ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİSTİRENİN AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE KATALİTİK PİROLİZİ

Dilek YILMAZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2012

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Dilek YILMAZ tarafından hazırlanan **"Polistirenin Akışkan Yatak Reaktörder Katalitik Pirolizi"** adlı tez çalışması 10/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Zeki ACAR
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özer KOLSARICI
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİSTİRENİN AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE KATALİTİK PİROLİZİ

Dilek YILMAZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Plastik tüketimi, nüfus artışının çok fazla olması ve insanların yaşam koşullarının gelişmesiyle birlikte tüm dünyada büyük oranda artış göstermiştir. Bir polimerik madde olan plastiklerin başlıca kullanım alanları paketleme, evsel ürünler, elektrik ve elektronik, inşaat ve otomotiv endüstrisidir. Plastikler içinde geri kazanımı olabilen termoplastikler, diğer tür olan termosetlere göre çok kullanılmakta ve atıklar içerisinde de yüksek bir oran teşkil etmektedir. Plastikler, uzun süre bozunmadan kaldıkları için önemli bir çevre kirleticidir. Ayrıca, çevre sorunlarının yanı sıra enerji kaynağı olarak da önemli bir ekonomik değeri vardır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, plastiklerin geri kazanımı ve özellikle de kimyasal geri kazanımına ilgi her geçen gün artmaya başlamıştır. Önemli bir kimysal geri kazanım yöntemi olan piroliz yöntemi son yıllarda plastik atıkların geri kazanımına uygulanarak yararlı sıvı ve gaz ürünlerin eldesi amaçlanmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında, termoplastik atıklar içerisinde önemli bir orana sahip olan polistiren plastik atıkların akışkan yatak bir reaktörde katalitik pirolize ile kimyasal geri kazanımı amaçlanmıştır. Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde kullanılan akışkan yataklı reaktör özel olarak tasarlanmış, dolgu maddesi olarak kum parçacıkları ve akışkanlaştırıcı gaz olarak da azot kullanılmıştır. Deneyler 400 ile 600 ^{o}C sıcaklık aralığında 3 farklı katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sıcaklık, katalizör cinsi, PS/ Katalizör oranı gibi parametrelerin Stiren monomerinin oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sıvı ürün analizleri GC/MS ile yapılmıştır.

Katalitik olarak gerçekleştirilen ısıl piroliz deneyleri sonucu, her üç katalizör için de en yüksek sıvı ürün verimi 500 ile 550 ^{o}C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Kullanılan katalizörlerden en yüksek sıvı ürünü % 91,13 ve toplam dönüşüm % 98,96 olarak Cu-ZrO_2 ile 550 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir ve sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı GS/MS analizi sonucu % 45,88 olarak belirlenmiştir. Elde edilen tüm sıvı ürünler içerisinde en yüksek stiren monomeri oranı ise % 59,49 ve toplam dönüşüm %96,96 olarak Cu-Al_2O_3 ile 600 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Katalizörsüz olarak yapılan ısıl piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı verimine % 84,03 ile 500 ^{o}C sıcaklıkta ulaşılmış ve bu sıcaklıkta sıvı ürün içerisindeki stiren oranı % 53,60 olarak belirlenmiş ve toplam dönüşüm % 89,91 olarak hesaplanmıştır. Yapılan tüm deneyler sonucunda katalizör kullanımının sıvı ürün miktarını önemli oranda artırdığı sonucuna varılmıştır. Akışkan yatak kullanımının da yapılan literatür araştırmalarına göre piroliz süresini önemli oranda kısalttığı belirlenmiştir.

Temmuz 2012, 94 sayfa
Anahtar Kelimeler: Polistiren, piroliz, akışkan yatak, katalitik piroliz, plastik atıklar, geri kazanım

ABSTRACT

Master Thesis

CATALYTIC PYROLYSIS OF POLYSTYRENE AT FLUIDIZED BED REACTOR

Dilek YILMAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

The consumption of plastics has risen substantially throughout the world due to great increase in population and development of life conditions of people. The main usage fields of plastics which is a polymeric substance are packaging, domestic goods, electric and electronic, construction and automotive industry. Thermoplastics, which can be recycled, are generally used as per other thermosets and constitute a great deal rate in wastes. Plastics are significant environment pollutants as they can survive for a very long time without any distortion. Furthermore, it has an economic value as being an energy source despite the environmental problems. Taking all these situations into consideration, interest in recycling plastics and especially chemical recycling has started to increase lately. Being a significant chemical recycling method, pyrolysis method has been implemented recently to the recycling of plastic wastes the aim of which is obtaining liquid and gas output.

The main object of this thesis study is chemical retrieval of the polystyrene wastes, which has an important rate in thermoplastic wastes, together with catalytic pyrolysis at fluidized bed reactor. The fluidized bed reactors that are used in the experiments carried out in laboratory environment are specially designed and grits are used as filling material and nitrogen is used as fluidifier. Experiments were carried out with 3 different catalyzers between 400 and 600 ^{o}C. The affect of parameters such as temperature, the type of catalyzers, PS/ catalyzer rate etc. on the constitution of styrene monomer was researched. The obtained liquid output analyses were carried out with GC/MS.

As a result of the thermal prolysis experiments carried out catalytically, the most liquid efficiency is obtained between 500 and 550 ^{o}C temperatures for each three of catalyzers. From the catalyzers that are used, the most liquid output is 91,13 % and 98,96 % Cu-ZrO_2 total recycle is obtained in 550 ^{o}C. The rate of styrene monomer in the liquid is found as 45,88% as a result of GS/MS analysis. The highest rate of styrene monomer among all obtained liquids is 59,49 % and total cycle is obtained as 96,96 % with Cu-Al_2O_3 in 600 ^{o}C.

As for the thermic prolysis experiments that are carried out without catalyzers, the highest liquid efficiency is reached as 84,03% in 500 ^{o}C and the styrene rate in the liquid is determined as 53,60 % and total cycle is counted as % 89,91. It is come to a conclusion that the liquid amount is increased in a considerable amount together with the usage of catalyzers. As per the literature researches that are carried out, it is found out that period of pyrolysis is shortened in a significant rate with the usage of fluid bed.

July 2012, 94 pages
Key Words: Polystyrene, pyrolysis, fluidized bed, catalytic pyrolysis, plastic wastes, recycle

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Hazırlanan bu yüksek lisans tezinde polistirenin (PS) akışkan yatakta ısıl ve katalitik pirolizi araştırılmıştır. Plastik malzemelerin kimyasal geri kazanımının oldukça önem kazandığı günümüzde en etkili yöntemin geliştirilmesi amacıyla yapılan deneysel araştırmalara ayrıntılı bir biçimde çalışmanın içinde yer verilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde deney sisteminin oluşturulmasında ve hazırlanmasında yardımlarını benden esirgemeyen ve beni yönlendiren danışmanım sayın Prof. Dr. Ali KARADUMA'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin BET yüzey analizlerini gerçekleştiren sayın Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Ayrıca tüm tez çalışmam süresince bana destek veren tüm ATEKLAB çalışanlarına ve her zaman yanımda olan eşime, aileme ve iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Dilek (YILMAZ) CANDÜZ
Ankara, Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....i
ABSTRACT.....ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....ix
1. GİRİŞ.....1
2. KURAMSAL TEMELLER.....6
2.1 Polimerler ve Genel Özellikleri.....6
2.2 Plastikler ve Kullanım Alanları.....8
2.3 Plastiklerin Sınıflandırılması.....10
2.4 Polistiren (PS) ve Kullanım Alanları.....13
2.5 Plastik Atıklar.....17
2.6 Plastiklerin Geri Kazanımı….....19
2.6.1 Mekanik geri dönüşüm.....20
2.6.2 Enerji geri kazanımı (Yakma).....20
2.6.3 Kimyasal geri kazanım.....21
2.7 Piroliz.....23
2.8 Akışkan Yataklı Reaktörler.....28
2.9 Kaynak Özetleri.....32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....42
3.1 Materyal.....42
3.2 Yöntem.....43
3.2.1 Katalizör hazırlama.....43
3.2.2 Akışkan yatak piroliz deney sistemi.....45
3.2.3 Piroliz sistemi deneyleri.....47
3.3 Analizler….....49
3.3.1 Sıvı ürün analizleri.....49
3.3.2Katalizör analizleri.....50
4. DENEY BULGULARI.....51

4.1 Sıcaklığın Gaz, Sıvı ve Katı Ürün Oluşumuna Etkisi.....51
4.2 Sıvı ürün analizleri.....61
4.3 Sıcaklığın Sıvı Ürün Bileşimine Etkisi.....75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....85
KAYNAKLAR.....91
ÖZGEÇMİŞ.....94

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
Cu	Bakır
E_A	Aktivasyon Enerjisi
EPS	Polistiren Köpük
FCC	Akışkan yataklı katalitik parçalama
GC/MS	Gaz Kromatografisi /Kütle Spektrometresi
GPPS	Genel Amaçlı Polistiren
HIPS	Antişok Polistiren
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
SAN	Stiren Akrilonitril
T	Sıcaklık
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polistiren'in oluşumu ve yapısı……..……...……..……...13
Şekil 2.2 Polistirenin geri dönüşüm sembolü ve kodu……...….19
Şekil 2.3 Plastiklerin depolimerizasyonunda izlenen yollar……22
Şekil 2.4 Sabit yatak, minimum akışkanlaşma konumu, kabarcıklı ve dolaşımlı akışkan yatak…….…….……..31
Şekil 2.5 Akışkan yataklı reaktörün çalışma prensibi…….31
Şekil 2.6 Gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimi ……35
Şekil 2.7 PS'in pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin oluşum aşamaları…….....37
Şekil 3.1 Katalizör hazırlama aşamaları……..……44
Şekil 3.2 Akışkan yataklı reaktör……....45
Şekil 3.3 Akışkan yatak deney sistemi……46
Şekil 4.1 PS'in Cu-Al_2O_3 katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi……...51
Şekil 4.2 PS'in Cu-ZrO_2 katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi……52
Şekil 4.3 PS'in FCC katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi…….……53
Şekil 4.4 PS'in katalizörsüz olarak ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi……....54
Şekil 4.5 % 5 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması……...….54
Şekil 4.6 % 10 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması…….....….55
Şekil 4.7 % 15 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması…...……...56
Şekil 4.8 Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi……..…….....….58
Şekil 4.9 Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi..……..…….....59
Şekil 4.10 FCC katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi……...……..…...60

Şekil 4.11 Katalizörsüz ortamda sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi……..…….……61
Şekil 4.12 Cu-Al_2O_3 katalizörü için 550 ^oC sıcaklıkta sıvı ürün dağılımının katalizör/PS oranı ile değişimi..…….…….…….62
Şekil 4.13 550 ^oC sıcaklık ve % 5 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı…….……..63
Şekil 4.14 550 ^oC sıcaklık ve % 10 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı……..…...……..64
Şekil 4.15 550 ^oC sıcaklık ve % 15 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı.....……..……..65
Şekil 4.16 Cu-ZrO_2 katalizörü için sıvı ürün dağılımı…….66
Şekil 4.17 550 ^oC sıcaklık ve % 5 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı……...……..…..……67
Şekil 4.18 500 ^oC sıcaklık ve % 10 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları……..…….……..68
Şekil 4.19 550 ^oC sıcaklık ve % 15 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı...…….……69
Şekil 4.20 FCC katalizörü için sıvı ürün dağılımı...……....70
Şekil 4.21 550 ^oC sıcaklık ve % 5 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı……..……...……..71
Şekil 4.22 550 ^oC sıcaklık ve % 10 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı……..……...……..72
Şekil 4.23 550 ^oC sıcaklık ve % 15 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı…...……...……...…..73
Şekil 4.24 500 ^oC sıcaklıkta katalizörsüz gerçekleştirilen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları……..…….……...……74
Şekil 4.25 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi……..…...……....……..76
Şekil 4.26 Cu-ZrO_2 katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi……..……...…..……..78
Şekil 4.27 FCC katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi….....80
Şekil 4.28 Stiren veriminin %5 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi……..…82
Şekil 4.29 Stiren veriminin %10 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi……....83
Şekil 4.30 Stiren veriminin %15 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi……84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri……7
Çizelge 2.2 Plastiklerin kullanım alanları ……...……10
Çizelge 2.3 PS'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri…….……..……..16
Çizelge 2.4 Çeşitli plastiklerin kalorifik değerleri……...21
Çizelge 2.5 Piroliz yöntemleri ve elde edilen ana ürünler……...25
Çizelge 2.6 Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri…….……27
Çizelge 2.7 Piroliz ve yakma işlemlerinin karşılaştırması……..……28
Çizelge 2.8 Polistirenin (Dow Styron) hızlı pirolizi ……...……33
Çizelge 2.9 Benzen ile Çözülmüş Polistirenin Dönüşümü (550°C de en önemli ürünlerin verimleri (kok hariç), reaksiyon süresi: 9 s)…….……34
Çizelge 2.10 PS Pirolizinden elde edilen ana ürün dağılımı……...36
Çizelge 2.11 PS'nin 400 ^{o}C de 2 saat süreyle indirgenmesinde ürün dağılımı ……..38
Çizelge 2.12 PS'nin 400 ^{o}C de 2 saat süreyle indirgenmesinde sıvı ürün dağılımı (% ağırlıkça)……..……..38
Çizelge 2.13 Polistirenin katalitik piroliz ürünlerinin veriminin katalizör sıcaklığı ile değişimi…..……...……..…….39
Çizelge 2.14 Hamburg Prosesi ile polimerik atıkların piroliz ürünleri……..….40
Çizelge 2.15 PS'nin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar…...…….…..41
Çizelge 3.1 Kullanılan katalizörlerin fiziksel özelikleri……..42
Çizelge 3.2 γ-Al_2O_3 ve ZrO_2 destek maddesine ilave edilmiş aktif bileşenler……..…..43
Çizelge 3.3 Deney parametreleri…….47
Çizelge 4.1 Maksimum sıvı verimleri için ürün dağılımı..……..75

1. GİRİŞ

Dünyada yaşam standartlarının yükselmesi, dolaylı olarak plastik ürünlerin tüketiminin hızla artmasına sebep olmaktadır. Kullanılan bu plastik materyallerin doğada çok zor bozunmaları sonucunda, tüketimin artması çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Son yıllardaki kanun ve yönetmeliklerin sonucu olarak atık plastiklerin geri dönüşümü, plastik endüstrisinin karşı karşıya kaldığı çevresel zorlamalara başlıca çözüm haline gelmiştir.

Mevcut istatistikler, batı Avrupa için plastik ürünlerin yıllık toplam tüketiminin 60 milyon ton olduğunu ve plastik atık oluşumunu da yaklaşık 23 milyon ton olduğunu göstermektedir (Siddiqui 2009). 2006 yılında ABD, yaklaşık 14 milyon ton konteynır ve paketleme olarak evsel katı atık 6 milyon tonun üzerinde dayanıksız eşya ve nerdeyse 9 milyon ton dayanıklı tüketim malzemesi şeklinde plastik üretmiştir. Evsel katı atıkların içerisindeki toplam plastik miktarı – yaklaşık 30 milyon ton – 2006 yılında toplam evsel katı atık üretiminin yüzde 11.7 sini oluşturmaktadır (Siddiqui 2009).

Tüketilen bu plastiklerin yaklaşık % 60'ını günlük hayatta sık karşılaştığımız yüksek yoğunluk polietilen (YYPE), düşük yoğunluk polietilen (AYPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC) ve polietilen tereftalat (PET) gibi termoplastikler oluşturmaktadır. Bu plastiklerin yüzde 40'ının kullanım süresi 1 aydan daha az olduğu için çok yüksek oranda atık oluşumu olup ciddi bir çevresel bir problem oluşturmaktadır.

Plastik malzemeler arasında polistireni diğer termoplastiklerden avantajlı duruma geçiren özellik, onun amorf yapısıdır. Camsı halden eriyik hale geçerken az enerji harcanmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı (*Tg*) 100°C dolaylarında olan PS oda sıcaklığında katı halde olduğu için gündelik hayatımızda çok sık kullanılmaktadır. Özellikle paketleme endüstrisinde yaygındır. Proses etmesi çok kolay bir plastiktir. Kararlılığı ve uygun akışkanlığı sayesinde enjeksiyon kalıplama için ideal bir plastiktir. Tüm bu

olumlu özellikleri nedeniyle üretimi fazla olup, yüksek oranda Polistiren atık oluşumu meydana gelmektedir.

Polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer biriminden meydana gelen, 100°C'nin altında şeffaf ve katı, 100°C'nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir.

Polistiren, istenilen sertlikte olması, işleme kolaylığı, boyutlarını muhafaza edebilmesi, yüzey parlaklığı, kuru boyamaya uygunluğu nedeniyle oyuncak, fırça, mutfak eşyaları, kasetler v.b malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca paketleme malzemeleri, ecza ve kozmetik şişeleri, çanta, bavul, masa, sandalye ve mobilya, tıbbi malzeme, saksı kapları, daktilo makinası kapağı, kalemlikler ve teşhir kutuları, gazlı çakmak, keçe ve tükenmez kalem imalatında geniş bir çapta kullanılmaktadır.

Dünyanın hemen her yerinde bir yandan tüketilen bu plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan açığa çıkan atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu sebeple plastiklerin geri dönüşüm ve kimyasal geri kazanımı her geçen gün önem arz eden bir konu haline gelmektedir.

Geri dönüşüm genel olarak mekanik geri dönüşüm (birincil ve ikincil), enerji geri kazanımı (yakma yöntemi) ve kimyasal geri kazanım gibi birden fazla tanıma karşılık gelmektedir. Mekanik geri dönüşüm birincil ve ikincil olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Birincil geri dönüşüm, standart plastik işleme metotlarını kullanarak plastiğin üretildiği forma benzer türde daha küçük parçalara dönüştürme sürecidir. Bu süreç, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği sebebiyle en çok kullanılan süreçtir. Fakat sadece temiz ve tıbbi olmayan, tek tip atıklara uygulanabilmektedir. İkincil geri dönüşümde polimer, kirleticilerinden ayrılmaktadır ve konvansiyonel ekstrüzyon yöntemiyle granüllere dönüştürülmektedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı her döngüde plastiğin özelliklerinin bozulmasıdır (Siddiqui 2009).

Kimyasal geri kazanım yöntemi ise plastik atıkların, ısı yada çeşitli kimyasal işlemlerle başta kendi monomeri olmak üzere değerli kimyasal maddelere dönüştürülmesi işlemidir. Bu yöntem geri kazanım yöntemleri içerisinde en avantajlı yöntem olarak kabul edilmektedir.

Enerji geri kazanımı yöntemi ise plastiklerin yakma yöntemi ile enerji elde etme yöntemidir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise yakma sonucu oluşan zehirli gazların (HCl, CO_2 vb.) çevre sağlığını tehdit etmesidir. Bu sebeple ekolojik olarak kabul görmemekte ve yasaklanmaktadır.

Plastik artıkların mekanik ve enerji geri kazanımı yöntemleri ile değerlendirilmesindeki problemler, bu atıkların kimyasal yöntemlerle enerji, yakıt ve kimyasal hammaddelere (polimer, monomer) dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Kimyasal geri kazanım yöntemleri kısaca piroliz, hidrojen ortamında parçalanma (hidrojenasyon), hidroliz, gazlaştırma ve depolimerizasyon olarak sınıflandırılmaktadır. Bu kimyasal geri kazanım yöntemlerinden uygulama alanı en geniş ve maliyeti en düşük olanı piroliz yöntemidir.

Gelişmiş ülkelerin çoğunda, çöp yığınlarını ortadan kaldırmak için yakma ve gömme işlemleri yerine çöpün değerlendirildiği, atıkların içindeki, işe yarar kısımların geri kazanıldığı piroliz işlemi uygulanmaktadır. Piroliz işlemi yakma ve gömme işlemlerine göre çöplere uygulanacak en kazançlı ve en güvenli yöntemdir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça karmaşık, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir.

Piroliz son yıllarda plastik atıkların geri dönüşümü ve onları potansiyel olarak yararlı sıvı ve gazlara çevirme açısından yeniden ilgi görmeye başlamış bir süreçtir. Piroliz sürecinde (oksijensiz ortamda ısıtma), malzemelerin organik bileşenleri sıvı ve gaz ürünler oluşturarak bozunurlar, İnorganik içerikler (dolgu maddeleri, metaller vb.) değişmeden kalırken bağlayıcı organik madde serbest kalmaktadır ve bu maddelerin geri kazanımına ve yeniden kullanımına olanak sağlamaktadır. Bu sayede piroliz, atık

plastikler için alternatif ve ilgi çeken bir geri dönüşüm tekniği olur. Aynı zamanda klorlu bileşiklerin de oluşması engellenir. Çünkü, bu bileşikler piroliz ürünlerinin yakıt veya kimyasal girdi olarak kullanılması açısından oldukça zararlıdır (Urionabarrenechea vd. 2012).

Piroliz yönteminde polimer oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere ayrılmaktadır. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça karmaşık, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları ve basınçtır.

Yapılan bu çalışma kapsamında plastik geri kazanım yöntemleri arasında en çok uygulanan piroliz yöntemi ile en sık rastlanan atık plastik türlerinden birisi olan polistiren'in akışkan yatakta katalitik pirolizi çalışılmıştır. Katalizör olarak Cu destekli katalizörler yanında akışkan yataklı reaktörler için özel tasarlanmış zeolit karışımı olan ticari bir katalizör de kullanılmıştır.

Deney sisteminde kullanılan reaktörün akışkan yataklı seçilmesinin ana sebebi piroliz süresini minimuma indirmektir. Yüksek ısı ve kütle aktarımı sağlaması nedeniyle akışkan yataklı reaktörler piroliz için önemli avantajlara sahiptir. Bunun yanında homojen sıcaklık dağılımı, düşük enerji tüketimi kısa ısınma süresi gibi avantajları da akışkan yataklı reaktör seçiminde önemli rol oynamıştır.

Yapılan bu tez çalışmanın amacı, Polistiren plastik atıkların ısıl ve katalitik olarak akışkan yataklı reaktörde piroliz yöntemi ile kimyasal geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu doğrultuda, yapılan literatür araştırmalarının ışığında piroliz süresini düşürmek için akışkan yataklı reaktör, stiren monomeri oranını arttırmak için de üç farklı katalizör kullanılmıştır. Böylece düşük piroliz süresinde yüksek miktarda stiren monomeri elde etmek amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında, polistiren atıklar akışkan yataklı deney sisteminde, beş farklı sıcaklıklarda ve üç farklı katalizörün üç farklı oranda kullanılarak, ısıl katalitik piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Her sıcaklıkta, katalizörsüz ve her farklı katalizör ve katalizör oranı için elde edilen sıvı ürünler sistemde toplanmış ve analiz edilmiştir, böylece stiren monomerinin oluşumu ve sıvı ürün dağılımı üzerinde deney şartlarının etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Polimerler ve Genel Özellikleri

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. **Monomer** adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler (Saçak 2008). Polimer arasındaki Van Der Walls çekim kuvvetleri de büyüktür, bu nedenle polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomerlere göre daha yüksektir. Bu özellik de; polimerlerin daha sert, sağlam, dayanıklı madde olmalarını sağlar.

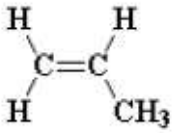
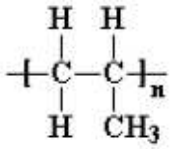
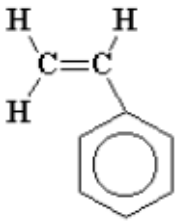
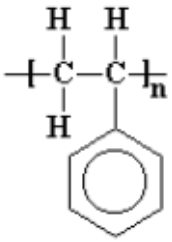
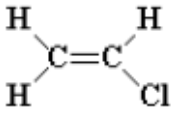
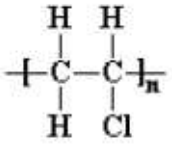
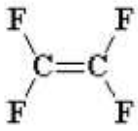
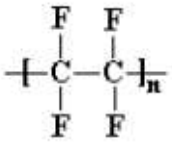
Polimer molekülü boyunca peşpeşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma **ana zincir** denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da oksijen gibi başka atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur. Polimer ana zinciri yerine kullanılan **polimer omurgası** terimi de oldukça yaygındır (Anonim 2012a).

Polimerin zincirinin sadece düz bir ana zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı başka bir kısa yan molekül oluşturan kısımlara **yan gruplar** adı verilmektedir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün fiziksel özelliklerini etkiler.

Polimeri oluşturan monomerler aynı kimyasal yapıya sahip olabileceği gibi, kimyasal formülü farklı monomerleri de birbirine bağlayarak polimer zincirini yaratmak mümkündür. Tek tip monomerden oluşan polimere *homopolimer* adı verilirken, farklı monomerlerin oluşturduğu polimer zincirine *kopolimer* denir. Tekrar eden birim

molekülü genellikle monomerin aynısı ya da çok benzeridir. Çizelge 2.1'de bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri gösterilmiştir (Anonim 2012a).

Çizelge 2.1 Bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri

Polimer	**Monomer**	**Tekrar Birimi**
Polipropilen		
Polistiren		
Polivinilklorür		
Poli(tetrafloroetilen) Teflon		

Vücudumuzda bulunan polimerler protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar iken bitkilerde bulunan polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküllerdir. Ancak hepimizin gündelik hayatta en çok ihtiyaç duyduğu polimerler **plastikler** ve kauçuklardır.

Plastik malzemeler alternatiflerine göre çok fazla avantaj sunduğu ve kullanım kolaylığı getirdiği için günlük hayatta kullanımı oranı gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gelişmiş toplumlarda plastiklerin kullanımı artan bir ivmeye sahiptir. Geri dönüşümü kolay ve değerli bir malzeme olan plastiklerin kullanım alanlarının daha da genişleyeceğini söylemek zor değildir. Dünyada en çok kullanılan plastik türleri ise

polietilen (PE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), akrilik, polimerler, **polistiren (PS),** poliüreten (PU), ABS, naylon, polivinilklorür (PVC), polietilen terafitalat (PET) gibi polimerlerdir.

2.2 Plastikler ve Kullanım Alanları

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden oluşan polimerlerdir. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılardır. Plastiklerin kaynağı, ham petrol, gaz ve kömürdür (Sevencan 2007). Plastiğin genelde ana kaynağı petrol rafinerisinden arta kalan maddelerdir. Dünyada üretilen toplam petrolün sadece %4'ü plastik üretimi için kullanılmaktadır (Öztürk 2001). Ticari olarak yapılan ilk plastikler, yarı sentetiktir. Bunlar, genellikle pamuk artıklarından elde edilen ve insanların sindiremediği bir karbonhidrat olan selülozdan türetilmiştir.

1868 yılında İngiliz Kimyacı Alexander Parkes, kolayca kalıplanabilen ve biçimlendirilebilen, "Parkenise" (parkesin) adlı bir plastik hazırlamıştır. Parkesin'in küçük miktarlarda hazırlanması kolay olmasına karşın endüstri ölçeğinde üretimi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. 1870 yılında ABD'de matbaacı John Wesley Hyatt, ticari bakımdan ilk başarılı plastik olan selüloiti Parkensin'e benzer biçimde, ama hintyağı yerine kafuru kullanarak hazırlamıştır. Hyat'ın buluşu kafurun plastikleştirici etkisidir. Bu yeni madde, gözlük çerçeveleri, taraklar, bilardo topları, bıçak ve fotoğraf filmi gibi çok çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmıştır (Anonim 2012a).

Herman Standinger 1922 yılında **plastiklerin** küçük moleküllerin birleştirilmesiyle oluşan dev moleküller ya da polimerler olduğunu göstermiştir. Benzer moleküllerin polimer zincirleri oluşturacak biçimde bağlanması anlamına gelen polimerizasyon işlemi ile kimya sanayi hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. İkinci Dünya Savaşı plastik endüstrisinin gelişiminde en önemli etkenlerden birisi olmuştur (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Plastik üretiminde kullanılan polimerler doğrudan kullanılabildiği gibi katkı maddeleri ile esneklik, dayanıklılık, sıcağa dayanma, ultraviyoleye dayanma gibi özellikleri artırılmakta ve bunlardan değişik ürünlerin imalatında yararlanılmaktadır. Katkı maddeleri aracılığıyla plastiklerin renkleri de değiştirilmektedir. Bu katkı maddelerinin oranı plastik türüne ve kullanım amacına göre % 60 oranlarına ulaşabilmektedir.

Ülkemizde plastiklerin kullanımı 1970'lerden itibaren sağladığı birçok avantaj sayesinde hızlı bir artış göstermiştir. Bu avantajlarına; hafif olduğundan taşıma maliyetinin düşük oluşu, dayanıklı ve oldukça güvenli bir kap oluşu, değişik biçimler verilebilmesi, esnek veya sert biçimlerde yapılabilmesi, iyi bir yalıtkan olması ve nemli yiyecekler ve mikrodalga fırında kullanıma elverişli olması örnek verilebilir (Sevencan 2007).

Plastikler günümüzde sadece mutfak donatımı ve oyuncaklarda kullanım alanı bulmamış, birçok alanda metallerle ve seramiklerle rekabet edebilen önemli mühendislik malzemeleri haline gelmiştir (Akkurt 1991). Sağlamlık, hafiflik, kolay şekillendirilebilme ve ucuzluk özelliklerine sahip olan plastikler sanayide tesis kurma, gıda, parça imalatı, ulaşım, sağlık, kablo yalıtımı, şişe ve boru imalatı, tekstil gibi birçok teknolojik alanda kullanılmaktadır (Callister 2000).

Günümüzde büyük oranda petrol endüstrisine dayalı olan plastik sektöründe hızlı bir gelişme yaşanmakta ve yeni yeni plastik türleri kullanıma sunulmaktadır. Ayrıca; grafit, cam ve karbon elyafları ile karıştırılması neticesi elde edilen yeni ürünler, plastiklerin gelişiminde önemli bir aşama olmuştur. Bu tür malzemelerin mekanik özellikleri metallerinkine yaklaşmıştır. Özellikleri geliştirilen plastik malzeme çeşitleri taşıdıkları avantajlar neticesi diğer mühendislik malzemelerine tercih edilerek gelecekte de insan yaşamına önemli katkılarda bulunacağı öngörülmektedir.

Yukarıda bahsedilen günlük hayatımızda en çok tüketilen plastiklerin kullanım alanları çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Plastiklerin kullanım alanları (Sevencan 2007)

Dönüşüm No	Polimer İsmi	Kullanımı
1. PETE ya da PET	Polietilen Terefitalat	Poliester fiberler, film, elyaf, köpük, şişe, katı cisim
2. YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen	Taşınmaya elverişli kapların yapımı, çeşitli şişeler, çantalar, oyun alanı malzemeleri
3. PVC	Polivinil klorür	Çit ve parmaklık malzemeleri, yiyecek dışı şişeler
4. DYPE	Düşük yoğunluklu polietilen	Sera örtüsü, film, ambalaj, elektrik sanayi
5. PP	Polipropilen	Plastik şişe, elektrik sanayi, mutfak eşyası
6. PS	Polistiren	Oyuncak, video kaset, tepsiler, yalıtım malzemeleri
7. Diğer	Akrilik, polikarbonat, naylon dahil diğer plastikler	

2.3 Plastiklerin Sınıflandırılması

Plastikler kimyasal yapılarına, kaynaklarına, fiziksel özelliklerine ve molekül yapılarına göre farklı farklı sınıflandırılabilmektedir. En yaygın kullanılan fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmada plastikler, termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak ayrılmaktadırlar.

Termoplastikler ıstılınca kolayca şekil verilebilen plastiklerdir. Soğuyunca mukavim olurlar. Tekrar tekrar ısıtılıp şekil verilebilirler, kaynak yapılabilirler. Isıtıldıkları zaman yumuşar ve akar, soğutulunca sertleşirler, katılaşırlar. Bu olay termoplastikler için

tekrar edilebilir bir özelliktir. Bu şekillendirme esnasında hiçbir kimyasal değişime uğramazlar. Yüksek sıcaklıklarda zincirler arası bağlar zayıflamaktadır.

Termoplastiklerin makro zincirleri, yumak şeklinde ve sadece atomlar kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanmışlar, zincirler arasında çapraz bağ yoktur. Polimer zincirlerini küçük moleküller için de geçerli olan London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar.

Termoplastikler üretildikten sonra genelde küçük tanecikler (cips, granül, pellet) haline getirilerek torbalanır ve pazarlanır. Şekillendirilmiş eşya veya malzemenin üretileceği yerde eritilmekte ve uygun yöntemler ile şekillendirilmektedir. AYPE, YYPE, PVC, PS ve PP termoplastikler grubuna girmektedir. Isıl kararlılığı iyi olan polipropilen gibi polimerler ısıl sterilizasyona dayanıklılığın arandığı alanlarda; optik özellikleri iyi olan polistiren gibi polimerler ise ışık geçirgenliğinin önemli olduğu yerlerde kullanılmaktadırlar (Saçak 2008).

