

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİSTİREN ATIKLARIN ISIL-KATALİTİK PİROLİZİ

Çiğdem ÇELİKGÖĞÜS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2010**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİSTİREN ATIKLARIN ISIL-KATALİTİK PİROLİZİ

Çiğdem ÇELİKGÖĞÜS

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali KARADUMAN

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

Bu çalışmada, paketlenmede kullanılan polistiren (PS) plastik atık köpüklerin yarı kesikli işletilen bir reaktörde ısı-katalitik pirolizi araştırılmıştır. Deneysel olarak kullanılan reaktör PS plastik atık köpüklerin pirolizi için özel tasarlanmış ısı ve katalitik bölmeleri olan bir reaktördür. Reaktörde atıklar önce ısı olarak parçalanmakta daha sonra parçalanma ürünleri reaktörün katalitik bölmesinde katalitik olarak piroliz olmaya devam etmektedir. Çalışmada, piroliz ürün verimine ve dağılımına, süre, sıcaklık, katalizör türü ve katalizör/PS oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. 400-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deneylerde katalizör olarak Ni, Cu, Ce, Co ve La metallerinin eklenmesiyle hazırlanan γ -Al₂O₃ destekli katalizörler kullanılmıştır. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analizleri ve tanımlaması yapılmıştır.

Isıl deneylerden elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık artışı ile % katı kalıntı oranı düşmüş, sıvı ve gaz ürün verimleri artmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi % 88.67, sıvı ürün içerisindeki stiren miktarı % 63.55 ve toplam dönüşüm % 94.86 olarak 500 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde, 30 ml/dk N₂ akış hızında ve atmosferik basınçta elde edilmiştir.

Isıl katalitik pirolizde ise kullanılan katalizörler içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi, % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalarda katalizör oranının artırılması ile sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm azalmış buna karşın gaz ürün verimi yükselmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 90.39, sıvı ürün içerisindeki stiren miktarı % 63.59 ve toplam dönüşüm % 95.04 olarak 500 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde, 30 ml/dk N₂ akış hızında, atmosferik basınçta ve 1/15 katalizör/PS oranında elde edilmiştir.

Şubat 2010, 84 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, polistiren, piroliz, plastik atıklar, katalitik piroliz

ABSTRACT

Master Thesis

THERMAL-CATALYTIC PYROLYSIS OF POLYSTYRENE WASTES

Çiğdem ÇELİKGÖĞÜS

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Nowadays, necessity of high quality life, causes increase of consumption , as a result of this causes, increase of waste amount and environmental pollution. Plastics which are contributing to daily life are used as a part of most sector as packaging, construction, automotive, electric, electronic. Plastics create waste at enormous amount after use and plastics' small amount can be recycled. It is important that waste plastics are recycled both in economical side and environmental restrain side.

In this study, thermal-catalytic pyrolysis of polystyrene plastic foam wastes which is used in packaging, was investigated in semi-batch reactor. Reactor used in experiments was specially designed for pyrolysis of PS foam wastes. The reactor has thermal and catalytic parts. In the reactor, wastes first are cracked as thermal, then cracked products are continued to pyrolyse as catalytic in catalytic part of reactor. In this study, the effect of parameters as time, temperature, catalyst type and catalyst/PS ratio on pyrolysis product yield and distribution. γ - Al_2O_3 supported catalyst which was prepared by adding Ni, Cu, Ce, Co and La metals as catalyst was used in experiments performed between 400-500 °C temperature. Pyrolysis liquid products was analyzed by using GC/MS and defined.

According to the results of thermal experiments, it was determined that solid residue ratio decreased and yield of liquid and gaseous products increased with the temperature. The maximum liquid product yield as 88.67 %, styrene amount in liquid product as 63.55 %, total conversion as 94.86 % was obtained at 500°C temperature, 60 min. pyrolysis time, 30 ml/min N_2 flow rate and atmospheric pressure.

The maximum yield of liquid product within the catalysts used in thermal-catalytic pyrolysis was obtained by % 10 Cu/ γ - Al_2O_3 catalyst. At the experiments that % 10 Cu/ γ - Al_2O_3 catalyst was used, the yield of liquid product and total conversion increased while the yield of gas product decreased. The maximum liquid product yield as 90.39 %, styrene amount in liquid product as 63.59 %, total conversion as 95.04 % was obtained at 500°C temperature, 60 min. pyrolysis time, 30 ml/min N_2 flow rate, atmospheric pressure and 1/15 catalyst/PS ratio.

February 2010, 84 pages

Key Words: Recycling, polystyrene, pyrolysis, plastic wastes, catalytic pyrolysis

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda maddi ve manevi destek olan danışman hocam Doç. Dr. Ali KARADUMAN' a (Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü), bana her zaman vakit ayıran ve her konuda yardımlarını esirgemeyen sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Emine YAĞMUR ve Yrd. Doç. Dr. Emir ŞİMŞEK'e (Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü), ATEKLAB çalışanlarına ve çalışmalarım süresince beni destekleyerek her türlü fedakarlıkta bulunan aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Çiğdem ÇELİKGÖĞÖŐ
Ankara, Şubat 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1 Polistiren Genel Özellikleri.....	14
2.2 Plastik Atık Kaynakları.....	15
2.3 Plastik Geri Kazanımı.....	20
2.3.1 Mekanik geri kazanım.....	20
2.3.2 Kimyasal geri kazanım.....	21
2.3.3 Enerji geri kazanım.....	21
2.4 Piroliz.....	23
2.5 Katalizörler.....	24
2.5.1 Heterojen katalizör bileşenleri.....	27
2.6 Kaynak Özetleri.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1 Materyal.....	39
3.2 Yöntem.....	39
3.2.1 Katalizör hazırlama.....	39
3.2.2 Yarı kesikli piroliz sistemi.....	41
3.2.2.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi.....	41
3.2.2.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri.....	43
3.3 Ürün Analizleri.....	45
3.3.1 Katı ürün analizleri.....	46
3.3.2 Sıvı ürün analizleri.....	46
3.3.3 Gaz ürün analizleri.....	46
3.3.4 Katalizör analizleri.....	46

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1 Piroliz Süresinin Etkisi.....	48
4.2 Sıcaklığın Etkisi.....	50
4.2.1 Ürün analizleri.....	52
4.2.1.1 Katı ürün analizleri.....	52
4.2.1.2 Sıvı ürün analizleri	54
4.2.1.3 Gaz ürün analizleri.....	60
4.3 Katalizörün Etkisi.....	61
4.4 Katalizör/PS Oranının Etkisi.....	72
5. SONUÇ.....	77
KAYNAKLAR.....	80
EK 1. % 10 Ni/γ-Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanı.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER DİZİNİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
E_A	Aktivasyon Enerjisi
FTIR	Fourier Transform IR Spektroskopi
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometresi
K_r	Katalizör Denge Sabiti
PBT	Polibütilen Tereftalat
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
R	Isıtma hızı
SAN	Stiren Akrilonitril
T	Sıcaklık
t	Süre
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1950 – 2005 Yılları arasında dünya plastik üretimi.....	2
Şekil 1.2 2004 yılı dünya plastik üretiminin üretici ülkeler itibariyle dağılımı.....	2
Şekil 1.3 2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini.....	3
Şekil 1.4 Dünya Plastik Üretimi - 2004 tipler itibariyle dağılım.....	3
Şekil 1.5 AB’de sektörler bazında plastik tüketimi.....	4
Şekil 1.6 Türkiye'nin plastik işleme kapasitesi.....	5
Şekil 1.7 Plastik mamulleri yurtiçi tüketimi.....	7
Şekil 1.8 2005-2010 yılları Türkiye plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketim miktarları tahmini.....	7
Şekil 2.1 Katalitik tepkime yolu.....	24
Şekil 2.2 Heterojen katalitik gaz faz reaksiyonunun basamakları.....	27
Şekil 2.3 Katalizör bileşenleri.....	28
Şekil 2.4 PS’ nin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin oluşum aşamaları.....	33
Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz sistemi reaktörü şematik görüntüsü.....	42
Şekil 3.2 Yarı kesikli piroliz deney sistemi şematik görüntüsü.....	43
Şekil 3.3 Yarı kesikli piroliz deney sistemi gerçek görüntüsü.....	43
Şekil 4.1 PS’ nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimi ve toplam dönüşümün piroliz süresi ile değişimi.....	49
Şekil 4.2 PS’ nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm sıcaklıkla değişimi.....	51
Şekil 4.3 PS plastik atığın ve deneysel çalışma sonucu elde edilen katı kalıntıların FTIR analizlerinin karşılaştırılması (a:400 °C, b:450 °C, c:500 °C)	53
Şekil 4.4 400 °C’da sıvı ürün kromatogramı.....	55
Şekil 4.5 450 °C’da sıvı ürün kromatogramı.....	55
Şekil 4.6 500 °C’da sıvı ürün kromatogramı.....	56
Şekil 4.7 PS’ nin pirolizinde toluen veriminin sıcaklıkla değişimi.....	57
Şekil 4.8 PS’ nin pirolizinde etilbenzen veriminin sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 4.9 PS’ nin pirolizinde stiren veriminin sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 4.10 PS’ nin pirolizinde α -metilstiren veriminin sıcaklıkla değişimi.....	59

Şekil 4.11 PS' nin pirolizinde 1,3-difenilpropan veriminin sıcaklıkla değişimi.....	59
Şekil 4.12 PS' nin pirolizinde toluen, etilbenzen, α -metilstiren ve stiren veriminin sıcaklıkla değişimi.....	60
Şekil 4.13 500 °C'da gaz ürün kromatogramı.....	61
Şekil 4.14 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	62
Şekil 4.15 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	64
Şekil 4.16 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	65
Şekil 4.17 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	66
Şekil 4.18 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	67
Şekil 4.19 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	68
Şekil 4.20 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	69
Şekil 4.21 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı (T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	71
Şekil 4.22 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi (T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	72
Şekil 4.23 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde katı, sıvı, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T:400°C).....	74

Şekil 4.24 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katı, sıvı, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T:450°C).....	75
Şekil 4.25 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katı, sıvı, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T:500°C).....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Türkiye’de üretilen plastik hammadde cinslerine göre üretim kapasitesinin dağılımı.....	6
Çizelge 1.2 Türkiye’de sektörler bazında plastik tüketimi.....	6
Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri.....	11
Çizelge 2.2 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri.....	12
Çizelge 2.3 Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı.....	17
Çizelge 2.4 Ankara atık kompozisyonu.....	18
Çizelge 2.5 Ankara ilinde 2008 yılında mevcut olan geri kazanım ve toplama-ayırma tesisleri.....	19
Çizelge 2.6 Çeşitli aktif bileşenler ve kullanıldığı tepkimeler	29
Çizelge 2.7 Destek olarak kullanılan yüksek erime noktalı taşıyıcılar.....	30
Çizelge 3.1 Kullanılan γ -Al ₂ O ₃ ’in fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 3.2 γ -Al ₂ O ₃ destek maddesine ilave edilmiş promotörler.....	40
Çizelge 4.1 PS pirolizinde sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi.....	57
Çizelge 4.2 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹).....	62
Çizelge 4.3 PS’nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	64
Çizelge 4.4 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	66
Çizelge 4.5 PS’nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹).....	68
Çizelge 4.6 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi (T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	69
Çizelge 4.7 PS’nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları (T: 500°C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	71

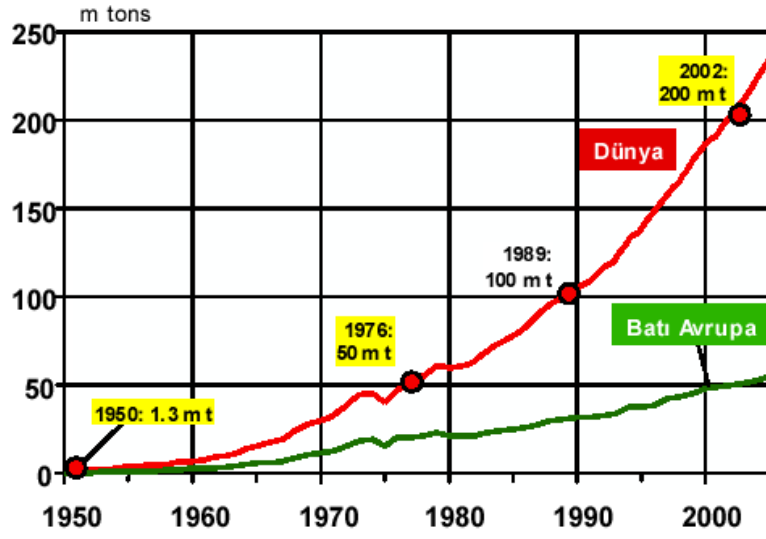
Çizelge 4.8 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	73
Çizelge 4.9 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	74
Çizelge 4.10 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi (T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N ₂ : 30 ml dk ⁻¹)	75

1. GİRİŞ

Son yıllarda katı atıklardan kaynaklanan problemler dünyanın önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır. Yüksek kalitede bir yaşam sürdürme ihtiyacı tüketimin artmasına bunun getirisi olarak da atık miktarının ve çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır (Subramanian 2000). Katı atıklar içerisinde ise plastik atıklar çok önemli bir yer tutmaktadır. Günlük yaşama önemli katkılar sağlayan plastikler, paketleme, inşaat, otomotiv, elektrik elektronik gibi pek çok sektörün vazgeçilmez parçasıdır. Böyle geniş kullanım alanına sahip plastikler kullanım sonrasında büyük miktarlarda atık oluşturmakta ve çevre kirliliğinde önemli bir yere sahip olan katı atıklar arasında yüksek bir paya sahip olmaktadır. Özellikle sanayileşmiş ülkelerde atıkların çevreye olan zararlı etkilerini azaltmak için ciddi önlemler alınmalıdır (Pinto 1999a).

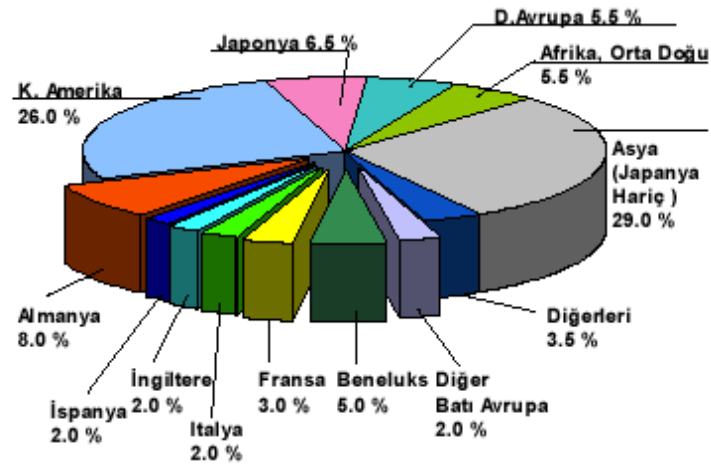
Plastiklerin gerek ekonomik, gerekse kolay işlenebilir olması, diğer maddelere göre tüketimini hızla arttırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin göstergelerinden biri olarak değerlendirilmektedir (Anonim 2008a). Dünya petrol rezervinin sınırlı olmasına karşın plastik üretimi için kullanılan maddelerin petrole dayalı olması ve bunun yanı sıra her geçen gün dünyada enerji ihtiyacının artması nedeniyle atık plastiklerin geri kazandırılmasının önemi artmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık olarak 100 milyon ton plastik üretilmektedir. Plastiklerin bu kadar yaygın üretimi, ciddi bir şekilde atık oluşumuna yol açarak kirlilik problemleri oluşturmakta ve bu atıkların çok az bir miktarı geri kazanımla değerlendirilebilmektedir (Williams vd. 2004).

Yaklaşık olarak dünyada üretilen plastiğin 1950 – 2005 yılları arasındaki değişimi Şekil 1.1’de görülmektedir. Plastik üretimi 1949 yılında 1,3 milyon ton civarındayken zamanla artış göstererek 1976 yılında 50 milyon tonu, 1989 yılında 100 milyon tonu, 2002 yılında 200 milyon tonu aşmış ve 2005 yılında 235 milyon tona ulaşmıştır. Dünya plastik üretimi 1950 – 2005 yılları arasında geçen 55 yıllık süre içinde yılda ortalama % 9,9 artış hızı ile gelişmiştir.



Şekil 1.1 1950 – 2005 Yılları arasında dünya plastik Üretimi (Anonim 2008a)

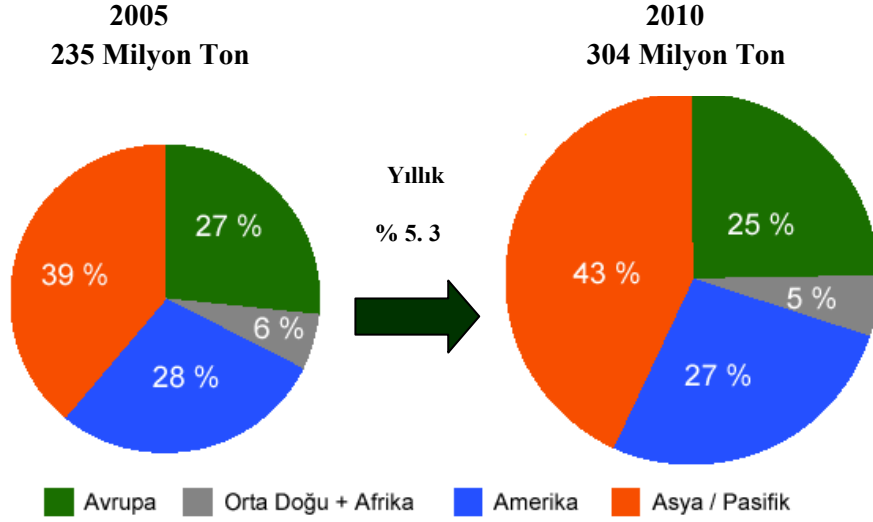
2004 yılı dünya plastik üretiminin üretici ülkeler itibariyle dağılımı Şekil 1.2’de görülmektedir. 2004 yılında 225 milyon ton olarak gerçekleşen dünya toplam plastik üretiminde Asya (Japonya dışında) % 29 pay ile birinci, K. Amerika % 26’lık pay ile ikinci, Avrupa ise % 24’lük pay ile üçüncü sırayı almıştır.



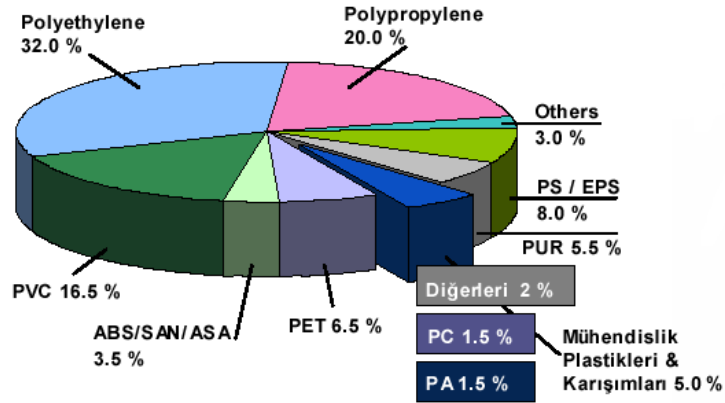
Şekil 1.2 2004 yılı dünya plastik üretiminin üretici ülkeler itibariyle dağılımı (Anonim 2008a)

2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini Şekil 1.3’de görülmektedir. Şekle göre dünya plastik talebinin 2010 yılına kadar yılda ortalama % 5,3 artacağı ve

2010 yılında 304 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir. 2005 yılında % 39 olan Asya Pasifik'in payının 2010 yılında % 43'e çıkması, Avrupa'nın payının ise % 27'den % 25'e inmesi beklenmektedir.



Şekil 1.3 2005-2010 yılları arasında dünya plastik talebi tahmini (Anonim 2008a)

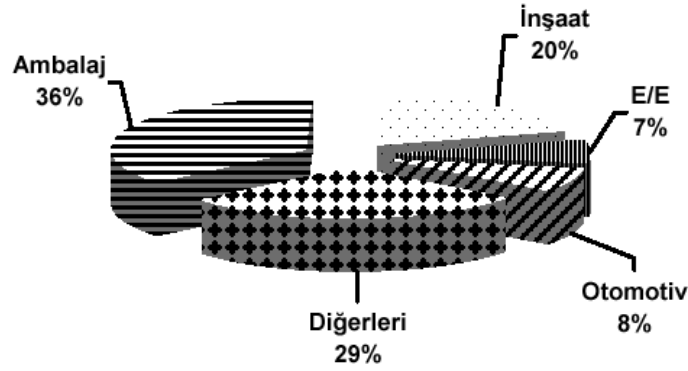


Şekil 1.4 Dünya Plastik Üretimi - 2004 tipler itibarıyla dağılım (Anonim 2008a)

Dünya plastik üretiminin 2004 yılı tipler itibarıyla dağılımı Şekil 1.4'de görülmektedir. Şekle göre, poliolefinler toplamın % 50'sini oluşturmaktadır. Polietilen (PE) ilk sırada yer alırken onu polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC) ve polistiren (PS) takip etmektedir. Mühendislik termoplastikleri ise toplamdan küçük bir pay almaktadır.

Avrupa plastik pazarının ise % 86'sı sadece 7 ülke tarafından bölüşülmektedir. Pazarda yaklaşık olarak % 25 ile Almanya birinci sırayı alırken İtalya ikinci ve Fransa da üçüncü sırada yer almaktadır.

Şekil 1.5'de AB'de sektör bazında plastik tüketim değerleri görülmektedir. Plastikler hemen hemen tüm sektörlerin yan sanayi konumunda olup, AB'de plastik tüketimini yönlendiren sektörlerin başında ambalaj sanayi % 36 ile birinci sırada yer almaktadır. Bunu % 20 ile inşaat sektörü izlemektedir.

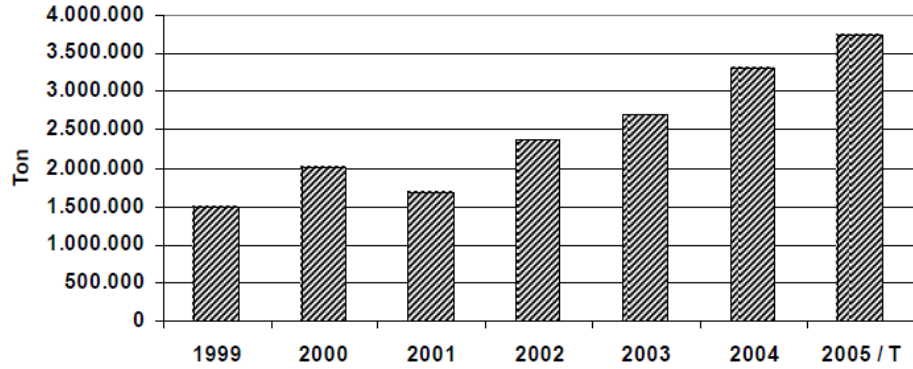


Şekil 1.5 AB'de sektörler bazında plastik tüketimi (Anonim 2008a)

1998 yılında Avrupa Plastik Sanayi Kurulu tarafından yayınlanan rapora göre plastik tüketimi Avrupa'da yaklaşık 31,4 milyon tonu bulmuştur. Bunun 29,3 milyon tonu petrole dayalı üretimden oluşan polimerden sağlanmakta, kalan kısmın 1,07 milyon tonu ise geri dönüşümden elde edilmektedir. Görüldüğü üzere toplam tüketilen plastiğin % 3'ü geri dönüştürülmüş, % 97'si ise atık halinde kalmıştır. 2003 yılında yapılan başka bir çalışmaya göre ise Batı Avrupa'da 39,7 milyon ton plastik üretilmiş ve yalnızca 21.1 milyon ton plastik atık olarak biriktirilebilmiştir. Bu değerler her yıl % 2.3 oranında artmaktadır. Bu da toplam üretim kaynakları düşünüldüğünde oldukça önemli bir miktardır (Mastral vd. 2002, Marcilla vd. 2009).

Türkiye'de plastik sektörü incelenecek olursa, özellikle son yirmi yıldır ülkemizin en hızlı gelişme gösteren sektörlerinden birisidir. Kaydedilen gelişme ile doğru orantılı

olarak sektörün üretim kapasitesi de artış göstermiştir. Plastiğin tıptan, inşaat, tekstilden otomotive kadar çok sayıda sanayi kolunda kullanılması ve kullanımının giderek artması nedeniyle, plastik mamul kullanan diğer tüm sanayi kollarındaki üretim performansının, plastik üretim kapasitesinin artmasına doğrudan etkisi olmaktadır.



Şekil 1.6 Türkiye'nin plastik işleme kapasitesi (Anonim 2008a)

Türk plastik sanayi'nin dünya plastik sektörü içindeki payı % 1,6 düzeyindedir. Diğer taraftan Şekil 1.6'da görüldüğü gibi Türkiye'nin 2005 yılında plastik işleme kapasitesi 3,7 milyon tona yaklaşmıştır. Türkiye 2005 yılı plastik işleme kapasitesi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada yer almaktadır.

