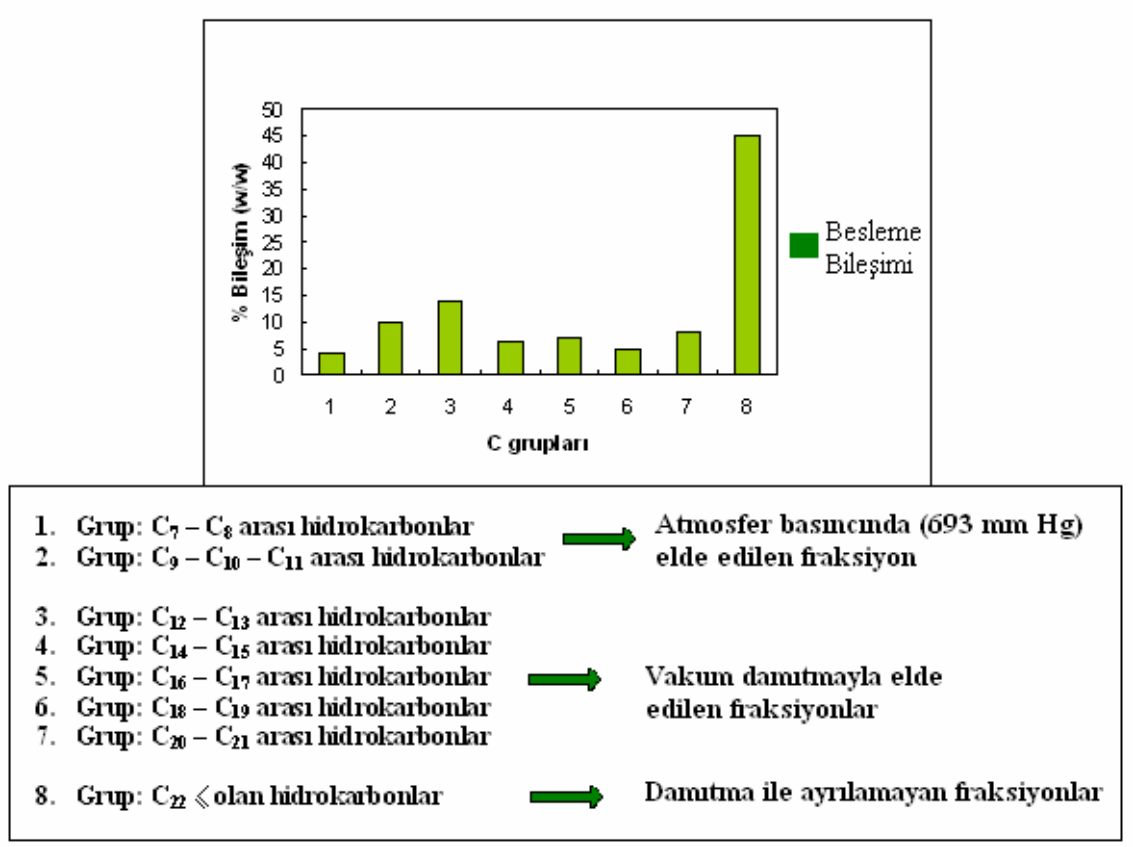
3. 1 Materyal

3. 1. 1 Piroliz deney sisteminde kullanılan AYPE

Oksidasyon deney sisteminde ham madde olarak kullanılacak olan hidrokarbon karışımını elde etmek için, piroliz deney sisteminde Petkim Aliağ' da üretilen F12 ürün kod numaralı AYPE kullanılmıştır. Bölümümüzde daha önce yapılan çalışmalarda maksimum sıvı veriminin elde edildiği şartlarda (sürekli piroliz sisteminde 300 mmHg vakum basıncı ve 450^{o}C sıcaklıkta) AYPE, ısıl parçalanmaya uğratılarak %90' ın

üzerinde alkan, alken ve alkadienlerden oluşan sıvı ve vaks ürünler, % 8 gaz ürünler ve yaklaşık % 1 katı ürün elde edilmiştir.

Elde edilen sıvı ve vaks ürünler homojen biçimde karıştırılarak oksidasyon deney sisteminde kullanılacak ham madde olarak hazırlanmıştır. Aşağıda piroliz sonucu oluşan sıvı ve vaks ürünlerin damıtılmasıyla elde edilen fraksiyonlar gösterilmiştir.

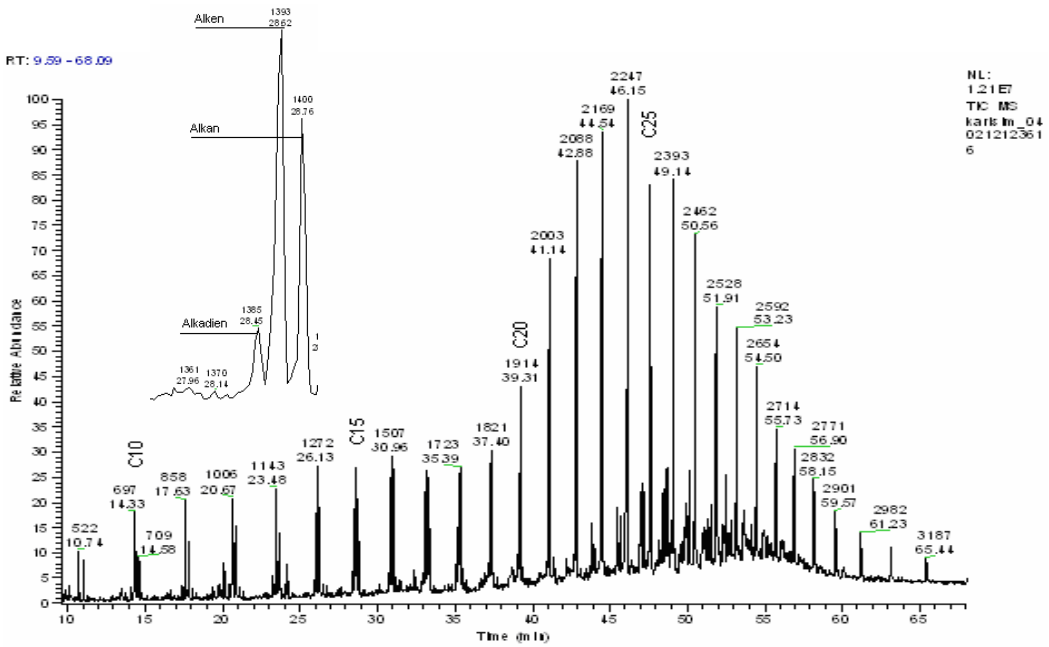


Şekil 3.1 Piroliz sıvı ürünlerinin fraksiyonları

3. 1. 2 Oksidasyon deney sisteminde kullanılan piroliz ürünleri

AYPE pirolizi sonucunda elde edilen hidrokarbon karışımında yüksek karbon sayılı ürünler oda sıcaklığında yumuşak katı görünümüne sahiptirler ve vaks olarak adlandırılmaktadırlar. Bu ürünler 40^{o}C' da tamamen erimekte ve sıvı hale geçmektedirler. Ayrıca karışımın yoğunluğu 0.75 g/ml olarak ölçülmüştür. Hidrokarbon

karışımı gaz kromotografisi kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılarak analizlenmiştir. Aşağıdaki şekil 3. 2' de hidrokarbon karışımının GC/MS kromotogramı verilmiştir.



Şekil 3. 2 Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS kromotogramı

Şekilde de görüldüğü gibi C_{20} – C_{30} arası hidrokarbonlar C_{10} – C_{20} arası hidrokarbonlardan miktar olarak daha fazla oluşmuştur. C_{20} – C_{30} arası oluşan hidrokarbonlarda yapının büyük kısmını düz zincirli hidrokarbonlar oluşturmakla birlikte az miktarda da aromatik ve siklik yapıların oluştuğu görülmektedir. Bir piki alıp büyüttüğümüzde soldan sağa doğru doymuştan doymamışa giden bir yapı söz konusudur.

Aşağıda çizelge 3. 1' de piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünlerin GC/MS kromotogramından elde edilen sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 3.1 Piroliz sıvı ürünlerinin sınıflandırılması

RT	%Alan	Molekül Adı	Molekül Formülü	Molekül Cinsi
2.77	1.68	Pentane, 2-methyl-	C_6H_{14}	Parafin
2.90	1.36	Pentane, 3-methyl-	C_6H_{14}	Parafin
2.98	27.18	Hexane	C_6H_{14}	Parafin
4.41	1.01	Heptane	C_7H_{16}	Parafin
17.63	0.90	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
20.67	0.90	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
23.48	0.98	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
26.13	1.14	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
28.62	2.26	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
30.96	1.15	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
31.10	0.93	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
33.17	0.97	3-Heptadecene,	$C_{17}H_{34}$	Olefin
33.30	0.89	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
35.29	1.09	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
35.39	1.20	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
37.28	0.98	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
37.40	1.33	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin
39.19	1.00	1-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
39.31	1.72	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
41.01	0.98	1-Pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	Alkol
41.14	3.03	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
42.76	0.91	1-Docosanol, formate	$C_{23}H_{46}O_2$	Diol
42.88	4.53	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
44.54	5.16	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
46.15	5.91	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
46.99	1.05	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
47.21	0.86	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
47.69	5.25	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin

3. 1. 3 Oksidasyon deneylerinde kullanılan katalizörler

Bakır I Oksit

Bakır çoğunlukla sülfürlerinden, özellikle de halkopirit ($CuFeS_2$) ve malahit [$CuCO_3.Cu(OH)_2$] cevherlerinden üretilir. Isıyı ve elektriği iyi iletir. Pek sert değildir, kolayca tel ve levha haline getirilebilir.

Havanın etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar ve bakır pası (jingar) olarak bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta bakırın oksitlenmesi yalnızca asitlerin etkisiyle olur. Bakır, kızıla kadar ısıtıldığında siyahlaşarak oksit verir. Bunlar; bakır I oksit Cu_2O ve bakır II oksit CuO bileşikleridir. Oksidasyon deney sisteminde kullanılan bakır hava ve sıcaklığın etkisiyle oksitlenmiş ve Cu_2O bileşiği şekline dönüşmüştür. Oksidasyon deneylerinde katalizör olarak kullanılan ve aşağıda şekil 3. 3' de de gösterilen bakır I oksit yaklaşık 1,5 cm uzunluğunda ve 0,5 cm genişliğinde hazırlanmış parçalar halinde borusal reaktöre doldurulmuştur.



Şekil 3. 3 Bakır talaşı

Aşağıda bakır I oksit katalizörünün bazı özellikleri verilmiştir:

Sembolü: Cu_2O

Mol ağırlığı: 143 g/mol

Yoğunluğu: 8,92 g/cm^3

Erime noktası: 1083^oC

Kaynama noktası: 2595^oC

Renk: Kızıl

Şekil: Katı; Tornadan elde edilmiş bakır talaşı

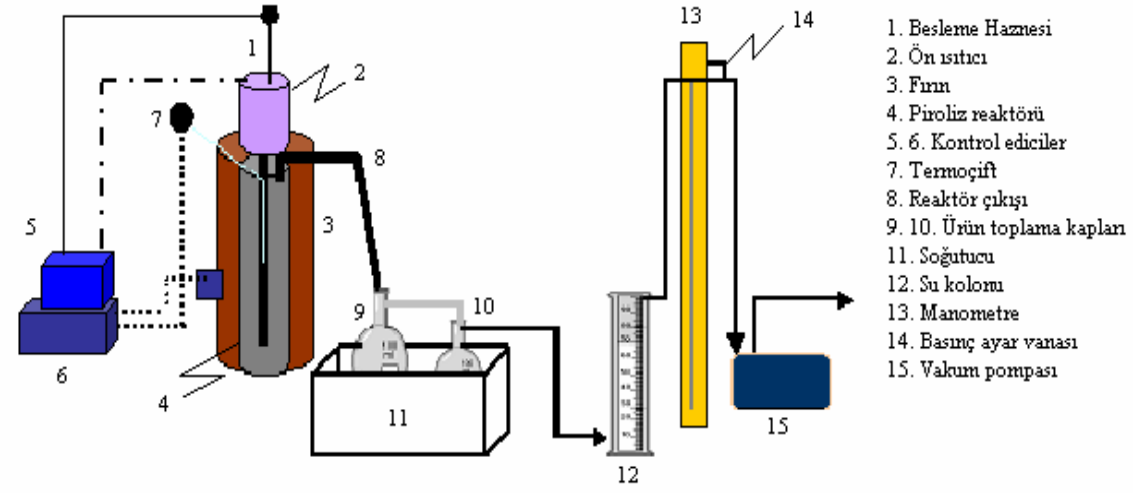
Vanadyum Penta Oksit

Vanadyum oksit, yaygın adı ile vanadyum penta oksit vanadyum metalinin en önemli bileşiğidir. Bu sarı turuncu renkteki katı yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Aşağıda vanadyum penta oksit katalizörünün bazı özellikleri gösterilmiştir:

Kimyasal formülü: V_2O_5
Mol ağırlığı: 181,88 g/mol
Yoğunluğu: 3,36 g/cm^3
Kaynama noktası: yaklaşık 1750^oC
Erime noktası: 690^oC
pH değeri: yaklaşık 4 (50 g/l, 20^oC)
Şekli: Katı; 1 cm uzunluğunda, 6 mm çapında silindirik
Renk: Sarı
Suda çözünürlüğü: (20^oC) çözünürlüğü az

3. 1. 4 Piroliz deney sistemi

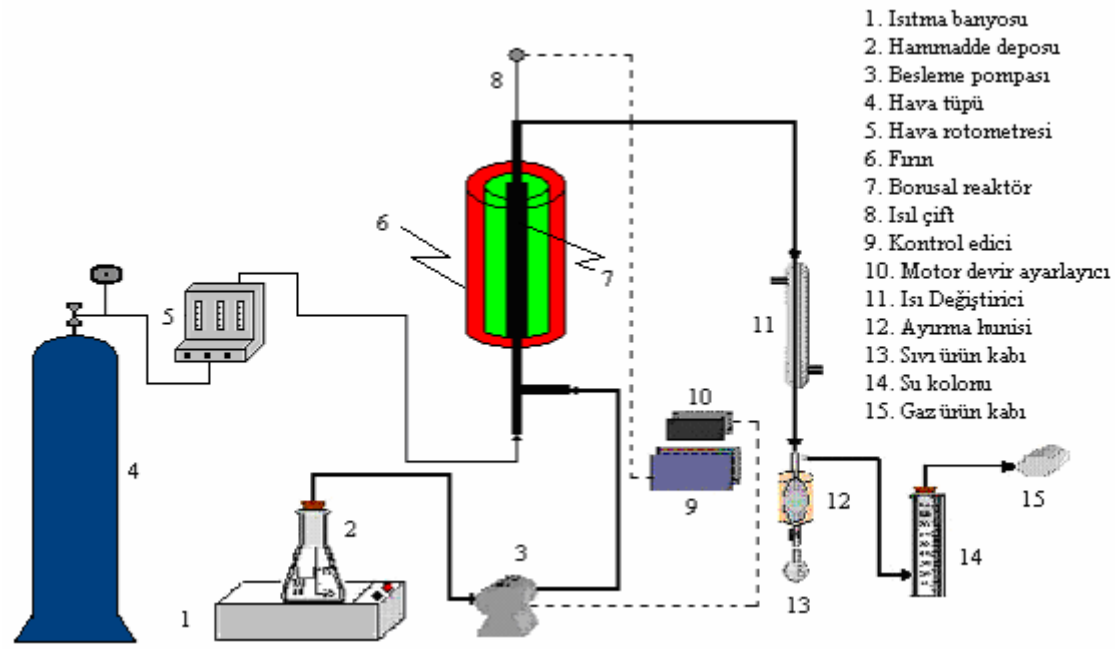
Bu deney sistemi aşağıdaki şekil 3. 4' de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Deney sisteminde hammadde olarak AYPE kullanılmaktadır. Bu sistemde başlıca yarı kesikli çalışan piroliz reaktörü (4), PID kontrollü çalışan bir ısıtıcı fırın (3) ve diğer yardımcı parçalar bulunmaktadır. Bu parçalar; Besleme haznesi (1), AYPE' nin piroliz reaktörüne sıvı olarak beslenmesini sağlayan ön ısıtıcı (2), sıcaklık ayarı için PID kontrol ediciler (5, 6), termoçift (7), ürünlerin toplama kaplarına geldiği reaktör çıkışı (8), sıvı ve vaks ürün toplama kapları (9, 10), soğutucu (11), gaz ürünlerle sürüklenebilecek sıvıları tutmak için su kolonu (12), vakum ayarı için manometre (13), basınç ayar vanası (14) ve vakum pompası (15) olarak sıralanmaktadır.



Şekil 3. 4 Piroliz Deney Sistemi

3. 1. 5 Oksidasyon deney sistemi

Bu deney sistemi aşağıdaki şekil 3. 5' de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Deney sisteminde hammadde olarak AYPE pirolizi sonucu oluşan hidrokarbon karışımı ürünler kullanılmaktadır. Bu sistem; AYPE pirolizi sonucunda oluşan ürünleri sıvı hale getirmek için kullanılan ısıtma banyosu (1), hidrokarbon karışımının bulunduğu hammadde deposu (2), hidrokarbon karışımını reaktöre besleyen pompa (3), oksidasyon için gerekli havanın sağlandığı hava tüpü (4), hava akış hızının artırıldığı, azaltıldığı ve ölçüldüğü rotametre (5), oksidasyon reaktörünü dıştan çevreleyen ve ısınmasını sağlayan fırın (6), tepkimenin gerçekleştiği 26.8 cm uzunluğunda 1.7 cm çapında olan borusal reaktör (7), borusal reaktörün tepesinden girerek merkezine kadar uzanan sıcaklık ölçümünün yapılmasını sağlayan ısıl çift (8), reaktörün sıcaklığını kontrol eden PID kontrol edici (9), hidrokarbon karışımı hammaddeyi reaktöre alttan besleyen pompanın devir ayarlayıcısı (10), ısı değiştirici (11), ayırma hunisi (12), sıvı numune kabı (13), gaz ürünlerle sürüklenen sıvıları tutmak için su kolonu (14), gaz numune kabı (15) parçalarından oluşmaktadır.



