

## Polietilen Plastik Atıkların Kimyasal Bozundurma Metodu (Pirroliz) ile Faydalı Ürünlere Dönüştürülmesi

### *Conversion of Polyethylene Wastes to Useful Products By Chemical Degradation Method (Pyrolysis)*

Adil KOÇ<sup>1\*</sup>, Suzan ALAN KORUN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya.

<sup>2</sup>Çalık Denim, AR-GE Mühendisi, Malatya.

**Özet:** Günümüzde plastik malzemelerin kullanımı hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Bu durum, petrole dayalı üretim olan bu malzemelerin atık oluşturmalarını ve ekonomik olarak büyük kayıpların olduğu anlamına gelir. Kimyasal geri dönüşüm metodu (pirroliz) ile ekonomik değeri büyük olan bu plastik malzemelerden elde edilen ürünler yakıt benzeri özellikler taşımakla birlikte çözücü olarak ta kullanılabilirler. Bu çalışmada, polietilen plastik atıkların katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kimyasal bozundurulması çalışılmış ve elde edilen ürünler kaynama sıcaklıklarına göre fraksiyonlandırılmış ve atmosferik destilasyon işlemlerinde elde edilen sıvı ürünlerin kaynama sıcaklıkları 68-352 °C aralığında belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin İyot Sayıları (IS) çalışılmak suretiyle olefinik yapıları belirlenmeye çalışılmış ve Mo katalizörü varlığın IS değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Plastik Atık, Pirroliz, Geri Dönüşüm.

**Abstract:** Today using of plastic materials are increased dramatically. This is charged the waste plastic problems and because of plastics produced from petroleum, the waste plastics could lose economically. The chemical degradation of plastic waste is a famous method for chemical compounds production like petrochemical feedstock. These compounds are used in some valuable such as solvent production, methanol production and other commonly chemicals. In this study we have investigated the thermal degradation of polyethylene wastes with or without catalyst and the products boiling point area and found that the boiling points of liquid distillation fractions are about 68 to 352 °C. Unsaturation of degradation products has determined by Iodine Value/Number (IV). The liquids of non-catalytic degradation have low IV then catalytic ones and in the Mo catalyst conditions the liquid IV is high than other catalysts.

**Keywords:** Waste Plastic, Pyrolysis, Recycling.

### 1. Giriş

Günümüzde hızlı sanayileşme ve nüfus artışı, dönüşümsüz bazı çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların önemli bir kısmı, kentsel katı atıklar (KKA) içinde kayda değer bir oran teşkil eden plastik atıklardan kaynaklanmaktadır. Plastik malzemeler sosyal hayatın vaz geçilmez bir parçası haline gelmiş ve oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Petrol kaynaklı ürünler olmaları ve bu yoğun kullanımın sonucu olarak fazla atık oluşturmaları ekonomik olarak büyük kayıplara neden olmaktadır. Plastiklerden elde edilen malzemeler, günlük kullanım sonrası (mutfak gereçleri, yiyecek saklama kapları, vs.) ve sanayinin değişik alanlarında (gıda sanayiinde ambalaj malzemeleri olarak, zirai faaliyetlerde muhafaza amaçlı taşımada koruyucu ambalaj olarak, su tahliye hatları, vs.) kullanım sonrası önemli miktarda atık oluşturmaktadırlar (Bekele vd., 2020). Bu malzemeler, doğada yüzyıllarla

\* Yazar iletişimi: adil.koc@inonu.edu.tr

ifade edilebilecek uzun bir zaman periyodunda yapılarını muhafaza edebilmekte, kararlı yapılarını korumakta ve beraberinde önemli çevre sorunlarını getirmektedir (Sembiring vd., 2018). Bu çevre sorunlarının başında, özellikle ulaşımın sağlandığı ana yollara yakın bölgelerde depolanmış alanlarda, piknik ve dinlenme alanlarında, “görsel kirlilik”, daha uzun vadede ise bu malzemelerin hafif olmalarından dolayı rüzgârlarla savrulmuş olmaları ve akarsu, göl, nehir, deniz gibi alıcı ortamlarda birikmeleri, bu ortamlarda yaşayan canlı türler için zamanla “geri dönüşümsüz” olumsuz etkiler yapabilmektedir. Plastikler, ısıl davranışlarına göre, kendi içinde iki temel gruba ayrılır; termoplastikler ve termosetting plastikler. Termoplastikler (polietilen tereftalat, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür, vs.) adından da anlaşılacağı gibi “ısıl işlemlerle” yeniden şekillendirilebilen ve kimyasal olarak parçalanabilen plastikler oldukları halde, termosetting plastikler (üre formaldehit reçineler, poliüretanlar, vs.) ise ısıl davranış göstermeyen ve kimyasal bağ yapıları gereği ısıtıldıklarında “karbonize” olan plastiklerdir. Polietilenlerin (HDPE, LDPE, LLDPE) kendine özgü yapısı ve özellikleri (ucuz, kimyasallara ve darbelere dayanımının yüksek olması, kolay işlenebilir olması, vs.), polipropilen (PP), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve polivinil klorür (PVC) gibi diğer plastiklere göre daha yaygın kullanılmasını sağlamaktadır (Koç vd., 2007).