Termosetler zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeni ile serttirler, çözücüde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örneklerdir.

Termosetler ısı verilmesiyle bir defa istenilen şekle sokulur ve bundan sonra tekrar ısıtılıp eritilerek ilk şekline dönüştürmek mümkün olmaz. Termostelerin sertleşmesi için sıcaklığın çok fazla olması gerekmez. Bu sıcaklık, ekseriya 176°C'nin az üzerindedir. Termosetler sertleştirildikten sonra tekrar ısıtılsa da eski yumuşak durumuna dönmez.

Termosetlerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya ya da malzeme elde edilmektedir. İlk aşamada mol kütlesi 500-5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır (önpolimer). Önpolimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılmakta ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilmektedir. Kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu

viskoz sıvıya “reçine” denir. Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine, “termoset reçineler” tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik baslatıcı kullanımı, ısı, ısın gibi etkilerle capraz bağlı yapıya dönüştürülmektedir. Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termoset polimerlerden yapılmıs malzemelerdir. Bu malzemelerin eritilip yeniden sekilendirilmesi söz konusu değildir.

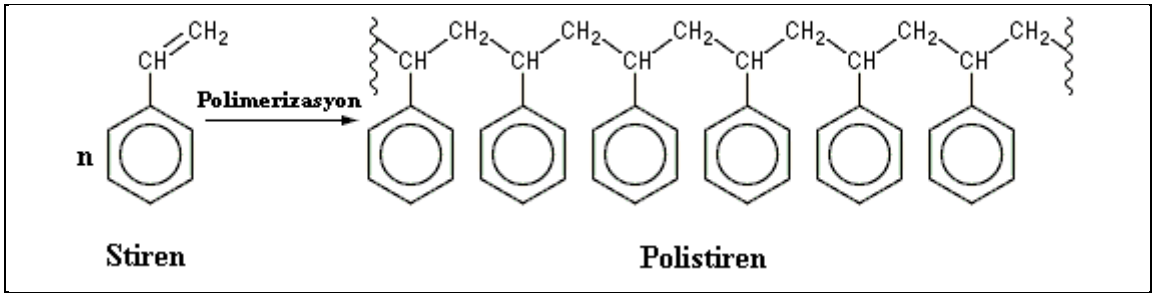
Elastomer, kauçuk özellikleri gösteren maddelere verilen genel addır. Çekme ile yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boylarına dönerler (elastikiyet). Elastomerleri, boylarının 5 katına kadar uzatıldıklarında aynı boya dönebilen maddeler olarak da tanımlanabilmektedir. Ne termoplastikler kadar yumuşak nede termosetler kadar sert olmayan plastiklerdendir. İç yapılarında da zincirler arası kimyasal bağlar (Crosslink) daha seyrek bağlanmıştır.

Elastik özellik taşıyan polimerlerin zincirleri çekme kuvveti etkisi altında çekme kuvveti yönüne paralel bir düzene geçerler ve kuvvet ortadan kalkınca entropinin en yüksek olduğu rastgele büzülmüş hallerine geri dönerler. Zincirlerin bu hareketi yapabilmeleri için ana zincirlerindeki bağlar etrafında dönmenin kolay olması gerekir. Zincirlerin kolay dönmesi, konformasyon yada konfigürasyon denilen zincir diziliş geometrisiyle açıklanır.

Termoplastik elastomerler veya plastomerler ise, polimer zincirleri arasında kovalent karakterli çapraz bağ olmadığı halde elastomer davranış gösteren polimerlerdir. Plastomer ya da elastoplastik de denilebilir. İyonomerlerin çoğu termoplastik elastomer özelliği gösteren polimerlerdir. İyonomer zincirlerinde bulunan az miktardaki yüklü grup etkileşerek bir araya toplanır ve bağlı oldukları zincirleri de sıkıca bir arada tutarlar.

2.4 Polistiren (PS) ve Kullanım Alanları

Stiren, 145°C'de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı olmadan hızla polimerleşen bir sıvıdır. Stiren monomerlerinin birleşerek oluşturduğu polimer zincir parçası aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Tuğ 2005). IUPAC Adı Poli(1-feniletilen)dir. Polistirenin oluşumu ve yapısı şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Polistiren'in oluşumu ve yapısı

Polistiren, monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilmektedir. Stiren benzoilperoksit ve azo-bis-izobutironitril (AIBN) gibi monomerde çözünen başlatıcılar varlığında polimerleşir. Oluşan polistiren zinciri 750 ile 1300 monomer biriminden meydana gelen, 100°C'nin altında şeffaf ve katı, 100°C'nin üzerinde yumuşayıp akışkan hale dönüşen ve kolayca kalıplanıp şekillendirilebilen bir plastiktir (Tuğ 2005). Polistiren aromatik yan grup tasıdıgı için halka üzerinde çesitli elektrofilik yer degistirme reaksiyonlarını kolayca verebilir

1930 yılında üretilen polistren ile sonraki yıllarda üretilen stiren – butadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) polimer teknolojisinin önemli ürünlerindendir. Ticari boyutta ilk polistiren üretimi ise Amerika Birleşik Devletlerinde 1938 yılında Dow firması tarafından teneke kutularda gerçekleştirilmiştir. 10 galonluk teneke kutular monomer ile doldurularak sıvı banyosunda ısıtılıp sıcaklık artırılarak polimerleşmeleri sağlanmıştır. Elde edilen polimer kutudan uzaklaştırılarak granül haline getirilip paketlenmiştir. Üretim İkinci Dünya Savaşı esnasında sınırlı olmasına rağmen 1946 yılında 15.890 tona ulaşmıştır Daha sonraki yıllarda polistirene olan talebin artması ile 1989 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde 2.356.000 ton polistiren satışı gerçekleşmiştir. 1995

yılında dünya polistiren tüketimi 90 milyon ton olarak gerçekleşmiş ve 2000 yılında 110 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Tuğ 2005).

Türkiye'de polistiren üretimi yapılan iki kuruluş bulunmaktadır. Bunlardan, Tüpraş (eski Petkim Petrokimya Holding A.Ş. bünyesinde faaliyet gösteren Yarımca Kompleksi'ndeki) Polistiren Fabrikası 1975 yılında 15.000 ton/yıl dizayn kapasitesiyle üretime başlamıştır. İlave yatırımlarla 1987 yılında 18.000 ton/yıla, 1992 yılında ise kapasite yapılan iyileştirme sonucu 27.000 ton/yıla çıkarılmıştır. Petkim Yarımca Tesisleri, Polistiren dahil çalışır durumda beş fabrikası ile, Özelleştirme Yüksek Kurulunun kararı ile 1 Kasım 2001 tarihinde Tüpraş Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş.'ne devredilmiştir. Tüpraş Yönetim Kurulunun 20.06.2005 tarih ve 398/11 sayılı kararı ile ekonomik olmama nedeni ile Körfez Petrokimya ve Rafinerisi Polistiren Fabrikasında üretim faaliyetleri durdurulmuştur (Anonim 2005).

1999 yılında Başer (BASIC) firması tarafından Adana'da 40.000 ton/yıl kapasiteli polistiren fabrikası kurulmuştur. Fabrika halen aynı kapasite ile üretimine devam etmektedir (Anonim 2005).

Polistireni diğer termoplastiklerden avantajlı duruma geçiren özellik, onun amorf yapısıdır. Camsı halden eriyik hale geçerken az enerji harcanmaktadır. Kristalizasyon enerjisinin olmaması, hızlı ısıtılıp soğutulmasını, dolayısıyla hızlı kalıplanma avantajını saglar. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama metodları ile düsük enerji kullanılarak, bozunmadan kolayca kalıplanabilmektedir. Polistirenin amorf yapıda olması, kristal yapılı polietilen ve polipropilen gibi plastiklere göre kalıplama esnasında çekme (shrinkage) miktarının çok az olmasına sebep olur (% 0,45). Polistiren elektrik izolasyon özelliği açısından bütün polimer tipleri arasında en iyisidir. Dielektrik sabiti 20-80°C arasında sıcaklıktan bağımsızdır (Taşkıran 2001).

Camsı geçiş sıcaklığı (*Tg*) 100°C dolaylarında olan PS oda sıcaklığında katı halde olduğu için gündelik hayatımızda çok sık kullanılmaktadır. Özellikle paketleme endüstrisinde kullanımı yaygındır. Kararlılığı ve uygun akışkanlığı sayesinde

enjeksiyon kalıplama için ideal bir plastiktir. Kolay renklendirilmesi, seffaflığı ve berraklığı gibi mükemmel optik özelliklere sahip olan PS, yüksek kırılım indisiyle (1,60) optik plastik parça yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. Optik ve üretim özelliklerine ek olarak, ortalama bir mukavemete sahiptir: gerilme direnci 50-60Mpa civarındadır. Mekanik özellikleri açısından çok tercih edilen bir plastik değildir çünkü kırılgandır ve yük altında eğilme sıcaklığı (Heat Deflection Temperature-HDT) diğer malzemelerle karşılaştırıldığında göreceli olarak düşüktür (82-88°C) (Anonim 2010c).

PS'in maksimum kullanılabilir sıcaklığı 70°C dir. Rigit ve köpük olabiln, çok yönlü ve amaçlı kullanılan bir plastiktir. Oldukça sert, kırılgan ve parlak bir plastiktir. Nispeten düşük erime noktasına sahip çok pahalı olmayan bir reçinedir. Polistiren hızlı yanar, kuvvetli gaz kokusu yayar, önemli miktarda kurum üretir. Asetonlu ortamda hızla kabarır. UV ışınlarına iyi direnç gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Asit alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir.

Stirenin polimerleştirilmesi sonucunda temel olarak üç farklı ürün elde edilmektedir. Bunlar, antişok polistiren (HIPS, High Impact Polystyrene), kristal polistiren (GPPS veya PS, General Purpose Polystyrene), genleşebilir polistiren (EPS, Expandable Polystyrene) dir.

Kristal PS (genel amaçlı standart polistiren), stiren monomerinin süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilmekte ve berraklık istenildiği zaman kullanılmaktadır. Kristal PS ile yapılan ürünler kırılgan ve amorf yapıya sahiptirler. Alkalilere ve sıradan asitlere dayanıklıdır. Kristal polistirenin darbeye dayanıklı türle birlikte ekstrüzyonuyla, parlaklığı iyi olan levhalar elde edilmektedir.

Kristal polistiren şeffaf ve sağlam bir malzemedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri molekül ağırlığına ve kullanılan katkılara bağlı olarak değişir. Ancak genel amaçlı standard polistirenin UV ışığına, bazı kimyasal maddelere ve yiyeceklere karşı dayanıklılığı azdır (Anonim 2001). Genel amaçlı polistirenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 PS'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yoğunluk	1.06 g/cm^3
EPS Yoğunluğu	16–640 kg/m^3
Dielektrik Sabiti	2.4–2.7
Elektrik İletkenliği (s)	10^{-16} S/m
Isıl İletkenlik (k)	0.12 W/(m·K)
Elastisite Modulü (E)	3000–3600 MPa
Gerilme Direnci (s_t)	46–60 MPa
Kopmada Uzama	3–4%
Camsı Geçiş Sıcaklığı	95 °C
Erime Sıcaklık Aralığı	210-250 °C
Vicat B	90 °C
Doğrusal Uzaman Katsayısı	8×10^{-5} /K
Özgül Isı (c)	1.34 kJ/(kg·K)

Genel amaçlı PS ile ayrıca tıbbi cihazlar, cam kesitli kutular, taraklar, şişeler imal edilmektedir. EPS malzemeleri ince levhalar halinde kesildikten sonra GPPS (genel amaçlı polistiren) olmak üzere sıkılaştırılmaktadır.

Antişok polistiren (darbeye dayanıklı polistiren-HIPS), opak bir malzeme olup darbe dayanıklılığını arttırmak için bütadien kauçuk ilave edilmiş kısmen bir karışım kopolimerdir (Anonim 2012d). Antişok polistiren (HIPS) kaplar ve kaseler gibi şekillendirmeye dayanlıklı ambalajlar için kullanılan en önemli plastik maddesidir. Özellikle ekonomik olarak işlenebilirliği ve son derece iyi şekillendirilebilirliği en önemli avantajıdır

Genleşebilen polistiren (EPS), polistirenin köpük halindeki, kapalı gözenekli bir ısı yalıtım malzemesidir. Polistiren taneciklerinin şişirilmesi ve birbirine kaynaşması ile elde edilmektedir. Üretimindeki kendine özgü hal nedeniyle EPS levhaların bünyesinde bulunan çok sayıdaki küçücük kapalı gözenekli hücreler içinde durgun hava hapsolur. Malzemenin % 98'i hareketsiz ve kuru havadır. Hareketsiz ve kuru hava, bilinen en ekonomik, çevre dostu ve mükemmel ısı yalıtım malzemesidir (Anonim 2012b).

Polistiren, istenilen sertlikte olması, işleme kolaylığı, boyutlarını muhafaza edebilmesi, yüzey parlaklığı, kuru boyamaya uygunluğu nedeniyle oyuncak, fırça, mutfak eşyaları, kasetler v.b malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca paketleme malzemeleri, ecza ve kozmetik şişeleri, çanta, bavul, masa, sandalye ve mobilya, tıbbi malzeme, saksı kapları, daktilo makinası kapağı, kalemlikler ve teşhir kutuları, gazlı çakmak, keçe ve tükenmez kalem imalatında geniş bir çapta kullanılmaktadır.

2.5 Plastik Atıklar

Dünya genelinde nüfus artışının fazla olması, insanların yaşam koşullarının gelişmesiyle birleşince plastik tüketimi büyük oranda artış göstermiştir. Polimerik maddelerin başlıca kullanım alanları paketleme, evsel ürünler, elektrik ve elektronik, inşaat ve otomotiv endüstrisidir. 2003 yılında dünyada yaklaşık 170 milyon ton plastiğin üretildiği tahmin edilmektedir. Mevcut istatistikler, batı Avrupa için plastik ürünlerin yıllık toplam tüketiminin 2003 yılı için 48,8 milyon ton olduğunu ve plastik atık oluşumunu da yaklaşık 15 milyon ton olduğunu göstermektedir. 2006 yılında ABD, yaklaşık 14 milyon ton konteynır ve paketleme olarak evsel katı atık 6 milyon tonun üzerinde dayanıksız eşya ve nerdeyse 9 milyon ton dayanıklı tüketim malzemesi şeklinde plastik üretmiştir. Evsel katı atıkların içerisindeki toplam plastik miktarı – yaklaşık 30 milyon ton – 2006 yılında toplam evsel katı atık üretiminin yüzde 11.7 sini oluşturmaktadır (Siddiqui 2009).

Termoplastik polimerler atıklar içerisinde yüksek bir oran teşkil etmekte ve bu oran her geçen gün artmaktadır. Bu da termoplastiklerin uzun yıllar boyunca biyodönüşür olmaması ve yüksek oranda kullanımı nedeniyle ciddi çevresel problemlere sebep olmaktadır. Depolama ve plastik atıkların yakılması da ciddi hasarlara sebep olmaktadır. Plastikler, petrol türevlerinden üretilip ana isteletini hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Fakat aynı zamanda, çevresel açıdan istenmeyen ve kirlilik yaratan bir takım katkı maddeleri, antioksidan, renklendirici ve dengeleyiciler içermektedir (Siddiqui 2009).

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de plastiğin, geleneksel malzemeler olan demir, cam, kağıt, tahta gibi malzemeye alternatif olarak ortaya çıkması hızla plastik tüketimini artırmıştır. Ülkemiz, 2003 verilerine göre mevcut plastik tüketimi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada gelmektedir. Türkiye'de özellikle 90'lı yıllardan sonra hızlı büyüme trendi yakalamıştır. Türkiye'de yıllık kişi başı plastik tüketimi bugün ortalama 40 kg civarındadır. Türkiye'de Plastik Sektörü, genç ve doymamış bir pazara sahip olduğundan tüketim her geçen gün artış göstermektedir (Anonim 2012c).

Tüketim açısından ambalaj ve inşaat malzemeleri alanı başta gelmektedir. Son yıllarda hızla gelişen ihracat ve değişen tüketim alışkanlıkları ambalaj sektörünün hızla gelişmesine yol açmıştır. Öte yandan plastik parçaların yaygın olarak kullanıldığı dayanıklı tüketim ve otomotiv sektörünün de hızla büyümesi sayesinde sektörde yeni yatırımlar yapılmaktadır. Türkiye üretim kapasitesi ile Avrupa'da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profili üretiminde ise üçüncü sıradadır (Anonim 2012b).

Plastikler çöpe atıldığı zaman çürümez, paslanmaz, çözünmez, biyolojik olarak bozulmaz ve doğada bozulmadan uzun yıllar kalmaktadır. Bazı plastikler var ki doğada 700 yıl bozulmadan kalabilmektedir. Suyun ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Sulardaki canlılara zarar verir hatta ölümlerine neden olmaktadır (Pehlivan ve Ünal 2004).

Türkiye'de plastik tüketiminin ağırlığını günlük hayatta çok sık karşılaştığımız polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polistiren (PS) gibi plastikler

oluşturmaktadır. Kullanılan bu maddelerin çoğunun bir defa kullanılıp atılması ve hacimce çok yer kaplamaları çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu sorunun bir çözümü, plâstik atıkların geri kazanımıdır. Ayrıca geri kazanılmış plastikten yapılmış ürünlere pazar talebinin teşvik edilmesi ile plastiklerin geri kazanılmasını hızlandırmıştır. Türkiye'de de atıkların geri kazanımı konusunda uzun yıllardır süre gelen çalışmalar vardır. Cam, kâğıt, karton, plastik ve metal gibi atıklar özellikle çöp dökme sahalarından ve sokak toplayıcıları kanalıyla sokaklardan toplanmakta ve ham madde kaynağı olarak çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Anonim 2012e).

2.6 Plastiklerin Geri Kazanımı

Son yıllarda pekçok ülkede bir yandan plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Yeraltında depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji ve kimyasal hammaddelere dönüştürülmesini zorunlu kılmaya başlamıştır (Hanoğlu vd. 1995).

Geri kazanımda önemli aşama atık plastiklerin sınıflandırılabilmesidir. Bunun için önerilen yöntem öncelikle proses atıkları ve evsel atıkların ayrıştırılmasıdır. Ayrıca piyasada kullanılan tüm plastikler kolay teşhis edilip, ayrıştırılmaları için kimliklerine göre kodlanmalı ve kodlamalar plastik malzemelerin kolay teşhis edileceği ve görüleceği yerlere yapılmalıdır.

Plastikleri ayırt etmek için plastik teşhis etme kodu kullanılmaktadır. PS nin teşhis etme kodu da şekil 2.2'de gösterildiği gibi 6'dır (Tuğ 2005).



Şekil 2.2 Polistirenin geri dönüşüm sembolü ve kodu (Tuğ 2005)

Türkiye'deki katı atıklarda plastikler, ağırlıkça %5-9, hacimce ise %15-20 oranında çöplerde bulunmaktadır (Öztürk 2001). Türkiye'de tüketilen termoplastiklerin geri kazanım yüzdesinin, PE'de %40, PVC'de %10, PP'de %10 ve PS'de ise %20 civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Plastik geri kazanım yöntemleri; mekanik geri dönüşüm, enerji geri kazanımı (yakma yöntemi), kimyasal geri kazanım olmak üzere üç başlık altında toplanmaktadır.

2.6.1 Mekanik geri dönüşüm

Plastik atıkların tekrar işlenerek hammadde olarak kullanılması işlemidir ve sadece termoplastik polimerlerde mümkün olabilmektedir. Bu tür plastik atıkların işlenmesinin ilk basamağı olan toplama ve ayırma işlemleri tüm operasyonun başarısında anahtar rolü oynamaktadır. Ayırma işlemine tabi tutulan plastik atıklar temizlenip granüle hale getirildikten sonra ya doğrudan ya da yeni ürüne belirli oranda katılarak işlenmektedir. Birincil ve ikincil geri dönüşüm ile elde edilen yeni hammaddeleri yeni ürüne katma birinci kalite ürünler için %20, ikinci kalite ürünler için %40'a varan oranlarda yapılabilmektedir (Hanoğlu vd.1995).

Birincil geri dönüşüm yöntemi olarak da tanımlanan mekanik geri dönüşümde , standart plastik işleme metodalarını kullanarak plastiğin üretildiği forma benzer türde daha küçük parçalara dönüştürme sürecidir. Bu süreç, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği sebebiyle en çok kullanılan süreçtir. Fakat sadece temiz ve tıbbi olmayan, tek tip atıklara uygulanabilmektedir (Siddiqui 2009).

2.6.2 Enerji geri kazanımı (Yakma)

Plastik malzemelerin kalorifik değerleri de oldukça yüksektir. Bu sebeple yakma yöntemiyle plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır. Yakma amacı ile

uygulanan proseslerde, kullanılan atıklarda hacim azalması, siteril ve homojen kül elde edilmesi bir avantaj olarak görülmekte ise de, yanma sonucu oluşan bazı zararlı gazlar ve maddeler bu proseslerin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır (Hanoğlu 1995). Bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla baca filtreleri kullanılmaktadır. Fakat baca gazı emisyonlarını istenilen düzeye indirmek proseslere oldukça fazla maliyet yükü getirmektedir. Yakma sonucu geriye kül ve metal parçaları kalmaktadır. Yakma sonucu ortaya çıkan kurşun, çinko, cıva, krom ve kadmium gibi ağır metaller asit gazları oluştururlar ve asit yağmurlarına yol açmaktadırlar.

Çizelge 2.4 incelendiği zaman plastiklerin kalorifik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu plastiklerden PVC önemli oranda klor içerdiği için yanma sonucu klor gazı serbest hale geçer. Serbest hale geçen plastik yanmamış organik gazlarla reaksiyona girerek baca gazında klorlu organik maddelerin oluşmasına neden olur ve % 25-50 oranında HC1, üretanlardan da HCN oluşur. Oluşan klorlu gazlar çevre ve sağlık açısından olumsuz gazlardır (Hanoğlu vd. 1995).

Çizelge 2.4 Çeşitli plastiklerin kalorifik değerleri

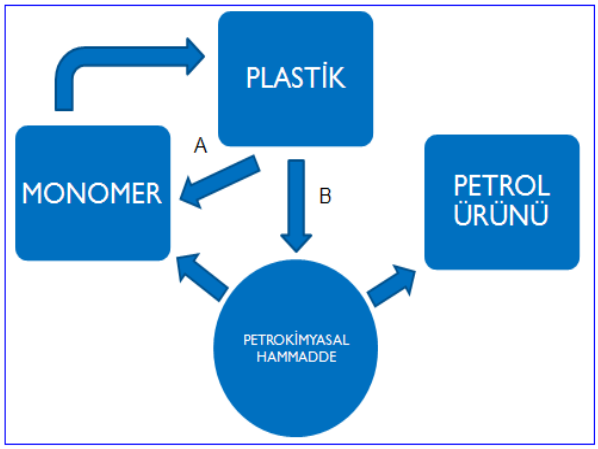
Plastikler	**kkal/kg**
Polietilen (PET)	11060
Polipropilen (PP)	11030
Polistiren (PS)	9900
Ort. Çöp	2500
Gıda Atığı	1450
Fuel-oil	11600
Linyit Kömürü	5330

2.6.3 Kimyasal geri kazanım

Kimyasal geri kazanım, plastik atıkların çeşitli işlemlerle başta kendi monomeri olmak üzere değerli kimyasal maddelere dönüştürülmesidir. Bu konuda kullanılan en yaygın

yöntem, atık polimerin atık polimerin depolimerize edilerek tekrar monomerleri veya petrokimyasal diğer hammaddeleri/sıvı yakıtı elde etmek olarak özetlenmektedir.

Bu yöntemle elde edilecek ürünler ve uygulanacak teknikle polimerin türüne göre farklı olmaktadır. Örneğin poliesterler (PET), poliamidler ve poliüretanların hepsi tersinir kabul edilen kondensasyon tepkimeleri ile elde edilmektedirler. Bu polimerlerin monomere dönüştürülmesi ve elde edilen monomerlerden polimerin yeniden üretimi söz konusu olabilmektedir. Buna karşın YYPE, AYPE, PP, PVC gibi polimerlerden monomer yerine diğer petrokimyasallar veya yakıt değeri olan sıvı ürünler elde edilmektedir. Şekil 2.3'de depolimerizasyonda izlenen yollar şematik olarak sunulmuştur. Şekilde, A yolu izlendiğinde kimyasal ve ısı depolimerizasyonu, B yolu izlendiğinde ise sıvılaştırma ve gazlaştırma teknikleri kullanılmaktadır (Anonim 2012f).



Şekil 2.3 Plastiklerin depolimerizasyonunda izlenen yollar (Anonim 2012f)

Uygulanan proseslerin ya da izlenecek yolların başında hidroliz, gazlaştırma, hidrojenleme ve piroliz yöntemleri gelmektedir. Özellikle hidrojenleme ve piroliz, üzerinde en çok durulan yöntemlerdir.

Hidrojen ortamında parçalanma (hydrogenation), plastik atıkların hidrojen ortamında ısı etkisiyle benzin ve motorin gibi petrokimya endüstrisinde kullanılabilecek değerli ürünler elde edilmektedir. Plastik atıkların hidrojenasyonunda 10-30 MPa basınç, 300-

500 ^{o}C sıcaklık aralığında çalışılmakta ve hidrojen varlığında katalizörlü veya katalizörsüz ortamda atıklar gaz ve sıvı haldeki hidrokarbonlara dönüştürülmektedir (Anonim 2011).

Piroliz işleminde ise atık polimer molekülündeki C-C ve C-H bağları serbest radikal mekanizması üzerinden, daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Piroliz işlemini etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. Piroliz sıcaklığındaki artış, gaz ürün verimini arttırırken, sıvı ve katı ürün verimini düşürür (Anonim 2011).

Katı plastik atıklar arasında yer alan polietilen, polipropilen, PVC, atık kauçuk ve kullanılmış araç, uçak, iş makineleri lastikleri ile yapılan çalışmalarda petrol rafinasyonunda kullanılabilecek kalitede sıvı ürünlerin kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilebileceği ortaya çıkmıştır.

Hidroliz yönteminde plastikler yüksek sıcaklık ve basınç altında başlangıç maddelerine veya benzer maddelere dönüştürülebilmektedir. Bu yöntemde plastik malzemeler su, asit, alkali ve metanol ortamında parçalanır.

Gazlaştırma yönteminde ise plastik atıklar, 50-70 bar basınç altında yakılarak 1300-1500°C sıcaklığa maruz bırakılmaktadır ve sisteme saf O_2 ilavesi yapılmaktadır. Bunun sonucunda H_2, CO_2, CO, H_2O gazları üretilmektedir.

2.7 Piroliz

Piroliz sözcüğü oksijensiz ortamda gerçekleştirilen ısıl bozundurma anlamına gelmektedir. Modern tanımı ile piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır (Karabörk ve Akdemir 2011) Isıl

bozundurma işlemi katı yakıt açısından değerlendirildiğinde "karbonizasyon", gaz ve sıvı yakıt açısından değerlendirildiğinde ise "piroliz" olarak bilinir.

Piroliz teknolojisi, gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün (char) üretimi için eski zamanlardan beridir bilinmektedir. Son yüzyıla kadar piroliz yalnızca asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde tek yöntem olmuştur. Gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır (Maggi ve Delmon 1994). Piroliz gibi termokimyasal prosesler, polimerin daha faydalı biçimlere dönüşümüne uygundurlar.

Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren çabuk veya çabuk piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir (Demirbaş 2005). Yüksek sıcaklıklarda yapılan çabuk piroliz akışkan yatak reaktörlerinde gazlaştırmada da ilk adımdır. Ürünlerin dağılımı ısıtma hızı, kalma zamanı, gaz fazın özellikleri ve sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda polimerin türleri de, hem uçucu bileşenlerin giderilmesi hem de katı ürün dönüşümünde etkilidir. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir (Zanzi vd. 2002).

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Süreç şartlarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilmektedirler. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılmaktadırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir.

Çabuk (flash) piroliz polimerin alternatif değerlendirme yöntemlerinden biri olup, polimerden hidrokarbonların eldesi açısından etkin bir metottur. Çabuk pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği ısıtma hızı ve polimerin piroliz ortamında kalma süresidir.

Çizelge 2.5 de görüldüğü gibi abuk pirolizde ısıtma hızı 100 °C/s'nin üzerinde ve kalma süresi ms-s mertebesindedir. Böylece yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Çabuk pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler kraking ve tekrar katıya dönüşme reaksiyonları verebilmektedir. Bu ise uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür. Çabuk pirolizin bir diğer avantajı ise bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanabilmesidir. Yavaş ısıtma koşullarında bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır.

Çizelge 2.5 Piroliz yöntemleri ve elde edilen ana ürünler

	Alıkonma süresi	**Isıtma hızı**	**Maksimum sıcaklık (°C)**	**Ana ürün**
Geleneksel Piroliz	5-30 dk.	Düşük	600	Bio-yakıt, aktif kömür ve gaz
Çabuk Piroliz	0,5.-5 sn.	Yüksek	650	Bio-yakıt
Sıvı	<1 sn.	Yüksek	<650	Bio-yakıt
Gaz	+1 sn.	Yüksek	650	Kimyasallar ve yakıt gazı
Ultra Çabuk Piroliz	<0.5 nn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar ve yakıt gazı
Vakum	2-30 sn.	Orta	400	Bio-yakıt
Hidropiroliz	+10 Sn.	Yüksek	500	Bio-yakıt ve kimyasallar

Organik maddeler ısıl olarak kararlı bir yapıda değildir. Bu nedenle, organik madde oksijensiz ortamda ısıya maruz bırakıldığında, ısıl bozunma ve yoğuşma reaksiyonları sonucu katı, sıvı ve gaz son ürünlere dönüşür.

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Katı ürün (char) yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır.

Pirolizden elde edilen gaz ürün karmaşık ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H_2, CO gibi) içerir. Bileşim olarak H_2, CO_2, CO, CH_4, H_2O ve organik bileşimlerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça karmaşık, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir.

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları ve basınçtır. Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da arttırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalmaktadır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artmaktadır. Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimi çizelge 2.6'da verilmiştir (Anonim 2010).

Çizelge 2.6 Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri (Anonim 2010)

Sıcaklık	Gerçekleşen Olay
100 ^{o}C-120 ^{o}C	Mutlak kuruma
120 ^{o}C-250 ^{o}C	Deoksidasyon, desülfürleşme, bünye sularının ayrışması
250 ^{o}C	Depolimerizasyon, hidrojen, sülfürün parçalanması başlangıcı
340 ^{o}C	Alifatik bileşiklerin bağlarının dağılması bozunması metan ve hidrokarbonların oluşması
380 ^{o}C	Karbonlaşma ve zenginleşme aşaması
400 ^{o}C	C-O ve C-N bileşiklerin bağlarının parçalanması
400 ^{o}C-420 ^{o}C	Bütün maddelerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi
600 ^{o}C	Bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kranklaşması
>600 ^{o}C	Aromatların ve etilenlerin oluşması

Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır.

Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini arttırma yönünde etki etmektedir (Anonim 2012c).

Piroliz işlemi yakma ve gömme işlemlerine göre çöplere uygulanacak en kazançlı ve en güvenli yöntemdir. Gelişmiş ülkelerin çoğunda, çöp yığınlarını ortadan kaldırmak için yakma ve gömme işlemleri yerine çöpün değerlendirildiği, atıkların içindeki, işe yarar kısımların geri kazanıldığı piroliz işlemi uygulanmaktadır. Çizelge 2.4 yanma ve piroliz arasındaki fark görülmektedir.

Çizelge 2.7 Piroliz ve yakma işlemlerinin karşılaştırması (Anonim 2010)

Yanma	**Piroliz**
Oksijenli reaksiyonla	Oksijensiz reaksiyonla termik parçalanma
Yanma sıcaklığı 800 ^{o}C-1200 ^{o}C	Piroliz sıcaklığı 500 ^{o}C- 1000 ^{o}C
Ürünler	**Ürünler**
Katı oksitlenmiş maddeler (kül+cüruf)	Katı: indirgenmiş katı kalıntıları
Sıvı: Su	Sıvı: Su, sıvı hidrokarbonlar
Gaz:CO_2, SOx, NOx v.s	Gaz: H,CO_2,CO,CH_4,Etan,Propan , H_2NH_3
Ekzotermik reaksiyon	Endotermik reaksiyon
Çöpün bileşeninin değişimine duyarlı	Çöpün bileşeninin değişimine çok duyarlı

Geleneksel polistirenin piroliz reaksiyonlarında oluşan diğer ürünler yanında stiren, dimer ve trimer oluşumları gözlenmektedir. PS polimeri piroliz işlemine tabi tutulduğunda PE ve PP'nin tersine yüksek verimde monomerine dönüşebilmektedir Özellikle katalizör kullanılmadan yapılan çabuk proliz ile elde edilen sıvı ürün içerisinde % 78 lere varan stiren monomeri elde edilebilmektedir. Katalizör kullanılan sistemlerde ise stiren monomerinde azalma diğer değerli hidrokarbon verimlerinde (toluen, etilbenzen gibi) artma gözlenmiştir (Puente ve Sedran 1998).