Şekil 3. 5 Oksidasyon Deney Sistemi

3. 2 Yöntem

3. 2. 1 Oksidasyon deney sisteminde kullanılacak hammaddenin hazırlanması (Piroliz Deneyi)

Oksidasyon deney sisteminde kullanılacak hammadde piroliz deney sisteminde hazırlanır. Kütlesi belirlenmiş olan AYPE besleme haznesine doldurulur. AYPE, 250^{o}C sıcaklıkta ön ısıtmaya tabi tutularak sıvılaştırılır ve bir vana yardımıyla ayarlanarak paslanmaz çelik reaktöre beslenir. Reaktörde 450^{o}C sıcaklık ve 300 mmHg vakum basıncında reaksiyon gerçekleşmektedir. Pirolize uğratılan AYPE reaktörün ürün çıkış hattından su banyosu içindeki vaks ürün toplama kabına gelir ve yoğunlaşan ürünler burada biriktirilir. Yoğunlaşamayan düşük kaynama noktalı sıvı ürünler, tuz-buz banyosu içinde bulunan sıvı ürün toplama kabına alınır ve burada biriktirilir. Sıvılaşamayan gaz ürünler ise su kolonundan geçirilerek vakum pompasıyla dış ortama verilmektedir.

3. 2. 2 Oksidasyon deneyi

AYPE pirolizi sonucu oluşan hidrokarbon karışımı hammadde oda sıcaklığında vaks bir yapıda olduğundan ısıtma banyosunda 40^{o}C sıcaklıkta sıvı hale getirilerek devri motor (devir daim motoru) yardımıyla ayarlanan sirkülasyon pompa ile reaktöre alttan beslenir. Pompa devrinin besleme akış hızı ile değişimi aşağıda çizelge 3. 2' de gösterilmiştir. Debisi rotametre yardımıyla ayarlanan hava da reaktöre alttan beslenerek tepkime başlatılır. Reaktör, borusal bir fırının içine yerleştirilmiş PID kontrol edici vasıtasıyla ısıtılan, 26.8 cm uzunluğunda 1.7 cm çapında, silindirik yapıda paslanmaz çelikten oluşan bir borudur. Sıcaklık reaktör merkezinde bulunan ısıl çift yardımıyla ayarlanmaktadır. Reaktörü terk eden oksidasyon ürünleri ısı değiştiriciden geçirilerek sıvılaştırılmakta ve sıvı ürünler sıvı ürün toplama kaplarında biriktirilmekte, sıvılaşamayan gaz ürünler ise su kolonundan geçirilerek dış ortama verilmektedir.

Çizelge 3. 2 Hammadde besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi

Besleme Pompasına Uygulanan Voltaj (Volt)	10	14	18	22
Hammadde Besleme Akış Hızı (ml/s)	0,006	0,010	0,014	0,020
Hammadde Besleme Akış Hızı (ml/dk)	0,36	0,60	0,84	1,20

Oksidasyon deney sisteminde katalizörsüz reaktörde, 460 – 580^{o}C sıcaklık aralığında 20^{o}C' lık artımlarla 7 deney, 60 – 200 cc/dk hava akış hızı aralığında 20 cc/dk' lık artımlarla 8 deney ve 10 – 22 volt (0,36 – 1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı aralığında 4 volt' luk artımlarla 4 deney olmak üzere toplam 19 deney yapılmıştır.

Oksidasyon deney sisteminde Cu_2O (Bakır I Oksit) katalizörü ile doldurulan reaktörde, 250 – 500^{o}C sıcaklık aralığında 50^{o}C' lık artımlarla 6 deney, 20 – 100 cc/dk hava akış hızı aralığında 20 cc/dk' lık artımlarla 5 deney ve 14 – 22 volt (0,60 – 1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı aralığında 4 volt' luk artımlarla 3 deney olmak üzere toplam 14 deney yapılmıştır.

Yine oksidasyon deney sisteminde V_2O_5 (Vanadium Penta Oksit) katalizörü ile doldurulan reaktörde, 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında 1 deney yapılmıştır.

3. 2. 3 Asit sayısı tayini

Oksidasyon sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin asit miktarları asit sayılarına bakılarak belirlenmiştir. Yöntem Türk Standardları TS 342' den alınmıştır. Asit sayısı, bir gram yağın nötralleşmesi için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığı şeklinde ifade edilebileceği gibi oleik asit yüzdesi olarak ta belirtilebilir. Asit sayısı analizlerinde yöntem olarak Serbest Yağ Asitlerinin Tayini yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde reaktif olarak;

- Etanollü KOH çözeltisi; ayarlı, 0.1 N, çözeltinin rengi saman sarısından koyu olmamalıdır,
- Etanollü fenolftalein çözeltisi, % 95' lik (hacim/hacim) etanol ile hazırlanmış % 1' lik (ağırlık/hacim) çözelti,
- Etanol, % 95' lik (hacim/hacim), 100 ml' sinde 5 damla fenolftalein çözeltisi bulunan, kullanılmadan hemen önce 0.1 N etanollü KOH çözeltisi ile nötrleştirilmiş,
- Dietil eter, fenolftaleine karşı nötrleştirilmiş.

İşlem:

Her kap için ayrı olarak alınmış deney numunesinden 5 – 10 g, 0,01g duyarlılıkla 250 ml' lik bir erlene tartılır, 50 – 150 ml 1/1 (hacim/hacim) oranındaki etanol – dietil eter karışımı ile çözülür. Çalkalanarak fenolftalein en az 15 saniye kalıcı pembe renk verinceye kadar 0,1 N etanollü KOH çözeltisi ile titre edilir.

Hesaplamalar aşağıdaki formüller ile yapılmıştır:

Serbest Yağ Asitleri = (V*2,8)/m……...yüzde oleik asit olarak

Asit Sayısı = (V*5,6)/m ……1g numune için gerekli KOH miktarı, mg olarak

Burada;

V = Harcanan 0,1 N etanollü KOH çözeltisi, ml

m = Örneğin ağırlığı, g

3. 2. 4 Gaz kromotografisi kütle spektrometresi (GC/MS) analizleri

AYPE pirolizi ve oksidasyon deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS ile analizleri yapılmıştır. Ayırıcı kolon olarak, Rtx-5MS 30m boyunda 0.25 mm çapında kapiler kolon kullanılmıştır.

Kullanılan sıcaklık programı ise şu şekildedir: Başlangıç sıcaklığı; 40^{o}C, başlangıç bekleme süresi; 5 dk, başlangıç ısıtma hızı; 5^{o}C/dk, kolon sıcaklığı; 300^{o}C ve bekleme süresi; 1 saat .

3. 2. 5 Oksidasyon deneylerinde elde edilen ürün miktarlarının hesaplanması

Deneylerde elde edilen sıvı ürün ve bakiye tartılarak ve gaz miktarı da kütle denkliğinden hesaplanarak belirlenmiştir. Bakiye, katı ürün olarak adlandırılmıştır.

Reaktöre beslenen toplam atık = **[** (sıvı miktarı) + (bakiye miktarı) + (gaz miktarı)**]**

$$\% \text{ Katı} = \frac{\text{Reaktörde elde edilen bakiye (g)} * 100}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}}$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Reaktörde elde edilen sıvı (g)} * 100}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}}$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{[Reaktöre beslenen toplam atık (g)]} - \text{[(sıvı miktarı) + (bakiye miktarı)]} * 100}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}}$$

$$\%\text{Toplama dönüşüm} = \frac{\text{[(sıvı miktarı) + (gaz miktarı)]} * 100}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}}$$

4. BULGULAR

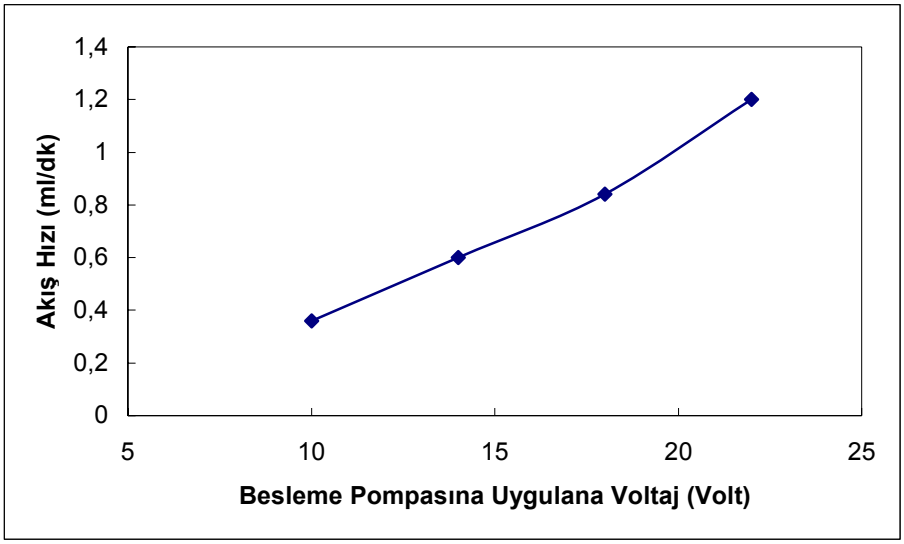
AYPE piroliz ürünlerinin daha kıymetli olan oksijenli bileşiklere dönüşümü ve bunun için uygun olan şartların incelenmesi amacıyla oksidasyon deney sisteminde farklı sıcaklıklarda, farklı hammadde besleme hızı değerlerinde ve farklı hava debilerinde katalizörlü ve katalizörsüz olarak deneyler yapılmıştır. Bu bölümde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilecektir.

4. 1 Hammadde Besleme Pompası Devrinin Besleme Akış Hızı İle Değişimi

Oksidasyon deney sistemine hammadde beslemesi yapan sirkülasyon pompası, doğru akım motoru (devir daim motoru) yardımıyla çalışmaktadır. Uygulanan doğru akım voltajıyla devir değiştirilmektedir. Motora uygulanan voltaj ile hammadde besleme akış hızının değişimi aşağıda çizelge 4. 1 ve şekil 4. 1' de görülmektedir. Hammadde besleme pompasına uygulanan voltaj arttıkça besleme akış hızı da doğrusal olarak artmaktadır.

Çizelge 4. 1 Hammadde besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi

Besleme Pompasına Uygulanan Voltaj (Volt)	**10**	**14**	**18**	**22**
Hammadde Besleme Akış Hızı (ml/s)	0.006	0.010	0.014	0.020
Hammadde Besleme Akış Hızı (ml/dk)	0.36	0.60	0.84	1.2



Şekil 4. 1 Besleme pompası devrinin besleme akış hızı ile değişimi

4. 2 Sıcaklığın Ürünlere Etkisi

4. 2. 1 Oluşan madde miktarları

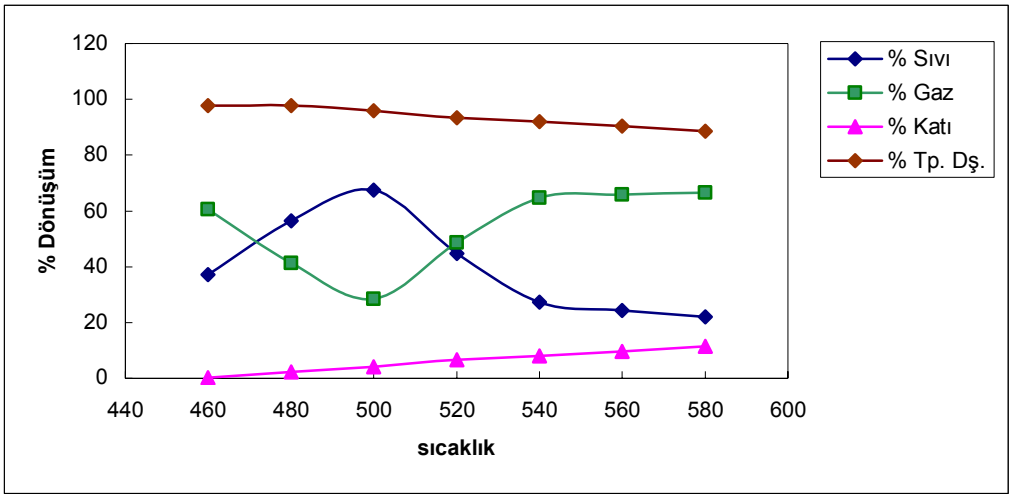
Katalizörsüz reaktörde yapılan deneylerde hava 100 cc/dk' da, hammadde besleme hızı 0,84 ml/dk' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için beklenen süre 20 dk' da sabit tutulmak şartıyla sıcaklık 460 - 580^{o}C aralığında 20^{o}C' lık artımlarla değiştirilmiş, maksimum sıvı verimi 500^{o}C sıcaklıkta yaklaşık % 67,44 olarak hesaplanmış, bu sıcaklık katalizörsüz reaktör çalışmalarındaki deney şartlarının optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.

Aşağıda çizelge 4. 2 ve şekil 4. 2' de sıcaklığın değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 Katalizörsüz reaktörde 100 cc/dk hava debisi ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık(^{o}C)	Sıvı (gr)	% Sıvı	Gaz(gr)	% Gaz	Katı(gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.*
460	5,12	37,2093	8,3370	60,5886	0,3030	0,2020	13,76	97,7979
480	7,76	56,3953	5,6787	41,2696	0,3213	2,3350	13,76	97,6649
500	9,28	67,4418	3,9155	28,4556	0,5645	4,1024	13,76	95,8974
520	6,16	44,7674	6,6910	48,6264	0,9090	6,6061	13,76	93,3938
540	3,76	27,3255	8,8965	64,6547	1,1035	8,0196	13,76	91,9803
560	3,36	24,4186	9,0651	65,8800	1,3349	9,7013	13,76	90,2986
580	3,04	22,0930	9,1526	66,5159	1,5674	11,3909	13,76	88,6090

*; Toplam Dönüşüm; Katı bakiye haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



Şekil 4. 2 Sıcaklık değerleri değiştirilerek yapılan katalizörsüz reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri

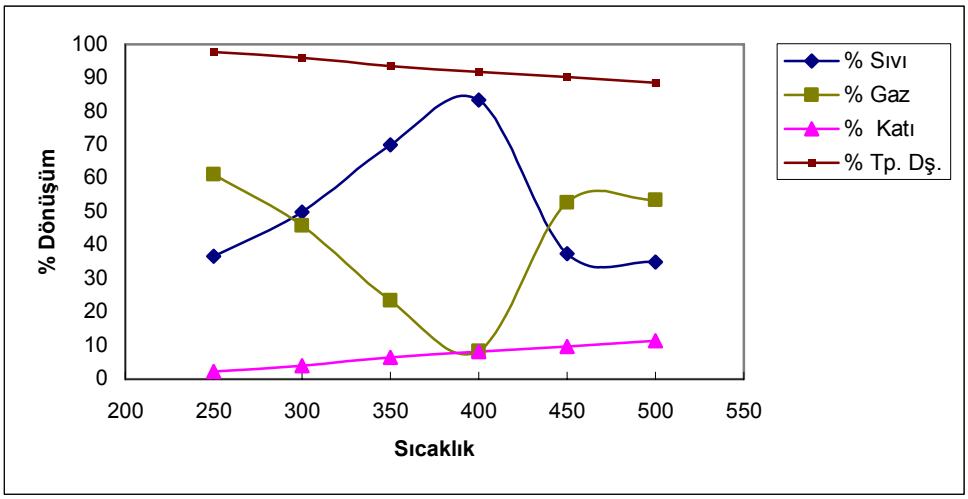
Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde yapılan deneylerde hava 20 cc/dk' da, hammadde besleme hızı 0,84 ml/dk' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için beklenen süre 30 dk' da sabit tutulmak şartıyla sıcaklık 250 - 500^{o}C aralığında 50^{o}C lık artımlarla değiştirilmiş, maksimum sıvı verimi 390^{o}C sıcaklıkta yaklaşık % 83,33 olarak hesaplanmış, bu sıcaklık değeri deney şartlarının optimum sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Aşağıda çizelge 4. 3 ve şekil 4. 3' de sıcaklık değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 20 cc/dk hava debisi ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık(^{o}C)	Sıvı (gr)	% Sıvı	Gaz(gr)	% Gaz	Katı (gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.*
250	1,76	36,6667	2,9330	61,1041	0,1070	2,2302	4,8	97,7698
300	0,40	50,0000	0,3672	45,9000	0,0328	4,1025	0,8	95,8975
350	3,36	70,0000	1,1278	23,4958	0,3122	6,5061	4,8	93,4939
400	2,00	83,3333	0,2028	8,4500	0,1972	8,2200	2,4	91,7800
450	0,60	37,5000	0,8448	52,8000	0,1552	9,7015	1,6	90,2985
500	2,80	35,0000	4,2880	53,6000	0,9120	11,4000	8,0	88,6000

*; Toplam Dönüşüm; Katı bakiye haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