Türk Plastik sektörünün büyüme hızı 2003 yılında % 14, 2004 yılında % 24 ve 2005 yılında % 13 olarak gerçekleşmiş ve son 4 yılda sektör yılda ortalama % 17 büyüme göstermiştir. Türkiye'nin plastik işleme kapasitesinin, Sekizinci Kalkınma Planı döneminde, yılda ortalama % 8 büyüme hızı ile % 150 artış gösterdiği ve 1,5 milyon tondan 3,7 milyon tona çıktığı görülmektedir. 2006 – 2013 döneminde ise yılda ortalama % 15 büyüyerek 11,5 milyon tona çıkması ve AB ülkeleri içinde 3. büyük plastik işleme kapasitesine erişmesi beklenmektedir (Anonim 2008a).

Çizelge 1.1 Türkiye’de üretilen plastik hammadde cinslerine göre üretim kapasitesinin dağılımı (%) (Anonim 2008a)

	2.000	2.005
AYPE	30	37
PVC	28	18
PP	11	17
YYPE	9	11
MÜH.PLAST	9	9
PS	13	8
TOPLAM	100	100

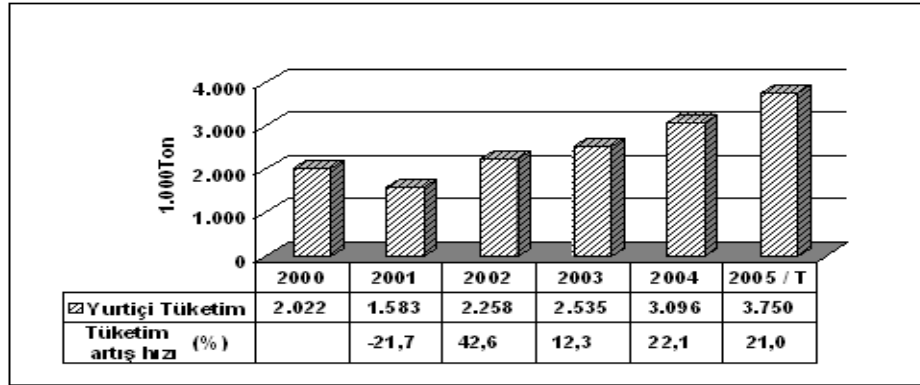
Çizelge 1.1’de Türkiye’de üretilen plastik hammadde cinslerine göre üretim kapasitesinin dağılımı verilmiştir. Türkiye’nin 2005 yılı itibariyle plastik hammadde üretim kapasitesi yılda 844.000 ton olup, plastik hammadde kurulu kapasitesi içinde % 37 ile en büyük pay AYPE ve % 18 ile PVC’ye aittir (Anonim 2008a).

Türkiye’de plastik tüketiminin ağırlığını PE, PP, PVC ve PS gibi kullanımı yaygın olan plastikler oluşturmaktadır ve plastik tüketimini yönlendiren başlıca sektörler, dünyada ve AB’de olduğu gibi ambalaj ve inşaat malzemeleri sektörleridir. Türkiye’de sektörler bazında plastik tüketim değerleri Çizelge 1.2’de görülmektedir.

Çizelge 1.2 Türkiye’de Sektörler Bazında Plastik Tüketimi (Anonim 2008a)

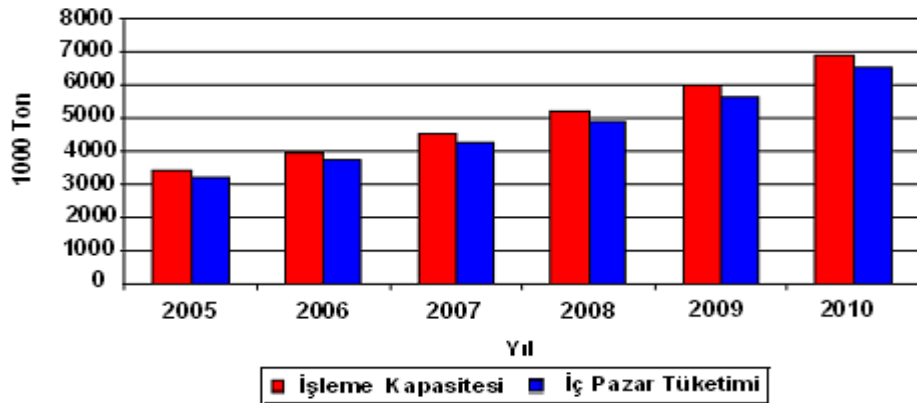
Sektörler	% Dağılım
Ambalaj	36
Yapı Malzemeleri	23
Elektrik	10
Tarım	6
Otomotiv	4
Giyim - Ayakkabı	4
Diğerleri	17

Plastik mamulleri yurtiçi tüketim değerleri Şekil 1.7’de verilmiştir. Yurtiçi tüketime baktığımızda 2001 yılında % 22 oranında azalan plastik mamul tüketiminin 2002 yılında % 43 oranında, 2003 yılında % 12 oranında ve 2004 yılında % 22 artış gösterdiği görülmektedir. Sekizinci Plan döneminde ton bazında tüketim artış hızı, yılda ortalama % 12 olarak gerçekleşmiştir (Anonim 2008a).



Şekil 1.7 Plastik mamulleri yurtiçi tüketimi (Anonim 2008a)

Şekil 1.8’de Türkiye’de plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketiminin 2005 - 2010 yılları arasındaki tahmini gerçekleşme miktarları görülmektedir. Buna göre 2010 yılında yıllık plastik işleme kapasitesi ve tüketim miktarının yaklaşık 6,5-7 milyon ton civarında olacağı tahmin edilmektedir (Anonim 2004).



Şekil 1.8 2005-2010 yılları Türkiye plastik işleme kapasitesi ve plastik tüketim miktarları tahmini (Anonim 2004)

Dünyadaki ve ülkemizdeki üretim ve tüketim artışını göz önüne alarak durumu değerlendirdiğimizde, plastik atık miktarının ve beraberinde de atık probleminin giderek artacağı görülmektedir. Bu nedenle oluşan atık miktarının azaltılması için çalışmalar yapılmasının ve oluşan atıkların değerlendirilmesinin önemi her geçen gün daha fazla artmaktadır.

Plastiklerin doğada parçalanmaları için geçen sürenin yüksek olması nedeniyle atıldıkları çevrede meydana getirdikleri olumsuzluklar uzun süre kirlilik oluşturmaktadır. Günümüzde plastik atıkların bertarafında yaygın olarak kullanılan yöntemler arazi doldurma ve enerji elde etmek üzere yakma işlemleridir. Ancak her iki yöntem de arazi ve yer altı kaynaklarının kirlenmesi, atmosfere istenmeyen gazların verilmesi gibi çok çeşitli problemlere neden oldukları için atıkların bertarafında yeterli birer çözüm olarak görülmemektedirler. Bunun yanı sıra bozunma sonrası meydana gelebilecek etkiler tümüyle bilinmemektedir. Bu nedenlerden dolayı plastik atık geri kazanma yöntemleri geliştirilmeli ve çevrenin yanı sıra ekonomiye de katkı sağlamalıdır (Pinto 1999b, Williams 2004).

Atık plastiklerin tekrar işlenerek kullanılması yöntemi alternatif bir çözüm olarak görülmektedir. Ancak sadece termoplastik polimer atıkların tekrar işlenerek kullanılması mümkündür. Plastik atıkların işlenmesi sonucunda kimyasal yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri değişmekte ve tekrar işleme ile elde edilen ürünler aynı amaçlı kullanım için uygun görülmemektedir. Bu nedenle dönüşüm yapılan plastikler de belirli bir tekrardan sonra atık duruma gelmektedir (Orbay 1990).

Atık plastiklerin daha değerli ürünlere dönüştürülmesi geri kazanım olarak tarif edilebilir. Geri kazanım yöntemlerinden üzerinde en çok araştırma yapılan yöntem kimyasal geri kazanım yöntemidir ve bu yöntemde plastik atıklardan kimyasal maddelerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Plastik atıklar, kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile temel petrokimyasallara, değerli sıvı yakıtlara ve yeni kimyasallar gibi birçok ürüne dönüştürülebilmektedir (Karayıldırım 2001). Özellikle plastik atıkların yakıt benzeri ürünlere dönüştürülmesi veya plastik atıkların ısıl parçalanması sonucu oluşan kondanse

edilebilir sıvı ürünlerden öncelikle kendi monomeri ve sonrasında alfa-olefinler, yağlama yağları, alkoller, yüzey kimyasalları, karboksilli asitler ile benzeri değerli ürünler gibi daha kıymetli kimyasal maddelere dönüştürülmesi istikbal vadeden bir çözüm olarak görülmektedir (Ikura 1999, Kaminsky 1999, Schirmer 2001, Karagöz 2003). Bu konuda çalışılan proseslerin başında hidroliz, gazlaştırma ve piroliz gelmektedir (Onu 1999, Watanabe 2001). Özellikle üzerinde en çok durulan yöntemler hidrojenleme ve kimyasal geri dönüşümün temel prosesi olan pirolizdir (Kaminsky 1999, Karayıldırım 2001).

Bu çalışmada amaç, polistiren plastik atık köpüklerin kimyasal geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda polistiren plastik atık köpükler yarı kesikli işletilen bir reaktörde ısı ve ısı-katalitik olarak pirolize tabii tutulmuş ve oluşan ürünlerin tanımlaması yapılmıştır. Piroliz ürün verimine ve dağılımına, sıcaklık, süre, katalizör cinsi ve katalizör/PS oranı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Polimerler karbonun hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik veya inorganik elementlerin çeşitli kombinasyonları ile oluşan ve monomerler olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı kimyasallardır. Polimerlerin üretiminde girdi olarak petrol, doğal gaz, kömür ve bitkiler kullanılmaktadır. Polimerlerin kullanım yerlerine göre; plastikler, kauçuklar, lifler, kaplamalar, yapıştırıcılar, köpükler ve boyalar olmak üzere çeşitli uygulamaları vardır (Karaduman 1998, Saçak 2005).

Polimerlerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunun nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilmesiyle hazırlanan yarı sentetik polimerdir. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Backelad, 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. 1924'de ise Hermann Staudinger'in polimerlerin makromolekül yapısında olduğunu ve doğal kauçuk ile polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu açıklaması ile, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Staudinger, bu çalışmaları ile polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olarak sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur (Aydın 2004).

Plastikler, esas yapıyı oluşturan "polimer" in saf halinden doğrudan üretilebildiği gibi plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine antioksidanlar, antistatik ajanlar, ısı stabilizörler, dolgu maddeleri, birleştirici ajanlar, kaydırıcılar, renklendiriciler, plastikleştiriciler, dayanıklılığı arttırıcılar ve viskozite düşürücüler gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile de üretilebilmektedirler. Bu katkı maddeleri plastiğe son kullanımda özellik verirler ve katkı oranı, cinsi plastiğin kullanım amacına ve cinsine göre değişmektedir. Böylece çok çeşitli tipte plastikler elde edilebilmektedir. (Karaduman 1998, Basan 2001).

Plastikler özellikle ambalaj sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun getirisi olarak da, ambalaj ömrünün çok kısa olması nedeniyle, plastik kısa süre içinde atık

halini almaktadır. Yapılan araştırmalar, Avrupa ülkelerindeki katı atıkların üçte birini ambalaj atıklarının oluşturduğunu, ambalaj atıklarının yaklaşık % 11'inin ise plastikler olduğunu göstermektedir (Ceylan 2006).

Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosetting olmak üzere iki grupta incelenirler. Termoplastikler, termosetting plastiklere göre daha yumuşaktırlar. Termoplastikler, fiziksel olarak zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmayan düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerlerdir. Bu özellikleri nedeniyle kopmaya ve çözücüye karşı dirençleri zayıftır ve uygun çözücülerde çözünürler, ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan haline gelirler. Bunun yanında esneklik, kolay Şekil alma gibi özellikleri vardır. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kez kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmeleridir (Saçak 2005, Kangallı 2007). Bazı termoplastiklerin kimyasal formülleri ve erime noktaları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri (Saçak 2005)

Adı	Kimyasal Formülü	Terime C°
Alçak Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	110
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	126-132
Polipropilen	$[-CH_2-CHCH_3]_n$	160-170
Polistiren	$[-CH_2-CHC_6H_5-]_n$	70-115
Polivinilklorür	$[-CH_2-CHCl-]_n$	75-95
Akrilonitril Bütadien Stiren	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$	105
Stiren Akrilonitril	$[(CH_2-CH)_mCH_2CHCN]_n$	115-149
Polietilen Tereftalat	$[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O-]_n$	250-260
Naylon	$[C_6H_{11}ON]$	256

Termosetting plastikler ise zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ađ-yapı) polimerlerdir. Çapraz bağlardan dolayı ısıya ve/veya çözücüye karşı daha dirençlidirler. Termosetting plastikler hiç bir çözücüde çözünmezler, ısı ile eritilemezler, ısıtıldıkça sertlikleri artar ve kopma çekme gibi fiziksel dayanıklılıkları daha yüksektir. Yeterince

yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunurlar. Bu özelliklerinden dolayı termosetting malzemelerden yapılmış ürünler toplanıp yeniden eritilerek başka ürünler yapılamaz (Karaduman 1998, Saçak 2005).

Çizelge 2.2 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri (Basan 2001)

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

Toplam plastiklerin kullanım ve üretim istatistiklerine bakıldığında termosetting plastikler toplam plastikler içinde yaklaşık % 13 gibi bir değere sahiptir. Geri kalan % 87'lik değer ile termoplastiklerin termosetting plastiklerden daha çok kullanıldığı görülmektedir (Karaduman 1998). Bu oran, yeni çevre ve özellikle Türkiye için Avrupa Birliği'nin termoplastiklerin kullanımını teşvik eden yasalarına göre her geçen gün artmaktadır.

Çeşitli şekillerde sınıflamasını verdiğimiz plastiklerden yalnızca termoplastiklerin geri kazanımı mümkündür. Bunun yanı sıra atık plastiklerin tekrar islenmesi aşamasında plastiklerin sınıflarına göre ayrılıp toplanması hem kolaylık ve ekonomi hem de kaliteli malzeme temini sağlamaktadır (Ceylan 2006). Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Basan 2001).

Polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve polistiren gibi malzemeler tüketim plastikleri olarak bilinmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aşağıda en çok kullanılan bazı termoplastiklerin kullanım alanları verilmiştir. Çalışmamız kapsamında polistiren plastik köpük (PS) daha detaylı olarak incelenmiştir.

Polietilen (PE), kimyasallara dayanıklı, farklı yöntemlerle işlenebilen ve farklı yoğunluklarda üretilen bir polimerdir. En önemli kullanım yeri polimerik film üretimidir. Bunun yanı sıra sera örtüleri, inşaat, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj filmi, enjeksiyon ürünleri, her türlü kablo ve elektrik, elektronik yalıtımlarda, boru, mutfak eşyaları, oyuncaklar, su tankları, vidalı kapaklar ve metal üzerine kaplamalar gibi birçok alanda, ayrıca asit ve baza dayanımlarından dolayı, kimya sanayinde ambalaj ve yüzey kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal direnci iyi olan polipropilen ise elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca yalıtım, film, otomobil parçaları, boru imalatı, metal boruların astarlanması, giyecek, yiyecek ve sigara gibi birçok maddenin ambalajlanmasında, ayrıca polipropilen elyaf örgü ve dokuma sanayii ile halıcılık ve döşemecilik sanayinde kullanılmaktadır.

Polivinil klorür (PVC) de kimyasal direnci iyi sayılabilecek bir polimerdir. Yaygın olarak su temini, dağıtım, sülfürik aside dayanıklı pompaların imali ve tarımsal sulamada kullanılan sert boruların imali, kanalizasyon, kablo kanalları için basınçsız boruların imali, binalarda pencere çerçeveleri, oluk, bina içi süslemeleri, yer karoları, yer döşemeleri, kablo, conta, mutfak eşyası, otomotiv sanayi, gıda ambalajı, şeffaf şişe, ayakkabı, plak, kredi kartı, kimlik kartı, spor eşyaları ve oyuncak yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Karaduman 1998, Aydın 2004, Saçak 2005, Anonim 2008a).

Kullanım alanı yaygın olan bir başka plastik de polietilen tereftalat (PET)'tir. En fazla elyaf yapımında ve gıda endüstrisinde özellikle de içecek ve yağ şişelerinde ambalaj malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir (Ceylan 2006).

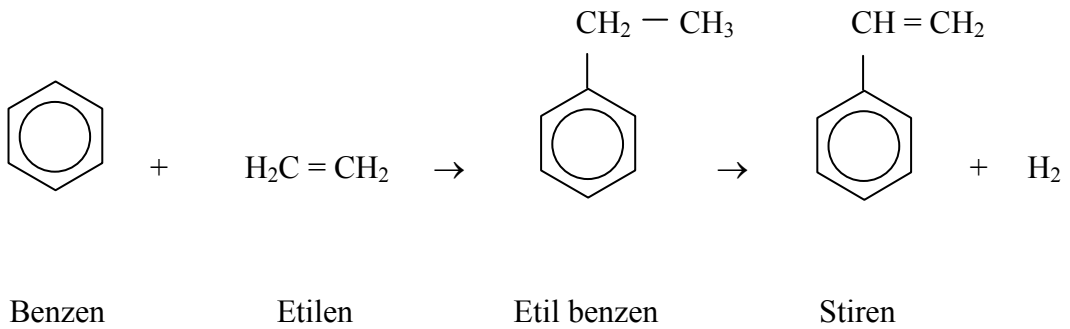
Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS)'in boru, su tesisatı malzemeleri, yiyecek kapları, telefon, otomobil gövde parçaları, koruma amaçlı kaplar, deniz araçları gövdesi ABS ürünlerin kullanıldığı bazı alanlardır (Saçak 2005).

2.1 Polistiren Genel Özellikleri

Polistiren (PS), kırılğan, sert, şeffaf, pahalı olmayan, kokusuz ve işlenmesi kolay bir polimerdir. Stirenin serbest radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilir.



Stiren ise benzen ve etilenden elde edilen etilbenzenin katalitik dehidrasyonu ile üretilir.



Stiren ayrıca akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve stiren-akrilonitril (SAN) kopolimerlerinin üretiminde kullanılan önemli bir monomerdır.

PS, bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir; eterler, ketonlar, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözerler veya etkilerler. UV-ışınları PS'in

bozunmasına neden olur ve bu özelliğinden dolayı uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir. Dış ortamda UV-ışınları ve nem etkisiyle belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır, mekanik özellikleri de zayıflar (Saçak 2005).

Polistiren insan sağlığına zararlı bir etkisi olmadığından, mantar ve bakterilerin üremesine neden olacak bir ortam yaratmadığından, seyreltik asitlere, tuz çözeltilisine ve bazlara karşı dayanıklı olmasından dolayı, yiyecek ve içecek maddelerinin ambalajında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bundan başka film, levha yapımı, çeşitli kaplar, kağıt ve kumaş kaplamaları, köpüklü izolasyon levhaları yapımı, aydınlatma malzemesi, buzdolabı, çamaşır makinesi parçaları, batarya kutuları, radyo – televizyon kasaları, oyuncak, kozmetik kutuları, ilaç ürünleri, teyp makaraları, TV ve radyo bobinleri, mutfak aletleri, röle parçaları, hoparlör parçaları, emniyetli jiletler, elbise askıları ve butadien ile birlikte kopolimeri (SBR, Stiren-butadien ruber) kauçuk ve araç lastikleri üretiminde kullanılmaktadır. PS köpükler, PS'in bir başka uygulama alanıdır. PS köpükler yaygın olarak ambalajlama, ses ve ısı yalıtımı vb. yerlerde tüketilirler. Ayrıca PS'nin, divinil benzen ile stiren yanında çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek, jel geçirgenlik kromatografisi ve iyon değiştirici reçinelerde kullanılması gibi sınırlı kullanım alanları da vardır. (Karaduman 1998, Saçak 2005).

2.2 Plastik Atık Kaynakları

Sanayileşmenin ve sosyal yaşam koşullarının sürekli ileriye gittiği günümüzde, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almaya başlamıştır. Çevre kirliliğinde özellikle önemli bir yere sahip olan katı atıklar, son yıllarda kamuoyunun da dikkatini büyük ölçüde çekmeye başlamış ve birçok ülkede kriz noktasına ulaşmıştır. Başta endüstrileşmiş ülkeler olmak üzere pek çok ülkede bu atıkların oluşturduğu çevre kirliliğini önlemenin yanında geri kazanarak ekonomiye katkı sağlanması da amaçlanmaktadır.

Katı atıkları anorganik ve organik kökenli olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Anorganik kökenli katı atıklar grubunda yer alan demir, bakır, çinko ve alüminyum gibi çeşitli metaller ile cam ve seramik gibi atıkların geri kazanılması uzun yıllardan beri

gerçekleştirilebilmekte olup değerlendirilebilmeleri daha kolay olmaktadır. Organik kökenli katı atıklar içerisinde ise plastik atıklar çok önemli bir yer tutmaktadır. Evsel ve endüstriyel amaçlı birçok malzemenin, özellikle de bir defa kullanılıp atılan ambalaj malzemelerinin yapımında kullanılan plastikler, katı atıkların yaklaşık olarak ağırlıkça % 10'unu (hacimce % 30) oluşturmaktadır (Hanoğlu 1995). Plastik atıklar kaynaklarına göre iki sınıfta incelenebilir; proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar.

Plastik imalathaneleri ve fabrikalarında üretim yapılırken, üretim hatasından veya üretilen malzemelerin çapaklarının alınmasından kaynaklanan atıklar proses atıklarıdır. Bu şekilde oluşan atıklar, genelde temizdirler ve toplam atığın yaklaşık % 10'unu oluştururlar.

Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; süper marketler, alış-veriş merkezleri, ev atıkları gibi kentsel atıklar, ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sektörlere göre sınıflandırılabilir. Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam, inşaat, ziraat, tekstil vb. atıklar gibi katı atıklar da bulunmaktadır. Katı atıklar içinde plastikler hem miktar olarak hem de hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır (Karaduman 1998). Batı Avrupa'da katı atıklar ağırlıkça % 9.1 oranında plastik içermektedir. Bu da Batı Avrupa'da her yıl 13 milyon ton'dan daha fazla plastik atık üretildiğini göstermektedir. Bununla birlikte kentsel katı atık plastikleri için geri dönüşüm oranı % 10 civarındadır (Williams ve Slaney 2007).

Çizelge 2.3'de Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı görülmektedir. Başta ambalaj sektörü olmak üzere yapı malzemeleri, elektrik- elektronik, tarım, otomotiv ve giyim sektörü atıkları önde gelen atık kaynaklarındandır (Anonim 2008a).

Çizelge 2.3 Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı (Anonim 2008a)

Sektör	%
Ambalaj	36
Yapı Malzemeleri	23
Elektrik	10
Tarım	6
Giyim ve ayakkabı	4
Otomotiv	4
Diğer	17

Ülkemizde kentlerde toplanan katı atıklarla ilgili bazı rakamlar ileri sürülmekte ve bu rakamlara göre 1960’lı yıllarda üretilen katı atık miktarının yılda 3-4 milyon ton olduğu, bugün ise yılda 15 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye’de Ataköy projesi ve Bursa geri kazanım projesi gibi projeler sayesinde bugün kağıt, plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların % 40-60 oranında toplanarak geri kazanılabilmektedir (Alagöz 2002).

Ankara’da kişi başına ortalama 360 kg kentsel atık tespit edilmiştir. Ankara ilinde üretilen katı atıkların miktarları, özellikleri ve bileşenleri mevsimsel ve bölgesel farklılıklar göstermektedir. Türkiye’de kişi başına üretilen ortalama katı atık miktarı olan 1,34 kg ve Ankara’nın nüfusu dikkate alındığında Ankara’da günde yaklaşık $(4.500.000 \times 1,34)$ 6000 ton çöp oluşmaktadır. Çizelge 2.4’de Ankara atık kompozisyonu görülmektedir. Mamak Mevkii’nde bulunan ve 1980 yılından beri katı atık döküm alanı olarak kullanılan düzensiz depolama alanı 49 yıllık bir süre için ITC Invest Trading Consulting AG firmasına ihale edilmiş ve bu firma tarafından alanın rehabilitasyonu yapılarak, katı atıklardan geri kazanılabilir atıkların ayrılması için ambalaj atıkları ayrıştırma tesisi kurulmuştur. Ayrıca Sincan Çadırtepe Mevkiinde bulunan katı atık depolama alanında da ambalaj atıkları ayrıştırma tesisi kurulmuş evsel nitelikli katı atıkların kontrollü olarak depolanması, geri kazanılması ve bertaraf

edilmesi amacıyla Ankara Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü koordinasyonunda bir çalışma başlatılmıştır. “Ankara Katı Atık Yönetimi Projesi”ni yürüten ITC Invest Trading Consulting AG firması tarafından atık karakterizasyonuna göre geliştirilen ve tasarlanan tesislerde cam, metal, plastik, kağıt, karton, alüminyum, PET, sac-demir gibi 15 ayrı cinse göre atıkların ayrıştırılması yapılmakta ve geri kazanımı sağlanmaktadır (Anonim 2008b).