Diğer gruptaki malzemeler (cam, metaller, kâğıt, vs.) için olduğu gibi, plastikler için de “geri kazanım” oldukça önemli bir uygulamadır. Geri dönüşüm prosesleri uygulanarak, atık halde olan bu maddeler ekonomiye kazandırılmakta ve kayda değer istihdam olanakları sağlanmaktadır. Aynı zamanda bu maddeler “çoğunlukla” doğal kaynaklardan elde edildiğinden doğal kaynakların daha verimli kullanılması ve enerji tasarrufu söz konusu olmaktadır.

Plastik atıkların kimyasal hammaddelere dönüştürülmesi amacıyla çoğunlukla piroliz metotları (ısıl, katalitik, inert ortam, oksijenli ortam, yüksek basınç, vs.) uygulanmaktadır. *Piroliz*, plastik atıkların genellikle oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (400-800 °C) moleküllerin ısıl olarak parçalanıp katı, sıvı ve gaz gibi ürünlere dönüştürülmesi şeklinde tanımlanır. Pirolitik yöntemlerle (piroliz, kriting) plastik atıkların kimyasal hammaddelere dönüştürülmesi (özellikle kendi monomeri ve doymamış özellikte hidrokarbonlar elde edilmesi), diğer geri kazanım yöntemlerine göre çevresel etki açısından daha avantajlı olarak değerlendirilmektedir (Atacan, 2014). Pirolitik proseslerin bu avantajlı uygulamalarından dolayı ve bu proseslerle petrokimya endüstrisi benzeri ürünler (çözücüler, vakslar, dizel benzeri yakıt ürünleri, vs.) elde edilebildiğinden özellikle doksanlı yıllardan sonra bu proseslerle çalışmalara yoğunlaşıldığı görülmektedir. Bilimsel araştırma amaçlı çok yoğun çalışmalar yanında ve özellikle son yıllarda “sanayi boyutlu” reaktörlerin kurulduğu tesislerde “kimyasal geri kazanım metodu” ile plastiklerin yeni kimyasal maddelere, dizel özelliğinde C sayısı dağılımı ve yakıt değeri yüksek sıvı ürünlere dönüştürülmesi çalışmaları oldukça fazladır.

Uzun yıllardan beri plastikler birçok sektörde çok yoğun olarak kullanılması sonrasında, atık olarak toprağa gömülmek suretiyle bertaraf edilmektedir. Bunun yanında, ısıl değeri yüksek olan bu plastik atıkların “enerji üretimi” amacıyla kullanımı dikkate değer bir uygulama olmaktadır. Plastiklerin petrol kaynaklı ürünler olmasından dolayı, piroliz tekniği uygulayarak bu atıkların kalori/yakıt değeri yüksek olan sıvı ürünlere dönüştürülmesi çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Pirolitik uygulamalarla yakıt değeri yüksek olan sıvı ürünlerin elde edilmesinde, reaksiyon koşulları (sıcaklık, kalma süresi, katalizör, basınç, taşıyıcı gaz, vs), reaktör tipleri (kesikli, yarı-kesikli, sürekli, vs) önemli rol oynamaktadır (Sharuddin vd., 2016). Düşük sıcaklıkta, değişik boyutlarda zeolit kullanılarak, atık alçak yoğunluklu polietilenin (LDPE) katalitik pirolizi çalışmasında, düşük partiküllü zeolit katalizörlerin kullanılmasının, proseste ısı transferi, piroliz sıcaklığı, reaksiyon hızı ve ürün verimi gibi birçok parametrede artış etkisi gösterdiği bildirilmiştir (Susastriawan vd., 2020). Termogravimetrik metot ve ısıl bozundurma tekniği uygulanarak oksijenli ve oksijen içermeyen polimerler farklı bölmelerden oluşan bir reaktör içinde bozundurulmuştur. Bu çalışmalarda, bazı kinetik parametreler belirlenmiş ve özellikle oksijenli polimerlerin bozundurulması ile elde edilen sıvı ürünlerin alkol, alken, alkan, halkalı olmayan eterler (etoksümetane, etoksi etan, metoksümetan gibi), aldehitler, CO ve CO<sub>2</sub> oluştuğu ileri sürülmüştür (Masuda, 2001). Karışık plastiklerin sıvı katalitik kriting (FCC) sisteminde gerçekleştirilen piroliz çalışmasında, katalizör, sıcaklık, plastik besleme oranları gibi değişik parametrelerin dönüşüm