2.8 Akışkan Yataklı Reaktörler

Küçük katı taneciklerinin, gaz veya sıvı ile temas ettirilerek akışkanların özelliklerine benzer özellikler kazandırma işlemine "akışkanlaştırma" denir (Topuz 2002). Akışkan yataklı reaktörler geçen yüzyılın en başarılı kimyasal reaktörleri olarak nitelendirilmektedir. 1960'lı yıllarda dikkat çekmeye başlayan kömürün kirletici unsurlarını en aza indirgemek için, akışkan yatakların yakıcı olarak kullanılması üzerinde çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalar büyük bir başarıyla sonuçlanmış ve 'Akışkan Yataklı Kazan' teknolojisi hızlı bir çıkışa geçmiştir. Daha sonraları, bu teknolojinin çevre dostu olmasının yanı sıra, yüksek yanma verimi ve yakıt esnekliği gibi çok önemli yetilere sahip olduğu belirlenmiştir (Anonim 2012j).

Akışkan yataklı katalitik parçalama prosesleri 60 yılı aşkın süredir ticari olarak kullanılmaktadır. Proseslerde yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar daha hafif ve daha değerli ürünlere uygun koşullarda katalizör eşliğinde dönüştürülmektedir.

Akışkan yataklı proseslerin ana amacı, yüksek oktanlı benzin ve diğer petrokimya ürünlerinde girdi olarak kullanılabilecek özellikle LPG elde etmek ve düşük değerli rafineri gazları ve ağır rafineri ürünlerinden benzin ve C3/ C4 olefinlerin üretilmesidir. Akışkan yataklı üniteler, kolay adapte edilebilirliği ve değişken hammadde girdilerine uyumluluğu sebebiyle modern rafinerilerin kalbini oluşturmaktadır.

Yüksek verimli geliştirilmiş akışkan yatak teknolojileri, hafif ürünlerin üretim miktarını maksimize etmek için geleneksel teknolojilerin etkinliğini arttırmayı ve hammadde verimlerini yükseltmeyi amaçlamaktadır. Sonuçta, ürün verimi % 20-25'e kadar yükselmektedir (Anonim 2008).

Akışkan yataklı reaktörlerin, kimya sanayinde birçok proseste kullanımı daha da eskilere dayanıyor olsa da, kömür yakan kazanlar olarak kullanılmasına 1970'li yıllardan sonra başlanmıştır. Sonrasında da akışkan yatakta yakma teknik olarak endüstriyel boyutlu buhar üretimi ve elektrik enerjisi üretiminde önemli bir yer edinmiştir. Bu reaktörler yüksek ısıtma hızına sahipken sabit yataklılar düşük ısıtma hızına sahiptir (Oymak ve Batu 2010).

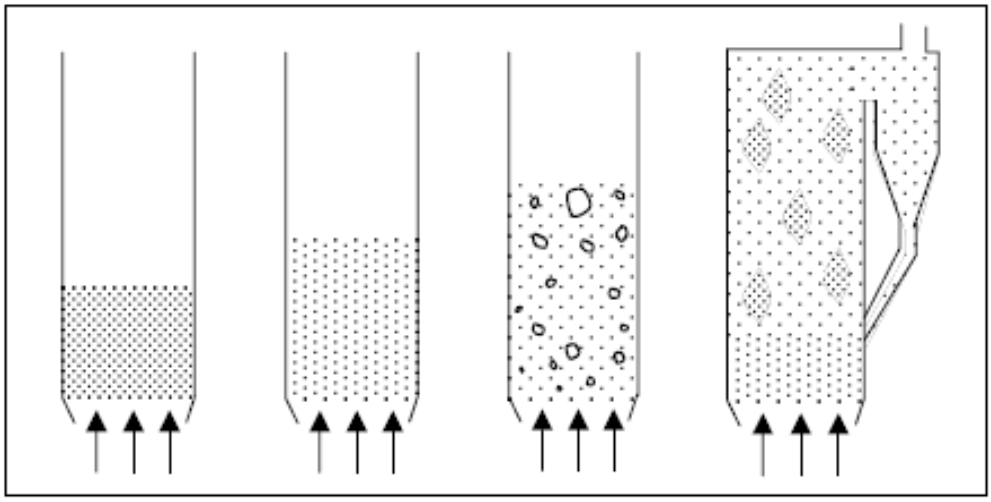
Akışkan yatakta yakma teknojisinin, katı yakıtların yakılmasıyla buhar üretilmesinde belirgin avantajları bulunmaktadır. Bu sistemlerin anahtar noktası, yakıt esnekliği ve düşük emisyonlardır.

Almanya ve ABD de plastiklerin pirolizi için akışkan yatak kullanan pilot tesisler mevcuttur. ABD mevcut bir piroliz prosesinde atık PE ve PP nin % 7-16'sı gaz ürüne dönüşmektedir (Oymak ve Batu 2010).

Akışkan yataklı reaktörlerde kolon içinde yığılı durumda bulunan taneciklerin teşkil ettiği yatak bölgesine alttan düşük bir hızla hava verilmeye başlandığında, hava parçacıklar üzerinde fazla kuvvet uygulayamaz ve parçacıklar arasından kendine boşluklar bularak yukarı hareket eder. Bu durum parçacıkların hareket etmediği sabit yatak konumudur.

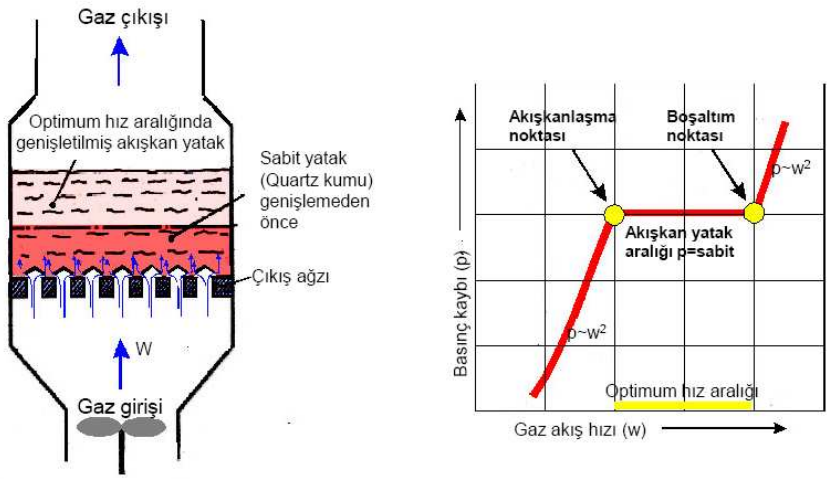
Akış hızı arttırıldıkça, hava, parçacıklara daha fazla kuvvet uygulayarak, parçacıkların arasındaki yerçekiminden kaynaklanan kuvvetleri azaltır. Hız daha da artırıldığında, Parçacıkların üzerindeki kaldırma kuvveti yerçekimini dengeleyerek, yukarı doğru akan havanın içinde parçacıkların asılı kalmalarını sağlar. Artık, yatağı oluşturan parçacıklar akışkan özellikleri sergilemeye başlamıştır ve bu durum minimum akışkanlaşma koşulu, bunu sağlayan gaz hızı da minimum akışkanlaşma hızıdır.

Yatak bölgesinin kapladığı hacmi fazla değiştirmeyen bu konumda hız daha da artırılırsa, yatak içinde hava kabarcıkları oluştuğu ve kabarcıkların yatağı, suyun kaynamasına benzer bir şekilde terk ettikleri görülmektedir. Kabarcıklı akışkan yatak olarak adlandırılan bu sistemlerde, gaz-katı karışımının kapladığı hacmin sabit yatak konumuna göre belirgin şekilde artmasına rağmen, yatak bölgesi ile üzerinde bulunan serbest bölge arasında halen kolaylıkla ayırım yapılabilmekte ve gözle görülmektedir bir yatak yüzeyi bulunmaktadır. Şekil 2.4 sabit yatak, minimum akışkanlaşma konumu, kabarcıklı ve dolaşımlı akışkan yatak kolonlarını göstermektedir (Oymak ve Batu 2010). Şekil 2.5 da ise akışkan yataklı reaktörün çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Sabit yatak, minimum akışkanlaşma konumu, kabarcıklı ve dolaşımlı akışkan yatak (Oymak ve Batu 2010).

Akışkan yataklı reaktörlerin çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Akışkan yataklar yüksek ısı aktarımı gerektiren kimyasal proseslerde, gıda endüstrisinde dondurucu olarak, kurutucu olarak, kirli suların temizlenmesinde filtre olarak kullanılabilir. Bunun dışında, yataktaki taneciklerin kurutulmasında da kullanılmaktadır. Birçok endüstriyel yöntem, akışkan (sıvı veya gaz) ve tanecikli malzeme ilişkisi temeli üzerine kurulmuştur. Endüstride; tahıl kurutma, kimyasal reaksiyonlar ve yanma reaksiyonları, gazlaştırma gibi birçok uygulama alanında akışkanlaşma olayının önemli bir yeri vardır.



Şekil 2.5 Akışkan yataklı reaktörün çalışma prensibi

Akışkan yataklarda kullanılan basınçlı gaz, ortama genelde bir *dağıtıcı* üzerinden verilmektedir. Dağıtıcı üzerinde bulunan birçok açıklık, gazın ortama homojen olarak dağılmasını sağlar. Dağıtıcıdan çıkan gaz, yatak boyunca ilerleyerek, yerçekimine karışı taneciklere kuvvet uygular. Eğer tanecikler üzerindeki nem uzaklaştırılmak isteniyorsa, bu işlem belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Gaz hızının arttırılması sonucu, bir noktada, gazın taneciklere etki ettiği kuvvet ile yerçekimi kuvveti eşit hale gelmektedir. Bu durumda tanecikler havada asılı kalmaktadırlar. Bazı durumlarda küçük tanecikler yatağın üst kısmından ilerleyerek ortamdan uzaklaşabilmektedir. Bu durumda, filtrasyon ile kaçan tanecikler toplanabilmektedir (Oymak ve Batu 2010).

Akışkan yataklı kazanlarda mükemmmel katı-gaz karışımının sağlanması ve parçacıkların yatakta kalış süresinin uzunluğu nedeniyle yüksek yanma verimi elde edilmektedir. Yanma verimi kazanı terk eden parçacıkların tutularak sisteme geri gönderilmesi ile daha da artırılmaktadır. Bunlara ilaveten yatak içerisinde ısı transfer katsayısı çok yüksek olduğu için ısı transfer yüzey alanları ve dolayısıyla kazan boyutları konvansiyonel kazanlara göre daha küçüktür ve daha az yatırım maliyeti gerektirir (Bulut 2011).

2.9 Kaynak Özetleri

PS'in çok sık kullanılan bir plastik olması ve atık oluşumunun her geçen gün artması bu polimerin geri kazanımı ile ilgili çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Bu kapsamda literatürde PS'in kimyasal geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar kullanılan yöntemler açısından araştırılmış ve aşağıda özetlenmiştir.

Scott vd. (1990), PS ve PVC plastik atıkların çabuk pirolizini ve PE nin akışkan yataklı sistemde pirolizi üzerine çalışmalar yapmışlardır. 532, 615 ve 708 ^{o}C sıcaklıklarda yapılan pirolizlerde ana ürün stiren monomeri olmuştur. Diğer ürünler ise toluen, etilbenzen, propenilbenzen ve naftalin olmuştur. Monomer geri kazanımında etkili bir

yol olarak gösterilen çabuk piroliz yöntemi ile çizelge 2.5'de görüleceği üzere %75 monomer verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2.8. Polistirenin (Dow Styron) çabuk pirolizi

	Çalışma Numarası		
	P5	**P3**	**P4**
Sıcaklık ^{o}C	532	615	708
Besleme Miktarı, g	13,6	17,7	20,3
Besleme parçacık boyutu, mm	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Verim, % Besleme			
Stiren	76,2	72,3	75,6
Diğer Aromatikler	12,3	10,6	7,7
Gazlar ve Kayıplar	11,5	15,7	15,2

Puente ve Sedran (1998), PS'nin akışkan yataklı kesikli bir reaktörde çeşitli asidik katalizörler (ZSM-5 Zeolitler, Mordenit, Y ve Zirkonyum) ile geri kazanımı çalışmıştır. Deneyler 12 s gibi çok kısa temas sürelerinde, 550 ^{o}C de benzen içerisinde çözülmüş PS ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürünleri gaz kromotografi ile analiz edilmiştir. Ana ürünler yoğunlukla benzen, toluen, etilbenzen, stiren ve az miktarda C_{9-12} aromatikleri ile hafif C5 bileşenlerinden oluştuğunu öne sürmektedir. Ayrıca önemli miktarda kok elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada katalizörlerin PS geri dönüşümüne etkisi incelenmiş ve sonuç olarak en iyi ürün dağılımının E-CAT olarak adlandırılan ticari katalizörler ile elde edildiği belirtilmiştir. Çizelge 2.9 da 550 °C de Benzen ile çözülmüş polistirenin dönüşümü ile elde edilen ürün verimi görülmektedir.

Çizelge 2.9 Benzen ile Çözülmüş Polistirenin Dönüşümü (550°C'de en önemli ürünlerin verimleri (kok hariç), reaksiyon süresi: 9 s)

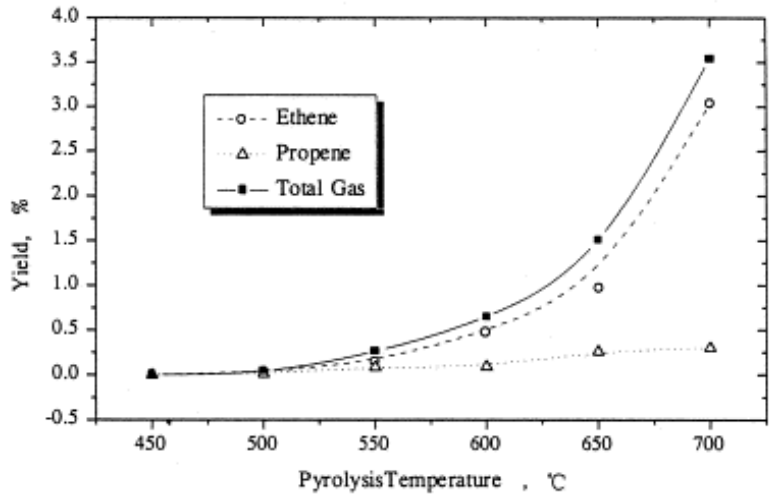
Catalyst	**ZSM-5**	**MOR**	**S-ZR**	**E-CAT**	**Katalizörsüz**
C_1	0.07	1.05	0.16	0.00	0.00
C_2	0.52	1.61	0.42	0.00	0.12
C_3	0.34	5.79	0.54	1.76	0.16
C_4	0.07	0.46	0.17	0.00	0.06
C_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C_6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzen	12.32	9.06	10.16	9.85	4.54
Toluen	3.98	43.22	5.86	13.10	2.90
Etilbenzen	4.88	2.86	8.65	36.41	7.84
Stiren	68.85	32.97	64.59	38.88	75.59
Ksilen	0.18	2.15	0.00	0.00	0.00
C9 Aromatikler	1.91	0.55	2.81	0.00	3.20
C10+ Aromatikler	10.39	0.27	10.96	0.00	5.52

Williams ve Williams (1999) düşük yoğunluklu PE'in akışkan yatakta pirolizini çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada 500-700 ^{o}C aralığındaki piroliz sıcaklığının ürün miktarı ve bileşimine etkisi incelenmiştir. LDPE'nin pirolizinden elde edilen ana gaz ürünler hidrojen, metan, etan, eten, propan, propen, bütan ve büten olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artması ile oluşan gaz ürün miktarında önemli oranda artışa sebep olmuştur. Ayrıca elde edilen yağ ürünlerindeki aromatik bileşenlerin sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlenmiştir.

Predel ve Kaminsky (2000), PS, PE ve PP'den oluşan polimer karışımının 510 ^{o}C'de kg mertebesinde akışkan yataklı reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Piroliz ürünleri

GC, GC/MS ve diğer yöntemlerle analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda ağırlıklı olarak alifatik ürünler elde edildiği ileri sürülmektedir. Ayrıca bu çalışma göstermiştir ki polimerlerin karışımlarının akışkan yatakta etkileşimli pirolizinden elde edilen ürün dağılımı ayrı ayrı bu polimerlerin pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık göstermektedir.

Liu vd. (2000) PS'nin akışkan yataklı bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Özel tasarlanmış bir laboratuvar ölçekli, akışkan yataklı reaktörde, taşıyıcı gaz olarak inert N_2 kullanmışlar ve 450-700 ^oC sıcaklık aralığında PS pirolizi yapmışlardır. Orta akışkanlaşma seviyesinde 20-40 mesh boyutunda kuvars kum parçacıkları ile doldurulmuş yatak kullanılmış, izotermal ve atmosferik basınç altında deney gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6 Gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimi (Liu vd. 2000)

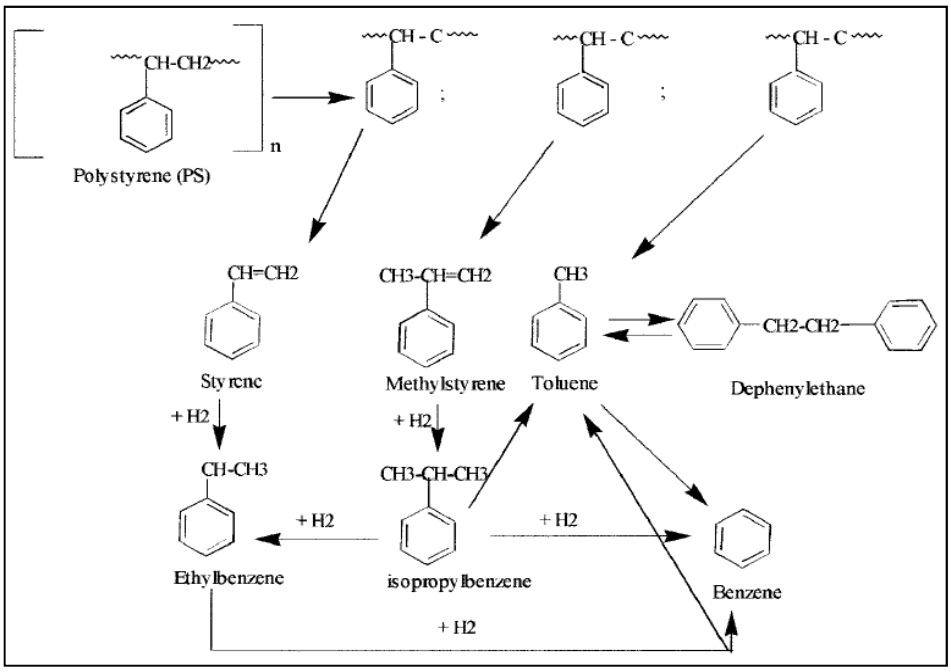
Ürünlerin analizi GC kullanılarak yapılmış ve PS monomeri yüzdesi 600 ^oC piroliz sıcaklığında % 78,7 (ağırlıkça) seviyelerine ulaşmıştır. Gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimi şekil 2.6'da gösterilmektedir. Sıvı ürünlerin vakum distilisyonu sonucunda % 99,6 saflıkta Stiren monomeri elde edilmiştir. Bu çalışma neticesinde akışkan yataklı bu sistemde maksimum stiren monomeri (%78,7) için optimum sıcaklığın 600 ^oC olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada elde edilen ağır

sıvı ürünlerin tekrar pirolizi ile stiren monomeri yüzdesini arttırmak da önerilmiştir. PS pirolizinden elde edilen ana ürün dağılımı çizelge 2.10'da detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.10 PS pirolizinden elde edilen ana ürün dağılımı

No	Proliz Ürünleri	Fraksiyonlar
1	Benzen	Düşük Kaynama Noktalı (G1)
2	Toluen	
3	Etilbenzen	
4	Ksilen	
5	Stiren (Monomer)	
6	α– Metilstiren	
7	Diğerleri	
8	1,2 – Difeniletan	Orta Kaynama Noktalı (G2)
9	1,3 – Difenilpropan	
10	2,4 – Difenil– l – büten (Dimer)	
11	2,4 – Difenil – l – penten	
12	Diğerleri	
13	2,4,6 – Trifenil – l – hexen (Trimer)	Yüksek Kaynama Noktalı (G3)
14	Diğerleri	

Karaduman (2002), yapmış olduğu çalışmasında PS plastik atığın, basınçlı bir mikrootoklavda pirolizini araştırmıştır. PS plastik atığın fenol, naftalin, difenilamin, kinon olmak üzere çeşitli organik bileşimler ile ısıl bozundurulmaya tabi tutmuştur. Deneysel çalışma 350 - 450 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve PS atık pirolizinin başlıca ürünleri olarak stiren monomeri, etil benzen, toluen ve metilstiren elde etmiştir. En yüksek stiren oluşumu 400 °C'da yaklaşık % 60 olarak ve naftalin ile pirolizde ise % 74 olarak bulmuştur. Stiren miktarının kullanılan organik bileşimlere göre difenilamin< fenol < kinon < naftalin sırasıyla arttığını gözlemlemiştir. Şekil 2.7'de PS'in bozunma mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.7 PS'in pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin oluşum aşamaları (Karaduman 2002)

Karaduman vd. (2001), PS atıkların çabuk piroliz ile çalışmasında serbest düşmeli kuvars bir reaktörde vakum altında bozundurulmasını çalışmışlardır. Deneysel çalışmada 700 - 825 °C sıcaklık aralığında sıvı ürünlerde benzen, stiren, toluen, naftalin oluşumlarını incelemişlerdir. Sıvı ürün veriminin 825 °C'da en yüksek olduğu, sıcaklığın artışı ile katı kalıntı miktarında azalma, gaz ve toplam ürün miktarında artış olduğunu belirlemişlerdir. Plastik atık partikül boyutunun küçülmesi ile gaz ve toplam ürün miktarında artış görmüşlerdir.

Kim vd. (2002) PS ve PP karışımının yarı kesikli reaktörde katalitik olarak indirgenmesini çalışmışlardır. Katalizörler olarak HNZ (natural clinoptilolite zeolit), SA (Slica-Alümina), HZSM-5 kullanılmışlardır. Ana sıvı ürünler stiren, etilbenzen ve alfa-metilstiren olduğu belirtilmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile etilbenzen ve propilbenzenin azaldığı, stirenin de arttığı belirlenmiştir. HNZ ve SA iyi katalitik performans göstermiş olmakla beraber en yüksek oranda gaz ürünler HZSM-5

katalizörü ile elde edilmiştir. Çizelge 2.11 ve 2.12'de PS'nin 400 ^{o}C de 2 saat süreyle indirgenmesinde ürün dağılımları verilmiştir.

Çizelge 2.11 PS'nin 400 ^{o}C'de 2 saat süreyle indirgenmesinde ürün dağılımı (Kim vd. 2002)

Katalizör	**Ürün İçeriği (ağırlıkça %)**			
	Gaz	**Sıvı**	**Cüruf**	**Kok**
Isıl	8.5	81.7	9.8	0
SA	7.7	83.5	4.8	4.0
HNZ	9.7	81.5	4.9	3.9
HZSM-5	14.7	75.1	6.3	3.9

Çizelge 2.12 PS'nin 400 ^{o}C'de 2 saat süreyle indirgenmesinde sıvı ürün dağılımı (% ağırlıkça) (Kim vd. 2002)

Katalizör	**n-Parafin**	**i-Parafin**	**Olefin**	**Naftens**	**Aromatikler**
Termal	0.01	0.27	0.24	0.27	99.2
SA	0.15	1.63	0.60	0.79	96.8
HNZ	0.04	0.52	0.09	0.22	99.1
HZSM-5	0.02	0.20	0.13	0.22	99.4

Williams ve Bagri (2004), PS atıkların katalitik piroliz ile geri kazanımını araştırmışlardır. Piroliz ve katalitik piroliz sabit yataklı bir reaktörde, zeolit ZSM-5 ve Y-Zeolit katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında katalizör sıcaklığı, katalizör miktarı ve bu iki katalizörün karışımının pirolize etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarında katalizör olarak Y-zeolit ve zeolit ZSM-5 katalizörlerini ve 2-3 mm boyutunda pellet halinde PS parçacıkları kullanmışlardır. Piroliz işlemini 10 °C/dk ısıtma hızı ile son sıcaklık 500 °C olacak şekilde gerçekleştirmişler ve bu sıcaklığa ulaşıldığında 20 dakika piroliz işlemine devam etmişlerdir. Oluşan piroliz gazlarını N_2 gazı da kullanarak katalizör üzerinden geçmesini sağlamışlardır.

Elde edilen gazları su soğutmalı ve CO_2/aseton yoğunlaştırıcılarından geçirdikten sonra basit bir gaz balonunda toplamışlar ve Pye-Unicam gaz kromatografisinde, sıvı ürünleri ve wax ürünleri FTIR ve GC/alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografide analizlemişlerdir. Ayrıca her çalışmadan sonra katalizörü alarak üzerinde oluşmuş karbonize kok miktarını belirlemişlerdir. Gaz ürün olarak metan, etan, propan, propen, bütan ve büten gibi C_1-C_4 arası hafif hidrokarbonlar ile sıvı ürün olarak stiren miktarı fazla olmak üzere aromatik hidrokarbonlar elde etmişlerdir. Katalizör kullanılmadan yapılan pirolizde elde edilen ana ürün çoğunlukla stiren ve diğer aromatik hidrokarbonlardan oluşan yağ olduğunu belirlemişlerdir. Ürün verimlerinin katalizör sıcaklığı ile değişimi çizelge 2.13'de verilmiştir.

Çizelge 2.13 Polistirenin katalitik piroliz ürünlerinin veriminin katalizör sıcaklığı ile değişimi (Williams ve Bagri 2004)

Katalizör	**Piroliz Sıcaklığı (^oC)**	**Katalizör Sıcaklığı (^oC)**	**Sıvı (wt%)**	**Gaz (wt%)**	**Karbon (wt%)**
Katalizörsüz	500	500	96.6	0.1	0.0
Zeolit ZSM-5	500	400	92.4	0.7	9.7
	500	450	91.6	1.6	9.2
	500	500	91.2	2.5	10.2
	500	550	87.0	3.2	10.2
	500	600	86.2	3.6	11.4
Y-Zeolit	500	400	75.0	3.2	22.0
	500	450	70.6	4.1	23.9
	500	500	71.0	5.8	22.0
	500	550	69.0	7.0	24.0
	500	600	69.6	6.8	24.0

Mastral vd. (2002), HDPE'in akışkan yataklı bir reaktörde pirolizini çalışmıştır. Bu çalışmada sıcaklık ve kalma süresinin piroliz sonucu oluşan ürün dağılımına ve gaz

bileşimine olan etkisi araştırılmıştır. Deneyler beş farklı sıcaklıkta yapılmıştır (650, 685, 730, 780 ve 850 ^{o}C), kalma süresi ise 0.64 s ile 2.64 s arasında değişmiştir. Sıcaklık ve kalma süresinin piroliz ürün dağılımına çok büyük etkileri olduğu gözlenmiştir. 650 ^{o}C sıcaklıkta ana ürün olarak renkli bir wax elde edilmiştir. Bu ürünün dağılımı 0,8 s de %79,7 den 1,5 s de %68,5 (ağırlıkça) değişmiştir. Bu koşullarda gaz ürün dağılımı % 11,4 ten % 31,5 e aralığında değişmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise ürün dağılımı çok fazla değiştiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780 ^{o}C sıcaklıkta 1,34 s kalma süresinde % 86,4 olarak belirlenmiştir. Gaz ürünlerde çoğunlukla etilen, metan ve propilen olduğu geri kalan ürünlerin ise yüksek aromatik hidrokarbon içerdiği tespit edilmiştir.

Kaminsky vd. (2004), PS'in 450 mm çapında kuvarz kum ile akışkanlaştırılmış akışkan yatak reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Hamburg prosesi ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen polimerik atıkların piroliz ürünleri çizelge 2.14'de verilmiştir. Bu çalışmada, PS'in 580 ^{o}C sıcaklıkta % 64,9 stiren monomerine, %9,9 gaz, %24,6 yağ, %0,6 katı kalıntı dağılımı elde etmişlerdir.

Çizelge 2.14 Hamburg Prosesi ile polimerik atıkların piroliz ürünleri (Kaminsky vd. 2004)

Besleme	**Piroliz Sıcaklığı (^{o}C)**	**Gaz (%)**	**Sıvı (%)**	**Cüruf (%)**	**Diğer Ürünler (%)**
Polietilen PE	760	55.8	42.4	1.8 C	
Polietilen PE	530	7.6	50.3	0.1	42 vaks
Polipropilen PP	740	49.6	48.8	1.6 C	
Polistiren PS	580	9.9	24.6	0.6	64.9 stiren
PE/PP/PS Karışımı	750	52.0	46.6	1.4	
Poliester	768	50.8	40.0	7.1	2.1 H_2O

Xie vd. (2008), K_2O/Si-MCM-41 (modifiye edilmiş silikon mezogözenekli elek) üzerinde PS'in katalitik pirolizini çalışmışlardır. Bu katalizörden elde ettikleri sonuçları CaO, Si-MCM-41 ve Al-MCM-41 ile karşılaştırmışlardır. Reaksiyon 400 ^oC de atmosferik basınçta ve 15 ml/dak N_2 akış hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar göre K_2O/Si-MCM-41'in en iyi katalitik, PS dönüşümü % 95,53, sıvı ürün oranı %85,67 ve sıvı üründeki stiren oranı ise % 69,02 olarak bulunmuştur. PS'nin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar çizelge 2.15 de verilmiştir.

Çizelge 2.15 PS'nin termal ve katalitik pirolizinden elde edilen sonuçlar (Xie vd. 2008)

Katalizör	**Dönüşüm %**	**Sıvı ürün verimi %**	**Sıvı ürün içerisindeki Stiren Miktarı %**	**Stiren Verimi %**
Termal İndirgeme	84.41	78.28	73.10	57.22
Si-MCM-41	83.38	77.25	72.86	56.28
Al-MCM-41	76.23	71.73	62.20	44.62
CaO	87.44	81.39	78.31	63.74
9%K_2O/Si-MCM-41	90.53	85.67	80.56	69.02

Reaksiyon Koşulları m (K_2O/Si-MCM-41)/ m PS=0.02; 400 ^oC; 0.5 saat

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Akışkan yataklı reaktörde PS'nin pirolizinde materyal olarak PETKİM Petrokimya A.Ş. firmasından temin edilen proses atığı PS kullanılmıştır. PS reaktöre beslenmeden önce herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. Sistem beslemeye göre kesikli olarak çalıştırılıp beslemeler reaktöre deney başlamadan önce yapılmıştır.

Katalitik piroliz çalışmalarında Saint-Gobain NorPro firmasından temin edilmiş olan kararlı, geniş yüzey alanına ve yüksek termal stabiliteye sahip γ-Al_2O_3 ve ZrO_2 taşıyıcıları ve Damla Kimya Ltd. den temin edilmiş FCC katalizörü kullanılmıştır. Aktif bileşen olarak katalizör taşıyıcılarına kütlece % 10 oranında Cu metalinin, $Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$ suda çözünen tuzu deney sisteminde %5, %10 ve %15 katalizör/ PS oranlarında kullanılmıştır.

Katalizörlerin ve ilgili taşıyıcıların üretici ve tedarikçilerinden temin edilen teknik özellikleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan katalizörlerin fiziksel özelikleri

Özelikler	**Ticari γ-Al_2O_3**	**Ticari ZrO_2**	**FCC**
Şekil ve büyüklüğü	3 mm pellet	3 mm pellet	77 μ
Yüzey alanı (BET), m^2/g	219	97	229
Toplam gözenek hacmi, Hg, cc/gm	0.59	0,33	0,7
Ortalama gözenek çapı, A^o	67	124 μ	--

Not: Kullanılan FCC katalizörü toz zeolit, Al_2O_2 ve nadir elementler karışımıdır.

3.2 Yöntem

Yapılan deneysel çalışmalarda, PS'in kimyasal geri kazanımı için ısıl ve katalitik piroliz yöntemi kullanılmıştır. Piroliz işlemi, 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklıklar gerçekleştirilmiş olup akışkan yataklı reaktör sisteminde üç farklı katalizör kullanılmıştır.