Çizelge 2.4 Ankara atık kompozisyonu (Anonim 2008b)

Atık cinsi	Yüzde(%)	Atık cinsi	Yüzde(%)
Kağıt	0.57	Alüminyum	0.07
Cam	0.55	Pet	0.80
Metal	0.30	Maden	0.06
Plastik	3.21	Organik atık	50-60
Sac-demir	0.10	Diğer	34.34

Ankara’da atık geri kazanımı olarak; ambalaj atıkları geri kazanımı, 1. ve 2. Kategori atık madeni yağ geri kazanımı, tehlikeli atık geri kazanımı, bitkisel atık yağ geri kazanımı ve hafriyat atıkları geri kazanımı gerçekleştirilmektedir.

Ambalaj ve Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği kapsamında ambalaj atıklarının (kağıt, karton, metal, plastik vs.) kaynağında evsel atıklardan ayrı olarak toplanması ve tekrar kullanılması hedeflenmektedir. Yönetmeliğin temel amaçlarından birisi olan ambalaj atıklarının kaynakta ayrı toplanması çalışmalarına Ankara’da da başlanmıştır. Bu çalışmalar sayesinde oluşan kağıt-karton, plastik, cam gibi geri kazanılabilir atıklar artık çöp döküm alanına gitmeden kaynağında toplanacaktır. Ankara’da 4 adet ambalaj atıkları geri kazanım, 5 adet toplama-ayırma tesisi faaliyet göstermektedir (Anonim 2008b). Çizelge 2.5’de Ankara ilinde 2008 yılında mevcut olan geri kazanım ve toplama-ayırma tesisleri verilmiştir.

Çizelge 2.5 Ankara ilinde 2008 yılında mevcut olan geri kazanım ve toplama-ayırma tesisleri (Anonim 2008b)

	Tesisin Adı	Faaliyet Konusu
1	Çankaya Katı Atık Mad. Geri Dön. Tem. İnş. Mak. San. Ltd. Şti.	Plastik GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ
2	Bircanlar Katı Atık Geri Dönüşüm Tem. Nak. Tur. Tic. Ltd. Şti.	Plastik GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ
3	Bircanlar Katı Atık Geri Dönüşüm Tem. Nak. Tur. Tic. Ltd. Şti.	Cam, Plastik, Metal, Kağıt, Kompozit TOPLAMA AYIRMA TESİSİ
4	ITC, (Tesis Sahibi: ABB)	Cam, Plastik, Metal, Kağıt, Kompozit TOPLAMA AYIRMA TESİSİ
5	Serdar Mühendislik Müşavirlik İnş. San. ve Tic. Ltd. Şti.	Cam, Plastik, Metal, Kağıt, Kompozit TOPLAMA AYIRMA TESİSİ
6	Simat Mak. Pet. Gıd. K.A.T.G.K.T. ve İ.İ.P. ve Tic. Ltd. Şti.	Cam, Plastik, Metal, Kağıt, Kompozit TOPLAMA AYIRMA TESİSİ
7	Mira Geri Dönüşüm Müh. Eml. San. Tic. Ltd. Şti	Cam, Plastik, Metal, Kağıt, Kompozit TOPLAMA AYIRMA TESİSİ
8	Ankaş Atık Kağıt İmalat San ve Tic A.Ş.	Kağıt, Kompozit GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ
9	Şahinler Metal San. ve Tic. A.Ş.	Alüminyum GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ

2.3 Plastik Geri Kazanımı

Günümüz dünyasında plastikler modern toplumların günlük yaşamlarında temel katkılar sağlamakta bunun getirisi olarak her yıl plastik miktarındaki üretim ve tüketim miktarı artmaktadır (Pinto 1999a). Çevre bilincinin artmasıyla ve etkin kaynak kullanımı bakımından plastik atıkların geri kazanımı oldukça önem kazanmıştır. Bu nedenle pek çok ülkede bu tür malzemelerin bir şekilde değerlendirilmesine ve geri kazanımına yönelik çalışmalar gittikçe yoğunlaşmış durumdadır.

Yapılan çalışmalarda yüksek geri dönüşüm teknolojisi kullanılarak, yüksek değeri olan ürünlerin üretimi ile muhtemel ekonomik başarının artırılması amaçlanmaktadır. Bu tür prosesler kimyasal ve ısı metotlarla geri dönüşümü kapsamaktadır. Bu şekilde ileri teknoloji yolu ile plastik atıkların geri kazanılması gaz ve yağ içinde plastik polimerin hidrokarbonlara dönüşümünü içerir. Hidrokarbonlar ve işlenmemiş plastikler, 1. derece yakıt veya kimyasal üretimi için petrokimya endüstrisinde tekrar geri kazanılabilir (Williams ve Bagri 2004).

Günümüzde kağıt, metal ve cam gibi katı atıkları oluşturan geri kazanım uygulamalarının çok yaygın kullanımına karşın katı atıklar içinde önemli bir yüzdeye sahip plastikler, oluşan atığa göre ancak çok küçük oranlarda bölgesel değerlendirmelere tabi tutulmaktadır. Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin değerlendirilmesi incelendiğinde üç ana yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bunlar; kendi içinde birincil ve ikincil geri kazanım olarak ayrılan mekanik geri kazanım, kimyasal geri kazanım olarak adlandırılan üçüncül geri kazanım ve enerji (dördüncül) geri kazanım yöntemleridir.

2.3.1 Mekanik geri kazanım

Mekanik geri kazanımın ilki olan birincil geri kazanım yöntemi genelde termoplastikler için kullanılmaktadır. Atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere eşdeğerde ürünlerin elde edilmesi temel amaçtır. Birincil geri kazanım yönteminde atık

plastikler mekanik kıyıcılarla boyutları küçültülmekte, orijinal plastiklerle karıştırılıp tekrar işlenmektedir. Bu yöntemde özellikle, proses atıkları ve özellikle imalat esnasında büyük ambalajların açılması sonucunda oluşan temiz olarak toplanabilen kullanım sonrası atıklar kullanılmaktadır. Bu tip atıkların geri kazanılması hem ucuz hem de basittir.

İkincil geri kazanım yöntemi ise, atık plastikten orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalite mamul üretimine yönelik geri kazanımdır. Burada kullanım sonrası kirlenmiş plastik atıklar, temizleme, kurutma vb. işlemlerden sonra bir kıyıcıyla küçük boyutlara getirilerek tekrar işlenmektedir. Yöntem genel olarak imalatta polimerin içine fazla katkı maddesi katılan ve sera örtüleri, gübre torbaları gibi kullanım sonrasında kirlenmeden dolayı kalitesinde düşmeler olan plastik atıklara uygulanmaktadır. İkincil geri kazanım ile elde edilen plastikler genel olarak ikinci sınıf kalitesiz mamullerin üretiminde kullanılmaktadır.

2.3.2 Kimyasal geri kazanım

Üçüncül geri kazanım olarak da adlandırılan kimyasal geri kazanımda temel amaç, plastik atıkların kimyasal işlemlere tabi tutularak bozundurulması ve çeşitli kimyasallar veya değerli hammaddelerin üretilmesidir. Geliştirilen bu yöntemle atık polimerler temel petrokimyasal ürünlere veya sıvı yakıt türü yeni kimyasallara dönüştürülebilmektedirler. Son yıllarda kimyasal geri kazanım yöntemi ile plastiklerin değerlendirilmesi üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir bölümünü piroliz yöntemi kullanılarak yapılan kimyasal geri kazanım oluşturmaktadır (Karaduman 1998, Altın 2005).

2.3.3 Enerji geri kazanım

Enerji geri kazanım yönteminde plastikler enerji elde edilmesi amacıyla yakılırlar. Diğer taraftan atıkların yakılmasıyla oluşan toksik gazlar insan sağlığını tehdit

etmektedir. Özellikle son yıllarda çıkan çevre kanunları ve diğer yaptırımlar nedeni ile bu yöntem pek fazla tercih edilmemektedir.

Geri kazanım yöntemlerini değerlendirecek olursak, birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri ekonomik olarak avantajlı görünmektedir ancak plastiklerin tekrar eritilip şekillendirilmesi sırasında esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan özelliklerinde düşme olmaktadır (Karaduman 1998). Ayrıca geri kazanım sırasında plastiğin içine eser miktarda dahi olsa karışan safsızlıklar plastiğin özelliklerini bozmakta, kullanılmış olan plastikler belirli bir tekrardan sonra artık geri kazanılamaz hale gelmektedir (Karayıldırım 2001, Altın 2005). Enerji geri kazanım yönteminde ise plastik atıkların yakılması, hem kaynak israfı hem de yakma esnasında baca gazı ile sürüklenen ve zararlı etkileri bulunan gazların giderilmesi ve kontrolü pahalı yatırımlar gerektirir. Kimyasal geri kazanım ise, gerek çevresel gerekse ekonomik olarak çok sorunları olmasına rağmen gelecek vadeden bir yöntemdir. Bu nedenle günümüzde üzerinde en çok çalışılan yöntem kimyasal geri kazanım yöntemidir.

Kimyasal geri kazanımda uygulanan başlıca yöntemler; ısıl parçalama, hidroliz, metanoliz, glikoliz olarak sıralanabilir. Isıl parçalama işlemleri, çözücülü veya çözücüsüz ortamda ısıl parçalanma olarak iki ana gruba ayrılabilir. Parçalanma işlemleri çözücülü veya çözücüsüz olarak vakum altında, basınç altında, inert, indirgen (hidrojen) veya yükseltgen (oksijen), katalitik ve katalitik olmayan ortam kullanılarak değişik şekillerde uygulanabilmektedir.

Çözücüsüz ortamda yapılacak ısıl parçalanma genelde “piroliz” olarak adlandırılır. Piroliz ortamı çalışma koşullarında inert, indirgen veya oksidatif ortam olabildiği gibi bu çalışmalar katalizör kullanılarak veya katalizör kullanmadan da yapılabilir (Karaduman 1998).

2.4 Piroliz

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemidir. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Piroliz yöntemi, ısıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

Yavaş pirolizde maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatler hatta günler sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizin en belirgin özelliği ise ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında milisaniye-saniye mertebesinde olan kalış süresidir. Çabuk pirolizi etkileyen parametreler, maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir.

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından da çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir ve reaksiyonlar karbonize olmuş katı kalıntı kalana dek sürdürülebilir. Pirolizle parçalanan plastiğin yapısına bağlı olarak parçalanma neticesinde elde edilen ürün dağılımı (katı, sıvı, gaz) farklılıklar göstermektedir. Bundan dolayı her bir plastik ayrı ayrı bozundurulurken dönüşüm parametrelerinin etkisi incelenmelidir.

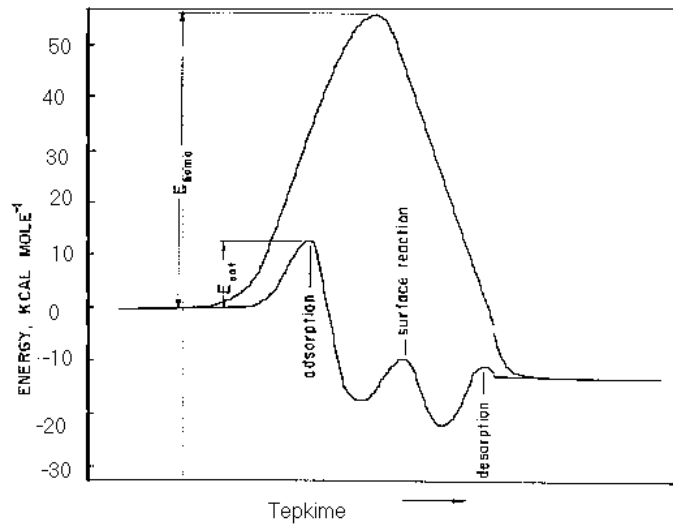
Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Sonuç olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı

ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre uygun sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir (Karaduman 1998).

2.5 Katalizörler

Kimya proseslerinin büyük bölümü katalitik olarak gerçekleştirilmektedir. Katalizörler hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır (Gürel 2001). Ancak katalizör olarak kullanılan aktif madde genellikle pahalıdır. Bu nedenle bu maddeler yüksek yüzey alanına sahip taşıyıcılar ile desteklenmişlerdir. Ticari bir katalizörde, amaçlanan tepkime için katalizör bileşenleri ve bunların derişimleri önemlidir.

Katalizör bir kimyasal tepkimede dengeye yaklaşım hızını arttıran fakat tepkimede sürekli yer almayan maddelere denir. Kimyasal bir madde olan katalizör, tepkimede sürekli yer almaz ve tepkimeyle değişime uğramaz.



Şekil 2.1 Katalitik tepkime yolu (Richardson 1999)

Katalizörsüz tepkimeler genel olarak oldukça düşük hızda gerçekleşmektedir ve Katalizör varlığında tepkime adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ve desorpsiyon adımlarını içerir. Tepkimeyi belirleyen adım adsorpsiyon adımıdır ve aktivasyon enerjisi daha düşüktür. Şekil 2.1’de katalizörün tepkime aktivasyon enerjisine etkisi gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, katalizör tepkime aktivasyon enerjisini azaltarak dengeye yaklaşım hızını arttırmaktadır. Tepkimenin başında ve sonunda entalpi ve denge dönüşümü değişmez (Richardson 1999).

İkinci olarak, katalizör denge sabiti K_r ’yi değiştirmez. Katalizör ileri ve geri tepkimenin her ikisini de hızlandırır. Bu tersinmez tepkimelerde önemli olmasına rağmen tersinir durumlarda da etkilidir.

Üçüncü olarak, katalizör birden çok tepkimenin yer aldığı karışımlarda, tepkimelerden yalnız birini hızlandırır. Aktiviteye ilaveten ürün seçimliliğini de iyileştirir.

Bir katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktant-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Fakat bu etkileşim katalizör yüzeyi hariç yapısında herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. Bu nedenle katalizör, reaktant ve ürün arasında bir uygunluk olmak zorundadır (Gürel 2001).

Katalizörler tepkime ortamında bulunuşlarına göre homojen, enzim ve heterojen katalizörleri olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizörler kullanım kolaylığı açısından endüstriyel ve ekonomik alanlarda tercih edilmektedir. Ancak, gıda, ilaç gibi yüksek saflıkta ürün gerektiren sanayi dallarında homojen ve enzim katalizörler de kullanılmaktadır.

a. Homojen katalizörler

Proseste katalizörler, girdiler ve ürünler aynı fazdadır. Genelde girdi ve katalizörler sıvı fazdadır. Tepkime molekül ve ligandlar arasında kompleksleşme ve yeniden düzenleme

ile meydana gelir. Tepkimelerde istenen ürünler yüksek verimdedir ve mekanizmalar kolay tanımlanan türdendir. Ancak katalizörün homojen karışımdan ayrılması ek bir zorluk gerektirmektedir. Bu nedenle, homojen katalizörlerin endüstriyel uygulamaları sınırlıdır ve genelde ilaçlar ve besinler gibi özel kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır.

b. Enzim katalizörleri

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

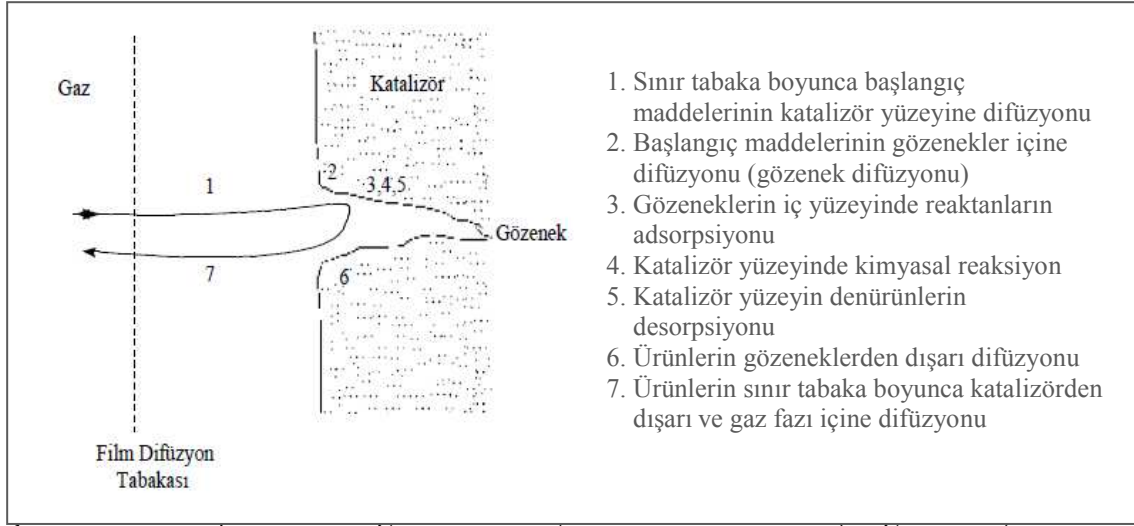
c. Heterojen Katalizörler

Bu sistemlerde girdiler ve katalizörler farklı fazlarda yer alır. Çoğunlukla katı katalizörler ve gaz ya da sıvı girdiler kullanılır ve tepkimeye giren maddelerle yalnızca yüzeyde temas ederler. Diğer katalizörlerle kıyaslandığında, heterojen katalizörler ticari kullanıma uygundur. Kolay hazırlanmış katı katalizör pelletleri girdi akış hızı boyunca reaktörlere doldurulması basit ve ılımlı işletme koşullarının bulunması nedeniyle sanayide tercih edilmektedir. Kontrolü iyi, ürün kalitesi yüksektir.

Heterojen katalizörler, yığın katalizörleri olabileceği gibi destekli katalizörler de olabilmektedir. Destekli katalizörler metaller gibi katalitik aktif metallerin az miktarlarda destek denilen çoğunlukla katı inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destekler halka, tane ve tanecik şeklinde özel yapılara sahip olabilirler (Gürel 2001).

Heterojen katalitik reaksiyonlar kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşmaktadır. Katalitik prosesin oluşması için başlangıç maddeleri katalizöre

taşınmalıdır. Böylece gerçek kimyasal reaksiyondan ayrı olarak difüzyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri tüm reaksiyonların ilerlemesi için önem kazanır (Gürel 2001). Şekil 2.2’de gözenekli katalizör üzerinde katalitik gaz reaksiyonunun en basit hali gösterilmektedir (Hagen 1999).



Toz olarak üretilmiş katalizörler, kullanım alanına göre farklı şekil ve büyüklükte olabilir. Bunlara bazı örnek olarak pelletler (2-10 mm çap, silindirik veya çok homojen halkalar), ekstruder (düzensiz uzunlukta), küreler (1-20 mm çap), granüller, flakeler, tozlar (çap < 100µm) verilebilir (Richardson 1999).

2.5.1 Heterojen Katalizör bileşenleri

Bazı maddeler tek bileşenli katalizör olarak kullanılabilirdiği gibi heterojen katalizörlerin çoğu üç bileşen içerirler. Bu bileşenler: (a) aktif bileşenler, (b) destekler ve (c) promotörlerdir. İyi bir katalizörün hazırlanmasında bu üç bileşen Şekil 2.3’de verildiği gibi bir üçgenin kenarları gibi düşünülebilir. Bunların koordineli bir şekilde ayarlanmasıyla yüksek aktivite, seçicilik ve uzun ömürlü katalizörler geliştirilebilir.

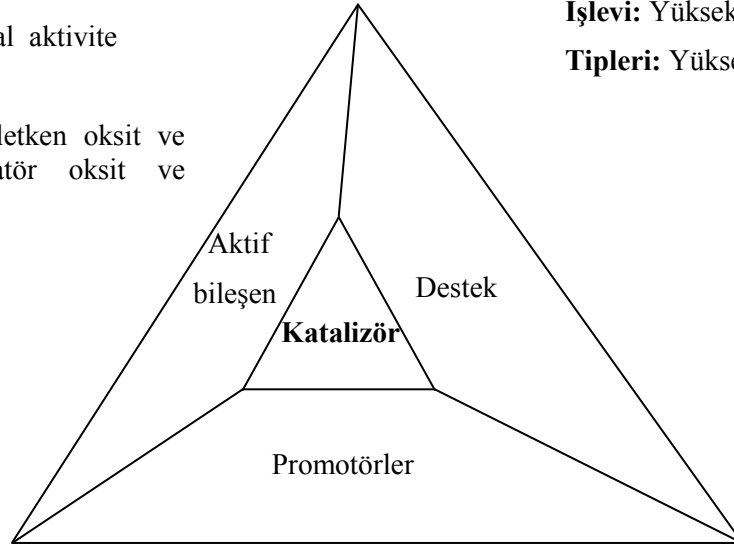
İşlevi: Kimyasal aktivite

Tipleri

Metaller, yarıiletken oksit ve sülfidler, izolatör oksit ve sülfidler

İşlevi: Yüksek yüzey alanı

Tipleri: Yüksek e.n. oksitler



İşlevi: Destekde: yapısal; aktivite inhibisyonu ve aktivite artışı

Aktif bileşende: elektronik; morfolojik ve zehirlenme

Şekil 2.3 Katalizör bileşenleri (Richardson 1999)

Doğru hazırlanmış katalizör; istenen maddeye yüksek aktivite ve kararlılık göstermelidir. Yüksek aktivite ve seçicilik, pellette aktif merkezlerin oluşturulması ve gerekli yüzey alanın hazırlanması için doğru kimyasal bileşenlerin seçilmesiyle sağlanır.

a. Aktif bileşenler

Aktif bileşenler temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör hazırlamanın ilk adımındır. Çizelge 2.6'da çeşitli aktif bileşenler ve kullanıldığı tepkimeler verilmiştir.

Çizelge 2.6 Çeşitli aktif bileşenler ve kullanıldığı tepkimeler (Richardson 1999)

Aktif Bileşen	İletkenlik/Tepkime türü	Tepkimeler	Örnekler
Metaller	İletkenler Redoks	Hidrojenasyon Hidroliz Oksidasyon	Fe,Ni,Pt Pd,Cu,Ag
Oksitler ve Süfitler	Yarıiletkenler Redoks	Seçimli hidrojenasyon Hidroliz Oksidasyon	NiO, ZnO, CuO Cr ₂ O ₃ , MoS ₂
Oksitler	İzolatörler Karbonyum iyonları	Polimerizasyon İzomerizasyon Kraking Dehidratasyon	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ,MgO SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeolitler

b. Destekler

Destekler aktif metal miktarını azaltmak, katalizörde istenilen ısı, mekaniksel ve fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. Katalizörler için kullanılan destekler yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. En iyi bilinen destekler metal oksitlerdir. Oksitler seramik maddeler gibi yüksek erime noktasına sahip taşıyıcılardır. Bunların bir listesi Çizelge 2.7’de verilmiştir. Çizelge 2.7’de verilen desteklerden en yaygın kullanılanları; γ -Al₂O₃, SiO₂, C (aktiflenmiş), çift atomlu killer, SiO₂-Al₂O₃.

Çizelge 2.7 Destek olarak kullanılan yüksek erime noktalı taşıyıcılar (Richardson 1999)

Oksit	Erime sıcaklığı, °C	Tür
MgO	3073	Baz
CaO	2853	
Ca ₂ SiO ₄	2407	
BaO	2196	
Ca ₃ SiO ₅	2173	
ThO ₂	2323	Amfoterik
ZrO ₂	2988	
CeO ₂	2873	
Cr ₂ O ₃	2708	
La ₂ O ₃	2588	
α-Al ₂ O ₃	2318	
TiO ₂	2113	
MgAl ₂ O ₄	2408	Nötür
MgCr ₂ O ₄	2300	
ZnCr ₂ O ₄	2173	
ZnAl ₂ O ₄	2100	
CaSiO ₃	1813	
γ-Al ₂ O ₃	2318	Asidik
SiO ₂	1973	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1818	

c. Promotörler

Promotörler katalizörde istenen aktivite, seçimlilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenir. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir. Promotörlere örnek olarak KF, Pd ve Pt verilebilir.

2.6 Kaynak Özetleri

Literatürde plastik atıkların değerlendirilmesi ile ilgili olarak çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar daha çok plastik atıkların ısıl veya katalitik bozundurulması, bozundurma şartlarının ve oluşan ürün dağılımının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır.

Xie vd. (2008), K_2O/Si -MCM-41 katalizörünün polistirenin (PS) pirolizi üzerinde katalitik özelliklerini araştırmışlardır. K_2O/Si -MCM-41, CaO, Si-MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörlerini kullanarak yapılan deneysel çalışma sonucunda K_2O/Si -MCM-41 katalizörünün en iyi katalitik aktiviteye ve seçiciliğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir. En uygun piroliz koşullarını ağırlıkça % 9 K_2O , 400 °C reaksiyon sıcaklığı, 0.02 katalizör/PS oranı ve 0.05 saat reaksiyon süresi olarak belirlemişlerdir. Bu şartlar altında toplam PS dönüşümünü % 90.53, sıvı ürün verimini % 85.67, stiren miktarını % 60.02 olarak bulmuşlardır.

Lee vd. (2003), yapmış oldukları çalışmada polistirenin katalitik pirolizi üzerinde sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Polistiren atıktan değerli kimyasallar ve stiren monomeri üretimi için 0.0508 m çapında ve 1.5 m uzunluğunda akışkan yatak reaktör ve ürün içindeki stiren monomerinin seçiciliğini ve miktarını arttırmak için Fe_2O_3 , BaO ve HZSM-5 (Si/Al = 30) katalizörlerini kullanmışlardır. Deneysel çalışma sonucunda, sıcaklık, gaz akış hızı ve reaksiyon süresinin etkilerini incelemişlerdir. Fe_2O_3 katalizörünün BaO ve HZSM-5 katalizörlerine göre ürün verimliliğini daha fazla arttırdığını tespit etmişlerdir. En uygun piroliz koşulları reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 20 dk. ve toplam gaz akış hızı 3.6 m³/saat olarak bulmuşlardır.

