



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



PLASTİKLER VE MERMER ÇAMURU
ATIKLARINA SİMBİYOTİK BİR ÇÖZÜM
OLARAK KATALİTİK PİROLİZ

Afra ÖZGAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Afra ÖZGAN tarafından hazırlanan “Plastikler ve Mermer Çamuru Atıklarına Simbiyotik Bir Çözüm Olarak Katalitik Piroliz” adlı tez çalışması 21/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Vildan ÖNEN

Danışman

Prof. Dr. Esra YEL

Üye

Prof. Dr. Serdar AYDIN

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK-JSPS anlaşması çerçevesinde Japonya Kyushu Institute of Technology (Kyutech) ile Uluslararası İkili İş birliği Projesi olarak yürütülen ÇAYDAG 118Y475 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Afra ÖZGAN

30.05.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLER VE MERMER ÇAMURU ATIKLARINA SİMBİYOTİK BİR ÇÖZÜM OLARAK KATALİTİK PİROLİZ

Afra ÖZGAN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esra YEL

2022, 214 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Esra YEL
Prof. Dr. Serdar AYDIN
Doç. Dr. Vildan ÖNEN

Bu tez çalışmasında simbiyotik bir çözüm sunmak maksadıyla, termoplastik türü olan polietilen tereftalat (PET) ve polipropilen (PP) plastik atıkların, başka bir atık türü olan mermer işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtımından elde edilen arıtma çamurlarıyla birlikte katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Mermer işleme tesisi atıksu arıtma çamurlarından üretilen katalizörlerin, koagülan madde ve kesilen mermer cinsinin, PET ve PP atıkların piroliz işleminde katalitik etkisini ortaya koymak için dört farklı katalizör üretilmiştir. Katalizörler arasında bir fark görülsede süreci etkileyecek kadar bir etki gözlenmediğinden K1 katalizörü seçilmiştir. PET ve PP atıkların K1 katalizörlü piroliz çalışmasında, piroliz sıcaklığı, katalizör dozu ve bekleme süresinin etkileri piroliz ürünlerine (kok, sıvı ve gaz) yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla belirlenmiştir. PET+K1 piroliz çalışmalarında 500°C piroliz sıcaklığında %40 K1 katalizörü varlığında optimum sonuçlar elde edilen çalışmada, PP atığı için %10K1 dozunda elde edilen sonuçlar diğer katalizör dozlarına kıyasla daha verimli bulunmuştur. Piroliz ürünlerinde akışkan fazlarda Benzen, tolüen, etilbenzen ve ksilen (BTEX) bileşen verimleri PET+K1 pirolizi için oldukça verimli bulunmuştur. Her iki plastik atık için 10 dk bekleme süresinin yeterli olacağı tespit edilmiştir.

Çalışmanın sonunda, iki farklı atığın kullanılmasıyla elde edilen bulgularla, hem mermer işleme tesisi atıksu arıtma çamurlarının hemde PET ve PP plastik atıkların, atık olarak çevreye karışmalarındansa, simbiyotik çalışmayla, katma değeri yüksek materyal geri kazanımı ve üç farklı ürün (kok, pirolitik sıvı ve gaz) elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katalitik piroliz, mermer işleme tesisi atıksuları arıtma çamuru, piroliz, plastik atıklar

ABSTRACT

MS THESIS

CATALYTIC PYROLYSIS AS A SYMBIOTIC SOLUTION TO PLASTIC AND MARBLE SLUDGE WASTES

Afra ÖZGAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Esra YEL

2022, 214 Pages

**Jury
Prof. Dr. Esra YEL
Prof. Dr. Serdar AYDIN
Assoc. Prof. Dr. Vildan ÖNEN**

In this thesis, in order to present a symbiotic solution, catalytic pyrolysis of thermoplastic type polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) plastic wastes with treatment sludge obtained from the physicochemical treatment of marble processing plant wastewater, which is another waste type, was administered. Four different catalysts were produced to reveal the catalytic effect of the catalysts produced from the wastewater treatment sludge of the marble processing plant, the coagulant substance and the cut marble type, within the pyrolysis process of PET and PP wastes. Although there is a difference between the catalysts, K1 catalyst was chosen because there was no effect to affect the process. Within the K1 catalyst pyrolysis study of PET and PP wastes, the effects of pyrolysis temperature, catalyst dose and residence time were determined by characterization studies on pyrolysis products (char, liquid and gas). In PET+K1 pyrolysis studies, optimum results were obtained within the presence of 40% K1 catalyst at 500 C pyrolysis temperature, and the results obtained at 10% K1 dose for PP waste were found to be more efficient compared to other catalyst doses. Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) component yields in fluid phases in pyrolysis products were found to be quite efficient for PET+K1 pyrolysis. The effect of waiting was determined that 10 minutes of waiting time would be sufficient for both plastic wastes.

The study results that, with the findings obtained by using two different wastes, instead of mixing both marble processing plant wastewater treatment sludge and PET and PP plastic waste into the environment as waste, by symbiotic work, high value-added material recovery and three different products (char, pyrolytic liquid and gaseous) was obtained.

Keywords: Catalytic Pyrolysis, Marble Processing Plant Wastewater Treatment Sludge, Pyrolysis, Waste Plastic,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, TÜBİTAK-JSPS anlaşması çerçevesinde Japonya Kyushu Institute of Technology (Kyutech) ile Uluslararası İkili İş birliği Projesi olarak ÇAYDAG 118Y475 proje no'lu TÜBİTAK projesi ile desteklenmiş ve proje yürütücüsü Prof. Dr. Esra YEL danışmanlığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamın her aşamasında bana olan inancı ve destekleriyle, yüksek lisans sürecime ışık olan, engin bilgi ve tecrübeleriyle gerek akademik gerekse mesleki yönlendirmeleriyle şahsıma değer katan, sevgi ve saygı duyduğum danışmanım Prof. Dr. Esra YEL'e,

Bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve çalışmalarım esnasında desteklerini hissettiğim kıymetli hocalarımdan, Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri, Dr. Öğretim Üyesi Merve KALEM ve Arş. Gör. Gamze GÖKTEPELİ'ye, Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi, Doç. Dr. Vildan ÖNEN'e,

Tez çalışmamda, atık numunelerinin temin edilmesinde katkıda bulunan, REMAR A.Ş. firmasına ve Sn. Ahmet ÖZERDEM'e ve GC-MS analizlerin yapılmasında Konya Gıda ve Tarım Üniv. SARGEM laboratuvarı ve Sn. Osman ALTUNBAŞ

Yüksek lisans sürecim boyunca, çalışmamın her aşamasında yaşamış olduğum bütün duyguları en içtenlikle paylaşabildiğim, anlayış ve sabırla bu süreçte yanımda olan, meslektaşım ve sevgili nişanlım Nazif KURT'a,

Beni bugünlere kadar getiren ve her kararımdayan yanımda ve destek olan güzel aileme, annem Nurgül ÖZGAN'a, babam Akın ÖZGAN'a ve kız kardeşim Erva ÖZGAN'a

Beni kendi evlatları gibi benimseyen ve tez sürecimde destek olan ikinci ailem, Mehmet KURT'a, Miyase KURT'a, Akın KURT'a ve Nisa KURT'a,

Varlığı ve desteğiyle beni güçlendiren sevgili arkadaşlarım, İrem GÜLEÇ, F.Nur HARMANCI, Esra BİRCAN, H.Yaşar HARMANCI'ya bu süreçte vermiş oldukları destek ve anlayışları için teşekkür ederim.

Afra ÖZGAN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Plastik Üretimi	1
1.2. Plastik Atıklar.....	4
1.3. Mermer Atıkları	9
1.4. Çalışmanın Amacı.....	9
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1. Polimerizasyon.....	10
2.2. Plastikler.....	10
2.2.1. Termoset Plastikler	11
2.2.2. Termoplastikler	11
2.3. Plastik Atıkların Geri Dönüşüm/Kazanım Yöntemleri.....	13
2.3.1. Birincil geri dönüşüm yöntemleri	13
2.3.2. İkincil geri dönüşüm yöntemleri	14
2.3.3. Üçüncül geri dönüşüm yöntemleri.....	14
2.4. Piroliz.....	16
2.4.1. Termal piroliz	19
2.4.2. Katalitik piroliz	21
2.4.3. Mermer işleme tesisleri atıksularının arıtma çamuru	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Atık plastikler	28
3.1.2. Mermer İşleme endüstrisi atıksuyu.....	28
3.2. Metod	29
3.2.1. Katalizör hazırlama.....	29
3.2.2. Piroliz İşlemi.....	32
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Mermer Çamuru Katalizörü Miktar ve Karakteristikleri	35

4.2. Üretilen Katalizörlerin PET ve PP Plastik Türü Atıkların Pirolizinde Etkisinin Ön Çalışması ve Karakterizasyonları	39
4.2.1. Farklı katalizör türlerinin beklemez piroliz kok ürün üzerinde etkisi.....	42
4.2.2. Farklı katalizör türlerinin beklemez piroliz sıvı ürün üzerine etkisi	45
4.2.3. Farklı katalizörler türlerinin beklemez piroliz gaz ürün üzerinde etkisi	49
4.3. K1 Katalizörünün PET ve PP Plastik Atıkları Üzerine Etkisi	51
4.4. PET ve PP Plastik Atıkların Termal ve Katalitik Beklemez Piroliz Uygulamaları	55
4.4.1. PET+K1 ve PP+K1 beklemez piroliz ürün dağılımları	55
4.4.2. PET+K1 ve PP+K1 piroliz kokunun kısa (proximate) analizi	59
4.4.3. PET ve PP plastik atıkların K1’li beklemez piroliz koklarının kimyasal yapıları	63
4.4.4. PET ve PP plastik atıkların K1’li beklemez piroliz koklarının minerolojik yapıları	68
4.4.5. PET ve PP plastik atıkların K1’li beklemez piroliz koklarının termokimyasal davranışları.....	72
4.4.6. PET ve PP plastik atıkların K1’li beklemez piroliz koklarının yüzey morfolojik yapıları	81
4.4.7. PET+K1 ve PP+K1 beklemez piroliz sıvılarının kimyasal bileşenleri	85
4.4.8. PET ve PP plastik atıkların K1’li beklemez piroliz sıvılarının kimyasal yapı özellikleri	90
4.4.9. PET+K1 ve PP+K1 beklemez piroliz sıvılarının termal davranışları	97
4.4.10. Plastik atıkların (PET ve PP) K1’li katalitik beklemez piroliz gazının karakterizasyonu	109
4.4.11. PET+K1 ve PP+K1 beklemez piroliz akışkan fazların BTEX bileşen içeriklerinin kantitatif analiziyle belirlenmesi	120
4.5. PET+K1 ve PP+K1 Piroliz Çalışmalarında Bekleme Süresinin Etkisi	124
4.5.1. Plastik atıkların (PET ve PP), K1 katalizörlü katalitik pirolizinin beklemeli ürün dağılımları.....	125
4.5.2. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz koklarının termal davranışları	128
4.5.3. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz koklarının yüzey morfolojileri	137
4.5.4. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarının bileşenleri.....	139
4.5.5. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarının termal özellikleri	141
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	150
5.1 Sonuçlar	150
5.2 Öneriler	155
KAYNAKLAR	156
EKLER	173

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	:Aluminyum
Al ₂ SO ₄	: Alum
Ca	: Kalsiyum
Fe	: Demir
FeCl ₃	: Demir klorür
g	: gram
H	: Hidrojen
Kg	: kilogram
L	: Litre
m ³	: metreküp
O	: Oksijen
°C	: Santigrad, Sıcaklık Ölçü Birimi
σ	: Standart Sapma

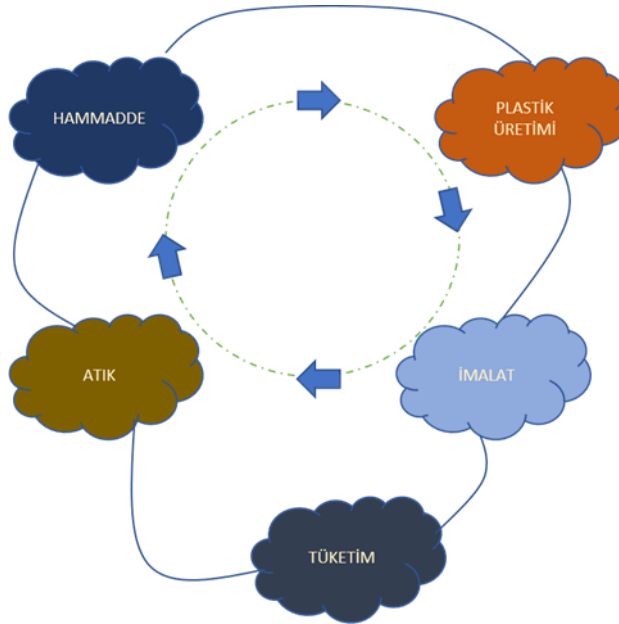
Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
DMÇ	: Doğaltaş Cinsi Mermer Çamuru
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LDPE	: Alçak Yoğunluklu Polietilen
PE	: Polietilen
PET- 40%K _{1,2,3,4} +500°C	: PET'in %40 dozunda 500°C piroliz sıcaklığında farklı katalizörlerle (K1, K2, K3, K4) beklemesiz piroliz
PET	: Polietilen tereftalat
PET+K1	: PET atığının K1 katalizörüyle birlikte
PP- 40%K _{1,2,3,4} +500°C	: PP'nin %40 dozunda 500°C piroliz sıcaklığında farklı katalizörlerle (K1, K2, K3, K4) beklemesiz piroliz
PP	: Polipropilen
PP+K1	: PP atığının K1 katalizörüyle birlikte
TMÇ	: Trevertan Cinsi Mermer Çamuru

1. GİRİŞ

1.1. Plastik Üretimi

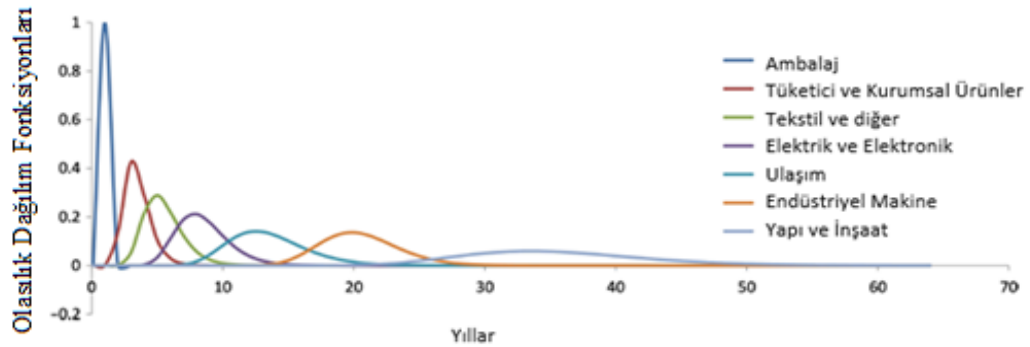
Plastik malzemelerin üretimi ve kullanımı 1950’li yıllarda başlamıştır, günümüzde plastiklerin en büyük pazarı ambalajdır, plastik pazarının büyümesinin en belirgin özelliği ise sosyo-ekonomik durumun artması ve yeniden kullanımın azalması ile tek kullanımlık plastiklerin yaygınlaşması olmuştur (Geyer vd., 2017). 1950 yılında dünya genelinde plastik üretimi yaklaşık 1.5 milyon tondur. 2018 yılında plastik üretimi, teknolojinin gelişmesi, nüfusun artması, tek kullanımlık ürünlerin insan yaşamındaki kolaylığı ve bunun yanı sıra endüstrinin ilerlemesi ve malzeme ihtiyacı gibi birçok unsur göz önüne alınınca 1950’li yıllara kıyasla 200 kat artarak 359 milyon tona ulaşmıştır (Sakthipriya, 2021). Ham plastik üretiminde selüloz, kömür, tuz, doğalgaz ve ham petrol kullanılırken, enerji elde etmek için %90’dan fazla fosil yakıt (doğalgaz ve petrol) kullanılmaktadır (PAGEV,2019; d’Ambrières, 2019). Woldemar d’Ambrières (2019) tarafından oluşturulmuş plastik yaşam döngüsünde görüldüğü gibi (Şekil 1.1) hammadde plastik üretici firmalar tarafından işlenerek, plastik ürün olarak imal edilir ve kullanıcı tarafından tüketilen plastikler, yeniden kullanım olarak veya atık olarak karşımıza çıkar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Plastik Yaşam Döngüsü (d’Ambrières, 2019)

Plastik atıkların yönetimi için, kimyasal geri dönüşüm yöntemleri veya mekanik geri dönüşüm yöntemlerinin tercih edilmesi, yeniden üretici firma tarafından imal edilebilir ürünler oluşturma fırsatı sunar.

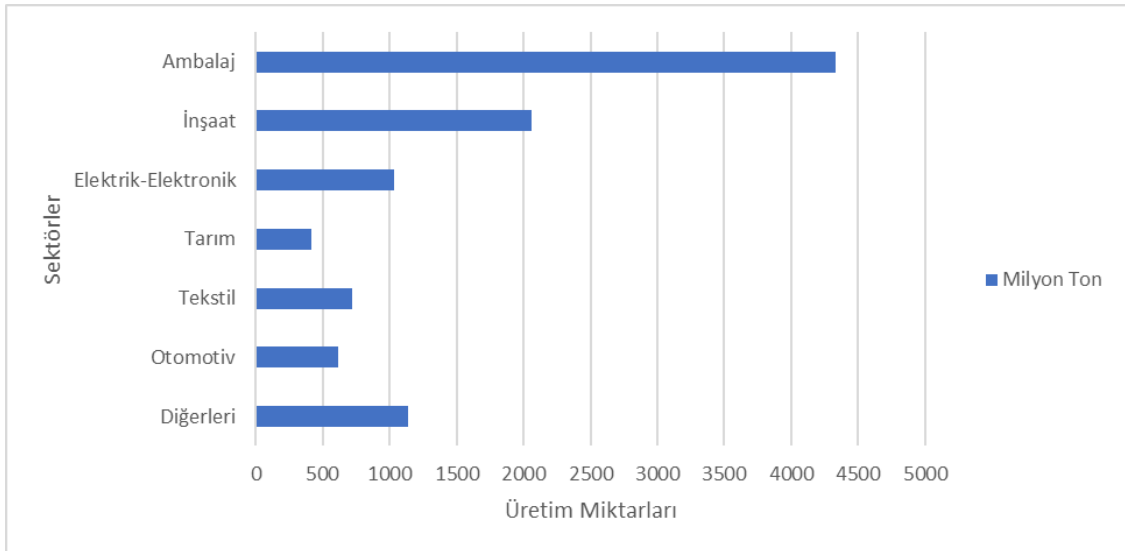
Geyer vd, (2017), Avrupa ülkelerinde plastiklerin, sekiz farklı endüstriyel alanda, kullanım ömrünün sonuna ulaşmadan ve atılmadan önce ne kadar süre kullanıldıklarını modellemişlerdir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Log-normal olasılık dağılım fonksiyonları olarak çizilen sekiz endüstriyel kullanım sektörü için ürün tüketim zaman dağılımları

Şekil 1.2 incelendiğinde ambalaj için üretilen plastiklerin üretildikleri yıl tüketimi gözlenirken, inşaat endüstrisi ve endüstriyel makineler için üretilen plastiklerin uzun yıllar kullanımı gözlenmiştir. Bu durum ambalaj ürünleri kaynaklı atık oluşumunun daha sık karşımıza çıktığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

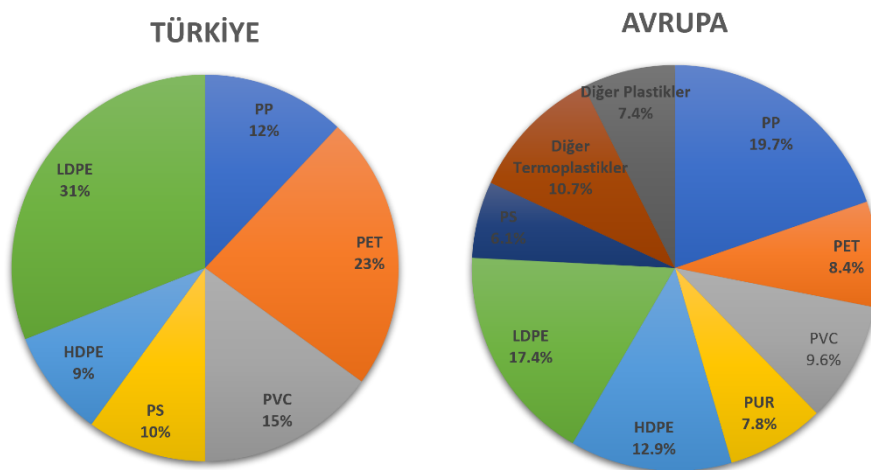
PAGEV tarafından 2021 yıllarında sunulan raporlara göre Türkiye’de ambalaj için plastik üretiminin inşaat, endüstri, tarım ve diğer sektörlere kıyas ile açık ara fark ile daha fazla olduğu söylenebilmektedir (Şekil 1.3) (PAGEV, 2021).



Şekil 1.3. Türkiye Plastik Mamul Üretimi (PAGEV, 2021)

Türkiye’de 2021 yılında 10.3 milyon ton plastik üretiminde, plastik ambalaj malzeme üretimi 4.33 milyon ton oranında en çok üretilen sektör ve plastik inşaat malzemeleri üretiminin de diğer plastik türlerine kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.3).

Küresel plastik üretimi, tüketim talepleri yönünde ambalaj malzeme üretimi, alışveriş poşet kullanımı, tekstil üretimi v.b unsurların artması ile artmıştır. Termoplastiklerin çeşitlerine göre Dünya’da ve Türkiye’de en çok tercih edilen plastik türleri ile ilgili grafik Şekil 1.4’de incelenmiştir (PAGEV,2021; Plastics Europe,2021).



Şekil 1.4. Avrupa’da ve Türkiye’de Termoplastik Çeşitlerinin Üretim Dağılımı (PAGEV,2021; Plastics Europe,2021)

Termoplastik çeşitlerinde PP Avrupa’da en çok talep gören plastik türüdür. Gıda ambalajları, otomotiv parça üretimi, mikrodalga kapları, boru üretiminde tercih edilmesi nedeniyle ve nüfusla eşdeğer üretim gerçekleşmesinden dolayı PP plastiğin üretimi diğer plastik türlerine kıyasla yüksektir. Türkiye’de ise Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE) plastik üretimi tarım kaynaklı malzeme üretimi ve plastik poşet üretiminden kaynaklı olarak en yüksektir ve ardından tek kullanımlık şişeler, meyve suyu ambalajı üretimi v.b sektörlerde tercih edilmesinden kaynaklı PET plastik üretimi gelmektedir (Şekil 1.4).

1.2. Plastik Atıklar

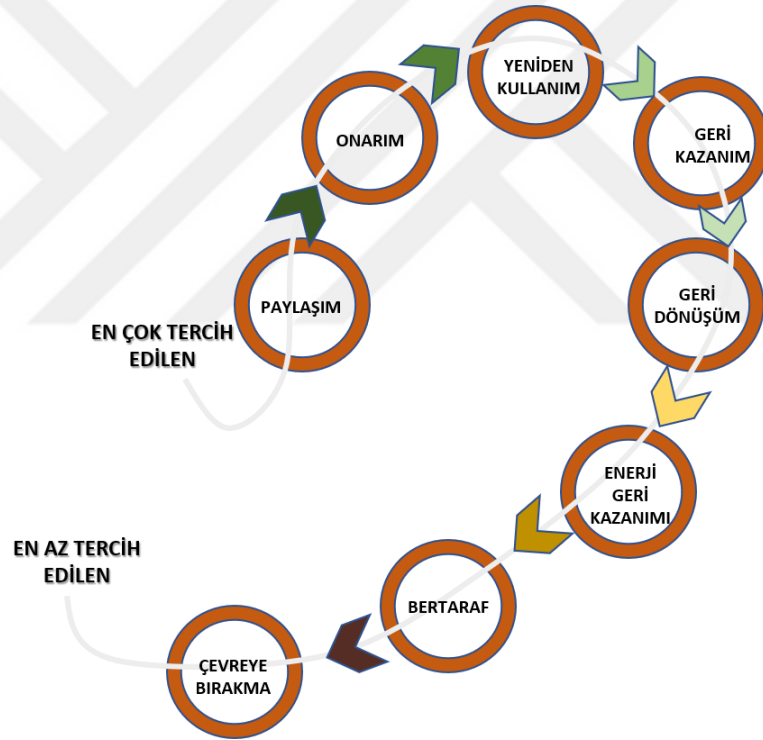
Plastik atıklar dünya genelinde katı atıkların %5-15’ini oluşturmaktadır. 5.7 milyar ton plastik atıkların hiçbir işleme tabi tutulmadan atık olarak bulundukları belirlenmiştir. Plastik atıklar insan yaşamının olduğu her yerde bulunmakta ve miktarları hızla artmaktadır. Bu durum insan davranışlarının yerküreyi etkilediği Antroposen çağı, jeolojik bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (Geyer v.d, 2017).

Plastik atıklar genellikle iki geniş kategoriye ayrılır: post-endüstriyel (sanayi sonrası) ve post-tüketici (tüketici sonrası). Sanayi sonrası plastik atık temiz, tutarlı kalitede ve genellikle tanımlanmış bir bileşime sahip iken, tüketicilerden toplanan plastik atıklar, oldukça kirli ve organik içeriğe sahip, odun parçaları, cam, metaller vb. diğer atıkları da bünyesinde barındıran farklı türde yabancı maddelerle (safsızlıklarla) kirlenmiş durumdadır (Qureshi v.d, 2020). Üretici firmaların, son zamanlarda plastik üretiminde geri dönüştürülebilir plastik üretimi hedeflemelerine rağmen, üretilen plastiklerin sadece yaklaşık %50’si geri kazanım için ekonomik olarak yeterlidir. 1950’lerden beri üretilen plastik atığın <%2’si geri dönüştürülmüş, <%6’sı yakılmış ve büyük çoğunluğu (yaklaşık %92’si) depolanmış veya doğal ortamda bertaraf edilmiştir (Kedzierski v.d, 2020). Bununla birlikte, her yıl okyanuslara yaklaşık 4.8 ila 12.7 milyon ton arasında plastik atık kontrolsüz bir şekilde karışmaktadır, bu durum plastik atıkların sadece kıtalarla sınırlı kalmadığını göstermektedir (Agamuthu v.d, 2019).