3.2.1 Katalizör hazırlama

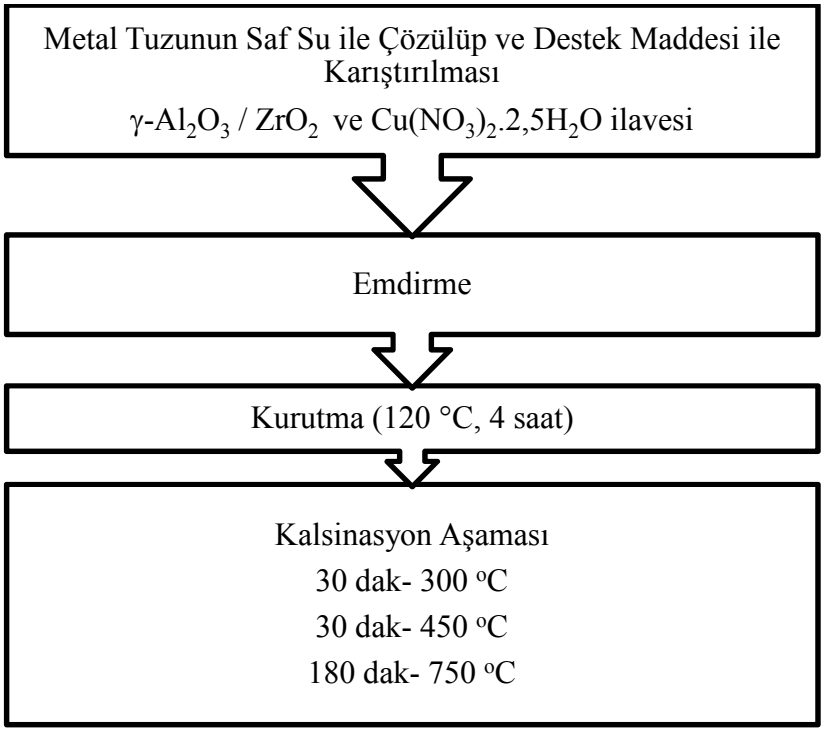
Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerden bazıları laboratuar ortamında hazırlanmış bir tanesi de ticari olarak kullanıma hazır temin edilmiştir. Katalizörlerin hazırlanma aşamaları aşağıdaki gibidir.

Katalizör hazırlama aşamasında destek gözeneklerinin metal ile doldurulması tekniği uygulanmıştır. Destek maddesi katalizör tasarımında, katalizörün yüzey alanını arttırmak, yani aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamak, reaksiyonun gerçekleşmesi için daha uygun bir ortam sağlamak gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Destek maddeleri sayesinde yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sağlanmıştır.

Katalizör hazırlama aşamasında çizelge 3.2'de gösterilen taşıyıcı destek maddeleri ile metal tuzları çözücü (saf su) ile karıştırılmıştır. Bu karışım 1 hafta kapalı ortamda bekletilip daha sonra ortamdan çözücü (saf su) uzaklaştırılmıştır. Son olarak da kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Katalizör hazırlama aşamalarının şematik gösterimi şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 γ-Al_2O_3 ve ZrO_2 destek maddesine ilave edilmiş aktif bileşenler

Taşıyıcı	**Metal tuzu**
γ-Al_2O_3	$Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$
ZrO_2	$Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$



Şekil 3.1 Katalizör hazırlama aşamaları

Toplamda 30 gram katalizör hazırlamak için yapılan hesaplamalar aşağıdaki gibidir. Hazırlanan katalizörlerdeki Cu oranı % 10 olup bu katalizörler deney sistemine %5, %10 ve % 15 katalizör/PS oranında beslenmiştir.

$$\%\ 10 \text{ luk oran için gerekli olan Cu miktarı } = 30\text{x}\frac{10}{100} = 3\ gr$$

3 gr Cu için gerekli metal tuzu miktarı, 1 mol metal tuzu içerisindeki Cu miktarından yola çıkarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. $Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$ metal tuzunun mol kütlesi 232, 59 gr/mol olup Cu metalinin mol kütlesi ise 63,546 gr/mol dür.

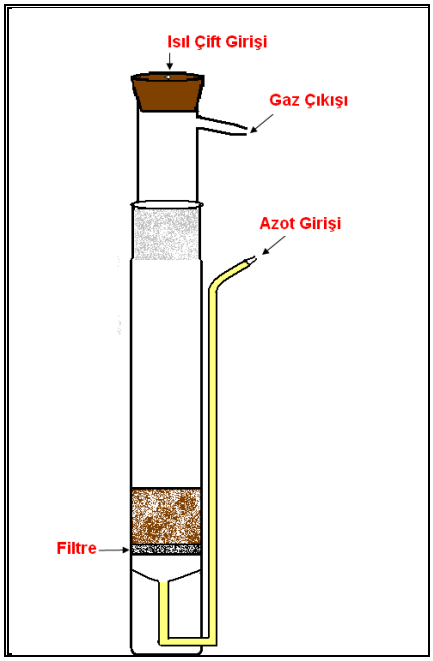
$$\text{Gerekli metal tuzu miktarı } := \frac{232,59\text{x } 3}{63,546} = 10,98\ gr$$

Toplam 30 gr katalizör için eklenecek destek maddesi miktarı = 30-3 = 27 gr olarak hesaplanır.

Yukarıdaki hesaplamalar doğrultusunda 10,98 gr metal tuzu saf su ile çözülüp bu çözeltiye toplamda kütlece % 10 oranında Cu içerecek şekilde 27 gr destek maddesi eklenmiştir. Destek maddesinin de içerisinde bulunduğu çözelti 1 hafta kadar kapalı ortamda bekletilmiştir. Daha sonra suyu uzaklaştırılıp 120 ^{o}C sıcaklıkta etüvde 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş katalizör için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Bu sayede katalizörde bulunan nem ve karbondioksit gibi uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. Nabertherm marka kül fırınında gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin toplam süresi 240 dakika olup sıcaklık programı şekil 3.1'de verilmiştir.

3.2.2 Akışkan yataklı piroliz deney sistemi

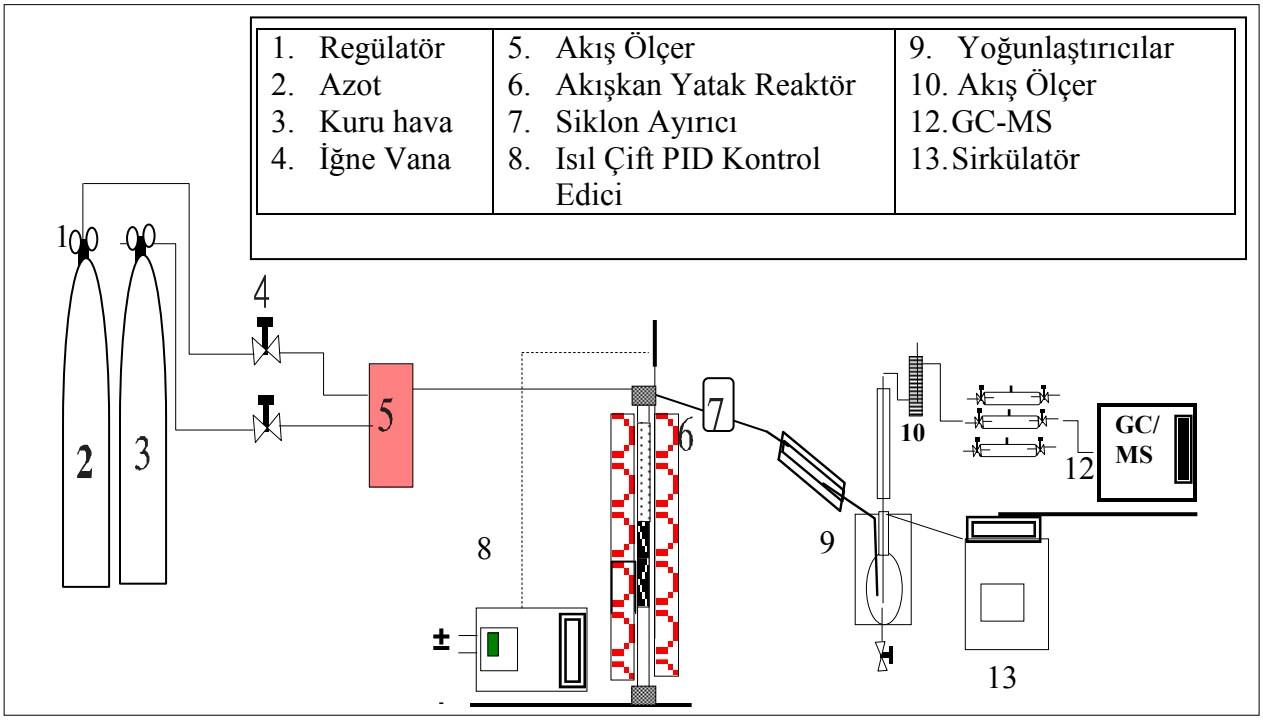
Laboratuar ortamında yapılan deneylerde kullanılan akışkan yataklı deney sistemi ve özel olarak tasarlanan akışkan yataklı reaktörün ayrıntıları şekil 3.2 de verilmiştir. Reaktör 4 cm çapında, toplam uzunluğu 32 cm ve kullanılabilir alan uzunluğu ise 22 cm olarak tasarlanmıştır. Reaktör tasarımı tarafımızca yapılmış ve Çalışkan Cam Ltd. Şti. tarafından yüksek sıcaklıklara dayanıklı pyrex camdan üretilmiştir.



Şekil 3.2 Akışkan yataklı reaktör

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi deney sistemi, akışkan yataklı reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, fırın ve reaktör sıcaklıklarının kontrolü için 2 adet PID kontrol edici, geri soğutucular, N_2 besleme tüpü ve sıvı ürün toplama kaplarından oluşmaktadır.

Deney sisteminde soğutucu akışkan olarak gliserin kullanılmış ve bu akışkan deney sistemine Polyscience marka dijital sıcaklık kontrollü sirkülatör ile beslenmiştir. Böylece -10 ^{o}C sıcaklığın altında soğutma ile gaz ürünlerin etkin yoğuşması sağlanmıştır.



Şekil 3.3 Akışkan yataklı deney sistemi

Kullanılan seramik fırının iç çapı 5,5 cm olup ve 45 cm uzunluğunda borudan imal edilmiştir. Boru etrafı 1,5 kW gücünde A-1 kantal tel ile çevrilmiştir. Fırının ulaşabildiği maksimum sıcaklık 1000 °C olup sıcaklık kontrolü PID kontrol edici ile yapılmaktadır. Reaktör sıcaklığının kontrolü ise reaktörün üst tarafından indirilen NiCr-Ni ısıl çift ile sağlanmıştır.

Deneylerde kullanılan reaktörün detayları şekil 3.2'de görülmektedir. Reaktöre PS beslemesi üst kısımdan yapılmakta, azot ise akışkanlaştırıcı gaz olarak alt kısımdan beslenmektedir. Reaktörün üst kısmında oluşan gazların geri soğutucuya gittiği bir çıkış bulunmaktadır. Piroliz sonucu oluşan gazlar geri soğutucuya ulaşıp burada bir kısmı yoğunlaştıktan sonra soğutucu akışkan içeren ceketli faz ayırıcıda ayrılmaktadır. Yoğunlaşamayan hafif gazlar ise sistemden dışarı atılmaktadır.

3.2.3 Piroliz sistemi deneyleri

Bu tez çalışması kapsamında akışkan yataklı reaktör düzeneği kullanılarak PS'in ısıl ve katalitik pirolizi yapılmış, sıcaklık katalizör cinsi ve katalizör oranı gibi parametrelerin piroliz ürünlerine etkisi incelenmiştir. Yapılan literatür taramasında ve daha önce yapılmış PS piroliz yöntemlerinden farklı olarak reaktör türünün değişmesinin piroliz süresine ve oluşan ürün dağılımına etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmada öncelikle akışkanlaşma koşulları ve sıcaklık etkileri üzerine deneyler yapılarak uygun çalışma koşullarının ne olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu çalışma koşulları altında deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun koşullar için sıcaklık, katalizör cinsi ve oranı belirlenmiştir. Yapılan bütün deneylerde aynı miktarda PS, dolgu maddesi ve sabit azot akış hızı kullanılmıştır. Deney parametreleri çizelge 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Deney parametreleri

Deney Verileri	
PS miktarı	15 gr
Kum miktarı	5 gr
Azot akış hızı	3 litre/dakika
Isıtma Hızı	50 ^{o}C/dakika
Piroliz Sıcaklıkları	400- 450-500-550-600 ^{o}C
Katalizör oranları (%)	5-10-15

Deneylere başlamadan önce deney sisteminde bulunan tüm cam ekipmanların tartımları yapılıp kaydedilmiştir. Deney sonrasında tekrar tartım yapılarak cam malzemeler içerisinde kalan ürün miktarları belirlenmiştir. İçerisine 15 g PS ve 5 gr kum ve belirlenen miktardaki katalizör eklenen reaktör dikey olarak fırına yerleştirilmiştir. Azot akış hızı ayarlanarak reaktöre bağlanmıştır ve reaktörün kapağı ısıl çift yerleştirilerek kapatılmıştır.

Sistemin tüm bağlantıları yapıldıktan sonra PID kontrol edici ile fırın sıcaklığı ve ısıtma hızı belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan gazların yoğunlaştırılması için 2 adet geri soğutucu ve ceketli faz ayırıcı kullanılmıştır. Böylece ağır gazların kaçışına engel olunmuştur. Reaktör içerisinde bulunan NiCr-Ni ısıl çift ile fırın içerisine yerleştirilen ısıl çift sıcaklıkları paralel olarak kontrol edilmiştir.

Deney sonunda, ceketli faz ayırıcıda toplanan ve soğutulan sıvı ürün ile geri soğutucu, cam adaptörler ve diğer ekipmanlarda kalan sıvılar toplanarak toplam sıvı miktarı, reaktörde kalan katı ise katı kalıntı olarak alınmıştır. Katı ürün ve sıvı ürün ile başlangıçta reaktöre beslenen PS plastik miktarı arasındaki fark ise gaz + kayıp miktarı olarak kabul edilmiştir. Katı, sıvı ve gaz+kayıp ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Sıvı Ürün} = \frac{\text{Sistemde biriken ve toplanan sıvı miktarı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı (g)}} \text{x}100$$

$$\%\ \text{Katı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı(g)}}{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı (g)}} \text{x}100$$

$$\%\ \text{Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı} - \text{katı} - \text{sıvı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı (g)}} \text{x}100$$

Reaksiyon sonucu oluşan sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiştir. Reaktörde kalan katı kalıntının toplam beslenen PS miktarından çıkarılarak hesaplanmıştır. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı} - \text{katı kalıntı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen PS miktarı (g)}} \text{x}100$$

3.3 Analizler

Akışkan yataklı deney sisteminde gerçekleştirilen ısıl ve katalitik piroliz sonrasında elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS Gaz Kromotografi ile analiz edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları ise BET yöntemi ile belirlenmiştir.

3.3.1 Sıvı ürün analizleri

Sıvı ürün analizleri ThermoFinnigan marka GC/MS sisteminde uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm olan Rtx-5MS kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir. GC/MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 225 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C'dır. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizlere kolon 50 °C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 5 dk beklemeden sonra 5 °C dk^{-1} ısıtma hızında 300 °C'a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 0,7 mL dk^{-1}dır.

Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları analiz edilirken, kromatogramda oluşan piklerin alanları, dedektör cevap faktörünün (W_f) aromatik ve alifatik düz zincirli bileşikler için yaklaşık 1 olduğundan yola çıkılarak hesaplanmış ve alan yüzdeleri kütlece % olarak kabul edilmiştir.

3.3.2 Katalizör analizleri

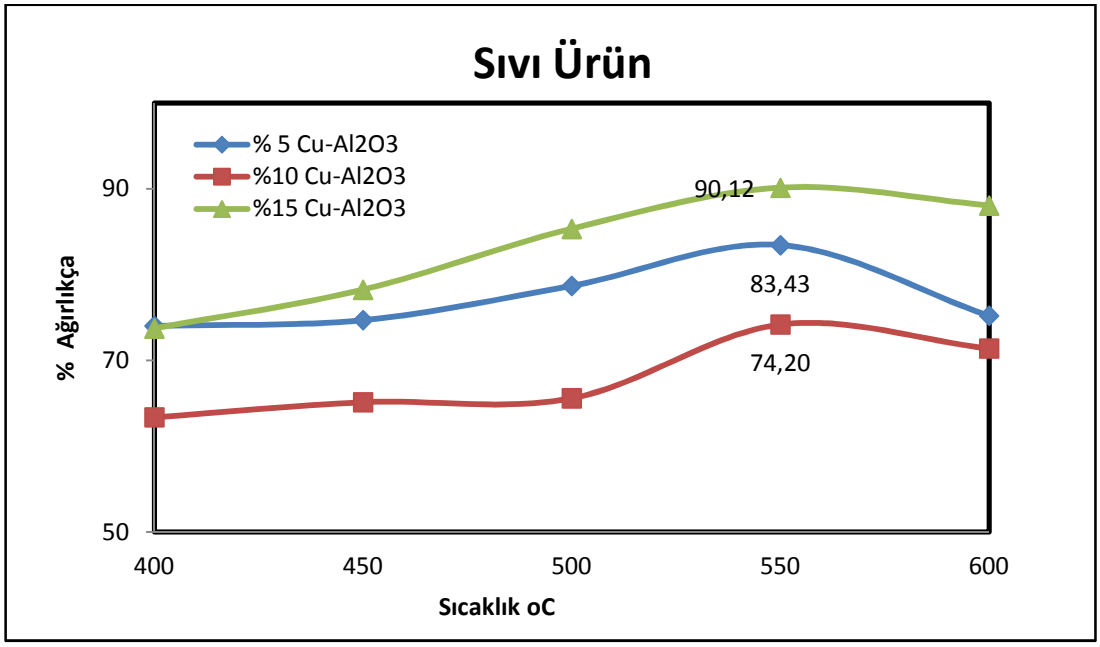
Çalışmada Cu metalinin tuzu kullanılarak hazırlanan % 10 Cu/ γ-Al_2O_3, % 10 Cu/ ZrO_2 ve FCC katalizörlerin azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı (BET) ve gözenek boyutu ölçümü Quantachrome Nova 2200 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak % 99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

4. DENEY BULGULARI

Bu tez çalışması kapsamında, PS'in akışkan yataklı reaktörde katalitik ve ısıl pirolizinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda özel tasarlanmış akışkan yataklı bir reaktörde PS reaktörün alt bölümünde ısıl ve katalitik olarak parçalanarak pirolize uğratılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular ve değerlendirmeler aşağıdaki gibidir. Katalizörsüz gerçekleştirilen deney verileri "ısıl" olarak tanımlanmıştır.

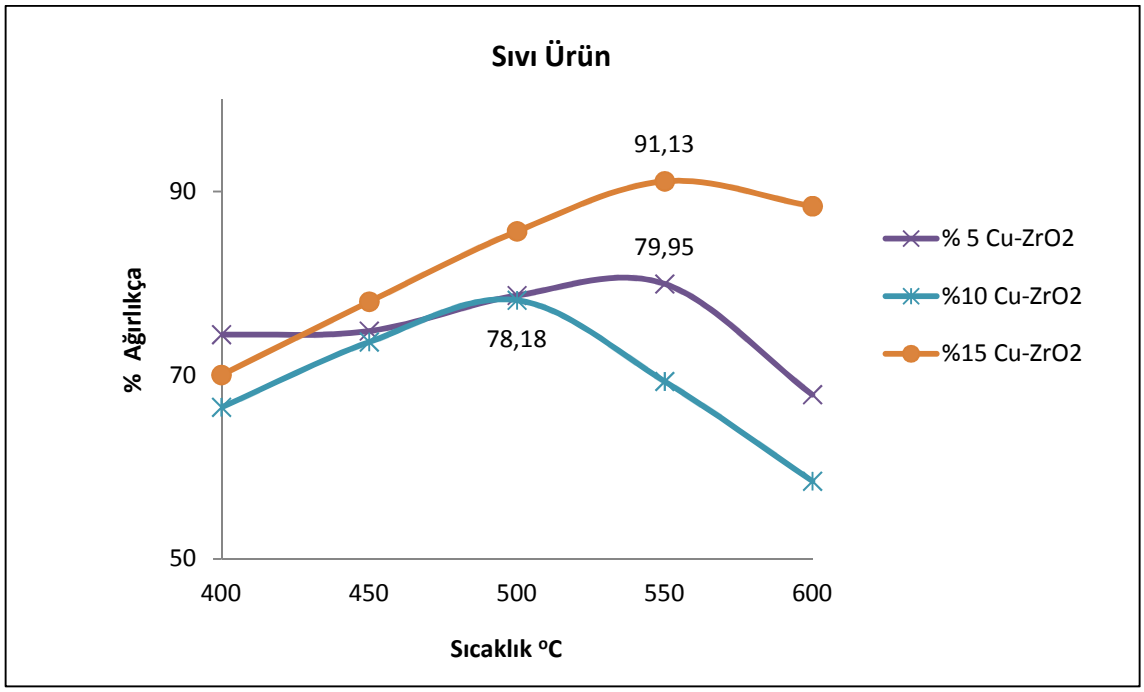
4.1 Sıcaklığın Gaz, Sıvı ve Katı Ürün Oluşumuna Etkisi

PS, deneylerde kullanılan her üç katalizör ile 3 farklı oranda 400, 450, 500, 550 ve 600 ^{o}C sıcaklıklarda, sabit ısıtma hızında ve 3 lt/dak azot akış hızında pirolize tabi tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre oluşan sıvı ürün miktarının katalizör türüne göre sıcaklıkla değişimleri şekil 4.1- 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.1 PS'in Cu-Al_2O_3 katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün miktarının sıcaklık ile değişimi

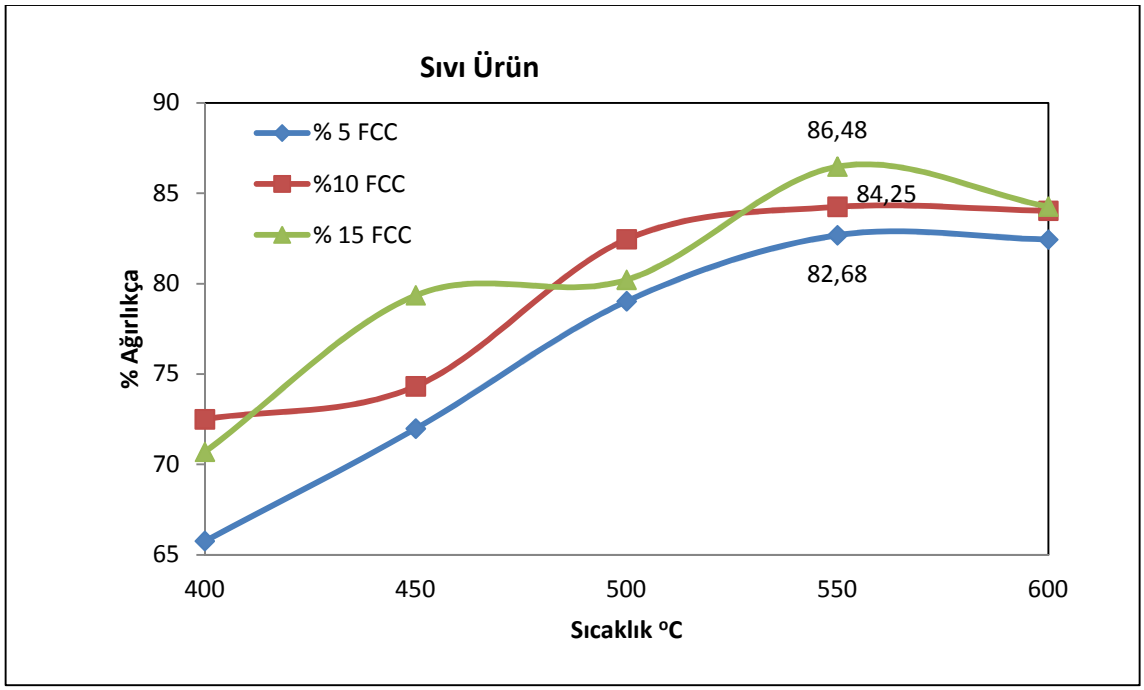
PS'in Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen ısıl pirolizinde şekil 4.1'de görüldüğü gibi en yüksek sıvı verimi 550 ^oC sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta % 5, %10 ve % 15 katalizör/ PS oranlarında elde edilen verim değerleri sırasıyla % 83,43 % 74,20 ve % 88,05 olarak belirlenmiştir. Bu verilere dayanarak PS'in Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığındaki pirolizinde sıvı ürün verimi açısından optimum değerlerin 550 ^oC sıcaklık ve % 15 katalizör/ PS oranı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2 PS'in Cu-ZrO_2 katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi

Deneylerde kullanılan diğer bir katalizör olan Cu-ZrO_2 varlığında gerçekleştirilen ısıl piroliz deneylerinde elde edilen verilere göre hazırlanan sıvı ürün verim grafiği şekil 4.2'de görülmektedir. Burada % 5 ve % 15 Katalizör/PS oranında en yüksek verim 550 ^oC sıcaklıkta elde edilirken % 10 katalizör/ PS varlığında en yüksek verim 500 ^oC sıcaklıkta elde edilmiştir. 550 ^oC sıcaklıkta % 5 ve %15 katalizör/ PS oranlarında elde edilen verim değerleri sırasıyla % 79,95 ve 91,13 olarak elde edilmiştir. 500 ^oC sıcaklıkta % 10 katalizör/ PS oranında elde edilen sıvı verim değeri ise % 78,18 olarak belirlenmiştir. Bu verilere dayanarak PS'in Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında pirolizinde

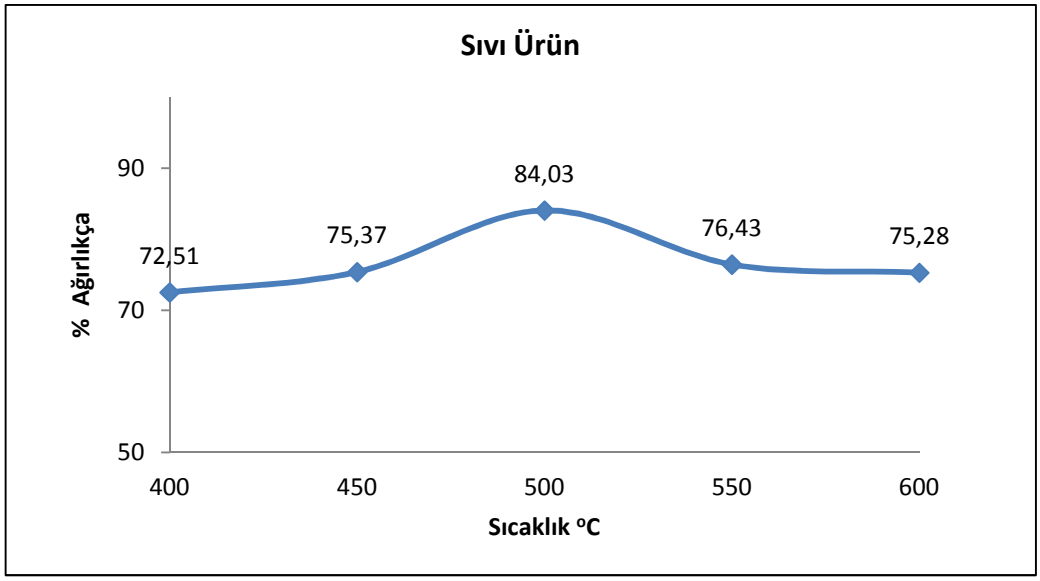
sıvı ürün verimi açısından optimum değerlerin 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 katalizör/ PS oranı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3 PS'in FCC katalizörü ile ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi

Diğer bir katalizör olan ticari FCC katalizörü ile gerçekleştirilen ısıl piroliz deneylerinden elde edilen veriler doğrultusunda hazırlanan sıvı ürün verim grafiği de şekil 4.3 de görülmektedir. Bu veriler doğrultusunda şekilden de görüldüğü gibi yine % 5, % 10 ve % 15 katalizör/ PS oranlarında en iyi sıcaklık 550 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta % 5, % 10 ve % 15 katalizör/ PS oranları için elde edilen verim değerleri sırasıyla % 82,68, % 84,25 ve %86,48 olarak elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak PS'in FCC katalizörü varlığında pirolizinde sıvı ürün verimi açısından optimum değerlerin 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 katalizör/ PS oranı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

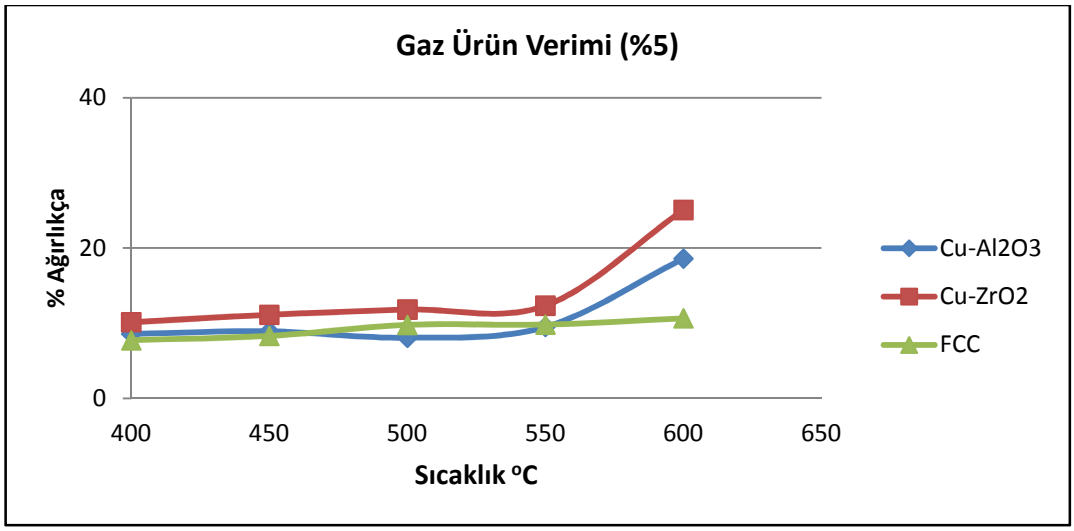
PS'in katalizörsüz ortamda ısıl pirolizinde elde edilen verilere göre hazırlanan sıvı ürün verim grafiği şekil 4.4 de görülmektedir. Katalizörsüz ortamda en yüksek sıvı verimine 500 ^{o}C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu sıcaklıktaki sıvı ürün verimi % 84,03 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4 PS'in katalizörsüz olarak ısıl pirolizinde sıvı ürün veriminin sıcaklık ile değişimi

Yapılan tüm deneylerde elde edilen veriler doğrultusunda PS'in ısıl ve katalitik pirolizi için sıvı ürün verimi açısından optimum sıcaklık değerinin 500 ile 550 ^{o}C sıcaklıkları olduğu ve genellikle % 15 katalizör/PS oranının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

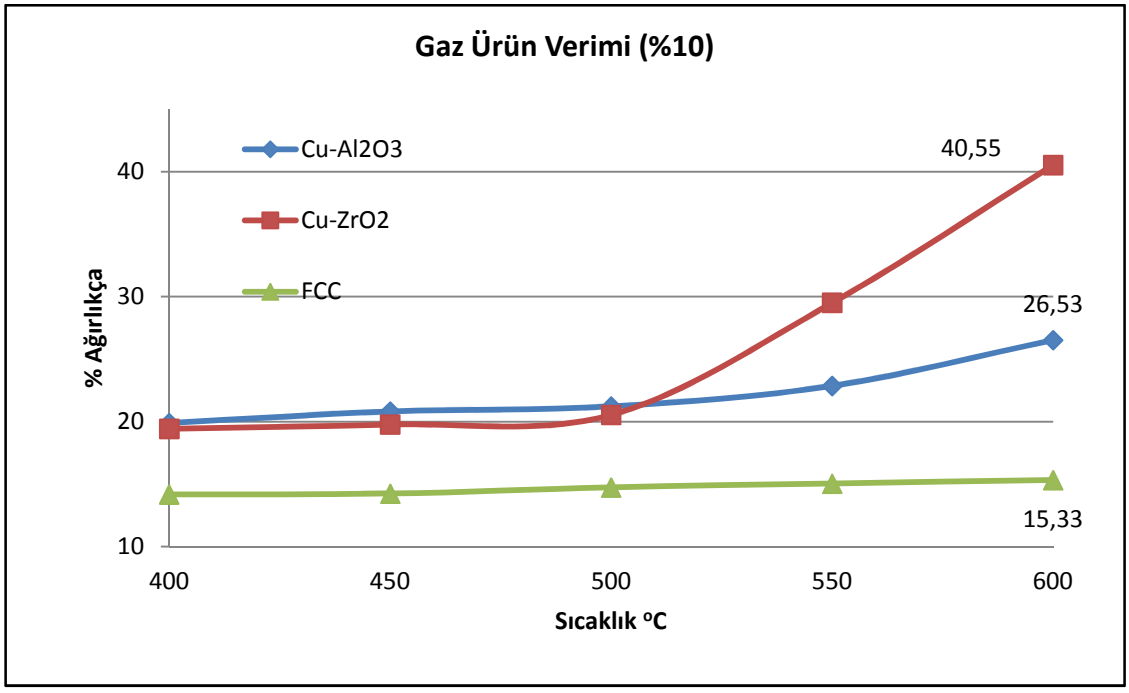
Sıcaklığın gaz ürünler üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi ise aşağıda şekil 4.5-4.7'de açıklanmaktadır.