Shah vd.. (2009) yapmış oldukları çalışmada lastik atıkların katalitik pirolizi üzerinde katalizör tipi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve sıvı ürün miktarı parametrelerini araştırmışlardır. Katalizör olarak SiO_2 (asidik), Al_2O_3 (bazik) ve Al_2O_3/SiO_2 (asidik ve bazik) katalizörleri kullanılmışlardır. Lastik atığı 5 - 10 mm genişlikteki parçalara ayırarak katalizör ile birlikte ısıya dayanıklı cam tüp içine koymuşlar ve cam tüpü de

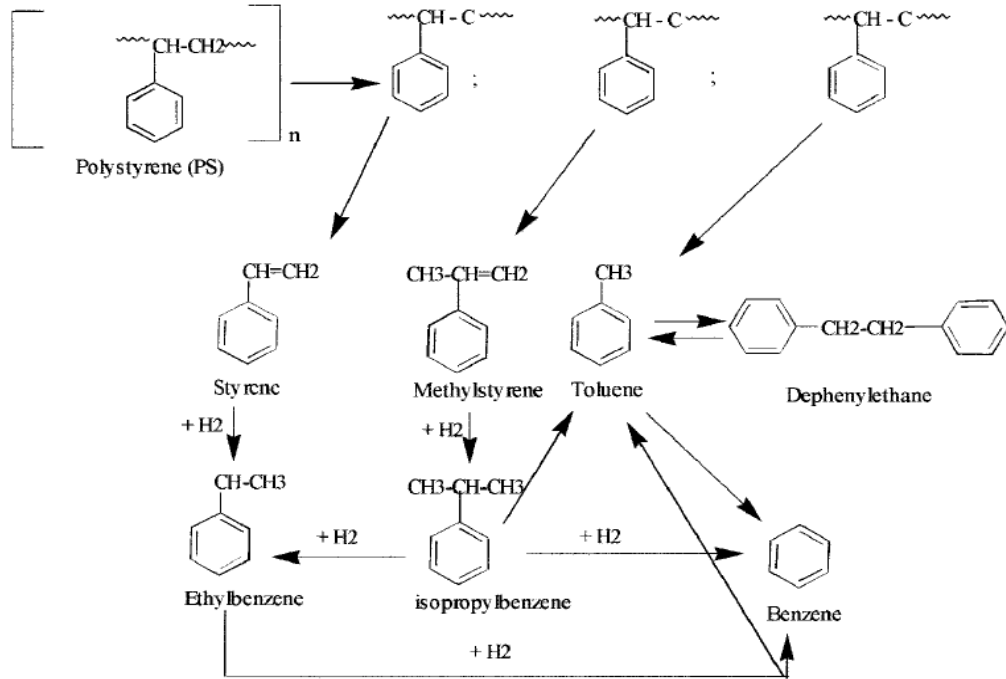
kesikli reaktör içine yerleştirmişlerdir. Deneysel çalışmayı 300 - 400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişler ve sıcaklığın artması ile gaz ürünlerde artış gözlemlemişlerdir. Diğer katalizörlere karşın Al₂O₃ katalizöründe daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Maksimum sıvı ürünü ise 400 °C'da SiO₂ katalizörü ile elde etmişlerdir. Ağırlıkça gaz ürün miktarını Al₂O₃ katalizör kullanımında % 20.9, SiO₂ katalizör kullanımında % 15.5, Al₂O₃/SiO₂ katalizör kullanımında % 5.0 olmuştur. Ağırlıkça sıvı ürün miktarı ise SiO₂ katalizör kullanımında % 28.2, Al₂O₃ katalizör kullanımında % 23.2, Al₂O₃/SiO₂ katalizör kullanımında % 14.8 olarak bulmuşlardır.

Karaduman vd. (2001), çabuk piroliz çalışmasında PS atıkları serbest düşmeli kuvars bir reaktörde vakum altında bozundurmışlardır. 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 ve gaz ve toplam ürün miktarında artış olduğunu belirlemişlerdir. Plastik atık partikül boyutunun küçülmesi ile gaz ve toplam ürün miktarında artış görmüşlerdir.

Karaduma vd. (2002a), PS'nin çeşitli çözücülerde ısıl bozunmasını incelemişlerdir. Çalışmada bir otoklav sistemi kullanılmıştır. PS plastik atıklar alifatik, silik ve aromatik çözücülere örnek olmak üzere sırası ile n-heptan, siklohegzan ve toluen ortamında ısıl bozundurulmuştur. 400 °C'da çözücüsüz olarak yapmış oldukları deneysel çalışmada % 32 katı atık, % 46.8 sıvı ürün, % 21.2 gaz ürün ve toplam dönüşüm % 68 olarak elde etmişlerdir. Çözücü/PS oranını 2/1 ve 10/1 arasında kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda çözücü kullanımının sıvı ürün verimini iki katına çıkarttığını, katı atık miktarının % 5'in altına düştüğünü ve toplam dönüşümün % 95'in üzerine çıktığını gözlemlemişlerdir. Çözücü/PS oranının 1/1 civarında olduğu zaman reaktör duvarlarında karbonize olmuş kalıntılar tespit etmişlerdir. Çözücü/PS oranının 2/1 ve sıcaklığın 350 °C – 400 °C aralığında olduğu deneysel çalışma sonucunda ise dönüşüm üzerinde sıcaklığın belirsiz bir etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Gaz kromatografi analizlerine göre çözücü olarak siklohegzan kullanımı ile sıvı ürün olarak etilbenzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin,

1,1-bisiklohegzil, 2-siklohegzil etil benzen, çözücü olarak toluen kullanımı sonucu etil benzen, metil etil benzen, 1-fenil naftalin propil benzen, 1,2-dimetil benzen olmak üzere metan, C₂ - C₄ gibi gaz ürünler elde etmişlerdir.

Karaduman (2002b), yapmış olduğu çalışmasında ise 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 < ısıl < fenol < kinon < naftalin sırasıyla arttığını gözlemlemiştir. Şekil 2.4'de PS'nin bozunma mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.4 PS'nin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin oluşum aşamaları

Scott vd. (1990), plastik atıklardan sıvı yakıtların elde edilmesi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışma, kesikli bir reaktör sisteminde, çözücülü ortamda, zeolit katalizörü üzerinde, 350 - 450 °C sıcaklık aralığında ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bozunmuş büyük moleküllü hidrokarbonların kaynama noktalarının 525 °C'ın altında olduğunu belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalarda, polipropilen ayrı ayrı ve karışım halinde reaktöre beslenmiştir. Deneysel çalışmalarda, plastiğin toplam olarak gaz ve sıvıya dönüşüm oranının genelde % 90-98 arasında gerçekleştiği belirtilmiştir. % 20-55 arasındaki oranın gaz ürün olduğu ve büyük miktarda propilen ve bütilen içerdiği, kalan ürünlerin % 32-70 arasındaki oranında alınan yağ veriminin temelde hafif hidrokarbonlardan oluştuğu ileri sürülmüştür. Bunun yanında çok az miktarda distillenemeyen koklaşma ürünü gözlenmiştir. Karışık plastik beslemenin yüksek dönüşümde fazla etkili olmadığı ifade edilmiştir.

Zhang vd. (1995), polistirenin stirene ısıl ve katalitik bozundurulması üzerinde çalışmışlardır. Katalizör olarak katı asidik ve bazik katalizörler kullanmışlardır. Çalışmalarında PS'nin pirolizini paslanmaz çelik bir akışkan reaktör kullanarak 623 K'de 3 saat sürede gerçekleştirmişlerdir. 15 g PS parçacıklarını reaktörün altına ve 1.5 g toz halindeki katalizörü reaktörün çapı boyunca devam eden katalizör yatağına, PS parçacıklarının hemen üstüne, yerleştirmişler ve reaktörün altından 50 ml/dk akış hızıyla N₂ gazı besleyerek ısı ile bozulan ürünlerin buhar fazının katalizör yatağından geçmesini sağlamışlardır. Isıl parçalanma sonucunda elde ettikleri gaz ve sıvı ürünleri sırası ile Shimadzu GC-8A gaz kromatografisi ve HP-5890 gaz kromatografisi ve süper kritik sıvı kromatografisi (SFC) cihazlarında analizlemişlerdir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre BaO katalizörünün polistirenin stiren monomer ve dimerine dönüşümünde % 85'den daha fazla olmak üzere en etkili katalizör olma eğiliminde olduğunu tespit etmişlerdir. En iyi sonuçların ağırlıkça % 10 BaO katalizörü kullanarak % 76.4 stiren içeren % 92.7 sıvı ürün eldesi olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak toz halindeki BaO katalizörünü polistiren atıkların kimyasal geri dönüşümü için en etkili katalizör olarak belirlemişlerdir.

Williams vd. (2004), polistirenin ısı ve katalitik pirolizi üzerine çalışmışlar, elde edilen ürünlerin bileşimlerini, verimlerini ve katalizörün etkilerini incelemişlerdir. Çalışmayı sabit yataklı, 37 mm çapında 400 mm uzunluğunda, piroliz ve katalizör bölümü paslanmaz çelikten olmak üzere iki kısımdan oluşan bir reaktörde yavaş piroliz şartlarında gerçekleştirmişlerdir. 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 N₂ gazı da kullanarak katalizör üzerinden geçmesini sağlamışlardır. Elde edilen gazları su soğutmalı ve CO₂/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 C₁-C₄ arası hafif hidrokarbonlar ile sıvı ürün olarak stiren miktarı fazla olmak üzere aromatik hidrokarbonlar elde etmişlerdir. Sonuç olarak katalizör veriminin ve katalizör sıcaklığının artırılması ile sıvı ürün veriminin düştüğünü ve gaz ürün verimi ile katalizör üzerinde oluşan karbonize kok miktarının arttığını tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra, PS'nin pirolizi ile stiren miktarının fazla bulunduğu aromatik bileşiklerin yüksek miktarda olduğunu ancak katalizörsüz ortamda daha yüksek konsantrasyonda stiren eldesinin mümkün olduğunu belirlemişlerdir.

Liu vd. (2000), PS'nin pirolizi ile stiren monomeri ve gaz ürün eldesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarını akışkan yataklı reaktörde (60 mm çapında 150 - 200 mm uzunluğunda), 450 - 700 °C sıcaklık aralığında ve taşıyıcı gaz olarak N₂ gazını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Akışkan yatak reaktörünü N₂ gazı ile temizledikten sonra 3x4 mm büyüklüğünde PS parçacıklarını reaktöre beslemişler ve elde ettikleri ürünleri Hewlett Packard 5890 gaz kromatografide analizlemişlerdir. Gaz ürünlerin ağırlıkça yüksek miktarda etilen ve propilen olduğunu ve sıcaklık artışı ile gaz veriminin arttığını belirlemişlerdir. Sıvı ürün olarak ise stiren monomer, dimer ve trimerinin yanı sıra benzen, toluen, etilbenzen ve α -metilstiren gibi kaynama noktası

200 °C'dan düşük ürünler olduğunu belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda en iyi sonuçları sıvı ürün verimi ağırlıkça % 98.7, stiren monomerinin ulaştığı maksimum miktar % 78.7, gaz ve kok oluşumu önemsiz olmak üzere 600 °C'da elde etmişlerdir. Büyük miktarda stiren elde edilebilmesine karşın kaynama noktaları arasında 9 °C fark olması nedeniyle, etilbenzeni stirenden ayırabilmek amacıyla vakum damıtma kullanmışlar ve % 99.6 saflıkta yüksek kalitede stiren elde etmişlerdir.

Onwudili vd. (2009), çalışmalarında LDPE, PS ve LDPE + PS karışımını kesikli otoklav bir reaktörde pirolize tabi tutmuşlar reaksiyon sıcaklığının ve kalma süresinin piroliz ürünlerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarını 300 – 500 °C sıcaklık, 0.3-1.6 MPa basınç aralığında ve N₂ gazı altında gerçekleştirmişler, her deney için 10 g plastik atık kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda PS'nin termal bozunmasının 350 °C'da gerçekleşmekte olduğunu belirlemişler ve sıvı ürün olarak koyu renkli, viskoz ürün elde etmişlerdir. Elde ettikleri gaz ürünleri Varian 3380 GC (GC/FID) ve Varian 3380 GC' de sıvı ürünleri ise diklorometanda çözüldükten sonra Carlo Erba HRGC 5300 marka GC/FID'de analizlemişlerdir. Elde edilen ürünün özellikle toluen, etilbenzen ve stiren içermek üzere aromatik bileşikler olduğunu tespit etmişlerdir. Sıcaklık ve piroliz süresi arttırıldığında PS'den sıvı ürünün kömürleşmiş katı kalıntıya dönüştüğünü, 500 °C'da çalışıldığında kalıntı miktarının % 30'a kadar çıktığını belirlemişler ancak gaz ürün miktarında önemli bir artış gözlemlememişlerdir. Sıcaklık artışının etkisi sonucu elde edilen sıvı ürün miktarının ağırlıkça 425 °C'da % 97, 450 °C'da % 80 ve 500 °C'da % 67 olmak üzere düştüğünü gözlemlemişlerdir. Piroliz süresinin etkisini ise 400 °C'da incelenmişler ve 0. dakikada sıvı ürün miktarı maksimumdayken katı kalıntı miktarının % 1 olduğunu, 90. dakikada durum değişmez iken 120. dakikada katı kalıntı miktarının % 3.4'e çıktığını tespit etmişlerdir. Ayrıca gaz ürün miktarının yine ağırlıkça % 0.6'dan % 1'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Sonuç olarak piroliz sıcaklığının ve süresinin artırılması ile sıvı ürün verimi düşerken gaz veriminin ve katı kalıntı miktarının arttığını belirtmişlerdir.

Mastral vd. (2002), YYPE'nin akışkan yatak bir reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Sıcaklık ve kalma süresinin, ürün dağılımı ve gaz ürün bileşimine etkisini

araştırmışlardır. Deneyle 650, 685, 730, 780 ve 850 °C sıcaklıklarında 0,64 – 2,6 saniye arasındaki kalma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan toplam yirmi deneysel çalışmada YYPE azot gazı ile birlikte akışkan yatağa beslenmiştir. Azot gazı akışkanlaştırıcı ve taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deneyle sonuçları, bu koşulların gaz ürün dağılımına, yağ ve vaks verimi üzerine etkin olduğunu göstermiştir. 640 °C sıcaklıkta elde edilen temel ürünlerin krem renginde ve vaks yapılı olduğu belirtilmiştir. Bu ürünün oranı, 0.8 saniye reaktörde kalış süresinde % 79.7, 1.5 saniye reaktörde kalış süresinde ise % 68.5 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda gaz verimi 1 saniyede % 11.4 oranında iken, 1.5 saniyede % 31.5'e yükselmiştir. Elde edilen vaks yapısını, C₃₀ ve daha yüksek karbon sayılı hidrokarbonların oluşturduğu ileri sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının hızlı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780 °C'da ve 1.34 saniyede % 86.4 oranında gerçekleşirken aynı koşullarda yağ fraksiyonunun veriminin % 9.6 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Gaz üründeki temel bileşenlerin metan, etilen ve propilen olduğu, yağlı fraksiyonun ise temelde yüksek aromatik bileşenlerden (benzen, naftalin, vs.) oluştuğu belirtilmiştir. H₂, CH₄, N₂ ve C₂H_x-C₃H_x gazları dolgu bir kolon ve moleküler elek kullanılarak gaz kromatografisi ile analizlenmiştir.

Pinto vd. (1999a), yaptıkları diğere bir çalışmada ise atık plastiklerin ortalama 3.5 MPa basınç, 430 °C sıcaklık ve 20 dk. reaksiyon süresinde otoklavda pirolizi ve elde edilen ürünler üzerinde katalizör etkisini araştırmışlardır. Çalışmada katalizörün ürün seçimliliğinde önemli etkilerinin olduğunu ifade edilmiştir. Deneylelerde katalizör kullanılması ile toplam dönüşüm oranının % 90'dan yüksek olduğu ve sıvı ürün veriminin gaz üründen daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Bu çalışmada ZnCl₂ ve NH₄Y katalizör olarak kullanılması ile sıvı ürün verimi % 90'ın altına düşmüş gaz ürün verimi ise artış göstermiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonunda, destillenen sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıklarının 270 °C'in altında olduğu ve kalan bakiyenin kaynama sıcaklığının 270 °C'dan daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Pinto vd. (1999b), atık plastiklerin dünya genelinde tehlikeli miktarda birikiminin çevre üzerinde olumsuz etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, plastik

atıkların pirolizi ile değişik yapıdaki hidrokarbonların üretimi ile bu atıkların petrokimya endüstrisinde kullanılmasının ekonomik olarak geri kazanımlarının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Bu plastik atıkların bozundurulmasında elde edilen ürünlerin, atıkların bileşimine bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Polietilen varlığında bozunma ürünlerinde alkan yapısının fazla olması yanında polistirenin bozundurulmasında daha çok yüksek aromatiklerin ve polipropilenin bozundurulmasında ise alkenlerin daha çok oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun yanında polistiren ve polipropilenin bozundurulmasında elde edilen sıvı ürünlerin oktan sayısının yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Yarı kesikli piroliz deneysel çalışmalarında materyal olarak ambalajlamada kullanılan PS plastik atıklar (TV, beyaz eşya ve diğer ambalajlardan çıkan ve halk arasında plastik köpük olarak adlandırılan PS) deneyde kullanılacak duruma getirilmiştir. Bunun için PS plastik atıkları 125 °C'da 2 saat etüvde kurutulmuş ve reaktöre beslenebilecek duruma getirilmiştir.

Katalitik piroliz çalışmalarında γ -Al₂O₃ destekli katalizörler kullanılmıştır. Aktif bileşen olarak katalizör taşıyıcısına eklenen Ni, Cu, Ce, Co ve La metallerininin sırayla Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.2,5H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O ve La(NO₃)₃.6H₂O'nin suda çözünen tuzları kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Deneysel çalışmalarda, yarı kesikli piroliz deney sisteminde PS, ısıl ve katalitik olarak pirolize tabi tutulmuştur. Deney sistemi, kullanılan katalizörler ve deney şartları aşağıda açıklanmıştır.

3.2.1 Katalizör hazırlama

Piroliz tepkimeleriyle PS'in katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü için çeşitli katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör hazırlama işlemi, taşıyıcı hazırlanması ve taşıyıcılara aktif metal emdirme aşamalarından oluşur. Bunların ayrıntılı açıklaması aşağıda yapılmıştır.

Katalizörde taşıyıcı olarak NORTON (ABD) firmasından alınan ticari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ taşıyıcıları kullanılmıştır. Bu taşıyıcıların firma tarafından verilmiş olan fiziksel özellikleri çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’in fiziksel özellikleri

Özellikler	Ticari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Şekil ve büyüklüğü	3 mm pellet
Yüzey alanı (BET), m^2/g	219
Toplam gözenek hacmi, Hg, cc/gm	0.59
Ortalama gözenek çapı, Å	67

Bilindiği gibi, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ asit merkezlere sahip bir taşıyıcıdır. Asit merkezli katalizörler genellikle izomerizasyon, kriting gibi tepkimelerde etkilidir. Bu çalışmada ise, katalizör aktif yüzeylerini metallerin oluşturması ve piroliz tepkimelerini katalizlemesi amaçlanmaktadır. Çalışmada kullanılan aktif bileşenler ve periyodik cetveldeki grupları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek maddesine ilave edilmiş aktif bileşenler

Katalizör No	Taşıyıcı % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Metal %	Metal tuzu	Periyodik Grup
K-1	90	10	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VIII B
K-2	90	10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	IB
K-3	90	10	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	IV B
K-4	90	10	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VIII B
K-5	90	10	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	III B

Empregne işlemi metallerin sulu çözeltisi ile γ -Al₂O₃ taşıyıcısının 24 saat süreyle teması sonucu, 120 °C'da kurutma ve kalsinasyon aşamalarını içermektedir. Çizelge 3.2'de bileşimleri verilen katalizörden birisi için örnek hazırlama işlemi aşağıda verilmiştir.

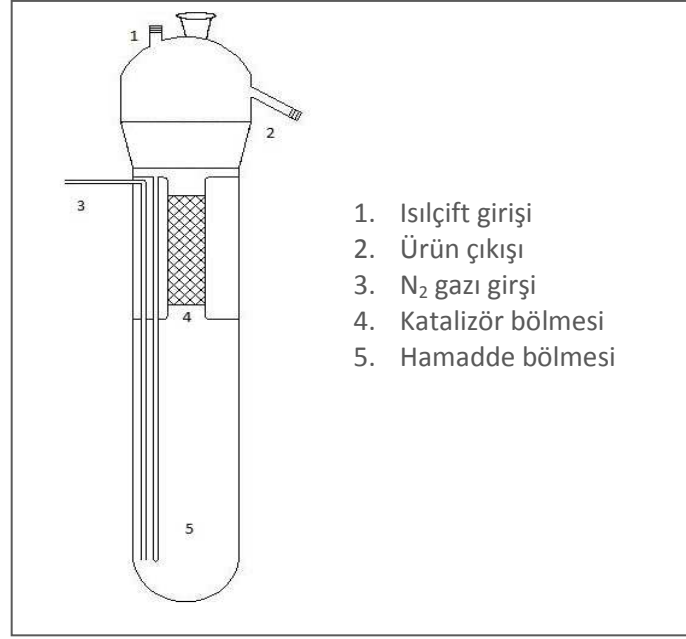
% 10 Cu metali içeren 15 g γ -Al₂O₃ katalizörü hazırlamak için 13.5 g γ -Al₂O₃ ve 1.5 g Cu metali gerekli olduğu hesaplanmıştır. Cu metali Cu(NO₃)₂.2,5H₂O tuzundan sağlanmıştır.

- 1.5 g Cu metali için gerekli Cu(NO₃)₂.2,5H₂O tuzu miktarı, $(232.59 \text{ g Cu(NO}_3)_2.2,5\text{H}_2\text{O} / 63.55 \text{ g Cu}) * 1.5 \text{ g} = 5.489 \text{ g}$ eşitliği ile bulunur.
- 5.489 g Cu(NO₃)₂.2,5H₂O tuzu tartılır ve 20 mL saf suda çözülür.
- Çözeltiye 13.5 g γ -Al₂O₃ eklenir.
- 24 saat çözelti- taşıyıcı temas süresi sonunda 120 °C'da 4 saat etüvde kurutulur.
- 300 °C'da 30 dakika, 450 °C'da 30 dakika ve 750 °C'da 3 saat olmak üzere toplamda 4 saat kalsine edilir.

3.2.2 Yarı kesikli piroliz sistemi

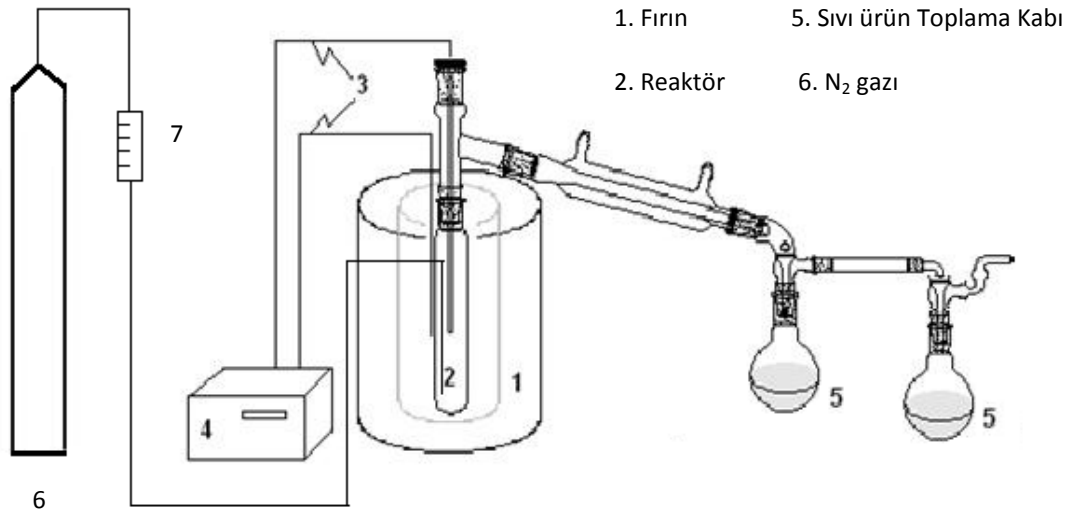
3.2.2.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

Deneyisel çalışmalar için yarı kesikli piroliz deney sistemi kurulmuş, deneylerde kullanmak için bir reaktör tasarlanmıştır. Kullanılan reaktörün ve PS'in pirolizinin gerçekleştirildiği deney sisteminin ayrıntıları Şekil 3.1 - 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz sistemi reaktörü şematik görüntüsü

Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırın, PID kontrol edici, geri soğutucu, N₂ besleme tüpü ve sıvı ürün toplama kaplarından oluşmaktadır. Reaktör 4,2 cm çapında ve 45 cm uzunluğundadır ve pyrex camdan yapılmıştır. Reaktörde atmosferik basınçta çalışmak mümkündür. Reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve bu sıcaklıkta sabit tutmak için, reaktör yüksek sıcaklık seramik fırın içerisine dikey olarak yerleştirilmiştir. Fırın 5 cm iç çapında 45 cm uzunluğunda seramik borudan imal edilmiştir. Seramik boru etrafına 1.5 kW gücüne sahip A-1 kantel tel sarılmıştır. Fırın 1000 °C'ye çıkabilmektedir ve PID kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Reaktörün iç sıcaklığı ise, reaktörde bulunan boru içine sürülen NiCr-Ni ısı çifti ile reaktörün merkezinde sıcaklık ölçümü ve kontrolü yapılabilmektedir. Reaktöre kapağın hemen altındaki girişten reaktörün altına dek uzanan bir borudan N₂ beslenmektedir. Bunun yanı sıra katalizörü yerleştirmek için üst kısmında bir katalizör yatağı bulunmaktadır. Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünlerin yoğunlaştırılması için su soğutmalı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılmayan buhar ürünler, tuz-buz karışımı ile dış tarafından soğutulan sıvı ürün kaplarına gelmekte ve burada toplanmaktadır.