üzerine olan etkileri incelenmiş ve FCC katalizör için toplam dönüşüm ağırlıkça yaklaşık % 82.7, ZSM-5 zeolit kullanılması durumunda ise % 87 olduğu belirtilmiştir (Kangalli, 2007). Atık HDPE'nin ısı ve  $BaCO_3$  katalizörlüğünde pirolizi çalışmasında, 1/10 katalizör/plastik oranında ve 450 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün analizinde, gazolin, kerosene ve fuel oil benzeri özelliklerde olan ürün karışımının olduğu bildirilmiştir (Lin ve Yang, 2007). Alçak yoğunluk polietilenin (LDPE) ısı pirolizi ile elde edilen sıvı ürün içerisindeki doymamış bileşenlerin, bir Friedel-Crafts katalizörü olan susuz  $AlCl_3$  ile polimerizasyon şartları araştırılmış ve optimum şartların; 5 saat süre, -10 °C sıcaklık, % 7 katalizör oranı ve piroliz sıvısı/çözücü oranı hacimce 1/3 (piroliz sıvısı/toluen) olarak belirlenmiştir. Bu çalışma şartlarında polimerizasyon verimi % 87 ve sayıca ortalama mol kütlesi 2700 olan oligomerler üretildiği bildirilmiştir (Rasul, 2010). NiO sorbentinin  $CaCO_3$ 'a yüklenmesi ile yapılan başka bir katalitik çalışmada, PVC'nin pirolitik geri dönüşümünde, yoğunlaşmayan gaz ürünler yanında, doymamış hidrokarbonların kimyasal hammadde olarak elde edilebildiği ve HCl gazının ortamdan uzaklaştığı belirtilmiştir (Veksha, 2018). Atık plastiklerin yarı-kesikli çalışan bir reaktörde katalitik bozundurulmasında, elde edilen sıvı ürünlerin, dizel ve kerosen özelliğinde sıvı hidrokarbon karışımı olduğu ve kullanılan katalizörlerin (toz halde Zeolit-Y), polimer/katalizör oranının sıvı ürün oluşumunda önemli rol oynadığı bildirilmiştir. (Tiwari vd., 2009). Kullanılmış yağlama yağı ile üç farklı plastik (HDPE, PP, PS) atık karışımı değişik oranlarda hazırlanarak piroliz edilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün dağılımı, kullanılmış yağlayıcı yağ/plastik oranlarına göre önemli farklılıklar göstermiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin fiziksel özelliklerinin genel olarak dizel yapısına benzer ürünler olduğu belirtilmiştir. PS miktarının arttığı deneylerde elde edilen sıvı ürün dağılımında aromatik yapıdaki hidrokarbonların fazla miktarda olması dikkat çekicidir (Phetyim, 2018). Plastik atık karışımları ısı piroliz ile petrol ürünleri benzeri özelliklerde sıvı kimyasallara dönüştürülmüştür. Bu çalışmada elde edilen sıvı ürünlere, lesitin ve di-terciyer butil eter gibi katkılı kimyasalların ilave edilmesi sonucu motorda hava sirkülasyonu ve türbülanslarda önemli derecede artış olduğu belirtilmiştir (Bridjesh, 2019).

Bu çalışmanın amacı olarak, kullanım sonrası çevrede çok fazla miktarda bulunan plastik atıklar içinde en fazla oranı teşkil eden polietilen (PE) plastiklerin farklı katalizör varlığında ve katalizörsüz ortamda pirolizi ile elde edilen sıvı ürünü dağılımına etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, katalizör olarak, petrokimya endüstrisinde hidrokarbonların katalitik-krakingi için kullanılan, Co, Fe, Mo gibi geçiş metalleri laboratuvar ortamında hazırlanarak kullanılmıştır.