Şekil 4. 3 Sıcaklık değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri

4. 2. 2 Farklı sıcaklıklarda oluşan asit sayısı değerleri

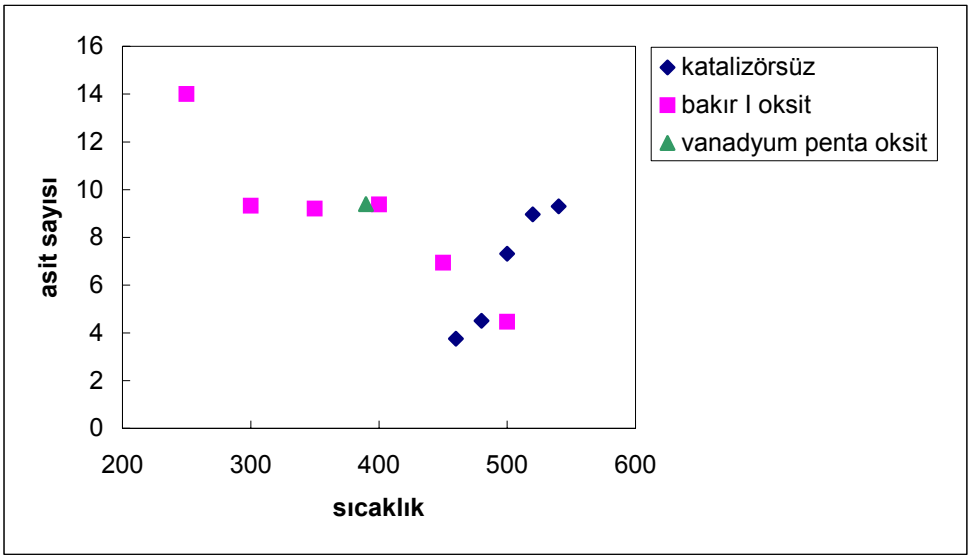
Oksidasyon deney sisteminde sıcaklıklar değiştirilerek yapılan çalışmalarda katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktörlerde elde edilen asit sayısı değerleri aşağıda çizelge 4. 4' de verilmiştir. Asit sayısı katalizörsüz çalışmada 540^{o}C sıcaklık' ta yaklaşık olarak 9,30 mgKOH/g, bakır I oksit katalizörlü çalışmada 250^{o}C sıcaklık' ta yaklaşık olarak 14,00 mgKOH/g, vanadyum penta oksit katalizörlü yapılan çalışmada 390^{o}C sıcaklık' ta yaklaşık olarak 9,40 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 4 Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri

Katalizörsüz		**Bakır I Oksit**		**Vanadyum Penta Oksit**	
Sıcaklık (^{o}C)	**A. S.***	**Sıcaklık (^{o}C)**	**A. S.***	**Sıcaklık (^{o}C)**	**A. S.***
460	3,75	250	14,00	390	9,40
480	4,50	300	9,33	-	-
500	4,20	350	9,20	-	-
520	8,96	400	9,38	-	-
540	9,30	450	6,94	-	-
-	-	500	6,20	-	-

*; Asit Sayısı; mgKOH/g

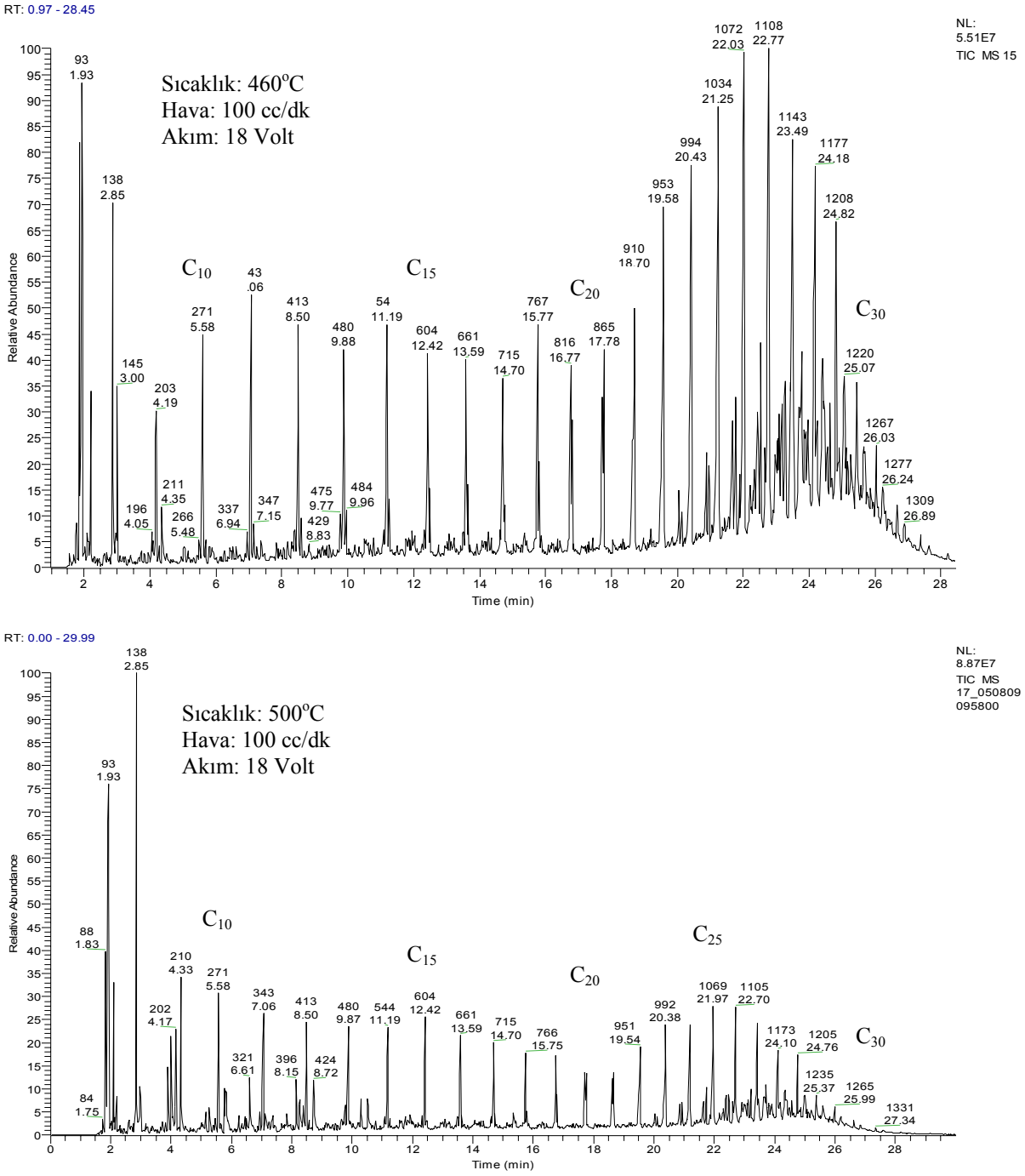
Aşağıdaki şekilde farklı sıcaklıklarda yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 Farklı sıcaklıklarda yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi

4. 2. 3 Farklı sıcaklıklarda yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu

Katalizörsüz çalışmada 460^{o}C ve 500^{o}C sıcaklıklarda, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde yapılan oksidasyon deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri yapılmış, kromatoğramlar aşağıda şekil 4. 5' de sırası ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 5 Katalizörsüz reaktörde 460°C ve 500°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları

Her iki kromatoğram birlikte incelendiğinde, 500°C sıcaklıkta yapılan oksidasyon deneyinde elde edilen ürünlerin, 460°C sıcaklıkta elde edilen ürünlerden, daha fazla

oksijenli bileşikler içerdiği görülmektedir. Bu ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı aşağıda çizelge 4. 5' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 5 460°C ve 500°C sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı

Sıcaklık, °C	Bileşenler							
	Olefin	**Parafin**	**Alkol**	**Aldehit**	**K. Asit**	**Aromatik**	**Siklik**	**Toplam**
460	22,70	38,72	13,86	19,35	2,16	3,20	-	100,00
500	24,50	21,00	16,58	26,16	2,03	7,94	1,79	100,00

460°C sıcaklıkta yapılan oksidasyon deneyinden elde edilen sıvı fraksiyonda, 500°C sıcaklıkta yapılan deneye oranla daha fazla miktarda olefinik ve parafinik yapıda olan ürünler oluşmuştur. 500°C sıcaklıkta yapılan deneyde ise alkol, aldehit, karboksilli asit ve aromatik ürünler oluşmuştur. 460°C sıcaklıkta yapılan deneyde siklik gruplar görülmezken 500°C sıcaklıkta az da olsa siklik gruplar görülmüş ve bunun sonucu olarak aromatik gruplarda artış olmuştur.

Karboksilli asitler analiz ortamında parçalanarak parafinik yapıya dönüşmektedirler. Bu sebeple doymuş olan karboksilli asitler için asit sayısı analizleri yapılmış ve analizlenen ürünlerin ortalama molekül ağırlıklarından karboksilli asit miktarları bulunmaya çalışılmıştır.

Karboksilli asit yüzdesi, sıvı fraksiyonun asit sayısı ve ortalama molekül ağırlığı değerlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. 460°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı, kromatoğramda bulunan doymuş piklerin boylarının ölçülmesi ve çıkan sonucun pik sayısına bölünmesi ile elde edilen uzunluğun, hangi pike karşılık geldiğinin bulunması yöntemi ile hesaplanmış, yaklaşık olarak 326 g/gmol bulunmuştur. C_{21} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{20}H_{41}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda

bulduğumuz asit sayısı 3,75 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı fraksiyonda ağırlıkça yaklaşık % 2,16 karboksilli asit olduğu saptanır. 500^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 270 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{17} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{16}H_{33}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 4,20 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 2,03 karboksilli asit olduğu saptanır.

Şekil 4. 5' de kromatogramları verilen sıvıların ürün dağılımları çizelge 4. 6 ve çizelge 4. 7' de verilmiştir.

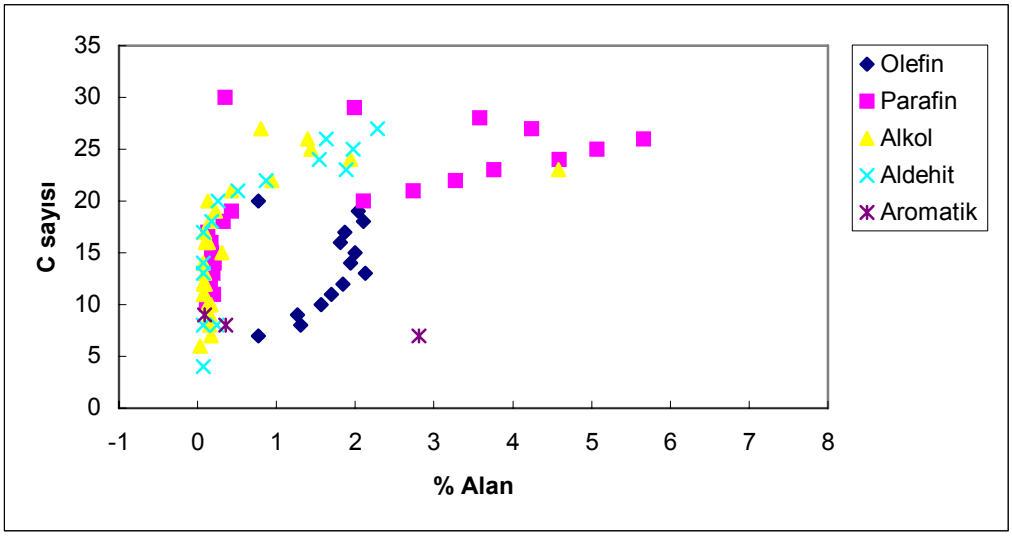
Çizelge 4. 6 Katalizörsüz reaktörde 460^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	**% Alan**	**Molekül İsmi**	**Molekül Formülü**	**Türü**
1,56	0,07	Butanal	C_4H_8O	Aldehit
1,93	8,01	Hegzanal	$C_6H_{12}O$	Aldehit
2,20	0,77	1-Heptene	C_7H_{14}	Olefin
2,38	0,03	3-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	Alkol
2,85	2,81	Benzene,methyl	C_7H_8	Aromatik
3,00	1,31	1-Octene	C_8H_{16}	Olefin
3,08	0,17	3-Hepten-1-ol	$C_7H_{14}O$	Alkol
4,19	1,27	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
4,35	0,36	Benzene,1,2-dimethyl	C_8H_{10}	Aromatik
4,50	0,15	2-Octyn-1-ol	$C_8H_{14}O$	Alkol
4,95	0,07	Octenal	$C_8H_{14}O$	Aldehit
5,03	0,24	2-Octenal	$C_8H_{14}O$	Aldehit
5,58	1,57	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,69	0,11	Decane	$C_{10}H_{22}$	Parafin
5,81	0,09	Benzene,1,3,5-trimethyl	C_9H_{12}	Aromatik
6,94	0,15	3-Nonan-1-ol	$C_9H_{20}O$	Alkol
7,06	1,70	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,15	0,20	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Parafin
7,84	0,13	1-Octanol,3,7-dimethyl	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
8,40	0,17	3-Decan-1-ol	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
8,50	1,84	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,58	0,16	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Parafin
9,77	0,15	3-Decan-1-ol	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
9,88	2,13	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
9,96	0,19	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Parafin
10,78	0,09	2-Nonanol-5-ethyl	$C_{11}H_{24}O$	Alkol

Çizelge 4. 6. Katalizörsüz reaktörde 460°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

11,09	0,07	Cyclopropane methanol,2-methyl-2-	$C_{11}H_{20}O$	Alkol
11,19	1,94	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,25	0,21	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Parafin
11,95	0,07	1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,32	0,10	11-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,42	2,00	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
12,48	0,18	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Parafin
12,75	0,07	Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	Aldehit
13,08	0,09	1-1-Tridecanol	$C_{13}H_{28}O$	Alkol
13,59	1,81	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,65	0,17	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
13,92	0,07	Tetradecenal	$C_{14}H_{26}O$	Aldehit
14,27	0,07	Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	Alkol
14,70	1,87	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,76	0,13	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,10	0,31	E-3-Pentadecen-2-ol	$C_{15}H_{30}O$	Alkol
15,77	2,10	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,81	0,32	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
15,87	0,14	Ethenol,2-[tetradecyloxy]	$C_{16}H_{32}O_2$	Alkol
16,44	0,10	1-Pentadecanol,2-methyl	$C_{16}H_{34}O$	Alkol
16,77	2,04	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
16,81	0,43	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin
17,33	0,09	1-Hexadecanol,2-methyl	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
17,43	0,07	Heptadecanal	$C_{17}H_{34}O$	Aldehit
17,72	0,77	1-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
17,78	2,10	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,05	0,18	2-Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	Aldehit
18,35	0,15	1-Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	Alkol
18,70	2,74	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
18,97	0,23	Nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$	Alkol
19,58	3,27	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
20,06	0,26	Eicosanal	$C_{20}H_{40}O$	Aldehit
20,14	0,13	Ethanol,2-[octadecyloxy]	$C_{20}H_{42}O_2$	Alkol
20,43	3,76	Tricosan	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,88	0,51	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,96	0,43	Heneicosanol	$C_{21}H_{42}O$	Alkol
21,25	4,59	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,68	0,87	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
21,78	0,94	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
22,03	5,07	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,44	1,88	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
22,54	4,58	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
22,77	5,66	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
23,18	1,54	Tetracosanal	$C_{24}H_{48}O$	Aldehit
23,28	1,94	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
23,49	4,24	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
23,82	1,97	Pentacosanal	$C_{25}H_{50}O$	Aldehit
23,96	1,44	Pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	Alkol
24,18	3,58	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,45	1,63	Hexacosanal	$C_{26}H_{52}O$	Aldehit
24,63	1,40	Hexacosanol	$C_{26}H_{54}O$	Alkol
24,82	1,99	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
25,07	2,28	Heptacosanal	$C_{27}H_{54}O$	Aldehit
25,46	0,80	Heptacosanol	$C_{27}H_{56}O$	Alkol
26,03	0,35	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin

Şekil 4. 6' da, çizelge 4. 6' da verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4. 6 Katalizörsüz reaktörde 460°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_7-C_{20}, parafin bileşikleri C_{10}-C_{30}, alkol bileşikleri C_6-C_{27}, aldehit bileşikleri ise C_4-C_{27} karbon grupları aralığında oluşmaktadır. Olefinik yapıdaki ürünler C_7-C_{19} karbon grupları aralığında artış göstererek, aromatik yapıdaki ürünler haricindeki diğer fonksiyonlu gruplardan daha fazla miktarda oluşmuştur. C_{20}-C_{29} karbon grupları aralığında parafinik yapıdaki ürünler, alkol ve aldehit gruplarına oranla daha fazla miktarda oluşmuştur. C_{22}-C_{30} karbon grupları aralığında doymuş alkol ve aldehit bileşikleri doymamışlara oranla daha fazla görülmekte ve karbon sayısı C_{30}' a yaklaştıkça miktarları da artmaktadır.