Şekil 3.2 Yarı kesikli piroliz deney sistemi şematik görüntüsü



Şekil 3.3 Yarı kesikli piroliz deney sistemi resmi

3.2.2.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri

Bölümümüzde daha önce yapılan çalışmalarda farklı deney şartlarında PS'nin pirolizi incelenmiştir. Bu çalışmalarda değişen piroliz şartlarına bağlı olarak değişik oranlarda

gaz, karbon sayıları $C_7 - C_{40}$ arasında değişen doymuş ve doymamış ürünleri birlikte kapsayan sıvı ürünler ve katı ürünler elde edilmiştir.

Bu çalışmada PS yarı kesikli bir piroliz sistemde farklı şartlarda piroliz edilmiştir. Bu gibi farklı şartlarda gerçekleştirilen piroliz sonucunda piroliz süresi, sıcaklık, katalizör türü ve katalizör/PS oranı parametrelerinin pirolize etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmada öncelikle piroliz süresi ve sıcaklık etkileri üzerine deneyler yapılarak uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bu çalışma koşulları altında katalitik deneyler gerçekleştirilmiş ve uygun katalizör seçimi yapılmıştır. Çalışmanın son aşamasında katalizör/PS oranının pirolize etkisi incelenmiştir.

Yarı kesikli piroliz sisteminde deneyler yapılırken reaktöre yaklaşık 30 g örnek konularak ve eğer katalitik piroliz çalışılıyorsa reaktörün üst kısmında bulunan katalizör yatağına katalizör yerleştirilerek reaktörün kapağı kapatılmış ve reaktör dikey olarak yüksek sıcaklık seramik fırını içine yerleştirilmiştir. N_2 farklı akış hızlarında ayarlanarak reaktöre bağlanmıştır. Geri soğutucu ve sıvı ürün toplama kapları sisteme bağlanmıştır. Geri soğutucuda yoğunlaşan ürünlerin ve buhar fazda sürüklenerek yoğunlaşabilen ürünlerin tümünü tutmak için iki adet sıvı ürün toplama kabı tuz-buz karışımı içine yerleştirilmiştir. Reaktörün merkezine NiCr-Ni ısı çifti takılmıştır. PID kontrol edici istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına getirilmiştir. Deneye başlanmadan önce her çalışmada N_2 gazı reaktöre bağlanmış ve 30 dk süre ile reaktörün temizlenmesi sağlanmış ve belirlenen piroliz süreleri boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda, tuz-buz karışımında soğutulan sıvı ürün toplama kaplarında biriken toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, reaktörde kalan katı, katı kalıntı olarak alınmıştır. Katı ürün ve sıvı ürün ile başlangıçta reaktöre beslenen atık 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.

$$\% \text{ Katı kalıntı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Sıvı toplama kabında toplanan sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - (\text{katı kalıntı} + \text{sıvı}), \text{ g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

Yarı kesikli piroliz deney sisteminde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiştir ve oluşan katı kalıntının reaktöre beslenen plastik atık miktarından çıkarılması ile belirlenmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g} - \text{katı kalıntı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

3.3 Ürün Analizleri

Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen sıvı ve gaz ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS Gaz Kromatografi ile analizlenmiştir. Katı ürünlerin analizi FTIR'da gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin BET yöntemi ile yüzey alanları belirlenmiştir.

3.3.1 Katı ürün analizleri

Piroliz deneyleri sonucunda sistemden katı olarak alınan maddelerin analizinde Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Katı kalıntıların FTIR analizinde karbonize olmuş, ışık geçirgenliği olmayan katı ürünler KBr ile belli oranda seyreltilip FTIR'ları alınmıştır. Orijinal PS plastik atığın FTIR'ı KBr katmadan direk olarak alınmıştır. Elde edilen katı kalıntı ve PS plastik atığın spektrumları birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

3.3.2 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 analizlenmiştir. 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⁻¹dir.

3.3.3 Gaz ürün analizleri

Gaz ürünlerin analizleri de ThermoFinnigan marka GC/MS sisteminde uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm olan Rtx-5MS kapiler kolon kullanılarak analizlenmiştir. GC/MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 225 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C'dır. Gaz ürünlerin analizi 35 °C sabit sıcaklık kapiler kolonda gerçekleştirilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 0.6 mL dk⁻¹dir.

3.3.4 Katalizör analizleri

Çalışmada Ni, Cu, Ce, Co, La metallerinin tuzları kullanılarak hazırlanan % 10 Ni/ γ -Al₂O₃, % 10 Cu/ γ -Al₂O₃, % 10 Ce/ γ -Al₂O₃, % 10 Co/ γ -Al₂O₃, % 10 La/ γ -Al₂O₃

katalizörlerin bir kısmının Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü cihazı kullanılarak BET yüzey alanı belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak % 99.999 saflıkta sıvı azot kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, polistiren plastik atıkların katalitik olarak pirolizinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda özel tasarlanmış ısı ve katalitik bölmeleri olan bir reaktörde PS plastik atıklar reaktörün alt bölümünde ısı olarak parçalanmakta daha sonra parçalanma ürünleri reaktörün üst bölümünde bulunan katalitik bölmede piroliz olmaktadır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular aşağıda açıklanmıştır.

4.1 Piroliz Süresinin Etkisi

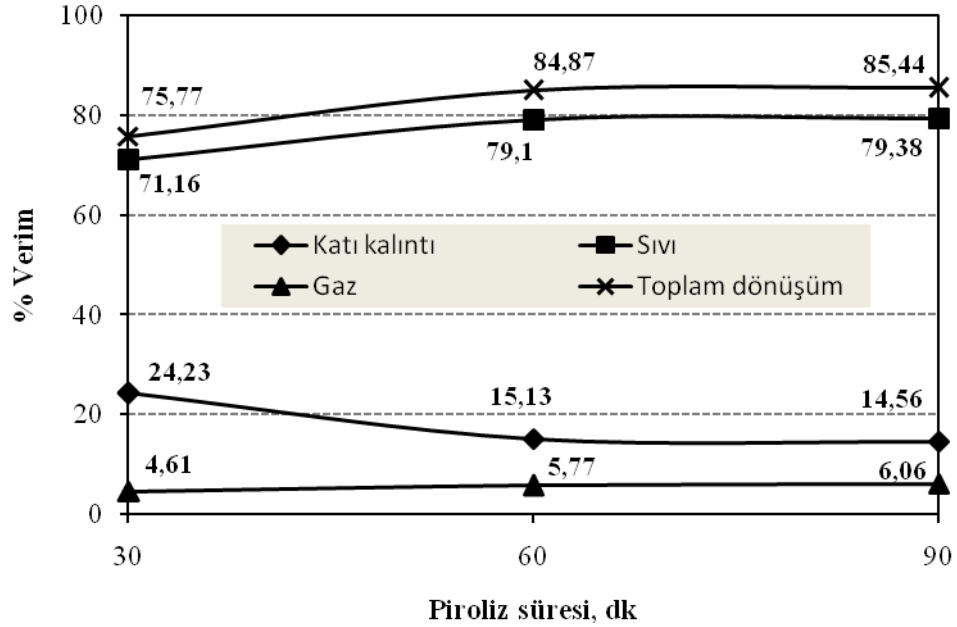
PS yarı kesikli piroliz deney sisteminde, 30 dk, 60 dk ve 90 dk piroliz sürelerinde, 400 °C sıcaklıkta, 90 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 30 ml/dk N₂ akış hızında ve atmosferik basınçta piroliz edilmiştir.

Deney sonunda, soğutulan sıvı ürün toplama kaplarında biriken toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, reaktörde kalan katı, katı kalıntı olarak alınmıştır. Katı ürün ve sıvı ürün ile başlangıçta reaktöre beslenen atık plastik miktarı arasındaki fark ise gaz (+ kayıp) miktarı olarak kabul edilmiştir. Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS ile analizlenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen ürünlerin verimleri ve toplam dönüşüm hesaplanmıştır. Başta stiren monomer miktarı olmak üzere elde edilen temel piroliz sıvı ürünlerin % miktarları belirlenmiştir.

PS plastik atıkların 30 dk, 60 dk ve 90 dk sürelerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin ve toplam dönüşümün piroliz süresi ile değişim grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.

30 dk'lık piroliz süresinde gerçekleştirilen deneysel çalışmada katı kalıntı % 24.23 olarak elde edilmiştir. Piroliz süresi 60 dk'ya çıkarıldığında katı kalıntı 15.13'e ve

piroliz süresi 90 dk'ya çıkarıldığında 14.56'ya düşmüştür. Grafikten de görüldüğü gibi piroliz süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya çıkartılması ile % katı kalıntı 9.1 azalmıştır. Ancak piroliz süresinin 60 dk'dan 90 dk'ya çıkarılması ile % katı kalıntı sadece 0.57'lik bir değer kaybetmiştir.



Şekil 4.1 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün piroliz süresi ile değişimi

Piroliz süresi 30 dk iken sıvı ürün verimi % 71.16 olarak elde edilmiştir. Piroliz süresinin 60 dk'ya çıkarılması ile sıvı ürün verimi % 79.10, 90 dk'ya çıkarılması ile sıvı ürün verimi % 79.38 olarak elde edilmiştir. Değerler incelendiğinde piroliz süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya çıkartılması ile sıvı ürün veriminin dikkate değer bir miktarda arttığı görülmektedir. Ancak sürenin 90 dk'ya çıkarılması ile sıvı ürün verimi çok az miktarda artış göstermiştir.

PS'nin pirolizinde 30 dk'lık piroliz süresi ile gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucu elde edilen gaz ürün verimi % 4.61, piroliz süresi 60 dk'ya çıkarıldığında elde edilen gaz ürün verimi % 5.77 ve piroliz süresi 90 dk'ya çıkarıldığında elde edilen gaz ürün verimi % 6.06'dır. Şekilden de görüldüğü gibi piroliz süresinin arttırılması ile gaz ürün verimi artmıştır. Ancak sıvı ürün veriminde olduğu gibi piroliz süresi 60 dk ve 90 dk

olan çalışmalardan elde edilen verim değerleri birbirine yakın iken piroliz süresi 30 dk olan çalışmada elde edilen gaz ürün verimi düşüktür.

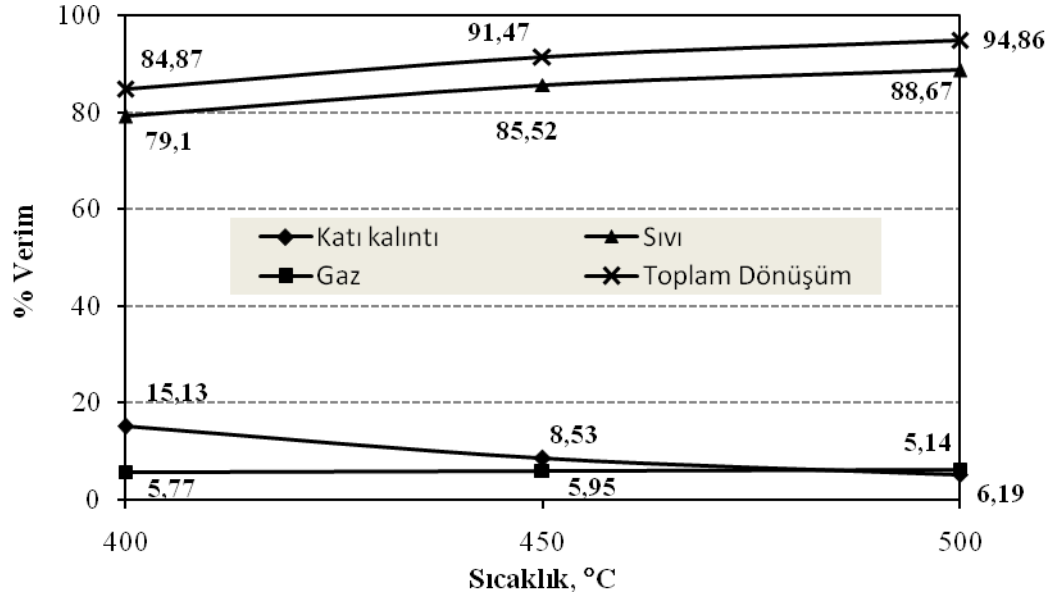
PS'nin pirolizinde 30 dk'lık piroliz süresi ile gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucu elde edilen % toplam dönüşüm 75.77 iken piroliz süresi arttırılarak 60 dk ve 90 dk'da yapılan çalışmalar sonrası elde edilen % toplam dönüşüm sırası ile 84.87 ve 85.44'tür. Piroliz süresinin arttırılması ile % toplam dönüşümün artması, sıvı ürün ve gaz ürün veriminin artış göstermiş olması düşünüldüğünde beklenen bir sonuçtur. Ancak piroliz süresi 60 dk ve 90 dk olan çalışmalar sonucunda elde edilen % toplam dönüşüm değerleri birbirine çok yakındır.

şekil 4.1'den de görüldüğü gibi piroliz süresinin arttırılması ile sıvı ürün, gaz ürün ve toplam dönüşümün arttığı görülmektedir. Piroliz süresi 60 dk ve 90 dk olan deneysel çalışmalarda ise verim değerleri birbirlerine yakın olarak elde edilmiştir. Piroliz süresi için 60 dk'nın üzerine çıkılması uygun bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışma kapsamındaki tüm deneysel çalışmalar 60 dk'lık piroliz süresinde gerçekleştirilmiştir.

4.2 Sıcaklığın Etkisi

PS yarı kesikli piroliz deney sisteminde, 400 C, 450 C ve 500 C sıcaklıklarda, 60 dk piroliz süresinde, 90 C dk⁻¹ ısıtma hızında, 30 ml/dk N₂ akış hızında ve atmosferik basınçta piroliz edilmiştir. Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen ürünlerin verimleri ve toplam dönüşüm hesaplanmış ve her sıcaklık için GC/MS kromatogramlarından yararlanılarak % bileşen miktarları belirlenmiştir.

Deney şartları azot akış hızı 30 ml dk⁻¹ ve piroliz süresi 60 dk olmak üzere 400 C, 450 C, 500 C sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimi şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

Yapılan deneyler sonucunda PS plastik atık köpüklerin pirolizinde sıcaklığın artışı ile katı kalıntı miktarında azalma, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümde artış olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatürle de (Karaduman vd. 2001) uyumludur.

Şekilden de görüldüğü gibi 400 °C sıcaklıkta 15.13 olan % katı kalıntı 500 °C de 5.14'e düşmüştür. Sıcaklığın 100 °C değişimi ile % katı kalıntı yaklaşık 9.99 azalmıştır. Bu durum 400 °C'da ortamda hala polimerik yapıların kaldığı ve sıcaklığın 500 °C'a yükseltilmesi ile bu polimerik yapıların sıvı ürün vermek üzere bozunduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Bu açıklamayı sıcaklığın 400 °C'dan 500 °C'a çıkması ile % sıvı ürün veriminin artış göstermiş olması desteklemektedir.

400 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmada % 79.10 olmak üzere en düşük sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Sıcaklığın 500 °C'e artırılması ile % sıvı ürün verimi % 88.67'ye yükselmiştir. Sıcaklığın 100 °C değişimi ile % sıvı ürün miktarı yaklaşık 9.57 artmıştır.

400 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmada gaz ürün verimi % 5.77 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artırılması ile gaz ürün verimi artış göstermiş ve 450 °C ve 500 °C'da gaz ürün verimi sırasıyla % 5.95 ve % 6.19'a yükselmiştir. Gaz ürün verimindeki bu artışın devam etmesi sıcaklığın artışı ile polistiren plastik atığın bozunmasının arttığını göstermektedir.

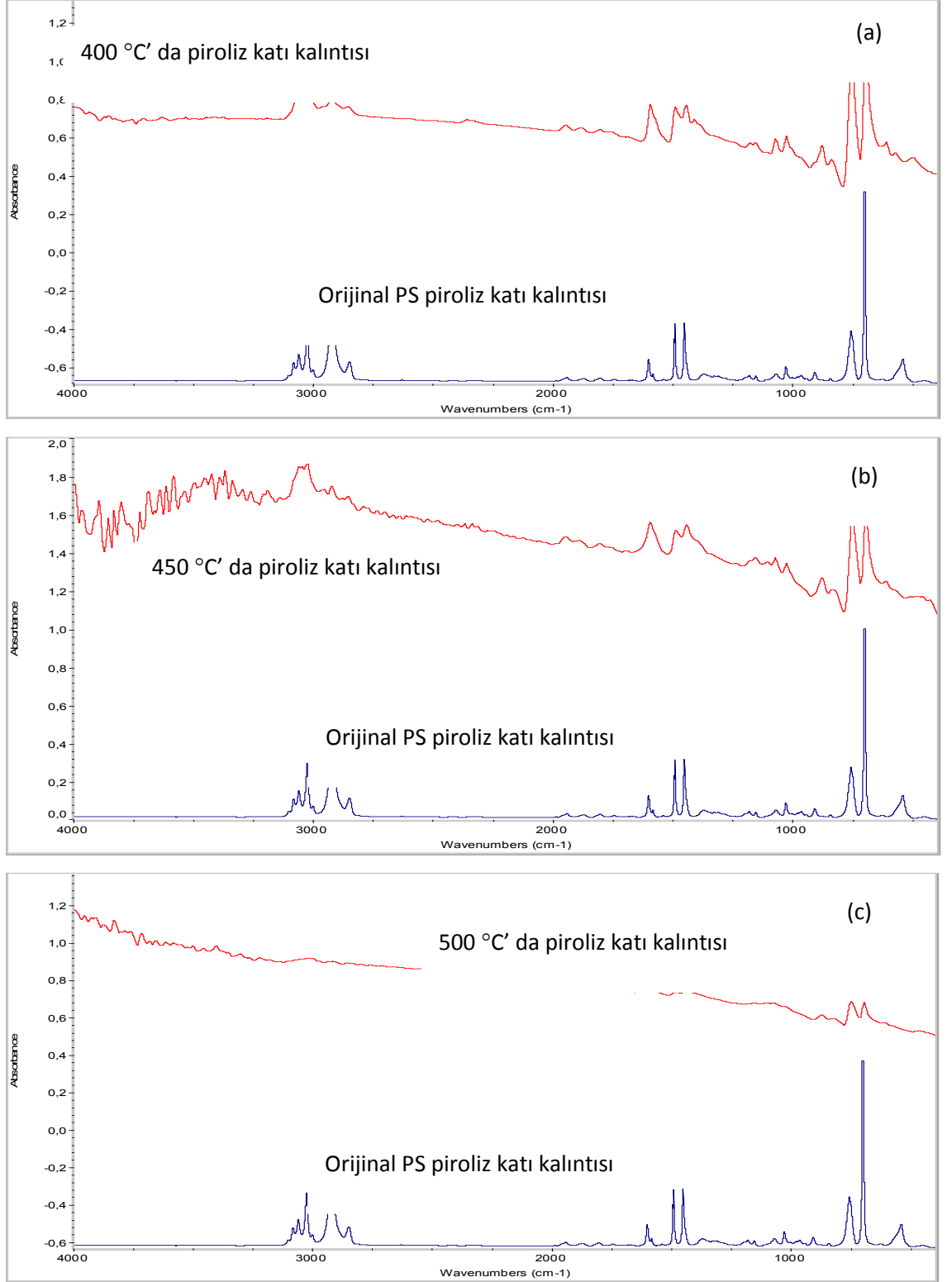
Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile toplam dönüşüm artış göstermektedir. PS'nin ısıl pirolizinde % toplam dönüşüm 400 °C'da % 84.87 iken sıcaklığın 100 °C arttırılarak 500 °C'da yapılan deneysel çalışma sonucu % toplam dönüşüm % 94.86'ya yükselmiştir. Bu durumu sıvı ürün ve gaz ürün veriminin yükselmesi desteklemektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüm sırası ile % 88.67, % 6.06 ve % 94.86 olarak 500 °C'da elde edilmiştir.

4.2.1 Ürün analizleri

4.2.1.1 Katı ürün analizleri

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı kalıntıların Mattson 1000 FTIR spektrofotometresinde FTIR spektrumu alınmıştır. Orijinal PS plastik atığın ve deneylerden elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 PS plastik atığın ve deneysel çalışma sonucu elde edilen katı kalıntıların

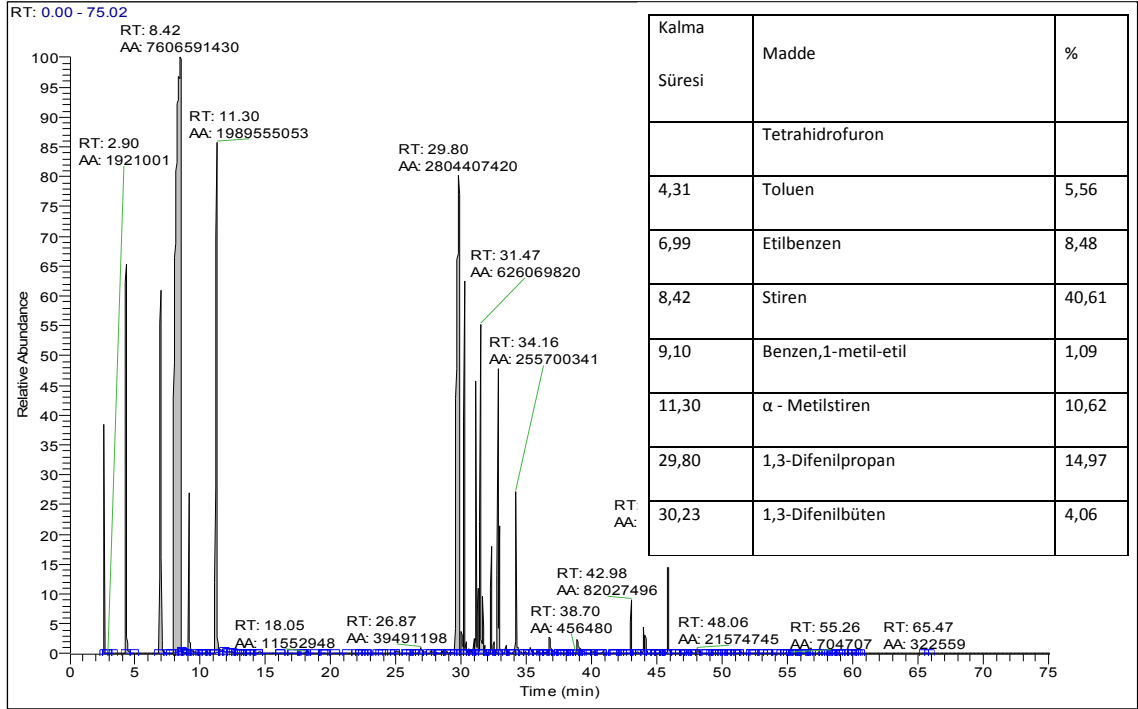
FTIR analizlerinin karşılaştırılması

a: 400 °C, b: 450 °C, c: 500 °C

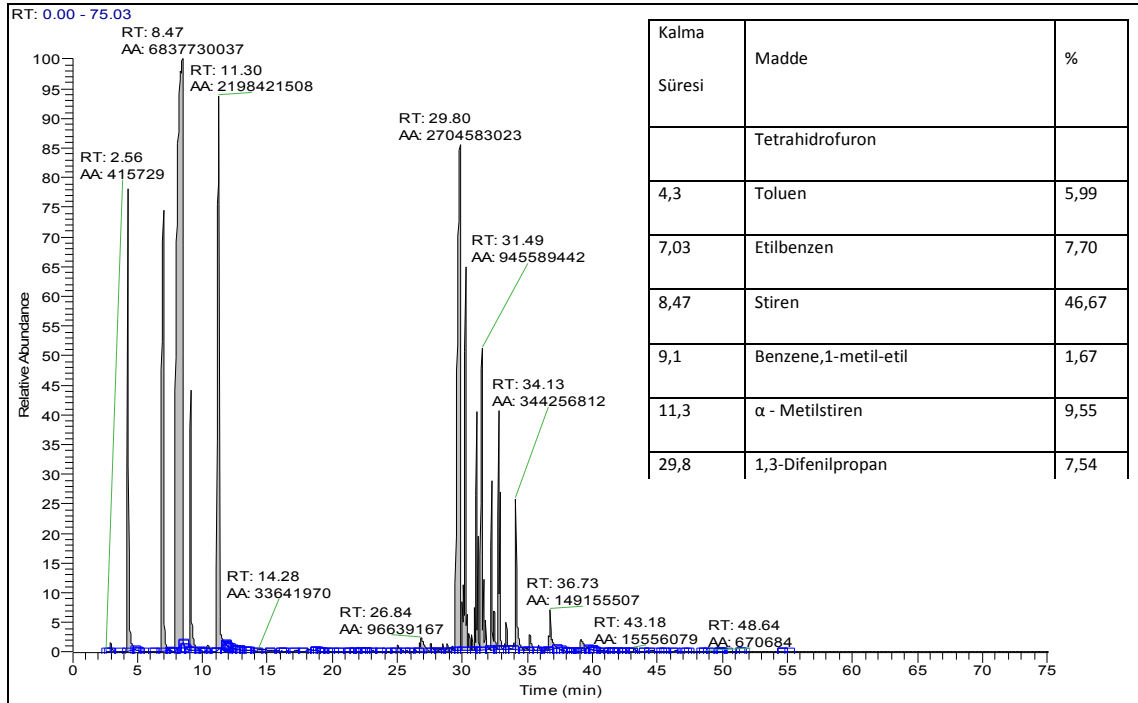
Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi orijinal PS plastik atığın FTIR analizinde yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} ve 700 cm^{-1} dalga boyunda görülen titreşimlerin, PS plastik atığın ısıl pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumlarında sıcaklık artışı ile azalma gösterdiği belirlenmiştir. Isıl işlem görmüş PS plastik atığın katı kalıntısında yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} dalga boyunda C-H bağına içeren alken ve aromatikler, 1550 cm^{-1} dalga boyunda C=C çift bağına içeren aromatikler belirlenmiştir. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yapılan çalışma sonucu elde edilen katı kalıntıda ise bu titreşimler görülmemektedir. Bu durum, ısıl işlem görmüş PS plastik atığın kimyasal bütünlüğünün değiştiğini ve sıcaklığın artırılması ile aromatik yapının azaldığını göstermektedir.