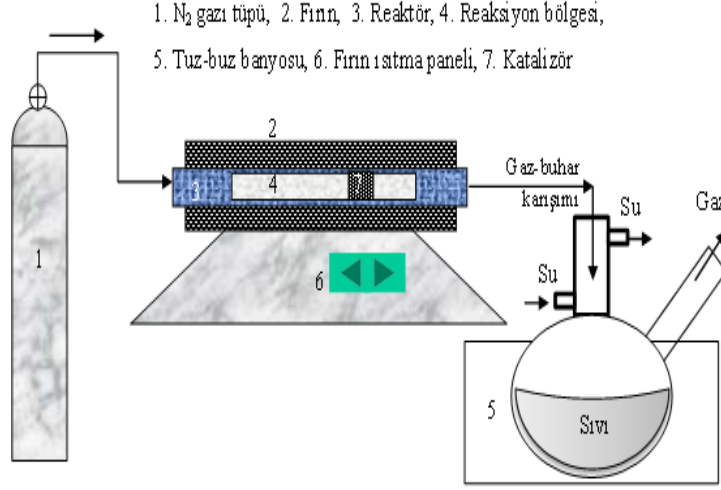
## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, plastikler içinde en çok kullanım sıralamasında ilk üç sırada yer alan ve buna bağlı olarak çok fazla miktarda atık oluşturan Alçak Yoğunluklu Polietilenin (AYPE, LDPE) katalitik ve ısı bozundurulması çalışılmış ve katalizör, sıcaklık gibi bazı faktörlerin bozundurma ürünleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışma düzeneği Şekil.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Aşağıda temel hatlarıyla özetlenen bu çalışma iki temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, Şekil-1'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak polietilen plastik atıklar ısı ve katalitik olarak bozundurmak suretiyle sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmüştür. İkinci aşamada ise, değişik reaksiyon koşullarında elde edilen sıvı ürünler, bir damıtma düzeneğinde (Şekil.2) fraksiyonlu destilasyon işlemine tabi tutularak farklı kaynama noktası aralıklarında damıtılmak suretiyle fraksiyonlandırılmıştır.

Katalitik piroliz deneylerinde PE nin (HDPE ve LDPE) katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü için çeşitli katalizörler sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılacak katalizörler taşıyıcı madde  $SiO_2$  kullanılarak laboratuvar ortamında emdirme metodu ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, belli yüzde oranında (w/w) (%10 Co, %10 Fe, %10 Mo) metal içerecek şekilde katalizörler hazırlanmıştır. Kobalt (Co) katalizör için kobalt (II) nitrat hekza hidrat,  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , Fe katalizör için demir (III) nitrat nona hidrat,  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , molibden (Mo) katalizör için ise amonyum molibdat tetra hidrat  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  bileşikleri kullanılmıştır. Herbir katalizörü ağırlıkça yüzde %10 oranında hazırlamak için belirtilen tuzlardan hesaplanan oranlarda alınarak destile suda çözündürülmüş ve daha sonra destek maddesi olarak kullanılan  $SiO_2$  (110 °C sıcak etüvde kurutulmuş) tuz çözeltisine ilave

## Polietilen Plastik Atıkların Kimyasal Bozundurma Metodu (Piroliz) ile Faydalı Ürünlere Dönüştürülmesi

edilmiştir. Yaklaşık olarak 24-36 saat kadar bir bekletme süresi sonunda, 110 °C de sıcak etüve yerleştirilerek suyu uçurulmuş ve daha sonra kül fırınında kalsinasyon işlemi uygulanmış ve desikatörde soğutulularak katalizörler kullanılabilir duruma getirilmiştir.



Şekil.1. Deney düzeneği şematik gösterimi.



Şekil 2. Destilasyon düzeneği. (1. Destilasyon balonunda bulunan sıvı sıcaklığını ölçen ısıl çift, 2. Buharlaşan sıvı sıcaklığını ölçen ısıl çift, 3. Destilasyon balonu, 4. Su soğutmalı soğutucu, 5. Mantolu ısıtıcı, 6. Yoğunlaşan buhar toplama kabı (fraksiyon kabı), 7. Yedekte tutulan fraksiyon kabı)