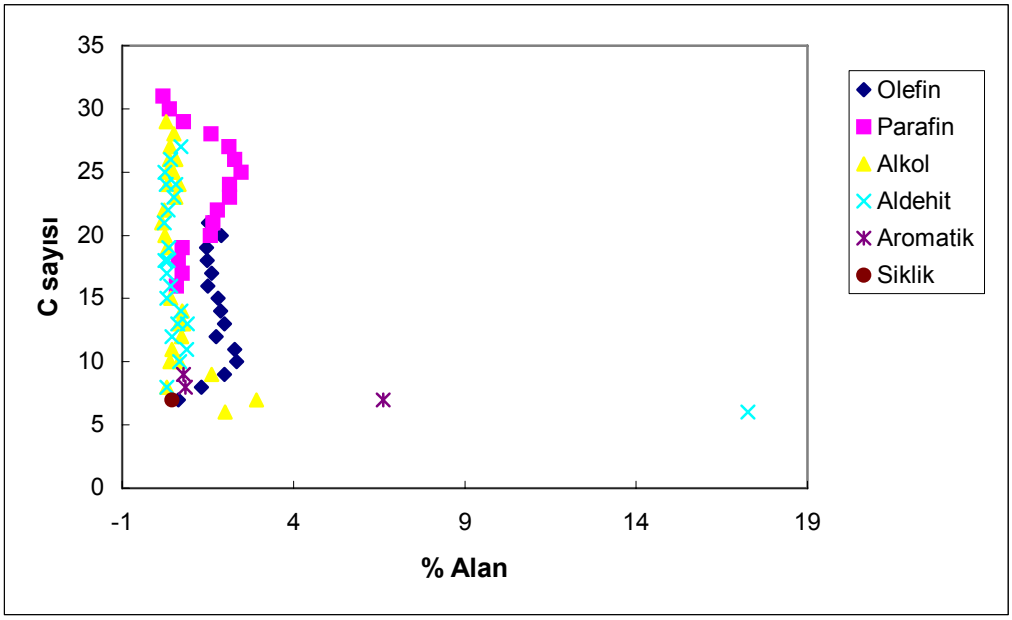
Çizelge 4. 7 Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	% Alan	Molekül Adı	Molekül Formülü	Türü
1,93	17,26	2 Hydroxy-3-hexanal	$C_6H_{12}O_2$	Aldehit
2,09	2,00	2,4-Hexadien-1-ol	$C_6H_{10}O$	Alkol
2,20	0,64	Heptene	C_7H_{14}	Olefin
2,61	0,45	3-Cyclohexene-1-methanol	$C_7H_{12}O$	Siklik
2,85	6,62	Toluene	C_7H_8	Aromatik
2,98	1,32	1-Octene	C_8H_{16}	Olefin
3,90	0,85	Ethylbenzene	C_8H_{10}	Aromatik
4,17	2,92	1-Heptanol	$C_7H_{16}O$	Alkol
4,33	1,98	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
5,15	0,30	Benzene acet aldehyde	C_8H_8O	Aldehit
5,28	0,31	1-Octanol	$C_8H_{18}O$	Alkol
5,58	2,34	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,77	1,62	Oxirane methanol-2-phenyl	$C_9H_{10}O_2$	Alkol
6,61	0,79	Indene	C_9H_8	Aromatik
7,06	2,29	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,12	0,68	Decenal	$C_{10}H_{18}O$	Aldehit
7,37	0,40	Tricyclo-dec-9-en-4-ol	$C_{10}H_{14}O$	Alkol
8,15	0,67	1-Methyl-indan-1-ol	$C_{10}H_{12}O$	Alkol
8,50	1,75	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,72	0,88	1,2-Benzocyclohepta-1,3,6-trien-5-one	$C_{11}H_8O$	Aldehit
9,77	0,46	1-Undecanol	$C_{11}H_{24}O$	Alkol
9,87	1,99	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
10,28	0,46	1-Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	Aldehit
10,51	0,73	1-Dodecenol	$C_{12}H_{24}O$	Alkol
11,19	1,87	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,25	0,63	Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	Aldehit
11,76	0,67	Tridecenol	$C_{13}H_{26}O$	Alkol
11,93	0,91	Tridecanal	$C_{13}H_{26}O$	Aldehit
12,32	0,79	Tridecanol	$C_{13}H_{28}O$	Alkol
12,42	1,81	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
13,08	0,71	Oxacyclotetradecan-2-one,13 methyl	$C_{14}H_{26}O$	Aldehit
13,49	0,75	9-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	Alkol
13,59	1,50	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,63	0,59	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
14,27	0,31	Pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	Aldehit
14,62	0,41	8-Tridecan-1-ol	$C_{15}H_{30}O_2$	Alkol
14,70	1,62	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,74	0,75	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,35	0,42	Hexadecanal	$C_{16}H_{32}O$	Aldehit
15,75	1,49	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,79	0,64	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
16,30	0,31	5-Heptadecanal	$C_{17}H_{34}O$	Aldehit

Çizelge 4. 7 Katalizörsüz reaktörde 500°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

16,75	1,46	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
16,79	0,75	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin
17,33	0,25	13-Hexyloxacyclotridecan-2-one	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldehit
17,43	0,35	Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	Aldehit
17,72	1,89	Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
17,76	1,58	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,04	0,37	5-Nonadecenal	$C_{19}H_{36}O$	Aldehit
18,35	0,33	1-Nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$	Alkol
18,62	1,52	Heneicosene	$C_{21}H_{42}$	Olefin
18,66	1,65	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
19,24	0,25	Ethanol, 2-octadecyloxy	$C_{20}H_{42}O_2$	Alkol
19,54	1,78	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
19,99	0,23	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,04	0,15	1-Eicosanol, 2-methyl	$C_{21}H_{44}O$	Alkol
20,38	2,13	Tricasane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,86	0,34	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
20,94	0,23	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
21,19	2,14	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,64	0,52	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
21,74	0,56	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
21,97	2,47	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,29	0,29	Tetracosenal	$C_{24}H_{46}O$	Aldehit
22,31	0,32	Tetracosenol	$C_{24}H_{48}O$	Alkol
22,40	0,56	Tetracosanal	$C_{24}H_{48}O$	Aldehit
22,48	0,66	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
22,70	2,29	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
22,85	0,26	3-Pentacosenal	$C_{25}H_{48}O$	Aldehit
23,01	0,33	Pentacosenol	$C_{25}H_{50}O$	Alkol
23,14	0,50	Pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	Alkol
23,42	2,11	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
23,71	0,57	1-Hexacosenol	$C_{26}H_{52}O$	Alkol
23,79	0,42	Hexacosanal	$C_{26}H_{52}O$	Aldehit
23,88	0,39	Hexacosanol	$C_{26}H_{54}O$	Alkol
24,10	1,59	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,35	0,72	3-Heptacosenal	$C_{27}H_{52}O$	Aldehit
24,49	0,40	Heptacosenol	$C_{27}H_{54}O$	Alkol
24,76	0,79	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
25,00	0,52	Octacosanol	$C_{28}H_{58}O$	Alkol
25,37	0,38	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin
25,60	0,29	Nonacosanol	$C_{29}H_{60}O$	Alkol
25,99	0,20	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	Parafin

Şekil 4. 7' de, çizelge 4. 7' de verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4. 7 Katalizörsüz reaktörde 500°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_7-C_{21}, parafin bileşikleri C_{16}-C_{31}, alkol bileşikleri C_6-C_{29}, aldehit bileşikleri ise C_6-C_{27} karbon grupları aralığında oluşmaktadır. C_6-C_8 karbon grupları aralığında alkol, aldehit ve aromatik ürünler miktar olarak daha fazla oluşmuştur. Olefinik yapıdaki ürünler C_9-C_{21} aralığında diğer ürünlere oranla daha fazla miktarda oluşsa da, C_{21}-C_{28} aralığında parafinik yapıdaki ürünler başta olmak üzere alkol ve aldehit grupları oluşmuştur. C_9-C_{14} ve C_{22}-C_{30} karbon grupları aralığında doymuş alkol ve aldehit bileşikleri doymamışlara oranla daha fazla görülmektedir.

4. 3 Hava Debisinin Ürünlere Etkisi

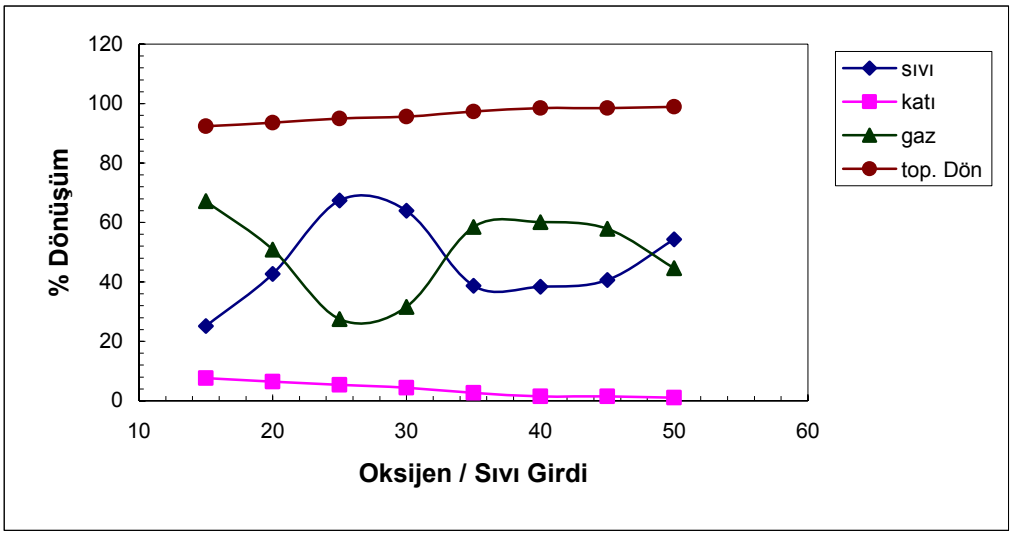
4. 3. 1 Oluşan madde miktarları

Katalizörsüz reaktör deneylerinde sıcaklık belirlendikten sonra besleme akış hızı 0,84 ml/dk' da, sıcaklık 500^{o}C' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için beklenen süre 30 dk' da sabit tutulmak şartıyla hava akış hızı 60 – 200 cc/dk aralığında 20 cc/dk' lık artımlarla değiştirilmiş ve maksimum sıvı verimi 100 cc/dk hava debisinde yaklaşık % 67,44 olarak hesaplanmış, bu hava akış hızı optimum hava akış hızı değeri olarak belirlenmiştir. Aşağıda çizelge 4. 8 ve şekil 4. 8' de hava debisinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 8 Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hava debisi (O_2 / Sıvı girdi) ile değişimi

Hava (cc/dk)	O_2 / Sıvı girdi (W/W)	Sıvı (gr)	% Sıvı	Gaz (gr)	% Gaz	Katı (gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.*
60	15	5,20	25,1938	13,8726	67,2122	1,5674	7,5939	20,64	92,4060
80	20	8,80	42,6356	10,5051	50,8968	1,3349	6,4675	20,64	93,5325
100	25	13,92	67,4418	5,6850	27,5436	1,1035	5,3464	20,64	94,9854
120	30	13,20	63,9534	6,5310	31,6424	0,9090	4,4040	20,64	95,5960
140	35	8,00	38,7596	12,0755	58,5053	0,5645	2,7349	20,64	97,2651
160	40	7,92	38,3720	12,3987	60,0712	0,3213	1,5566	20,64	98,4434
180	45	8,40	40,6976	11,9370	57,8343	0,3030	1,4680	20,64	98,5320
200	50	11,20	54,2635	9,2187	44,6642	0,2213	1,0722	20,64	98,9278

*Toplam Dönüşüm; katı bakiye haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.

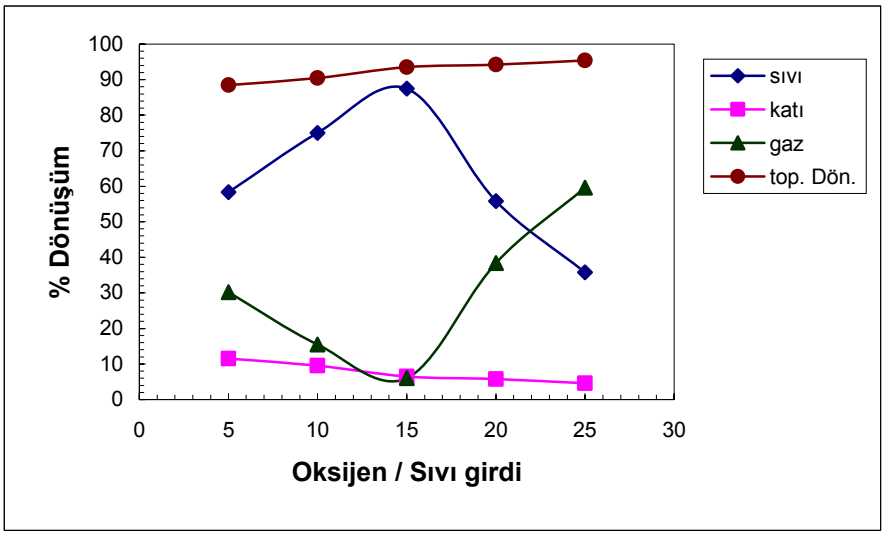


Şekil 4. 8 Katalitik olmayan ortamda hava akış hızının (O_2 / Sıvı girdi) sıvı, katı, gaz ve toplam dönüşüme etkisi

Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde yapılan deneylerde besleme akış hızı 0,84 ml/dk' da, sıcaklık' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için gereken süre 30 dk' da sabit tutulmak şartıyla hava akış hızı 20 – 100 cc/dk aralığında 20 cc/dk' lık artımlarla değiştirilmiş ve maksimum sıvı verimi 60 cc/dk hava debisinde yaklaşık % 87,50 olarak hesaplanmış, bu hava akış hızı optimum hava akış hızı değeri olarak belirlenmiştir. Aşağıda çizelge 4. 9 ve şekil 4. 9' da hava debisinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 9 Bakır I Oksit katalizörlü reaktörde 390°C sıcaklık ve 0,84 ml/dk hammadde besleme hızı koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hava debisi (O_2 / Sıvı girdi) ile değişimi

Hava (cc/dk)	O_2 / Sıvı girdi (W/W)	Sıvı (gr)	% Sıvı	Gaz (gr)	% Gaz	Katı (gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.
20	5	5,60	58,3333	2,8965	30,1718	1,1035	11,4948	9,6	88,5052
40	10	7,20	75,0000	1,4828	15,4458	0,9172	9,5541	9,6	90,4459
60	15	8,40	87,5000	0,5765	6,0052	0,6235	6,4948	9,6	93,5052
80	20	5,36	55,8333	3,6888	38,4250	0,5512	5,7416	9,6	94,2584
100	25	3,44	35,8333	5,7221	59,6052	0,4379	4,5614	9,6	95,4386



Şekil 4. 9 Hava debisi (O_2 / Sıvı girdi) değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri

5. 3. 2 Farklı hava debilerinde (O_2 / Sıvı girdi) oluşan asit sayısı değerleri

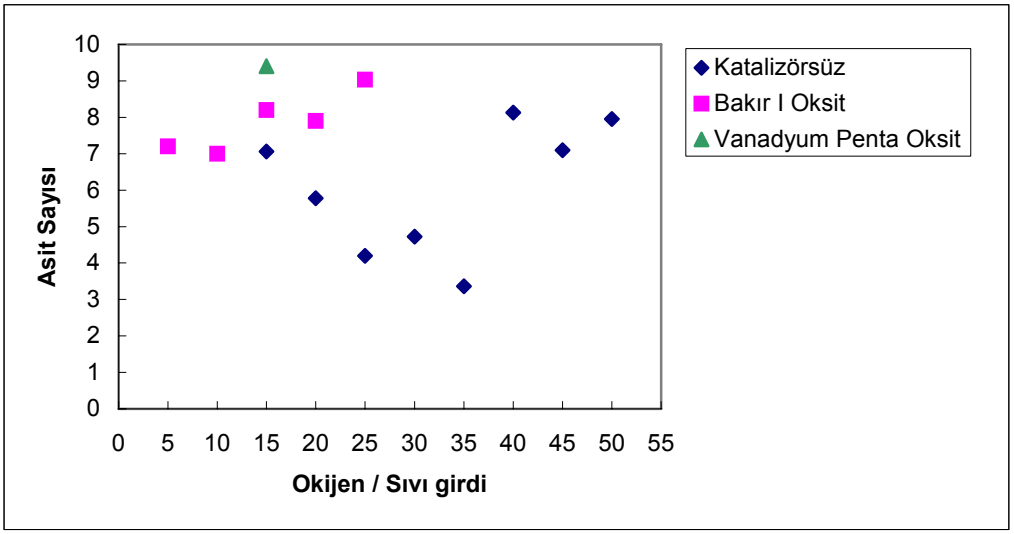
Oksidasyon deney sisteminde hava debisi (O_2 / Sıvı girdi) değiştirilerek yapılan çalışmalarda katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktörlerde elde edilen asit sayısı değerleri aşağıda çizelge 4. 10' da verilmiştir. Asit sayısı katalizörsüz çalışmada 100 cc/dk hava akış hızında yaklaşık olarak 4,20 mgKOH/g, bakır I oksit katalizörlü çalışmada 60 cc/dk' da yaklaşık olarak 5,44 mgKOH/g, vanadyum penta oksit katalizörlü yapılan çalışmalarda 60 cc/dk' da yaklaşık olarak 9,40 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 10 Farklı hava debilerinde (O_2 / Sıvı girdi) yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri

Katalizörsüz		**Bakır I Oksit**		**Vanadyum Penta Oksit**	
Hava cc/dk (O_2/Sıvı girdi)	**A. S.***	**Hava cc/dk (O_2/Sıvı girdi)**	**A. S.***	**Hava cc/dk (O_2/Sıvı girdi)**	**A. S.***
60 (15)	7,06	20 (5)	7,20	60 (15)	9,40
80 (20)	5,78	40 (10)	7,00	-	-
100 (25)	4,20	60 (15)	8,21	-	-
120 (30)	4,72	80 (20)	7,90	-	-
140 (35)	3,36	100 (25)	9,03	-	-
160 (40)	8,13	-	-	-	-
180 (45)	7,09	-	-	-	-
200 (50)	7,95	-	-	-	-