Plastikler biyolojik olarak parçalanmaz ve doğal olarak ayrılmaz. Bunun yerine, bir kez atıldığında, yavaşça daha küçük parçalara ayrılır ve yaklaşık 400 yıl gibi bir sürede çevrede kalırlar (Alam v.d, 2018). Çevreye bırakılmış plastik atıklar fiziksel olarak parçalandıklarında yıllar sonra karşımıza mikro plastik ve nano plastik olarak çıkmaktadır ve bu durum son on yıldır dikkat çekici boyutlara ulaşmıştır (Hu v.d, 2019’a, 2019’b; Shen v.d, 2020). Doğaya bırakılan ve hiçbir işlem uygulanmayan plastiklerin bozunması

sırasında sera gazlarının açığa çıktığı hakkında bulgulara rastlanmıştır (Royer v.d, 2018). Çevresel açıdan plastiklerin bozunması kaynaklı, emisyon miktarı plastik yakma işlemine kıyasla nispeten düşük olsa da devamlılığı olan bir süreç olması bu durumu önemli kılmaktadır ve okyanustaki plastik kaynaklı, karbon fiksasyonu üzerinde olumsuz etkiler ile beraberinde, okyanus yaşamı için de bir tehdit oluşturmaktadır (Shen v.d, 2020). Araştırmalar, plastik kirliliğinin, fitoplanktonların fotosentez yoluyla karbonu sabitleme yeteneğini azaltabileceğini göstermiştir (Nolte v.d, 2017; Sjollema v.d, 2016). Bu durum deniz canlılarının yaşam kaynaklarının azalacağını bir göstergesidir.

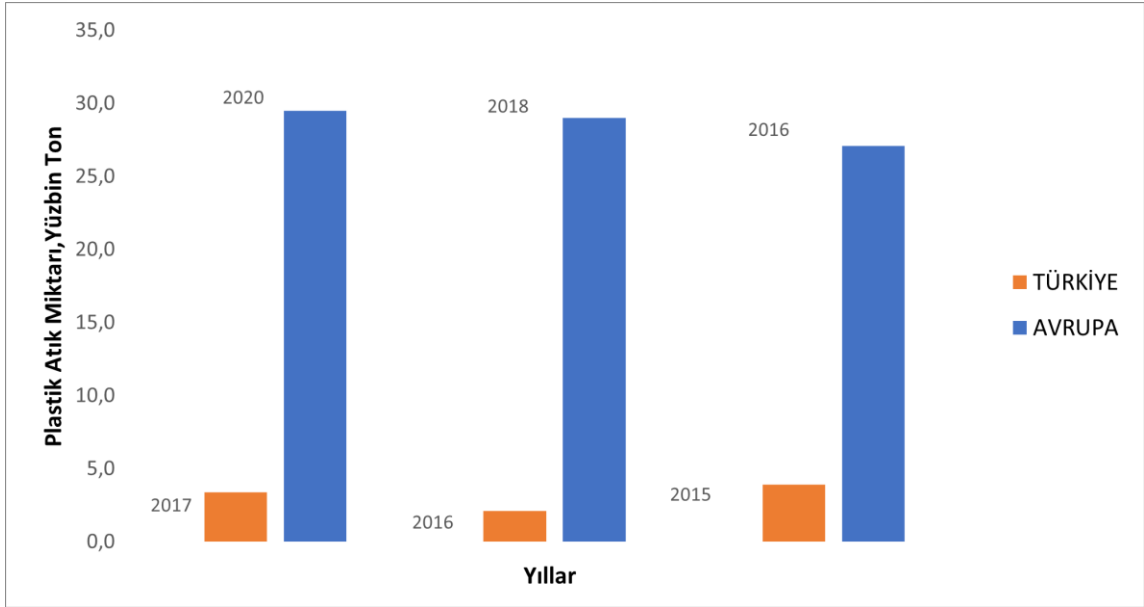
Bu nedenle, plastiğin ambalaj pazarındaki hakimiyeti ve ortaya çıkan atık akışı, üretiminin, kullanımının ve bertarafının verimli ve sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesini sağlama ihtiyacına yol açmıştır (Şekil 1.5) (Domer v.d, 2013).



Şekil 1.5. Plastik Atık Yönetimi Yaklaşımı (Domer v.d, 2013)

Domer v.d. (2013) göre plastik atık yönetiminde 6R prensibiyle en cazip seçenekler; paylaşmak, onarım, yeniden kullanım ve geri dönüşüm/kazanım (dünyada plastik giderim yöntemlerinden %2'si) gelirken en son tercih edilecek seçenekler arasında çevreye bırakılması, depolanması (en çok tercih edilen düzenli depolama yöntemi dünyada %92 oranında), enerji kazanımı (yakma işlemi %6 gibi bir payda) yöntemleri bulunmaktadır (Şekil 1.5).

2018 yılına kadar plastik atıkların neredeyse tamamı Asya ülkelerine ve özellikle Avrupa Birliği (AB) ülkelerinden Çin'e ihraç edilmekteydi (Qureshi v.d.,2020). Artan çevre bilinci ve yaşam kalitesini iyileştirme girişimi nedeniyle Çin hükümeti, Temmuz 2017'de katı atıklara ithalat yasağı çıkarttı (Shi v.d, 2020). Yasak, birçok ülkede plastik atıklar için çözüm arayışına neden olmuştur. Çözümlerden bazıları potansiyel yeni alıcılar bulmaktır. Özellikle Güneydoğu Asya'daki Malezya, Tayland ve Endonezya gibi gelişmekte olan ülkelere ek olarak Türkiye de 2018 yılında plastik atık ithalatında artış yaşayan ülkeler arasına dahil olmuştur (Shi v.d, 2020). AB ülkelerinin ve Türkiye'nin yıllara ait plastik atık miktarları Şekil 1.6'da verilmiştir (Plastics Europe, 2021; Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2020)



Şekil 1.6.AB ülkeleri ve Türkiye Plastik Atık Miktarları

Plastik atıkların her yıl bir önceki yıla kıyasla artması, plastik atıkların azaltılması ve yapılan çalışmaların daha fazla incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır (Şekil 1.6).

Dünyada plastik atık yönetimi için son yıllarda en belirgin çalışmalar kaynağında azaltma stratejilerini ve geri dönüştürülebilir, geri kazanılabilir plastik üretimini hedef almaktadır. Plastics Europe'ın Plastik 2030 Gönüllü Taahhüdü kapsamında 2030 yılı hedefleri şunlardır (Plastics Europe, 2019);

- Sürdürülebilir ambalaj çözümleri için ekotasarım yöntemlerini uygulamak ve teşvikleri arttırmak; yeniden kullanılabilirliği ve geri dönüştürülebilirliği kolaylaştırmak,

- İyileştirilmiş ayrı atık toplama sistemlerinin uygulanması konusunda geri dönüştürücüler ve resmi makamlarla iş birliği sağlamak,
- Gelişmiş atık ayırma teknolojisi kullanmak,
- Daha etkili fiziksel geri dönüşüm sistemleri tercih etmek,
- Yenilikçi ve ekonomik kimyasal geri dönüşüm teknolojilerini, araştırmak ve geliştirilmesine yatırım yapmak.

Uluslararası plastik geri dönüşüm endüstrisini temsil eden Plastik Geri Dönüşümcüler Derneği (The Association of Plastic Recyclers – APR), kaynağında atık azaltımı üzerine yoğunlaşmıştır (APR, 2020) APR'nin 2019 yılında sunduğu raporda yer verdiği, Unilever firmasına ait çalışmada, ambalaj atıklarında kullanılan renklendiricide bulunan karbon siyahı pigmentli, optik sıralayıcı algılamasını engelleyen, siyah plastik ambalaj atıkları ele alınmıştır. Bu ambalaj atıkları optik sıralayıcılar tarafından zor algılandıkları için toplama/ayırma yoluyla büyük ölçüde geri dönüştürülemez durumdadır. Unilever firmasının yaptığı çalışmada, plastik atıkların ayrılması ve geri dönüştürülebilirliğin artması amacı ile NIR (Near Infrared) ayıklama sistemi kullanılmıştır. Kişisel bakım ürünü ambalajlarını, NIR ayıklama sisteminde tespit edilebilen siyah şişeler geliştirmişlerdir.

Tom's of Maine markası tarafından Colgate diş macunu tüplerini Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) türü plastik ile üretmeye 2019 yılında başlamıştır. Bu sayede geri dönüşümü zor olan diş macunu tüpleri için APR ile iş birliği sağlayarak geri dönüştürülebilir diş macunu tüpleri piyasaya sunulmuştur.

Plastics Europe (2019), raporuna göre Norveç, Finlandiya, İsviçre, Almanya, Lüksemburg, Belçika, İsveç, Avusturalya, Hollanda düzenli depolama uygulama oranını %18,5'e indirebilmiş ve %39,5 oranında plastik atıklara geri dönüşüm/kazanım sağlamışlardır.

Plastik atığın bitüme eklenmesi, plastik türü veya ön işlem yönteminden bağımsız olarak, işlenebilirlik özelliklerini etkilemediği sürece bitümün sıcaklık direncini önemli ölçüde artırabilmektedir (Vargas ve Hanandeh, 2020). Vargas ve Hanandeh (2020) bu avantajı, penetrasyon ve yumuşama noktası gibi geleneksel özelliklerin ölçümleriyle desteklemişlerdir. Penetrasyon çalışmalarının %98'i ve yumuşama noktası çalışmalarının %94'ü, plastik atık eklenmesinin sıcaklık hasarına daha az duyarlı bir bitüm oluşturduğunu bildirmişlerdir (Vargas ve Hanandeh, 2020).

Türkiye’de “Sıfır Atık Yönetimi” çalışmaları kapsamında son zamanlarda özellikle plastik atıklar için birçok kurum ve kuruluş tarafından çözümler bulunmaya çalışılmaktadır. Son yıllarda Çin’in atık ithalatını durdurmasıyla, Türkiye atık ithalatında daha fazla tercih edilen ülkeler arasına girmiştir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 2017 verilerine göre toplam katı atık geri kazanım miktarı %54 iken toplam geri kazanılan katı atıklardan, plastik atık geri kazanım oranı %58’dir. Geri kalan atıklar vahşi depolama veya toprağa gömülme yöntemleri ile bertaraf edilmişlerdir (PLASFED, 2019/4). Türkiye’de 2016 yılında 839 belediye yaklaşık 9 milyon ton atığı belediye çöplüğüne, 606 belediye, 19,3 milyon ton atığı düzenli depolama tesislerine ve 390 belediye ayrı topladıkları cam, metal, kağıt, plastik vb. yaklaşık 3 milyon ton atığı geri kazanım yapan lisanslı tesisler ile biyogaz ve kompost tesislerine göndererek bertaraf etmiştir ve 36 belediyede de yaklaşık 58 bin ton atık açıkta yakılarak, dereye dökülerek, gömülerek, dolgu yapılarak ve araziye dökülerek bertaraf yapılmıştır (ÇMO, 2019).

TÜİK (2016) verilerinde Türkiye’de toplam katı atık geri kazanım oranı %9,3 iken düzenli depolama 2012-2016 yılları arasında %15,48 den %61,2’ye yükselmiş ve açıkta yakma ve doğaya bırakma işlemlerinde 4 yıl içinde 3281 kat kadar azalma sağlanmıştır.

TÜİK (2018) verilerinde, Türkiye’de bulunan toplam katı atık bertaraf ve geri kazanım tesisleri Tablo 1’de özetlenmiştir. Atık toplama, ayrıştırma, ara depolama gibi ön-işlem tesisleri kapsam dışı tutularak hesaplanan verilerde, atık geri kazanım lisanslı 40 adet tesiste beraber yakma (ko-insinerasyon) işlemi ile 1 milyon ton atık yakılarak enerji geri kazanımı gerçekleştirilmiştir ve lisanslı diğer 2009 adet atık geri kazanım tesisinde toplam 47 milyon ton metal, plastik, kâğıt, mineral vb. atık geri kazanıldığı gösterilmiştir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1.TÜİK verilerine göre 2016-2018 yıllarında atık bertaraf ve geri kazanım tesisleri (2018)

	2016		2018	
	Tesis Sayısı	İşlem Gören Atık Miktarı (ton)	Tesis Sayısı	İşlem Gören Atık Miktarı (ton)
Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri	1698	80774248	2223	104452603
Atık Bertaraf Tesisleri	140	44125262	166	56372769
Düzenli Depolama Tesisleri	134	43815135	1159	55878883
Yakma Tesisleri	6	310127	7	493885
Atık Geri Kazanım Tesisleri	1558	36648986	2057	48079834
Kompost Tesisleri	7	140467	8	138054
Beraber Yakma (ko-insinerasyon) Tesisleri	35	738908	40	1069360
Diğer Geri Kazanım Tesisleri	1516	35769611	2009	46872420

1.3. Mermer Atıkları

Mermer, yüksek sıcaklık ve basınç altında, tebeşir veya kireç taşının doğal yollarla yeniden kristalleştiğinde, oluşan kaba kristalli, metamorfik kalker dolomit gibi karbonat bileşimli bir kayadır (Li v.d, 2019).

Dünya doğal taş rezervinin %40'ına sahip olan ülkemizde, 2018 yılı verilerine göre 4 milyar m³ işletilebilir mermer, 2.8 milyar m³ işletilebilir traverten, 1 milyar m³ granit rezervi bulunmaktadır (Karahan, 2018). Ülkemizde mermer rezervlerinin bu kadar çok olması mermerlerin işlenme aşamasında oluşan atıkların çok olması durumunu da beraberinde getirmektedir.

Blok mermer üretimi esnasında %50 atık oluşurken, plaka kesimi esnasında ise en az %15-50 oranında toz olarak mermer işletimi kaynaklı atık oluşmaktadır (Öztürk, 2018). İki tür doğal taş işleme atığı vardır: katı ve yarı sıvı (bulamaç/çamur). Katı atık, çatlaklar, yetersiz boyut, düşük ticari değerli vb. değişken boyutlu taş parçalarından oluşurken, doğal taş bulamacı, ekstraksiyon, kesme ve cilalama gibi fiziksel işlemlerden kaynaklanmaktadır (Almeida, 2007) bu atıkların ülkemizde değerlendirme oranı ise sadece %20'dir (Öztürk, 2018).

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında iki farklı atığın birlikte değerlendirilebileceği simbiyotik bir çözüm üretilmesi planlanmıştır. PET ve PP plastik atıkların, mermer işleme endüstrisi atıksularının fizikokimyasal arıtımından elde edilen kimyasal arıtım çamurlarıyla katalitik pirolizi gerçekleştirilen çalışmada, piroliz sıcaklığı, katalizör dozu, bekleme süresi ve farklı türde mermer çamuru katalizörlerinin piroliz ürün fraksiyonları ve karakteristikleri üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyonu belirlenmiş olan piroliz ürün çıktılarının, potansiyel faydalarının tespiti yapılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerizasyon

Birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküller, monomerleri oluşturur. Polimerler ise monomerlerin birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük zincir moleküllerden oluşmaktadırlar. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilme reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Makromolekül olarak adlandırılan bir polimer molekülünde, polimer yapı birimlerinden çok fazla sayıda birbirine bağlanırlar ve genellikle, 5000-250000 molekül ağırlığına sahip polimer üretimi gerçekleşebilir (Baysal,1994).

Polimerizasyon yöntemi ve monomer yapılarına bağlı olarak polimerler çeşitli farklılıklar gösterebilmektedir. Polimerler genel anlamda doğal ve sentetik polimerik madde olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Selüloz, nişasta, protein, lignin organik, kum ve kil inorganik doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler ise petrokimyasalların gruplandırılmasında son ürün olarak ortaya çıkan poliakrilamidlerdir. Plastikler, elastomerler, fiberler, yapıştırıcılar ve kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılan sentetik polimerik maddeler; asetaller, akrilikler, amino reçineler, fenolikler, poliamidler, poliestерler, poliüretanlar, stirenikler, viniller gibi çeşitli polimerik bileşiklerdir (Beşergil, 2008).

Bu tez çalışmasında sentetik (yapay) polimerik maddelerden plastikler ele alınmıştır.

2.2. Plastikler

Plastikler karbon, hidrojen, oksijen, azot atomlarının ve diğer organik veya inorganik elementlerin bağ kurması ile oluşan monomerlerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimer yapılarıdır. Plastiklerin hammaddeleri polimer olduğu gibi antioksidanlar, antistatik ajanlar, ısı stabilizörler, dolgu maddeleri, birleştirici ajanlar, kaydırıcılar, renklendiriciler, plastikleştiriciler, dayanıklılığı arttırıcılar ve viskozite düşürücüler gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile üretilmektedirler. Monomer çeşitlerine ve kombinasyonlarına bağlı olarak çeşitli tipte plastik üretimi gerçekleştirilmektedir (Soğancıoğlu, 2016; Basan, 2001).

Plastikler iki genel grupta incelenmektedirler. Termoset plastikler ve termoplastikler.

2.2.1. Termoset Plastikler

Termoset plastikler çapraz bağlı bileşikler olmaları sebebiyle dayanıklı polimerlerdir. Uzun ömürlü ve ısıtıldıklarında sertleşip tekrar yumuşama göstermezler. Termosetlerin bu özellikleri, bu gruptaki malzemelerin yeniden işlenmesini, şekillendirilmesini ve solventler tarafından çözünmesini önlemektedir (Soğancıoğlu, 2016; Beşergil, 2008).

Bazı sık kullanılan termoset plastikler; alkid reçineler, epoksiler, poliüretanlar v.b. malzemelerdir (Beşergil, 2008). Genellikle elektrik-elektronik sanayii, dış dolgu malzemeleri, mutfak eşyaları, gözlük mercekleri yapımında v.b. birçok alanda tercih edilmektedirler.

2.2.2. Termoplastikler

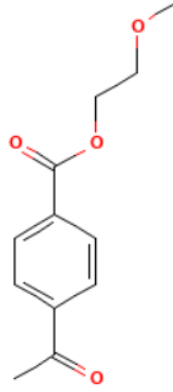
Polimer arası çapraz bağ olmayan, düz ve dallanmış zincir yapısına sahip termoplastikler, ısıtıldığında eriyebilme ve soğutulduğunda sertleşebilme özellikleri taşıyan plastik türleridir, tekrar tekrar ısıtılabilir, yeniden şekillendirilebilir ve dondurulabilir bu özellikleri ile geri dönüştürülebilirler (Plastics Europe, 2019). Polietilen (PE), Polistren (PS), Polipropilen (PP) Polietilen Teraftalat (PET), Polivinil Klorür (PVC) günlük hayatta sık kullanılan termoplastik türlerinden bir kaçıdır. Termoplastikler, termoset plastiklere göre gerek ekonomik açıdan gerekse kullanım özellikleri sebebiyle daha sık tercih edilmektedirler. Plastik türlerinden termoset plastikler %13 iken termoplastikler %87 oranında tercih edilmektedirler (Soğancıoğlu, 2016). En büyük ayırt edici özellikleri ise tekrar işlenebilme kolaylıklarıdır.

Bu tez çalışmasında termoplastik türlerinden PET ve PP ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.1. Polietilen teraftalat (PET)

Poliester üretimi prosesinde esterleştirme reaksiyonu ile bis-(2-hidroksietil)-tereftalat (BHET) monomeri elde edilir; yan ürünler dimetil tereftalat prosesinde metanol,

tereftalik asitin prosesinde su olarak meydana gelir. Elde edilen monomer PET reçine üretimi BHET'nin polimerleştirilerek gerçekleştirilir. Polietilen tereftalat (PET); etilen glikol ile tereftalik asit veya dimetil tereftalatın kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilir (Beşergil, 2008). Erime sıcaklığı (T_e) 265°C ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 69°C'dir (Baysal,1994). Bükülmesi zor ve sert bir zincir yapısına sahip olan PET; yüksek mukavemet ve tokluğa ve 150°C'ye kadar yorulmaya karşı yüksek dirence sahip polimerdir (Soğancıoğlu, 2016).



Şekil 2.1. PET plastiğinin kimyasal yapı gösterimi (URL 1)

Şekil 2.1'de sunulmuş ve $[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O-]_n$ kimyasal formülü ile ifade edilen PET, aromatik yapısı nedeniyle, dayanıklı ve bozunmasının zor olması birçok sektörde tercih edilmektedir. Yemek tepsileri, injeksiyon kalıplama, gıda sektöründe ambalajlama işlemlerinde, tekstil endüstrisinde özellikle elyaf üretiminde, diller, kasnaklar gibi malzemelerin üretimde, gıda saklama kaplarında v.b. daha birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bu nedenle PET dünyada ve ülkemizde en çok tercih edilen termoplastik türlerinden biri haline gelmiştir.

2.2.2.2. Polipropilen (PP)

Düşük basınç ve sıcaklıklarda, yüksek saflıktaki propilenin ($CH_2-CH-CH_3$) organometalik katalizörlerin yardımıyla birlikte polimerizasyonu ile elde edilen PP; erime noktası 160°C civarındadır (Beşergil,2008). PP plastiği, PET plastiği kadar kompleks yapıda değildir (Şekil 2.1). Düz zincir yapısıyla kolay işlenebilme özelliğine sahiptir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. PP plastiğinin kimyasal yapı gösterimi (URL 2)

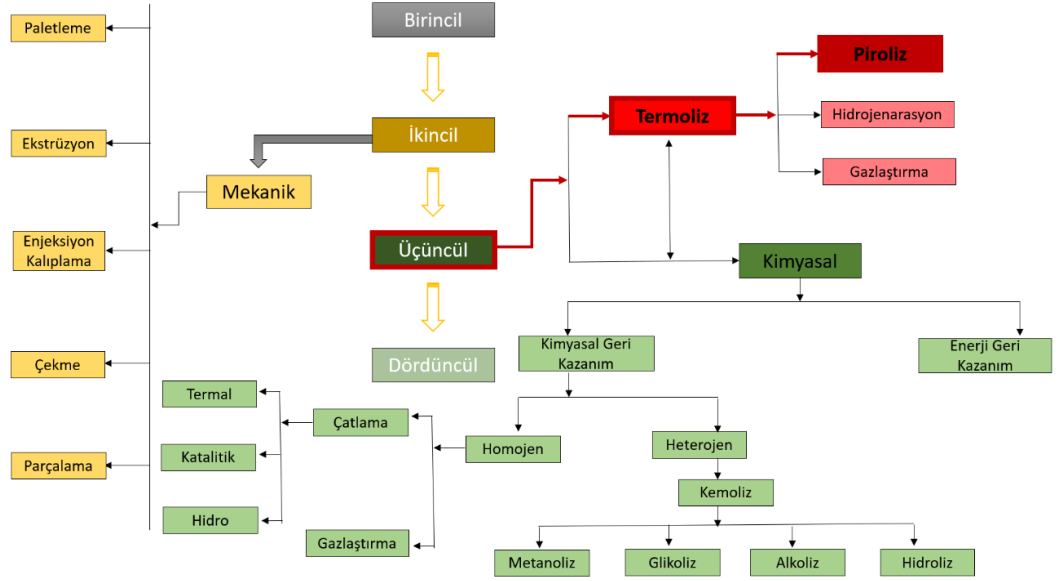
PP plastiği endüstride birçok alanda tercih edilmektedir. Bunlar; laboratuvar malzemeleri, otomotiv sektöründe parça üretimi, kırtasiye malzeme üretimi, tekstil endüstrisinde (halat, iç çamaşırı v.b), ambalajlama ürünlerinde, gıda ambalaj malzemelerinde ve birçok alanda çeşitli aksiyonlarda görev alan plastik türüdür.

2.3. Plastik Atıkların Geri Dönüşüm/Kazanım Yöntemleri

Plastik atıklara uygulanabilen geri dönüşüm/kazanım yöntemleri dört ana grupta toplanabilmektedir (Şekil 2.3). Bunlardan birincil ve ikincil geri dönüşüm yöntemleri daha çok plastiğin mekanik işlemlerle yine aynı materyal olarak dönüştürülmesini içerirken üçüncül yöntemler en fazla proses çeşitliliğinin ve en fazla farklı seçeneğin yer aldığı yöntemlerdir. Plastik atıkların dördüncül bertaraf yöntemlerinden düzenli depolama ve yakma yöntemlerinin dünya ve ülkemizde sık tercih edilmesi, yeterli alan ihtiyacını karşılayamama ve doğal kaynakları kirletme gibi problemlere yol açmaktadır.

2.3.1. Birincil geri dönüşüm yöntemleri

Bunlar, diğer geri dönüşüm yöntemlerinden farklı olarak, atıktan yeni materyal üretmek yerine, ilk üretim haline belirli işlemlerle dönüştürmektir (Şekil 2.3). Daha çok yeniden ekstrüzyon olarak bilinen birincil geri dönüşüm yöntemi, benzer malzemeden ürünler üretmek için hurda, endüstriyel veya tek polimer plastik parçaların ekstrüzyon döngüsüne yeniden sokulması işlemidir (Al-Salem v.d, 2009).



Şekil 2.3. Plastik Atık Geri Dönüşüm/Kazanım Yöntemleri

2.3.2. İkincil geri dönüşüm yöntemleri

Plastik atığın geri dönüşümü için tercih edilen en yaygın yöntem ikincil dönüşümdür (Al-Salem, v.d, 2009; Ragaert v.d, 2017). İkincil geri dönüşüm, mekanik geri dönüşüm olarak da bilinmektedir ve malzemenin yeni ürünler için ikincil bir hammadde olarak yeniden işlenmesine izin verir (Ragaert v.d, 2017; Delva v.d, 2018). Mekanik geri dönüşüm yöntemleri çoğunlukla 5 işlem içermektedir (Şekil 2.3). Bu işlemler ayrı ayrı veya bir arada uygulanabilir. Genellikle; plastik atıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ayırma, organik içerikli kirleticileri gidermek için yıkama, plastik atıkların boyutlarını küçültmek için öğütme, yerinde işlenmeyecekse nakliye amacıyla balyalama, öğütülen plastiklerin istenilen boyutta granül oluşturulması için paletleme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerden bir veya daha fazlası mekanik geri dönüşüm yöntemi olarak uygulanmaktadır (Delva v.d, 2018).

2.3.3. Üçüncül geri dönüşüm yöntemleri

Üçüncül geri dönüşüm yöntemleri Şekil 2.3’de görüldüğü gibi kimyasal ve termoliz yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm teknolojileri tehlikeli maddelerin uzaklaştırılmasını ve dolayısıyla zorlu atık akışlarının işlenmesini,

materyal geri kazanımı sağladığı gibi döngüsel ekonomiye ve kapalı döngü geri dönüşümüne geçişte de önemli bir rol oynamaktadır (Qureshi ve ark.,2020).

Plastiklerin monomerlere kadar depolimerizasyonu hidroliz, alkoliz, glikoliz, metanoliz gibi kimyasal geri dönüşüm yöntemleri kullanılarak, PET, naylon veya poliüretan gibi bazı plastikler için kullanılmaktadır (Aznar v.d, 2006). Gazlaştırma yönteminde kullanılan plastik atık türü ve kalitesine bağlı olarak, oksijen ve/veya buhar kullanarak kısmi oksidasyon gerçekleştirilir ve doğrudan yakma ile oluşan zararlı maddelerin (kükürt oksitler, dioksinler vb.) giderimi sağlanarak, hidrokarbon ve sentez gazı (CO, CO₂, CH₄ ve H₂) üretilebilmektedir (Panda v.d, 2010).

Diğer üçüncül geri dönüşüm yöntemi olan termoliz, piroliz, gazlaştırma ve hidrojenasyon olarak adlandırılan Hidro-kırma yöntemleridir ve üç teknolojinin de amacı, büyük molekülü uzun zincirli polimerleri yüksek sıcaklıklarda yağ, gaz ve kok gibi küçük molekülü maddelere dönüştürmektir (Zhang v.d, 2020).