Büyük mol kütleli (moleküllü) hidrokarbonlar sıcaklık ve katalizör etkisi ile daha küçük moleküllere parçalanmak suretiyle birden fazla yeni kimyasal bileşiğe dönüştürülebilmektedir. Büyük bir molekül olan polimer (AYPE), reaksiyon sıcaklığı 434 - 438 °C aralığında tutulan reaksiyon ortamında parçalanarak daha küçük hidrokarbon karışımına dönüşmektedir. Kesikli olarak çalışan bu sistemde, reaktörde oluşan gaz-buhar karışımı bozunma ürünleri, taşıyıcı azot gazı yardımı ile su soğutmalı bir soğutucudan geçirildikten sonra içinde tuz-buz karışımı olan ikinci bir soğutma banyosundan geçirilmektedir (belli oranda tuz - buz karışımı ile oluşturulan bu ortamda su soğutmalı

soğutucuda yoğunlaşmayan ürünler yaklaşık -22 °C sıcaklığa kadar soğutulmak suretiyle cebri olarak yoğunlaştırılmaktadır). Bu soğutuculardan geçen gaz-buhar karışımında yoğunlaşabilen ürünler sıvı halde alınmıştır. Bu koşullarda yoğunlaşmadan sistemi terk eden gazlar, atmosfere verilmektedir. Değişik koşullarda (ısıtıl veya katalitik bozundurma) elde edilen sıvı ürün verimi karşılaştırılmıştır. Sıvı ürün verimi (% S), gaz ürün verimi (% G) ve toplam dönüşüm (% TD), başlangıçta reaktöre beslenen katı haldeki atık plastik miktarı temel alınarak hesaplanmıştır. Reaktöre beslenen atık plastik miktarı ( $m_o$ , g), elde edilen sıvı ürün miktarı ( $m_s$ , g) ve gaz ürünlerin miktarı ( $m_g$ , g) olmak üzere, bu iki değerin toplamı, toplam dönüşüm yüzdesi olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Sıvı ürün verimi (w/w, \%)} = \frac{m_s}{m_o} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Gaz ürün verimi (w/w, \%)} = \frac{m_g}{m_o} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Toplam ürün dönüşümü (w/w, \%)} = \% \text{ Sıvı} + \% \text{ Gaz} \quad (3)$$

İyot sayısı (IS), doymamış bileşiklerde, (olefinler, yağlar, vs.) doymamışlığın bir ölçüsü olarak dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Bir bileşik veya bileşen karışımındaki iyot sayısı yüksekliği, o bileşiğin veya karışımın ne kadar doymamış olduğunu, dolayısıyla yapısındaki çift bağlar ve üçlü bağların sayısının yüksek olduğu bilgisini verir. İyot sayısı tayini, titrimetrik yöntemle yapılan bir analiz olup, bu parametrenin hesaplanması aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$\text{İyot Sayısı} = \frac{V_2 - V_1}{m} * 1.269 \quad (4)$$

Bu eşitlikte;

$V_2$ , örnek numunenin Wish (veya Hanus) Reaktifi ile karıştırılarak belli bir süre karanlıkta tutulduktan sonra  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisi ile yapılan titrasyonda harcanan hacim, mL,

$V_1$ , Reaktif olmadan kullanılan numunenin  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile yapılan titrasyonda harcanan hacim (şahit deney), mL.

$m$ : Reaksiyondan elde edilen sıvıdan alınan miktar, (yaklaşık 0.30 g).

### 3. Tartışma

Bir hidrokarbon bileşiğinin, düz zincirli, dallanmış veya çift bağlı olmasına bağlı olarak değişmekle birlikte, hidrokarbonlarda artan her bir C sayısına karşılık, bir C sayısı fazla olan bileşiğin kaynama noktası bir eksik C sayısına göre yaklaşık 30-35 °C daha yüksek kaynama noktası meydana getirir. Örneğin n-bütanın kaynama sıcaklığı - 0.5 °C olduğu halde bir C sayısı fazla olan n-pentanin kaynama noktası 36 °C, iki C sayısı fazla olan n-hekzanın kaynama sıcaklığı yaklaşık 69 °C dir. Deneysel çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonu yapılırken bu temel kaynama noktası artışı dikkate alınarak 30 °C sıcaklık aralığı seçilmiştir. Fraksiyonlu destilasyonda elde edilen ürün dağılımı için özellikle bazı kaynama noktası aralığındaki ürünlerin değerlendirilmesi konusundaki çalışmalarımız devam ettiğinden, bu ürünler hakkında daha fazla bilgi verilmemiştir. Fraksiyonlu destilasyonda elde edilen sıvı ürünlerin kaynama sıcaklık aralıklarına dikkat edildiğinde özellikle C12-C16 bileşiklerin kaynama sıcaklık aralığına denk gelen 200-290 °C kaynama noktasındaki olefinik yapılu bileşiklerden yüksek molekülü alkollerin elde edilebileceği araştırılmaktadır. Bu yüksek mol kütleli alokoller, kozmetik, deterjan, temizlik ve güzellik ürünleri gibi birçok sanayi alanında temel hammadde olarak kullanılmaktadırlar.