Şekil 4.5 % 5 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması

Deney verilerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda % 5 katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin her üç katalizör için karşılaştırması şekil 4.5'de görülmektedir. Her üç katalizör için de % 5 oranında en yüksek gaz ürün verimi 600 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir. 500 ^{o}C sıcaklığın üzerinde ısıl parçalanmanın artmasıyla gaz ürün miktarında önemli bir artış gözlenmektedir. Minimum gaz ürün miktarı ise beklendiği üzere 400 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir.

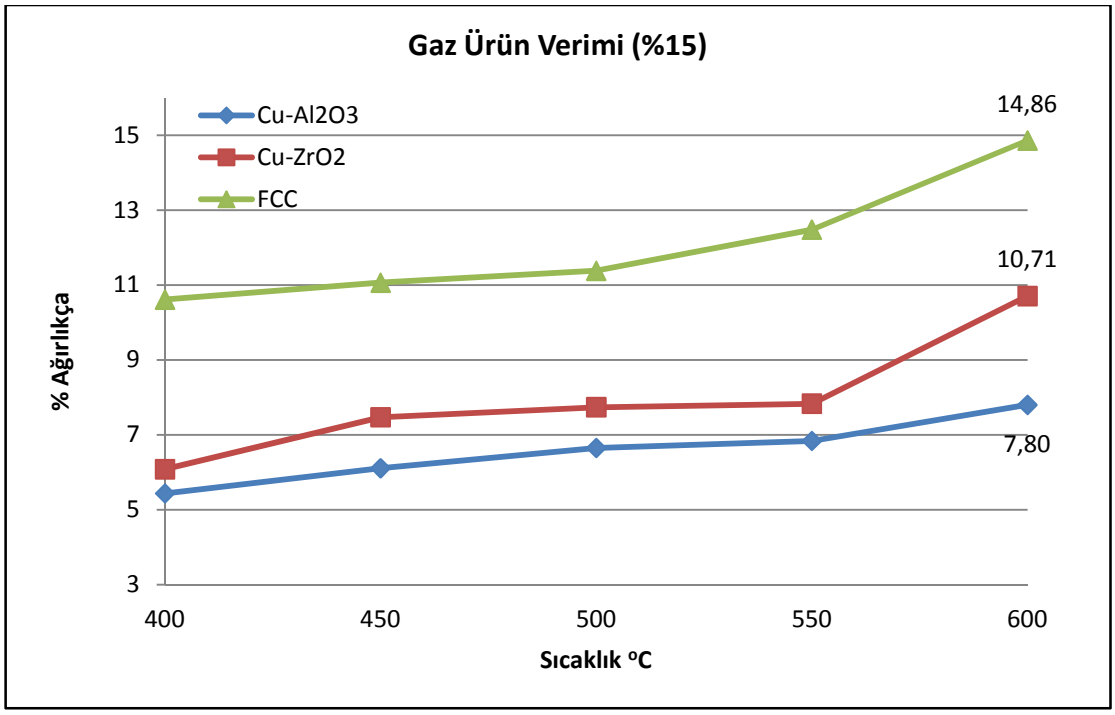
Tüm katalizörler arasında en yüksek gaz ürün miktarı ise Cu-Al2O3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneylerde elde edilmiştir. % 5 Katalizör/PS oranı için en az gaz ürün miktarı FCC katalizörü varlığında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.6 % 10 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması

Kullanılan katalizör/PS oranının % 10 olduğu durumdaki gaz ürün verimlerinin her üç katalizör için karşılaştırması şekil 4.6'da görülmektedir. Cu-ZrO_2 ve Cu-Al_2O_3 ve FCC katalizörleri için en yüksek gaz ürün miktarı yine 600 ^{o}C sıcaklıkta oluşmuştur. Tüm katalizörler içerisinde en düşük gaz ürün miktarı FCC katalizörü ile gerçekleştirilen

deneylerde elde edildiği görülmüştür. Gaz ürün miktarının maksimum olmasının istendiği durumlar için en uygun sıcaklık 600 ^{o}C'dir.



Şekil 4.7 % 15 Katalizör/PS oranında gaz ürün veriminin karşılaştırılması

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi % 15 katalizör/PS oranı için gaz ürün miktarının en yüksek olduğu sıcaklık 600 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Teorik olarak da daha düşük sıcaklıkta PS'in ısıl parçalanması daha az olacağından deney verileri bunu doğrulamaktadır. Yine burada da en uygun piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimi açısından 550 ^{o}C olduğu görülmektedir.

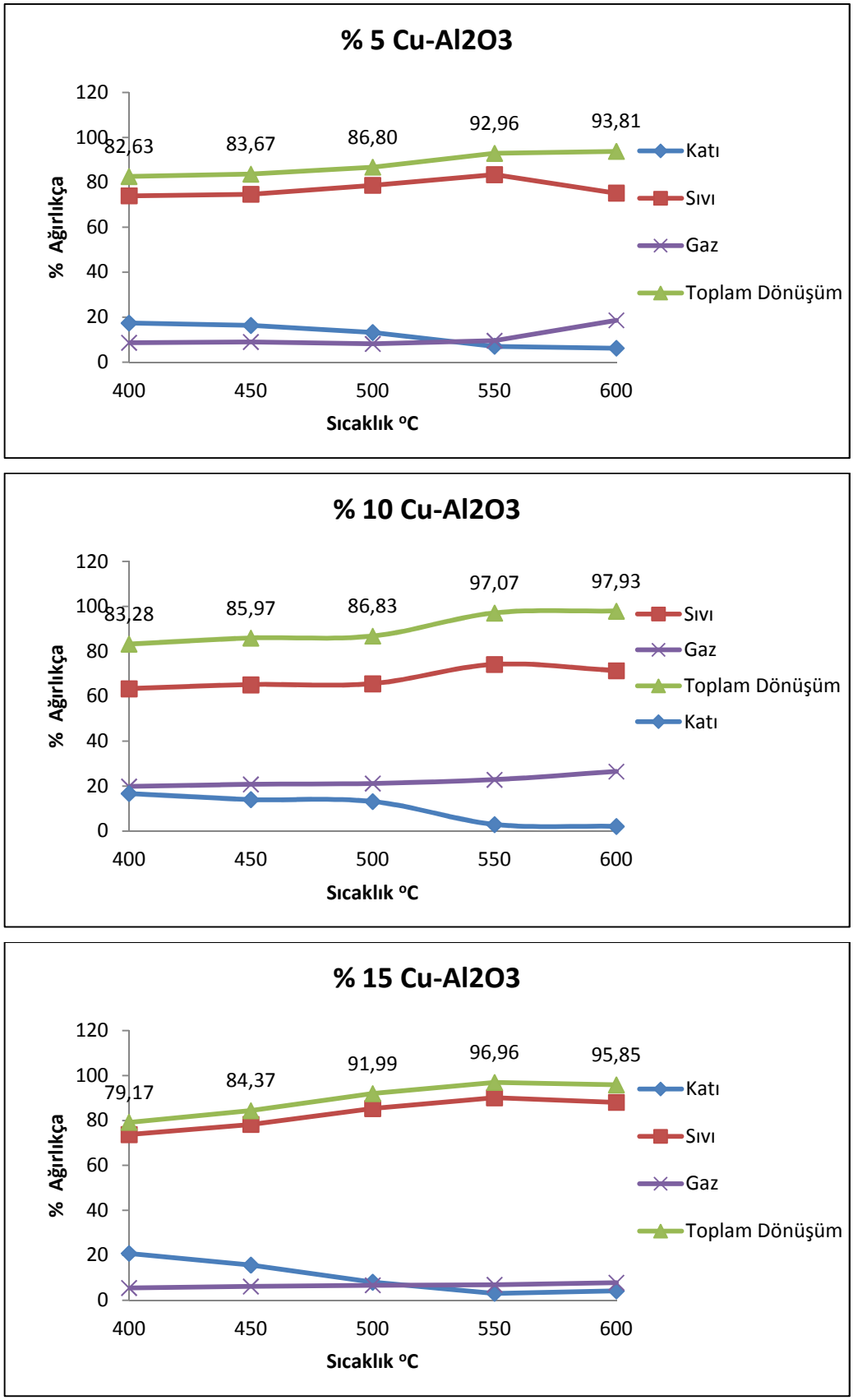
Gaz ürün verimi %15 katalizör/PS oranında en fazla FCC katalizörü en az Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında olmuştur. Katalizörsüz ortamda yapılan deneyler sonucunda ise en fazla gaz ürün % 14,99 ile 600 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiş ve en düşük gaz miktarı ise 400 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Yapılan deneyleri toplam dönüşüm açısından incelersek oluşan sıvı ve gaz ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri ve katı kalıntı yüzdesi şekil 4.8-4.10'da verilen tablolardan görülmektedir.

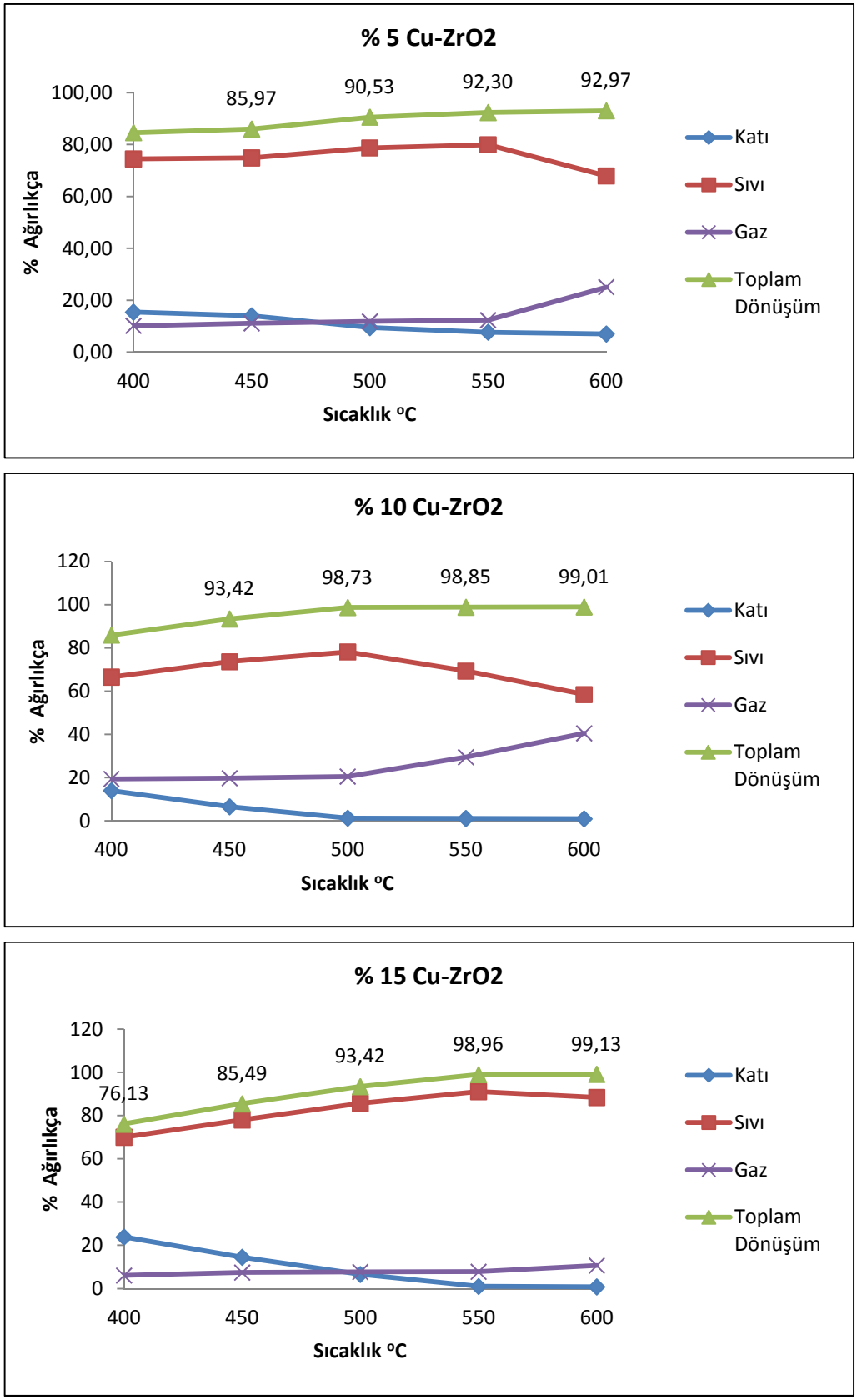
Şekil 4.8 Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında sıvı, gaz ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Cu-Al_2O_3 katalizörü ile maksimum dönüşüm % 10 katalizör/ PS oranında ve 600 ^oC sıcaklıkta % 97,07 olarak elde edilmiştir. Bu katalizör için toplam dönüşümün minimum olduğu değerler ise % 15 katalizör/ PS oranında ve 400 ^oC sıcaklıkta % 79,17 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.9 Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında sıvı ürün, gaz ürün, katı kalıntı ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Cu-ZrO_2 katalizörü ile maksimum dönüşüm % 15 katalizör/ PS oranında ve 600 ^oC sıcaklıkta % 99,13 olarak elde edilmiştir. % 10 luk katalizör/PS oranı için de toplam dönüşüm oldukça yüksek olup yine 600 ^oC sıcaklıkta % 99,01 olarak elde edilmiştir. Bu katalizör için toplam dönüşümün minimum olduğu değerler ise % 15 katalizör/ PS oranında ve 400 ^oC sıcaklıkta % 76,13 olarak elde edilmiştir.

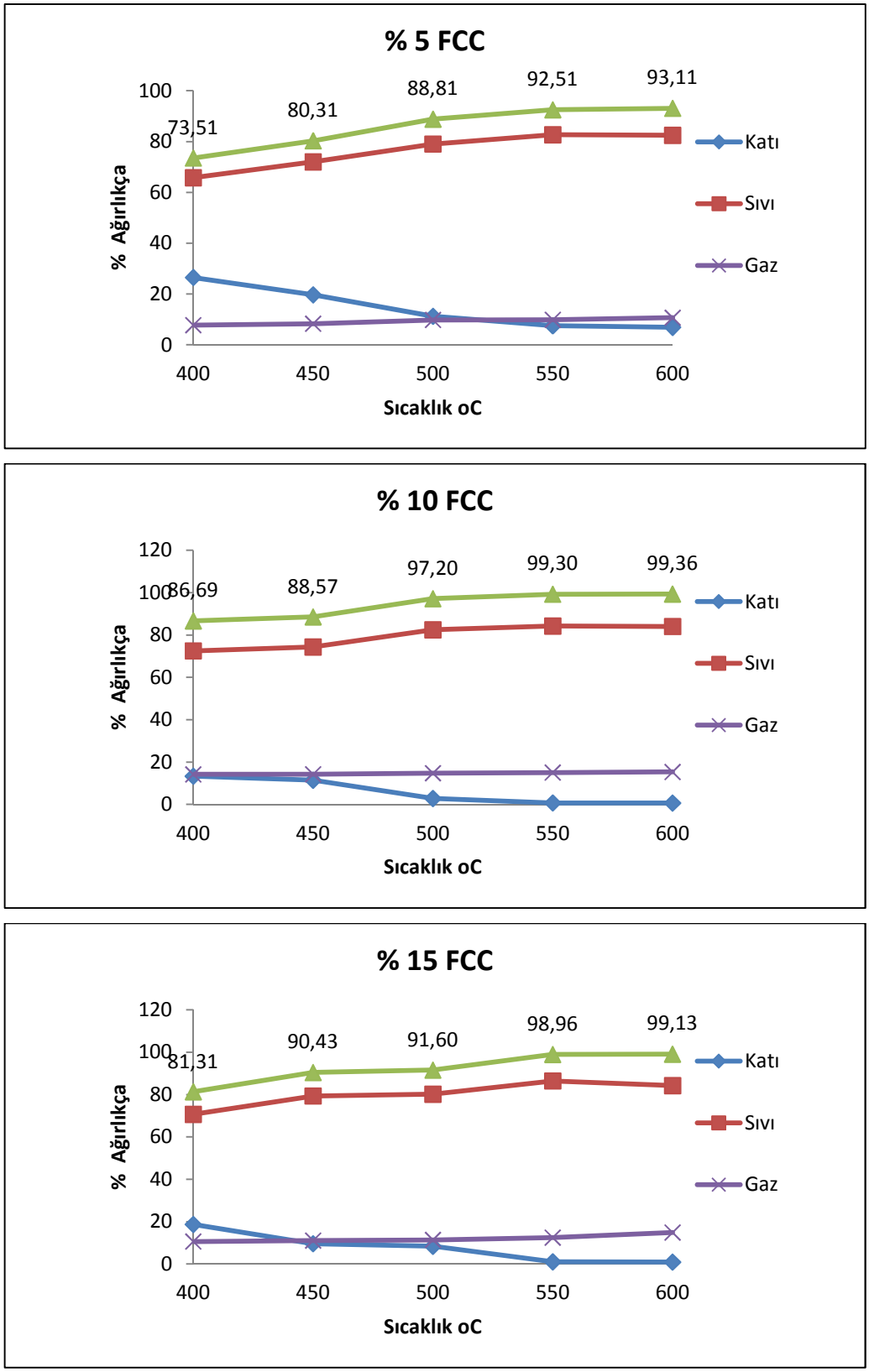
Şekil 4.10 FCC katalizörü varlığında sıvı ürün, gaz ürün, katı kalıntı ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. FCC katalizörü ile maksimum dönüşüm % 10 katalizör/ PS oranında ve 600 ^oC sıcaklıkta % 99,36 olarak elde edilmiştir. %15 katalizör/ PS oranı için de toplam dönüşüm değeri yüksek olup 600 ^oC sıcaklıkta % 99,13 olarak elde dilmiştir. Bu katalizör için toplam dönüşümün minimum olduğu değerler ise % 5 katalizör/ PS oranında ve 400 ^oC sıcaklıkta % 73,51 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.8 Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi



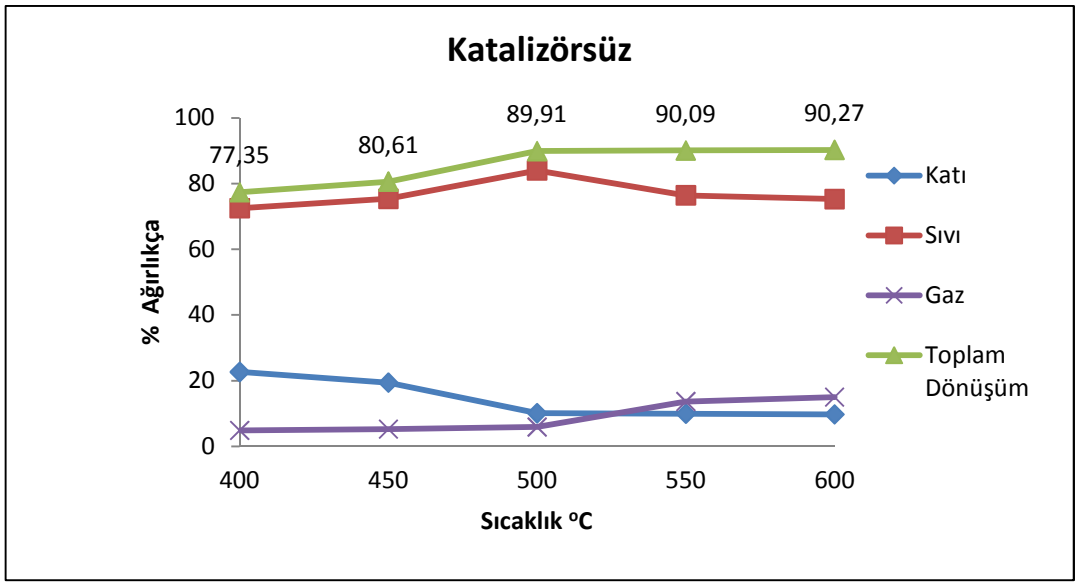
Şekil 4.9 Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.10 FCC katalizörü varlığında katı-sıvı ve gaz ürünlerin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.11 ise katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürün, gaz ürün, katı kalıntı ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Katalizörlü ortamlarda olduğu gibi yine katalizörsüz ortamda da maksimum dönüşüm 600 ^{o}C sıcaklıkta % 90,27 olarak elde edilmiştir. Minimum toplam dönüşüm ise 400 ^{o}C sıcaklıkta % 77,35 olarak elde edilmiştir.

Tüm katalizörler ve katalizör/PS oranları için yapılan deneylerde en yüksek katı kalıntı 400 ^{o}C sıcaklıkta oluşmuştur. Piroliz olayında katı kalıntı miktarının minimum olması istendiğinden PS'in 400 ^{o}C sıcaklıkta pirolizinin yüksek sıcaklıklara oranla daha verimsiz olduğu görülmektedir. Toplam dönüşüm tanımından yola çıkarak maksimum toplam dönüşüm koşullarında minimum katı kalıntı oluşumu beklendiği için elde edilen katı kalıntı miktarları bu sonucu doğrulamaktadır.



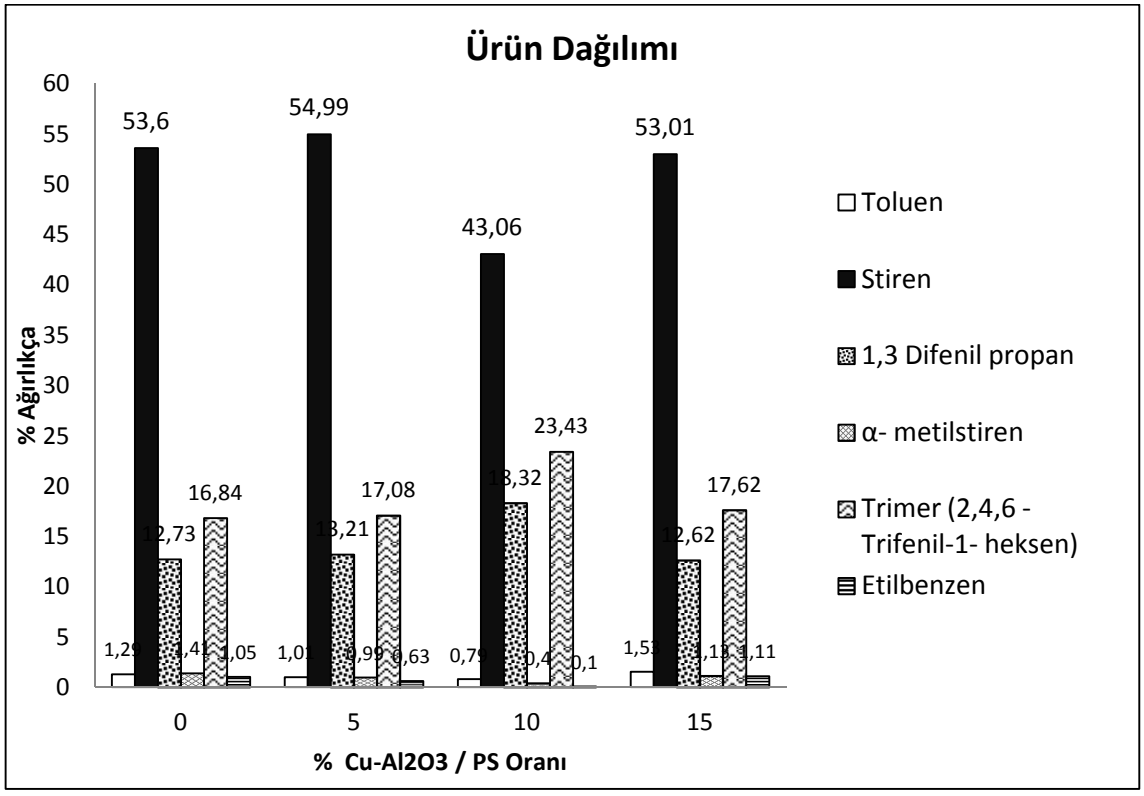
Şekil 4.11 Katalizörsüz ortamda sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

4.2 Sıvı ürün analizleri

Akışkan yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonrasında elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir. % 5,

% 10, % 15 katalizör/PS oranlarında ve 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin GC/MS kromatogramları ve GC/MS kütüphanesinden elde edilen ürün tanımlamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir. GC-MS kromatogramlarında her bir pike karşılık gelen ürün tanımlamaları ve yüzdeleri ayrıca verilmiştir. Tanımlanamayan küçük piklerin toplam yüzdeleri de "diğer" olarak verilmiştir.

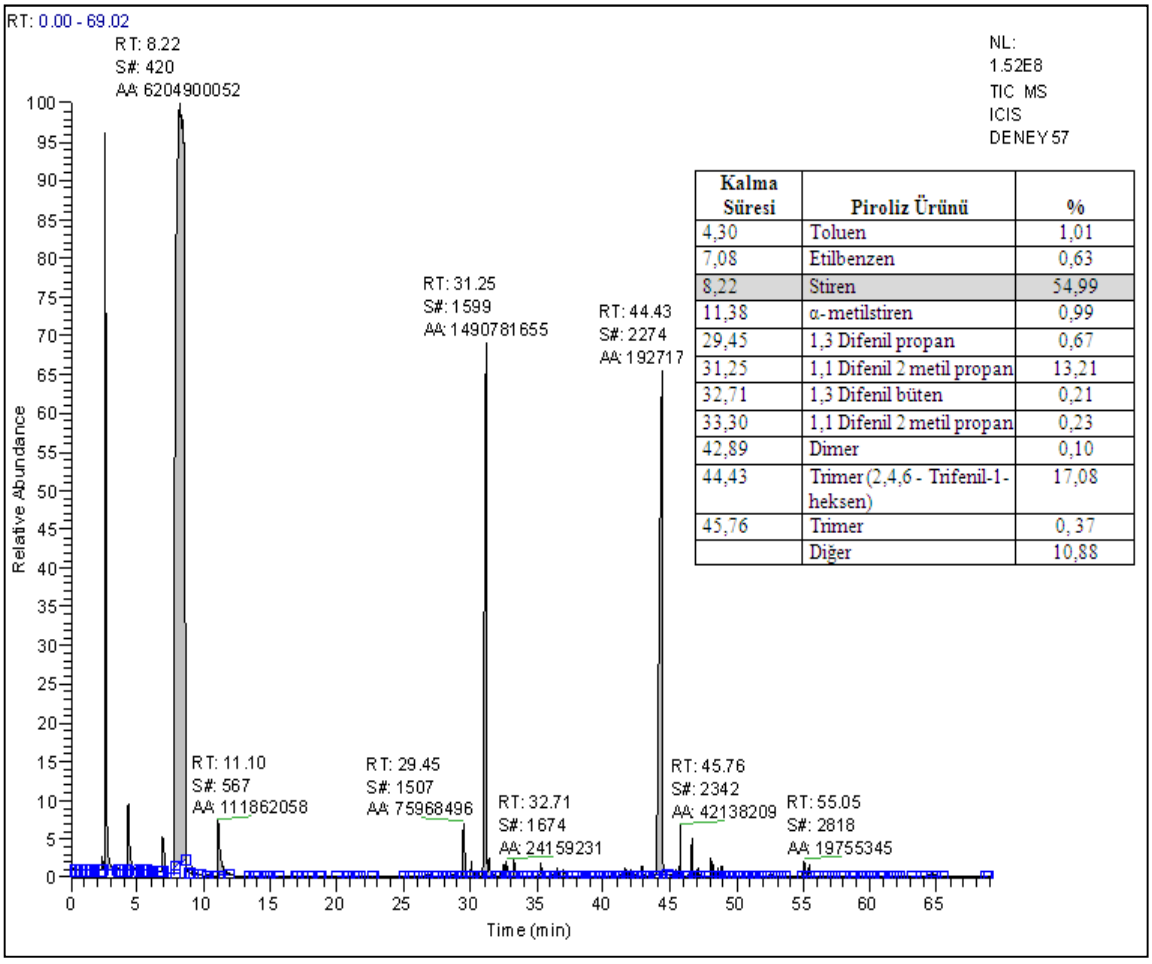
Aşağıda çalışılan tüm katalizörler için %5, % 10 ve % 15 katalizör/PS oranlarında gerçekleşen ve maksimum verimin alındığı deneylere ait sıvı ürün analizlerinin detayları verilmiştir. Deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizi sonucu elde edilen kromatogramlarında her bir pikin ne olduğuna dair yapılan kütüphane taramasında toluen, etilbenzen, stiren, α-metilstiren, 1,1 Difenil 2 metil propan ve 1,3-difenilpropan olmak üzere literatürde (Puente ve Sedran 1998, Liu vd. 2000, Karaduman 2002) elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak altı ana ürün tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 Cu-Al_2O_3 katalizörü için 550 ^oC sıcaklıkta sıvı ürün dağılımının katalizör/PS oranı ile değişimi

Tüm Cu-Al_2O_3 /PS oranları için elde edilen ana ürünlerin dağılımı şekil 4.12 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 550 ^oC sıcaklık için en yüksek stiren monomeri oranı % 54,99 olarak belirlenmiştir. Stiren monomerini Trimer daha sonra da dimer ürünler takip etmektedir.