4.2.1.2 Sıvı ürün analizleri

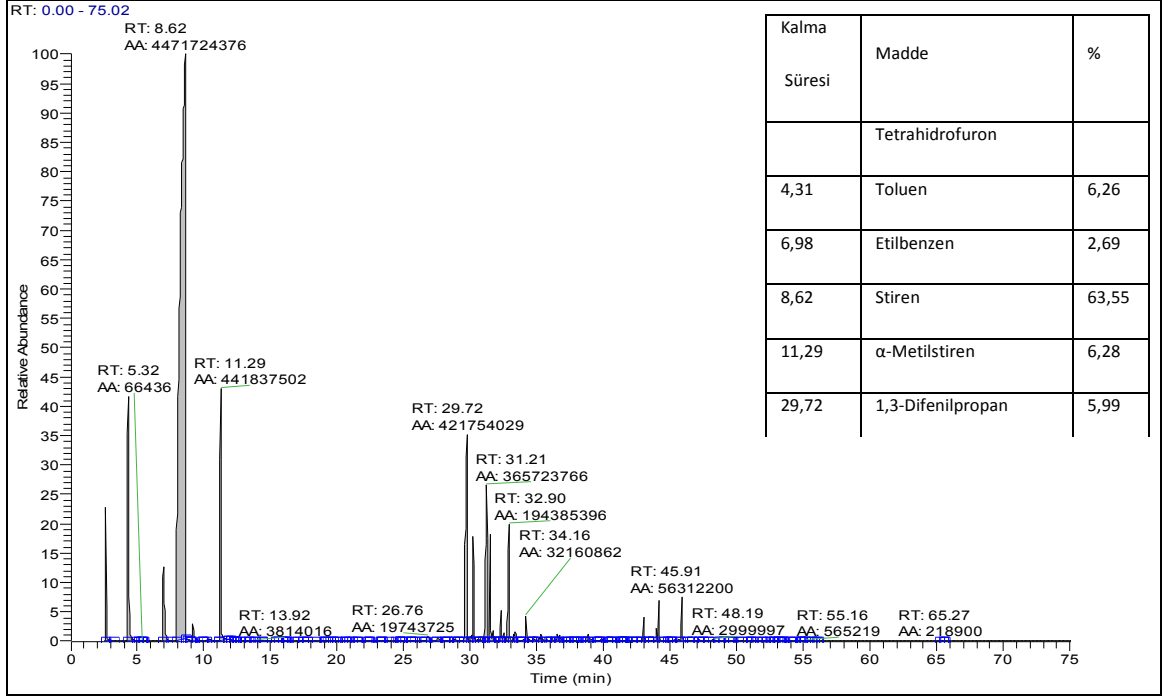
Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS ile analizlenmiştir. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin GC kromatogramları ve GC/MS'den elde edilen ürün tanımlamaları Şekil 4.4 - 4.6'da görülmektedir. Kromatogramlarda her bir pike karşılık gelen ürün tanımlamaları verilmiştir. Ancak bu piklerden bir kısmının çok küçük olması nedeniyle tanımlama yapılamamış, bilinmeyen olarak alınmıştır.



Şekil 4.4 400 °C'da sıvı ürün kromatogramı



Şekil 4.5 450 °C'da sıvı ürün kromatogramı



Şekil 4.6 500 °C’da sıvı ürün kromatogramı

PS plastik atığın GC/MS analizi sonucu elde edilen kromatogramlarının her bir pikinin ne olduğuna dair yapılan kütüphane (Wiley7N) taramasında toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan olmak üzere literatürde (Karaduman 2002b) elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak beş ana ürün tespit edilmiştir. Bu ürünlerin tespiti stiren, toluen ve etilbenzen bileşenlerinden oluşturulan çözeltiler hazırlanarak teyit edilmiştir.

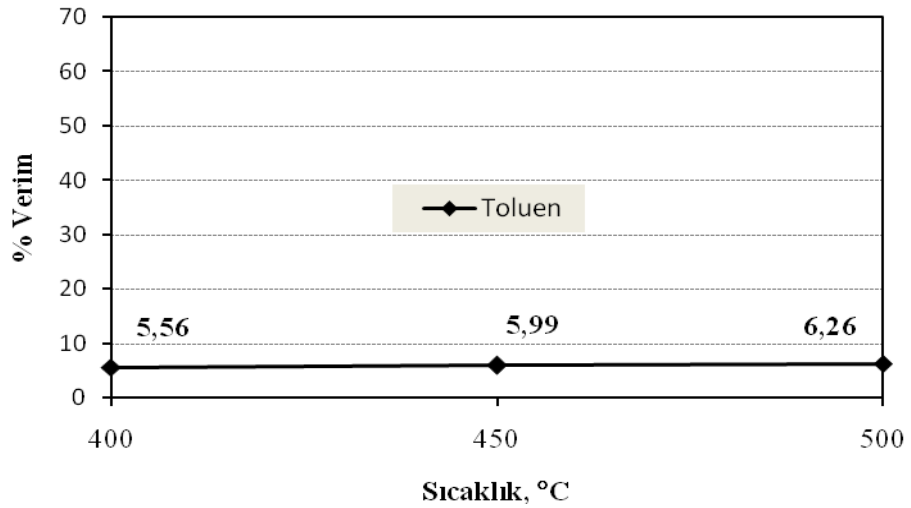
PS plastik atığın ısıl pirolizi ile elde edilen sıvı ürün bileşenlerinin % miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de bu ürünlerin sıcaklıkla değişimleri görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde sıcaklığın yükselmesi ile etilbenzen, α -metilstiren, 1,3-difenilpropan miktarları düşerken toluen ve stirenin miktarlarının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.1 PS'nin pirolizinde sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi

Bileşen	400 °C (Sıvı: % 79.1) %	450 °C (Sıvı: % 86.18) %	500 °C (Sıvı: % 94) %
Toluen	5.56	5.99	6.26
Etilbenzen	8.48	7.70	2.69
Stiren	40.61	46.67	63.55
α -Metilstiren	10.62	9.55	6.28
1,3-Difenilpropan	14,97	7.54	5.99
Diğerleri	19.74	22.56	15.22

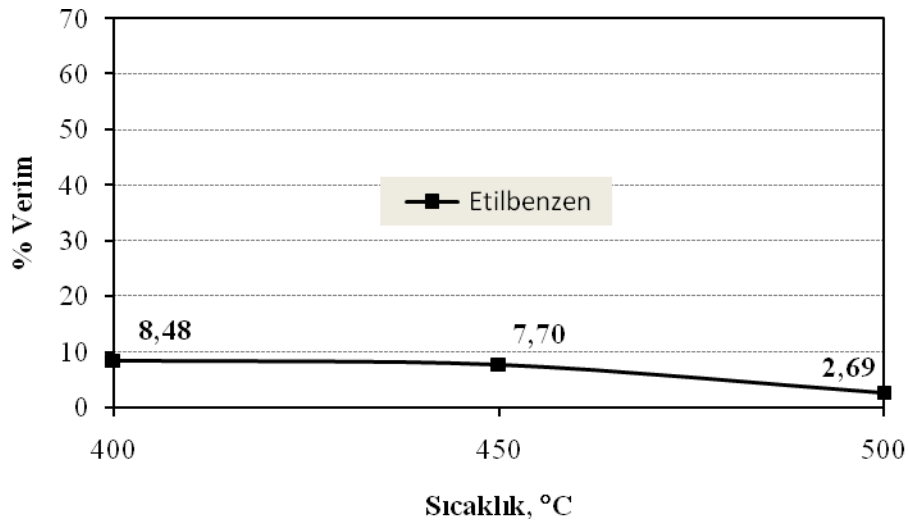
Sıvı ürünün büyük bir kısmını teşkil eden beş ana ürünün (toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren, 1,3-difenilpropan) miktarlarının sıcaklıkla değişimi sırası ile Şekil 4.7 - 4.11'de verilmiştir.



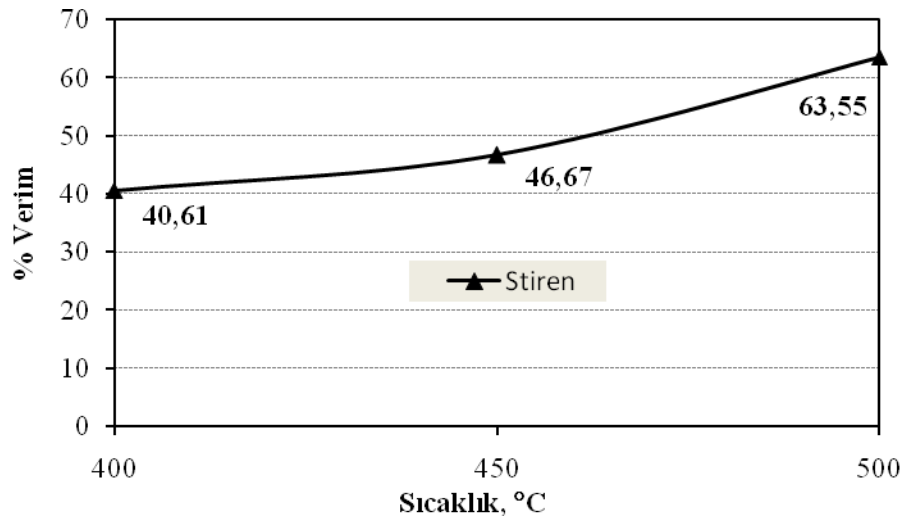
Şekil 4.7 PS'nin pirolizinde toluen miktarı sıcaklıkla değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi polistirenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün içerisindeki toluen miktarı 400 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmada % 5.56 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 500 °C'e artırılması ile % sıvı ürün verimi artış göstermiş bunun getirisi olarak da toluen bileşeni % 6.26'ya yükselmiştir.

Polistirenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün içerisindeki etilbenzen miktarı 400 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmada % 8.48 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 500 °C'a artırılması ile bu değer % 2.69'a düşmüştür. Bunun nedeninin etilbenzenin dehidrojenize olarak stiren oluşurması olduğu düşünülmektedir. Bu durum Şekil 4.9'da görüldüğü gibi stiren miktarının 400 °C'da % 40.61 iken sıcaklığın 100 °C artırılması ile % 63.55'e yükselmesi desteklemektedir.

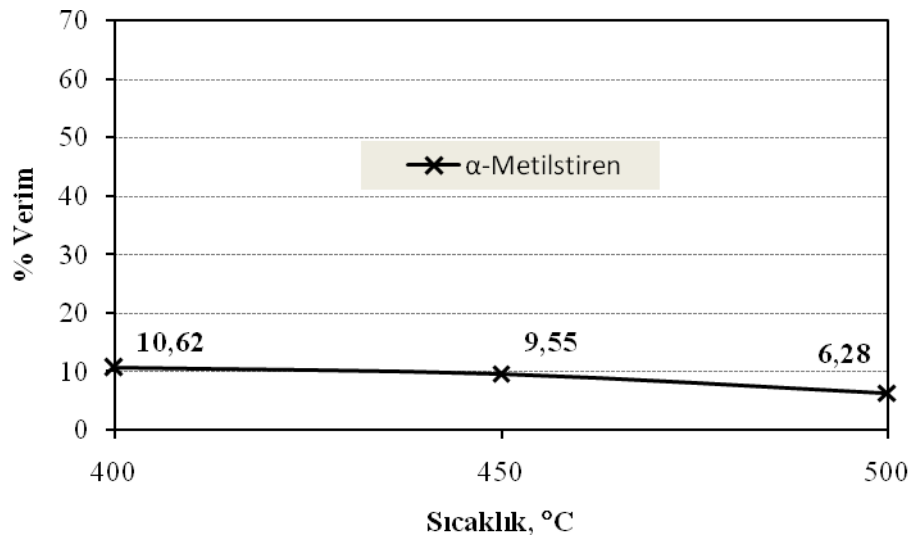


Şekil 4.8 PS'nin pirolizinde etilbenzen miktarının sıcaklıkla değişimi

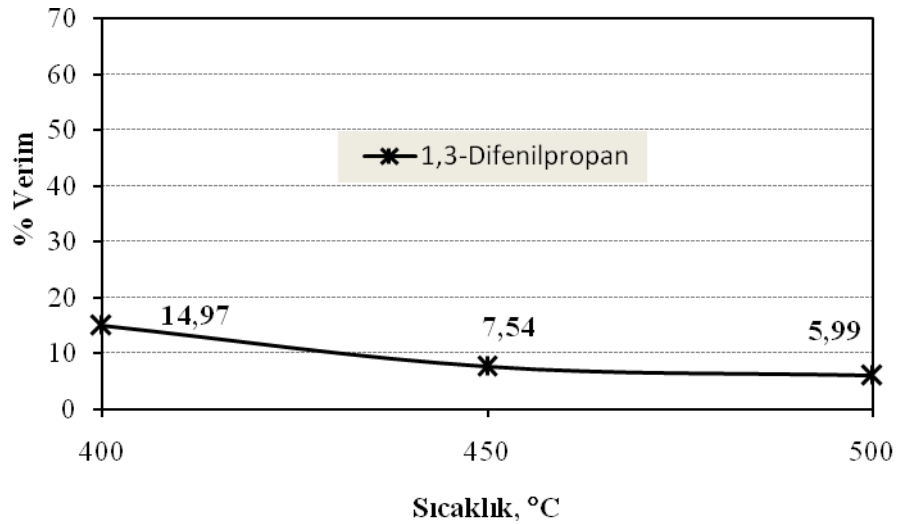


Şekil 4.9 PS'nin pirolizinde stiren miktarının sıcaklıkla değişimi

Polistirenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün içerisindeki α -metilstiren miktarı da şekil 4.10'da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile düşme göstermiştir. 400 °C sıcaklıkta % 10.62 olarak elde edilen α -metilstiren miktarı sıcaklığın 50 °C artırılması ile 450 °C'da % 9.55'e, sıcaklığın 100 °C artırılması ile 500 °C'da % 6.28'e düşmüştür. Bu durumu sıcaklığın artması ile Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görüldüğü gibi stiren ve toluen miktarlarının artış göstermiş olması desteklemektedir. Literatür incelendiğinde (Karaduman 2002b) bu durumun beklenen bir sonuç olduğu görülmektedir.



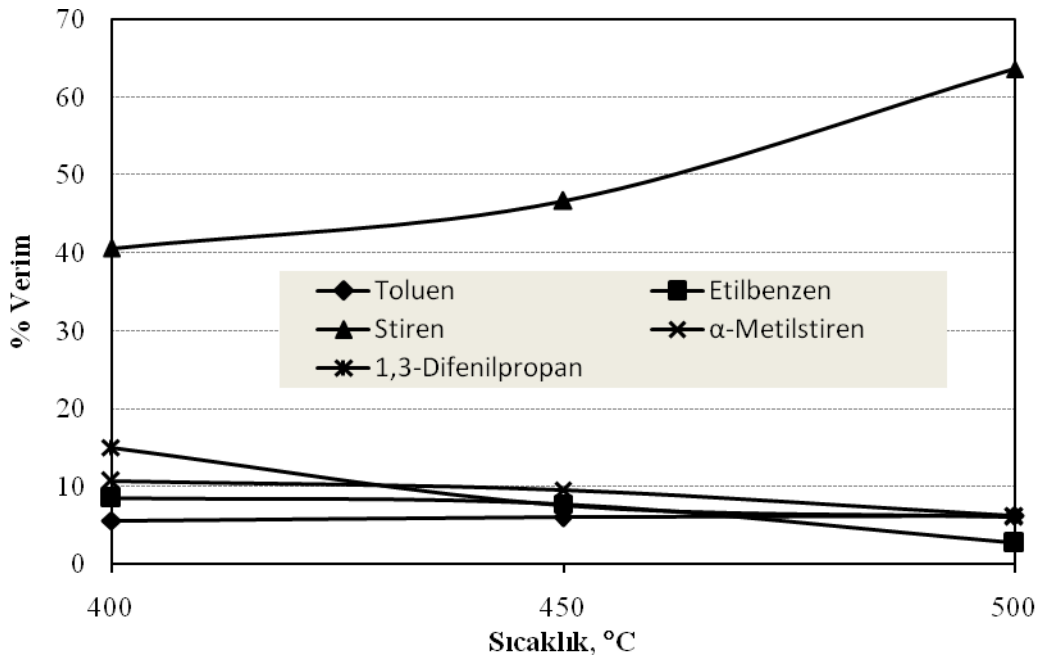
Şekil 4.10 PS'nin pirolizinde α -metilstiren miktarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.11 PS'nin pirolizinde 1,3-difenilpropan miktarının sıcaklıkla değişimi

1,3-Difenilpropan miktarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.11’de grldği üzere sıcaklığın arttırılması ile düşme göstermektedir. 400 C sıcaklıkta % 14.97 olan 1,3-difenilpropan miktarı sıcaklığın 500 C’a arttırılması ile % 5.99’a düşmüştür.

PS’nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde sıcaklığın artması ile PS plastik atığın pirolizinden elde edilen sıvı ürün bileşenlerinden toluen ve stiren miktarları artarken etilbenzen, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarlarının azaldığı görülmektedir. Eğer amaç stiren miktarını arttırmak ise yüksek sıcaklıkta çalışmak önerilmektedir. En yüksek stiren miktarı % 63.55 olarak 500 C sıcaklıkta elde edilmiştir.

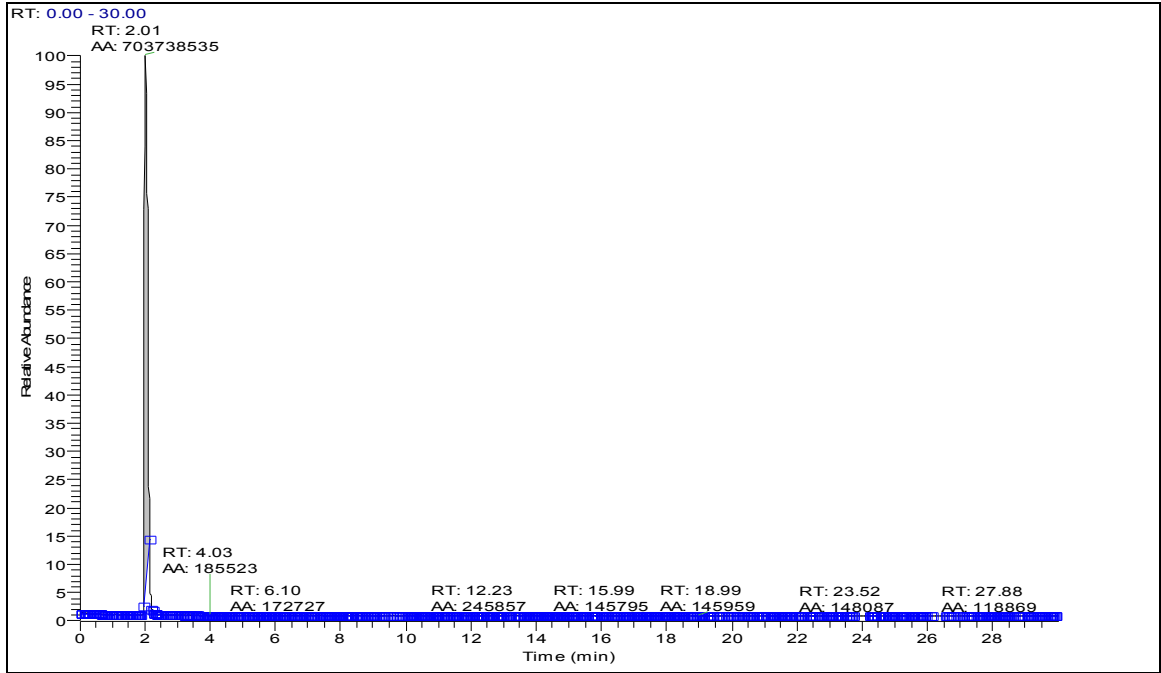


Şekil 4.12 PS’nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarının sıcaklıkla değişimi

4.2.1.3 Gaz rn analizi

Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen gaz rnler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS ile analizlenmiştir. Deneysel alışma süresince 400 C, 450 C ve 500 C

sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda her bir sıcaklık için gaz ürün analizi yapılmıştır. Analizlerin benzer bileşenleri kapsamaması nedeniyle 500 °C sıcaklıkta yapılan analiz kromatogramı Şekil 4.13’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucu gaz ürün olarak etan elde edilmiştir. Polistirenin yapısında bulunan alifatik gruplar düşünüldüğünde bu beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.13 500 °C’da gaz ürün kromatogramı

4.3 Katalizörün Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında PS yarı kesikli piroliz sisteminde, ısı-katalitik olarak piroliz edilmiştir. Katalizör olarak % 10 Ni/ γ -Al₂O₃, % 10 Co/ γ -Al₂O₃, % 10 La/ γ -Al₂O₃, % 10 Ce/ γ -Al₂O₃ ve % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ olmak üzere beş katalizör kullanılmıştır. Deneysel 400 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarında, 60 dk piroliz süresinde, 30 ml/dk N₂ akış hızında ve katalizör/PS oranı 1/15 olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS ile analizlenmiştir. Kullanılan katalizörlerin bir kısmının Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü cihazı kullanılarak BET yüzey alanı

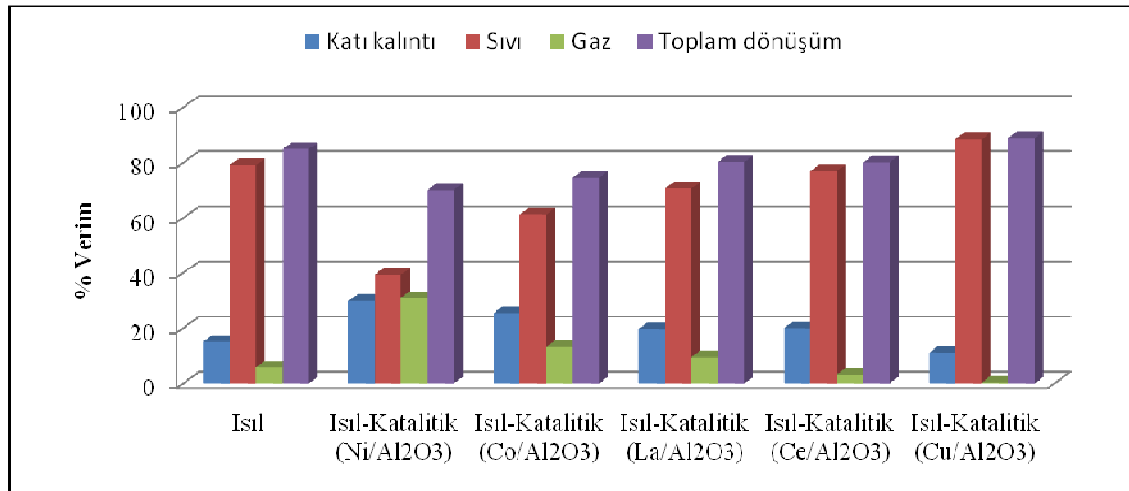
belirlenmiştir. Polistiren plastik atıklarının ısı-katalitik piroliz sisteminde bozunması sonucu oluşan katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimlerine ve toplam dönüşüme katalizörlerin etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.14'te PS plastik atığın 400°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimlerine ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.2 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Isıl	15.13	79.10	5.77	84.87
% 10 Ni/ γ -Al ₂ O ₃	29.81	39.26	30.93	70.2
% 10 Co/ γ -Al ₂ O ₃	25.52	61.35	13.12	74.47
% 10 La/ γ -Al ₂ O ₃	19.72	70.73	9.55	80.28
% 10 Ce/ γ -Al ₂ O ₃	19.92	77.02	3.06	80.08
% 10 Cu/ γ -Al ₂ O ₃	11.05	83.95	5.0	88.95