Atık geri kazanımı/geri dönüşümü için uygulanan termo kimyasal süreçler arasındaki ortak nokta, orijinal katı makro molekülleri kısa zincirli ve kararlı gaz veya sıvı moleküllere dönüştürmektir: piroliz, zinciri çok çeşitli moleküler ağırlıklara (C₁ – C₂₀) ayırır; gazlaştırma, hafif hidrokarbonların (C₁ – C₇) küçük bir kısmı dışında karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen üreterek zinciri kısmen oksitlemektedir; yanma, karbon ve hidrojeni tamamen karbondioksit ve suya okside etmektedir. Uygulanan çalışma koşulları dışındaki temel fark, farklı seçicilikle ilgilidir: yanma, hemen hemen tüm organik maddeleri uygun çalışma koşulları altında kolayca bozundurabilir; piroliz ise faydalı malzeme ürünleri bekleniyorsa, atık girdi bileşiminin spesifikasyonlara kesinlikle uymasını gerektirmektedir (Mastellone, 2020).

Karabük Belediyesi, Karabük Üniversitesi ile Karabük Ticaret ve Sanayi Odası'nın ortaklığıyla 2020 yılı Sanayi ve Çevre Altyapısı Küçük Ölçekli Altyapı Mali Destek Programı kapsamında BAKKA tarafından desteklenen piroliz tesisi kurulmasına yönelik proje başlatmıştır. Bu projede, piroliz yöntemiyle plastik atıkların geri kazanımla yakıt ve değerli bazı maddelere dönüştürülmesi aynı zamanda yakıtı belediye kapsamında kullanarak belediye masraflarının azaltılması ve karbon siyahının asfalt kalitesini artırmak için asfalt malzemesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır (URL3).

Sera gazı emisyonlarını oluşturan atık yönetimi süreçleri Yaman (2020) tarafından Türkiye'de Kocaeli bölgesinde ele alınmış ve Türkiye'de uygun olabilecek atık yönetim planları önerilmiştir. Atık depolama alanları yerine ısı dönüşüm teknolojileri kullanımının sera gazı azaltımı ve enerji geri kazanımı avantajları, kompostlaştırma

işleminin tarım alanlarının yüksek olduğu bölgelerde uygulanmasının daha faydalı olacağı ve enerji kazanımı açısından ısıl işlem seçeneklerinin plastik atıklarda, zararlı emisyonlara dikkat edildiği takdirde diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olacağı rapor edilmiştir (Yaman, 2020).

2.4. Piroliz

Piroliz, serbest oksijensiz ortamda, uzun zincirli polimer moleküllerini ısı ve basınç yoluyla termal olarak daha küçük, daha az karmaşık moleküllere indirgeme işlemidir ve katalizör varlığında (katalitik piroliz) ve yokluğunda (termal piroliz) gerçekleştirilebilir (Sharuddin v.d, 2016; Qureshi v.d, 2020; Sivagami v.d, 2020). Piroliz işlemi aynı zamanda, potansiyel olarak kimyasal bir hammadde veya enerji olarak kullanılan faydalı hidrokarbonları üretebilen, böylece çevrede atık birikiminin önüne geçerken yenilenemeyen fosil yakıtlara karşı duyulan ihtiyacı en aza indiren sürdürülebilir ve verimli bir geri kazanım yöntemi olarak rapor edilmiştir (Hahladakis v.d, 2018).

Piroliz reaksiyonu üç aşamada gerçekleşmektedir: başlatma, yayılma ve sonlandırma. Başlatma reaksiyonu, büyük polimer moleküllerini serbest radikallere ayırma işlemidir. Serbest radikaller ve moleküler türler, yayılma reaksiyonları sırasında daha küçük radikallere ve moleküllere ayrılabilir. Son olarak, üretilen radikaller kararsız halde ve nihayetinde sonlandırma reaksiyonları olan kararlı moleküller halinde birleştirilir (Ahmad v.d, 2015). Enerji eldesi ile entegre edilmiş piroliz sistemleri, üç ana bölümden oluşur: 1) besleme ve pirolizer reaktör bölümü; 2) ürünlerin ağır, orta ve hafif hidrokarbonlara ayrılma bölümü; 3) enerji geri kazanımı ve üretim bölümü (Mastellone, 2020).

Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı (yağ, tar, wax, oligomer) ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Bu yöntemle, değerli kimyasallar veya karbon malzemeler (Zhang,2020) üretmek/oluşturmak, petrol, yüksek hızlı benzin, dizel ve gaz gibi değerli ürünlere dönüştürmenin yollarını araştırmak (Phanisankar, 2020), %100 geri kazanım gerçekleştirmek mümkündür. Plastik atıkların çeşitli piroliz çalışmaları sonucu oluşan farklı özelliklere sahip; katı, sıvı, gaz ürünleri için farklı endüstriyel alanlarda uygulanabilirliği literatürde birçok çalışmada ortaya konmuştur.

Qureshi ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada plastik atıkların pirolizi ile ilgili reaktör seçimleri incelenmiş ve fayda zarar analizleri ortaya konmuştur. Çalışmada

sadece plastik pirolizine uygun şekilde tasarlanmış reaktör tipleri ele alınmıştır. Sabit Yataklı Reaktör, Akışkan Yataklı Reaktör (Kabarcıklı Akışkan Yatak ve Sirküle Akışkan Yatak), Döner Fırın, Vakum Piroliz, Eritme Haznesi, Ekstrüder reaktör tiplerinin, plastik atıkların pirolizi yöntemi için uygun olduklarına değinmişlerdir (Qureshi v.d, 2020).

Plastik pirolizi sonucu oluşan ürün (katı, sıvı, gaz) dağılımı ve birleşen verimi; pirolizle parçalanmış atığın türüne, atığın boyutuna, reaktör türüne, katalizör varlığına/miktarına, sıcaklığa, ısıtma hızına, azot gazının geçme süresine ve basınca bağlı olarak değişmektedir (Olazar v.d, 2009; Shah v.d, 2009; Soğancıoğlu,2016;). Plastik atıkların geri kazanımı için pirolizin tercih edilmesinin en önemli nedeni plastik atıkların uçucu madde içeriğinin %90-99 aralığında olması ve kül içeriğinin düşük olmasıdır. Bu durum piroliz edilen plastik atıklardan verimli pirolitik sıvı ürün oluşacağının göstergesidir. Farklı plastik türlerinin nem, kül, sabit karbon ve uçucu madde içerikleri, minimum maksimum değer aralıkları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Sharuddin v.d, 2016).

Çizelge 2.1. Farklı Plastik Türlerinin Proximate Analizi (Sharuddin v.d, 2016)

Plastik Türü	Nem İçeriği (Ağırlıkça %)		Sabit Karbon (Ağırlıkça %)		Uçucu Madde İçeriği (Ağırlıkça %)		Kül İçeriği (Ağırlıkça %)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
PET	0.46	0.61	7.77	13.17	91.75	86.83	0.02	0.00
HDPE	0.00	0.00	0.01	0.03	99.81	98.57	0.18	1.40
PP	0.15	0.18	1.22	0.16	95.08	97.85	3.55	1.99
PS	0.25	0.30	0.12	0.20	99.63	99.50	0.00	0.00
PVC	0.80	0.74	6.30	5.19	93.70	94.82	0.00	0.00
LDPE	0.30	-	0.00	-	99.70	99.60	0.00	0.40
PE/ABS ^{1/} PA ^{2/} PBT ^{3/}	0.10/0.00	0.00/0.16	0.04/1.12	0.69/2.88	98.87/97.88	99/78/97.12	0,99/1.01	0.00/0.00

(1): Akrlonitril bütadien stiren

(2): Poliamid

(3): Polibütilen tereftalat

Kaliteli pirolitik sıvı ve gaz ürünlerden, katma değeri yüksek madde üretimi sağlanabildiği için birçok sektörde kullanımı tercih edilmektedir. Plastik atıkların pirolizinde, parafinler, olefinler ve aromatikler dahil olmak üzere tüm hidrokarbon çeşitleri üretilir. Uçuculuğu yüksek hafif hidrokarbonlar benzin kullanımı için idealdir (Demirbas, 2004).

Mortezaeikia ve ark. (2021) tarafından yapılan incelemede bazı plastik atıkların pirolitik yağ karakterizasyonları ele alınmıştır. PP, HDPE ve LDPE plastik atıkların kalorifik değerlerinin 40 J/Mol’den fazla olması enerji maksadıyla kullanılabilir olduklarını gösterirken PS ve PVC plastik atıkların 30 J/Mol kalorifik değerde olduklarını

ortaya koymuşlardır. PET plastik atık prolizi sonucu üretilen, prolitik yağ için ise literatürde bir sonuç bulunmadığını belirtmişlerdir (Mortezaeikia v.d, 2021).

Çeşitli plastik atıkların, farklı piroliz koşullarında oluşan piroliz ürünlerinde, hidrokarbon türleri (Parafinler, İzo-Parafinler, Olefinler, Naftenler, Aromatikler, Oksijenatlar; PİONA) incelenmiştir ve kaynakları ile Çizelge 2.2’de sunulmuştur (Kusenber v.d, 2022).

Çizelge 2.2.Literatürde çalışılmış bazı plastik atıkların piroliz koşulları ve analitik yöntemlerine karşılık PİONA ve karbon aralığı verileri (Kusenber vd., 2022)

Plastik Atık Türü	Piroliz Koşulları ve Analiz Yöntemi	PİONA	Karbon Aralığı	Kaynak
%31 LDPE 26 HDPE % 8 PP % 16 PET % 4 PVC % 1 PS %	500°C Atmosferik basınç Sabit yataklı reaktör GC-MS	%3Parafinler %28 İzo-parafinler %9 Olefinler %4 Naftenler %28 Aromatikler %29 Oksijenatlar	C ₅ -C ₁₇	Sharuddin v.d, 2017
Saf atık PP	400°C Atmosferik basınç Karıştırılmış yarı kesikli reaktör GC-MS	%5 Parafinler %72 Olefinler %22 Naftenler	C ₆ -C ₂₆	Lee, 2007
Saf atık PP	600°C Çelik boru GC-FID	%30 Parafinler %36 Olefinler %10 Aromatikler %24 Naftenler %1 Diğerleri	C ₇ -C ₂₀	Demirbas, 2004
%38 PE %16 PP %16 PS %3 PVC %12 PET %15 Diğerleri	400°C Döner fırın reaktörü Sapporo atık plastik sıvılaştırma işlemi	%9 Parafinler ve naftenler %20 Olefinler %71 Aromatikler %21 Parafinler ve naftenler %52 Olefinler %27 Aromatikler	Hafif fraksiyon C ₄ – C ₁₂ Orta fraksiyon C ₇ – C ₂₀	Okuwaki v.d, 2006

Piroliz koşulları (sıcaklık, reaktör tipi, ısıtma hızı v.b), analitik yöntemler ve atık türüne bağlı olarak elde edilen pirolitik yağ ürünlerin bileşenleri farklılık göstermektedir (Çizelge 2.2). PP plastik atık türü incelenecek olursa; Olefin oranının diğer hidrokarbon türlerine kıyasla daha yüksek olduğu ve PP plastik atıklarının pirolizi sonucu oluşan prolitik yağlarda, alken içeriğinin yüksek olduğu kanısına varılabilir.

2.4.1. Termal piroliz

Katalitik olmayan veya termal piroliz, herhangi bir katalizör kullanılmayan endotermik işlemleri içermektedir (Miandad v.d, 2016). Literatürde plastik atıklar ile ilgili yapılan termal piroliz çalışmaları aşağıda incelenmiştir.

Onwudili ve ark. (2009), basınçlı otoklav reaktöründe 300–500°C'de, 10°C/dk ısıtma hızı ve 0.31 MPa ila 1.6 MPa deneysel basınç kullanılan çalışmada, PS pirolizinin 425°C'lik optimum sıcaklıkta ağırlıkça %97 civarında piroliz yağı verimi ve ağırlıkça %2.5 gaz ürün elde etmişlerdir.

Kumar ve ark. (2011), HDPE'nin 400–550°C'lik sıcaklık aralığında yarı kesikli reaktörde termal pirolizini çalışmışlardır. 400-450°C sıcaklıklarda piroliz yağı ürün verimi daha yüksek piroliz yağı ürün verimi gözlenen çalışmada 550°C sıcaklıkta en düşük piroliz yağı ve en yüksek wax ürün gözlenmiştir. Gaz ürün verimleri de aynı şekilde sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Ayrıca, HDPE pirolitik yağdaki %0.019 kükürt içeriği onu çevresel açıdan daha temiz hale getirmiştir.

Dhahak v.d, (2019), çalışmalarında, PET'in düşük sıcaklıklarda yavaş pirolizini gerçekleştirerek, ürün verimlerini incelemişler ve yüksek sıcaklık koşullarında gaz üründe meydana gelen ikincil reaksiyonları en aza indirmişlerdir. PET plastik atıkların yatay boru tipi reaktörde piroliz işleminde farklı sıcaklık (410°C, 430°C, 450°C ve 480°C), ısıtma hızı (2, 5, 10, 20 ve 30°C/dk), nitrojen akış hızı (25, 50, 100 ve 200 mL/dk) faktörleri çalışılmıştır. Reaktörde kararlı bir kütle kaybı sağlamak için gerekli sıcaklık ve bekleme süreleri, 410°C için 120 dk, 430°C için 90 dk, 450°C ve 480°C için 60 dk olarak seçilmiştir. Isıtma hızının artmasının yüksek piroliz sıcaklığı ihtiyacına, yüksek azot akış hızının, üretilen gazın hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasına yol açtığını rapor etmişlerdir. Diğer çalışmalara benzer şekilde, kok, yağ (oligomer) ve gaz ürün oluşumuna sıcaklığın etkisini çalışmışlardır. Ancak burada çalışılan piroliz sıcaklıkları 400 ile 500°C arasındadır ve 410-480°C arasında kok veriminde %2, gaz üründe %5 kadar değişim olduğunu belirtmişlerdir.

Çepelioğullar ve Pütün (2013), PET atıkların 500°C'de 10°C/dk ısıtma hızında sabit yataklı reaktörde yapılan çalışmada, piroliz yağı veriminin (%23.1) gaz ürüne (%76.9) göre daha az olduğunu ve kok ürünün oluşmadığı gözlemlenmiştir. Öte yandan PET ve PP atıkların 500°C'de farklı ısıtma hızlarında (6, 8, 10, 12, 14°C/dk) pirolizi FakhrHoseini vd., (2013) tarafından yapılmış ve daha düşük ısıtma hızında (6°C/dk) her iki atık türü için biraz daha yüksek pirolitik yağ verimi bulmuşlardır. PET ve PP atıkları

için sırasıyla elde edilen sıvı ürün verimi ağırlıkça %39.89, %82.12 olarak bulmuşlardır. PET atıkları için gaz ürün verimi %52.13 ve kok ürün verimi ağırlıkça %8.98 olarak kaydedilmiştir. Bu iki çalışma da aynı tip plastik ve aynı piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiştir, aralarındaki en önemli fark piroliz ısıtma hızlarıdır ve birinde katı ürün oluşmuş, birinde oluşmamıştır. Sıvı ve gaz ürün verimlerinde de önemli farklar bulunmaktadır. Daha yüksek ısıtma hızında kok oluşmayıp gaz ürün daha fazla iken ısıtma hızı düşük olunca kok oluşması ve daha fazla sıvı ürün oluşumu paket yataklı reaktörde organiklerin pirolitik parçalanmasında farklı mekanizmaların etkin olabileceğini düşündürmektedir. PET pirolizinde piroliz koşullarının piroliz reaksiyonu ve ürünler üzerinde etkili olduğu açıkça görülmektedir.

2019 yılı sonlarında başlamış olan COVID-19 pandemik salgını, beraberinde virüsle kontamine olmuş birçok atık oluşumuna da yol açmıştır. Bunlardan en önemlisi Kişisel Koruyucu Donanım (KKD) giysileridir. KKD'lerin %72'si PP plastik malzemesiyle üretilmektedir (Harussani v.d, 2022). Harussani ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, virüsün atık bertarafı ile birlikte yayılmasını önleme maksadıyla, piroliz yöntemi ile geri kazanılması ve dezenfekte edilmesi literatür araştırmalarından yola çıkarak önerilmiştir (Harussani v.d, 2022).

Soğancıoğlu ve ark. (2020), PP plastik atıklarını piroliz ederek, ortaya çıkan kok ürün ile epoksi kompozit malzemeler üretmişlerdir. 300-400-500-600-700°C piroliz sıcaklıklarında, 5°C/dk ısıtma hızı ile kok ürün oluşturmuşlardır. 700°C sıcaklıkta %97.83 oranında en yüksek piroliz dönüşüm oranını elde etmişlerdir ve epoksi kompozit malzemelerin %12.5 sertlik artışı ile en iyi sertlik artışı olduğunu gözlemlemişlerdir. 300°C sıcaklıkta üretilen kok ürün ise; epoksi kompozit malzemelerde mekanik özelliklerin ideal davranışlarını gösterdiğini tespit etmişlerdir. Çalışmada PP plastik atıklarının pirolizi ile; epoksi kompozit malzeme üretimine katkı sağlanabileceği ve böylelikle, petrol kaynaklarına duyulan ihtiyaçların geri kazanım yöntemi olan piroliz ile birlikte karşılanabileceği açıklanmıştır (Soğancıoğlu v.d, 2020).

Piroliz uygulamasında reaktör ısıtma hızı çok yüksek tutulduğunda buna 'hızlı piroliz' adı verilmektedir. Ayrıca uygulama sırasındaki ortam basıncına göre atmosferik piroliz ve vakum piroliz şeklinde uygulanabilmektedir. PP pirolizinde 450, 488, 525 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında, 60 dk bekleme süresinde hızlı (180°C/dk), yavaş (15°C/dk) ısıtma hızlarıyla atmosferik piroliz ve vakum pirolizin, piroliz ürün verimlerine etkisi Parku ve ark. (2020) tarafından çalışılmıştır. Atmosferik basınçta hem yavaş hem hızlı piroliz koşullarında kok, gaz ve pirolitik sıvı ürün verimleri birbirine benzerdir, kok ürün

verimi sıcaklığın artmasıyla nispeten azalmaktadır. 600°C sıcaklıkta yavaş ısıtma hızına kıyasla hızlı ısıtma hızında hafif yağ fraksiyon verimleri %15 oranında artmaktadır (Parku vd., 2020).

PET ve PP plastik atıklarına 500°C piroliz sıcaklığında farklı ısıtma hızlarında FakhrHoseini vd., (2013) çalışması yukarıda incelenmişti. Ahmad vd., (2015), FakhrHoseini vd., (2013) çalışmalarına kıyasla daha düşük sıcaklıkta PP pirolizinde de ürün verimleri benzer bulmuşlardır. 300°C sıcaklıkta PP pirolizinde yağ ürün verimi ağırlıkça %98.66 olarak gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 400°C'ye yükselmesi ile piroliz yağ ürün veriminin %94.3'e düştüğü ve kok ürün oluşumunun ağırlıkça %1.34'ten 5.7'ye çıktığı belirtilmiştir. Kok ürünün daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla oluştuğunu bulmuşlardır. PP plastik atıkların termal pirolizinde düşük sıcaklıklarda yüksek piroliz yağ verimi olduğu iki çalışmada da gösterilmiştir (FakhrHoseini v.d, 2013; Ahmad v.d, 2015). Bunun nedeni PP plastik atıklarında düşük sıcaklıklarda oluşan piroliz sıvı ürünün, sıcaklığın artmasıyla daha fazla çatlamaya uğrayarak, gaz(nadiren) ve kok ürünlere dönüşmesi olarak açıklanabilir (Encinar v.d, 2008).

Donaj ve ark. (2012) ağırlıkça; %75 LDPE, %30 HDPE ve %24 PP'den oluşan karışık plastiklerin, akışkan yataklı bir reaktörde 650°C ve 730°C'lik yüksek sıcaklık koşullarında piroliz sıvı ürünün verimini ve fraksiyonlarını incelemişlerdir. 650°C'lik sıcaklıkta ağırlıkça %48 pirolitik sıvı verimi ve bu sıvı ürünün %52 oranında ağır fraksiyonlardan oluştuğunu bulmuşlardır. Buna karşılık, 730°C'lik sıcaklıkta çalışılan piroliz sıvısından ağırlıkça %44 sıvı ürün verimi elde edilmiş ve pirolitik sıvı ürünün %70 oranında hafif fraksiyonlardan oluştuğu gözlenmiştir.

2.4.2. Katalitik piroliz

Termal pirolizde elde edilen pirolitik yağın, safsızlıklar ve kalıntılar bulundurması gibi olası problemlerin çözümü için katalizörler kullanılarak katalitik piroliz uygulanmaktadır (Borsodi vd., 2011; Lopez vd., 2011). Katalitik pirolizde kullanılan katalizöre bağlı olarak, plastik atıkların çatlamaları daha düşük sıcaklık ve daha kısa bekleme süresi, daha küçük hacimli reaktör kullanımı ve katma değeri yüksek kalitede ürün verimi gibi avantajlar sağlanabilmektedir (Almeida ve Marques, 2016). Katalitik pirolizde, önce termal çatlama esnasında rastgele bağların kopması ve/veya gruplara ayrılması gerçekleşir ve ikinci olarak katalitik çatlama gerçekleşir (Lopez-Uribe vd., 2012).

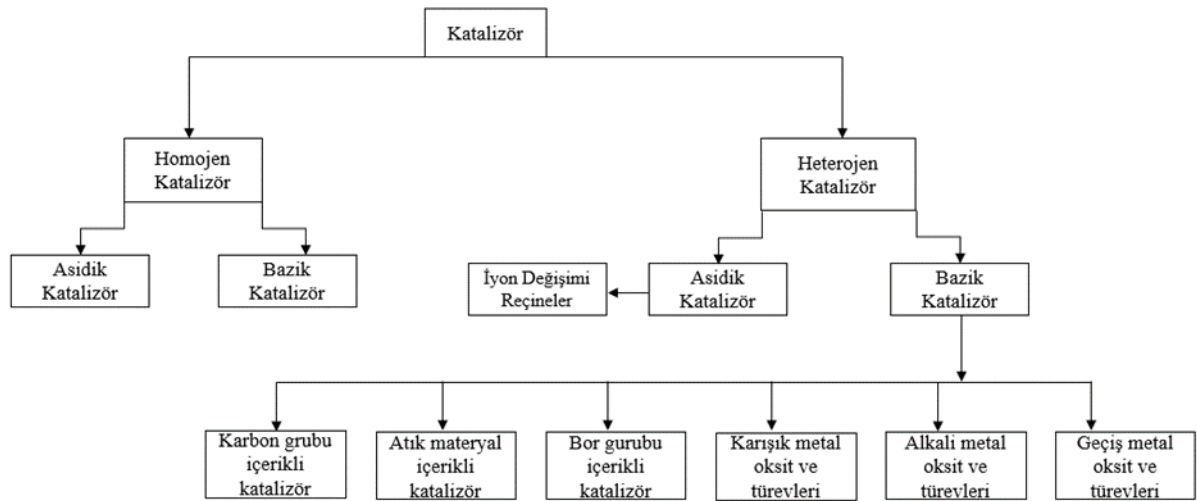
Katalitik ve termal piroliz ürün verimleri, aynı plastik türleri ve aynı koşullar için Çizelge 2.3’de kıyaslanmıştır (Kasar v.d, 2020). Katalitik piroliz gaz ve sıvı ürün veriminin, termal pirolize göre birçok çalışmada daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.3. Plastik atıkların termal ve katalitik piroliz ürün verim kıyaslaması (Kasar v.d, 2020)

Katalizör Türü	Katalizör Dozu (%)	Piroliz edilen atık türü	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Termal Piroliz Verimi			Katalitik Piroliz Verimi			Referanslar
				Kok	Sıvı	Gaz	Kok	Sıvı	Gaz	
ZSM-5	10	PE, PP, PS, PET, PVC	440	3.0	79.3	17.7	3.2	56.9	40.4	Lee (2009)
Doğal zeolit	10	PP/PS	450	-	-	-	19.8	50	10.2	Miandad v.d, (2016)
Kırmızı Çamur	10	PE, PP, PS, PET, PVC	500	0.8	55.2	34.0	1.7	57.0	41.3	Lee (2009)
Y-zeolit	50	Belediye plastik atıkları	450	14	58	28	12	52	36	Lopez v.d, (2011)

Plastik atıkların katalitik pirolizinde kullanılan çeşitli katalizörler mevcuttur. Plastik atık türü ve diğer koşullar (sıcaklık, bekleme süresi, reaktör tipi vb.) dışında, katalizörlerin asit mukavemeti, özgül yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi özellikleri, yüksek katalitik piroliz performansı sergilemesinde belirleyici faktörlerdir (Zhang v.d, 2019; Lin v.d, 2010).

Plastik atıkların pirolizinde katalizörler genellikle homojen ve heterojen katalizör olarak ikiye ayrılmaktadır (Şekil 2.4) (Al-Salem v.d, 2017; Rajendran v.d, 2020). Homojen katalizör olarak genellikle $AlCl_3$, metalin, lityum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, baryum gibi Lewis asitleri kullanılmaktadır (Almeida ve Marques, 2016).



Şekil 2.4..Katalizörlerin Sınıflandırılması (Tajuddin v.d, 2016)

Literatürde genellikle sıvı fazdan ayrılma kolaylığı ve reaksiyon geri kazanımı gerçekleştiği için heterojen katalizörler tercih edilmiştir (Liu v.d, 2010; Lee , 2012; Vogt ve Weckhuysen, 2016; Almeida ve Marques, 2016; Fekhar v.d, 2019; Zhang v.d, 2019). Heterojen katalizörler arasında, FCC (akışkan katalitik çatlama katalizörleri), zeolit ve silika-alümina gibi katalizörler bulunmaktadır (Miandad v.d, 2016; Kasar v.d, 2020). FCC katalizörleri, zeolit olmayan asit matrisinin kombinasyonunu içeren katalizörlerdir ve zeolit katalizörler aktif bölgelerinin asitliği ve kristalin mikro gözenekli yapısıyla, hidrojen transferlerini kolaylaştıran katalizör türleridir (Miandad v.d, 2016; Almeida ve Marques 2016). Bu katalizörler, petrol rafinerilerinde ağır petrolün benzine ve sıvı petrole parçalanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Silika-alümina katalizörleri, elektron alıcıları olarak Lewis asidi bölgelerine ve iyonize edilebilir hidrojen atomlu Bronsted asit bölgelerine sahip amorf katalizörlerdir (Miandad v.d, 2016).