*; Asit Sayısı; mgKOH/g

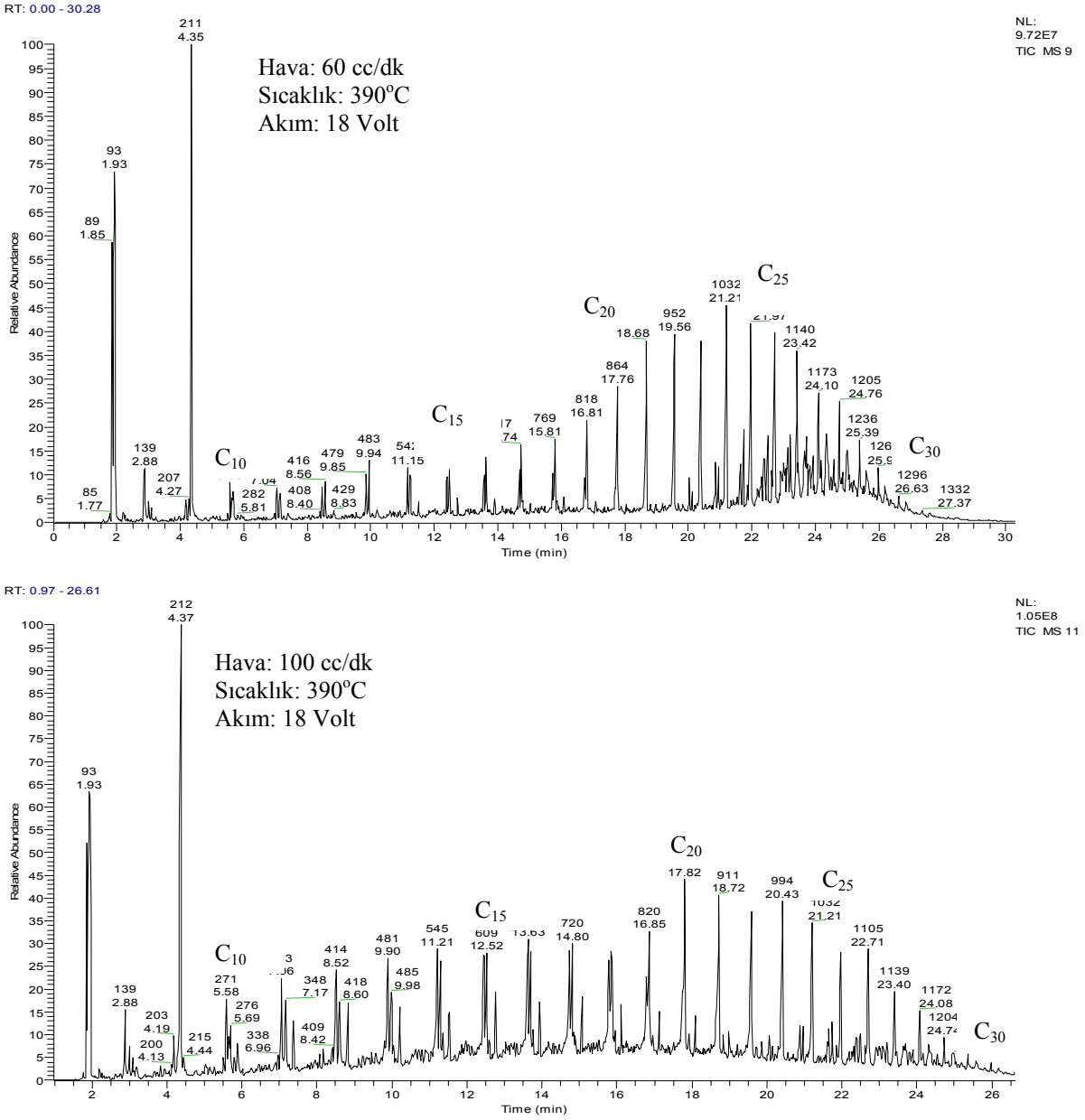
Aşağıdaki şekilde farklı hava debilerinde (O_2 / Sıvı girdi) yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4. 10 Farklı hava debilerinde yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi

4. 3. 3 Farklı hava debilerinde yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu

Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 60 cc/dk ve 100 cc/dk hava debilerinde, 390^{o}C sıcaklık ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri yapılmış kromatoğramlar aşağıda şekil 4. 11' de sırası ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 11 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 60 ve 100 cc/dk hava debilerinde yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları

Her iki kromatoğram birlikte incelendiğinde, 60 cc/dk hava debisinde yapılan deneyde elde edilen sıvı fraksiyonun, 100 cc/dk hava debisinde elde edilen sıvı fraksiyona göre daha fazla oksijenli bileşikler içerdiği görülmektedir. Bu ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı aşağıda çizelge 4. 11' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 11 60 cc/dk ve 100 cc/dk hava debilerinde elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı

Hava Debisi (cc/dk)	**O_2/Sıvı girdi (W/W)**	**Bileşenler**							
		Olefin	**Parafin**	**Alkol**	**Aldehit**	**K. Asit**	**Aromatik**	**Siklik**	**Toplam**
60	15	7,86	42,21	27,02	10,78	4,36	7,68	0,09	100,00
100	25	25,83	38,11	3,57	17,89	3,90	10,80	-	100,00

100 cc/dk hava akış hızı koşullarında yapılan oksidasyon deneyinde, 60 cc/dk hava akış hızı koşullarında yapılan deneye oranla daha fazla miktarda olefinik, parafinik ve aromatik yapıda ürünler oluşmuştur. Alkol, aldehit, karboksilli asit ve siklik ürünler ise 60 cc/dk hava akış hızı koşullarında yapılan oksidasyon deneyinde daha fazla miktarda oluşmuştur.

390^oC sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 298 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{19} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{18}H_{37}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 8,21 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 2,83 karboksilli asit olduğu saptanır. 390^oC sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 242 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{15} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{14}H_{29}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 9,03 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 3,90 karboksilli asit olduğu saptanır.

Şekil 4. 11' de kromatogramları verilen sıvıların ürün dağılımları çizelge 4. 12 ve çizelge 4. 13' de verilmiştir.

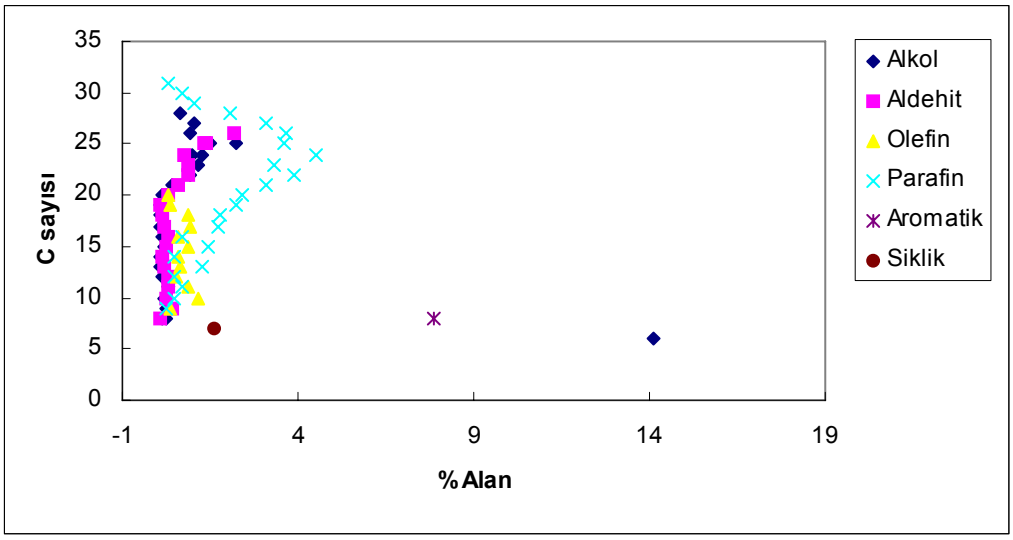
Çizelge 4. 12 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	**% Alan**	**Molekül İsmi**	**Molekül Formülü**	**Türü**
1,93	14,11	2,2-Dimethyl-1-butanol	$C_6H_{14}O$	Alkol
2,88	1,63	Cyclobutene,2-propenylidene	C_7H_8	Siklik
4,17	0,38	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
4,27	0,24	Nonane	C_9H_{20}	Parafin
4,35	7,84	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	C_8H_8	Aromatik
5,56	1,17	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,67	0,48	Decane	$C_{10}H_{22}$	Parafin
5,91	0,23	Cyclohexanol,2,4-dimethyl	$C_8H_{16}O$	Alkol
6,00	0,09	1-Octanal	$C_8H_{16}O$	Aldehit
6,47	0,11	2-Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	Alkol
7,04	0,88	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,15	0,73	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Parafin
7,39	0,42	Nonenal	$C_9H_{16}O$	Aldehit
7,95	0,23	2-Nonen-1-ol	$C_9H_{18}O$	Alkol
8,48	0,52	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,56	0,46	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Parafin
8,83	0,25	Decenal	$C_{10}H_{18}O$	Aldehit
9,55	0,21	Decanol	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
9,85	0,62	Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
9,94	1,28	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Parafin
10,20	0,31	Undecenal	$C_{11}H_{20}O$	Aldehit
10,59	0,32	1-Decanol,2-methyl	$C_{11}H_{24}O$	Alkol
11,15	0,58	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,23	0,46	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Parafin
11,50	0,32	Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	Aldehit
11,90	0,15	Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,40	0,87	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
12,46	1,42	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Parafin
12,73	0,18	Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	Aldehit
13,49	0,09	1-Tridecanol	$C_{13}H_{28}O$	Alkol
13,57	0,58	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,63	0,72	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
13,90	0,15	Tetradecanal	$C_{14}H_{28}O$	Aldehit
14,15	0,07	1-Tetradecenol	$C_{14}H_{28}O$	Alkol
14,68	0,93	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,74	1,72	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,03	0,23	Pentadecenal	$C_{15}H_{28}O$	Aldehit
15,38	0,17	Pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	Alkol
15,73	0,87	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,81	1,77	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
16,07	0,32	Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O$	Aldehit
16,24	0,15	4-Methyl-Z-4-pentadecan-1-ol	$C_{16}H_{34}O$	Alkol
16,73	0,35	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
16,81	2,26	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin

Çizelge 4. 12 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

17,08	0,17	Heptadecanal	$C_{17}H_{34}O$	Aldehit
17,25	0,07	1-Hexadecanol,2-methyl	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
17,70	0,28	9-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
17,76	2,39	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,05	0,12	Oktadecenal	$C_{18}H_{34}O$	Aldehit
18,09	0,07	1-Heptadecenol,2-methyl	$C_{18}H_{36}O$	Alkol
18,68	3,10	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
18,80	0,07	2-Nonadecenone	$C_{19}H_{36}O$	Aldehit
18,97	0,14	Nonadecenal	$C_{19}H_{36}O$	Alkol
19,40	0,08	12-methyl-E,E-2,13-octadecedien-1-ol	$C_{19}H_{36}O$	Alkol
19,56	3,90	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
20,04	0,31	Eicosanal	$C_{20}H_{40}O$	Aldehit
20,12	0,15	Eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	Alkol
20,39	3,29	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,86	0,60	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,94	0,44	Heneicosanol	$C_{21}H_{44}O$	Alkol
21,21	4,50	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,64	0,87	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
21,74	0,96	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
21,97	3,59	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,38	0,90	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
22,50	1,17	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
22,70	3,66	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
23,01	0,78	Tetracosenal	$C_{24}H_{46}O$	Aldehit
23,14	0,97	Tetracosenol	$C_{24}H_{46}O$	Alkol
23,22	1,30	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
23,42	3,07	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
23,55	1,40	Pentacosenal	$C_{25}H_{48}O$	Aldehit
23,71	2,22	Pentacosenol	$C_{25}H_{50}O$	Alkol
23,82	1,34	Pentacosanal	$C_{25}H_{50}O$	Aldehit
23,92	1,48	Pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	Alkol
24,10	2,04	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,35	2,18	Hexacosenal	$C_{26}H_{50}O$	Aldehit
24,57	0,96	1-Hexacosanol	$C_{26}H_{54}O$	Alkol
24,76	1,02	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
25,00	1,07	1-Heptacosenol	$C_{27}H_{54}O$	Alkol
25,39	0,68	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin
25,60	0,67	1-Octacosenol	$C_{28}H_{56}O$	Alkol
25,99	0,32	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	Parafin

Şekil 4. 12' de, çizelge 4. 12' de verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4. 12 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_9-C_{20}, parafin bileşikleri C_9-C_{31}, alkol bileşikleri C_6-C_{28}, aldehit bileşikleri ise C_8-C_{26} karbon grupları arasında oluşmuştur. C_6-C_8 karbon grupları aralığında alkol, siklik ve aromatik gruplar yüksek oranda oluşmuştur. C_{20}-C_{28} karbon grupları aralığında olefinik yapıdaki ürünler kaybolmakla beraber parafinik ürünler başta olmak üzere alkol ve aldehit bileşiklerinin miktarları artmaktadır. Doymuş alkol ve aldehit grupları C_{22}-C_{31} karbon grupları aralığında artış göstermektedir. C_9-C_{22} karbon grupları aralığında ise daha çok doymamış alkol ve aldehit grupları fazlalık göstermektedir.

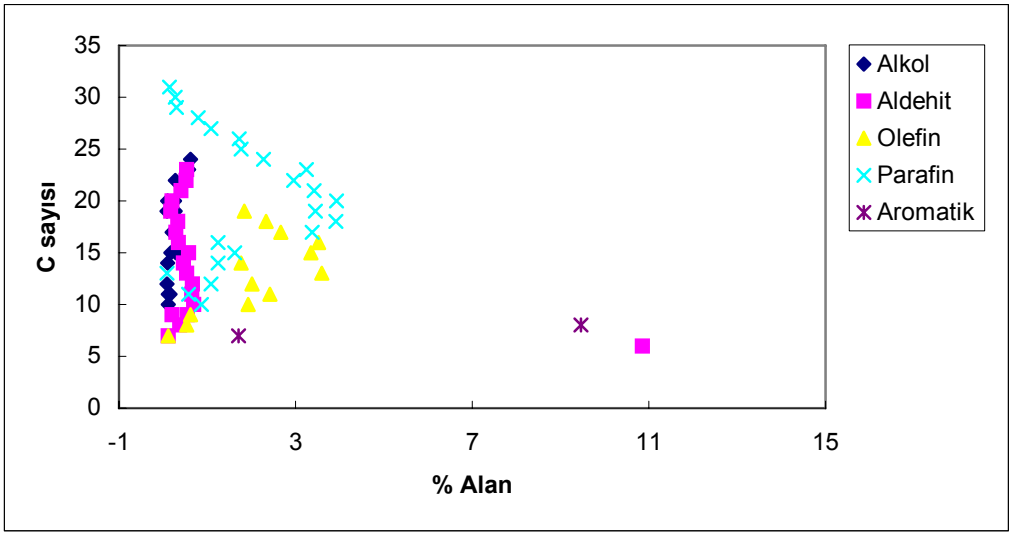
Çizelge 4. 13 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	**% Alan**	**Molekül İsmi**	**Molekül Formülü**	**Türü**
1,93	10,85	Butanal,2,2-dimethyl	$C_6H_{12}O$	Aldehit
2,20	0,12	1-Heptene	C_7H_{14}	Olefin
2,88	1,71	Benzene,methyl	C_7H_8	Aromatik
3,00	0,54	1-Octene	C_8H_{16}	Olefin
4,19	0,62	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
4,37	9,47	Styrene	C_8H_8	Aromatik
4,44	0,12	Heptenal	$C_7H_{12}O$	Aldehit
5,58	1,93	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,69	0,87	Decane	$C_{10}H_{22}$	Parafin
5,75	0,20	4-Cyclononen-1-one	$C_9H_{14}O$	Aldehit
5,87	0,38	Octenal	$C_8H_{14}O$	Aldehit
7,06	2,42	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,17	0,58	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Parafin
7,37	0,55	Nonenal	$C_9H_{16}O$	Aldehit
8,30	0,12	1-Heptanol,2-propyl	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
8,52	2,01	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,60	1,08	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Parafin
8,83	0,70	Decenal	$C_{10}H_{18}O$	Aldehit
9,46	0,16	Cyclopropanemethanol,2-methyl-2-	$C_{11}H_{20}O$	Alkol
9,90	3,59	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
9,98	0,08	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Parafin
10,20	0,65	Undecenal	$C_{11}H_{20}O$	Aldehit
10,72	0,12	2-Nonanol,5-ethyl	$C_{11}H_{24}O$	Alkol
11,21	1,77	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,29	1,25	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Parafin
11,54	0,66	Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	Aldehit
11,97	0,08	2-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,52	3,35	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
12,61	1,62	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Parafin
12,77	0,53	Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	Aldehit
13,10	0,10	1-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	Alkol
13,63	3,52	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,69	1,25	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
13,94	0,47	Tetradecenal	$C_{14}H_{26}O$	Aldehit
14,29	0,29	1-Dodecanol,3,7,11-trimethyl	$C_{15}H_{32}O$	Alkol
14,74	2,67	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,80	3,37	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,07	0,58	Pentadecenal	$C_{15}H_{28}O$	Aldehit
15,38	0,18	1-Dodecanol3,7,11-trimethyl	$C_{15}H_{32}O$	Alkol
15,79	2,33	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,85	3,92	Octadecane	$C_{18}H_{36}$	Parafin
16,12	0,35	Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O$	Aldehit

Çizelge 4. 13 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

16,28	0,25	1-Hexadecanol,2-methyl	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
16,79	1,84	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
16,85	3,45	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin
17,12	0,29	Heptadecenal	$C_{17}H_{32}O$	Aldehit
17,51	0,20	1-Hexadecanol,2-methyl	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
17,82	3,93	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,09	0,33	Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	Aldehit
18,52	0,08	12-Methyl-E,E-2,13-Octadecadien-1-ol	$C_{19}H_{36}O$	Alkol
18,72	3,42	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
18,85	0,17	2-Nonadecenone	$C_{19}H_{36}O$	Aldehit
18,99	0,28	E-2-Octadecanonen-1-ol	$C_{19}H_{38}O$	Alkol
19,22	0,10	Ethanol,2-[octadecyloxy]	$C_{20}H_{42}O_2$	Alkol
19,58	2,96	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
19,87	0,21	Eicosenal	$C_{20}H_{38}O$	Aldehit
20,06	0,26	Ethanol,2-[octadecyloxy]	$C_{20}H_{42}O_2$	Alkol
20,43	3,24	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,88	0,40	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,96	0,28	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
21,21	2,28	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,66	0,52	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
21,74	0,58	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
21,97	1,77	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,38	0,54	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
22,50	0,62	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
22,71	1,72	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
23,40	1,09	Hetacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
24,08	0,79	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,74	0,31	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
24,98	0,28	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin
25,35	0,15	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	Parafin

Şekil 4. 13' de, çizelge 4. 13' de verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4. 13 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_7-C_{19}, parafin bileşikleri C_{10}-C_{31}, alkol bileşikleri C_{10}-C_{24}, aldehit bileşikleri ise C_6-C_{23} karbon grupları arasında oluşmaktadır. C_6-C_8 karbon grupları aralığında aromatik ve aldehit bileşikleri yüksek oranda oluşmuştur. Olefinik yapıdaki ürünler C_8-C_{16} karbon grubu aralığında diğer fonksiyonlu gruplara oranla daha yüksek bir oranda oluşmuştur. C_{16}-C_{31} karbon grubu aralığında ise parafinik ürünler, alkol ve aldehit gruplarına göre daha fazla oluşmuşlardır. C_{10}-C_{23} karbon grupları aralığında doymamış alkol ve aldehit grupları, C_{23}-C_{31} karbon grupları aralığında ise doymuş alkol ve aldehit grupları artış göstermiştir.