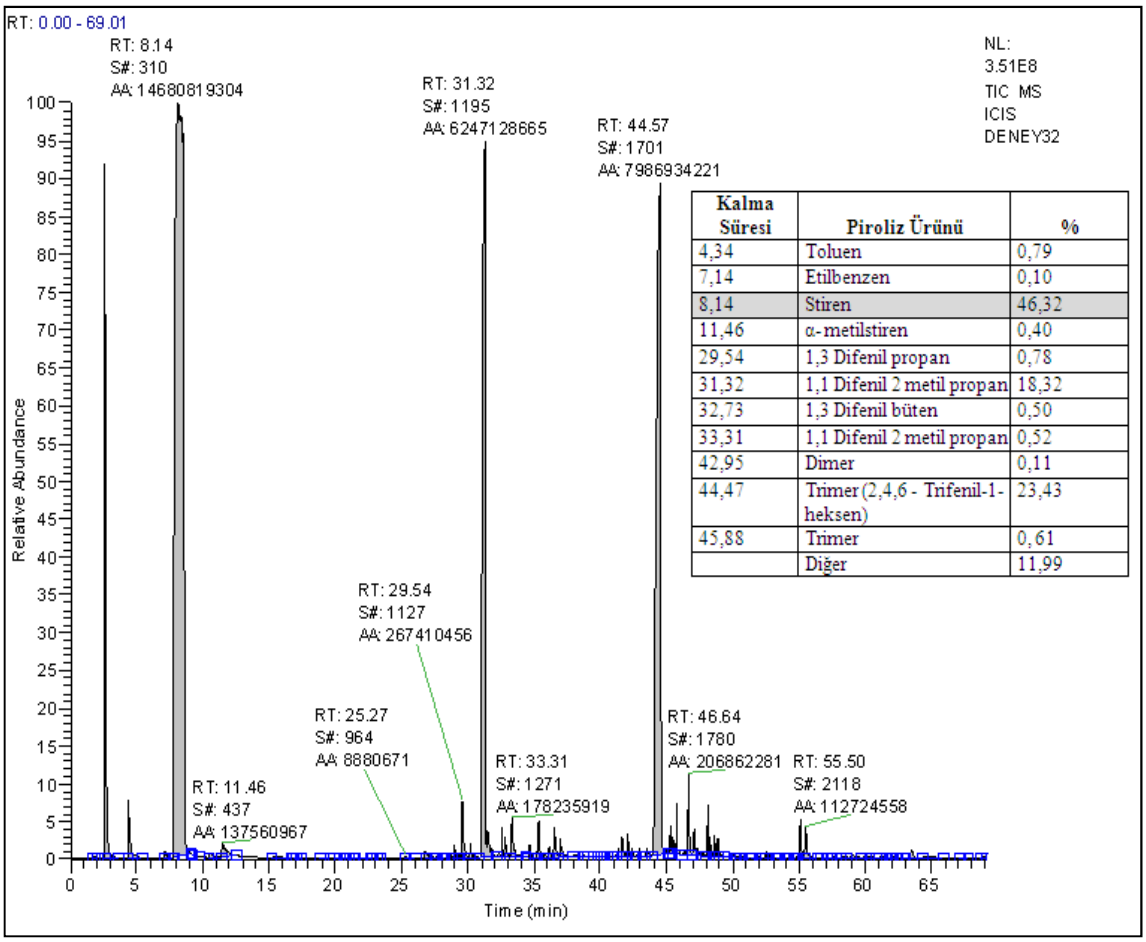
Cu-Al_2O_3 katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünleri GC/MS kromatogramları şekil 4.12- 4.14'de verilmiştir. Bu veriler sırasıyla %5, %10 ve % 15 katalizör/PS oranı ile yapılmış deneylerden elde edilmiştir. Özellikle 550 ^oC sıcaklık değerinin seçilmesinin nedeni ise bu sıcaklıkta maksimum sıvı ürün verimlerin elde edilmiş olmasıdır.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,30	Toluen	1,01
7,08	Etilbenzen	0,63
8,22	Stiren	54,99
11,38	α-metilstiren	0,99
29,45	1,3 Difenil propan	0,67
31,25	1,1 Difenil 2 metil propan	13,21
32,71	1,3 Difenil büten	0,21
33,30	1,1 Difenil 2 metil propan	0,23
42,89	Dimer	0,10
44,43	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	17,08
45,76	Trimer	0, 37
	Diğer	10,88

Şekil 4.13 550 ^oC sıcaklık ve % 5 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

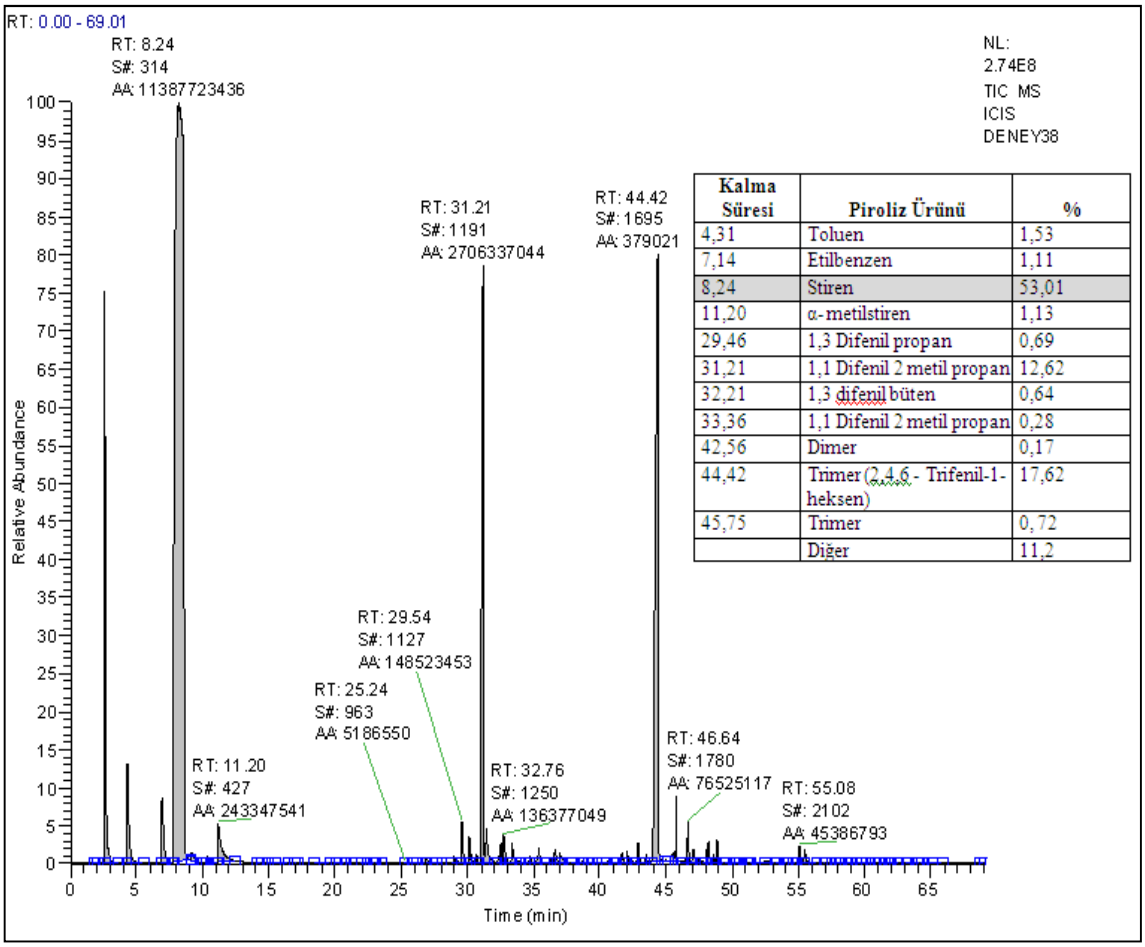
$Cu\text{-}Al_2O_3$ varlığında gerçekleşen deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramlarını genel olarak inceleyecek olursak şekil 4.13 de görüldüğü gibi sıvı ürün içerisinde, istenildiği ve beklendiği gibi en yüksek oran stiren monomerine aittir. Stiren monomerin sıvı ürün içerisindeki kütlece oranı % 54,99 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte az miktarda toluen ve etilbenzen gibi küçük moleküller ve yaklaşık %14 oranında dimer ile yaklaşık % 17 oranında trimer ürünler elde edilmiştir.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,34	Toluen	0,79
7,14	Etilbenzen	0,10
8,14	Stiren	46,32
11,46	α-metilstiren	0,40
29,54	1,3 Difenil propan	0,78
31,32	1,1 Difenil 2 metil propan	18,32
32,73	1,3 Difenil büten	0,50
33,31	1,1 Difenil 2 metil propan	0,52
42,95	Dimer	0,11
44,47	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	23,43
45,88	Trimer	0,61
	Diğer	11,99

Şekil 4.14 550 ^oC sıcaklık ve % 10 $Cu\text{-}Al_2O_3$ katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

Şekil 4.14 550 ^oC sıcaklık ve % 10 $Cu\text{-}Al_2O_3$ katalizörü varlığında gerçekleşen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları ve ürün analizinin detayları verilmiştir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 46,32 olarak belirlenmiştir. Katalizör oranındaki bu artış ile azalan stiren monomeri yerini dimer ve trimer ürünler almıştır.

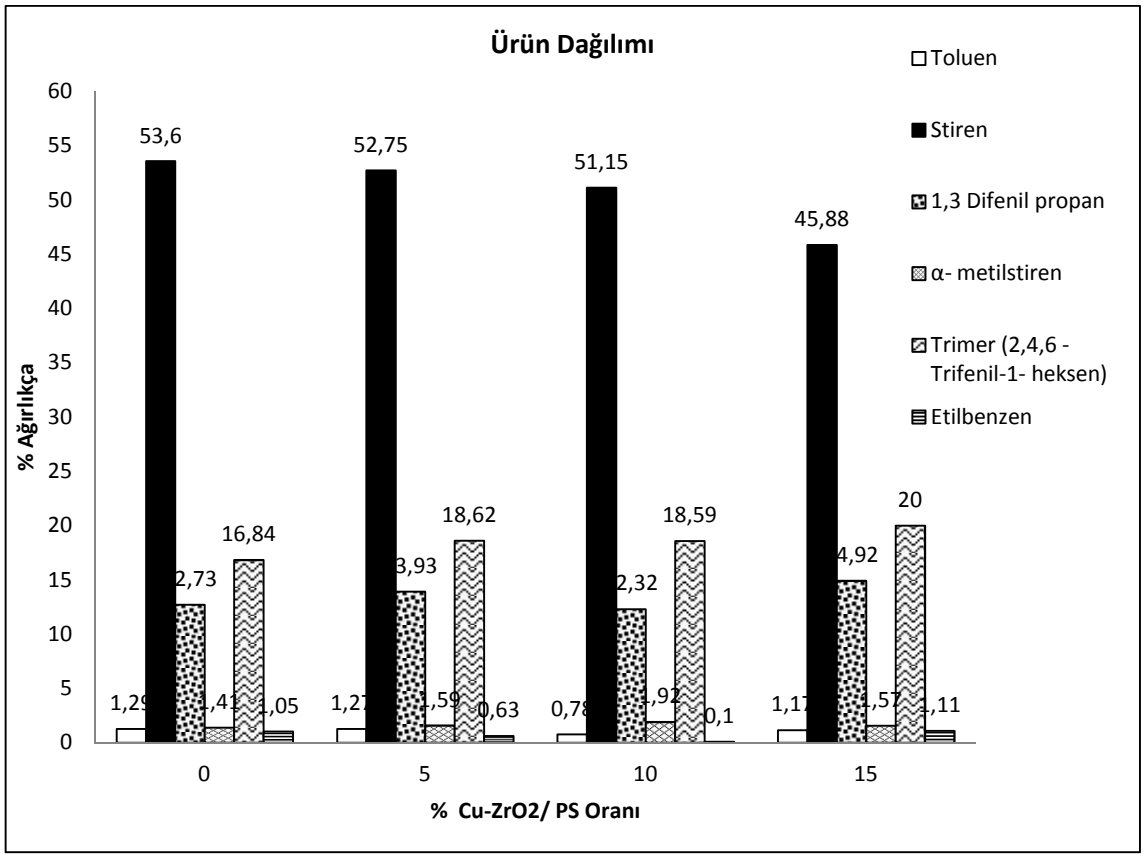


Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,31	Toluen	1,53
7,14	Etilbenzen	1,11
8,24	Stiren	53,01
11,20	α-metilstiren	1,13
29,46	1,3 Difenil propan	0,69
31,21	1,1 Difenil 2 metil propan	12,62
32,21	1,3 difenil büten	0,64
33,36	1,1 Difenil 2 metil propan	0,28
42,56	Dimer	0,17
44,42	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	17,62
45,75	Trimer	0,72
	Diğer	11,2

Şekil 4.15 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

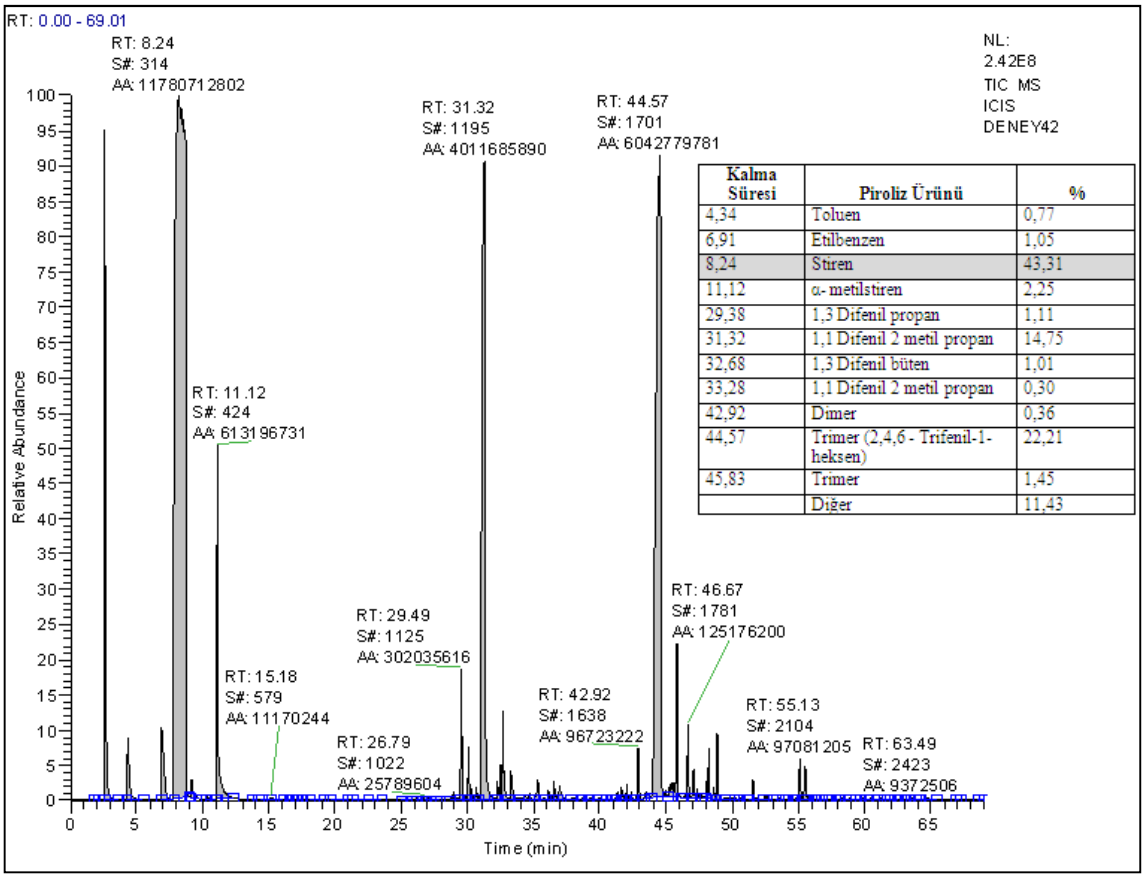
Şekil 4.15 ise yine 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramlarını ve ürün analizinin detaylarını göstermektedir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomerinin kütlece % oranı 53,01 olarak belirlenmiştir. Dimer ürünlerin kütlece % oranı yaklaşık 13 civarında olup, trimer ürünlerin kütlece % oranı yaklaşık %17 civarındadır.

Cu-ZrO_2 katalizörü için her üç oranda da maksimum sıvı veriminde elde edilen ana ürünlerin dağılımı şekil 4.16'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği Cu-ZrO_2 katalizörlü deneylerden elde edilen stiren monomeri oranının katalizörsüz ortama göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Belirtilen sıcaklıklar için Cu-ZrO_2 kullanımının ürün dağılımını dimer ve trimer ürünlere kaydırdığı görülmektedir.



Şekil 4.16 Cu-ZrO_2 katalizörü için sıvı ürün dağılımı

Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlardan elde dilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları şekil 4.17- 4.19'da verilmiştir. Bu kromatogramların hangi deney koşulları için elde edilmiş sonuçlar olduğu aşağıda detaylandırılmıştır.

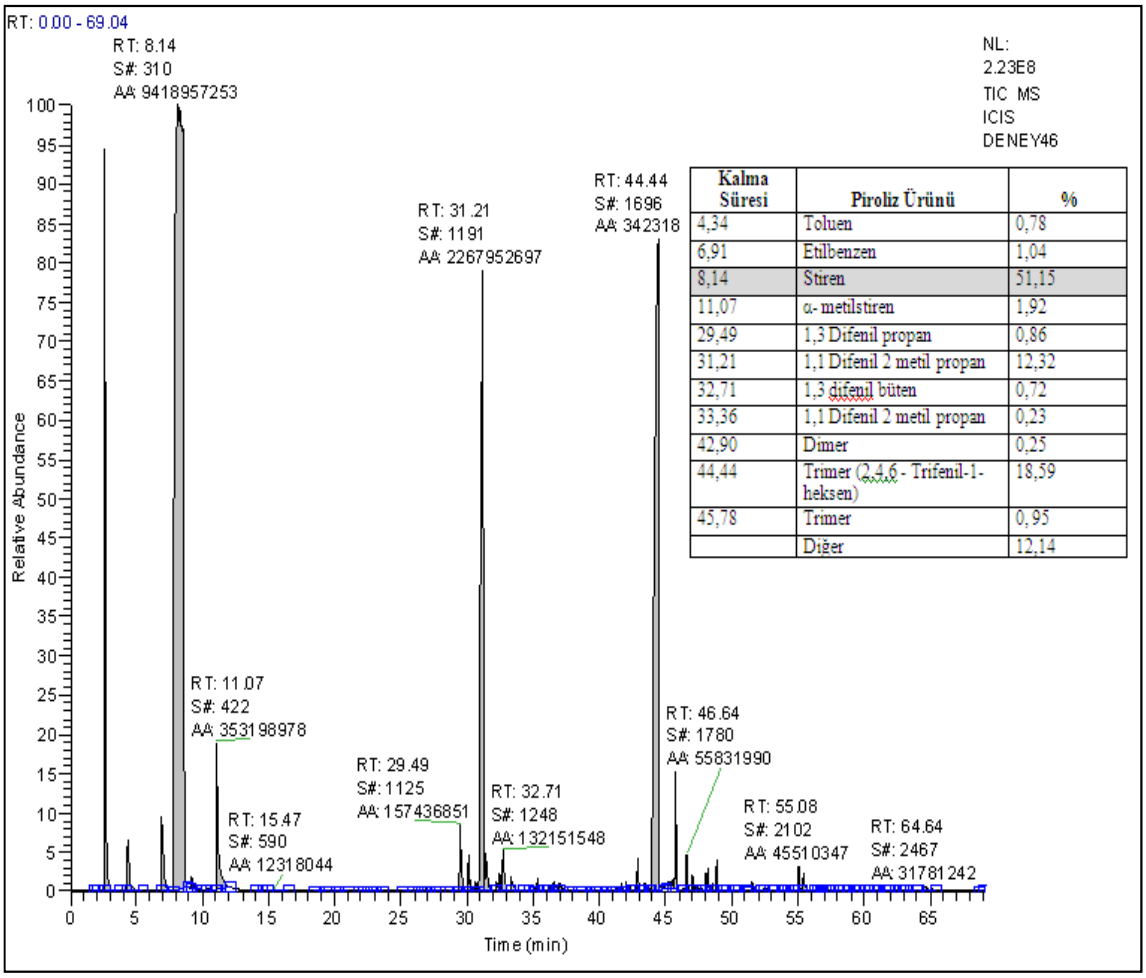


Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,34	Toluen	0,77
6,91	Etilbenzen	1,05
8,24	Stiren	43,31
11,12	α- metilstiren	2,25
29,38	1,3 Difenil propan	1,11
31,32	1,1 Difenil 2 metil propan	14,75
32,68	1,3 Difenil büten	1,01
33,28	1,1 Difenil 2 metil propan	0,30
42,92	Dimer	0,36
44,57	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	22,21
45,83	Trimer	1,45
	Diğer	11,43

Şekil 4.17 550 ^{o}C sıcaklık ve % 5 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

Şekil 4.17 550 ^{o}C sıcaklık ve %5 Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleşen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları ve ürün analizleri verilmiştir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri yüzdesi % 52,75 olarak belirlenmiştir. Stiren yanında % 13,93 oranında dimer, %18,62 oranında ise trimer ürün elde edilmiştir.

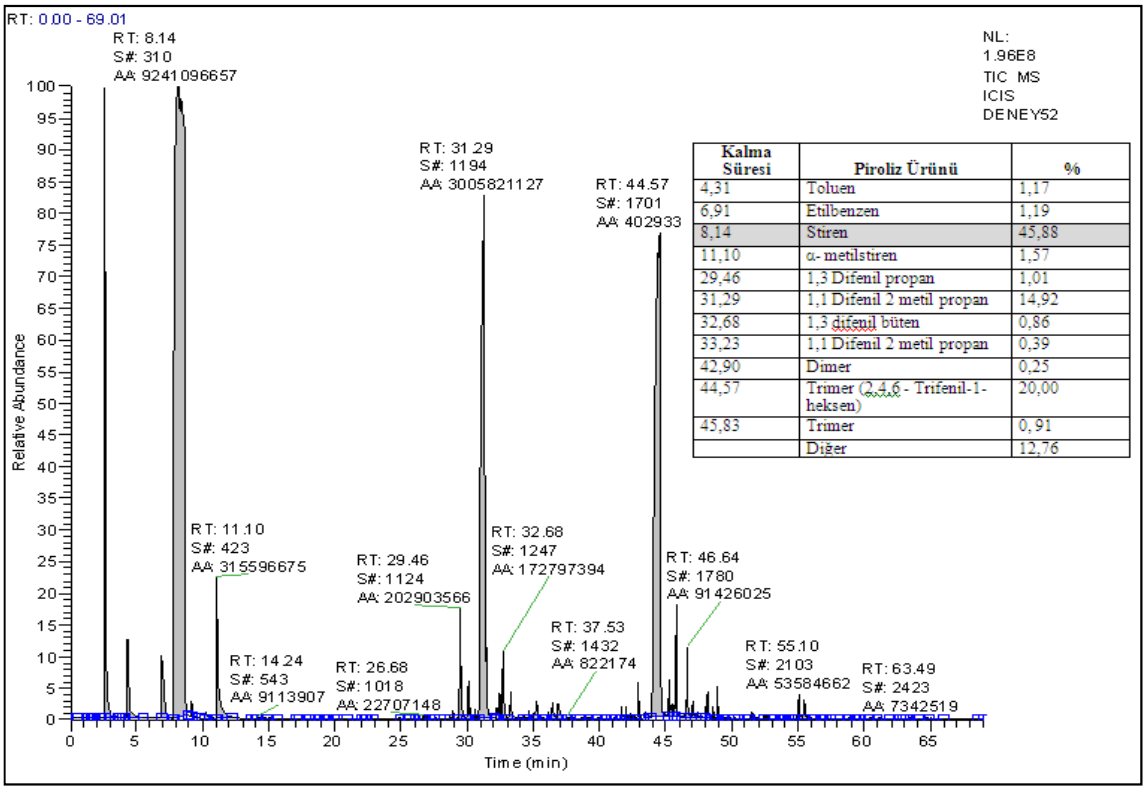
Şekil 4.18'de 500 ^{o}C sıcaklık ve % 10 Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleşen deneyden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları ve ürün analizleri verilmiştir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 51,15 olup % 12,32 oranında dimer ve % 18,59 oranında trimer ürünler elde edilmiştir.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,34	Toluen	0,78
6,91	Etilbenzen	1,04
8,14	Stiren	51,15
11,07	α- metilstiren	1,92
29,49	1,3 Difenil propan	0,86
31,21	1,1 Difenil 2 metil propan	12,32
32,71	1,3 difenil büten	0,72
33,36	1,1 Difenil 2 metil propan	0,23
42,90	Dimer	0,25
44,44	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	18,59
45,78	Trimer	0, 95
	Diğer	12,14

Şekil 4.18 500 ^{o}C sıcaklık ve % 10 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları

Şekil 4.19 ise 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 Cu-ZrO_2 için sıvı ürün GC-MS kromatogramını ve ürün detaylarını göstermektedir. Belirtilen reaksiyon koşulları için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri % 45,88, dimer ürünler % 14,92 trimer ürünler ise % 20,00 olarak belirlenmiştir.

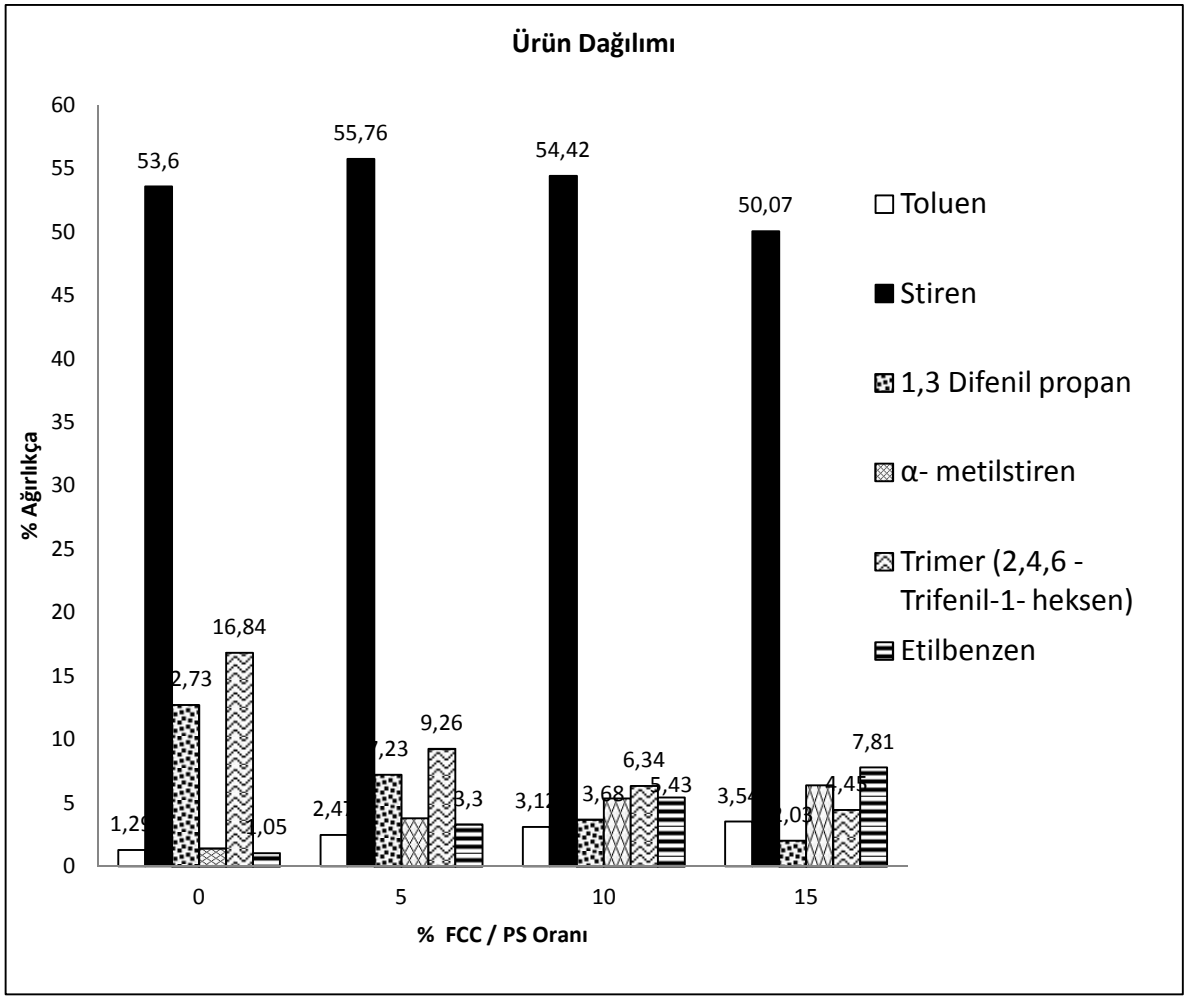


Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,31	Toluen	1,17
6,91	Etilbenzen	1,19
8,14	Stiren	45,88
11,10	α- metilstiren	1,57
29,46	1,3 Difenil propan	1,01
31,29	1,1 Difenil 2 metil propan	14,92
32,68	1,3 difenil büten	0,86
33,23	1,1 Difenil 2 metil propan	0,39
42,90	Dimer	0,25
44,57	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	20,00
45,83	Trimer	0, 91
	Diğer	12,76

Şekil 4.19 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 Cu-ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

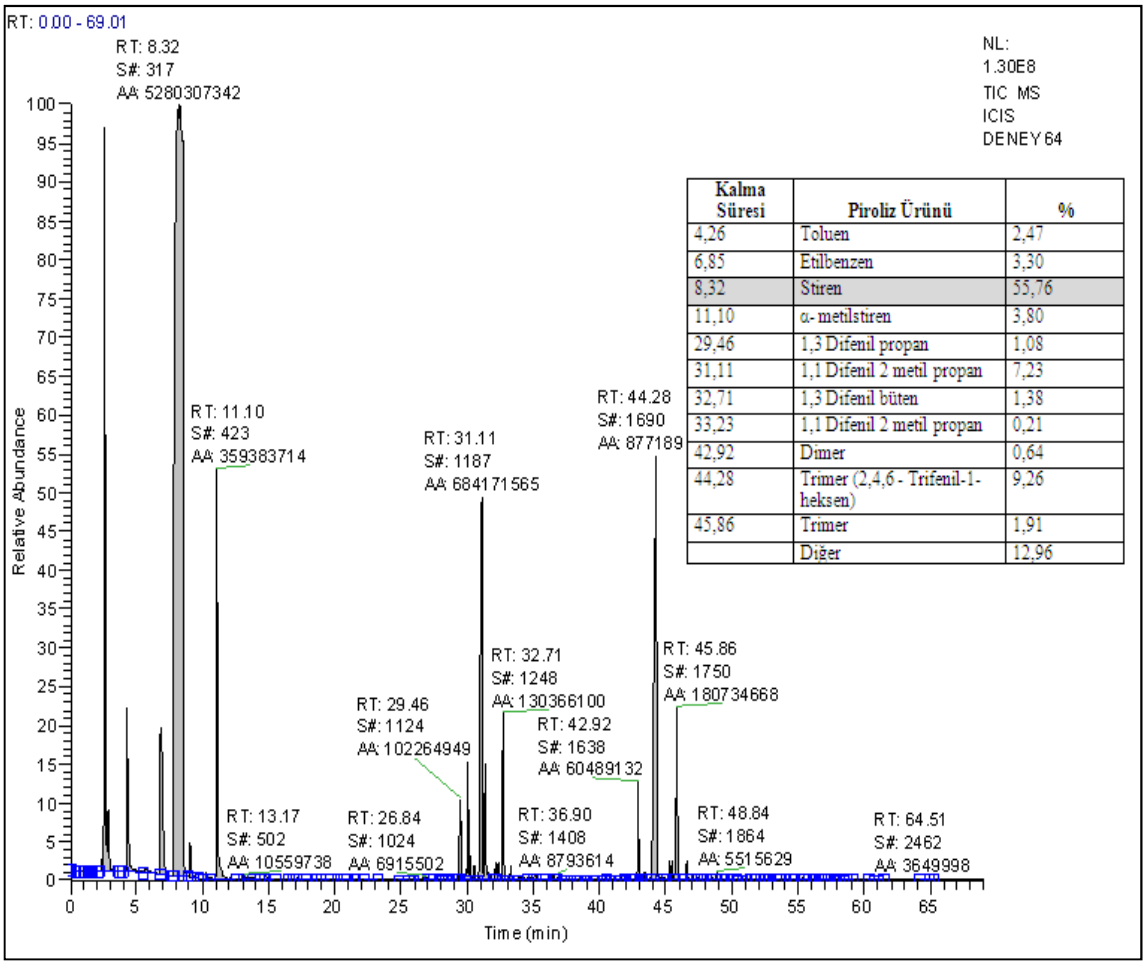
Deneylerde kullanılan diğer bir katalizör FCC varlığında gerçekleşen reaksiyonlardan maksimum sıvı verimi için her üç katalizör oranında elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları şekil 4.21-4.23'de görülmektedir. Cu-Al_2O_3 ve Cu-ZrO_2 katalizörleri ile karşılaştırıldığında ürün dağılımında önemli sayılabilecek farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Özellikle diğer katalizörlere oranla toluen, etilbenzen ve α- metilstiren ürünlerinin oluşumu artmış dimer ve trimer ürünlerde azalma olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.20 % 5 FCC oranında ve 550 ^{o}C sıcaklıktaki sıvı ürün dağılımını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi stiren monomeri oranı % 55,76 olup, % 7,23 dimer, % 9,26 oranında trimer ürünler ve diğer katalizörler ile kıyaslandığında daha yüksek oranda toluen, etilbenzen ve α- metilstiren elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.20 FCC katalizörü için sıvı ürün dağılımı