Ayrıca, metalik iyon içerikli katalizörler (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , vb.), (Liu ve diğerleri, 2014), asidik ve bazik metal oksit içerikli katalizörler (Al_2O_3 , CaO , MgO , vb.) ve geçiş metal oksit içerikli katalizörler (Fe_2O_3 , NiO , CeO_2 , ZrO_2 , vb.) kullanılmaktadır (Ding v.d, 2018). Metalik iyon içerikli katalizörler, baz geçiş metalleri (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) ve asal geçiş metalleridir (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir). Asal geçiş metallerinin ürün verimine etkisi fazla olsa da yüksek maliyeti sebebiyle, baz geçiş metal katalizörlerin kullanımı daha sık tercih edilmektedir. Karışık metal oksit katalizörleri, metalik iyon içerikli katalizörlerde olduğu gibi metal kristaller oluşturmak yerine, belirli bir yapı içerisinde yer almaktadırlar. Bu durum, katalitik performansı ve metal dispersiyonunu arttırmakta ve kok oluşumunu azaltmaktadır. Alkali metal katalizörler (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), metal oksit

katalizörler (MgO, ZnO, CaO, NiO) ve karbonat içerikli katalizörler (K_2CO_3 , $CaCO_3$, vb.) kok ürün oluşumunu azaltmakta ve pirolitik sıvı ürün ve gaz ürün verimini arttırmaktadır (Ochoa v.d, 2020). Metal oksit katalizörleri (MgO, ZnO, CaO, NiO) aynı zamanda piroliz yağında, karboksilik asitleri dönüştürerek pirolitik yağ verimini ve katalitik reaksiyon sırasında keton verimini arttırmaktadır (Ahmed v.d, 2020).

Literatürde çeşitli katalizörler ile çeşitli plastik atıkların katalitik pirolizi yaygın çalışılmaktadır. Sakata ve ark. (2003) tarafından demir ve kalsiyum içerikli karbon kompozit katalizörü geliştirilmiştir. Geliştirilen katalizörlerle halojen (Cl ve Br) içerikli plastik pirolizi yağından halojenlerin giderimi gerçekleştirilmiştir. PE (ağırlıkça, %33), PP (ağırlıkça, %33), PS (ağırlıkça, %33) ve PVC (ağırlıkça, %1) atık plastiklerinden oluşan, karışık plastik atıkların, sabit yataklı reaktörde, 430°C’de katalitik pirolizinde demir içerikli katalizör miktarı 1 gramdan 8 grama kadar arttırıldığında, kalsiyum içerikli katalizör miktarı 4 grama kadar arttırıldığında halojen giderimi sağlamışlardır. Karışık plastik atıkların demir içerikli ve kalsiyum içerikli katalitik pirolizinde sırasıyla; %38 ve %66 yağ, %12 ve %25 gaz, %48 ve %9 kok verimi gözlemlemiştirlerdir (Sakata ve ark, 2003). Kalsiyum içerikli katalizörün, demir içerikli katalizöre kıyasla sıvı ürün verimi daha fazladır ve kalsiyum içerikli katalizör ile 430°C’de yüksek moleküllü hidrokarbonlar azalmakta ve piroliz sıvısında akaryakıt içeriği artmaktadır.

Plastik atıkların pirolizinde halojen içermeyen sıvı elde etmek için Bhaskar ve ark. (2004) Ca-C katalizör kullanmışlardır. Bromlu alev geciktiricili yüksek etkili polistiren (HIPS-Br) içerikli PP/PE/PS/PVC plastik atıkların PET plastik atıklarıyla, 430°C sıcaklıkta Ca-C içerikli katalizör varlığında piroliz sıvı ve gaz ürün verimleri daha fazladır. PET plastik atığıyla birlikte yapılan katalitik pirolizde, Ca-C katalizör varlığında sıvı üründen %94 brom ve %99 klor giderimi sağlanmıştır, PET plastik atığının, Ca-C katalizörün dehalojenasyon etkisini azalttığı rapor edilmiştir (Bhaskar v.d, 2004).

Her iki çalışmada da kalsiyum içerikli katalizörlerin pirolitik sıvı üründe oluşan halojenlerin gideriminde etkili olduğu ve ürün kalitesini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Sakata v.d, 2003; Bhaskar v.d, 2004).

Abadi ark. (2014) PP plastik atıkların FCC katalizörleri varlığında katalitik pirolizini 400-450-500°C sıcaklıkta yarı kesikli reaktörde, %0-60 FCC/PP oranı ile gerçekleştirmişlerdir. Farklı sıcaklık koşulları, farklı katalizör oranları, karıştırıcı hızının piroliz ürünlerini etkilediği gözlemlenmiş ve 450°C’de ağırlıkça %10 katalizör oranıyla ağırlıkça %92.3 verimle en yüksek pirolitik yağ elde edilmiştir.

PET plastik atığının katalitik pirolizinde Silvarrey vd. (2018) benzoik asit gibi değerli kimyasalları geri kazanmak için, zirkonyum, oksiklorür, ve amonyum sülfat kullanılarak metal, bakır ve katyon içerikli katalizör oluşturmuşlardır. Katalitik piroliz ürün verimlerinde, sıcaklık ve plastik/katalizör kütle oranının etkileri incelenmiştir. Silindirik bir yatay reaktörde, 45°C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk akış hızında 1 saat sürekli nitrojen beslemesiyle, 600°C sıcaklıkta katalitik pirolizde, diğer koşullara kıyasla olifen ürünündeki benzoik asit geri kazanımının %16 arttığı tespit edilmiş ve katalizörün eklenmesi durumunda gaz üründe C1-C4 hidrokarbonların ağırlıkça; %4'ten, ağırlıkça%10'a arttığı gözlemlenmiştir. PET katalitik pirolizinde 525°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve ağırlıkça %10'un altındaki katalizör yüzdelerinde, yüksek miktarda benzoik asit ve yüksek oranda hidrokarbon elde etmek için ideal olduğu belirtilmiştir (Silvarrey v.d, 2018).

PS/PE/PP/PET karışık plastik atıklardan jet yakıtı elde etmek amacıyla, iki farklı aktif karbon içerikli katalizörle, sabit yataklı reaktörde, 500-550-600°C sıcaklıkta katalitik piroliz çalışması gerçekleştirmişlerdir. Sıvı ürünleri her iki katalizör için de 500°C sıcaklıkta yaklaşık %70 iken sıcaklık arttıkça %50'ye kadar düşmüştür. Gaz ürün verimleri ise sıvı ürün verimlerinde olduğu gibi iki katalizör türü için yakın bulunmuş ancak artan piroliz sıcaklığında %29'dan %50'ye kadar yükselmiştir. Kok ürün verimleri ihmal edilebilecek kadar az çıkmıştır. Aktif karbon varlığında PS/PE/PP/PET karışık plastik atıkların birlikte katalitik pirolizinin yüksek saflıkta jet yakıtına dönüştürmede büyük potansiyeli olduğu ortaya konulmuştur (Zhang v.d, 2019).

Budsareechai v.d, (2019), PS, PP, LDPE ve HDPE plastik atıklarının bentonit kili katalizörleri kullanarak katalitik pirolizini incelemişler ve pirolitik yağ özelliklerini ticari yakıtlar, dizel ve benzinle karşılaştırmışlardır. 1 kg'lık Plastik atıklar sabit yataklı kesikli reaktörde, farklı katalizör oranlarında ve farklı ısıtma hızlarında 500°C hedef sıcaklıkta piroliz edilmiştir. PP, LDPE ve HDPE plastiklerin bentonit kili ile katalitik pirolizinde daha uzun alifatik hidrokarbonlara sahip pirolitik yağların elde edilebildiğini, bu yağların kalorifik değerlerinin ticari yakıtlar, dizel ve benzin ile karşılaştırılabilir seviyelere yükseldiğini ve dizel motorlarda kullanımı için tercih edilebileceğini göstermişlerdir (Budsareechai v.d, 2019).

Xu ve ark. (2019) sabit yataklı kesikli reaktörde, 450-700°C hedef sıcaklıkta, $\text{Ca(OH)}_2/\text{Al}_2\text{SO}_3$ katalizörü kullanılarak PET'in katalitik pirolizi ile elde edilen piroliz yağından tereftalonitril ve benzonitril üretimi için optimum koşulları belirlemişlerdir. Tereftalonitril için %2 katalizör varlığında, 500°C sıcaklıkta, ağırlıkça %58.30 verim elde

edilirken, benzonitril için katalizör dozu %4 oranında ve 650°C sıcaklıkta, ağırlıkça %30.42 verim elde edildiğini gözlemlemişlerdir.

Gruplar halinde piroliz deneyleri yürüten Sivagami v.d, (2020) çalışmasında, 1 kg poliolfenik atıklar (LDPE,HDPE, PP, karışık poliefin atıklar) ve MLP bazlı plastik atıklarının (Lamine metalize edilmiş geri dönüştürülmüş plastik, PET/PE+ poliefin karışık atıklar, BOPP (Çift yönlü gerdirilmiş PP film)/MET(metalize)/BOPP, PET/MET/PET, PET/MET/PET+ poliefin karışık atıklar, poliefin karışık atıklar + BOPP/MET/BOPP) zeolit katalizörü kullanılarak, 450-500 °C sıcaklıkta katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Atık türlerinin birbiriyle farklı kombinasyonlarının piroliz ürün verimlerini değiştirebildiği ve piroliz sıvı ürün karakterizasyonlarında farklılıklar gösterdiği tespit edilen çalışmada; en yüksek char verimi polifin karışık atıklardan elde edilmiştir (ağırlıkça %70). Ağırlıkça %58 oranında en fazla sıvı ürün BOPP/MET/BOPP MLP atıklarıyla, en fazla gaz ürün verimi, lamine metalize geri dönüştürülmüş plastiklerden (ağırlıkça %70) elde edilmiştir. Polifin karışık plastik atıkların pirolizinde inorganik içeriğin fazla olması, char oranının diğer atık türlerine kıyasla daha yüksek çıkması ve MLP plastik atıkların sıvı veriminin yüksek olması, farklı atık türlerinin birbiriyle kombinasyonun ürün verimini diğer faktörler (sıcaklık, katalizör türü v.b) dışında da etkileyebildiğinin bir göstergesi olduğunu tespit etmişlerdir.

2.4.3. Mermer işleme tesisleri atıksularının arıtma çamuru

Mermer işleme tesislerinde, kesme, yıkama, cilalama işlemleri esnasında su birçok aşamada kullanılmaktadır ve yüksek kolloid içerikli atıksu oluşumuna neden olmaktadır (Solak v.d, 2009). Mermerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıksu, fizikokimyasal arıtma yapan arıtma tesislerine gönderilmektedir. Mermer atıksularının arıtımında koagülasyon/flokülasyon yöntemi en çok tercih edilen yöntemdir (Soğancıoğlu v.d, 2013; Domopoulou v.d, 2015; Soğancıoğlu v.d, 2016). Mermer işleme tesisi atıksularının yüksek kolloid içeriğinden kaynaklı, bulanık değerlerinin yüksek olması ve askıda katı madde içeriğinin çok olması uygulamada birçok soruna neden olmaktadır. Onen v.d, (2013) yaptıkları çalışmada, mermer işleme tesisi atıksularından bulanıklığın giderimi için koagülasyon/flokülasyon yöntemi ile optimum koagülant/flokülant dozu ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Çalışmada traverten cinsi mermer atıksuyu kullanılmıştır. Anyonik, katyonik ve non-iyonik flokülant kullanılırken, koagülantlar; alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), polialüminyum

klorür (PACl) ve sodyum alüminat ($\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. %97'ye kadar bulanıklık giderim verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir (Onen v.d, 2013).

Aritma işlemi sırasında büyük miktarlarda atık çamur üretilmektedir (Arslan v.d, 2005). Bu arıtma çamurları çoğunlukla doğrudan doğaya bırakılmakta veya atık toplama alanlarına gönderilmektedirler. Bu durum ekosistemin zarar görmesine, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır (Karaca v.d, 2012). Doğaya bırakılan çamurların geniş arazi işgalinin yansırı toprak verimini de etkilemektedir, örneğin, alum içerikli çamurları yüksek alüminyum konsantrasyonları sebebiyle toprakta fosfor birikimine neden olarak bitki büyümesini engelleyebilmektedir (Soğancıoğlu v.d, 2013). Mermer taş kesme ve işleme tesislerinde malzeme kullanımından kaynaklanan kurşun ve demir içerikli atıklar, nehir sularının kalitesini değiştirmektedir (Bayel v.d, 2016).

Mermer çamurlarından çimento hammaddesi, kiremit yapımı ve inşaat alanında kullanılabilir çimento biriket yapımı mümkündür (Öztürk, 2018). Mermer kesim işlemi ile üretilen çamur, 105°C sabit sıcaklıkta 4 saat kurutulup, öğütüldükten sonra kompozit malzemenin takviye elemanı olarak kullanılmıştır (Çınar ve Kar, 2018). PET/mermer tozu kompozit malzeme üretmek için özel olarak tasarlanmış vidalı bir ekstrüder kullanılan çalışmada; kompozit malzemenin yanma direnci test sonuçları incelendiğinde, mermer oranı arttıkça malzemenin alev almama özelliklerinin önemli bir gelişme gösterdiği görülmüş ve üretilen kompozit malzemenin yapı malzemesi olarak kullanılması uygun bulunmuştur. Mermerin kalsiyum karbonattan (CaCO_3) oluşması, kalsiyum bazlı katalizör/ sorbent olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır (Davini, 2000; Altun, 2014).

Li vd. (2019) bir başka çalışmada, evsel atıkların mermer tozundan üretilmiş katalizörle birlikte gazlaştırma yöntemi uygulanarak giderimini ve hidrojenle zenginleştirilmiş ve katran içermeyen sentez gazının üretimini gerçekleştirmişlerdir. 5g'lık evsel atık ve kalsine edilmiş mermer atıkları ile buhar sıcaklığının 350°C sabit tutulduğu sabit yataklı reatörde yapılan çalışma, katalizör olarak mermer atığının kullanımının evsel atıkların gazlaştırmasında uygulanabilir olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kuru gaz verimi ve karbon dönüştürme verimliliklerinde artış meydana gelmiş ve H_2 gazının oluşmasıyla ürün zenginleştirilmiş daha az katran oluşumuna neden olan çalışmada, CO_2 tutulmasını başarıyla sağlamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Atık plastikler

Bu çalışmada, günlük kullanım sonucu ortaya çıkan ev, işletme v.b alanlardan PET ve PP plastik atıkları toplanmıştır. Toplanan plastik atıklar biriktirilmiş ve ön yıkama/temizleme işlemi uygulanmadan doğrudan; 3 döner 2 sabit bıçaklı plastik kırıcıda <8 mm boyutlarına kadar parçalanmışlardır. Plastik atıkların temininde ve ayrıştırılmasında içlerinde farklı tür plastik atık karışma durumuna karşılık plastik atıklar kontrol edilmişlerdir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1..Parçalanmış PET ve PP plastik atıklar

3.1.2. Mermer İşleme endüstrisi atıksuyu

Traverten ve doğaltaş cinsi mermer işleme atıksuları, Konya ilinde bulunan REMAR Ltd.Şti Mermer firmasının mermer kesme tesisinden, atıksu havuzu girişi ve kesme işleminin yapıldığı kanaldan alınmıştır (Şekil 3.2; Şekil 3.3). Her iki mermer (traverten ve doğaltaş) işleme atıksuları, kesim yapılacakları, ayrı zamanlarda toplanmıştır. Şekil 3.2 büyük mermer blokların kesme işleminin yapıldığı alanı, Şekil 3.3 bu kesme işleminden kaynaklanan atıksuların toplandığı kanalı göstermektedir.



Şekil 3.2. Mermer kesme işlemi



Şekil 3.3. Mermer kesme işlemi atıksu numunesi alma

3.2. Metod

3.2.1. Katalizör hazırlama

Mermer işleme tesisinden alınan atıksulara, koagülasyon-flokülasyon-çöktürme yöntemi kullanılarak katalizör elde edilmiştir. VELP marka FC6S model Jar test düzeneği ve yerinde koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme yöntemleri için $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ koagülant maddeler kullanıldı. Tesiste katalizör hazırlama deneyleri, yavaş ve hızlı karıştırma işlemleri için değiştirilebilir hız ayarlarının olduğu düzenek ile numune alınan variller içerisinde gerçekleştirildi.

Çalışmada optimum koagülant dozu belirlemek için deneme deneyleri gerçekleştirilmiştir. 5 farklı kimyasal dozda gerçekleştirilen deneylerde süpernatant

bulanıklık değerleri HACH marka DR/4000 model spektrofotometrede 375 nm’de belirlenerek kalibrasyon eğrisi yardımıyla bulanıklığa çevrilmiştir. Koagülan dozlarına karşılık süpernatant kısmın en düşük bulanıklık değerleri 50 mg/L dozda, 6.5 NTU okunmuştur. Fakat kimyasal maliyeti göz önüne alınarak en düşük bulanıklık değerine yakın 20 mg/L kimyasal optimum doz olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Jar test çalışma koşulları ve farklı koagülan dozlarına karşılık bulanıklık değerleri

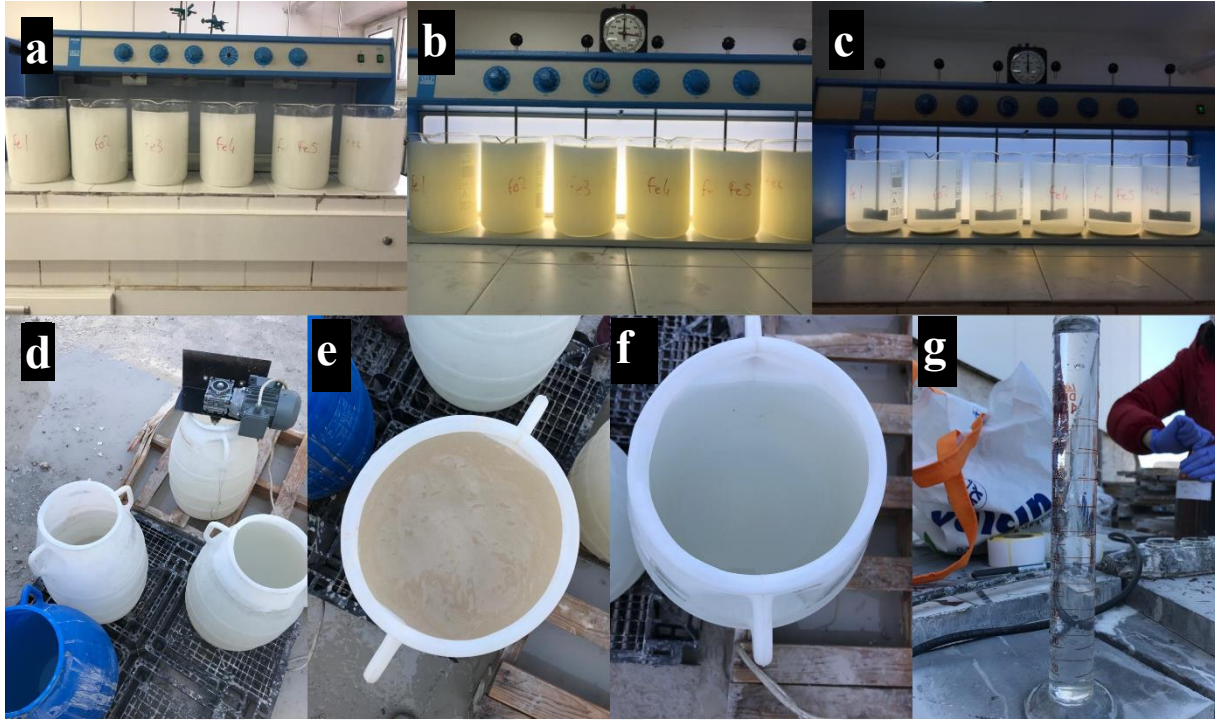
Koagülan	Çalışma Hacmi	Hızlı Kar.		Yavaş Kar.		Çöktürme (dk)	Doz, mg/L	Çıkış Bulanıklık (NTU)
	(mL)	rpm	Sn	rpm	dk			
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	250	200	90	15	25	60	50	6.5
							40	7.65
							30	8.8
							20	7
							10	10.5
FeCl ₃ .6H ₂ O	250	200	120	15	25	60	50	3
							40	4
							30	4
							20	4
							10	6.5

Optimum doz belirlendikten sonra mermer işleme tesisinden alınan atıksulara uygulanmıştır. Mermer işleme tesisinden alınan atıksulara; laboratuvarında 2 L’lik küçük hacimde ve tesiste 40 L’lik yüksek hacimde çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

Koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme işlemlerinden sonra numunelerin süpernatant kısımları alınmış ve çöktürme çamurları 40-50 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.5). Kurutulan çamurlar elekten geçirilerek (<300 mic) aynı boyutlarda homojen katalizörler hazırlanmıştır. Üretilen katalizörlerden alümlü katalizörler beyaz ve FeCl₃ içerikli katalizörler hafif sarımsı renk almıştır (Şekil 3.5).

Bu tez çalışmasında kullanılan mermer çamurları için kullanılan kısaltmalar; Al₂(SO₄)₃.18H₂O ile hazırlanmış traverten mermer işleme atıksuyu çamuru K1 ve FeCl₃ ile hazırlanmış traverten mermer işleme atıksuyu çamuru K2 şeklinde ve doğaltaş işleme atıksu çamurları için, Al₂(SO₄)₃.18H₂O ile hazırlanmış K3, FeCl₃ koagülanın kullanıldığı katalizörse K4 olarak adlandırılmıştır. Mermer çamurlarının karakterizasyonu belirleyebilmek ve katalitik pirolizde elde edilen ürünlerin yorumlanabilmesi için; Termogravimetrik Analiz (TGA), BET Yüzey Karakterizasyonu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR), X-Işını Kırınım Spektrometresi (XRD), Nem Tayini ve Kül Analizleri, Isıl Değer Analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme,

analiz yöntemleri kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan tüm analizörlerin fotoğrafları ve açıklamaları EK1’de verilmiştir.



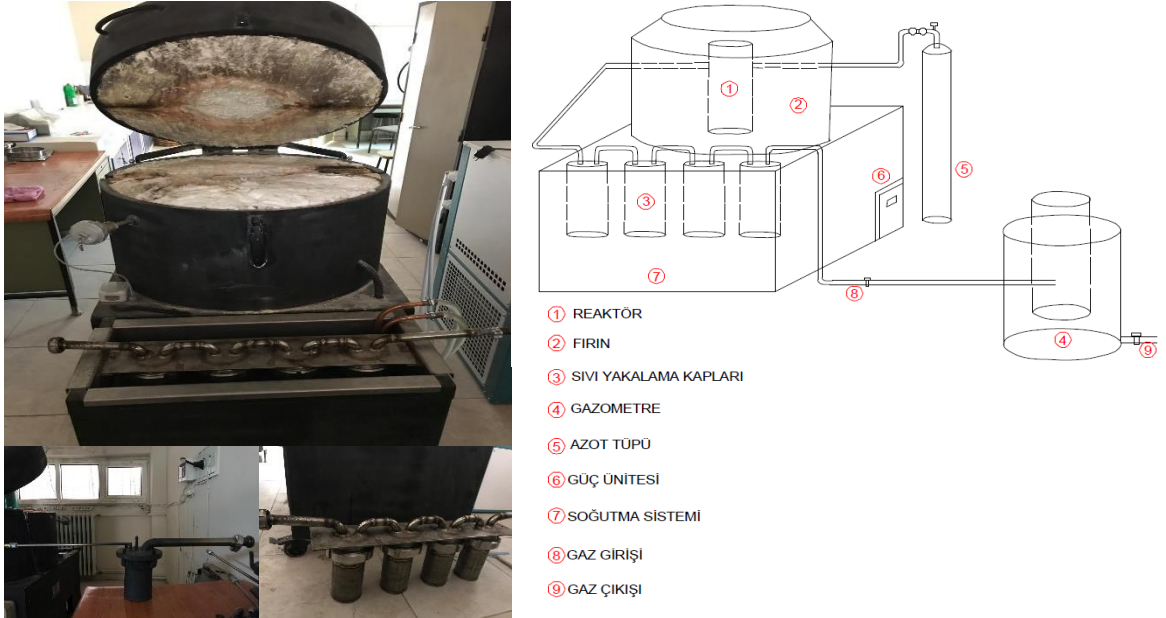
Şekil 3.4. Laboratuvar ve tesiste mermer işleme atıksularına uygulanan; (a,d) koagülasyon, (b,e) flokülasyon, (c,f) çöktürme işlemleri ve (g) tesiste alınan süpernatant örneği



Şekil 3.5. Kurutulmuş ve elekten geçirilmiş çamurlar, K2 (a); K1 (b); K3 (c); K4 (d)

3.2.2. Piroliz İşlemi

Bu tez çalışmasında mermer işleme atıksularından üretilen mermer çamurları katalizör olarak kullanılarak PET ve PP plastik atıklarının katalitik pirolizi, laboratuvar ölçekli sabit yataklı piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem, güç kontrol, ısıtma, soğutma-yakalama ve gaz depolama olmak üzere dört kısımdan ve sürükleyici gaz olarak kullanılmak üzere azot gazı tüpünden oluşmaktadır (Şekil 3.6). Isıtma işlemi 11 cm çapında, 24 cm uzunluğunda ve paslanmaz çelikten yapılmış reaktörde gerçekleşmektedir. Sistem 0-900 °C derece sıcaklıklar arasında çalışılabilmektedir. Reaktör, 1.5 kW gücünde A-1 kantel tel ile sarılmış, istenilen sıcaklığı korumak için cam yünü ile iç kısmı doldurulmuş, 14 cm iç çapında, 30 cm uzunluğunda, seramik fırın içerisine dik bir şekilde yerleştirilmektedir. Reaktörün sıcaklığı fırın dış kısmından uzatılan NiCr-Ni ısı çifti ile kontrol edilebilmektedir. Reaktörün girişinde ortamı oksijensiz bırakmak amacıyla azot bağlantı noktası mevcuttur. Azot gazı yaklaşık 1 dk boyunca 150-200 bar basınç ile sisteme verilmektedir. Reaktör çıkışında yoğunlaşan sıvıların tutulması için 4 adet sıvı yakalama kapı bulunmaktadır. Burada yakalanamayan sıvılar iç çapı 36 cm, dış çapı 40 cm ve 51 cm uzunluğunda gazometrede tutulmaktadır. Piroliz sistemi çalışma koşulları kontrol paneli yardımı ile sağlanabilmektedir.



Şekil 3.6. Piroliz cihazı

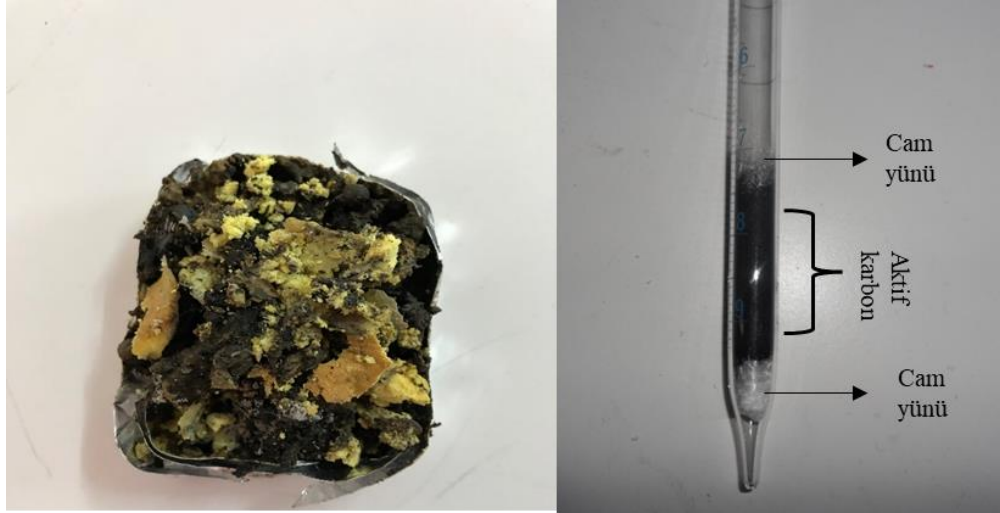
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan piroliz koşulları

Sıcaklık (°C)	300,400,500,600,700
Katalizör Dozu (%)	0,5,10,20,30,40,50
Isıtma Hızı (°C/dk)	5
Bekleme Süresi (dk)	0,10,30

Üretilen dört farklı katalizör dozlarıyla yapılan ön çalışmada seçilen katalizör ile 5 farklı sıcaklık, 6 farklı katalizör dozlarıyla piroliz deneyleri gerçekleştirilen çalışmada beklemeli piroliz koşulları, beklemesiz piroliz çalışmalarında optimum koşullar belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Plastik atıklarının katalitik piroliz işlemlerini kıyaslamada her hedef sıcaklık için katalizörsüz deneyleri de yapılmış ve karakterize edilmiştir. Bu işlemler iki atık türü (PET ve PP) için aynı şekilde uygulanmıştır.