4. 4 Hammadde Besleme Hızının Ürünlere Etkisi

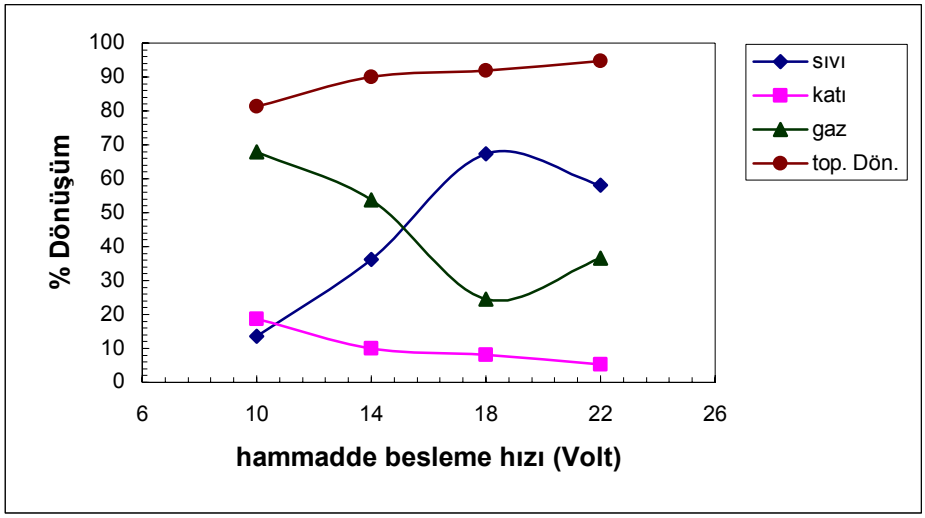
4. 4. 1 Oluşan madde miktarları

Katalizörsüz reaktör deneylerinde maksimum sıvı veriminin elde edildiği optimum sıcaklık ve hava debisi değerleri belirlendikten sonra sıcaklık 500^{o}C' da, hava 100 cc/dk' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için beklenen süre 20 dk' da sabit tutularak hammadde besleme akış hızı 10 – 22 volt (0,36 – 1,20 ml/dk) aralığında 4 volt' luk artımlarla değiştirilmiş, maksimum sıvı verimi 18 volt (0,84 ml/dk) besleme hızında yaklaşık % 67,44 olarak hesaplanmış, bu besleme akış hızı optimum besleme akış hızı değeri olarak belirlenmiştir. Aşağıda çizelge 4. 14 ve şekil 4. 14' de hammadde besleme hızı değerlerinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 14 Katalizörsüz reaktörde 500^{o}C sıcaklık ve 100 cc/dk hava debisi koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hammadde besleme hızı (akım) ile değişimi

Akım (V)	Sıvı(gr)	% Sıvı	Gaz(gr)	% Gaz	Katı (gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.*
10	0,80	13,5135	4,0165	67,8462	1,1033	18,6402	5,92	81,3597
14	4,00	36,2318	5,9365	53,7726	1,1035	9,9954	11,04	90,0044
18	9,28	67,4418	3,3765	25,5385	1,1030	8,0196	13,76	91,9803
22	12,00	58,1395	7,5365	36,5140	1,1032	5,3464	20,64	94,6535

*; Toplama Dönüşüm; Katı bakiye haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



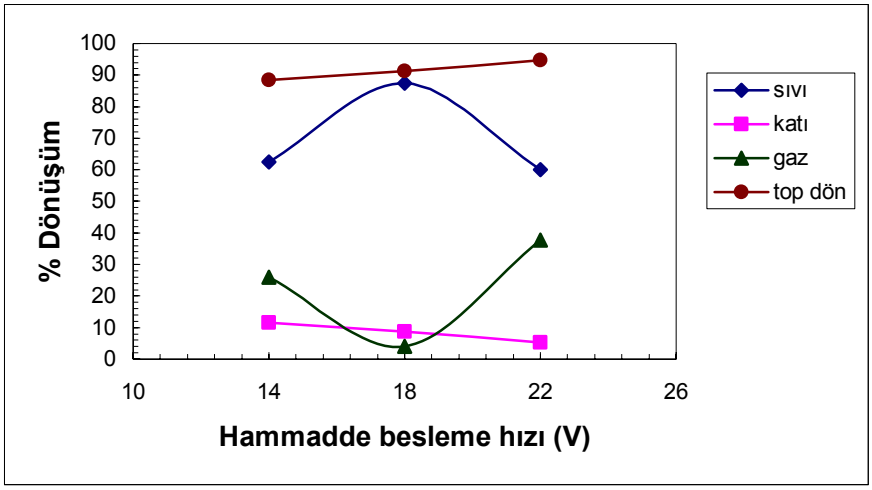
Şekil 4. 14 Hammadde besleme hızı değerleri değiştirilerek yapılan katalizörsüz reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri

Bakır I Oksit katalizörü kullanılan yapılan deneylerde sıcaklık 390^{o}C' da, hava 60 cc/dk' da, reaksiyonun kararlı hale gelmesi için beklenen süre 30 dk' da sabit tutularak besleme akış hızı 14 – 22 volt (0,36 – 1,20 ml/dk) aralığında 4 volt' luk artımlarla değiştirilmiş, maksimum sıvı verimi 18 volt (0,84 ml/dk) besleme hızında yaklaşık % 87,50 olarak hesaplanmış, bu hammadde besleme akış hızı optimum besleme akış hızı değeri olarak belirlenmiştir. Aşağıda çizelge 4. 15 ve şekil 4. 15' de hammadde besleme hızı değerlerinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz madde miktarları ve yüzde dönüşümleri gösterilmiştir.

Çizelge 4. 15 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390^{o}C sıcaklık ve 60 cc/dk hava debisi koşullarında sıvı, gaz, katı madde miktarlarının ve dönüşümlerinin hammadde besleme hızı ile değişimi

Akım (V)	Sıvı(gr)	% Sıvı	Gaz(gr)	% Gaz	Katı (gr)	% Katı	Toplam (gr)	% T. D.*
14	2,0	62,5	0,8322	26,0062	0,3678	11,4937	3,2	88,5063
18	8,4	87,5	0,3551	4,0343	0,8449	8,8010	9,6	91,1990
22	2,4	60,0	1,3893	37,7325	0,2107	5,2693	4,0	94,7317

*; Toplama Dönüşüm; katı bakiye haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



Şekil 4. 15 Hammadde besleme hızı değerleri değiştirilerek yapılan katalizörlü (bakır I oksit) reaktör deneylerinde elde edilen sıvı, katı (bakiye), gaz ve toplam dönüşüm yüzde değerleri

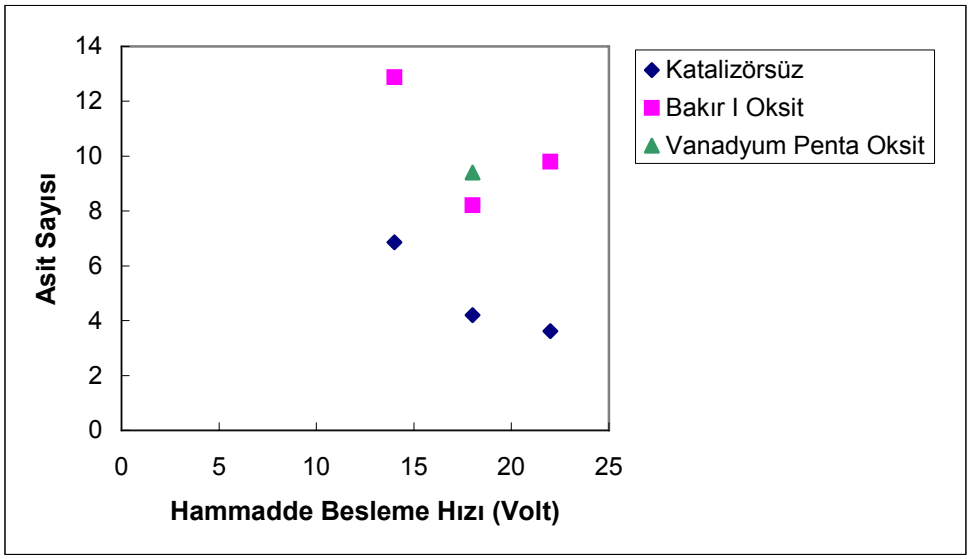
4. 4. 2 Farklı hammadde besleme hızlarında oluşan asit sayısı değerleri

Oksidasyon deney sisteminde hammadde besleme hızları değiştirilerek yapılan çalışmalarda katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktörlerde elde edilen asit sayısı değerleri aşağıda çizelge 4. 16' da verilmiştir. Asit sayısı katalizörsüz çalışmada 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızında yaklaşık olarak 4,20 mgKOH/g, bakır I oksit katalizörlü çalışmada 18 volt (0,84 ml/dk)' da yaklaşık olarak 8,21 mgKOH/g, vanadyum penta oksit katalizörlü yapılan çalışmada 18 volt (0,84 ml/dk)' da yaklaşık olarak 9,40 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 16 Farklı hammadde besleme hızlarında yapılan çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerleri

Katalizörsüz		**Bakır I Oksit**		**Vanadyum Penta Oksit**	
Akım (volt)	**A. S.**	**Akım (volt)**	**A. S.**	**Akım (volt)**	**A. S.**
14	6,86	14	12,88	18	9,40
18	4,20	18	8,21	-	-
22	3,62	22	9,80	-	-

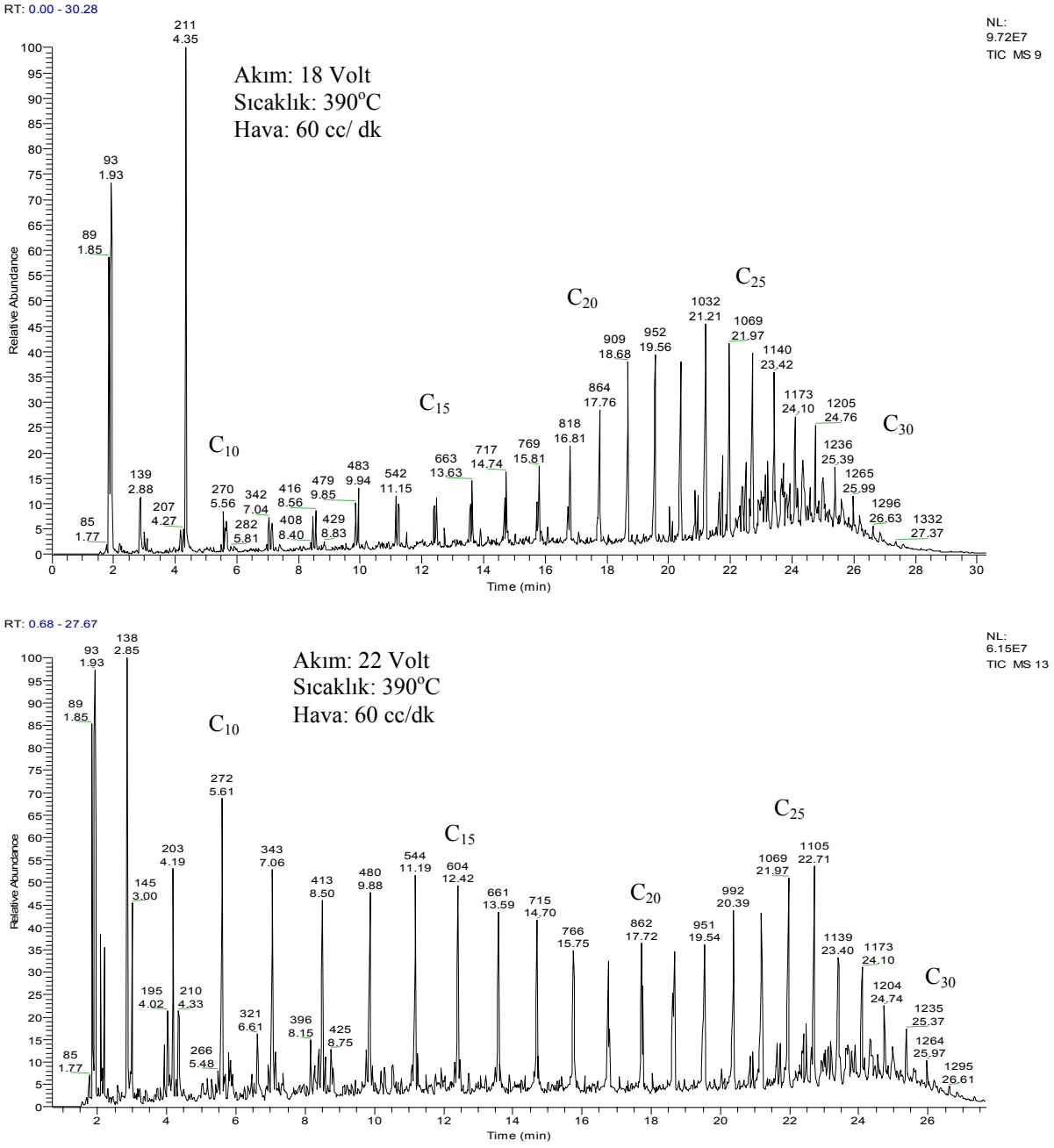
Aşağıdaki şekilde farklı hammadde besleme hızlarında yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4. 16 Farklı hava debilerinde yapılan katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü reaktördeki çalışmalarda elde edilen asit sayısı değerlerinin değişimi

4. 4. 3 Farklı hammadde besleme hızlarında yapılan sıvı ürün analizlerinin karakterizasyonu

Bakır I Oksit katalizörü kullanılan çalışmada 18 volt (0,84 ml/dk) ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızlarında, 390^{o}C sıcaklık ve 60 cc/dk hava debisi değerlerinde yapılan oksidasyon deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri yapılmış, kromatoğramlar aşağıda şekil 4. 17' de sırası ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 17 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 18 ve 22 volt (0,84 ve 1,20 ml/dk) hammadde besleme hızlarında yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatoğramları

Her iki kromatoğram birlikte incelendiğinde, 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızında yapılan deney koşullarında elde edilen ürünlerin, 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızında elde edilen ürünlerden, daha fazla oksijenli bileşikler

içerdiği görülmektedir. Bu ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı aşağıda çizelge 4. 17' de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 17 18 volt (0,84 ml/dk) ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızında elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı

Hammadde Besleme Hızı, (Volt)	**Bileşenler**							
	Olefin	**Parafin**	**Alkol**	**Aldehit**	**KAsit**	**Aromatik**	**Siklik**	**Toplam**
18	7,86	42,21	27,02	10,78	4,36	7,68	0,09	100,00
22	35,68	25,60	6,26	17,32	5,23	9,89	-	100,00

22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında yapılan oksidasyon deneyinde, 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında yapılan deneye oranla daha fazla miktarda olefinik, parafinik, aldehit, karboksilli asit ve aromatik yapıda ürünler oluşmuştur. Alkol ve siklik ürünler ise 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında yapılan oksidasyon deneyinde daha fazla miktarda oluşmuştur.

390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 298 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{19} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{18}H_{37}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 8,21 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 4,36 karboksilli asit olduğu saptanır. 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 312 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{20} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{19}H_{39}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 9,80 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 5,23 karboksilli asit olduğu saptanır.

Şekil 4. 17' de kromatogramları verilen sıvıların ürün dağılımları çizelge 4. 18 ve çizelge 4. 19' da verilmiştir.