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹



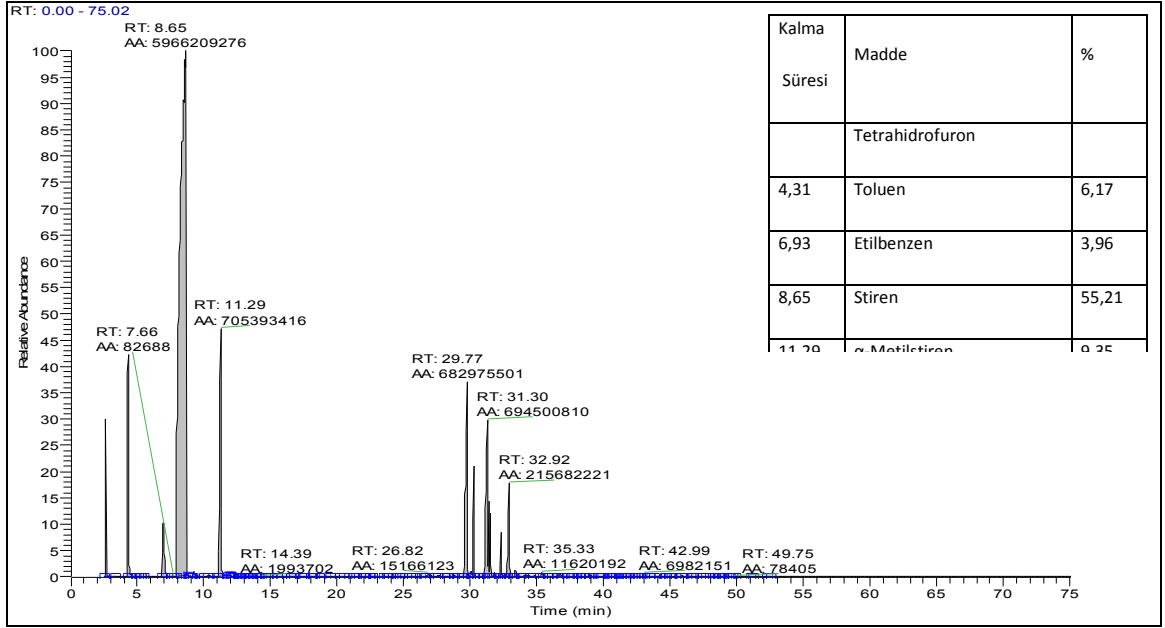
Şekil 4.14 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.14'ten de görüldüğü gibi en iyi sıvı ürün verimi % 83.95 ve toplam dönüşüm % 88.95 olmak üzere % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ ile elde edilmiştir. Bu değerler ısıtıl pirolizde elde edilen % 79.10 sıvı ürün verimi ve % 84.87 toplam dönüşümden daha yüksektir. Buna karşın diğer katalizörler kullanıldığında ise sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm açısından başarılı sonuçlar elde edilememiştir. % 10 La/ γ -Al₂O₃ ve % 10 Ce/ γ -Al₂O₃ katalizörler karşılaştırıldığında ise sıvı ürün verimi açısından % 10 Ce/ γ -Al₂O₃ katalizör daha iyi sonuç vermektedir. Buna karşın toplam dönüşüm ve gaz ürün verimi açısından % 10 La/ γ -Al₂O₃ katalizörünün kullanılması daha uygundur.

Eğer ürün olarak gaz ürün elde edilmek istenirse toplam dönüşüm düşük olmasına rağmen gaz ürün verimi % 30.93 olmak üzere en iyi sonucu veren % 10 Ni/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanılmalıdır. Yapılan analiz sonucu % 10 Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörün yüzey alanı deneyden önce 1.246E+02 m²/g ve deneyden sonra 8.230E+00 m²/g olarak belirlenmiştir. Yüzey alanı grafikleri EK 1'de sunulmuştur.

Yarı kesikli reaktörde ısıtıl-katalitik piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC/MS ile analizlenmiştir. 400 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde ve 30 ml/dk N₂ akış hızında en yüksek sıvı ürün verimi % 83.95 olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. Bu nedenle PS plastik atığın ısıtıl ve ısıtıl-katalitik pirolizinin sıvı ürün bileşenleri açısından karşılaştırılmasında % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonuçları alınmıştır. Şekil 4.15'te % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yapılan PS'nin ısıtıl-katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC kromatogramı görülmektedir.



Şekil 4.15 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

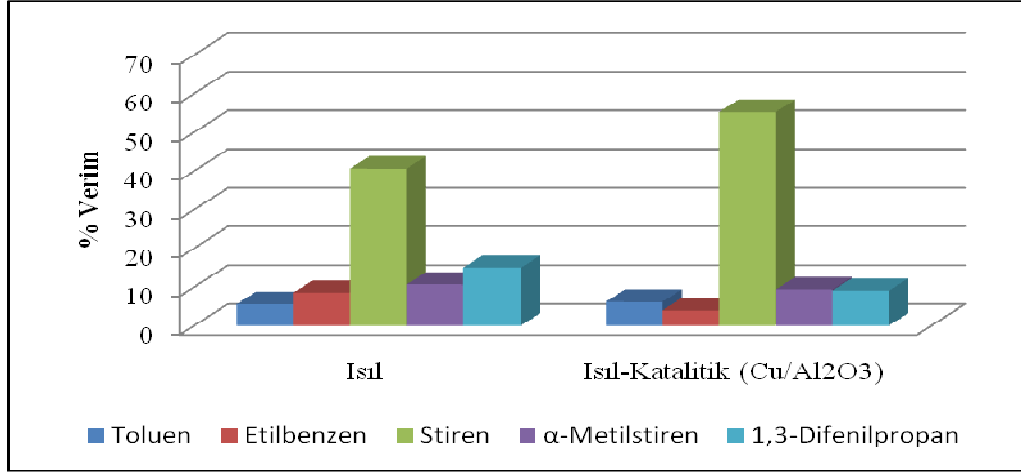
PS plastik atığın ısı-katalitik pirolizinde elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucu elde edilen kromatogramın kütüphane taramasında ısı pirolizde olduğu gibi toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan olmak üzere beş ana ürün tespit edilmiş ve bunların miktarları tespit edilmiştir. Çizelge 4.3'de bu ürünlerin katalizör kullanımı ile değişimleri görülmektedir.

Çizelge 4.3 PS'nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları

Bileşen	Isıl	Isıl-Katalitik
	(Sıvı: % 79.1)	(Sıvı: % 92.04)
	%	%
Toluen	5.56	6.17
Etilbenzen	8.48	3.96
Stiren	40.61	55.21
α -Metilstiren	10.62	9.35
1,3-Difenilpropan	14.97	9.05
Diğerleri	19.74	16.27

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge incelendiğinde katalizör kullanımı ile etilbenzen, α -metilstiren, 1,3-difenilpropan ve bilinmeyen diğer ürünlerin miktarları düşerken toluen ve stirenin % miktarının arttığı görülmektedir. O halde PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katalizör kullanımının PS'nin kendi monomeri olan stiren miktarını arttırdığı söylenebilir. Bu sonuç Şekil 4.16'dan da görülmektedir.



Şekil 4.16 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

PS plastik atığın 450 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimlerine ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi Çizelge 4.4 ve Şekil 4.17'de görülmektedir.

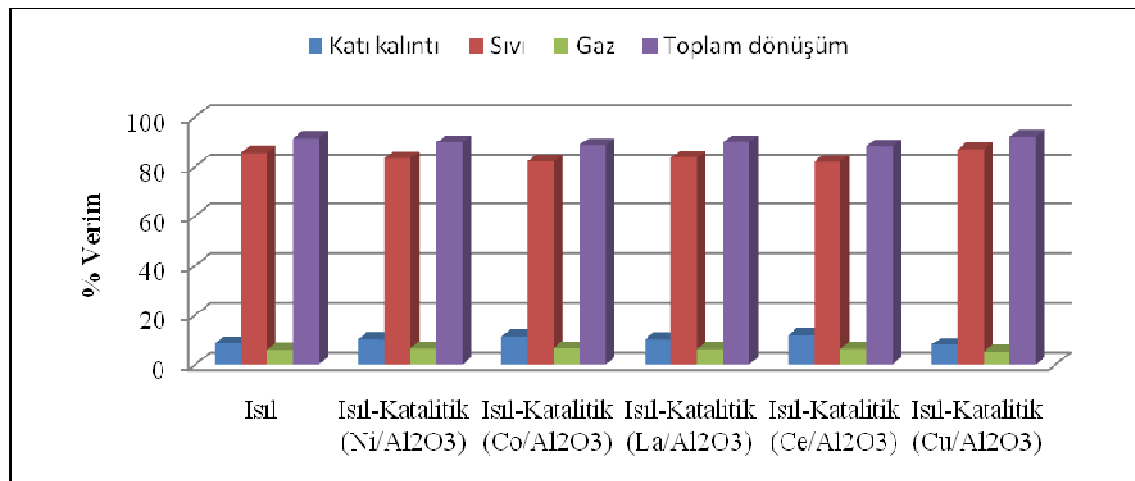
PS plastik atığın, 450 °C sıcaklıkta ısı ve her bir katalizör ile ısı-katalitik olarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Buna karşın 450 °C sıcaklıkta da yine % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Sıvı ürün verimi % 86.86 olarak diğer katalizörler ile elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha yüksektir. Gaz ürün verimi diğer katalizörlere göre daha düşük olmasına rağmen % katı kalıntınının düşük olması sıvı ürüne olan dönüşümün daha fazla olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile % 92.02 olmak üzere en iyi toplam dönüşüm de % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör

ile sağlanmıştır. Bunun yanı sıra 400 °C’da olduğu gibi 450 °C’da gerçekleştirilen ısı piroliz ile % 10 Ni/ γ -Al₂O₃, % 10 Co/ γ -Al₂O₃, % 10 La/ γ -Al₂O₃, % 10 Ce/ γ -Al₂O₃ katalizörlerine göre % 85.52 sıvı ürün verimi ve % 91.47 toplam dönüşüm olmak üzere daha yüksek sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm elde edilmiştir.

Çizelge 4.4 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Isıl	8.53	85,52	5,95	91,47
% 10 Ni/ γ -Al ₂ O ₃	10.33	83.24	6.43	89.67
% 10 Co/ γ -Al ₂ O ₃	11.38	82.05	6.57	88.62
% 10 La/ γ -Al ₂ O ₃	10.26	83.52	6.22	89.74
% 10 Ce/ γ -Al ₂ O ₃	11.84	81.87	6.29	88.16
% 10 Cu/ γ -Al ₂ O ₃	7.98	86.86	5.16	92.02

T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

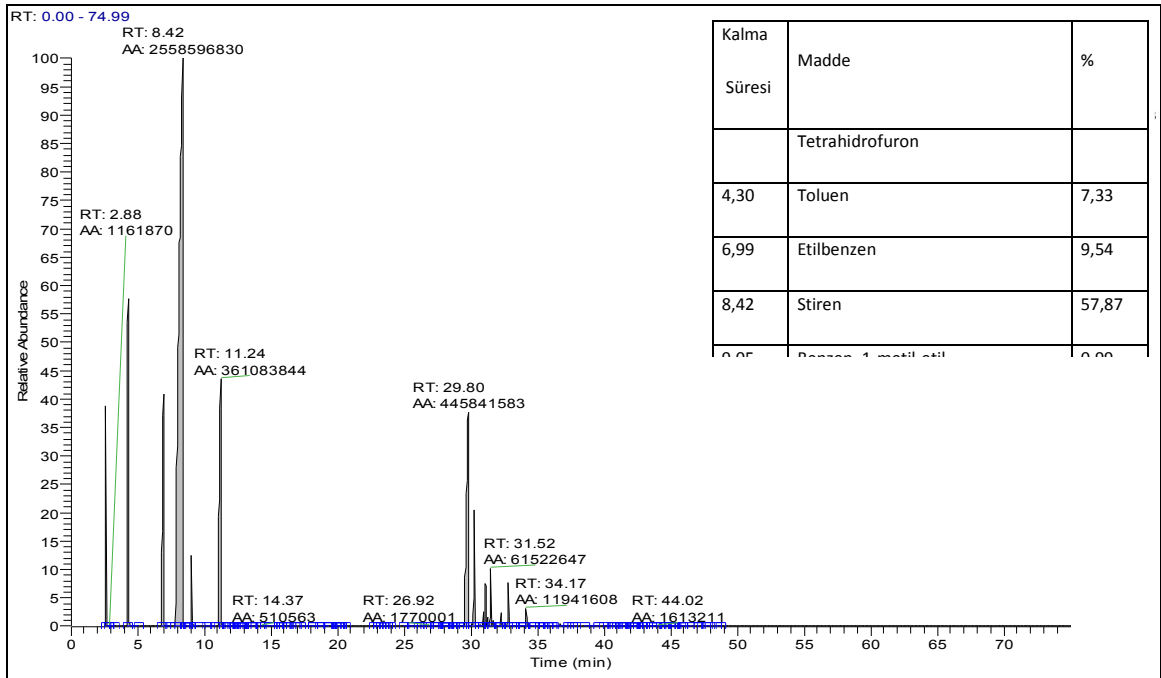


Şekil 4.17 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

PS'nin 450 °C'de ısıl pirolizinde gaz ürün verimi % 5.95 olarak elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta beş farklı katalizör kullanılarak yapılan ısıl-katalitik çalışma sonucunda ise elde edilen % gaz ürün verimi Çizelge 4.5'den de görüldüğü gibi daha yüksektir. En yüksek gaz ürün verimi ise % 6.57 olmak üzere % 10 Co/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir.

450 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde ve 30 ml/dk N₂ akış hızında en yüksek sıvı ürün verimi % 86.86 olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. Bu nedenle PS plastik atığın ısıl ve ısıl-katalitik pirolizinin sıvı ürün bileşenleri açısından karşılaştırılmasında % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonuçları alınmıştır. Şekil 4.18'de % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yapılan PS'nin ısıl-katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC kromatogramı görülmektedir.



Şekil 4.18 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı

T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

PS plastik atığın ısıl-katalitik pirolizinde elde edilen sıvı ürünün GC/MS analizi sonucu elde edilen kromatogramın kütüphane taramasında tespit edilen beş ana ürün toluen,

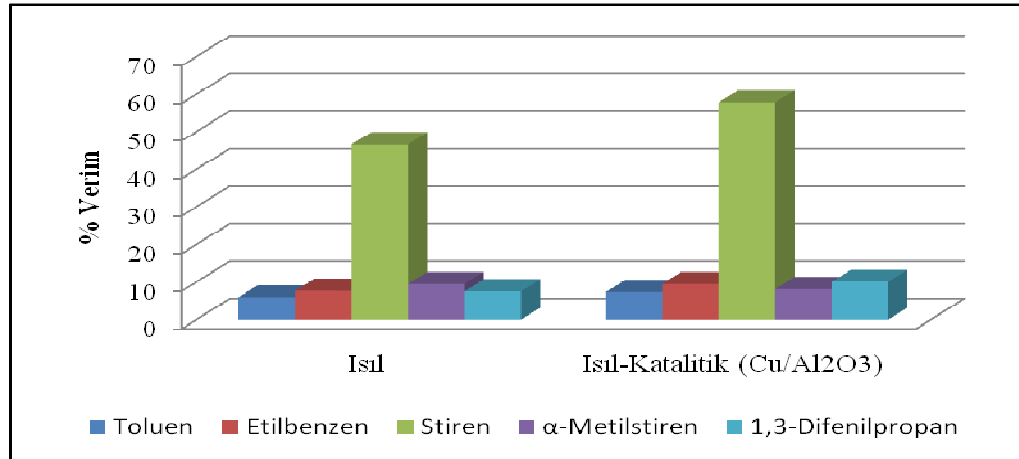
etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan'nın % miktarlarının katalizör kullanımı ile değişimleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 PS'nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları

Bileşen	Isıl (Sıvı: % 85.52) %	Isıl-Katalitik (Sıvı: % 86.86) %
Toluen	5.99	7.33
Etilbenzen	7.70	9.54
Stiren	46.67	57.87
α -Metilstiren	9.55	8.17
1,3-Difenilpropan	7.54	10.08
Diğerleri	22.56	7.01

T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge incelendiğinde 450 °C sıcaklıkta katalizör kullanımı ile α -metilstiren dışında tüm bileşenlerin % miktarlarının yükseldiği görülmektedir. Katalizör kullanımı ile özellikle polistirenin kendi monomeri olan stiren miktarı başta olmak üzere PS plastik atıklardan daha değerli kimyasal ürünler elde etme imkanı ısı pirolize göre daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi

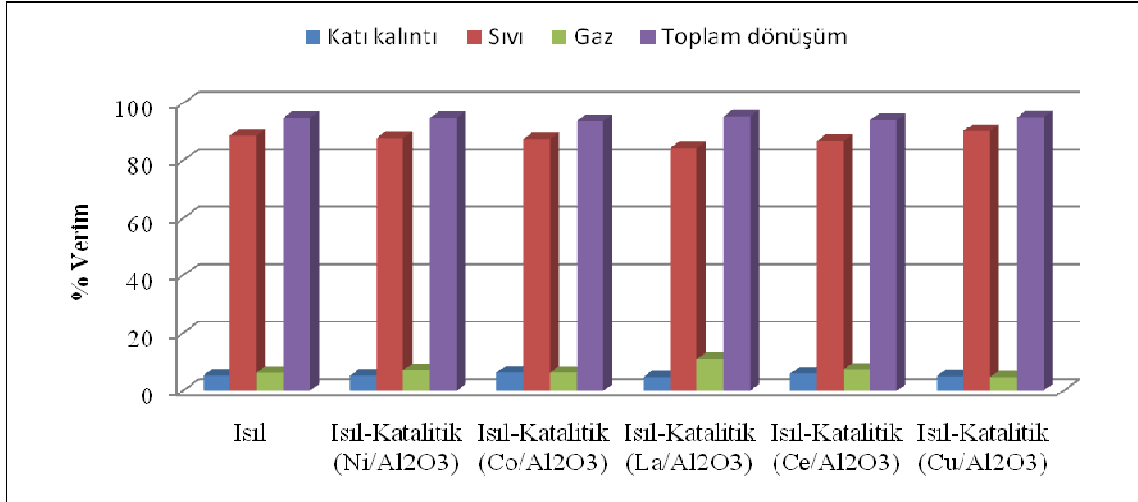
T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

500 °C sıcaklıkta PS plastik atığın ısıl-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi Çizelge 4.6 ve Şekil 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.6 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Isıl	5.14	88.67	6.19	94.86
% 10 Ni/ γ -Al ₂ O ₃	5.08	87.84	7.09	94.92
% 10 Co/ γ -Al ₂ O ₃	6.26	87.52	6.22	93.74
% 10 La/ γ -Al ₂ O ₃	4.65	84.42	10.93	95.35
% 10 Ce/ γ -Al ₂ O ₃	5.85	86.81	7.34	94.15
% 10 Cu/ γ -Al ₂ O ₃	4.96	90.39	4.65	95.04

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹



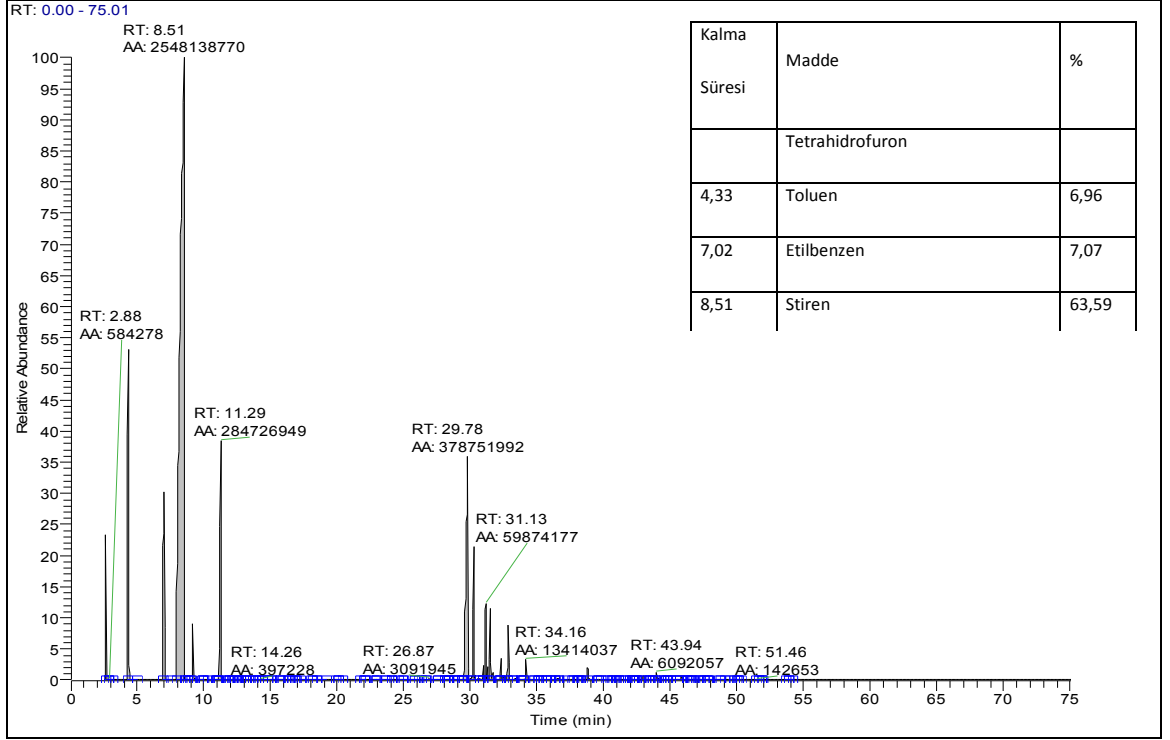
Şekil 4.20 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizörün etkisi

T: 500, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.6 incelendiğine 500 °C sıcaklıkta 450 °C sıcaklıkta olduğu gibi her bir katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonucunda katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak gaz ürün verimi açısından en iyi sonuç % 10.93 olmak üzere % 10 La/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. % 10 La/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile yapılan çalışma sonucunda sıvı ürün verimi diğer katalizörlere göre düşük olmasına karşın gaz ürün veriminin yüksek olması toplam dönüşümün de yüksek olmasını sağlamıştır. % 10 La/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile yapılan çalışma sonucu % 95.35 olmak üzere en iyi toplam dönüşüm elde edilmiştir. Sıvı ürün verimi açısından durum değerlendirilirse % 90.39 ile en iyi sonuç % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile elde edilmiştir.

500 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde ve 30 ml/dk N₂ akış hızında en yüksek sıvı ürün verimi % 90.39 olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiş için PS plastik atığın ısı ve ısı-katalitik pirolizinin sıvı ürün bileşenleri açısından karşılaştırılmasında % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonuçları alınmıştır. Şekil 4.21'de % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak PS'nin ısı-katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC kromatogramı görülmektedir.

Yarı kesikli reaktörde % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 500 °C'da gerçekleştirilen ısı-katalitik piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler GC/MS ile analizlenmiştir. Analiz sonucu elde edilen kromatogramların yapılan kütüphane taramasında toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan olmak üzere beş ana ürün tespit edilmiştir. Çizelge 4.7'de 500 °C sıcaklıkta, 60 dk piroliz süresinde ve 30 ml/dk N₂ akış hızında yapılan deneysel çalışma sonucunda katalizörün ürün bileşimine etkisi görülmektedir.