Her piroliz çalışmasında, mermer çamuru ve plastik atıklar reaktör içerisinde homojen olacak şekilde karıştırılmış ve küçük taneli katalizörlerin uçmasını önlemek amacıyla 5 mL oranında saf su ilave edilerek nem oranı kontrol altına alınmıştır. Isıtma işlemi başlatılmadan önce sistem kapatıldıktan sonra, oksijensiz ortamın sağlanabilmesi maksadıyla sistem azot gazı ile yaklaşık 1 dk süpürülmüştür. Hedef sıcaklık kontrol paneli yardımıyla ayarlanmış ve sistem çalıştırılmıştır.

Beklemesiz deneylerde, piroliz cihazı gösterge panelinden kontrol sağlanarak, hedef sıcaklığa ulaşmasıyla birlikte doğrudan reaktör sistemden çıkarılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Bu esnada yoğunlaşan ürünlerin toplandığı su soğutmalı soğutucu yerleştirilmiş, sıvı yakalama kaplarında sıvı ürün toplanarak tartılmıştır ve ışık geçirmeyen kahve rengi şişelerde saklanmıştır. Sıvı yakalama kapları ile reaktör bağlantıları arasında biriken oligomer ürünlerde temiz metal bir çubuk yardımıyla ayrı olarak toplanmış ve alüminyum folya içerisinde -18 °C’de muhafaza altına alınmıştır (Şekil 3.7). Soğumuş olan reaktörden kok(char) ürün kaşık yardımıyla çıkarılmış ve hassas terazide tartım işlemleri gerçekleştirilen katı ürün cam şişelerde saklanmıştır. Gazometrede toplanan gaz ürünler laboratuvar ortamında hazırlanan 10 cm uzunluğunda kolonlar içerisinde toplanmıştır (Şekil 3.7). Kolonlar içerisine cam yünleri arasına 0,5 gr Aktif Karbon (AC) yerleştirilmiştir. Gaz ürün kolonlar içerisine KNF Neuberger marka D-79112 Freiburg model pompa yardımı ile toplanmıştır. Pompa bağlantı noktaları, olası sızıntıları önlemek amacı ile parafilm yardımıyla sarılmıştır. Kolonlardan toplanan gaz ürünlerin uçmamaları için -18 °C muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.7. Örnek oligomer ürün ve gaz ürün muhafaza etme yöntemleri

Piroliz deneyleri sonucunda ürün (katı, sıvı, gaz) verimleri belirlenmiş ve ayrı toplanan piroliz ürünleri çeşitli analizlerle birlikte karakterize edilmiştir. Kok ürünler, TGA, FTIR, XRD, SEM, BET, nem-kül ve ısıl değer analizlerin yardımıyla karakterizasyonları belirlenmiştir. Sıvı ve gaz ürünler için kalitatif GC-MS/FID ile analiz edilmişlerdir. Bunlara ek olarak sıvı ürünlerin karakterizasyonları TGA, FTIR ve ısıl değer analizleriyle de incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Mermer Çamuru Katalizörü Miktar ve Karakteristikleri

Katalizör hazırlama deneyleri iki şekilde yürütülmüştür; laboratuvar ortamında ve tesiste yürütülen koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme deneyleri. Laboratuvar ortamında yürütülen deneyler hacimsel olarak 2 L beherlerde uygulanabildikleri için birçok kez tekrar edilmek durumunda kalınırken, tesiste uygulanan deneylerler daha büyük hacimlerde (40 L) yürütülebilmişlerdir. Elde edilen çamur hacmi açısından iki metod arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Çizelge 4.1). İki farklı mermer atıksularından mermer çamuru üretme çalışmaları laboratuvar ortamında deneylerin birçok kez tekrar etmesi nedeniyle bulanıklık değerlerinin ortalaması alınıp standart sapmalarıyla (σ) birlikte hesaplanmış ve Çizelge 4.1’de tesiste yapılan deneysel sonuçlarla birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.1. Mermer işleme tesisi atıksu arıtım bulanıklık değerleri ve üretilen çamur

Atıksu Türü	Kod	Atıksu Hacmi, L	Giriş Bulanıklık NTU		Arıtımda Kullanılan Koagülan Madde*	Çıkış Bulanıklık, NTU		pH	Bulanıklık Giderim Verimi, %	Toplam Üretilen Çamur, g
			Ortalama	σ		Ortalama	σ			
Traverten İşleme	K1	1550	4283	1801	Alum	23	8,1	8,1±0,1	99,4	6450
	K2				DemirKlorür	21	7,8	8,0±0,1	99,3	2970
Doğal Taş İşleme	K3	240	773	203	Alum	11	3,7	7,9±0,2	97,4	960
	K4				DemirKlorür	6	2,5	8,0±0,2	98,3	540

*Alum: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Demir klorür: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

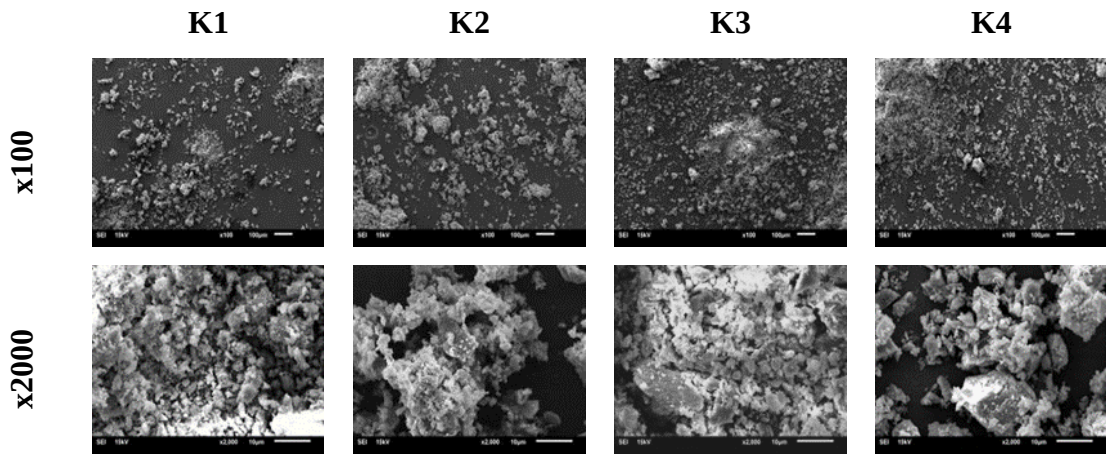
Tesisten alınan atıksu numuneleri bulanıklık değerleri; kesilen mermer türü, kesme işleminin özellikleri, hava şartları (yağmur, kar) gibi unsurlardan kaynaklı farklılık gösterebilmiştir. Her deneysel çalışmaya başlamadan önce atıksu numunelerinin pH değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. pH değerlerinin 8 civarında kalmış olması çamurun alkali özelliğinin sağlanmış olduğunu kanıtlar niteliktedir. Arıtım veriminde koagülan maddelerden, $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ arasında genel ortalamaya bakıldığında çok fazla bir fark gözlenmemektedir.

Çizelge 4.1’de ifade edilen traverten ve doğal taş işleme atıksu hacimlerinin toplamından (1550 L – 240 L) sırasıyla, 9420 g ve 1500 g traverten cinsi mermer çamuru (TMC) ve doğal taş cinsi mermer çamuru (DMÇ) üretilmiştir. Ortalama bir mermer

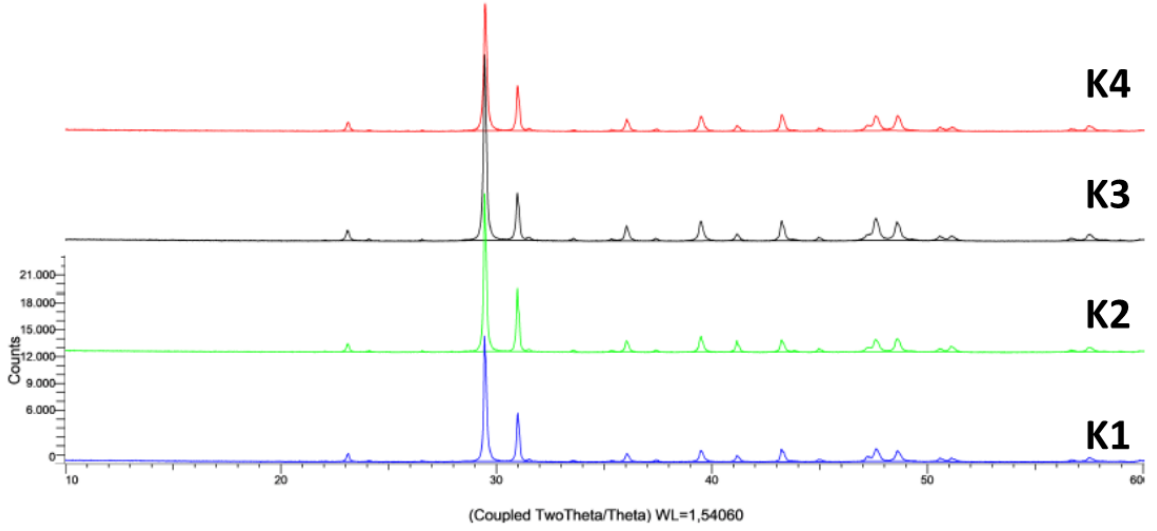
işleme tesisinde 50-150 m³ su kullanılmaktadır bunun %20'si kayıp olarak düşünüldüğünde günlük katalizör miktarı 300-900 kg arası üretilebilir (Kavaklı, 2003). Üretilen TMÇ ve DMÇ etüvde kurutulduktan sonra <300 MIC elekten geçirilerek elde edilen homojen katalizörler koyu renkli cam numune şişelerinde muhafaza edilmişlerdir. Böylelikle piroliz deneylerinde oluşabilecek heterojenlikler ve bunlardan kaynaklı doğabilecek deneysel hataların önüne geçilmiştir.

Piroliz işleminde katalizör olarak kullanılacak olan 300 MIC elekten geçirilmiş, mermer işleme tesisi atıksuyu arıtma çamurlarının (K1, K2, K3 ve K4) yüzey görüntüleri SEM görüntüleme ile elde edilmiştir. SEM görüntüleri, katalizörlerin homojen yapıda oldukları ancak nispeten geniş boyut dağılımına sahip düzgün olmayan, amorf yapılar olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Mermer, içeriği yüksek CaCO₃ oranına sahip olduğundan katalizörler beyaz renktedir. K1 ve K3'ün partikül yapısı, K2 ve K4'e kıyasla hem daha küçük boyuttadır hem daha düzenlidir. Bu durum mermer işleme atıksuyunun arıtımında kullanılan Al₂(SO₄)₃ ve FeCl₃ tuzları ile koagülasyon sırasında oluşan aglomeratlardan ve arıtım çamurları yapısındaki Al(OH)₃ ve Fe(OH)₃ çökeleklerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Mermer işleme atıksuyundan elde edilen ve katalizör olarak kullanılacak olan mermer çamurlarının Rigaku Marka SmartLab Model XRD cihazı ile belirlenen XRD paternleri de benzer bulgular göstermektedir (Şekil 4.2). XRD paternlerinin temel olarak kalsit ve dolomit yapılarını temsil ettiği cihaz taramasından belirlenmiştir. Buna ilaveten DMÇ malzemenin Mg içeriğinin TMÇ'ye kıyasla biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.2).

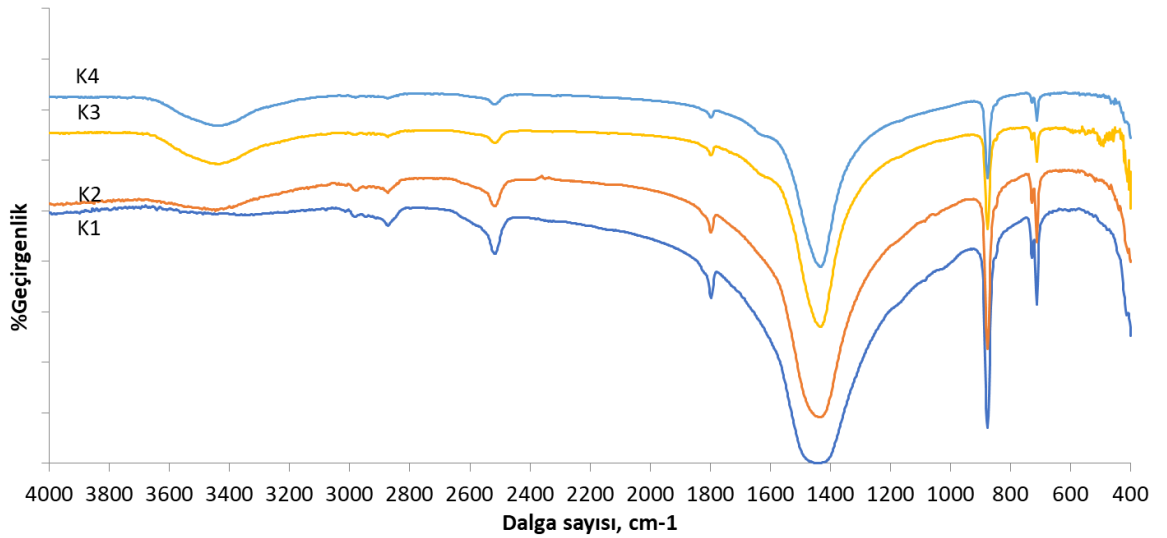


Şekil 4.1. Farklı mermer işleme atıksularından elde edilen katalizör etkisi çalışılacak TMÇ ve DMÇ'lerin morfolojisi ve yüzey kompozisyonları



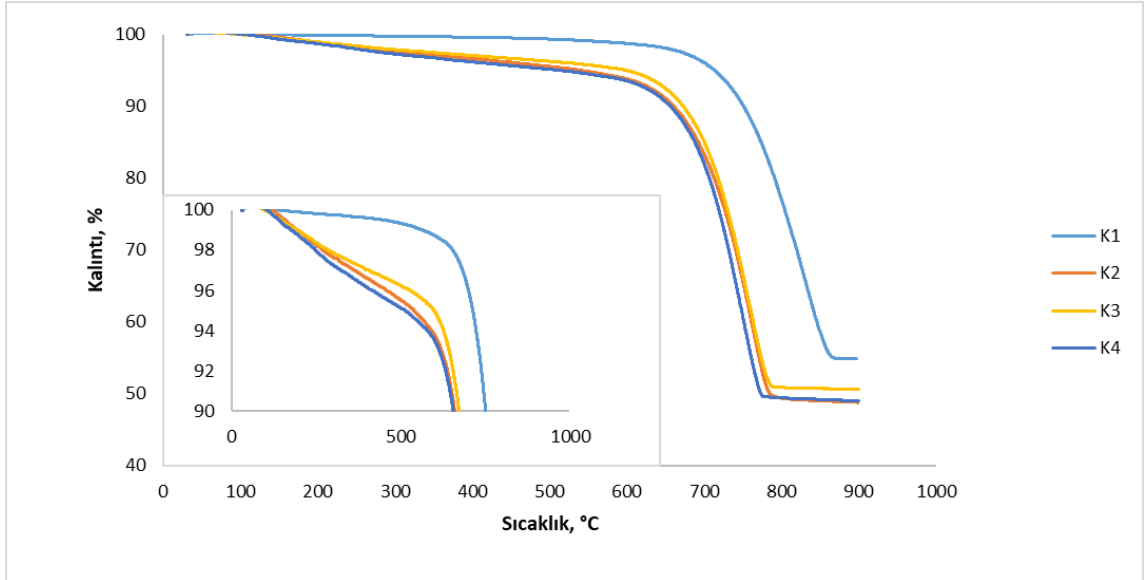
Şekil 4.2. TMÇ ve DMÇ'lerden üretilen K1, K2, K3 ve K4 XRD paternleri

Üretilen mermer çamurlarının kimyasal yapılarını anlayabilmek için Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spektrometresinde, FTIR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.3). FTIR spektrumlarında tüm katalizörlerde görülen 712 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , $1423\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$, 1796 cm^{-1} ve 2516 cm^{-1} 'deki bantlar katalizördeki karbonata ait bantlardır. Bu katalizörler ayrıca $3434\text{--}3447\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, KBr kullanılarak analiz numunesi hazırlanması sırasında alınabilecek nemden O-H gerilmesi kızılötesi su bantları göstermiştir (Ross, 1974). K1 için 1101 ve 728 cm^{-1} 'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ 'e ait bantlar görülmüştür. K2 katalizörü için 2958 , 728 cm^{-1} 'de FeCl_3 'e ait bir bant tespit edilmiştir. K3 katalizörü için 2958 , 1620 , 722 , 476 cm^{-1} 'de FeCl_3 'e ait bantlar tespit edilmiştir. K4 katalizörü için 618 , 491 ve 464 cm^{-1} 'de (SO_4) 'e ait, 474 ve 421 cm^{-1} 'de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ 'e ait bantlar görülmüştür (Frost vd., 2015).



Şekil 4.3. TMÇ ve DMÇ'lerden üretilen K1, K2, K3 ve K4 FTIR spektrumları

Malzemelerin termal dayanım davranışları PerkinElmer Marka TGA4000 Model cihaz kullanılarak, TGA analizleri ile belirlenmiştir (Şekil 4.4). Tüm malzemeler (K1, K2, K3, K4) 700°C sıcaklıktan itibaren bozunmaya başlamakta ve 850°C'ye ulaşıldığında tek aşamada bozunma ile başlangıçtaki kütlenin %50-55'i kalmaktadır. Tipik CaCO_3 bozunma davranışının görüldüğü bu termogramlarda başlangıçtan 600°C'ye kadar kütle kaybı oldukça yavaş ve düşük seviyelerdedir. Bu durum malzemenin bu sıcaklığa kadar bozunmadan kalabildiğini göstermektedir. Bu durumda tez çalışmasında çalışılan piroliz sıcaklıkları, en azından 600°C'ye kadar olan sıcaklıklar, malzemenin termal bozunmasının beklenmediği sıcaklıklar olarak kabul edilebilir. Şekil 4.4'de ayrıca TGA termogramlarının 600°C'ye kadarki kısmı biraz daha ayrıntılı sunulmuştur. Burada görüldüğü gibi bu sıcaklıklarda kütle kaybı %1-2'yi geçmemektedir. K1 ile K3, K2 ile K4 birbirine benzer değişim sergilemektedir ve aynı noktadan itibaren aynı bozunmaya uğramaktadırlar. Bu durum termogram trendlerinin mermer türüne bağlı değil, kullanılan koagülen maddeye göre farklılaştığının göstergesidir. Bu bulgular mermer çamurunun kendisinden çok mermer çamuru eldesinde kullanılan proses kimyasalına bağlı farklılık beklentisini ön plana çıkarmaktadır. Farklı katalizör türlerinin termal dayanımlarının tespiti için ısıl değerleri ve kül içerikleri belirlenmiştir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.4. Üretilen mermer çamurlarının (TMC ve DMÇ) termogramları

Termal dayanımı yüksek bulunan K1 – K4 malzemelerin Şekil 4.4'deki termogramlar ile uyumlu şekilde ısıl değerleri birbirine yakın olup 6,9-8,6 cal/g aralığında

değişmektedir (Çizelge 4.2). Isıl değerleri birbirine yakın olmakla birlikte K1 katalizörü diğer katalizörlere göre biraz daha yüksek kül içeriğine sahiptir (%63.9) (Çizelge 4.2). Düşük ısı değerleri ve yüksek kül içeriklerine sahip (%50'nin üzerinde) olmaları mermer içeren katalizörlerin yüksek termal dayanımlarının olduğunun en belirgin ispatlarından biridir.

Çizelge 4.2. Katalizörlerin (K1, K2, K3, K4) Isıl Değerleri ve Kül İçerikleri

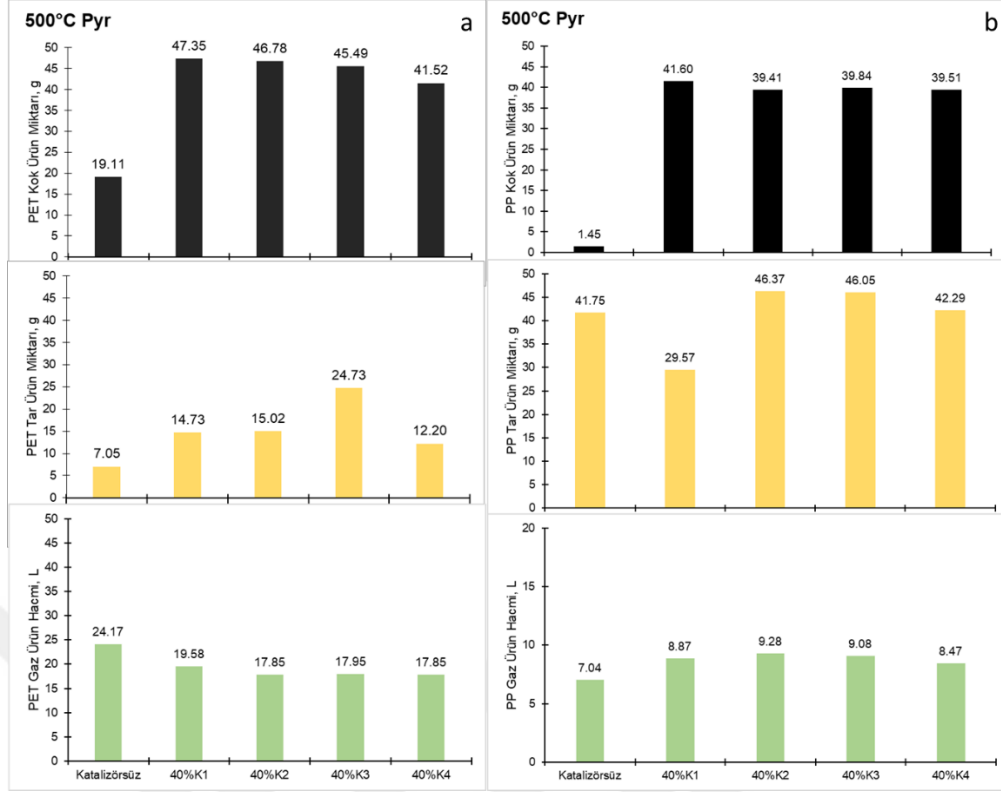
Katalizör	K1	K2	K3	K4
Isıl değeri (cal/g)	7.08	8.6	6	5,8
Kül İçeriği (%)	63.9	56.36	58.67	55.38

4.2. Üretilen Katalizörlerin PET ve PP Plastik Türü Atıkların Pirolizinde Etkisinin Ön Çalışması ve Karakterizasyonları

Mermer işleme tesisi atıksu çamurlarından fizikokimyasal yöntemle elde edilen TMC ve DMC'lerden üretilen farklı katalizörlerin plastik atıkların pirolizinde katalitik etkisini görebilmek için PET, PP türü plastik atıklar 4 farklı katalizör türü (K1-K4) ile seçilen tek sıcaklık ve katalizör (mermer çamuru) dozunda piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan mermer çamurlarının TGA grafikleri incelendiğinde 600°C ve üzeri sıcaklıklarda katalizörlerin bozunması gerçekleşebileceğinden (Şekil 4.4) farklı katalizörlerin piroliz denemeleri için 600°C'nin altında bir sıcaklık tercih edilmiştir. Atıklardan PP'nin termal parçalanması için 300 ve 400°C piroliz sıcaklıkları başlangıç sıcaklıkları olarak kabul edildiği için ara bir sıcaklık seçilerek farklı katalizörlerin piroliz denemeleri 500°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katalizör dozunun etkisini görebilmek için de çok düşük katalizör dozları yerine %40 doz tercih edilmiştir. Her bir piroliz işleminde ayrıştırılan piroliz ürün fraksiyonları Şekil 4.5'de karşılaştırılmıştır. Yüzde değerlerine kolay erişim olması açısından reaktörde toplam piroliz edilen kütle 100 gram olarak çalışılmıştır. Buna göre Şekil 4.5'deki gram kok ve gram sıvı ürün değerleri aynı zamanda yüzde oranlarını da temsil etmektedir. Kıyaslanabilmesi açısından katalizör kullanılmayan aynı miktardaki atık numunesinin ürün fraksiyonları aynı grafikte gösterilmiştir. Hazırlanan bütün katalizörlerin PET ve PP plastik atıkların pirolizinde etkili olduğu görülmektedir.

Atık PET plastiklerin piroliz kok miktarları genel olarak 45-50 gr arasında değişiklik göstermiştir (Şekil 4.5'a). PP pirolizinde (Şekil 4.5'b) katalizör varlığında elde

edilen kok miktarları 38-42 gr arasında değişmiş olup, tüm katalizörler için benzer parçalanma verimleri elde edilmiştir. Katalizörün eklenmesiyle kok ürünün, katalizörsüz kok ürüne kıyasla fazla çıkması eklenen TMC ve DMC katalizörlerin sistemde bozunmadan veya kısmen bozunarak katı ürün olarak kaldığını göstermektedir. Bulguların bazılarında kok miktarının 40 gramın altında kalması özellikle katalitik reaksiyonlarda kalsiyum karbonat yapısındaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Katalizör varlığında atığın organik yapısının parçalandığının göstergesi olarak kok miktarlarının 40 gramın üzerindeki değerleri katalizörsüz çalışmaların kok değerlerine göre daha düşük olmasıdır. Plastik atıkların pirolizinde sıvı ürünler üzerine katalizörlerin daha belirgin etkisinden söz edilebilmektedir. PET atıkların tek başına pirolizinde sıvı elde edilmeyip sadece oligomer yapıların oluşumu gözlenirken mermer çamurları katalizör olarak kullanıldığında oligomer ve yağ birlikte elde edilmiştir. Şekil 4.5 (a)'da sunulan PET tar ürün miktarları yağ ile oligomer miktarlarının toplamıdır. En yüksek tar miktarı K3 ile, en düşük oligomer miktarı K4 ile elde edilmiştir. Şekil 4. (b)'ye göre PP plastik atığı için en düşük sıvı verimi K1 ile elde edilmiş olup bu katalizörün kullanıldığı piroliz denemelerinde yüksek yoğunlaşma noktasına sahip bir pirolitik gaz elde edildiği anlaşılmaktadır. PET sıvılarına kıyasla PP piroliz sıvıları çok daha yüksek miktarlardadır. Buna karşılık piroliz gaz ürünlerinde de durum tam tersidir. PET piroliz gazları PP piroliz gazlarına kıyasla çok daha fazladır (Şekil 4.5'a ve b). PET piroliz gazları yaklaşık 17-20 L arasında olup, en yüksek gaz verimi K1 kullanıldığında görülmüştür. En düşük kok miktarları ve en yüksek gaz ürün miktarlarına bakıldığında en fazla parçalanma verimini veren katalizörler K1 ve K4'tür.