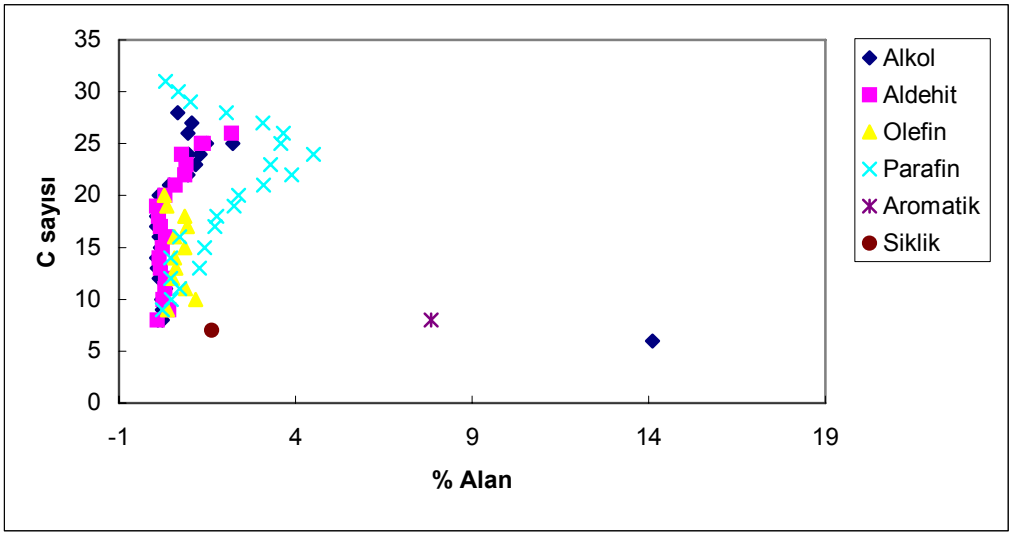
Çizelge 4. 18 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	**% Alan**	**Molekül İsmi**	**Molekül Formülü**	**Türü**
1,93	14,11	2,2-Dimethyl-1-butanol	$C_6H_{14}O$	Alkol
2,88	1,63	Cyclobutene,2-propenylidene	C_7H_8	Siklik
4,17	0,38	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
4,27	0,24	Nonane	C_9H_{20}	Parafin
4,35	7,84	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	C_8H_8	Aromatik
5,56	1,17	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,67	0,48	Decane	$C_{10}H_{22}$	Parafin
5,91	0,23	Cyclohexanol,2,4-dimethyl	$C_8H_{16}O$	Alkol
6,00	0,09	1-Octanal	$C_8H_{16}O$	Aldehit
6,47	0,11	2-Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	Alkol
7,04	0,88	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,15	0,73	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Parafin
7,39	0,42	Nonenal	$C_9H_{16}O$	Aldehit
7,95	0,23	2-Nonen-1-ol	$C_9H_{18}O$	Alkol
8,48	0,52	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,56	0,46	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Parafin
8,83	0,25	Decenal	$C_{10}H_{18}O$	Aldehit
9,55	0,21	Decanol	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
9,85	0,62	Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
9,94	1,28	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Parafin
10,20	0,31	Undecenal	$C_{11}H_{20}O$	Aldehit
10,59	0,32	1-Decanol,2-methyl	$C_{11}H_{24}O$	Alkol
11,15	0,58	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,23	0,46	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Parafin
11,50	0,32	Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	Aldehit
11,90	0,15	Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,40	0,87	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
12,46	1,42	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Parafin
12,73	0,18	Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	Aldehit
13,49	0,09	1-Tridecanol	$C_{13}H_{28}O$	Alkol
13,57	0,58	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,63	0,72	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
13,90	0,15	Tetradecanal	$C_{14}H_{28}O$	Aldehit
14,15	0,07	1-Tetradecenol	$C_{14}H_{28}O$	Alkol
14,68	0,93	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,74	1,72	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,03	0,23	Pentadecenal	$C_{15}H_{28}O$	Aldehit
15,38	0,17	Pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	Alkol
15,73	0,87	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,81	1,77	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
16,07	0,32	Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O$	Aldehit
16,24	0,15	4-Methyl-Z-4-pentadecan-1-ol	$C_{16}H_{34}O$	Alkol
16,73	0,35	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin
16,81	2,26	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin

Çizelge 4. 18 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

17,08	0,17	Heptadecanal	$C_{17}H_{34}O$	Aldehit
17,25	0,07	1-Hexadecanol,2-methyl	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
17,70	0,28	9-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
17,76	2,39	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,05	0,12	Oktadecenal	$C_{18}H_{34}O$	Aldehit
18,09	0,07	1-Heptadecenol,2-methyl	$C_{18}H_{36}O$	Alkol
18,68	3,10	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
18,80	0,07	2-Nonadecenone	$C_{19}H_{36}O$	Aldehit
18,97	0,14	Nonadecenal	$C_{19}H_{36}O$	Alkol
19,40	0,08	12-methyl-E,E-2,13-octadecedien-1-ol	$C_{19}H_{36}O$	Alkol
19,56	3,90	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
20,04	0,31	Eicosanal	$C_{20}H_{40}O$	Aldehit
20,12	0,15	Eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	Alkol
20,39	3,29	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,86	0,60	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,94	0,44	Heneicosanol	$C_{21}H_{44}O$	Alkol
21,21	4,50	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,64	0,87	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
21,74	0,96	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
21,97	3,59	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,38	0,90	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
22,50	1,17	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
22,70	3,66	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
23,01	0,78	Tetracosenal	$C_{24}H_{46}O$	Aldehit
23,14	0,97	Tetracosenol	$C_{24}H_{46}O$	Alkol
23,22	1,30	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
23,42	3,07	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
23,55	1,40	Pentacosenal	$C_{25}H_{48}O$	Aldehit
23,71	2,22	Pentacosenol	$C_{25}H_{50}O$	Alkol
23,82	1,34	Pentacosanal	$C_{25}H_{50}O$	Aldehit
23,92	1,48	Pentacosanol	$C_{25}H_{52}O$	Alkol
24,10	2048	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,35	2,18	Hexacosenal	$C_{26}H_{50}O$	Aldehit
24,57	0,96	1-Hexacosanol	$C_{26}H_{54}O$	Alkol
24,76	1,02	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
25,00	1,07	1-Heptacosenol	$C_{27}H_{54}O$	Alkol
25,39	0,68	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin
25,60	0,67	1-Octacosenol	$C_{28}H_{56}O$	Alkol
25,99	0,32	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	Parafin

Şekil 4. 18' de, çizelge 4. 18' de verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 4. 18 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_9-C_{20}, parafin bileşikleri C_9-C_{31}, alkol bileşikleri C_6-C_{28}, aldehit bileşikleri ise C_8-C_{26} karbon grupları arasında oluşmuştur. C_6-C_8 karbon grupları aralığında alkol, siklik ve aromatik gruplar yüksek oranda oluşmuştur. C_{20}-C_{28} karbon grupları aralığında olefinik yapıdaki ürünler kaybolmakla beraber parafinik ürünler başta olmak üzere alkol ve aldehit bileşiklerinin miktarları da artmaktadır. Doymuş alkol ve aldehit grupları C_{22}-C_{31} karbon grupları aralığında artış göstermektedir. C_9-C_{22} karbon grupları aralığında ise daha çok doymamış alkol ve aldehit grupları fazlalık göstermektedir.

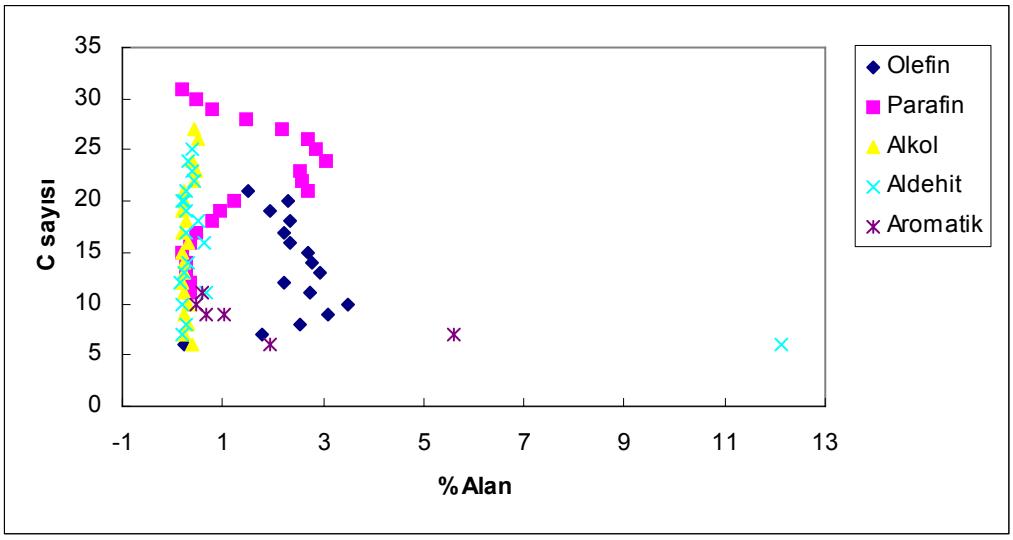
Çizelge 4. 19 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler

RT	% Alan	Molekül İsmi	Molekül Formülü	Türü
1,77	0,23	1-Hexene	C_6H_{12}	Olefin
1,93	12,11	Butanal,2,2-dimethyl	$C_6H_{12}O$	Aldehit
2,10	1,95	Benzene	C_6H_6	Aromatik
2,20	1,79	1-Heptene	C_7H_{14}	Olefin
2,85	5,61	Benzene	C_7H_8	Aromatik
3,00	2,53	1-Octene	C_8H_{16}	Olefin
3,92	0,41	2-Hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	Alkol
4,19	3,08	1-Nonene	C_9H_{18}	Olefin
5,03	0,19	2-Heptenal	$C_7H_{12}O$	Aldehit
5,48	0,23	3-Heptan-1-ol	$C_7H_{16}O$	Alkol
5,61	3,51	1-Decene	$C_{10}H_{20}$	Olefin
5,79	1,04	Benzene,1,2,3-trimethyl	C_9H_{12}	Aromatik
6,45	0,28	Octenal	$C_8H_{14}O$	Aldehit
6,61	0,67	Benzene,1-ethynyl-4-methyl	C_9H_8	Aromatik
6,94	0,32	3-Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	Alkol
7,06	2,74	1-Undecene	$C_{11}H_{22}$	Olefin
7,15	0,37	Undecane	$C_{11}H_{24}$	Parafin
7,37	0,24	2-Nonen-1-ol	$C_9H_{18}O$	Alkol
8,15	0,49	Indene,3-methyl	$C_{10}H_{10}$	Aromatik
8,50	2,23	1-Dodecene	$C_{12}H_{24}$	Olefin
8,60	0,35	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	Parafin
8,75	0,58	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)	$C_{11}H_{14}$	Aromatik
9,44	0,18	2-Decanal	$C_{10}H_{20}O$	Aldehit
9,77	0,32	3-Decan-1-ol	$C_{10}H_{22}O$	Alkol
9,88	2,95	1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	Olefin
9,94	0,28	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	Parafin
10,53	0,66	Undecanal	$C_{11}H_{22}O$	Aldehit
11,09	0,23	9-Undecan-1-ol	$C_{11}H_{24}O$	Alkol
11,19	2,77	1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	Olefin
11,25	0,28	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	Parafin
11,50	0,17	Dodecenal	$C_{12}H_{22}O$	Aldehit
11,76	0,19	Dodecenol	$C_{12}H_{24}O$	Alkol
12,32	0,18	Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	Alkol
12,42	2,71	1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	Olefin
12,48	0,19	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	Parafin
12,73	0,24	Tridecanedial	$C_{13}H_{24}O_2$	Aldehit
13,49	0,23	Tridecanol	$C_{13}H_{28}O$	Alkol
13,59	2,36	1-Hexadecene	$C_{16}H_{32}$	Olefin
13,63	0,35	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	Parafin
13,90	0,32	Tetradecenal	$C_{14}H_{26}O$	Aldehit
14,35	0,24	1-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	Alkol
14,70	2,24	1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	Olefin
14,74	0,48	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	Parafin
15,34	0,21	1-Pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	Alkol
15,75	2,34	1-Octadecene	$C_{18}H_{36}$	Olefin
15,77	0,78	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	Parafin
16,07	0,62	Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O$	Aldehit
16,44	0,32	1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	Alkol
16,75	1,96	1-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	Olefin

Çizelge 4. 19 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı değerlerinde elde edilen sıvının GC/MS analizinden elde edilen ürünler (devam)

16,79	0,96	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	Parafin
17,08	0,26	17-Heptadecenal	$C_{17}H_{32}O$	Aldehit
17,33	0,21	Heptadecanol	$C_{17}H_{36}O$	Alkol
17,72	2,32	1-Eicosene	$C_{20}H_{40}$	Olefin
17,76	1,23	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	Parafin
18,05	0,52	Z-10-Methyl-11-tetradecen-1-ol-prop	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldehit
18,48	0,26	Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	Alkol
18,62	1,52	1-Heneicosene	$C_{21}H_{42}$	Olefin
18,68	2,71	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	Parafin
18,97	0,29	14-Nonadecenal	$C_{19}H_{36}O$	Aldehit
19,24	0,21	Nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$	Alkol
19,54	2,56	Docosane	$C_{22}H_{46}$	Parafin
19,70	0,19	16-Eicosenal	$C_{20}H_{38}O$	Aldehit
19,83	0,24	1-Eicosenol	$C_{20}H_{40}O$	Alkol
20,04	0,23	Eicosanal	$C_{20}H_{40}O$	Aldehit
20,10	0,17	Eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	Alkol
20,39	2,52	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	Parafin
20,86	0,29	Heneicosanal	$C_{21}H_{42}O$	Aldehit
20,94	0,25	Heneicosanol	$C_{21}H_{44}O$	Alkol
21,19	3,06	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	Parafin
21,64	0,43	Docosanal	$C_{22}H_{44}O$	Aldehit
21,72	0,43	Docosanol	$C_{22}H_{46}O$	Alkol
21,97	2,84	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	Parafin
22,40	0,40	Tricosanal	$C_{23}H_{46}O$	Aldehit
22,48	0,49	Tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	Alkol
22,71	2,69	Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	Parafin
23,12	0,32	Tetracosanal	$C_{24}H_{48}O$	Aldehit
23,20	0,39	Tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	Alkol
23,40	2,20	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	Parafin
23,65	0,40	Pentacosenal	$C_{25}H_{48}O$	Aldehit
24,10	1,47	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	Parafin
24,33	0,52	Hexacosenol	$C_{26}H_{52}O$	Alkol
24,74	0,77	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	Parafin
24,33	0,42	1-Heptacosenol	$C_{27}H_{54}O$	Alkol
25,37	0,46	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	Parafin
25,97	0,20	Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	Parafin

Şekil 4. 19' da, çizelge 4. 19' da verilen ürünlerin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı gösterilmiştir.

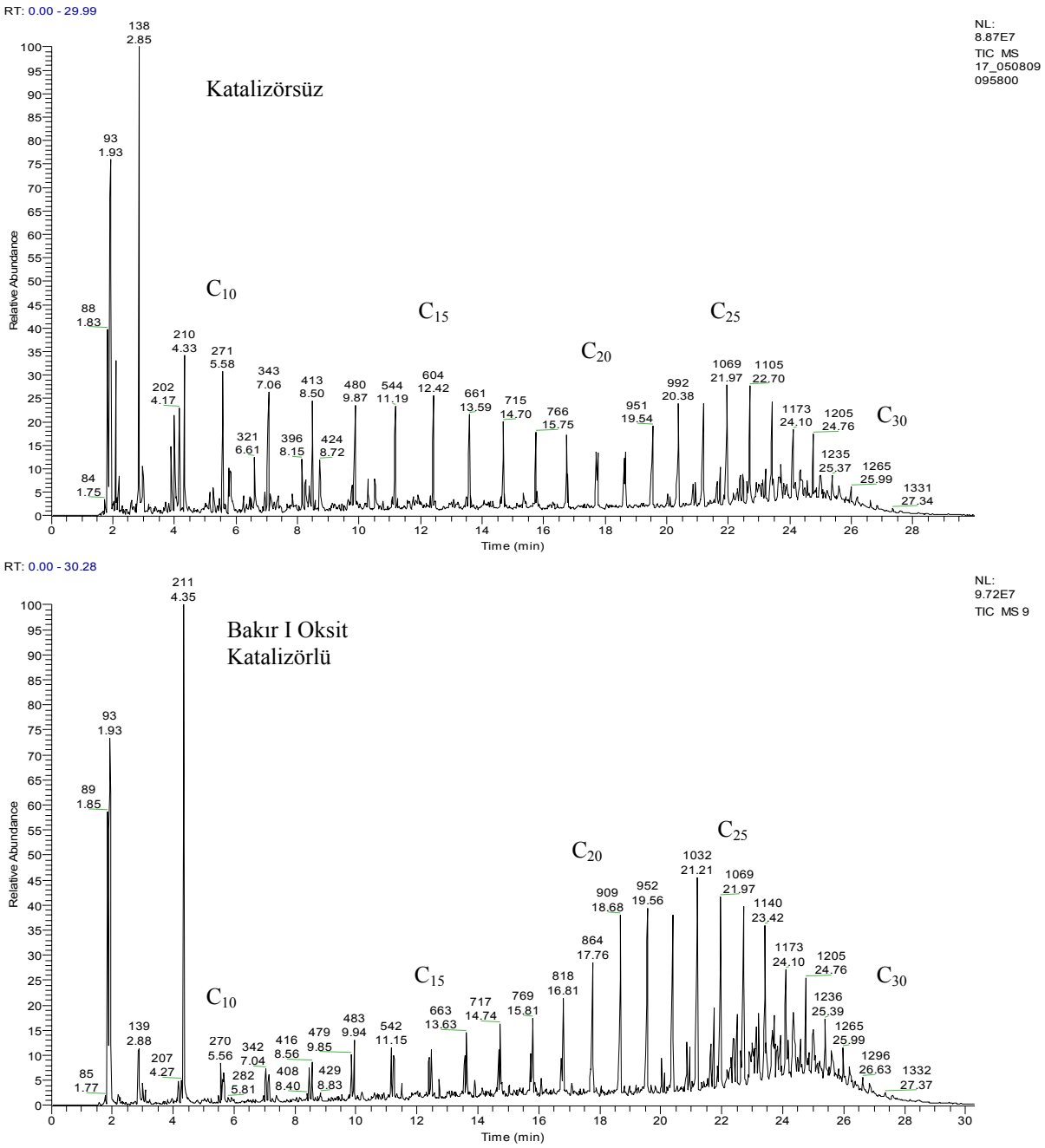


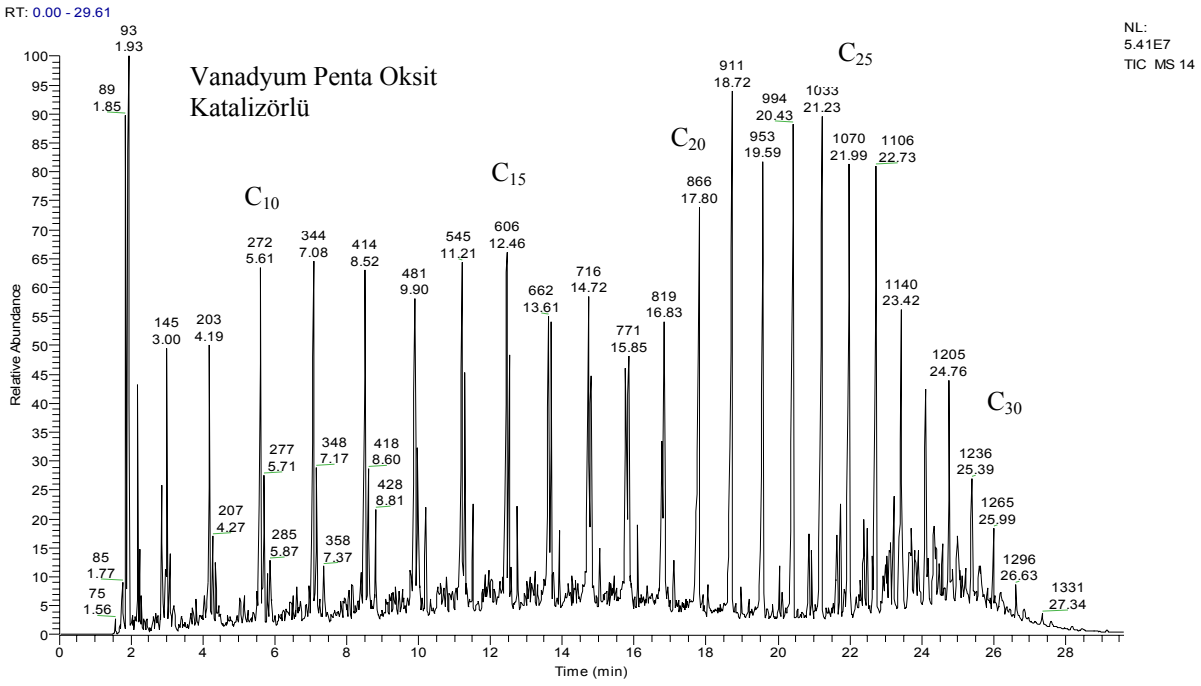
Şekil 4. 19 Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde 390°C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 22 volt (1,20 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucunda elde edilen ürünlerinin karbon sayılarının gruplara göre dağılımı

Şekilde görüldüğü gibi olefin bileşikleri C_6-C_{21}, parafin bileşikleri C_{11}-C_{31}, alkol bileşikleri C_6-C_{27}, aldehit bileşikleri ise C_6-C_{25} karbon grupları arasında oluşmuştur. C_6-C_7 karbon gruplarında yüksek oranda aldehit ve aromatik ürünler oluşmuştur. Olefinik ürünler C_7-C_{20} karbon grupları aralığında diğer gruplara oranla daha yüksek bir oranda oluşmuşlardır. C_{21}-C_{31} karbon grupları aralığında ise parafinik yapıdaki ürünler ağırlıklı olmak üzere alkol ve aldehit grupları da oluşmuştur.