Isıl ve katalitik bozundurma deneyleri Şekil.1’de gösterilen deney düzeneğinde yapılmıştır. Bu düzenekte, taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazı, aynı zamanda ortamda bulunan hava oksijenini de uzaklaştırarak ortamın “inert” halde kalmasını sağlamaktadır. Bu inert ortam, reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin oksijensiz “hidrokarbonlar” şeklinde olmasını sağlamaktadır. Şekil.3’de Isıl bozundurma ve değişik katalizörler için (Fe, Co, Mo, katalizör derişimi hepsinde % 10 w/w) katalizör/PE: 1/6 değerinde elde edilen sıvı reaksiyon ürünlerinin, atmosferik koşullarda destilasyonu ile elde edilen destilat yüzdeleri ve bu destilatların sıcaklık aralığı değişimleri verilmiştir.

Isıl bozundurmada elde edilen ham reaksiyon sıvı ürününün fraksiyonlu destilasyonunda, fraksiyonların sıcaklık aralığı 92 - 348 °C şeklinde gerçekleşmiştir. Bu destilasyonda, başlangıçta alınan ham reaksiyon sıvı ürünü üzerinden yaklaşık % 70.33 verimle destilat ürün alınmıştır. Bu işlemde destilat ürün dağılımı incelendiğinde, en düşük kaynama noktalı fraksiyonun (1. destilat, 92-140 °C) toplam destilatın yaklaşık % 6.45’lik kısmını, en ağır fraksiyonun (8. destilat, 320-348 °C) yaklaşık % 22.93’lük kısmını oluşturduğu görülmüştür (Şekil.3).

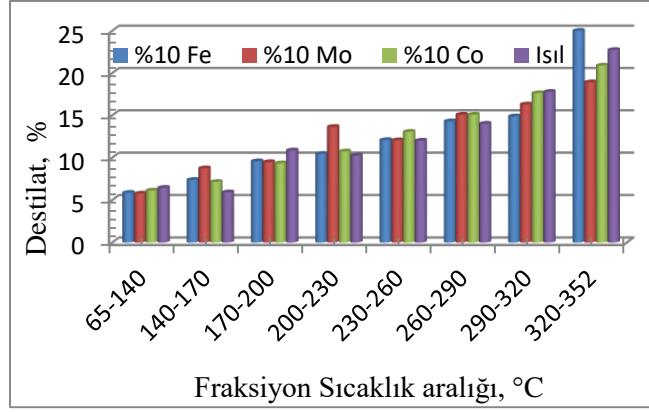
Isıl bozundurma ve farklı katalizörler için (her üç katalizör de % 10, w/w), Katalizör/PE oranları ve polietilen bozundurma reaksiyonu koşulları aynı olduğu halde (reaksiyon sıcaklığı, 434 - 438 °C, N<sub>2</sub> akış 740 mL/dk., reaksiyon süresi 60 dk., vs.), reaksiyondan elde edilen sıvı ürünlerin atmosferik koşullarda fraksiyonlu destilasyonu sonucunda elde edilen destilat ürünlerde özellikle doymamışlık (İyot Sayısı) açısından önemli farklılıklar görülmüştür. Isıl bozundurma koşullarında, sıvı ürünün başlangıç iyot sayısı (IS) 60 olduğu halde, elde edilen fraksiyonların ortalama iyot sayısı yaklaşık 91 olarak tespit edilmiştir. % 10 Co katalizörü için Katalizör/PE: 1/6 oranında, elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonunda, fraksiyonların sıcaklık aralığı 93 - 320 °C olarak gerçekleşmiştir. Aynı destilasyonda başlangıçta alınan sıvı ürünün yaklaşık % 94.95’i destilat ürün olarak alınmıştır. Bu işlemde destilat dağılımı incelendiğinde, en düşük kaynama noktalı fraksiyonun (1. destilat, 93-140 °C) toplam destilatın yaklaşık % 5.73’lük kısmını, en ağır fraksiyonun (7. destilat, 290 - 320 °C) yaklaşık % 23.11 lik kısmını oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil.3). % 10 Co katalizörü için Katalizör/PE: 1/6 oranında, reaktörden alınan ham reaksiyon sıvı ürünü başlangıç iyot sayısı 61 olduğu halde, elde edilen fraksiyonların ortalama iyot sayısı 94.4 olarak tespit edilmiştir.