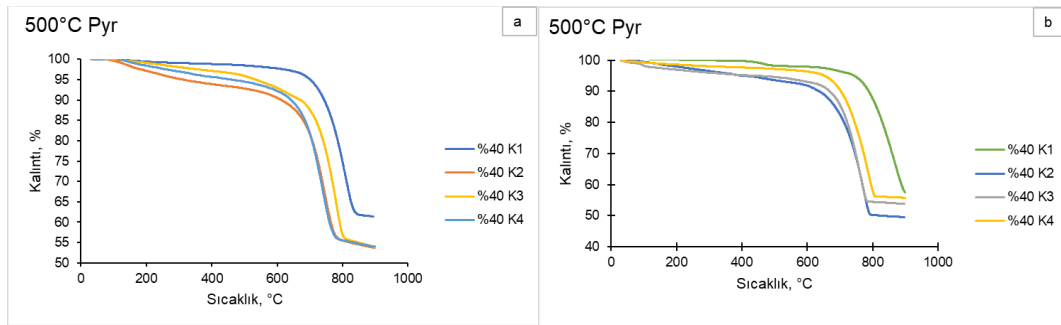
Şekil 4.5. PET(a) ve PP(b) plastik atıkların termal ve %40 katalizör dozda katalitik, 500 °C piroliz sıcaklığındaki ürün verimleri

Katalitik PP gaz verimi 8-10 L arasında değişiklik gösterirken en yüksek parçalanma verimi bu sonuçlara göre K2 katalizörü için elde edilmiştir ve katalizörsüz ürün verimine kıyasla daha fazla parçalanma gerçekleştiği görülmektedir. FTIR bulgularında da parçalanma verimini etkileyen karbonat bileşimlerinin gözlenmesi (Şekil 4.4) mineral yapılı bu katalizörlerin piroliz reaksiyonları üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Katalizör kullanıldığında kok yapının daha fazla bozunması PET için sıvı ürünü arttırıp gaz ürünlerde çok az azalmaya sebep olmuşken PP için K1 haricindeki katalizörlerde hem sıvı hem gaz ürünün arttığı görülmektedir. Plastik atıkların pirolizinde bütün katalizörlerin etkisinden sözedilebilmekte, ancak herhangi birinin öne çıktığı yorumu yapılamamaktadır. K1 katalizörün traverten cinsi mermer işleme atıksularından elde edilmesi ve Türkiye’de en çok traverten cinsi mermer işlenmesi ayrıca Al_2SO_4 kimyasalın maliyetinin $FeCl_3$ tuzundan daha düşük olması ve diğer katalizörlerle birlikte piroliz ürün verimlerinde ciddi değişiklikler gözlenmediği için bu tez çalışması kapsamında K1 katalizörü ile birlikte piroliz deneyleri yürütülmüştür.

4.2.1. Farklı katalizör türlerinin beklemesiz piroliz kok ürün üzerinde etkisi

PET'in %40 dozunda 500°C piroliz sıcaklığında farklı katalizörlerle (K1, K2, K3, K4) beklemesiz piroliz (PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C) koklarının TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.6'a), yaklaşık 500°C'a kadar termal dayanımlarının yakın olduğu, K1 ile pirolizden elde edilen kok hariç diğerlerinin ikinci aşama bozunmalarının olduğu ve kalıntı kütlelerinin birbirinden az farklı olduğu anlaşılmaktadır. PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koklarının kalıntı yüzdeleri, sırasıyla %61.63, %54.52, %54.95 ve %54.71 olmuştur. K1 kullanılarak yapılan pirolizden elde edilen kokun T₅ (701°C) ve T₁₀ (744°C) değerleri, diğer katalizörlerle (K2, K3, K4) elde edilen piroliz katı ürünü koklardan daha yüksek olmuştur (Çizelge 4.3).

PP pirolizinde yaklaşık 500°C'e kadar termal dayanımlarının yakın olduğu, K1 ve K2 ile pirolizden elde edilen koklar hariç diğerlerinin kalıntı kütlelerinin birbirinden az farklı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.6'b). K1 – K4 katalizörleriyle elde edilen piroliz koklarının kalıntı yüzdeleri %55 ile 73 arasında değişmiştir. PET koklarının aksine, K1 haricinde ikinci bozunma gözlenmemiştir. Aynı koşullarda elde edilen PET kokları ile benzer termal dayanım gözlenmiş olup kokların yarıdan fazlasının TGA kalıntısı olarak kalması pirolizde ayrışmanın önemli oranda gerçekleştiğine ve kok içerisinde kalan organik yapıların azaldığına işaret etmektedir. PP+K1 pirolizinden elde edilen kokun T₅ (744°C) ve T₁₀ (788°C) değerleri, diğer katalizörlerle elde edilen piroliz katı ürünü koklardan çok daha yüksektir (Çizelge 4.3).



Şekil 4.6. PET(a) ve PP(b) plastik atıkların %40-K1, K2, K3 ve K4 katalizör dozlarında 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz kok ürünlerin TGA eğrileri

Çizelge 4.3. PET ve PP plastik atıkların %40-K1, K2, K3, K4 katalizör dozunda ve 500 °C piroliz sıcaklığında beklemesiz pirolizinden elde edilen kokların termogravimetrik bulguları

Türü	Numune	Termal dayanım değerleri					850°C'da kalıntı (%)
		BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
PET beklemesiz piroliz kokları- 5°C/dk	K1	600	-	701	744	-	61.83
	K2	171	574	314	613	-	54.52
	K3	513	640	535	672	-	54.95
	K4	351	573	461	643	-	54.71
PP beklemesiz piroliz kokları- 5°C/dk	K1	431	679	744	788	-	73.46
	K2	503	-	407	636	823	49.79
	K3	569	-	443	669	-	54.13
	K4	609	-	653	703	-	55.98

Çalışılan koşullarda her iki plastik atık türünde de en yüksek % kalıntı verimi K1 katalizörü ile elde edilmiştir. Bu durum K1 katalizörüyle birlikte yürütülen piroliz çalışmalarının termal dayanımlarının yüksek olduğunu ve daha stabil olduğunu göstermektedir.

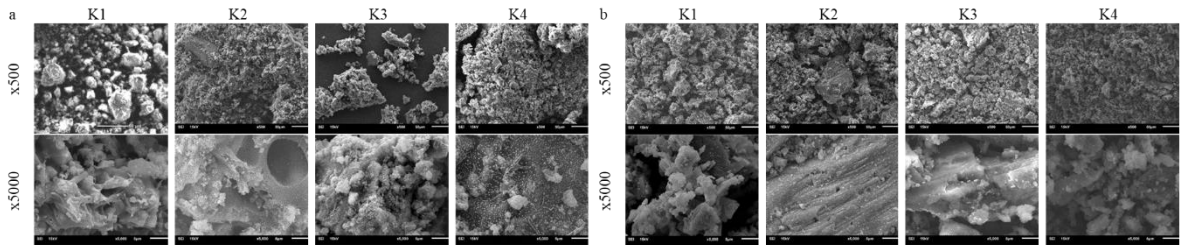
Ham katalizörlerin, ham PET/PP+%40 K karışımları ile bu karışımların 500°C piroliz kokların ısı değeri ve kül içerikleri Çizelge 4.4’de sunulmuştur. Katalizörlerin (K1, K2, K3 ve K4) 5.8-7.08 cal/g aralığında çok düşük ısı değeri ve %55-%64 oranlarında yüksek kül içeriğine sahip olduğu daha önce ifade edilmiştir. Ham PP plastik atık karışımı içinse bu durum neredeyse tam tersi olmuştur. Buna karşılık ham PP+K karışımları yüksek ısı değeri (7665-5189.4 cal/g), düşük kül içeriğine (%22-%12) sahiptir. PP-40%K_{1,2,3,4}+500°C kok ürünlerin ısı değerleri ham karışımların ısı değerlerine göre oldukça düşük (3.3-10.4 cal/g) ve kül içerikleri %58-%63,86 aralığında ham karışıma kıyasla yüksektir (Çizelge 4.4). Kok ısı değerlerinin bu kadar düşük çıkması PP’nin pirolitik davranışlarına bağlanabilir. PP pirolizde çok az miktarda kok kalıntısıyla hemen hemen ayrışan bir organik yapıya sahip malzeme olduğu için kok ürünün ısı değerinin düşük olması beklenen bir sonuçtur. Farklı şekilde PET plastik malzemenin parçalanması PP plastiğine kıyasla daha zordur bunun en büyük nedeni PET’in aromatik yapısıdır (Şekil 2.1) ve bu nedenle PET plastiğin pirolizinde kok miktarı oldukça yüksek çıkmaktadır. Bu durumda Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi PET’in hem ısı değeri hemde kül içerikleri PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında ham PET katalizör karışımına kıyasla daha yüksek çıkmıştır. En yüksek ısı değeri hem ham karışimli PET hemde PET-

40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında sırasıyla 3015.9 cal/g ve 6214.2 cal/g K1 katalizöründe görülmüştür ve diğer katalizör türlerinde (K2, K3 ve K4) neredeyse aynı değerler gözlemlenirken, özellikle PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşulunda yüksek bir fark oluşmuştur. Kül içeriklerinde PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında gerçekleştirilen analiz sonuçlarına kıyasla ham PET katalizör karışımları neredeyse yarı yarıya daha az kül içeriğine sahiptir.

Çizelge 4.4. Katalizörler, ham PET ve PP karışımları ve bunların 500°C sıcaklıkta piroliz koklarının ısı değeri ve kül içerikleri

		K1	K2	K3	K4
%40K	Katalizör Isıl Değerleri (cal/g)	7.08	8.6	5.8	6.9
PET Isıl Değer (cal/g)	Ham Karışım	3015.9	2419.5	2978.9	2504.4
	500°C Pyr	6214.2	1696.3	1786.6	1769.3
PET Kül İçeriği (%)	Ham Karışım	21.08	20.35	14.26	21.87
	500°C Pyr	44.68	43.48	44.91	45.29
PP Isıl Değer (cal/g)	Ham Karışım	6720.9	7665	5189.4	6915.6
	500°C Pyr	8.5	10.4	6.3	3.3
PP Kül İçeriği (%)	Ham Karışım	22.21	12.43	18.64	20.68
	500°C Pyr	63.86	58.72	59.34	59.38

%40 katalizör dozu ve 500°C sıcaklıkta tüm katalizörler için gerçekleştirilen PET ve PP pirolizlerinden elde edilen kok örneklerinin farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Piroliz kokunda katalizör etkisi yanı sıra kullanılan plastik malzemenin de kok ürünün yapısını etkilediği açık bir şekilde gözlemlenebilmiştir. PP’nin alifatik yapısından kaynaklı daha kolay parçalanması, polimerin kimyasal yapısında etkisi olduğu göstermektedir.



Şekil 4.7. PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C (a) ve PP- 40%K_{1,2,3,4}+500°C (b) koşullarında kok ürünlerin farklı büyütmelelerde yüzey morfolojileri

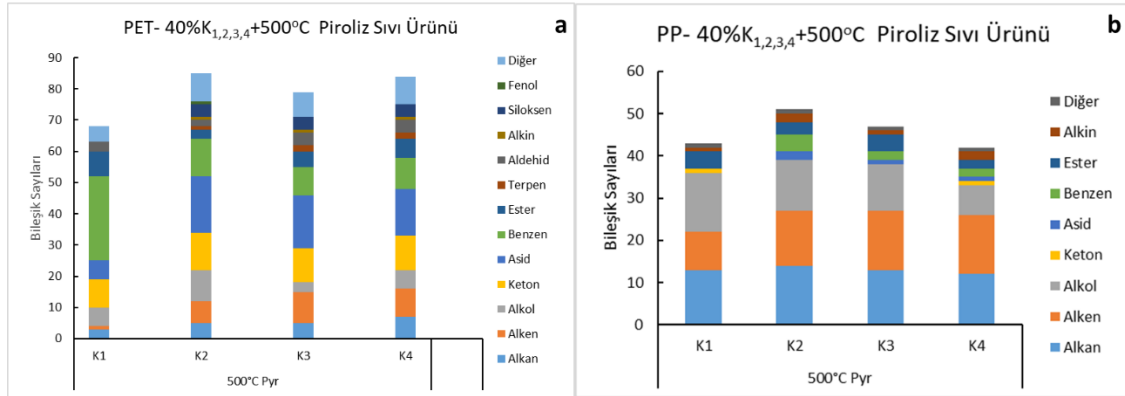
Çalışılan sıcaklıkta PET atığının büyük çoğunluğunun bozunmasından dolayı SEM görüntülerinde lif benzeri bir görünüme rastlanmamıştır (Şekil 4.7'a). Katalizörler ile elde edilen piroliz koklarında aglomerat yapıları gözlenmiştir. K2 piroliz koklarında büyük gözeneklerin varlığı tespit edilirken, K4 ile elde edilen kok numunelerinde daha tanecikli bir yapı gözlenmiş ve parçalanmanın daha verimli gerçekleştiği belirlenmiştir. Tüm kok yüzeylerinde çalışılan piroliz sıcaklığında bozunmaya uğramayan TMC ve DMC'nin CaCO_3 içeriğinin etkisiyle, partiküllerden bir kısmının, karbonizasyon reaksiyonlarından kaynaklanan pirolitik karbon birikintileri oluşmuştur. K1 ve K3, K2 ve K4 katalizörü ile elde edilen piroliz koklarının yapılarının daha çok birbirine benzerlik gösterdikleri dikkat çekmiştir. Bu kullanılan aynı tür koagülant maddeye bağlı olabilir. Bir diğer koagülant madde ile bağdaştırılabilecek durum, koklar içerisinde en gözenekli ve tanecikli yapıya K1'in sahip olduğu ve onu takiben K3'ün böyle bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Kokun tanecikli ve yapısının gözenekli olması, kokdan aktif karbon eldesi ve kokun alternatif değerlendirme yaklaşımlarında adsorban olarak kullanımı için bir avantaj sağlanabileceği için alum koagülantının kullanımı tercih edilmesi daha uygun bulunmuştur.

Şekil 4.7 (b)'de PP'nin farklı katalizörler ile pirolizi sonucunda elde edilen kok numunelerin yüzey morfolojisi incelendiğinde de K1 katalizörü ile elde edilen kokun gözenekli ve daha tanecikli yapısıyla öne çıktığı, fakat diğer kokların da yapısının PET koklarına kıyasla daha küçük kümeler şeklindeki parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Bu durum K1'in diğer katalizörlere göre daha yüksek termal dayanıma sahip olması nedeniyle kok içerisindeki organik yapıların azalmasından kaynaklanabilir. K2 piroliz koku pürüzsüz düz bir yüzeye sahip olup yüzeyde küçük gözenekler göze çarpmaktadır. Bu katalizör ile elde edilen kokların yüzeyinde koagülasyon kaynaklı oluşan aglomeratların boyutunun daha küçük olduğu görülmektedir. TGA verilerine göre (Şekil 4.7'b) en düşük termal dayanıma sahip olan K2 ve K3 ile elde edilen piroliz kokların diğer koklara göre daha düz yüzeylere sahip olduğu gözlenmiştir.

4.2.2. Farklı katalizör türlerinin beklemesiz piroliz sıvı ürün üzerine etkisi

PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C ve PP- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS taramalarının kalitatif bulguları EK2'de bileşik türleri bazında ayrıştırılmış tablolar halinde verilmiştir ve tablolardan yararlanılarak bileşik bazında frekans dağılımları PET, PP için Şekil 4.8'de sunulmuştur. Ayrıca EK3'de GC-MS

bulgularının, bileşenlerin %Alan grafikleri verilmiştir. İçeriğinde oksijenli bileşik bulunduran yapılara (organik asit, alkol, aldehit, keton, fenol v.b) sahip piroliz sıvı ürünleri geleneksel yakıtlara kıyasla rahat kullanılmasını engellemektedir. Piroliz sıvıları geleneksel yakıt ürünlerine benzemesi için sıvı ürün içeriğinde bulunan oksijenin yükseltgenmesi gerekir. Piroliz sıvılarında aromatikliğin artması hidrojen miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.



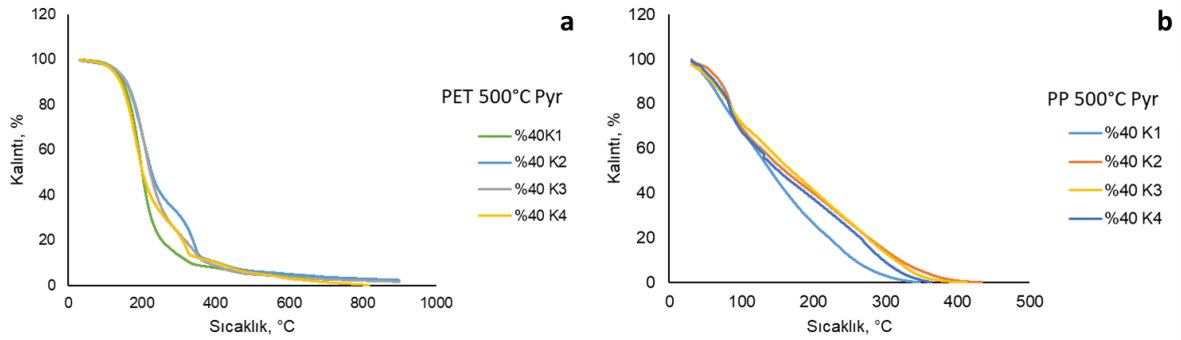
Şekil 4.8. Farklı katalizörler ile PET (a) ve PP (b) atıkların katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün bileşen dağılımı

PET+farklı K'ların piroliz sıvılarında (Şekil 4.8'a), aromatik bileşiklerden benzen ve fenol türevleri, halka yapılı bileşiklerden furan, oksijenli bileşiklerden asit, aldehit, ester, alkol ve keton, alifatik bileşiklerden alkan, alken, terpen ve alkin gözlenmiştir. Her katalizör türü ile %1'den daha yüksek oranda bulunan bileşenler; Benzoic acid-ethyl; Benzene, 1,1'-methylenbis-; Methanone, diphenyl; 1,1':2',1''-Terphenyl; 1,1'-Biphenyl; 9H-Fluoren-9-one; 9H-Fluorene; 9H-Fluorene, 4-methyl- >%1 olan bileşenler diğer bileşenlere kıyasla daha fazla geri kazanma potansiyeli taşımaktadır (Şekil E.3.1). Piroliz deneylerinde kullanılan katalizör türü değiştikçe elde edilen piroliz sıvılarının organik bileşik dağılımları değişiklik göstermiştir. Asit, siloksan ve alken bileşik sayısı en düşük, benzen ve ester bileşik sayısı ise en yüksek K1 katalizörünün kullanımı durumunda olduğu görülmektedir. Alkol bileşik sayısı K1 ve K2, alkan ise K4 katalizörlerinin varlığındaki piroliz sıvılarında daha yüksek olmuştur. Keton türü bileşiklerdeki çeşitlilik katalizör türüne göre az değişiklik göstermiştir. Sonuç olarak, K1 katalizörünün piroliz sıvısında daha çok alkol, keton, asit, benzen ve ester, diğer katalizör türlerinin piroliz sıvılarında ise alken, keton, asit, benzen en yüksek çeşitliliğe sahip bileşik grupları olmuştur. PP+K piroliz sıvılarında (Şekil 4.8'b), PP'nin alifatik yapısından dolayı, PET'e göre daha az çeşit kimyasal bileşik türü oluşmuştur. PP+farklı

K'ların piroliz sıvılarında alkan, alken, alkol, ester ve alkin tüm katalizör sıvılarında, keton K1 ve K4, asit tüm piroliz sıvılarında, benzen K1 dışında tüm katalizör piroliz sıvılarında tespit edilmiştir. Benzen bileşiklerinin sayısı en fazla K2'li piroliz sıvısında bulunmaktadır. Sonuç olarak, tüm katalizörlerle elde edilen piroliz sıvılarında alkan, alken, alkol ve ester bileşiklerinin çeşitliliği diğer bileşiklere göre daha fazla saptanmıştır. Bütün katalizörlerde %1'den büyük gözlemlenen bileşenler; 11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R, R, R)-, 1-Butanol, 2-ethyl-1-Decanol, 2-hexyl-, 1-Heptanol, 2,4-diethyl-, Tridecanol şeklinde tespit edilmiştir (Şekil E.3.2).

TMÇ ve DMÇ'den elde edilen K1, K2, K3 ve K4 katalizörlerin %40 dozunda 500°C piroliz sıcaklığında PET ve PP plastik atıklarıyla beklemesiz pirolizinin sıvı ve oligomer ürünlerinin termogram eğrileri Şekil 4.9'da bu verilerden elde edilen termal dayanım değerleri Çizelge 4.5'de sunulmaktadır. PET beklemesiz piroliz oligomerlerinin yaklaşık 160°C'a kadar termal dayanımlarının yakın olduğu, K1 ve K2 katalizörleri ile pirolizden elde edilen oligomerlerin kalıntı yüzdelerinin diğerlerine göre yüksek olduğu görülmüştür. 600°C'da tüm katalizörlerle elde edilen kalıntı yüzdeleri %2.91-4.92 aralığında değişmiştir. Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi çalışılan PET ve PP arasında en yüksek sıvı ürün kalıntıları PET oligomerlerinde gözlenmiştir bunun da oligomer yapısı ile ilişkili olduğu açıktır. Yalnızca K1 kullanılan PET pirolizi oligomerlerinin termal bozunması tek aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 4.9'a). Diğer katalizörlerin kullanıldığı piroliz oligomerlerinin termal bozunma davranışı iki kademeli reaksiyon ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.9'a).

PP piroliz sıvılarının termal bozunması daha lineer ve yavaş ilerleyen bir eğilim göstermiştir (Şekil 4.9), ancak yaklaşık 130°C'a kadar termal dayanımların yakın olduğu 400°C'de tüm sıvıların neredeyse kalıntı oluşturmadığı tespit edilmiştir. 850°C neredeyse yok denecek kadar hatta bazı koşullarda hiç kalıntı kalmamıştır (Çizelge 4.5). BBS ve İBS değerleri PET oligomerlerine kıyasla oldukça düşüktür. Bu durum PP sıvılarında uçuculuğu yüksek bileşenlerin varlığını göstermektedir (Şekil 4.9'b). BBS tüm katalizörlerle 37-44°C, T₅ de 41-56°C aralığındadır, yani birinci bozunmada yaklaşık olarak %5 bozunma gerçekleşmektedir.



Şekil 4.9. PET(a) ve PP(b) plastik atıkların 500°C piroliz sıcaklığında %40 farklı dozlarında pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin TGA eğrileri

Çizelge 4.5 PET(a) ve PP(b) plastik atıkların 500°C piroliz sıcaklığında %40 farklı dozlarında pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin termogram bulguları

Tür ü	Numune %40 dozda katalizör	Termal dayanım değerleri					850°C'da kalıntı (%)
		BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	
PET beklenmesiz piroliz sıvı ve	K1	86	248	130	148	201	4.31
	K2	84	264	132	156	227	4.92
	K3	74	260	135	158	223	3.63
	K4	76	248	121	141	202	2.91
PP beklenmesiz piroliz sıvıları	K1	40	113	42	55	141	0.00
	K2	44	88	56	70	160	0.75
	K3	37	87	43	59	169	0.13
	K4	42	75	48	63	151	0.00

PET- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında oluşan oligomer yapı daha çok keton ve asit grubu bileşenlerine sahip olmasından kaynaklı PP- 40%K_{1,2,3,4}+500°C koşullarında oluşan sıvı yapıda çoğunluğu alkol gibi uçucu bileşenlerin bulunması uçuculuğunu arttırmakta ve %kalıntı olarak neredeyse yok denecek kadar termal davranış göstermektedir (Şekil 4.8).

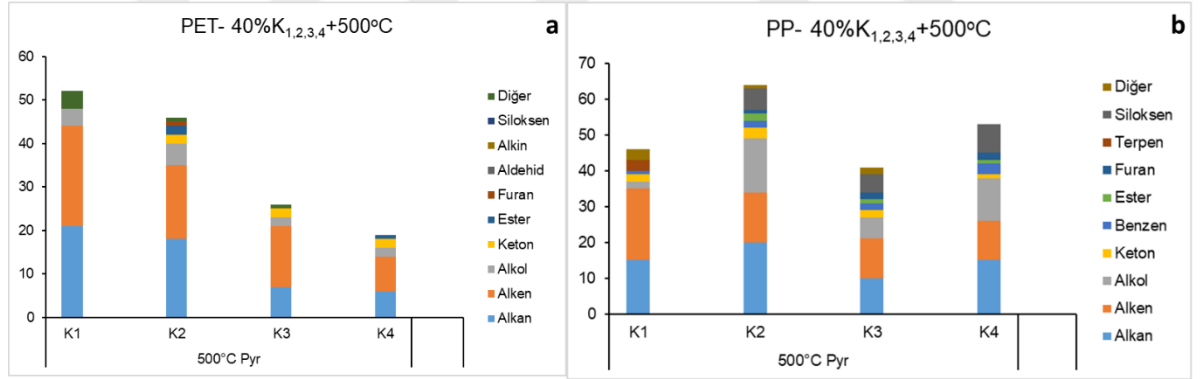
Çizelge 4.6. PET ve PP plastik atıkların katalitik piroliz sıvılarının ısı değerleri

Numune	%40 K1	%40 K2	%40 K3	%40 K4
PET 500°C Pyr (cal/g)	6214,2	6144,1	6539,6	6572,5
PP 500°C Pyr (cal/g)	10853	10540	10344	10463

PET ve PP pirolizlerinde, çalışılan tüm katalizörler için piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün ısııl değerleri Çizelge 4.6’da sunulmuştur. PET ve PP plastik atık piroliz çalışmalarının farklı katalizörlerin sıvı ürünün ısııl değeriyle alakalı bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Bunun yanı sıra PP sıvı ürünlerinin ısııl değerleri PET sıvı ürünlerine kıyasla oldukça yüksek çıkmıştır. Şekil 4.5’te PP pirolizinin kok ürünün hemen hemen hiç kalmaması, organik yapının önemli bir kısmının sıvı ürüne dönüştüğünü ve buna bağlı olarak ısııl değerin yüksek bulunduğu çıkarımı yapılabilir.