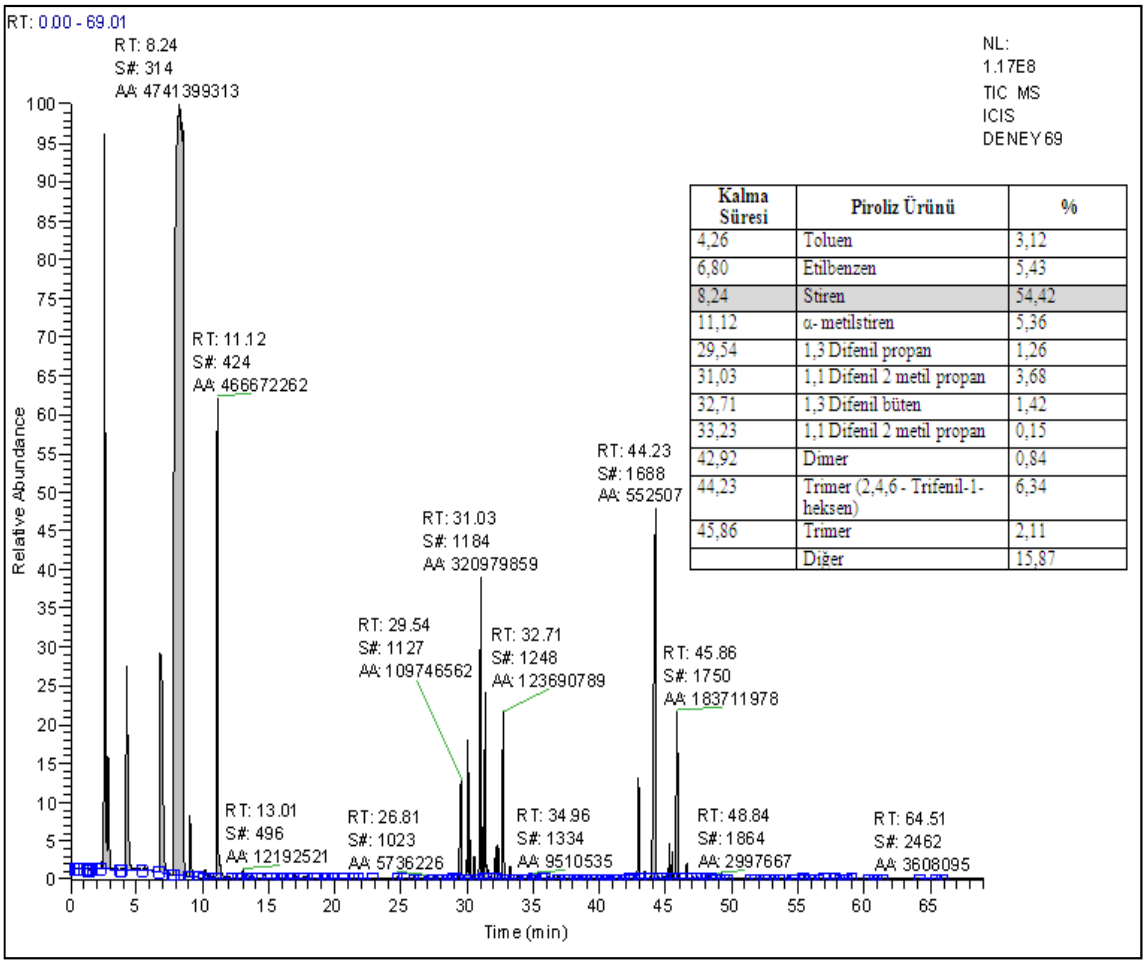
Şekil 4.21 550 ^{o}C sıcaklık ve % 5 oranında FCC katalizörü varlığında gerçekleşen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı ve ürün analizinin detayları verilmiştir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 55,76 olarak, dimer ürün yaklaşık % 9 oranında ve trimer ürün yaklaşık % 10 oranında elde edilmiştir. Ayrıca toluen, etilbenzen ve α- metilstiren de yaklaşık toplamda % 9 oranında elde edilmiştir.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,26	Toluen	2,47
6,85	Etilbenzen	3,30
8,32	Stiren	55,76
11,10	α- metilstiren	3,80
29,46	1,3 Difenil propan	1,08
31,11	1,1 Difenil 2 metil propan	7,23
32,71	1,3 Difenil büten	1,38
33,23	1,1 Difenil 2 metil propan	0,21
42,92	Dimer	0,64
44,28	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	9,26
45,86	Trimer	1,91
	Diğer	12,96

Şekil 4.21 550 ^{o}C sıcaklık ve % 5 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

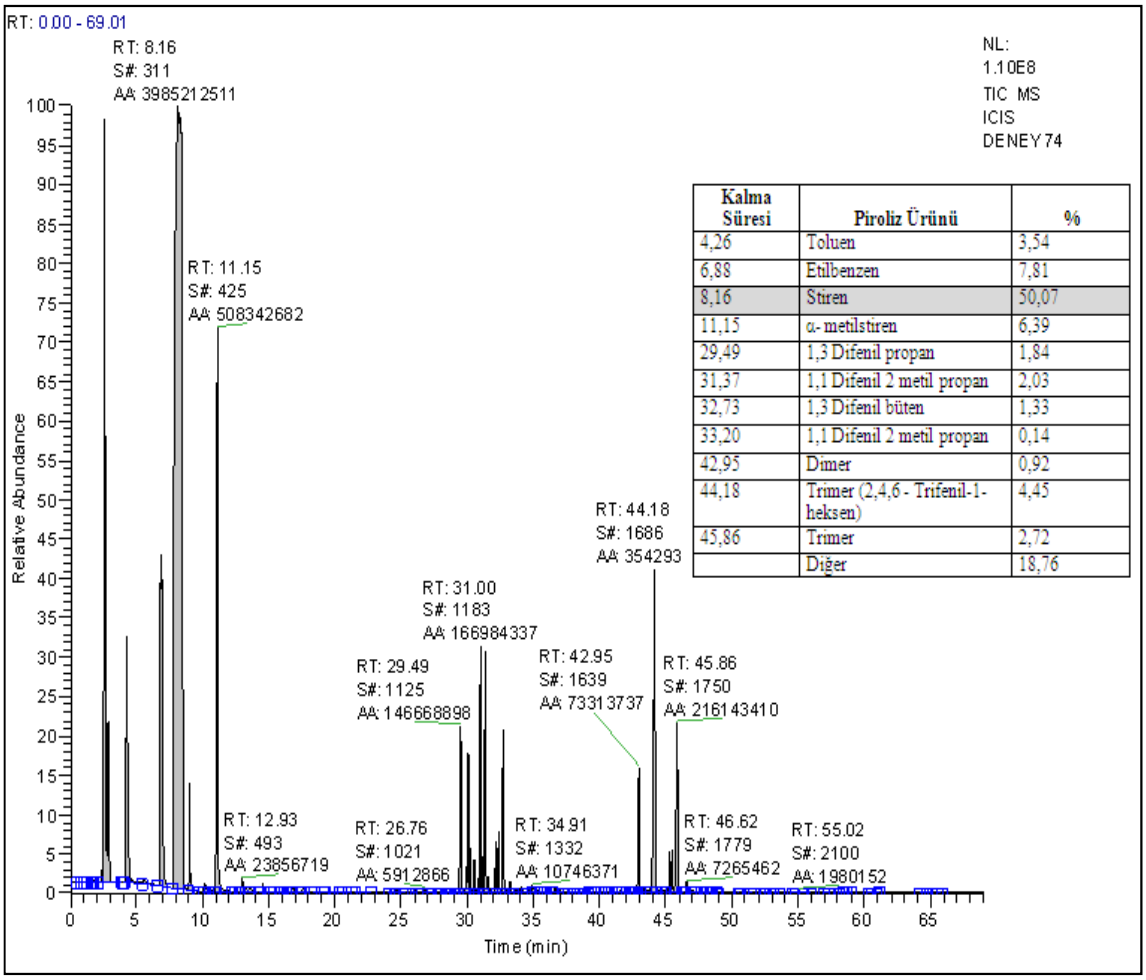
Şekil 4.22 550 ^{o}C sıcaklık ve % 10 oranında FCC katalizörü varlığında gerçekleşen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı ve ürün analizinin detayları verilmiştir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 54,42 olarak, dimer ürün % 3,68 ve trimer ürün % 6,34 oranında elde edilmiştir. Ayrıca toluen, etilbenzen ve α- metilstiren de elde edilmiştir.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,26	Toluen	3,12
6,80	Etilbenzen	5,43
8,24	Stiren	54,42
11,12	α- metilstiren	5,36
29,54	1,3 Difenil propan	1,26
31,03	1,1 Difenil 2 metil propan	3,68
32,71	1,3 Difenil büten	1,42
33,23	1,1 Difenil 2 metil propan	0,15
42,92	Dimer	0,84
44,23	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	6,34
45,86	Trimer	2,11
	Diğer	15,87

Şekil 4.22 550 ^{o}C sıcaklık ve % 10 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

Şekil 4.23 ise yine 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 FCC katalizörü varlığında gerçekleşen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramlarını ve ürün analizini göstermektedir. Bu sıcaklık ve katalizör oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 50,07 başta olmak üzere önemli miktarda toluen, etilbenzen ve α- metilstiren ile dimer ve trimer ürün elde edilmiştir. Tüm FCC katalizör oranları için elde edilen ana ürünlerin dağılımı şekil 4.20 de karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

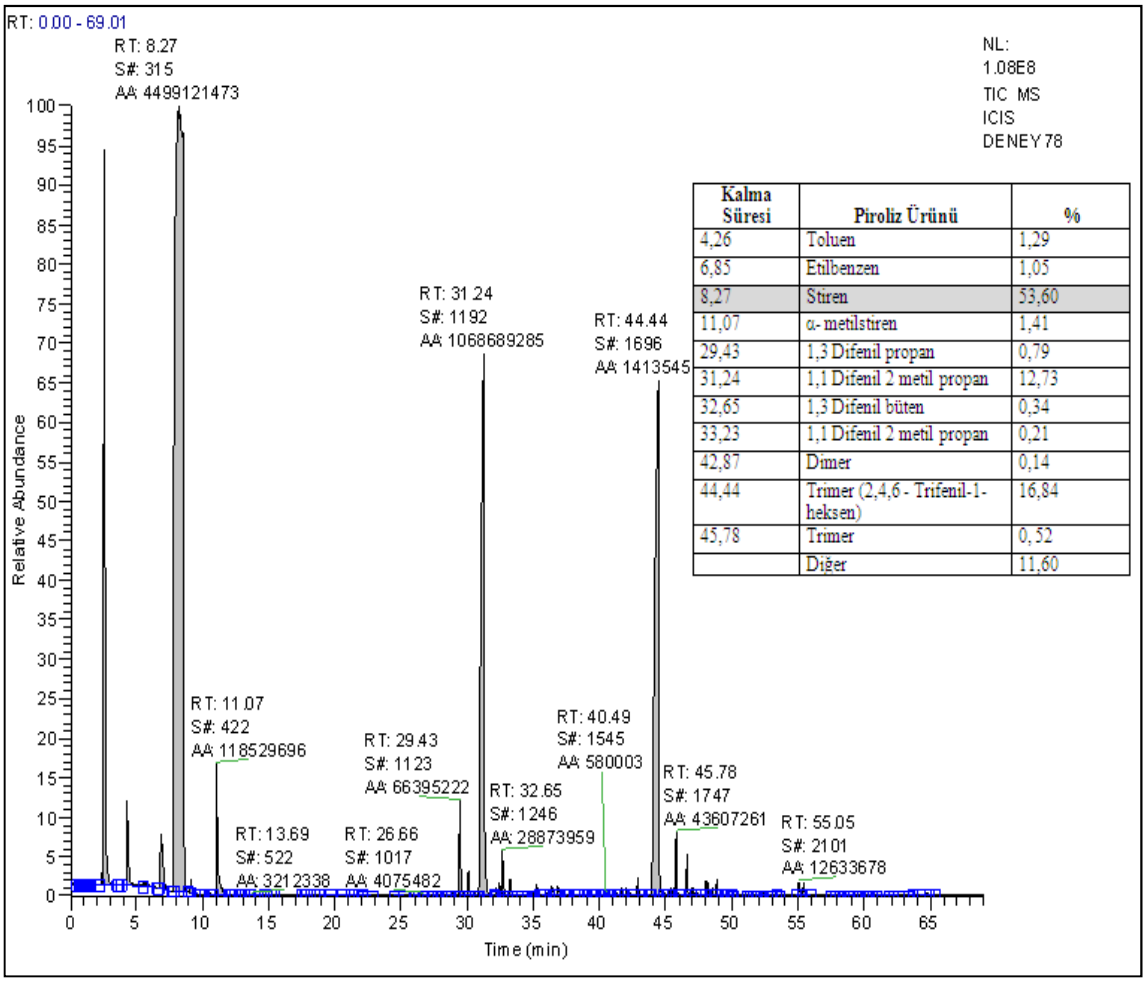


Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,26	Toluen	3,54
6,88	Etilbenzen	7,81
8,16	Stiren	50,07
11,15	α- metilstiren	6,39
29,49	1,3 Difenil propan	1,84
31,37	1,1 Difenil 2 metil propan	2,03
32,73	1,3 Difenil büten	1,33
33,20	1,1 Difenil 2 metil propan	0,14
42,95	Dimer	0,92
44,18	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	4,45
45,86	Trimer	2,72
	Diğer	18,76

Şekil 4.23 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 FCC katalizörü ile gerçekleştirilen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı

Katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonlardan elde edilen maksimum verimde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramı ve ürün analizi detayları şekil 4.24 de verilmiştir.

Katalizörlü ortamda yapılan deneylere çok benzer şekilde 500 ^{o}C de gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan sıvı ürün içerisinde yapılan analiz sonucu % 53,60 oranında PS, % 12,73 oranında dimer bir ürün ve % 18,84 oranında trimer ürün elde edilmiştir. Bunun yanında % 1,29 oranında toluen, % 1,05 oranında etilbenzen ve % 1,41 oranında α-metilstiren elde edilmiştir.



Kalma Süresi	Piroliz Ürünü	%
4,26	Toluen	1,29
6,85	Etilbenzen	1,05
8,27	Stiren	53,60
11,07	α- metilstiren	1,41
29,43	1,3 Difenil propan	0,79
31,24	1,1 Difenil 2 metil propan	12,73
32,65	1,3 Difenil büten	0,34
33,23	1,1 Difenil 2 metil propan	0,21
42,87	Dimer	0,14
44,44	Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	16,84
45,78	Trimer	0, 52
	Diğer	11,60

Şekil 4.24 500 ^{o}C sıcaklıkta katalizörsüz gerçekleştirilen deneyin sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları

Özet olarak tüm katalizörler için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği deney koşulları için elde edilen ana ürünlerin kütlece % oranları çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi toluen, etilbenzen ve α- metilstiren için en yüksek ürün verimleri FCC katalizörü varlığında elde edilmiştir. Diğer katalizörler de dimer ve trimer ürünlerin oranları FCC ye göre daha yüksektir. Katalizörsüz ortamda elde edilen ürün dağılımı ise Cu-Al_2O_3 ve Cu-ZrO_2 katalizörleri ile benzerlik göstermektedir.

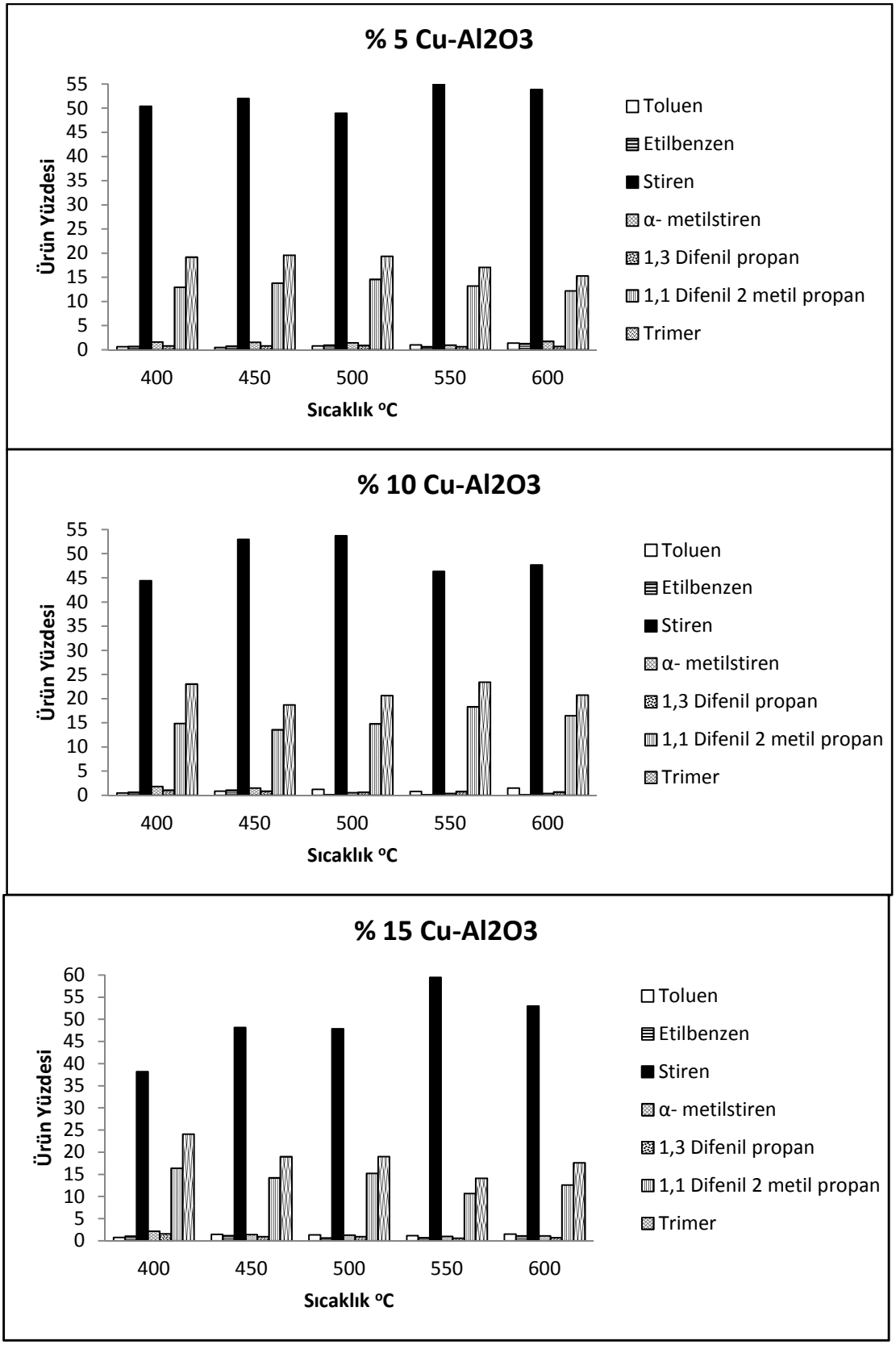
Çizelge 4.1 Maksimum sıvı verimleri için ürün dağılımı

Katalizör Cinsi	**$Cu\text{-}Al_2O_3$**			**$Cu\text{-}ZrO_2$**			**FCC**			**Isıl**
Katalizör Oranı	**%5**	**%10**	**%15**	**%5**	**%10**	**%15**	**%5**	**%10**	**%15**	**0**
Toluen	1,01	0,79	1,53	1,27	0,78	1,17	2,47	3,12	3,54	1,29
Etilbenzen	0,63	0,10	1,11	0,78	1,04	1,19	3,30	5,43	7,81	1,05
Stiren	54,99	46,32	53,01	52,75	51,15	45,88	55,76	54,42	50,07	53,60
α- metilstiren	0,99	0,40	1,13	1,59	1,92	1,57	3,80	5,36	6,39	1,41
1,3 Difenil propan	0,67	0,78	0,69	0,78	0,86	1,01	1,08	1,26	1,84	0,79
1,1 Difenil 2 metil propan	13,21	18,32	12,62	13,93	12,32	14,92	7,23	3,68	2,03	12,73
Trimer (2,4,6 - Trifenil-1-heksen)	17,08	23,43	17,62	18,62	18,59	20,00	9,26	6,34	4,45	16,84
Diğer	10,88	11,99	11,20	10,28	12,14	12,76	12,96	15,87	18,76	11,60

4.3 Sıcaklığın Sıvı Ürün Bileşimine Etkisi

Yapılan sıvı ürün analizlerinde görüldüğü üzere sıvı bileşiminde temel olarak stiren, toluen, etilbenzen önemli oranda 1,1 difenil 2 metil propan (dimer) ve trimer ürün oluşumları belirlenmiştir. Bu bölümde ürün oluşumun her bir katalizör oranı için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Öncelikle $Cu\text{-}Al_2O_3$ katalizörü için ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi şekil 4.25'de verilmiştir.



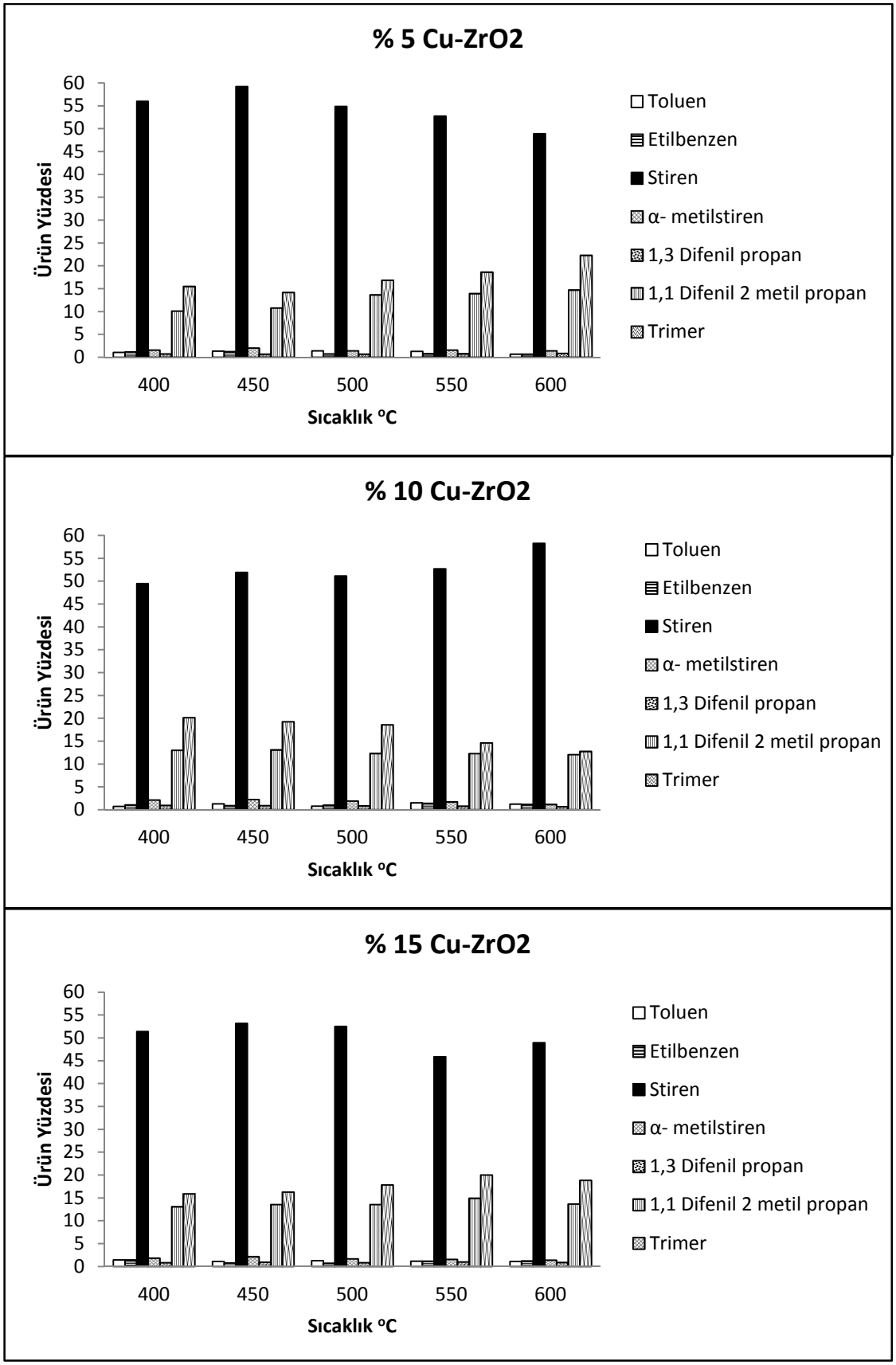
Şekil 4.25 Cu-Al_2O_3 katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.25'i Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneylerin, her katalizör/PS oranı için sıcaklık değişimi ile sıvı ürün bileşimindeki değişimlerini incelersek % 5 lik katalizör/ PS oranı için maksimum stiren monomeri verimi 550 ^oC sıcaklıkta % 54,99 olarak gerçekleştiği görülmektedir. En düşük stiren verimi ise 500 ^oC sıcaklıkta % 48,98 oluşmuştur, bu sıcaklıkta stiren monomeri yerini dimer ve trimer ürünlerin aldığı gözlenmektedir. % 5 lik oran için toluen, etilbenzen, α-metilstiren gibi ürünlerin yüzdeleri ise oldukça düşük olup sıcaklığın değişimi bu ürünlerin verimlerini çok etkilememiştir.

%10 luk Cu-Al_2O_3/ PS oranı için sıvı ürün dağılımı incelenecek olursa, maksimum stiren monomeri oranının 500 ^oC sıcaklıkta % 53,74 olarak elde edildiği görülmektedir. En düşük PS verimi ise 400 ^oC sıcaklıkta %46,32 olarak belirlenmiştir. Yine bu sıcaklıkta dimer ve trimer ürünlerin yüzdesi artmış olup stirenin yerini almıştır. Düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşumu da yine % 10 luk oran için oldukça düşüktür.

% 15 lik Cu-Al_2O_3/ PS oranı için şekil 4.25 incelenecek olursa maksimum stiren verimi 550 ^oC sıcaklıkta %59,49 olarak belirlenmiştir. Bu verim tüm katalizör oranları ve çalışılan tüm sıcaklıklar için elde edilmiş en yüksek stiren verimidir. 550 ^oC sıcaklıkta trimer ve dimer ürün yüzdesi de düşüktür. Toluen, etilbenzen ve α-metilstiren gibi ürünlerin verimleri de yine oldukça düşük olup sıcaklık değişiminden çok etkilenmemiştir.

Cu-Al_2O_3 katalizörü eşliğinde gerçekleşen tüm deneylerin sıcaklıkla sıvı ürün dağılımlarının değişimi genel olarak incelenecek olursa, stiren monomerinin oluşumu açısından en uygun sıcaklığın 550 ^oC olduğu görülmektedir. En uygun katalizör oranının seçilmesi açısından grafik incelendiğinde (şekil 4.25) maksimum Polistiren monomeri eldesi açısından en uygun Cu-Al_2O_3/ PS oranın %15 olduğu görülmektedir. Fakat bu oran sadece 550 ^oC için uygundu, bu sıcaklık dışında herhangi bir sıcaklıkta çalışmanın uygun olduğu durumda ise % 5 lik Cu-Al_2O_3/ PS oranı ile de yüksek stiren veriminin elde edildiği görülmektedir.



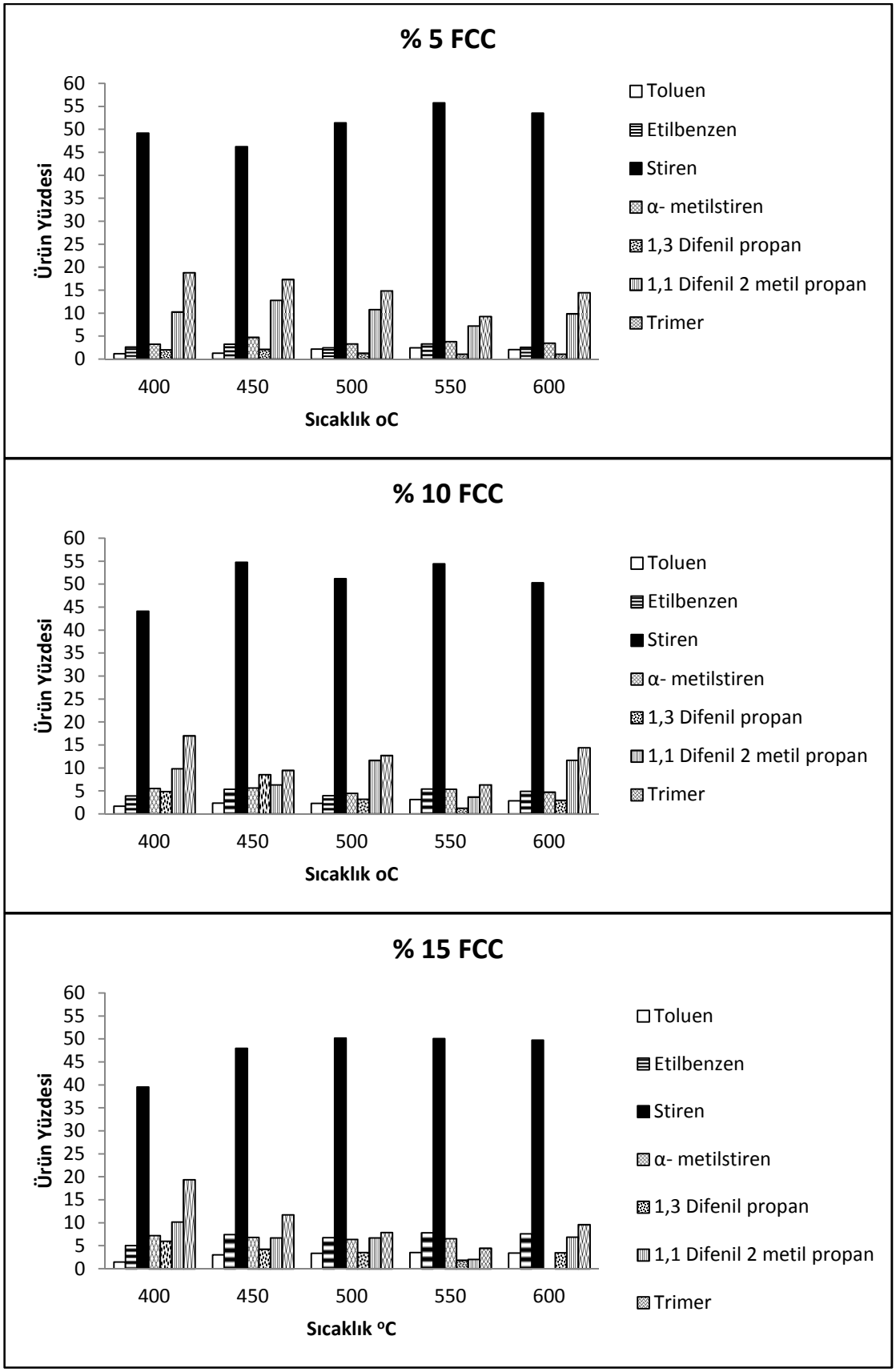
Şekil 4.26 Cu-ZrO_2 katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi

Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleşen deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin dağılımının sıcaklıkla değişimi şekil 4.26 da görülmektedir. % 5 lik Cu-ZrO_2/PS oranı için maksimum stiren monomeri veriminin 450 ^oC sıcaklıkta % 59,24 olduğu görülmektedir. En düşük stiren verimi ise 600 ^oC sıcaklıkta % 48,93 oluşmuştur, bu sıcaklıkta stiren monomeri yerine dimer ve trimer ürünlerin oluştuğu sıvı ürün analiz sonuçlarından görülmektedir. %5 lik Cu-ZrO_2/PS oranı için toluen, etilbenzen, α-metilstiren gibi ürünlerin yüzdeleri ise %1 civarında olup sıcaklıkla değişimleri minimum düzeydedir.

%10 luk Cu-ZrO_2/ PS oranı için sıvı ürün dağılımı incelenecek olursa, maksimum stiren monomeri oranının 600 ^oC sıcaklıkta % 58,29 olduğu görülmektedir. En düşük stiren verimi ise 400 ^oC sıcaklıkta %49,47 olarak belirlenmiştir. 400 ^oC sıcaklıkta oluşan dimer ve trimer ürünlerin yüzdesi maksimum olup trimer ürün yüzdesi % 20,14 olarak belirlenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşumu da yine % 10 luk Cu-ZrO_2/PS oranı için oldukça düşük olup sıcaklıkla değişimleri minimum düzeydedir.

Şekil 4.26, %15 lik Cu-ZrO_2/ PS oranı için incelenecek olursa maksimum stiren veriminin 450 ^oC sıcaklıkta %53,20 olarak belirlenmiştir. En düşük stiren ürün verimi ise 550 ^oC sıcaklıkta 45,88 olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta trimer ve dimer ürün yüzdesi oldukça yüksektir. Toluen, etilbenzen ve α-metilstiren gibi ürünlerin verimleri de düşük olup sıcaklık değişiminden çok etkilenmemiştir.

Cu-ZrO_2 katalizörü eşliğinde gerçekleşen tüm deneylerin sıvı ürün dağılımlarının sıcaklıkla değişimi gene olarak incelendiğinde stiren monomerinin oluşumu açısından en uygun sıcaklığın 450 ^oC olduğu görülmektedir. En uygun katalizör oranının seçilmesi açısından grafik incelendiğinde (şekil 4.27) maksimum PS monomeri eldesi açısından en uygun Cu-ZrO_2/ PS oranın %5 olduğu görülmektedir. Cu-ZrO_2 katalizörü ile daha düşük sıcaklıklarda oldukça yüksek PS veriminin elde edilmesi bu katalizörün kullanımı açısından büyük önem arz etmektedir.



Şekil 4.27 FCC katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.27 FCC katalizörü varlığında gerçekleşen deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin dağılımının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. %5 lik FCC/PS oranı için maksimum stiren monomeri verimi 550 ^{o}C sıcaklıkta % 55,76 olarak belirlenmiştir. 550 ^{o}C sıcaklıkta oluşan toluen ve etilbenzen yüzdesi ise yaklaşık % 5 civarındadır. En düşük stiren verimi ise 450 ^{o}C sıcaklıkta % 46,23 elde edilmiştir, bu sıcaklıkta oluşan dimer ve trimer ürünlerin yüzdesi toplamda yaklaşık %30 civarındadır. %5 lik FCC/PS oranı için toluen, etilbenzen, α-metilstiren gibi ürünlerin yüzdeleri diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.