% 10 Fe katalizörü için Katalizör/PE: 1/6 oranında, elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonunda, fraksiyonların sıcaklık aralığı 68 - 352 °C şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı destilasyonda başlangıçta alınan sıvı ürünün yaklaşık % 80.51’i destilat ürün olarak alınmıştır. Bu işlemde destilat ürün dağılımında, en düşük kaynama noktalı fraksiyonun (1. destilat, 68-140 °C) toplam destilatın yaklaşık % 5.86’lik kısmını, en ağır fraksiyonun (8. destilat, 320-352 °C) yaklaşık % 25.46’lik kısmını oluşturduğu görülmüştür (Şekil.3). Reaktörden alınan ham reaksiyon sıvı ürünü başlangıç iyot sayısı 56 olduğu halde, elde edilen fraksiyonların ortalama iyot sayısı 94.4 olarak tespit edilmiştir.

% 10 Mo katalizörü için Katalizör/PE: 1/6 oranında, elde edilen sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonunda, fraksiyonların sıcaklık aralığı 76 - 342 °C şeklinde gerçekleşmiştir. Bu destilasyonda, başlangıçta alınan sıvı ürünün yaklaşık % 82.16’si destilat ürün olarak alınmıştır. Bu işlemde destilat ürün dağılımında, en düşük kaynama noktalı fraksiyonun (1. destilat, 76-140 °C) toplam destilatın yaklaşık % 5.77’lik kısmını, en ağır fraksiyonun (8. destilat, 320-352 °C) yaklaşık % 18.91’lik kısmını oluşturduğu görülmüştür (Şekil.3). Reaktörden alınan ham reaksiyon sıvı ürünü başlangıç iyot sayısı 65 olduğu halde, elde edilen fraksiyonların ortalama iyot sayısı 94.6 olarak tespit edilmiştir.

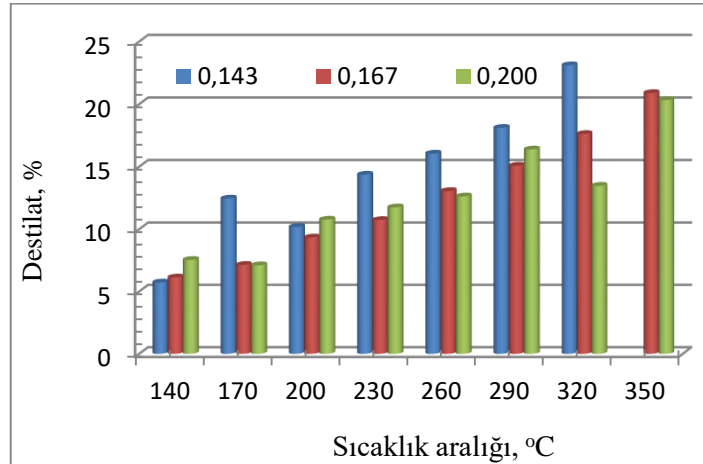
Değişik reaksiyon koşullarında elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonundan elde edilen fraksiyonların ortalama iyot sayılarında önemli oranda artışlar olduğu görülmüştür. İyot sayısının bu şekilde artış göstermiş olması (artış oranları yaklaşık olarak, ısıl bozundurmada, % 51.80, Co katalizörü için % 54.75, Fe katalizörü için % 68.57, Mo için % 68.71), destilasyon sırasında ulaşılan yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 350 °C), deneysel çalışmada elde edilen ham sıvı yapısında bulunan bazı doymuş hidrokarbonların parçalanarak veya H atomlarını kaybederek doymamış olefinik yapılı yeni bileşenlere dönüşmüş olduğu şeklinde yorumlanabilir.

## A. Koç ve S. Alan Korun



**Şekil.3.** Katalizör/PE: 1/6 oranında, farklı reaksiyon koşullarında elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonunda sıcaklık aralıkları - % destilat değişimi (katalizör % değerleri, w/w).

Şekil.4'de, %10 Co katalizörü için katalizör/PE oranları - Sıcaklık değişimi verilmiştir. Bu grafikte, Katalizör/PE oranının en düşük değerinde (0.143, birim reaksiyon medyası kütlesi başına katalizör miktarı en düşük), hemen hemen bütün sıcaklık aralıklarında destilat yüzdesi daha fazla elde edilmiştir. Buna karşın, Katalizör/PE oranının 0.167 ve 0.20 değerleri için % destilat değerleri birbirine oldukça yakın değerlerden oluşmaktadır. Düşük katalizör oranında son destilat sıcaklığı 320 °C olduğu halde, diğer iki oran için son destilat sıcaklığı 350 °C'ye kadar çıkmıştır. Buna göre, Katalizör/PE oranının düşük olması durumunda, elde edilen sıvı ürünün molekül ağırlığı ve buna bağlı olarak C atom sayıları diğer iki fraksiyona göre daha düşük olmaktadır. Her üç Katalizör/PE oranında da, genel olarak sıcaklıktaki her 30 °C'lik artış durumunda elde edilen destilat miktarlarında kayda değer artışlar olduğu görülmektedir.