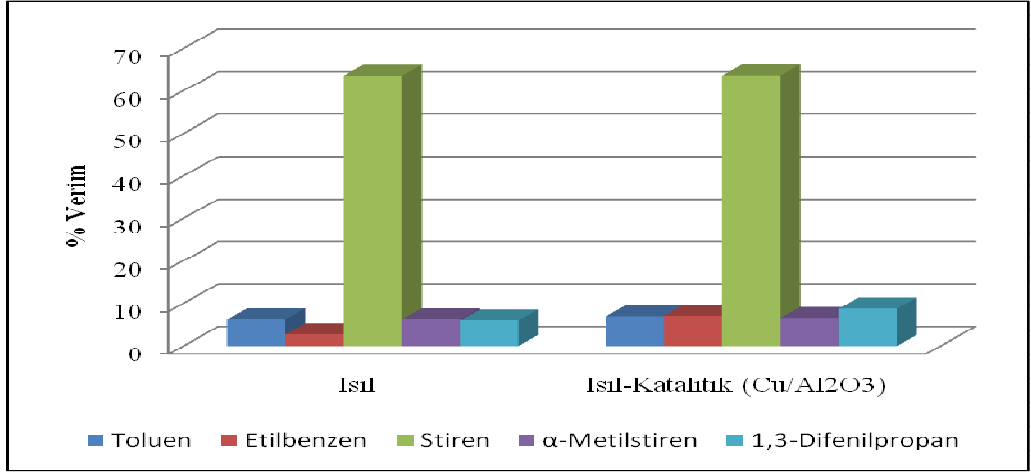
Şekil 4.21 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün kromatogramı

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.7 PS'nin ısı ve ısı-katalitik pirolizinde sıvı ürün bileşenleri ve miktarları

Bileşen	Isıl (Sıvı: % 88.67) %	Isıl-Katalitik (Sıvı: % 90.39) %
Toluen	6.26	6.96
Etilbenzen	2.69	7.07
Stiren	63.55	63.59
α-Metilstiren	6.28	6.59
1,3-Difenilpropan	5.99	8.76
Diğerleri	15.22	7.37

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹



Şekil 4.22 PS'nin pirolizinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan miktarına katalizörün etkisi

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl-katalitik çalışma sonucu tüm bileşenlerin % miktarları artış göstermiştir. Özellikle de etilbenzen miktarı ısıl pirolize göre yaklaşık olarak iki kat artmıştır. Buna karşın ısıl ve % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu PS'nin kendi monomeri olan stiren miktarı sırasıyla % 63.55 ve % 63.59 olmak üzere birbirine çok yakın olarak elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanımı ile % sıvı ürün verimi ve sıvı ürün içerisindeki % stiren miktarının artış gösterdiği belirlenmiştir. Ancak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanımı ile yapılan ısıl-katalitik pirolizde % sıvı ürün verimi ve % stiren miktarı literatürde (Zhang vd. 1995) BaO katalizör kullanımı ile gerçekleştirilen ısıl-katalitik pirolizde elde edilen sonuçlara göre daha düşüktür.

4.4 Katalizör/PS Oranının Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında PS yarı kesikli piroliz sisteminde, PS plastik atıktan katalizör/PS oranı 1/15 ve 1/10 olmak üzere ısıl-katalitik olarak piroliz edilmiştir. Deneylerde katalizör olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanılmıştır. Deneyler 400 °C,

450 °C ve 500 °C sıcaklıklarında, 60 dk piroliz süresinde ve 30 ml/dk N₂ akış hızında gerçekleştirilmiştir. Polistiren plastik atıklarının ısı-katalitik piroliz sisteminde bozunması sonucu oluşan katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi incelenmiştir.

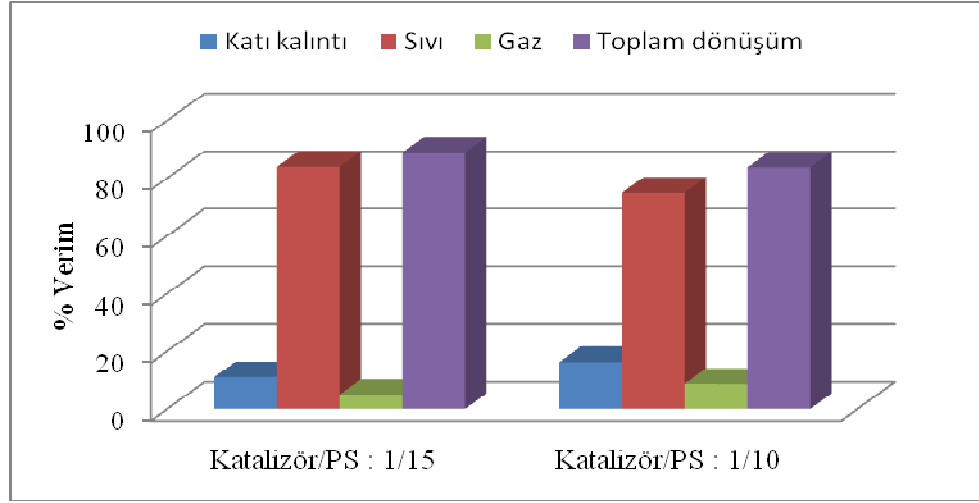
Polistiren plastik atıklarının 400 °C sıcaklıkta ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi Çizelge 4.8 ve Şekil 4.23’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 PS’nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör / PS oranının etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Katalizör/PS : 1/15	11.05	83.95	5.0	88.95
Katalizör/PS : 1/10	16.23	74.98	8.78	83.77

T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge incelendiğine PS plastik atığın, 400 °C sıcaklıkta ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi ve toplam dönüşümün katalizör/PS oranının artırılması ile azaldığı ancak katı kalıntının arttığı görülmektedir. Buna karşın gaz ürün verimi yükselmiştir. Bu durum katalizör miktarının artırılması ile bozunma oranının düştüğü ancak dönüşümün gaz ürüne doğru kaydığı şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 4.23 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi

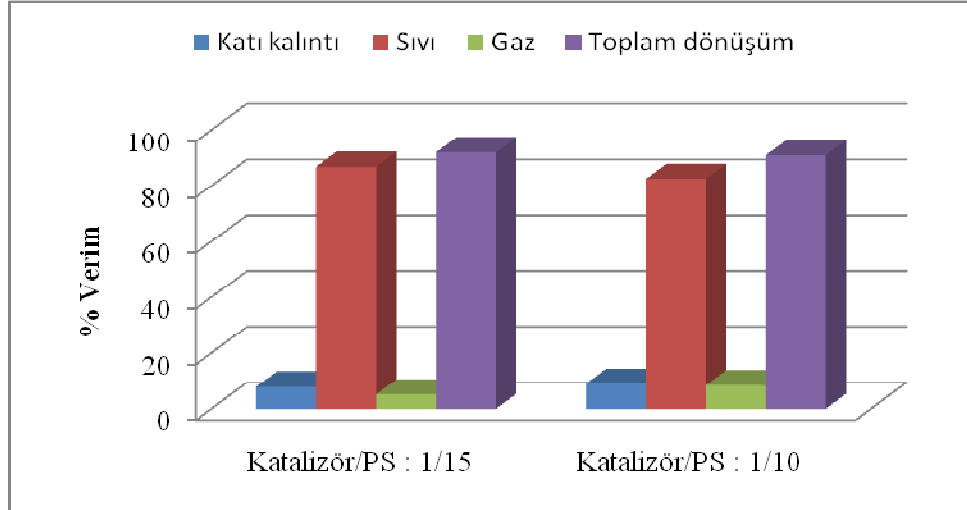
T: 400 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Polistiren plastik atıklarının 450 °C sıcaklıkta ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi Çizelge 4.9 ve Şekil 4.24'de görülmektedir.

Çizelge 4.9 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör / PS oranının etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Katalizör/PS : 1/15	7.98	86.86	5.16	92.02
Katalizör/PS : 1/10	9.04	82.49	8.47	90.96

T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹



Şekil 4.24 PS'nin ısıl-katalitik pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etki

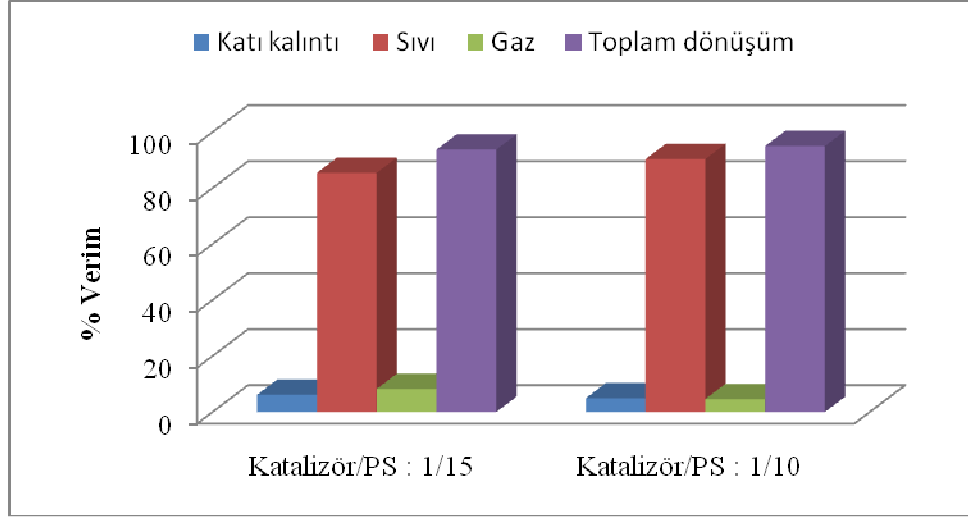
T: 450 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.10 PS'nin pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör / PS oranının etkisi

	Katı Kalıntı (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Toplam Dönüşüm (%)
Katalizör/PS : 1/15	4.96	90.39	4.65	95.04
Katalizör/PS : 1/10	6.22	85.5	8.28	93.78

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Polistiren plastik atıklarının 500 °C sıcaklıkta ısıl-katalitik pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25 PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşüme katalizör/PS oranının etkisi

T: 500 °C, P: atm, t: 60 dk, N₂: 30 ml dk⁻¹

Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'dan da görüldüğü gibi PS plastik atığın, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda da 400 °C sıcaklıkta olduğu gibi ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi ve toplam dönüşümün katalizör/PS oranının artırılması ile azaldığı ancak katı kalıntının arttığı görülmektedir. Buna karşın gaz ürün verimi yükselmiştir. Bu durum da her sıcaklık için katalizör miktarının artırılması ile bozunma oranının düştüğü ancak dönüşümün gaz ürüne doğru kaydığı düşünülmektedir.

5. SONUÇ

Polistiren plastik atıkların ısıl-katalitik olarak pirolizinin araştırılmasının amaçlandığı bu çalışma yarı kesikli işletilen bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünlerin tanımlaması yapılmış, piroliz ürün verimine ve dağılımına, sıcaklık, süre, katalizör cinsi ve katalizör/PS oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

PS plastik atıklar, 400 °C, 450 °C, 500 °C sıcaklıklarda ısıl olarak ve emdirme yöntemi ile hazırlanan % 10 Ni/ γ -Al₂O₃, % 10 Co/ γ -Al₂O₃, % 10 La/ γ -Al₂O₃, % 10 Ce/ γ -Al₂O₃ ve % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak ısıl-katalitik olarak piroliz edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında sürenin etkisini araştırmak amacıyla PS plastik atıklar 30 dk, 60 dk ve 90 dk ve 400 °C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Sürenin arttırılması ile sıvı ve gaz ürün verimleri artış göstermiş, katı kalıntı azalmıştır. Ancak 60 dk'dan sonra sürenin arttırılması verim değerlerini etkilememiştir. En uygun piroliz süresi 60 dk olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneyler 60 dk'lık piroliz süresinde gerçekleştirilmiştir. PS plastik atıkların 60 dk piroliz süresinde, 400 °C sıcaklıkta ve 30 ml/dk N₂ akış hızında yapılan pirolizi sonucunda katı kalıntı % 14.56, sıvı ürün verimi % 79.38, gaz ürün verimi % 6.06 ve toplam dönüşüm % 85.44 olarak elde edilmiştir.

Sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla ise PS plastik atıklar 400 °C, 450 °C, 500 °C sıcaklıklarda piroliz edilmiştir. 400 °C'da yapılan deneysel çalışmada en düşük sıvı ve gaz ürün verimleri elde edilmiş, sıcaklığın arttırılması ile sıvı ve gaz ürün verimleri artış göstermiştir. 400 °C'da ortamda hala polimerik yapıların kaldığı ve sıcaklığın 500 °C'a yükseltilmesi ile bu polimerik yapıların bozunduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi % 88.67, gaz ürün verimi % 6.19 ve toplam dönüşüm % 94.86 olarak 500 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumları incelendiğine ısıl işlem görmüş PS plastik atığın kimyasal bütünlüğünün değiştiği ve sıcaklığı arttırılması ile aromatik yapının azaldığını görülmüştür.

PS atığın pirolizi sonrası elde edilen sıvı ve gaz ürünlerin GC/MS analizi sonucu sıvı ürün içerisinde toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan olmak üzere beş ana ürün tespit edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile stiren dışındaki diğer bileşenlerin % miktarları düşerken, stirenin % miktarının arttığı gözlenmiştir. En yüksek stiren miktarı % 63.55 olarak 500 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Yapılan gaz ürün analizleri sonucunda 400 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen gaz ürünlerin etan olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında katalizörün pirolize etkisini araştırmak amacıyla PS plastik atıklar ısıl-katalitik pirolize tabii tutulmuştur. Deneyler 1/15 katalizör/PS oranında gerçekleştirilmiştir. PS plastik atığın 400°C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda ısıl ve her bir katalizör ile ısıl-katalitik olarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda en iyi sıvı ürün verimi % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör ile elde edilmiştir. 400 °C'da sıvı ürün verimi % 83.95 olarak elde edilmiştir. Bu değer ısıl piroliz ve diğer katalizörler kullanıldığında elde edilen sıvı ürün veriminden daha yüksektir. Eğer ürün olarak gaz ürün elde edilmek istenirse % 30.93 olarak en iyi sonucu veren % 10 Ni/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanılmalıdır. PS plastik atığın, 450 °C ve 500 °C sıcaklıkta ısıl ve her bir katalizör ile ısıl-katalitik olarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümün yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. 450 °C'da sıvı ürün verimi % 86.86 olarak diğer katalizörler ile elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha yüksektir. En yüksek gaz ürün verimi ise % 6.57 olarak % 10 Co/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. 500 °C'da sıvı ürün verimi % 90.39 olarak elde edilmiştir. En yüksek gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm ise % 10.93 ve % 95.35 olarak % 10 La/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir.

PS plastik atığın ısı ve ısı-katalitik pirolizinin sıvı ürün bileşenleri açısından karşılaştırılmasında 400 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıkları için en yüksek sıvı ürün verimi elde edilen % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile yapılan deneysel çalışma sonuçları alınmıştır. Isıl-katalitik piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin analizinde ısı pirolizde olduğu gibi toluen, etilbenzen, stiren, α -metilstiren ve 1,3-difenilpropan olmak üzere beş ana ürün tespit edilmiştir. PS'nin ısı-katalitik pirolizinde katalizör kullanımının PS'nin kendi monomeri olan stiren miktarını arttırdığı belirlenmiştir. Buna karşın ısı ve ısı-katalitik pirolizi sonucu PS'nin kendi monomeri olan stiren miktarları sırasıyla % 63.55 ve % 63.59 olarak birbirine çok yakın elde edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise katalizör/PS oranının etkisi incelenmiştir. Katalizör olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanılmış ve PS plastik atıklar 1/15 ve 1/10 katalizör/PS oranında ısı-katalitik olarak piroliz edilmiştir. 400 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde PS plastik atığın, ısı-katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi ve toplam dönüşümün katalizör/PS oranının artırılması ile azaldığı ancak % katı kalıntının arttığı görülmektedir. Buna karşın gaz ürün verimi yükselmiştir. Bu durum katalizör miktarının artırılması ile bozunma oranının düştüğü ancak dönüşümün gaz ürüne doğru kaydığı şeklinde yorumlanmaktadır.

Yapılan deneylerle PS'nin yarı kesikli piroliz sisteminde uygun şartlar 500 °C sıcaklık, 60 dk piroliz süresi, 30 ml/dk N₂ akış hızı ve katalizör/PS oranı 1/15 olarak belirlenmiştir. Ayrıca en uygun katalizör olarak % 10 Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü kabul edilmiştir. Bu deney şartlarında katı kalıntı % 4.96, sıvı ürün verimi % 90.39, gaz ürün verimi % 4.65 ve toplam dönüşüm % 95.04 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Alagöz, R. 2002. Polietilen atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 1-17 s., Ankara.
- Altın, S. 2005. Polietilen atıklarda pirolizle elde edilen sıvı ürünün hidrojenasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 64 s., Ankara.
- Anonim. 2004. Türkiye plastik sektöründe gelişmeler ve beklentiler PAGEV yayını, 38 s., İstanbul.
- Anonim. 2008a. Plastik sanayi özel ihtisas raporu DPT yayını. 181 s., Ankara.
- Anonim. 2008b. Ankara il çevre durum raporu Ankara Valiliği İl Çevre Orman Müdürlüğü yayını, 923 s., Ankara.
- Aydın, H. 2004. PVC Üretimi ve Katkı Maddeleri, Eskişehir.
- Basan, S. 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi yayını, 24 s., Sivas.
- Ceylan M.S. 2006. Linyit düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 71 s., Ankara.
- Gürel, Z. 2001. Katalizörlerin hazırlanması ve endüstrideki kullanışları. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Hagen, J. 1999. Industrial Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim.
- Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, M. ve Hallice, L. 1995. Plastik atıkların geri kazanılması. Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir.
- Ikura, M., Stanculescu, M.F. and Kelly, J. 1999. Short contact time thermal cracking of carbonaceous wastes to alpha olefines. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 89-105.
- Kaminsky, W. and Kim, J. S. 1999. Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51; 127-134.
- Kangallı, E. 2007. Polietilen atıklardan elde edilmiş piroliz sıvısının polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.
- Karaduman, A. 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. 144 s., Ankara.

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

Karaduman, A., Şimşek, E.H., Çiçek, B. and Bilgesü, A.Y. 2002a. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 273-280.

Karaduman, A. 2002b. Pyrolysis of polystyrene plastic with some organic compounds for enhancing styrene yield. *Energy Sources*, 24, 667-674.

Karagöz, S., Yanık, J., Uçar, S., Sağlam, M. and Song, C. 2003. Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas over non-acidic and acidic catalysts. *Applied Catalysis A*, 242, 51-62.

Karayıldırım, T., Yanık, J., Uçar, S., Sağlam, M. and Yüksel, M. 2001. Conversion of plastics/HVGO mixtures of fuels by two-step processing. *Fuel Processing Technology*, 73, 23-35.

Lee, G.C., Cho, Y.J., Song, P.S., Kang, Y., Kim, J.S. and Choi, M.J. 2003. Effects of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polystyrene waste in a swirling fluidized-bed reactor. *Catalysis Today*, 79-80, 453-464.

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.

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

Marcilla A., Beltran, M.I. and Navarro, R. 2009. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM-5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 78-86.

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

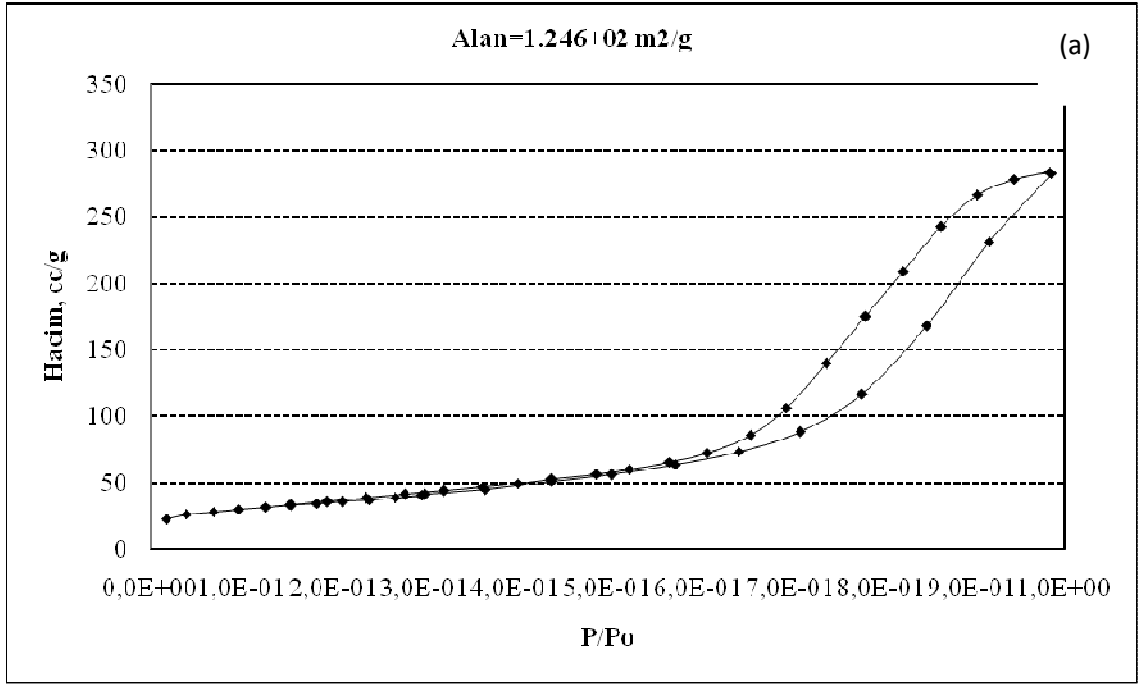
Onwudili, J.A., Insura, N. and Williams, P.T. 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Onu, P., Vasile, C., Ciocilteu, S., Iojoiu, E. and Darie, H. 1999. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 145-153.

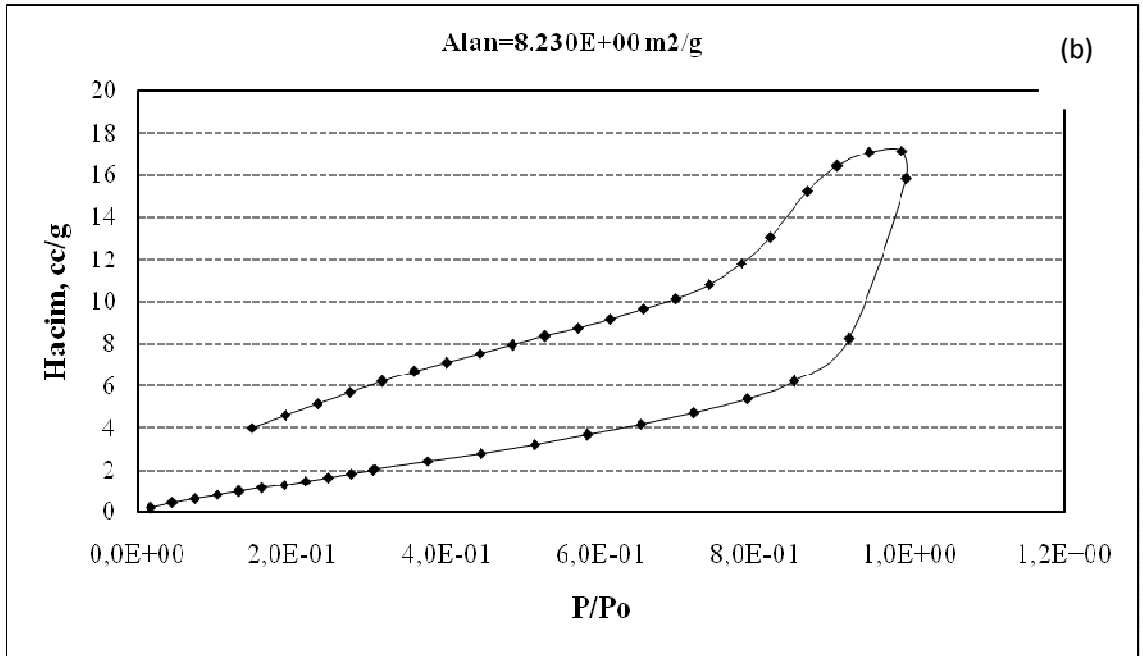
Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999a. Pyrolysis of plastic wastes. 1. effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 39-55.

- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999b. Pyrolysis of plastic wastes. 2. effect of catalyst on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 57-71.
- Richardson. J.I. 1999. Principles of catalyst development. New York.
- Saçak, M. 2005. Polimer kimyası. Gazi Kitapevi, 12-178 s., Ankara.
- Schirmer, J., Kim, J.S. and Klemm, E. 2001. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 205-217.
- Scott, D.S., Czernic, S.K., Piskorz, J. and Radlein, A.G. 1990. Fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy and Fuels*, 4, 407-411.
- Shah, J., Jan, M. R. and Mabood, F. 2009. Recovery of value-added products from the catalytic pyrolysis of waste tyre. *Energy Conversion and Management*.
- Subramanian, P.M. 2000. Plastics recycling and waste management in the US. *Resources Conservation and Recycling*, 29, 253-263.
- Walendziewski, J. and Steinirger, M. 2001. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catalysis Today*, 65.
- Watanabe, M., Mochiduki, M., Sawamoto, S., Adchiri, T. and Arici, K. 2001. Partial oxidation of n-heptadecane and polyethylene in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 20, 257-266.
- Williams, T.P. and Slaney, E. 2007. Analysis products from the pyrolysis liquefaction of single plastics and waste plastics mixtures. 2007. *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 754-769.
- Williams, T.P. and Bagri, R. 2004. Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis. *Department of Fuel and Energy*, 28, 31-44.
- 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.
- Zhang, Z., Hirose, T., Nishio, S., Morioka, Y., Azuma, N. and Ueno, A. 1995. Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acid and bases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4514-4519.

EK 1 % 10 Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörün yüzey alanı



a: Piroliz öncesi



b: Piroliz sonrası

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çiğdem ÇELİKGÖĞÜS

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi : 31.03.1980

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bahçelievler Deneme Lisesi (1994-1997)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya
Mühendisliği Bölümü (1999-2004)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2005- Mart
2010)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., 2007-2010

Makine Kimya Endüstrisi, 2010-Devam etmektedir.