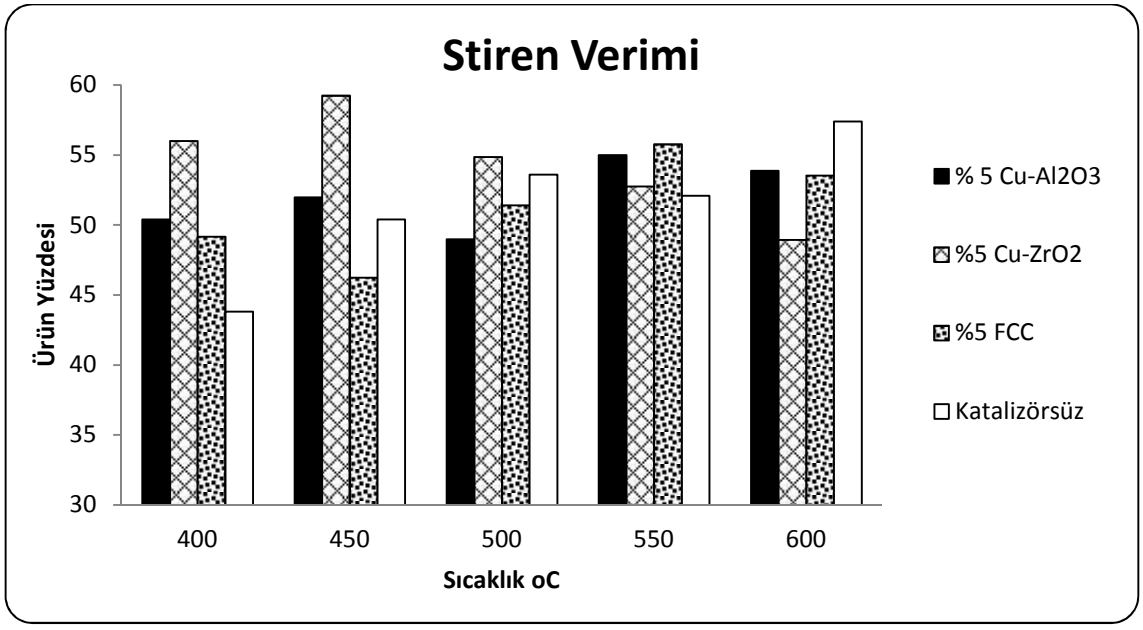
%10 luk FCC/ PS oranı için sıvı ürün dağılımı incelenecek olursa, maksimum stiren monomeri oranının yine 550 ^{o}C sıcaklıkta % 54,42 olduğu belirlenmiştir. En düşük stiren verimi ise 400 ^{o}C sıcaklıkta %44,13 olarak belirlenmiştir. 400 ^{o}C sıcaklıkta oluşan dimer ve trimer ürünlerin yüzdesi toplamda %26 civarında olup toluen ve etilbenzen yüzdesi ise %5 civarındadır. Düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşumu da yine % 10 luk FCC/PS oranı için diğer katalizörlere göre daha yüksek olup sıcaklıkla değişimleri PS değişimi ile doğru orantılıdır.

Şekil 4.27, %15 lik FCC/ PS oranı için sıvı ürün dağılımı açısından incelendiğinde maksimum PS veriminin 500 ^{o}C sıcaklıkta %50,20 olarak belirlenmiştir. 550 ^{o}C sıcaklıktaki sıvı ürün verimi de maksimuma çok yakın olup % 50,07 olarak belirlenmiştir. En düşük stiren ürün verimi ise 400 ^{o}C sıcaklıkta 39,52 olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta trimer ve dimer ürün yüzdesi oldukça yüksektir. Toluen, etilbenzen ve α-metilstiren gibi ürünlerin verimleri de toplamda % 14 civarında olup düşük olup bu katalizör oranı için diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.

FCC katalizörü eşliğinde gerçekleşen tüm deneylerin sıvı ürün dağılımlarının sıcaklıkla değişimi genel olarak incelendiğinde stiren monomerinin oluşumu açısından en uygun sıcaklığın 550 ^{o}C olduğu görülmektedir. En uygun katalizör oranının seçilmesi açısından grafik incelendiğinde (şekil 4.28) maksimum PS monomeri eldesi açısından en uygun FCC/PS oranın %5 olduğu görülmektedir.

Yapılan tüm deneysel çalışmalardaki temel amacımız olan maksimum stiren monomeri elde etmek açısından deney koşullarını her katalizör oranı için ayrı ayrı inceleyecek olursak hangi oran için hangi sıcaklığın uygun olduğunu belirlemek daha kolay olacaktır.

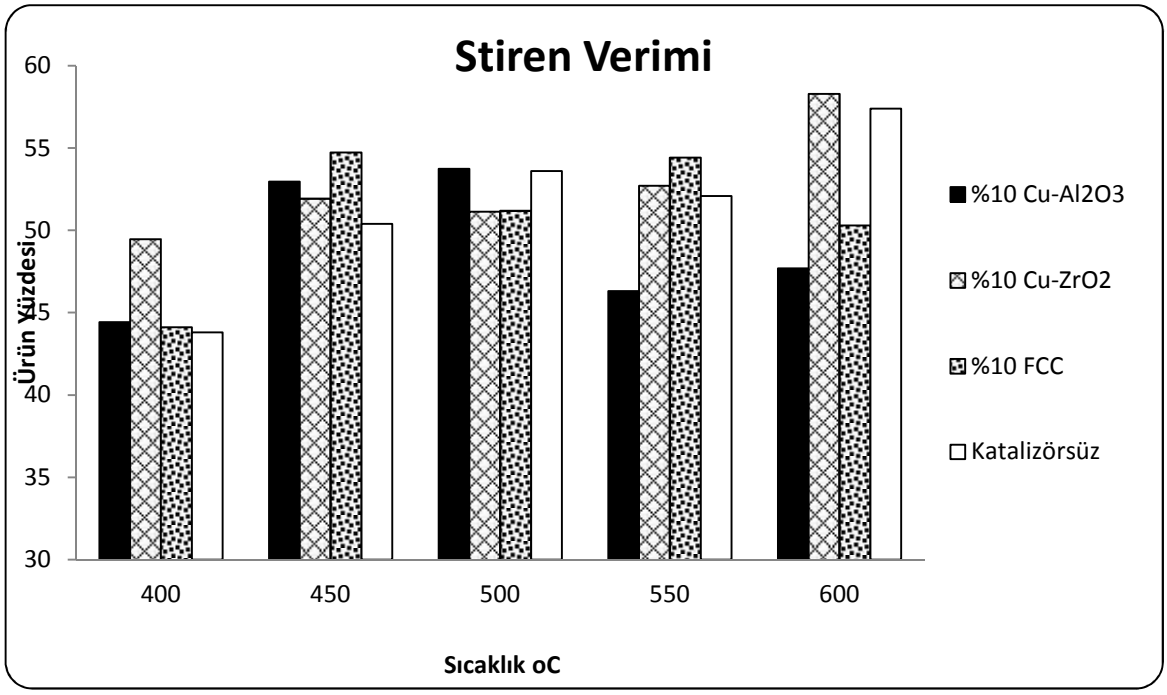
Şekil 4.28 de %5 katalizör/PS oranı için PS veriminim sıcaklık ile değişimi görülmektedir. %5 lik oran için şekilden de görüldüğü gibi stiren verimi açısından en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 olduğu net olarak görülmektedir. 400, 450 ve 500 ^oC sıcaklıklar için bu değişmezken, 550 ^oC sıcaklık için en uygun katalizörün FCC olduğu ve 600 ^oC sıcaklıkta katalizörsüz ortamda alınan PS verimi katalizörlü ortamdaki verime göre daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.28 Stiren veriminin %5 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi

Bu veriler ışığında düşük sıcaklıklar için katalizör varlığının daha önemli olduğu soncuna varmak mümkün olmaktadır. Eğer daha düşük sıcaklıklar da (400, 450 ^oC) çalışılması tercih edilecek olursa da % 5 katalizör/ PS oranı için en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

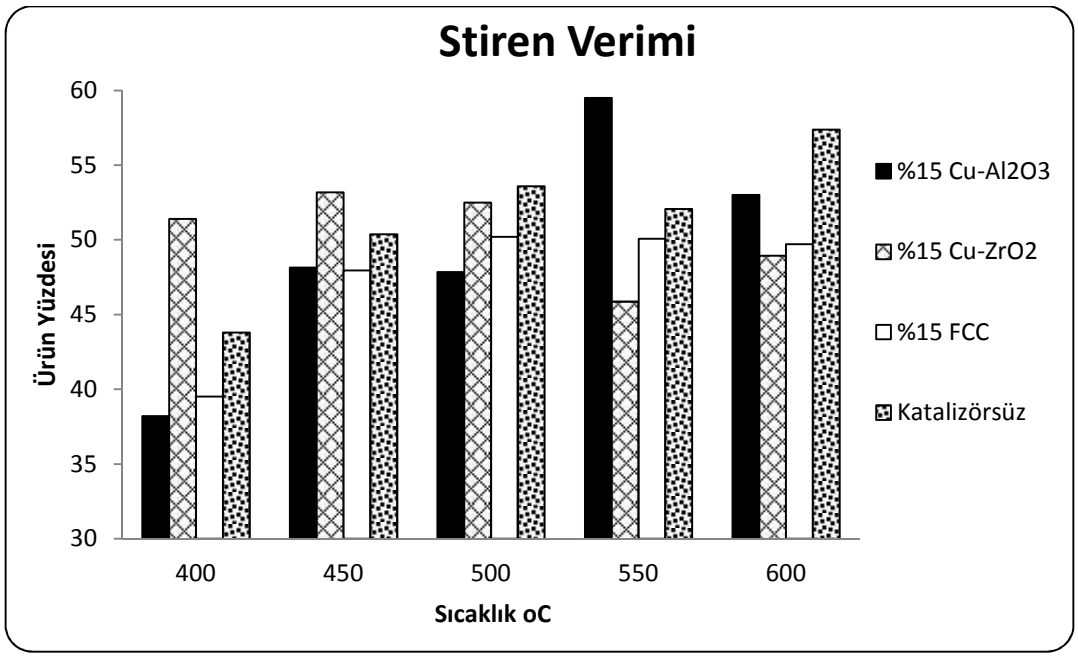
%10 oranında katalizör/PS kullanıldığı durumda elde dilen stiren verimlerinin sıcaklık ile değişimi şekil 4.29'da verilmiştir. Bu oran için yine en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 ve sıcaklığın 600 ^oC olduğu belirlenmiştir. Cu-Al_2O_3 katalizörünün en etkili olduğu sıcaklık 500 ^oC olurken, FCC katalizörü için en uygun sıcaklık 450 ^oC'dir. Katalizörsüz ortam için en verimli sıcaklığın 600 ^oC olduğu görülmektedir. 500 ^oC sıcaklıkta da katalizörsüz ortamın % 10 oranında katalizör kullanılan deneylere göre daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29 Stiren veriminin %10 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi

% 10 luk katalizör/PS oranı kullanıldığı durumda düşük sıcaklıklarda çalışmak stiren monomeri verimini neredeyse yarı yarıya azaltmaktadır. Fakat bu sıcaklıkta çalışmanın mükün olduğu durumlar için % 10 oranında katalizör varlığında en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta katalizörlü ortamda elde edilen maksimum stiren monomeri miktarı ile katalizörsüz ortamda elde edilen stiren monomeri miktarı arasında çok fazla fark bulunmamaktadır. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda stiren verimi açısından, ekonomik açıdan da katalizör kullanımına çok gerek olmadığı şekil 4.29'da net olarak görülmektedir.

Şekil 4.29, % 10 luk katalizör/PS oranı için Cu-Al_2O_3 kullanımının çok etkili bir sonuç vermediğini göstermektedir. Bu oran için stiren verimi açısından en uygun katalizörler Cu-ZrO_2 ve FCC olup bu katalizörler için optimum sıcaklık aralığı 450-500 ^oC'dir.



Şekil 4.30 Stiren veriminin %15 katalizör/PS oranı için sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.30 da % 15 lik katalizör/PS oranı için stiren monomeri veriminin sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Burada diğer katalizör oranlarından farklı olarak maksimum stiren monomeri oranının 550 ^oC sıcaklık için Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneyden elde edildiği görülmektedir. Düşük sıcaklar (400, 450 ^oC) için en etkili katalizör yine Cu-ZrO_2 olurken, 500 ve 600 ^oC sıcaklıkları için katalizörsüz ortamın stiren monomeri açısından daha uygun ve dolayısı ile daha ekonomik olduğu görülmektedir.

Özet olarak %15 lik katalizör/PS oranı için en uygun sıcaklık 550 ^oC ve bu sıcaklıkta en uygun katalizör Cu-Al_2O_3 tür. Düşük sıcaklıkların tercih edileceği durumlarda Cu-ZrO_2 katalizörü diğer katalizörlere göre daha etkili sonuç vermektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın mümkün olduğu durumda ise maksimum stiren monomeri verimi için katalizör kullanımına gerek olmadığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

PS'in akışkan yatakta ısıl ve katalitik pirolizinin araştırıldığı bu tez çalışması kapsamında minimum reaksiyon süresinde, maksimum sıvı ürün, maksimum stiren monomeri elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda özel tasarlanmış akışkan yatalı reaktörde PS plastik reaktörün alt bölümünde ısıl ve katalitik olarak parçalanarak piroliz edilmiş ve oluşan ürünler analiz edilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda oluşan sıvı ve gaz ürünler ile stiren monomeri oluşumuna, sıcaklık, katalizör ve katalizör/PS oranının etkileri incelenmiştir.

PS plastik malzeme 400 ^{o}C, 450 ^{o}C, 500 ^{o}C, 550 ^{o}C ve 600 ^{o}C sıcaklıklarda Cu-Al_2O_3, Cu-ZrO_2 ve FCC katalizörleri ile ısıl ve katalitik olarak piroliz edilmiştir. Deneylerde katalizör/PS oranı olarak %5, % 10 ve %15 oranlarında yüklemeler yapılmıştır. Deneylerde akışkanlaştırıcı gaz olarak N_2 gazı kullanılmış ve böylece aynı zamanda piroliz için inert ortam da sağlanmıştır.

PS'in katalitik ve ısıl pirolizi sonucunda sıcaklık ve katalizör oranlarının sıvı ve gaz ürün dönüşümüne etkisi 4. bölümde detaylı olarak anlatılmıştır. Özet olarak Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen ısıl ve katalitik pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimi 550 ^{o}C sıcaklıkta %15 katalizör/ PS oranında % 88,05 olarak elde edilmiştir.

Cu-ZrO_2 varlığında gerçekleştirilen ısıl ve katalitik piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi yine 550 ^{o}C sıcaklıkta ve %15 katalizör/ PS oranında % 91,13 olarak elde edilmiştir. Diğer bir katalizör olan ticari FCC katalizörü ile gerçekleştirilen ısıl ve katalitik piroliz deneylerde ise en yüksek sıvı ürün verimi yine 550 ^{o}C sıcaklık ve % 15 katalizör/ PS oranında % 86,48 olarak elde edilmiştir. Katalizörsüz ortamda ise en yüksek sıvı ürün verimi 500 ^{o}C ve % 84,03 olarak belirlenmiştir.

Sıvı ürün verimi açısında kullanılan her üç katalizör karşılaştırıldığında maksimum sıvı ürün verimi için en uygun sıcaklığın 550 ^{o}C ve en iyi katalizör/PS oranının ise % 15 olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi pirolizde düşük

sıcaklıklarda reaktörde kalan katı miktarı fazla olmakta daha yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürüne dönüşüm fazlalaşmaktadır. Bu veriler literatürle uyumlu olup en yüksek sıvı ürün verimlerinin akışkan yatak reaktörlerde 550 ^{o}C sıcaklık dolaylarında elde edildiğini görülmektedir (Kaminsky vd. 2004, Ward vd. 2006).

Yapılan deneyler oluşan gaz ürünler açısından değerlendirildiğinde kullanılan tüm katalizörler için en yüksek gaz ürün veriminin 600 ^{o}C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Sıcaklığın yükseldikçe reaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünlerin daha da parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesi beklenen bir sonuçtur. Her üç katalizör için de en düşük gaz ürün verimi beklendiği gibi 400 ^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Kullanılan katalizör/PS oranının %5 ve % 10 olduğu durumlarda minimum gaz ürün verimi FCC katalizörü ile elde edilirken bu oran %15 olduğunda durum tam tersi olmakta maksimum gaz ürün verimi FCC varlığında elde edilmektedir. FCC miktarının artmasıyla gaz ürün miktarındaki artış oldukça fazla olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile FCC katalizörü uçucu gaz miktarının artmasına sebep olmaktadır ki bu, ürün analizlerinde de doğrulanmaktadır.

Deneylerde gerçekleşen toplam dönüşüm sıvı ve gaz ürünlerin toplamı olarak nitelendirilmektedir. Bu açıdan Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında maksimum toplam dönüşüm % 10 katalizör/ PS oranında ve 600 ^{o}C sıcaklıkta % 97,07 olarak elde edilmiştir. Cu-ZrO_2 katalizörü varlığında ise maksimum toplam dönüşüm % 15 katalizör/ PS oranında ve 600 ^{o}C sıcaklıkta % 99,13 olarak elde edilmiştir. FCC katalizörü için de yine maksimum toplam dönüşüm 600 ^{o}C sıcaklıkta % 99,36 olarak elde edilmiştir.

Akışkan yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonrasında elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları % 5, % 10, % 15 katalizör/PS oranlarında ve 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C sıcaklıkları için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Maksimum sıvı ürün verimin elde edildiği deneylere ait sıvı ürün analizlerinin detayları ayrıca kromatogramları ile birlikte verilmiştir. Sıvı ürün analizlerinde literatür ile

uyumlu sonuçlar elde edilmiş ve toluen, etilbenzen, stiren, α-metilstiren, 1,1 Difenil 2 metil propan ve 1,3-difenilpropan olmak üzere altı ana ürün tespit edilmiştir.

Cu-Al_2O_3 katalizörünün %5, %10 ve % 15 katalizör/PS oranları ile yapılmış ve maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 550 ^oC sıcaklıktaki deneyler incelendiğinde beklendiği gibi sıvı ürün içerisinde maksimum oranın stiren monomerine ait olduğu görülmektedir. %5, %10 ve % 15 katalizör/PS oranları için stiren monomeri oranı sırası ile %54,99, % 46,32 ve % 53,01 olarak belirlenmiştir. Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneylerde düşük molekül ağırlıklı maddelerin oluşumu oldukça düşük olmakla birlikte önemli oranlarda dimer ve trimer ürün oluşumu gözlenmiştir.

Cu-ZrO_2 katalizörü için maksimum sıvı ürün veriminin alındığı 550 ^oC sıcaklık ve % 5 katalizör/PS oranı için stiren monomeri yüzdesi % 52,75 olarak belirlenmiştir. 500 ^oC sıcaklık ve %10 oranındaki Cu-ZrO_2 katalizörü için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 51,15 olarak belirlenmiştir. 550 ^oC sıcaklık ve % 15 Cu-ZrO_2 için stiren monomeri % 45,88'dir.

FCC katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlardan maksimum sıvı verimlerinin elde edildiği 550 oC sıcaklıklar için sıvı ürün sonuçları şöyledir; %5 FCC /PS oranı için stiren monomeri oranı % 55,76 olup, % 7,23 dimer, % 9,26 oranında trimer ürünler elde edilmiştir. %10 FCC oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 54,42 olarak, dimer ürün % 3,68 ve trimer ürün % 6,34 oranında elde edilmiştir. Ayrıca %4,26 oranında toluen, %6,80 oranında etilbenzen ve 5.36 oranında α- metilstiren de elde edilmiştir. % 15 FCC katalizörü oranı için stiren monomeri oranı % 50,07 olup, %3,54 toluen, %7,81 etilbenzen ve %6,39 α- metilstiren ürünler elde edilmiştir.

FCC katalizörü Cu-Al2O3 ve Cu-ZrO3 katalizörü ile karşılaştırıldığında ürün dağılımında önemli değişiklikler olduğu görülmüştür. Özellikler düşük molekül ağırlıklı toluen, etilbenzen gibi maddelerin oluşumunda önemli oranda artış gözlenmiştir. Bu sonuç yapılan literatür araştırmalarıyla da uyuşmaktadır (Mertinkat vd. 1999).

Katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonlardan elde edilen maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500 ^{o}C sıcaklıkta % 53,60 oranında stiren, % 12,73 oranında dimer bir ürün ve % 18,84 oranında trimer ürün elde edilmiştir. Bunun yanında % 1,29 oranında toluen, % 1,05 oranında etilbenzen ve % 1,41 oranında α-metilstiren elde edilmiştir.

Sıcaklığın sıvı ürün bileşimine etkisi her katalizör oranı için ayrı ayrı incelendiğinde %5 Cu-Al_2O_3 oranında ve 550 ^{o}C sıcaklıkta % 54,99 olarak belirlenmiştir ve bu oran için stiren verimi sıcaklıkla genel olarak artış göstermiştir. %10 luk Cu-Al_2O_3/ PS oranı için maksimum stiren monomeri oranı 500 ^{o}C sıcaklıkta % 53,74 olarak elde edilmiştir. Fakat bu oran için stiren verimi sıcaklıkla genel olarak azalma göstermiştir. %15 lik Cu-Al_2O_3/ PS oranı için maksimum stiren verimi 550 ^{o}C sıcaklıkta %59,49 olarak belirlenmiştir ve sıcaklıkla artış göstermiştir. Bu verim tüm katalizör oranları ve çalışılan tüm sıcaklıklar için elde edilmiş en yüksek stiren verimidir. Cu-Al_2O_3 ün kullanıldığı tüm deneylerde toluen, etilbenzen, α-metilstiren gibi ürünlerin yüzdeleri ise oldukça düşük olup sıcaklığın değişimi bu ürünlerin verimlerini fazla etkilememiştir.

Cu-Al_2O_3 katalizörü eşliğinde gerçekleşen tüm deneylerin sıcaklıkla sıvı ürün dağılımlarının değişimi genel olarak incelenecek olursa, stiren monomerinin oluşumu açısından en uygun sıcaklığın 550 ^{o}C olduğu görülmektedir. En uygun katalizör oranının seçilmesi açısından grafik incelendiğinde maksimum PS monomeri eldesi açısından en uygun Cu-Al_2O_3/ PS oranın %15 olarak belirlenmiştir.

Cu-ZrO_2 katalizörü ile elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde maksimum stiren monomeri verimlerinin %5 lik Cu-ZrO_2/PS oranı için 450 ^{o}C sıcaklıkta % 59,24, %10 luk Cu-ZrO_2/ PS oranı için 600 ^{o}C sıcaklıkta % 58,29 %15 lik Cu-ZrO_2/ PS oranı için 450 ^{o}C sıcaklıkta %53,20 olduğu belirlenmiştir. Tüm katalizör/PS oranları için toluen, etilbenzen ve α-metilstiren gibi ürünlerin verimleri de düşük olup sıcaklık değişiminden çok etkilenmemiştir. Bu sonuçlara göre Cu-ZrO_2 katalizörü için PS verimi açısından en uygun sıcaklık 450 ^{o}C ve en uygun katalizör oranı %5 olarak ortaya çıkmaktadır. Stiren monomerinin oluşumu Cu-ZrO_2 katalizörü

kullanıldığı durumda %5 ve %15 oranları için genel olarak azalma gösterirken, %10 luk oran için artış göstermiştir.

FCC katalizörü için sıcaklığın etkisi incelendiğinde tüm FCC/PS oranları için stiren monomeri verimi sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Maksimum stiren verimi %5 FCC/PS oranı için 550 ^{o}C sıcaklıkta % 55,76, %10 luk FCC/ PS oranı için 550 ^{o}C sıcaklıkta % 54,42, %15 lik FCC/ PS oranı için 500 ^{o}C sıcaklıkta %50,20 olarak belirlenmiştir. Tüm katalizör oranları için sıcaklık arttıkça stiren monomeri yüzdesi artmış aynı zamanda toluen, etilbenzen, α-metilstiren gibi ürünlerin değişimi de stiren monomeri değişimi ile doğru orantılı olarak değişmiştir. Bu sonuçlara göre FCC katalizörü için maksimum PS monomeri eldesi açısından en uygun FCC/PS oranın %5 en uygun sıcaklığın 550 ^{o}C olduğu belirlenmiştir.

Yapılan tüm deneysel çalışmaları, temel amacımız olan maksimum stiren monomeri elde etmek açısından toplu olarak inceleyecek olursak %5 katalizör/PS oranı için en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 ve en uygun sıcaklığın ise 450 ^{o}C olduğu sonucuna varılmaktadır. 400, 450 ve 500 ^{o}C sıcaklıklar için bu durum değişmezken, 550 ^{o}C sıcaklık için en uygun katalizörün FCC olduğu ve 600 ^{o}C sıcaklıkta katalizörsüz ortamda alınan PS verimi katalizörlü ortamdaki verime göre daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

%10 oranında katalizör/PS kullanıldığı durumlar için en uygun katalizörün Cu-ZrO_2 ve sıcaklığın 600 ^{o}C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Cu-Al_2O_3 katalizörünün en etkili olduğu sıcaklık 500 ^{o}C olurken, FCC katalizörü için en uygun sıcaklığın 450 ^{o}C olduğu belirlenmiştir. Katalizörsüz ortam için en verimli sıcaklığın 600 ^{o}C olduğu görülmektedir. %10 luk katalizör/PS oranı kullanıldığı durumda düşük sıcaklıklarda çalışmak stiren monomeri verimini neredeyse yarı yarıya azaltmaktadır ve katalizörün yüksek sıcaklıklarda stiren monomeri oluşumuna etkisi azalmaktadır. Bu sebeple % 10 luk katalizör/PS oranı için yüksek sıcaklıklarda stiren verimi açısından katalizör kullanımına çok gerek olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

% 15 lik katalizör/PS oranı için stiren monomeri veriminin maksimum olduğu sucaklık 550 ^{o}C ve Cu-Al_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen deneyden elde edildiği görülmektedir. Düşük sıcaklar (400, 450 ^{o}C) için en etkili katalizör yine Cu-ZrO_2 olurken, 500 ve 600 ^{o}C sıcaklıkları için katalizörsüz ortamın stiren monomeri açısından daha uygun ve dolayısı ile daha ekonomik olduğu sonucu elde edilmiştir.

Özet olarak %15 lik katalizör/PS oranı için en uygun sıcaklık 550 ^{o}C ve bu sıcaklıkta en uygun katalizör Cu-Al_2O_3 tür. Düşük sıcaklıkların tercih edileceği durumlarda Cu-ZrO_2 katalizörü diğer katalizörlere göre daha etkili sonuç vermektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın mümkün olduğu durumda ise maksimum stiren monomeri verimi için katalizör kullanımına gerek olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Akkurt, S. 1991. "Plastik Malzeme Bilgisi", Birsen Yayınevi, s.7, İstanbul

Anonim. 2001. Sekizinci Kalkınma Planı Anonim Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT Yayını

Anonim. 2005. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013) Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Petrokimya Çalışma Gurubu Raporu

Anonim. 2010. Web Sitesi: http://web.deu.edu.tr/erdin/tr/ders/kati_atik/ders_not/ katiatikyakmateknolojisi.pdf, Erişim tarihi: 09.11.2010

Anonim. 2011. Web sitesi: http://www.globalnetgrup.com/index.php/faydali-bilgiler/75-plastik-atiklar-ve-geri-kazanim-yontemleri, Erisim tarihi:09.12.2011

Anonim. 2012a. Web sitesi http://www.polimernedir.com/kutuphane/polistiren, Erişim Tarihi: 16.05.2012

Anonim. 2012b. Web Sitesi: http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon 2023/mm /Ek2e.pdf, Erişim Tarihi: 09.05.2012

Anonim. 2012c. Web sitesi: http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman-432.html Erişim Tarihi: 24.04.2012

Anonim. 2012d. Web sitesi: http://www.ambalaj.org.tr/images/upload/temmuz-agustos-2006-arastirma.pdf, Erişim Tarihi: 16.03.2012

Anonim. 2012e. Web sitesi: http://emezun.meb.gov.tr/doc/tanitimmodulu/33-Plastik. Pdf, Erisim tarihi: 06.02.2012

Anonim. 2012f. Web sitesi: http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/plastikmalzeme/ Plastiklerin_Geri_Kazanimi.pdf

Bulut, H. 2011. Buhar kazanları ders notları, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa

Bagri, R. and Williams, P.T. 2002. "Catalytic pyrolysis of polyethylene", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 29-41.

Callister, W.D. 2000. "Materials Science and Engineering An Introduction", John Wiley & Sons, Inc., p.500, United States of America

Demirbaş, A. 2005. "Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. 1997. Plastikler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. Sağlık Bakanlığı TSH Genel Müdürlüğü. Ankara, No: 46. ISBN: 975-8088-51-3

Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, M. ve Hallice. L. 1995. "Plastiklerin Geri Kazanılması", Ekoloji Dergisi Sayı 15, s. 20-21

Kaminsky, W., Predel, M. and Sadiki, A. 2004. "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed", Polymer Degredation and Stability 85, 1045-1050.

Karabörk, F. ve Akdemir, A. 2011. *"*Atık Taşıt Lastiklerinin Devulkanizasyonla Geri Kazanımı *"* Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi, (3) 21-35

Karaduman, A., Şimşek, E.H., Çiçek, B. and Bilgesü, A.Y. 2001. Flash pyrolsis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 60, pp. 179-186

Karaduman, A. 2002. "Pyrolysis of Polystyrene Plastic Wastes with Some Organic Compounds for Enhancing Styrene Yied", *Energy Sources*, *24* (7), *667*-674

Kim, J.R., Yoon, J.H. and Park, D.W. 2002. "Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene", Polymer Degradation and Stability 76, 61-67.

Liu, Y., Qian, J. and Wang, J. 2000. "Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction", Fuel Processing Technology 63, 45-55.

Mertinkat, J., Kirsten, A., Predel, M. and Kaminsky, W. 1999. Journal of Analitical and Applied Pyrolysis, 49, 87.

Maggi, R. and Delmon, B. 1994. "Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass", Fuel, 73(5), s.671-677.

Mastral, F.J., Esperanza, E., Garcia, P. and Juste, M. 2002. "Pyrolysis of high density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 63, 1-15.

Oymak, O. ve Batu, A. 2010. Mimag-Samko Enerji Teknolojileri A.Ş. Panel Bildirisi

Öztürk, M. 2001. Plastikler ve Geri Kazanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü İstanbul

Pehlivan, E. ve Ünal, S. 2004. Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu Bildiri kitabı 28-29-30

Predel, M. and Kaminsky, W. 2000. "Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes", Polymer Degradation and Stability 760, 373-385.

Puente, G. and Sedran, U. 1998. "Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: Performance of various acidic catalysts", Applied Catalysis B: Environmental 19, 305-311.

Saçak, M. 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi 4. Baskı Ekim, sayfa 33-39.

Sevencan, F. ve Vaizoğlu, SA. 2007. PET ve geri dönüşümü: TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni. 6(4):307-312.

Siddiqui, M.N. 2009. Journal of Hazardous Materials 167, 728–735.

Taşkıran, İ. 2001. "Polistiren", Polimerler I kitabı, Pagev Yayınları, s.167-197Ç

Topuz, A. 2002. "Akıskan yatakta fındık kurutma prosesinde ısı ve kütle geçisinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-93.

Tuğ, S. 2005. Polistiren Enjeksiyonunda Çevrim Zamanı Optimizasyonu Yüksek Lisans Tezi YTU Çorlu Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Urionabarrenechea,A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F. and Adrados, A. 2012. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste, J. Anal. Appl. Pyrol. doi:10.1016/j.jaap.2012.03.004.

Ward, P. G., Goff, M., Donner,M., Kaminsky, W. and O'Connor, K. E. 2006. Environmental Science Technology., 40, 2433.

Williams, P.T. and Bagri, R. 2004. "Hydrocarbon gases and oil from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis" International Journal of Energy Research 28 , 31-44.

Williams, P.T. and Williams, E.A. 1999. "Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51, 107-126.

Xie, C., Liu, F., Yu, S., Xie, F., Li, L., Zhang, S. and Yang, J. 2008. "Study on catalytic pyrolysis of polystyrene over base modified silicon mesoporous molecular sieve" Catalysis Communications 9, 1132-1136.

Zanzi, R., Sjöström, K. and Björnbom, E. 2002. "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature", Biomass and Bioenergy 23, 357 – 366.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilek (YILMAZ) CANDÜZ
Doğum Yeri : ANKARA
Doğum Tarihi : 25.06.1983
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Nahit Menteşe Yabancı Dil Ağırlıklı Lise (1998-2001)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2001-2006)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2009 – Eylül 2012)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Kardeşler Ltd. Şti. (Ankara) (2006-2012 Nisan)
Söğütsen Seramik AŞ. Kurşunlu Fabrikası (Çankırı) (2012 Nisan-)