4.2.3. Farklı katalizörler türlerinin beklemesiz piroliz gaz ürün üzerinde etkisi

PET, PP atıkların 500°C piroliz sıcaklığında ve %40 katalizör dozunda dört farklı katalizörle katalitik pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin GC-MS taramalarının kalitatif bulguları, sıvı ürünlerde olduğu gibi, EK4 ve EK5’te bileşik türleri bazında ve pik alanlarına göre bulunma yüzdeleri olarak ayrıştırılmış tablo ve grafikler halinde sunulmuştur. EK4 tablolarından yararlanılarak bileşik bazında frekans analizleri yapılmış ve dağılımlar PET ve PP için Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı katalizörler ile PET (a) ve PP (b) atıkların katalitik pirolizi sonucu elde edilen gaz ürün bileşen dağılımı

PET+farklı K’ların piroliz gazlarında (Şekil 4.10’a), siloksan, aromatik ve halka yapılı bileşiklerden benzen ve furan türevleri, oksijenli bileşiklerden aldehit, ester, alkol ve keton, alifatik bileşiklerden alkan, alken, terpen ve alkin gözlenmiştir. 1-Octene, 3-ethyl- ve Benzene, methyl- bileşenleri dört katalizör türünde de >%1 olarak görülmüştür (EK5). Sıvı ürüne kıyasla %alan bileşen yapıları 1’den büyük olduğu katalizör türü çoğunlukla K1 katalizörü varlığında gerçekleştiği EK5’te sunulan grafikte gözükmemektedir. Farklı katalizörlerle PET piroliz sıvılarından farklı olarak, PET’in tüm

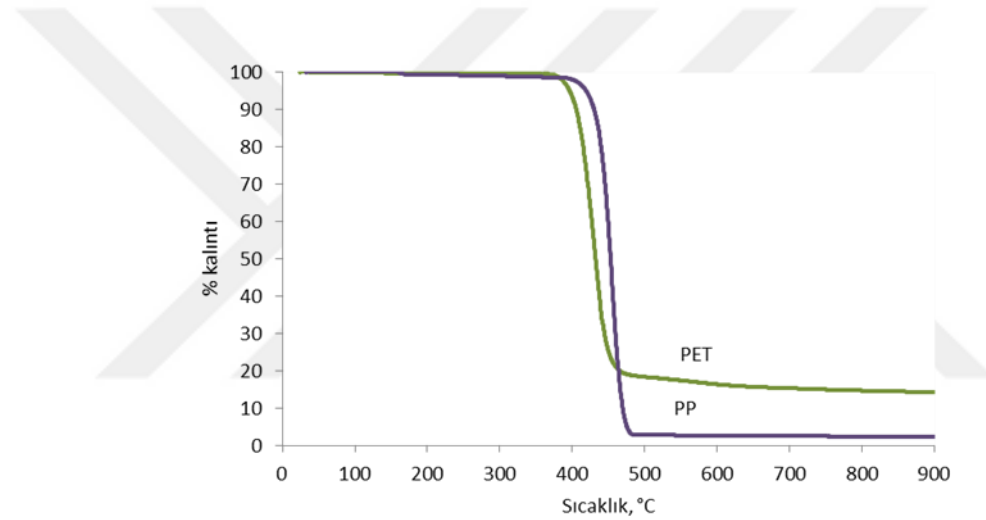
katalizörlerle piroliz gazlarında en fazla alken, daha sonra alkan bileşiklerinin çeşitliliği tespit edilmiştir. Yine sıvı ürünlerden farklı olarak, fenol bileşiklerine rastlanmamıştır. Katalizörler arasında en fazla alkan ve alken bileşik sayısı K1, onu takiben K2, K3 ve K4 şeklinde piroliz gazında bulunmuştur. TMC ile elde edilen katalizörlerle (K1, K2, K3) elde edilen piroliz gazlarındaki alkol sayısı, DMÇ'den elde edilen K3, K4 katalizörlerinin piroliz gazlarından daha fazla olmuştur. Benzen bileşiklerinin çeşitliliği bakımından K1 katalizörü öne çıkmıştır, diğer katalizörlerin uygulandığı piroliz gazlarında benzen bileşikleri bulunsada sayıları çok daha az olmuştur. Sonuç olarak, kimyasal bileşik çeşitliliği bakımından en düşük değerlere K3 ve K4, en yüksek değerlere K1 katalizörü ile yapılan piroliz gazları sahip olmuştur.

PP+farklı K'ların piroliz gazlarında (Şekil 4.10'b), aromatik bileşiklerden benzen, halka yapılı bileşiklerden furan, oksijenli bileşiklerden ester, alkol ve keton, alifatik bileşiklerden alkan, alken ve terpen gözlenmiştir. PET'e kıyasla PP gazı için dört katalizör türünde bir arada >%1 alandan bileşen gözlenmemiştir. Ayrı ayrı veya üçlü gruplar halinde grafiğe yansımıştır (EK5). PP gazında K1 ve K2 katalizörlerde bileşenlerin birkaçı diğer katalizörlere kıyasla >%1 olarak gözlemlenmiştir. Bunlardan bazıları, K1 için; 1,3-Heptadiene, 2,3-dimethyl-; 1-1-Octene, 3-ethyl-; Pentane, 2,3,4-trimethyl- ve K2 için; Octadecamethylcyclononasiloxane; Hexadecamethylcyclooctasiloxane; 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester örnek verilebilir. Tüm katalizör piroliz gazlarında alkan ve alken bileşiklerinin daha fazla sayıda olması, PP'nin kimyasal yapısına bağlı olarak açıklanabilir. Ayrıca, K1 dışında diğer katalizör piroliz gazlarında alkol ve siloksan bileşiklerinin sayısının fazla olduğu görülmüştür. Diğer bileşiklerdeki çeşitlilik katalizör türüne göre değişiklik göstermiştir. En fazla ürün çeşitliliği PP-K2 piroliz gazında saptanmıştır. Sonuç olarak, tüm katalizör piroliz gazlarında alkan, alken ve alkol bileşiklerinin çeşitliliği diğer bileşiklere göre daha fazla saptanmıştır.

Farklı katalizörlerle PET ve PP plastik atıkları için yapılan ön çalışmada K1 katalizörü diğer katalizör türlerine kıyasla daha belirleyici sonuçlar vermiştir. Bunların yanı sıra K1 katalizörünün traverten cinsi mermer atıksuyundan üretilmesi özellikle Türkiye'de doğal taş işleme tesislerinden çok traverten işleme tesislerinin daha fazla olması rahat temin edileceği ve Al_2SO_4 tuzunun $FeCl_3$ koagülantından daha az maliyete sahip olup neredeyse aynı etkiyi göstermesi K1 katalizörünü döngüsel ekonomi açısından diğer katalizörlere (K2, K3 ve K4) kıyasla daha avantajlı kılmaktadır.

4.3. K1 Katalizörünün PET ve PP Plastik Atıkları Üzerine Etkisi

Plastik atıklar piroliz edilmeden önce bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi edinmek maksadıyla, TGA analizörü ile termogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.11) (Çizelge 4.7). PET'in termal bozunma sıcaklık aralığı; Çepelioğullar ve Pütün, (2013); Sakata v.d, (1996) tarafından, 360-400 °C olarak bildirilmiş ve bu çalışmada 350 °C'de bozunma sıcaklığıyla literatürle tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. PP plastik atığının bozunma sıcaklığı Çizelge 4.7'de sunulduğu üzere 165 °C sıcaklıkla PET plastik atık bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta başlamış olmasına karşılık, T₅, T₁₀, T₅₀ bozunma sıcaklıkları PP zincir yapısına bağlı olarak daha yüksek gözlemlenmiştir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).



Şekil 4.11. PP-PET plastik atıklarının sıcaklığa bağlı kütle kaybı

Çizelge 4.7. PP-PET plastik atıklarının bozunma sıcaklıkları

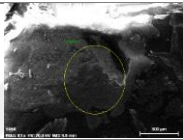
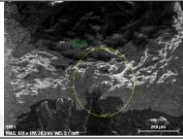
Plastik Türü	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	900°C %Kalıntı
PET	350	397	396.5	405.2	432.1	14.2
PP	165	395	435	440	465	2.3

(BBS: Birincil bozunma sıcaklığı; İBS: İkincil bozunma sıcaklığı; T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar)

PET plastik atığının termal bozunması aromatik yapısından kaynaklı oldukça karmaşık ve açıklaması güç olabilmektedir. Martin-Gullon v.d, (2001) ve Holland ve Hay (2002), PET plastik atıklarının termal bozunmasının molekül içi çekme ve hidrojen transferi olacak şekilde iki aşamada gerçekleştiğini ifade etmişlerdir ve aromatik yapının kompleksliğinden kaynaklı alifatik gruplar bozunmuştur (Martin-Gullon v.d, 2001; Holland ve Hay, 2002).

200-300 °C sıcaklıklar arasında iki plastik atık türü içinde kütle kaybı hemen hemen aynı olsa da 400-500 °C sıcaklıklar arasında iki plastik atık için; kendi aralarında kütle kaybı oranları değişmiş aynı zamanda yüksek kütle kaybına uğradıkları gözlemlenmiştir. PET plastik atığı aromatik yapısından kaynaklı 900 °C’de daha fazla kalıntı bırakmıştır. Bu durum PP plastik atık türüne kıyasla PET plastik atıkların daha stabil yapıda olduklarının bir göstergesidir.

Çizelge 4.8. Plastik atıkların (PET ve PP) elementel kompozisyonları ve SEM görüntüleri

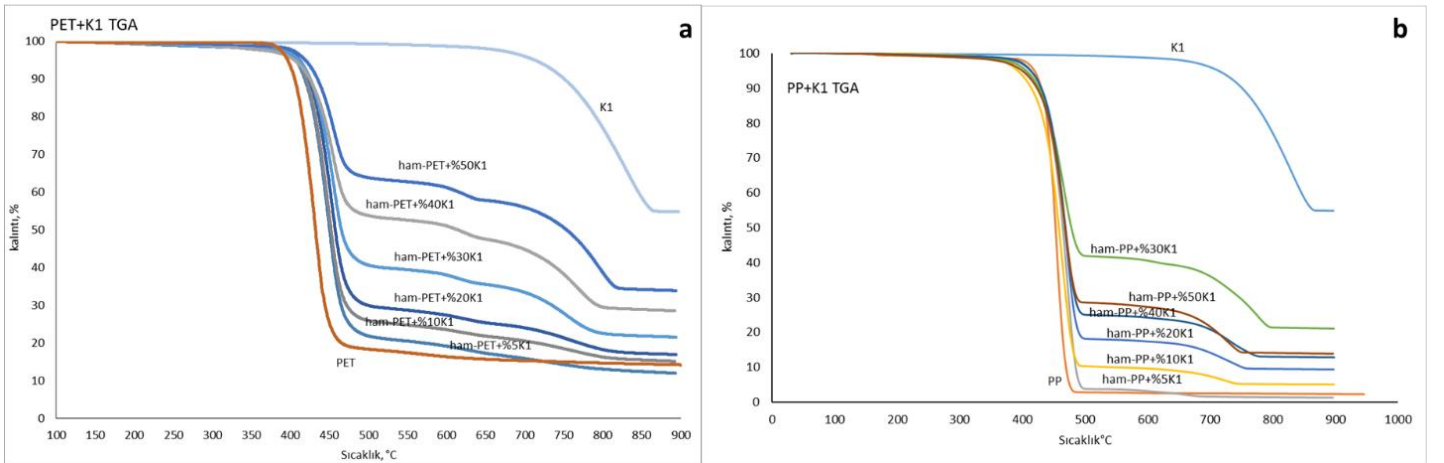
Element	C	O	Na	Al	S	Si	P	EDX alınan SEM Görüntüsü
Ağırlıkça Oranı (%)								
PET	28.8 ± 1.7	26.8 ± 1.9	16.4 ± 2	15.87 ± 65	3. 59	4.9	3.45	
PP	90.49	3.91	3.57	1.34	0.36	0.33	0	

Atık plastik numunelerinin, herhangi bir alanındaki elementel kompozisyonu tanımlamak için Thermo Fisher Scientific 6000 serisi ICP-OES cihazı ve EDS analizi kullanılmıştır. Taramalar yapılırken, herbir numune üzerinde 3 ölçüm yapılarak ortalamaları alınmıştır. SEM görüntülerinde EDS alınan noktalar ve bunlarda elementlerin ağırlık yüzdesi Çizelge 4.8’ de verilmiştir. Polimerler genellikle karbon ve oksijen bakımından zengin materyallerdir. Bu durum Çizelge 4.8’de ağırlıkça en yüksek karbon, oksijen ve sodyum elementlerinin gözlenmesiyle açıklanabilir. Plastik, ambalajlar, gıda ve temizlik ürünleri alanında sıklıkla kullanılan malzeme olduğundan diğer elementler atığın üzerindeki kirletici kalıntılardan kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.8’de karbon ve oksijenden sonra alüminyum, silisyum, kükürt ve sodyum da bu plastik türleri için en fazla karşılaşılan elementlerden olmuştur.

Plastik türlerinin piroliz sonuçlarını değerlendirebilmek maksadıyla plastik atıkların K1 katalizörü ile piroliz edilmeden önce termogravimetrisi TGA analizi ile belirlenmiştir. Plastik atıkların karışım oranları her planlanan (%5,10,20,30,40,50) K1 dozuna göre hazırlanmış ve ham PET; ham PP plastik atık türleriyle TGA analizleri Şekil 4.12’de sunulmuş ve Çizelge 4.9’de TGA eğrilerine göre çıkarımlar verilmiştir. Polimerik malzeme olan PET ve PP plastik atıkları ile mineralojik bir madde olan alum içerikli

mermer işleme atıksu arıtma çamurunun termal davranış farklılıkları belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir.

400-500°C sıcaklık aralıklarında PET+K1 karışımlarının K1 etkisi rahatlıkla gözlemlenebilmektedir ayrıca K1 dozunun PET plastik atıkların termal bozunum reaksiyonlarını değiştirdiği iki aşamalı reaksiyonların gerçekleşmesiyle de açıklanabilir (Şekil 4.12'a). K1'in CaCO_3 içeriğinden dolayı yaklaşık 600°C sıcaklığa kadar bozunma gözlenmemiş ve 613.4 °C sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. 750 °C sıcaklığa çıkıldığında K1'in sadece %10'u bozunabilmiştir (Çizelge 4.8). K1'in kararlı yapısı nedeniyle sürecin tamamlanmasıyla beraber ortamda hala %54.88 oranında kalıntı mevcuttur (Şekil 4.12'a). K1'in kararlı yapısı nedeniyle 600°C'ye kadar bozunması beklenemez ve katalizör olarak piroliz işleminde K1 kullanıldığında, PET plastik atıkla birlikte etkileşime girmedikleri süre bozulmayacağına göstergesidir. PET+K1 karışımları %5, %10, %20 ve %30 K1 dozlarının artmasıyla beraber birincil bozunum sıcaklıklarında da artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.12'a). %40 K1 dozunda PET+K1 karışımlarında en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.8). Aynı şekilde tek başına PET plastik atığın, K1'in artmasıyla beraber % kalıntı miktarı artmıştır (%5 K1 hariç). Bu durum K1'in 613.4 °C sıcaklıkta bozunmaya başlamasından kaynaklı gösterilebilir. K1 katalizörün PET termogravimetrik özelliklerini etkilediği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.12. İşlem görmemiş PET ve PP plastik atıkların K1 katalizör dozlu karışımlarının termogravimetrik eğrileri

Çizelge 4.8. İşlem görmemiş PET ve PP plastik atıkların K1 katalizörlü karışımlarının termogravimetrik bulguları

Numune		Termal dayanım değerleri						900 °C'da
Türü	K1 dozu	BBS* (°C)	İBS** (°C)	ÜBS*** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	kalıntı (%)
PET	-	350.0	547.0	-	396.0	405.3	432.0	14.23
K1	-	613.4	-	-	711.0	749.8	-	54.88
PET + K1 karışımı	%5	365.0	522.7	-	406.8	418.3	450.0	11.97
	%10	329.6	533.8	642.8	409.9	420.1	451.8	15.19
	%20	345.2	541.8	643.9	411.9	423.6	457.2	16.96
	%30	353.5	547.8	632.5	411.3	425.1	465.0	21.57
	%40	398.0	577.2	-	405.4	424.8	614.3	28.57
	%50	370.4	588.8	637.1	419.0	434.3	752.5	33.89
PP	-	165	395	419.1	430.1	452.9	2.3	
K1	-	613.4	-	713.4	751.0	-	54.9	
PP + K1 karışımı	%5	403.5	496.9	405.0	424.1	464.5	1.3	
	%10	387.2	494.8	392.9	414.2	458.6	5.1	
	%20	405.0	505.5	413.0	430.0	467.6	9.4	
	%30	400.0	518.2	406.3	426.4	478.2	21.1	
	%40	406.8	497.1	413.7	430.1	468.7	12.8	
	%50	390.1	496.4	399.5	423.1	399.5	13.9	

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı

T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

K1'in varlığı PP plastik atıkların başlangıç bozunum sıcaklıklarını oldukça ötelemiştir (Şekil 4.12'b). PET+K1 karışımında olduğu gibi PP+K1 karışımında K1 dozuna bağlı BBS ve İBS artışı söz konusu değildir. PP+K1 karışımında birincil bozunma sıcaklığını en fazla yükselten %20 K1 dozu, ikincil bozunma sıcaklığını en fazla yükselten %30 K1 dozu olmuştur (Çizelge 4.8).

K1 katalizörün varlığıyla birlikte PP plastik atığın 900°C'de bıraktığı % kalıntı oranı, tek başına PP plastik atığına kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.8). K1 PP plastiğiyle birlikte işleme tabi tutulduğunda, PP'inde termal dayanımını yükselttiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.12'b).

PET plastik atıkların PP plastik atık türüne kıyasla termal dayanımının yüksek olduğu tesbit edilmiştir (Şekil 4.12'b; Çizelge 4.8). Aynı zamanda K1'in yüksek termal dayanımı bu iki plastik türü içinde farklı sonuçların çıkmasına neden olmuştur.

PET atığı için, K1 dozu arttıkça termal dayanımı artmıştır. Bunun en önemli nedeni PET plastik atığının yaklaşık 350-450°C sıcaklıklarda bozunması ve 500°C'de tamamlaması ve PET+K1 karışımıyla bu termal bozunumlarını 800°C'de tamamlayarak stabilitesini arttırması ve PET matrisi arasındaki güçlü etkileşimin bir sonucu olan matris zincirlerinin daha düşük hareketliliğidir (Awad vd.,2019). PP+K1 karışımı için aynı

durum söylenememektedir. PP plastik atığı kendi başına zaten PET plastik atığına kıyasla düşük termal dayanımlara sahiptir. PP, düz zincirli veya dallanmış yapısıyla kolayca parçalanabilmektedir oysa PET, bükülmesi zor ve sert bir uzun zincir yapısına sahip olmasıyla K1 gibi termal dayanımı yüksek materyalle birleşince yüksek termal özellikler gösterebilmiş ve PP’de aynı sebeplerden K1 karışımıyla düşük termal özellikler ve stabil olmayan bir termal özellik sergilemiş olabilir.

4.4. PET ve PP Plastik Atıkların Termal ve Katalitik Beklemesiz Piroliz

Uygulamaları

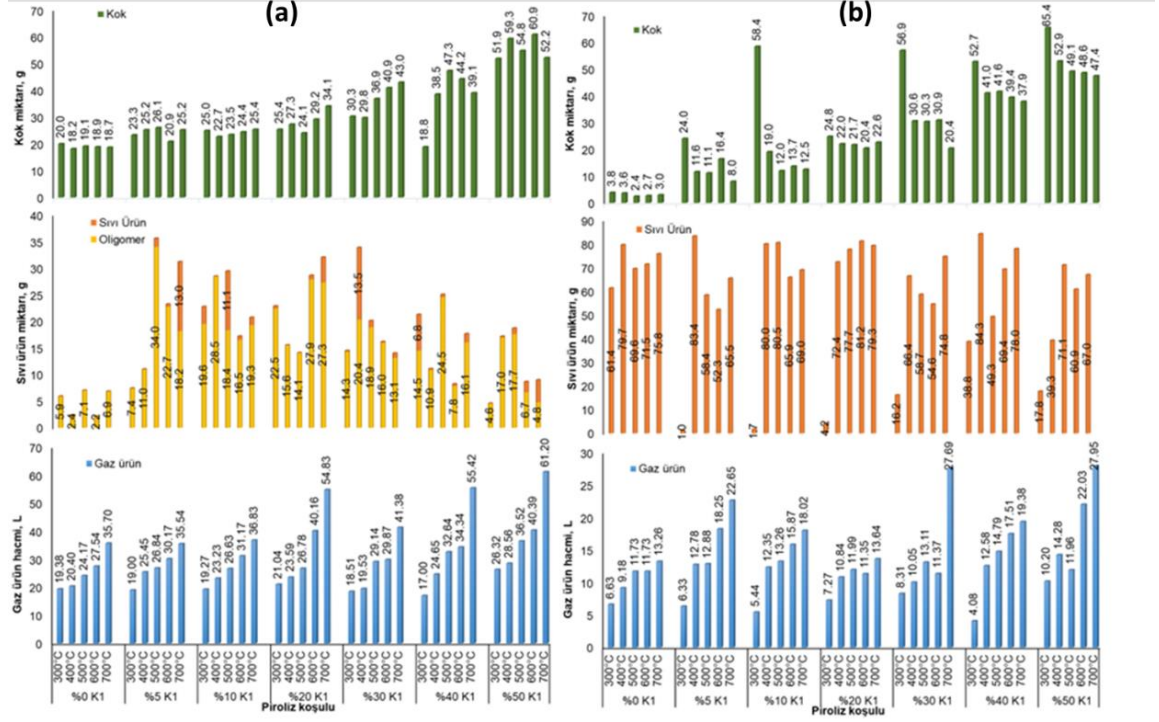
Bölüm 4.2’de yapılan çalışmalar doğrultusunda bu tez çalışmasında K1 katalizörü ile PET ve PP plastik atıkların katalitik pirolizi ve piroliz işlemi sonucu oluşan kok, tar ve gaz ürünleri belirlenmiştir. Çalışmada, PET ve PP plastik atıkların plastik türünün değişmesi ile katalitik piroliz ürünlerinde farklılık veya benzerlikleri daha iyi anlayabilmek amacıyla birlikte değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra katalizör etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için PET ve PP plastik atıklara hiçbir işlem uygulanmadan belirlenen piroliz sıcaklıklarında (300-700°C) doğrudan piroliz edilerek termal piroliz ürünleri de incelenmiştir.

4.4.1. PET+K1 ve PP+K1 beklemesiz piroliz ürün dağılımları

Piroliz deneyleri katalizör etkisinin daha iyi anlaşılması maksadıyla hedef sıcaklıklarla (300,400,500,600,700 °C) ilk etapta katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’de sunulan veriler katalizörsüz ve K1 katalizörlü piroliz deneylerinin ürün verimlerini göstermektedir. PET için, katalizörsüz kok ürün verimleri beş sıcaklık için ortalama %18.98 olarak gözlenmiştir ve 300 °C sıcaklıkta %20’lik verim söz konusuysa, sıcaklık arttıkça kok ürün verimi de azalarak, 700 °C sıcaklıkta %18.7 değerine kadar düşmektedir (Şekil 4.13’a). Literatürde düşük sıcaklıklarda PET pirolizi temel bozunma şekli; dibütil tereftalat halkalı oligomerlere parçalanır ve halkalı oligomerler β -hidrojen transfer reaksiyonuyla karboksil ve vinil asitlerine dönüşür (Kumagai v.d, 2017; Dhahak v.d, 2020; Li v.d, 2022) bu nedenle düşük sıcaklıktaki piroliz kokları tamamen ayrılmaz ve piroliz koku zayıf asidik içerikli beklenebilir (Yucel v.d, 2015) bu durum düşük sıcaklıklarda daha fazla kok ürün oluştuğunu göstermektedir. PET plastik atıkları birincil

bozunma sıcaklıkları yaklaşık 350 °C olduğundan (Çizelge 4.7), 300 °C sıcaklıkta PET ve PET+K1 karışımı piroliz kok ürünlerinin K1 ve depolimerize edilmemiş PET'ten oluştuğu söylenebilir. K1 dozunun artmasıyla kok ürün verim artışı %5, 10, 20, 30 K1 dozlarında açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.13'a) ancak %40 ve %50 K1 dozlarında PET depolimerizasyon reaksiyonlarından kaynaklı kok ürün veriminde düşüş yaşanmıştır. Ayrıca K1'in 700 °C sıcaklıkta termal olarak bozunmaya başladığından sıcaklık-doz oranına bağlı kok ürün veriminde nispeten düşüş gerçekleşmiştir. PET+K1 karışımında 500 °C sıcaklık çalışmalarında kok ürün miktarı arasındaki fark artmaktadır bu durum 500 °C sıcaklığın PET ürün verimi için dönüm noktası olarak kabul edilebilir. K1 katalizörün etkisi olarak %40 K1 ve %50 K1 dozlarında PET bozulmasının 300 °C sıcaklıktan itibaren arttığı, kok ürünün, tar ve gaz ürünlere dönüştüğü gözlenmiştir. PET pirolizinde literatürde de sıklıkla karşılaşılan sıvı ürün bulgu olarak kaydedilmemiştir (Li v.d, 2022; Kasar v.d, 2020). Bu çalışmada da katalizörsüz PET pirolizinde pirolitik yağ ürüne rastlanmamış onun yerine oligomer ürün oluşmuştur. PET+K1'li katalitik piroliz deneylerinde oligomer ürünle beraber pirolitik yağ oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 4.13'a). Şekil 4.13 (a) incelendiğinde, K1 dozunun artmasıyla genel çerçevede pirolitik yağ veriminin düştüğü söylenebilmektedir. Fakat 400 °C'de %30 K1 varlığında en yüksek pirolitik yağ oranı gözlemlenirken ardından %5 ve %10 K1 dozları takip etmiştir. K1 katalizörünün CaCO_3 içeriğinden kaynaklı pirolitik yağ verimini arttırdığı söylenilebilir (Ochoa v.d, 2020). Ayrıca 500 °C sıcaklıktan sonra %5, %10, %20 ve %50 K1 dozları varlığında sıvı ürün oluşumu söz konusudur. 700 °C sıcaklıkta piroliz sıvısında belirgin bir düşüş ortaya çıkmıştır. Sadece %20 K1 varlığında bu durum gerçekleşmemiştir. PET plastik atıkların pirolizinde kok ürünlerde olduğu gibi 500 °C piroliz sıcaklığı pirolitik yağ için dönüm noktası kabul edilebilir. Literatürde PET'in termal yapısal bozulması 250-550 °C arasında başladığı belirtilse de (Çepelioğullar ve Pütün 2014), 500 °C sıcaklığa kadar PET plastik atıklarının yan grupları parçalanır böylelikle PET'in ana yapısı kömür yapısında kalır (Venkatachalam v.d, 2012). 500 °C piroliz sıcaklığında ana yapıda bozunarak sıvı ürünlere dönüşmeye başlar. PET plastik atıkların katalizörsüz ve katalizörlü piroliz deneylerinde sıcaklıkla doğru orantılı şekilde gaz ürünlerde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.13'a). Sıcaklığın piroliz reaksiyonlarını hızlandırmasından kaynaklı bu artışın gözlenmesi normaldir (Dwivedi vd., 2019) ve aynı şekilde K1 dozunun artmasıyla da gaz ürün hacminde artış meydana gelmiştir. Öyle ki 700 °C'de %50 K1 katalizörüyle yürütülen deneyde 61.20 L gaz hacmi ile yüksek sıcak ve yüksek

K1 dozuyla en fazla gaz hacminde artış gözlemlenmiştir. Bu durum K1'in katalitik etkisinin bir göstergesi olarak düşünülebilir.