4. 5 Kullanılan Katalizörlerin Ürünler Etkisi

Katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü oksidasyon çalışmalarından elde edilen sıvı fraksiyonun GC/MS analizleri yapılmış, kromatoğramlar aşağıda şekil 4. 20' de sırası ile gösterilmiştir.





Şekil 4. 20 Katalizörsüz, Bakır I Oksit katalizörlü ve Vanadyum Penta Oksit katalizörlü reaktörlerde yapılan oksidasyon deneylerinin GC/MS kromatoğramları

Yukarıda şekil 4. 20' de gösterilen kromatoğramlardan katalizörsüz yapılan çalışmada, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü deneylere oranla daha fazla miktarda oksijenli ürün oluşmuştur. Aşağıda çizelge 4. 20' de bu ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı verilmektedir.

Çizelge 4. 20 Katalizörsüz, Bakır I Oksit katalizörlü ve Vanadyum Penta Oksit katalizörlü reaktörlerde yapılan çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonlu gruplara göre dağılımı

	Bileşenler							
	Olefin	**Parafin**	**Alkol**	**Aldehit**	**K. Asit**	**Aromatik**	**Siklik**	**Toplan**
Katalizörsüz	24,50	21,00	16,58	26,16	2,03	7,94	1,98	100,00
Bakır I Oksit	7,86	42,21	27,02	10,78	4,36	7,68	0,09	100,00
Vanadyum Penta Oksit	32,03	45,79	5,45	12,64	3,70	0,35	-	100,00

Vanadyum penta oksit katalizörlüğünde, 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava debisi ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızında yapılan oksidasyon deneyinde elde edilen olefinik ve parafinik yapıdaki ürünler, katalizörsüz ve bakır I oksit katalizörlü çalışmalardan elde edilen ürünlerden daha fazla miktardadır. Alkol ve aldehit grupları katalizörsüz ve bakır I oksit katalizörlü çalışmalarda vanadyum penta oksit katalizörlü çalışmaya oranla daha fazla oluşmuştur.

Katalizörsüz çalışmada, 500^{o}C sıcaklık, 100 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 270 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{17} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{16}H_{33}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 4,20 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 2,03 karboksilli asit olduğu saptanır.

Bakır I Oksit katalizörü kullanılan çalışmada, 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 298 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{19} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{18}H_{37}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 5,44 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 2,83 karboksilli asit olduğu saptanır.

Vanadyum Penta Oksit katalizörü kullanılan çalışmada, 390^{o}C sıcaklık, 60 cc/dk hava akış hızı ve 18 volt (0,84 ml/dk) hammadde besleme hızı koşullarında elde edilen sıvı fraksiyonun ortalama molekül ağırlığı 228 g/gmol olarak hesaplanmıştır. C_{14} pikine denk gelen ortalama molekül ağırlığı bileşiği, formülü $C_{13}H_{27}COOH$ olan doygun karboksilli aside dönüşürse, deneyler sonucunda bulduğumuz asit sayısı 9,40 mgKOH/g olarak alındığında, yapılan teorik hesaplamalarda bu koşullardaki sıvı ortamında ağırlıkça yaklaşık % 3,39 karboksilli asit olduğu saptanır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

AYPE pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürünlerin daha kıymetli olan oksijenli bileşiklere dönüşümünün amaçlandığı bu çalışmada temel olarak iki deney sistemi kullanılmaktadır. Birinci deney sisteminde vakum piroliz yapılmakta ve piroliz sonucu oluşan sıvı ürünler ikinci deney sistemi olan oksidasyon deney sisteminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon sonucunda, pirolizle oluşan sıvı ürünler daha kıymetli oksijenli bileşiklere dönüştürülmektedir.

Piroliz deney sisteminde AYPE 450^{o}C sıcaklık ve 300 mmHg vakum basıncında ısıl parçalanmaya uğratılarak % 90' ın üzerinde alkan, alken ve alkadienlerden oluşan sıvı ve vaks ürünler, % 8 gaz ürünler ve yaklaşık % 1 katı ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ve vaks ürünler homojen biçimde karıştırılarak oksidasyon deney sisteminde kullanılacak ham madde olarak hazırlanmıştır.

Oksidasyon deneyleri ilk önce katalitik olmayan reaktörde çalışılmıştır. Katalizörsüz reaktörde yapılan deneylerde sıcaklığın, hava debisinin ve hammadde besleme hızının elde edilen ürünler üzerine etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. Katalizörsüz çalışmada sıcaklığın 500^{o}C, hava debisinin 100 cc/dk ve hammadde besleme hızının 18 volt (0,84 ml/dk) olduğu koşullar (sıvı ürün veriminin maksimum olduğu koşullar) belirlenmiş, bu koşullarda yapılan deneysel çalışmada maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak % 67,44; asit sayısı 4,20 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Katalizörlü çalışmalarda Bakır I Oksit ve Vanadyum Penta Oksit katalizörleri kullanılmıştır. Katalizör ile yapılan deneylerde de yine katalizörsüz çalışmalardaki gibi sıcaklığın, hava debisinin ve hammadde besleme hızının elde edilen ürünler üzerine etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. Bakır I Oksit katalizörü kullanılan reaktörde; hava debisi 20 cc/dk' da, hammadde besleme hızı 0,84 ml/dk' da, sabit tutulmak şartıyla sıcaklık 250 - 500^{o}C aralığında 50^{o}C lık artımlarla değiştirilmiş, 390^{o}C' da yapılan deneyde maksimum sıvı verimi yaklaşık % 83,33; asit sayısı 9,38 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Hammadde besleme hızı 0,84 ml/dk' da, sıcaklık 390^{o}C' da, sabit

tutulmak şartıyla hava debisi 20 – 100 cc/dk aralığında 20 cc/dk' lık artımlarla değiştirilmiş ve maksimum sıvı verimi 60 cc/dk civarında yaklaşık % 87,50; asit sayısı 8,21 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık 390^{o}C' da, hava debisi 60 cc/dk' da, sabit tutularak hammadde besleme akış hızı 14 – 22 volt (0,60 – 1,20 ml/dk) aralığında 4 volt' luk artımlarla değiştirilmiş, maksimum sıvı verimi 18 volt (0,84 ml/dk) civarında yaklaşık % 87,50 asit sayısı 8,21 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Vanadyum Penta Oksit katalizörü kullanılan reaktörde; sıcaklık 390^{o}C' da, hava debisi 60 cc/dk' da, ve hammadde besleme hızı 18 volt (0,84 ml/dk)' da deney yapılmış maksimum sıvı verimi yaklaşık % 85,26; asit sayısı ise 9,40 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan oksidasyon çalışmalarından elde edilen sıvı fraksiyonun karakterizasyonu incelendiğinde, 460^{o}C sıcaklıkta yapılan çalışmada, % 61,42 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 35,37 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 3,20 aromatik bileşikler oluşmuştur. 500^{o}C sıcaklıkta yapılan çalışmada, % 45,50 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 44,77 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 8,37 aromatik ve az da olsa siklik yapıda bileşikler oluşmuştur.

Farklı hava debilerinde yapılan oksidasyon çalışmalarından elde edilen sıvı fraksiyonun karakterizasyonu incelendiğinde, 60 cc/dk hava debisinde yapılan çalışmada, % 50,07 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 42,16 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 9,27 aromatik ve siklik yapıda bileşikler oluşmuştur. 100 cc/dk hava debisinde yapılan çalışmada, % 63,94 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 25,36 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 10,80 aromatik bileşikler oluşmuştur.

Farklı hammadde besleme hızlarında yapılan oksidasyon çalışmalarından elde edilen sıvı fraksiyonun krakterizasyonu incelendiğinde, 18 volt (0,84 ml/dk) besleme hızında yapılan çalışmada, % 50,07 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 42,16 alkol, aldehit

ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 9,27 aromatik ve siklik yapıda bileşikler oluşmuştur. 22 volt (1,20 ml/dk) besleme hızında yapılan çalışmada, % 61,28 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 28,81 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 9,89 aromatik bileşikler oluşmuştur.

Katalizörsüz, bakır I oksit katalizörlü ve vanadyum penta oksit katalizörlü çalışmalardan elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonları incelendiğinde, katalizörsüz yapılan çalışmada, % 45,50 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 46,13 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 8,37 aromatik ve siklik yapıda bileşikler oluşmuştur. Bakır I Oksit katalizörlüğünde yapılan çalışmada, % 50,07 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 42,16 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 9,27 aromatik ve siklik yapıda bileşikler oluşmuştur. Vanadyum Penta Oksit katalizörlüğünde yapılan çalışmada ise % 77,82 olefinik ve parafinik yapıda ürünler, % 21,79 alkol, aldehit ve karboksilli asit gruplarını içeren oksijenli bileşikler ve % 0,35 aromatik bileşikler oluşmuştur.

Yapılan deneyler göstermiştir ki; AYPE pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin daha kıymetli olan oksijenli bileşiklere dönüşümü çalışması, endüstriyel ve ticari anlamda gelecek vaad etmektedir. Plastik atıklardan oksidasyon yolu ile elde ettiğimiz oksijenli ürünlerin sanayide bir çok kullanım alanları bulunmaktadır. Bu ürünlerin deneysel çalışmalar sırasında öncelik sıralarının netleştirilebilmesi önemlidir. Yaptığımız çalışmalar, oksijenli grupların ağırlıklı olarak ayrı ayrı elde edilebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Alagöz, R., Bilgesü, A. Y., Alibeyli, R., Koç, A., Şimşek, E. H. ve Karaduman, A. 2002. AYPE Plastik Atıkların Vakum Altında Isıl Bozundurulmasının Optimum Koşullarının Bulunması. 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara.

Ali, S., Gerforth, A. A., Haris, D. H., Rawlence, D. J. and Uemichi, Y. 2002. Polymer Waste Recycling over used Catalysts. Catalyst Today, 75; 247 – 255.

Anderson, L. L., Liang, J. and Ding, W. 1997. Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post – Consumer Plastic Waste. Fuel Processing Technology, 51; 47 – 62.

Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Plastik Ürünler Sanayi. DPT Yayınları, Ankara.

Anonim. 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Petrokimya Sanayi. DPT Yayınları, Ankara.

Anonim. 1973. Yemeklik Zeytinyağı Muayene Metotları TS 342. Türk Standartları Enstitüsü. TSE Yayınları, Ankara.

Bagri, R. and Williams, T. P. 2002. Catalytic Pyrolysis of Polyethylene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63; 29 – 41.

Başar, Y. ve Savaşçı, Ö. T. 1989. Katı Atıklar ve Bu Atıklardan Plastiklerin Geri Kazanılması. Plastik ve Kauçuk, 10; 18 – 24.

Ding, W., Liang, J. and Anderson, L. L. 1997. Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post-consumer Plastic Waste. Fuel Processing Technology, 51; 47 – 62.

Goodman, B. J. and Walter, D. K. 1991. Opportunities for Energy from Municipal Waste Technology. Energy Source, 13; 179 – 188.

Hegberg, B.A., Hallenbeck, W. H. and Brenniman, G. R. 1993. Plastics Recycling Rates Resourca. Conservation and Recycling, 9; 89-107.

Ishihara, Y., Nanbu, H., Ikemura, T. and Takesue, T. 1990. Catalytic Decomposition of Polyethylene using a Tubular Flow Reactor Sytem. Fuel, 69.

Jacqueline, A. 1994. Indusry and Environment. Vol:17, Yayın No:2.

Ikura, M., Stanciulescu, M. F. and Kelly, J. 1999. Short Contact Time Thermal Cracking of Carbonaceous Wastes to Alpha Olefines. Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 89-105

Kaminsky, W. and Kim, J. S. 1999. Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 127-134.

Karaduman, A., Aktaş, Z. ve Bilgesü, A. Y. 1997. Plastik Atıkların Yoğunluk Farkı ile Biribirlerinde Ayrılması. XI. Ulusal Kimya Kongresi, Van.

Karaduman, A. 1998. Plastik Atıkların Geri Kazanımının Araştırılması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.

Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M. and Song, C. 2003. Catalytic and Thermal Degradation of HDPE in Vacuum Gas Oil Over Non-acidic and Acidic Catalysis. Applied Catalysis, A: General, 242; 51-62.

Karayıldırım, T., Yanık, J., Uçar, S., Sağlam, M. and Yüksel, M. 2001. Conversion of Plastics/HVGO mixtures of Fuels by Two – step Processing. Fuel Processing Technology, 73; 23 – 35.

Kumar, S. 1999. Plastics Rubbers and Textiles in Municipal Solid Waste in U.S. Polymer – Plastic Technology and Engineering, 38; 401 – 410.

Koç, A., Bilgesü, A. Y., Alibeyli, R. ve Karaduman, A. 2002. AYPE Plastik Atıkların Isıl Bozundurulması Ürünlerinden Lineer Alkol Üretimi. 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara.

Koç, A. 2003. Plastik Atıkların Oksidatif ve İnert Ortamda Isıl ve Katalitik Bozunma İle Karboksilli Asitlere Dönüşümü. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.

Korkmaz, O. 1999. Polietilenin Oksidatif ve İnert Atmosferde Bozunma Ürünlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.

Masuda, T., Kushino, T., Matsuda, T., Mukai, S. R., Hashimito, K. and Yoshida, S. 2001. Chemical Recycling of Mixture of Waste Plastics using a new Reactor System with Stirred Heat Medium Particles in Steam Atmophere. Chemical Engineering Journal, 82; 173-181.

Mastral, F. J., Esperanza, E., Garcia, P. and Juste, M. 2002. Pyrolysis of HDPE in a fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63; 1-15.

Metin, E., Gaskell, D. J., Pasin, B. ve Uğur, N. 1996. Entegre Atık Yönetimi. UKMK 2. İTÜ, İstanbul

Orbay, M. 1990. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi. Plastik, 32-37.

Onu, P., Vasile, C., Ciocilteu, S., Iojoiu, E. and Darie, H. 1999. Thermal and Catalytic Decomposition of Polyethylene and Polypropilene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 49; 145-153.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999. Pyrolysis of Plastic Wastes. 1. Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 39-55.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999. Pyrolysis of Plastic Wastes. 2. Effect of Catalyst on Product Yield. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 57-71.

Saçak, M. 2002. Polimer Teknolojisi. Gazi Yayınları, Ankara.

Sakata, Y., Udin, M. A. and Muto, A. 1999. Degradation of Polyethylene and Polypropilene into Fuel Oil by Using Solid Acid and non-acid Catalyst. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 135-155.

Sarptaş, H., Dölgen, D., Alpaslan, N. ve Küçükgül, O. 2003. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Katı Atıklar. II. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu YEKSEM, İzmir.

Scott, D. S., Czernic, S. K., Piskorz, J. and Radlein, A. G. 1990. Past Pyrolysis of Plastic Wastes. Energy and Fuels, 4; 407-411.

Schirmer, J., Kim, J. S. and Klemm, E. 2001. Catalytic Degradation of Polyethylene using Thermal Gravimetric Analysis and a Cycled-Spheres-Reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 60; 205-217.

Walendziewski, J. and Steinirger, M. 2001. Thermal and Catalytic Conversion of Waste polyolefines. Catalysis Today, 65.

Watanabe, M., Mochiduhi, M., Sawamoto, S., Adchiri, T. and Arici, K. 2001. Partial Oxidation of n-Hegzadecane and Polyethylene in Supercritical Water. Journal of Supercritical Fluids, 20; 257-266.

Williams, P. T. and Williams, E. A. 1998. Fluidised bed Pyrolysis of LDPE to Produce Petrochemical Feedstock. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 107 – 126.

Voss, D. 1989. Plastic Recycling: New Bottles for Old. Chemical Engineering Progress, 85-10, 67-62.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ufuk ÖKSÜZ
Doğum Yeri: Tirebolu/Giresun
Doğum Tarihi: 15/05/1980
Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Giresun Dereli Sağlık Meslek Lisesi, 1997.
Lisans: Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2002.
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2006.

Çalıştığı Kurumlar:

1. Gümüşhane Şiran Devlet Hastanesi, 2002.
2. Ankara Trafik Hastanesi, 2003.
3. Ankara Atatürk Eğitim ve Araştırma Hastanesi, 2004
4. Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı, 2004.