**Şekil.4.** % 10 Co katalizörü için değişik Katalizör/PE oranlarında elde edilen sıvı ürünlerin destilasyonunda sıcaklık aralıkları - % destilat değişimi.

## 4. Sonuç

Günümüzde, diğer birçok atık malzeme grubunda olduğu gibi, plastikler, lastikler, vs. atıkların kimyasal metotlarla (piroliz, kraling) bozundurulması kayda değer bir gelişme içindedir. Bu metot uygulanarak elde edilen sıvı veya gaz ürünler, ileri reaksiyon mühendisliği uygulamaları ile geliştirilen yeni reaktör sistemlerinde çok farklı yeni kimyasal maddelere dönüştürülebilmektedir. Oldukça fazla miktarda oluşan plastik atıkların çevrede çok uzun yıllar bozunmadan kalabilmeleri de bu maddelerin ne kadar kararlı bir yapıda olduklarının göstergesidir. Bu kararlı yapıdaki değerli atıkların kimyasal geri

kazanım metodu uygulanarak ekonomiye kazandırılması, ülkelerin gelecekte özellikle yeni enerji kaynakları bulmaları açısından ve petrokimya endüstrisi için oldukça önemli ekonomik girdili ürünler sağlamaktadır. Bu çalışmada elde edilen ürün karakterizasyonu ve sıvı ürünlerin kaynama sıcaklık aralıkları literatürde benzer çalışmalardan (Lin, 2007; Phetyim, 2018) elde edilen ürünlerle benzerlikler göstermektedir. Bu metod ile elde edilen sıvı ürünler, sanayide değişik sektörlerde kullanılan petrokimya ürünleri ve sıvı yakıtlara benzer özellikler göstermektedir.

### 5. Teşekkür

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (İNÜBAP) tarafından “2012/07, Yüksek Lisans” numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

### Kaynaklar

- Atacan, S. E., 2014. *Kütahya - Seyitömer Bitümlü Şeylinin ve Plastik Atıkların Birlikte Pirrolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bekele, W., Amedie, W. ve Salehudres, Z., 2020. Design of Pyrolysis Reactor for Waste Plastic Recycling. *Engineering and Applied Sciences*, 5 (5): 92-97.
- Bridjesh P. Periyasamy P. ve Kannaiyan G. N., 2019. Combined effect of composite additive and combustion chamber modification to adapt waste plastic oil as fuel on a diesel engine. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 297-304.
- Kangalli, E., 2007. *Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Pirroliz Sıvısının Polimerizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi. Ankara.
- Koç, A. ve Bilgesu, A. Y., 2007. Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 7-13.
- Lin Y.H. ve Yang M.H., 2007. Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised-bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 145-153.
- Masuda T., Kushino T., Matsuda T., Mukai S. R., Hashimoto K. ve Shu-ichi, 2001. Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere. *Chemical Engineering Journal*, 82, 1-3, 173-181.
- Phetyim N. ve Prototype S. P., 2018. Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed Plastic Waste to Produce a Diesel-Like Fuel. *Energies*, 11, 2973.
- Rasul J. M., Shah J. ve Gulab H., 2010. Catalytic degradation of waste HDPE into fuel products using BaCO<sub>3</sub> as a catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91 (11), 1428-1437.
- Sembiring, F., Purnomo, C. W. ve Purwono, S., 2018. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastic Mixture. IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering* 316, 012020.
- Sharuddin S. D. A., Abnisa F. ve Wan Daud W. M. A. ve Aroua M. K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115, 308-326.
- Susastriawan, A.A.P. ve Sandria, P. A., 2020. Experimental study the influence of zeolite size on low-temperature pyrolysis of low density polyethylene plastic waste. *Thermal Science and Engineering Progress*, 17, 100497.
- Tiwari D.C., Ejaz Ahmad, ve Kumar S. K.K., 2009. Catalytic degradation of waste plastic into fuel range hydrocarbons. *International Journal of Chemical Research*, 1(2), 31-36.
- Veksha A., Giannis A., Wen-DaOh, Victor-W, Chang C. ve Lisak G., 2018. Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination. *Fuel Processing Technology*, 170.