Şekil 4.13. PET; PET+K1 (a) ve PP; PP+K1 (b) plastik atıkların termal ve katalitik piroliz ürün fraksiyonları

PP plastik atıkların tek başına ve K1 katalizörüyle farklı oranlarda, 300-700°C sıcaklıkta katalitik pirolizinin ürün dağılımları Şekil 4.13 (b)'de incelenmiştir. Piroliz işlemleri sonunda; piroliz kokusu; piroliz sıvısı+oligomer, piroliz gazı olarak 4 farklı ürün meydana gelmiştir. Oligomer ürünler sadece çok düşük K1 dozlarında (%5-10) ve eser miktarda (<1g) oluşmuştur bu nedenle piroliz sıvısı şeklinde iki ürün toplamı Şekil 4.13 (b)'de yansıtılmıştır. PP+K1 pirolizlerinde K1 dozunun artmasıyla oligomerin hiç gözlenmemesi K1'in katalizör görevini gerçekleştirdiğinin ve polimerlerin daha küçük parçalara ayrılmasını sağladığının bir göstergesidir. Literatürde de oligomer ürünün çok düşük miktarlarda gözlemlendiği belirtilmiştir (Zhou v.d, 2021). PP'nin tek başına pirolizine kıyasla, PP+K1 karışımının pirolizi sonucu en az sıvı ürün 300°C sıcaklıklarda gözlenirken aynı şartlarda gaz üründen ziyade kok üründen ciddi bir artış gözükmemektedir. Bu durum 300°C sıcaklığın PP+K1 karışımın piroliz işleminde önemli bir geçiş noktası olduğunu ortaya koymaktadır. İncelen çalışmalarda, PP plastik atığının pirolizinde, düşük sıcaklıklarda yüksek piroliz sıvı ürün verimi elde edildiği ve sıcaklık arttıkça sıvı ürünün; nadiren de olsa gaz ürün ve genellikle kok ürüne dönüştüğü hakkında yorumlar

yapılmıştır (FakhrHoseini vd., 2013; Ahmad vd., 2015). Öte yandan bu çalışmada gözlenen PP+K1 pirolizinde, 300°C sıcaklıkta kok ürün miktarının oldukça yüksek ve sıvı ürünün neredeyse yok denecek kadar az oluşması; K1'in yapısında bulunan CaCO_3 bileşiğinin piroliz üzerindeki etkisiyle açıklanabilir. Başka bir çalışmada, PP'nin termal parçalanma sıcaklığının 150-300°C aralığında olduğunu ve PP'nin katalitik pirolizinde katalizör olarak CaCO_3 kullanılmasıyla PP moleküllerinin parçalanması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin arttığını göstermiştir (Habyarimana v.d, 2017). PP+K1 karışımı piroliz işleminde 300°C sıcaklıkta piroliz sıvısının düşük olması; K1'in CaCO_3 içeriğinin PP'nin termal parçalanması için gerekli olan sıcaklık aralığını arttırması ve sıvı ürün oluşturulamamasına sebebiyet vermesine bağlanabilir. PP+K1 piroliz işleminde K1 dozunun ve sıcaklığın artmasıyla kok ve gaz üründe neredeyse doğrusal bir artış gözlenebilmişken sıvı ürün için aynı durum söz konusu değildir. Ham PP piroliz koku PP ve K1'in birlikte pirolizinden oldukça düşük aralıktadır (2.4-3.8 g). K1'li çalışmalarda kok miktarının yüksek olması PP+K1 karışımında K1 içeriği ve kok, olacak şekilde düşünülmektedir. Böylelikle K1 dozunun artmasıyla beraber PP kok miktarının artışının gözlenmesi ve K1 doz oranına yakın %kok verimi sonucu alınması mantıklıdır. Sadece düşük sıcaklıklarda PP pirolizi daha tamamlanmadığı ve hatta başlamadığı düşünüldüğünden; 300°C sıcaklıkta PP+K1 piroliz kokunun yüksek çıkması, K1'in PP plastik atığının parçalanma reaksiyonlarında katalitik görev almasından kaynaklı olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13'b). Öyle ki 300°C sıcaklıkta piroliz reaksiyonlarının tamamlanmaması PP+K1 karışımı piroliz kokunun reaktörden çıkarılmasını da güç kılmaktadır. PP plastiği daha parçalanamadığı için eriyik durumda bulunduğu çalışma esnasında gözlemlenmiş bulgulardan biridir. PP piroliz gazı, genellikle sıcaklığın artmasıyla beraber artış göstermiştir (Şekil 4.13'b). Poliolefinik polimerler; K1'in eklenmesiyle PP plastik atığın piroliz gazında özellikle 500 °C'den sonra ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Piroliz gazının artmasıyla piroliz sıvısının azaldığı ters orantı sıcaklık-doz ilişkisinde gözlenmiştir. K1 dozu etkisiyle beraber artan kok ürüne kıyasla; K1 dozunun etkisi piroliz sıvısı için aynı etkiyi yaratmamıştır.

PP ve PET plastik atıkların piroliz parçalanma reaksiyon farkı Şekil 4.13 incelendiğinde açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Katalizör yokluğunda iki plastik atıkta ciddi farklılıklar göstermiştir. En önemlisi PP plastik atığın termal pirolizinde sıvı ürün verimin fazla olması, gaz ve kok ürün verimlerinin oldukça düşük kalmasıdır. Oysa PET plastik atık için bu durum tam tersi olarak gözlemlenmiştir. Bunun nedeni iki plastik türünün piroliz reaksiyon mekanizmalarının farklılıklarıyla açıklanabilir. PET'in

aromatik yapıda bileşenlere sahip olması ve temel piroliz parçalanma reaksiyonlarıyla açıklanabilir (Şekil 2.1). PP plastiğinin polifenik yapısı, parçalanmasını ve piroliz ürünlerinin daha çok sıvı ürün olarak ortaya çıkmasını etkilemektedir. K1 katalizörün, iki atık türü için de gaz ürün verimlerinde artışa neden olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.13). Bu durum katalizörün CaCO_3 içeriğinden kaynaklı olabilir.

4.4.2. PET+K1 ve PP+K1 piroliz kokunun kısa (proximate) analizi

PET ve PP atıkların K1 ile katalitik piroliz koklarının, elementel kompozisyonları hesaplanan H/C ve O/C molar oranı şeklinde, ısıl değer, kül ve nem içerikleriyle birlikte Çizelge 4.9’da verilmiştir.

PET plastik atığın K1 katalizörüyle farklı sıcaklık ve dozlarda yürütülmüş piroliz deneyleri sonucu oluşan kok ürünlerinin elementel analiz sonuçlarında C ve H miktarlarının yüksek olduğu kok içeriklerine karşılık daha düşük O içerikleri tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Sıcaklığın etkisi C miktarında gözle görülür bir değişikliğe neden olmazken H içeriğinin miktarı sıcaklığın artmasıyla beraber düşüşe uğramıştır. Bu durum sıcaklığın artmasıyla birlikte uçucu madde salınımının artmasına bağlanabilir. PP plastik atıklarıyla çalışılan katalitik piroliz deneylerinin kok ürün elementel yapısındaysa sıcaklığa bağlı bir sistematik değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.9). Yüksek hidrojen düşük oksijen içeriğine sahip PP plastik atıklar, PP+K1 piroliz koklarının 300°C sıcaklıkta, diğer sıcaklıklarda elde edilen koklara göre daha yüksek H ve C içeriği ve daha düşük O içeriğiyle karşılaşmıştır (Varsha vd., 2021). Diğer sıcaklıklarda bu oranların daha düşük çıkması 300°C sıcaklıkta PP plastik atığın pirolitik parçalanmaya devam etmesine ve K1 katalizörün etkisine bağlanabilmektedir. K1 katalizörünün PP piroliz koklarında termal dayanımı arttırdığı sonucuna varılabilir.

Çizelge 4.9’da sunulan elementel kompozisyonlarda PET’in C ve H yüzdelerindeki değişim daha sistematikken PP için aynı durum söylenememektedir. H yüzdelerinde PP için bazı koşullarda neredeyse yok denecek kadar az bulunması PET’te ise sıcaklığın artmasıyla beraber orantılı bir şekilde artması, PP’nin uçucu madde içeriğinin PET’e kıyasla daha fazla olmasına bağlanabilir. Her iki atık türünde de yapılan analizlerde O içeriğinin K1 katalizörünün artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiş ve K1 katalizörünün oksijensizleştirme reaksiyonlarını azalttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. K1, PET, PET+K1 ve PP, PP+K1 Kısa (Proximate) Analizi

	%K1 Dozu	Piroliz Koşulu	Elementel Kompozisyon		Nem Oranı (%)	Kül İçeriği (%)	Isıl Değer (cal/g)
			H/C	O/C			
PET	0	HAM	-	-	-	0.11	6070
		300°C	0.57	0.06	0.357	5.82	7684.7
		400°C	0.43	0.01	0.558	11.92	8066.3
		500°C	0.25	0.07	1.326	12.57	7756.8
		600°C	0.015	0.11	1.520	10.41	7320.8
		700°C	0.11	0.17	0.942	31.50	7303.6
	5	HAM	-	-	-	2.08	5049
		300°C	0.52	0.09	0.365	10.59	6578.2
		400°C	0.47	0.05	0.477	14.15	6605.3
		500°C	0.28	0.09	0.454	10.81	6840.1
		600°C	0.17	0.11	0.435	11.77	6511.4
		700°C	0.16	0.08	0.672	13.75	6504.8
	10	HAM	-	-	-	5.65	4751.2
		300°C	0.49	0.09	0.157	19.01	5517.2
		400°C	0.47	0.15	0.294	19.19	5538.7
		500°C	0.27	0.11	0.287	20.06	5263.6
		600°C	0.15	0.10	0.282	24.12	5041.4
		700°C	0.17	0.00	0.369	37.33	5663.7
	20	HAM	-	-	-	9.36	4565.3
		300°C	0.49	0.28	0.125	24.82	4494.2
		400°C	0.42	0.27	0.090	28.69	4091.2
		500°C	0.26	0.23	0.136	30.11	4015
		600°C	0.16	0.04	0.397	40.11	3979.3
		700°C	0.10	0.86	0.287	34.69	3751.3
	30	HAM	-	-	-	21.89	3803.9
		300°C	0.47	0.36	0.457	30.80	3218.8
		400°C	0.41	0.28	0.199	33.07	3291.2
		500°C	0.49	0.36	0.096	40.79	2147.7
		600°C	0.14	0.38	0.071	42.00	2269.7
		700°C	0.17	0.32	0.228	44.38	2665.9
	40	HAM	-	-	-	16.41	3015.9
		300°C	0.41	0.62	0.303	35	2536.5
		400°C	0.36	0.70	0.167	40.02	2181.4
		500°C	0.21	0.68	0.056	44.68	1741.1
		600°C	0.04	0.76	0.112	45.51	1588.4
		700°C	0.17	0.49	0.064	49.87	1664.1
	50	HAM	-	-	-	24.40	2447.5
		300°C	0.35	0.63	0.117	38.78	2032.85
		400°C	0.39	0.78	0.072	43.24	1645.6
		500°C	0.27	0.67	0.029	47.66	1227.9
		600°C	0.13	0.81	0.129	47.95	1266.65
		700°C	0.19	0.60	0.129	59.60	1488.2
PP	0	HAM	-	-	-	1.43	10295
		300°C	0.74	1.91	1.537	42.59	4145.5
		400°C	1.57	3.24	12.213	45.05	3145.6
		500°C	0.45	2.88	1.052	56.45	2671.3
		600°C	0.84	2.15	12.844	53.15	2999.8
		700°C	0.33	3.49	1.074	54.23	3163.8
	5	HAM	-	-	-	2.44	10386
		300°C	1.64	0.17	1.798	13.35	7895.6
		400°C	0.38	2.13	0.695	45.31	2384.8
		500°C	0.13	1.17	0.275	46.77	2540.7
		600°C	0.15	1.14	0.221	44.40	2210.6

10	700°C	0.09	2.06	0.356	54.76	1299.7
	HAM	-	-	-	5.20	9517
	300°C	1.59	0.21	0.520	11.46	8117.5
	400°C	0.41	2.19	1.705	46.39	1676.7
	500°C	0.10	2.91	0.315	52.70	1009.4
	600°C	0.07	1.92	0.291	53.37	1156.8
	700°C	0.89	3.47	0.521	66.24	1677.4
20	HAM	-	-	-	12.37	8753
	300°C	1.55	0.78	1.576	25.37	5461.6
	400°C	0.08	4.61	0.317	55.23	13.4
	500°C	0.05	4.69	0.320	56.65	239.8
	600°C	0.02	5.67	0.282	58.00	8.6
	700°C	0.17	6.04	0.352	63.72	246.1
	HAM	-	-	-	17.93	7737.2
30	300°C	1.66	0.57	1.035	28.50	5348.1
	400°C	0.03	4.85	0.125	55.26	20.1
	500°C	0.03	5.95	0.210	57.99	1.1
	600°C	0.00	5.78	0.168	62.39	0
	700°C	2.60	14.06	0.045	84.12	6.3
	HAM	-	-	-	22.21	6720.9
	300°C	1.30	1.86	1.537	42.02	2470.1
40	400°C	0.02	5.28	0.218	55.58	15.1
	500°C	0.01	5.18	0.146	63.86	8.5
	600°C	0.00	6.00	0.247	58.69	9
	700°C	0.04	6.13	0.194	60.65	9.9
	HAM	-	-	-	25.02	5218
	300°C	1.33	1.80	0.994	21.86	2554.2
	400°C	0.06	5.28	0.647	54.56	16.6
50	500°C	0.01	5.72	0.152	57.51	10
	600°C	0.00	6.23	0.148	58.98	5.8
	700°C	0.01	6.34	0.125	60.90	2.1

Atık plastikler ağırlıklı olarak H/C değeri 2 olan poliolefinlerden oluşmaktadır (Chattopadhyay vd., 2016) ve yüksek H/C oranları düşük aromatik, yüksek alifatik bir yapının göstergesidir. 0.1–0.5 O/C ve 0.7–1 H/C aralığında genişletilmiş oksijen içeriğine sahip aromatik bileşiklerin kompleks bir karışımının ayrıca H/C ≤ 1.5 olduğunda yüksek oranda doymamış bileşikler ve $1.5 \leq \text{H/C} \leq 2$ aralığında küçük alifatik bileşikler oluştuğu bildirilmiştir (Li vd., 2018). PET piroliz koklarının en yüksek H/C oranı değerleri 0.57’dir ve piroliz sıcaklığı ile birlikte H/C oranları düşmektedir oysa PP piroliz koklarının 300°C sıcaklıkta piroliz kokları yüksek H/C oranına sahiptir (Çizelge 4.9). PP 300°C sıcaklıkta piroliz koklarının H/C oranlarının yüksek olması katı yakıt olarak uygunluğunu göstermektedir. Fakat PP için diğer sıcaklıklarda H/C oranı azalmıştır. H/C oranının azalması PET plastiği için aromatik halkalar, ester ve karboksilik grubun varlığı ile açıklanırken, PP plastiğininse sıcaklık arttıkça aromatik hale gelmesiyle açıklanabilir. Bu bulgular, PET kokunun esas olarak aromatik bileşiklerden oluştuğunu ve bu çalışmada da beklendiği gibi düşük bir H/C oranı sunmaktadır (Diaz-Silvarrey vd., 2018). PP piroliz kokları artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirlerinin poliaromatik hale dönüşmesiyle H/C

oranı neredeyse sıfıra yaklaşmıştır (%30 K1+600°C; %40K1+600°C; %50K1+600°C). Bunun yanı sıra PET pirolizinde K1 etkisi H/C oranında çok fazla bir değişime neden olmazken, PP pirolizinde sadece sıcaklık değil K1 dozunun artmasıyla da H/C oranı düşmüştür (300°C sıcaklık hariç) (Çizelge 4.9).

Mermer işleme atıksuyu fizikokimyasal arıtımından elde edilen ve kurutularak kullanılan bir TMC olan K1'in nem içeriği (0.0001) yok denecek kadar azdır. Piroliz koklarında K1 eklenmemiş olanlara kıyasla K1 eklenmiş olanların nem içerikleri her iki plastik içinde biraz daha düşük olup PET pirolizinde; %0.029 - %0.67 arasında ve PP pirolizinde %0.045-%1.798 arasında değişen düşük nem oranları tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığına veya artan K1 dozuna bağlı olarak nem içeriği arasında tüm koşullarda ortak bir değişim gözlenmemiştir ancak K1 dozlarındaki değişim genel çerçevede nem oranını etkilemiştir ve daha yüksek K1 dozlarında daha düşük nem oranı olduğu söylenebilmektedir.

Ham PET ve ham PP numunelerinin piroliz öncesi sırasıyla ısı değerleri 6070 cal/g ve 10295 cal/g, kül içerikleri ise %0.1 ve %1.43 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Piroliz edilen plastik atıkların (PET ve PP) koklarında, beklendiği gibi artan K1 oranı ile kül içeriği artarken ısı değer her iki plastik türü içinde düşmektedir. PET plastik atığının katalizörsüz piroliz kokları ile %5-10 oranında düşük K1 dozlarında ısı değerleri arasında benzer bir ilişki söz konusudur. K1 dozunun düşük ısı değerine (7.8 cal/g) (Çizelge 4.2) sahip olması da K1 dozunun artmasıyla beraber her iki plastik türü için düşük ısı değer sonuçlarına neden olmuştur. K1 dozunun piroliz kokunun ısı değerine etkisi dışında sıcaklığın etkisi de gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla organik yapıların akışkan faza geçerek kok içerisinde daha az organik yapı kalması nedeniyle PET plastik atığın piroliz kokunda özellikle %20K1 dozundan sonra ısı değer K1 dozu dışında da sıcaklık etkisiyle azalmıştır. PP plastik atığın piroliz kokunda ise %30 K1 ve %50 K1 dozları arasında sıcaklığa bağlı ısı değerlerde azalma gözlemlenmiştir. PP piroliz kokundan organik yapıların akışkan faza geçmesi ve 400°C piroliz sıcaklığında bozunmasının gerçekleşmesi ısı değerinin azalmasına etkilemiştir (Çizelge 4.9). Kül içerikleri her iki atık içinde aynı şekilde K1 dozunun artmasıyla artmıştır. PET plastiği için %10K1 ve %30 K1 arasında kül içerikleri daha fazla farkla artarken, %30-50 arasında daha az farklarla artmıştır. Bu durum K1 katalizörünün etkisini göstermiş olup, kok ürün yapısında yanabilen organik içeriğin dozun artmasıyla azaldığını ve birbirine daha yakın değerlerde organik içerik barındırdığını vurgulamaktadır. Bu durum %30 ile %50 K1

dozlarında katalizör etkisinin önemini göstermektedir. PP piroliz koklarında da durum benzerdir ve ısıl değere bağlı olarak kül içeriğinde paralel bir artış gözlemlenmiştir. PP plastiğinde 300°C piroliz sıcaklığı diğer sıcaklıklara göre pirolitik parçalanma tam anlamıyla başlamadığı için daha fazla dikkat çekmektedir. Kül içeriği bu sıcaklıktan sonra gözle görülür biçimde artmış ve neredeyse değer olarak diğer sıcaklıklarda çok fazla bir fark izlenmemiştir.

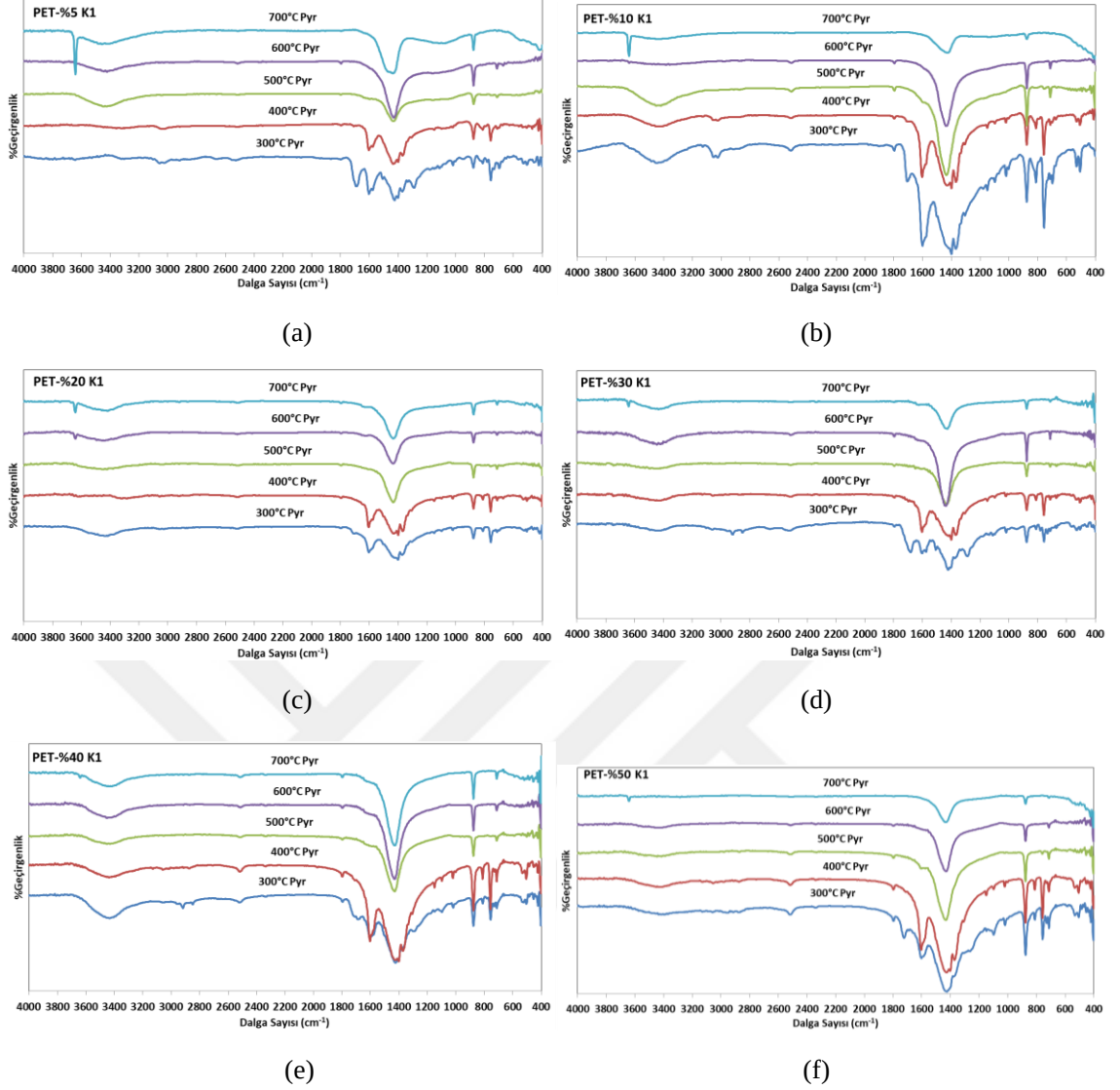
Çizelge 4.9'da hem PET hem de PP plastiklerinin K1 ile katalitik pirolizinde elementel içerik, nem oranları, kül içeriği ve ısıl değerlerde K1 dozunun etkisi olduğu kadar sıcaklık değişimlerinin de kok ürünün yapısını etkilediğini göstermiştir. PP plastik atığı için 300°C piroliz sıcaklığı dikkate alınması gereken bir sıcaklık olduğu gözlemlenirken, PET plastiği için sıcaklıktan çok K1'in %30-50 doz aralığı göze çarpmıştır.

4.4.3. PET ve PP plastik atıkların K1'li beklemesiz piroliz koklarının kimyasal yapıları

PET+K1 ve PP+K1 pirolizinden elde edilen kok ürünlerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatiklik/alifatiklik durumunun belirlenmesi için numunelerin FTIR spektrumları çekilmiştir (Şekil 4.14; Şekil 4.15) FTIR spektrumlarının yorumlarında piroliz sıcaklığı veya K1 dozunun etkileri ortaya konulurken tek başına K1'in ve katalizörsüz aynı sıcaklıklarda yapılan PET ve PP piroliz kokunun FTIR bulguları kontrol verileri olarak baz alınmıştır. Her iki çalışmada da (PET+K1 ve PP+K1) elde edilen tüm kokların FTIR spektrumlarında 710-713 cm^{-1} , 875-877 cm^{-1} , 1795-1797 cm^{-1} ve 2516 cm^{-1} 'deki bantları ortak olarak gözlemlenmiştir. Katalizördeki karbonat (kalsit) ve traverten yapısındaki diğer bileşenlere ait bantlar olması bunun K1'den kaynaklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, K1'de bulunan $\text{Al}(\text{OH})_3$, önce kısmi alüminaya, sonra böhmit ve son olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e göre dönüşür. 250°C ile 400°C arasında böhmit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) fazı oluşur (Bhattacharya vd., 2004). FTIR spektrumları, 300°C piroliz sıcaklığı için 405, 505, 755, 875, 1095-1097, 1149-1150, 1369-1371, 3056 cm^{-1} 'de böhmit için karakteristik titreşimler gösterebilir (Boumaza vd., 2009). 542°C'de $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e dönüşür

(Redaoui vd., 2017). 430 ve 860 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki absorpsiyon zirveleri, alüminadaki Al-O bandının germe titreşimleri modu ile ilgili olabilir (Naayi vd., 2018).

Şekil 4.14(a)'ya göre, %5 katalizör dozu ile farklı sıcaklıklarda piroliz edilen PET kokunun FTIR spektrumlarında benzer bantların yanı sıra, sıcaklığa bağlı olarak bazı bantlar kaybolmuş ve yeni bantlar oluşmuştur. Katalizör için görülen bantların dışında, 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen kok ürününün FTIR spektrumunda 756 cm^{-1} 'de karbonil gruplu disubstitue benzenlere, 1281 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi, 1365 cm^{-1} 'de trans-etilen glikol segmenti, 1423 cm^{-1} 'de aromatik CH_2 gerilme bandı, 1599 cm^{-1} 'de aromatik fenil çekirdeğinin C=C gerilmesi, 1693 cm^{-1} 'de tereftalik aside ait aromatik asit C=O, 2526 cm^{-1} 'de asit O-H gerilmesi, 3051 cm^{-1} 'de simetrik C-H gerilmesi, 3450 cm^{-1} civarı dietilen glikol O-H bantları gözlemlenmiştir. Bu durum 300°C piroliz sıcaklığında PET zinciri yapısının büyük kısmının parçalanmadan kaldığını ve pirolizin hala tam anlamıyla başlamadığının göstergesidir.



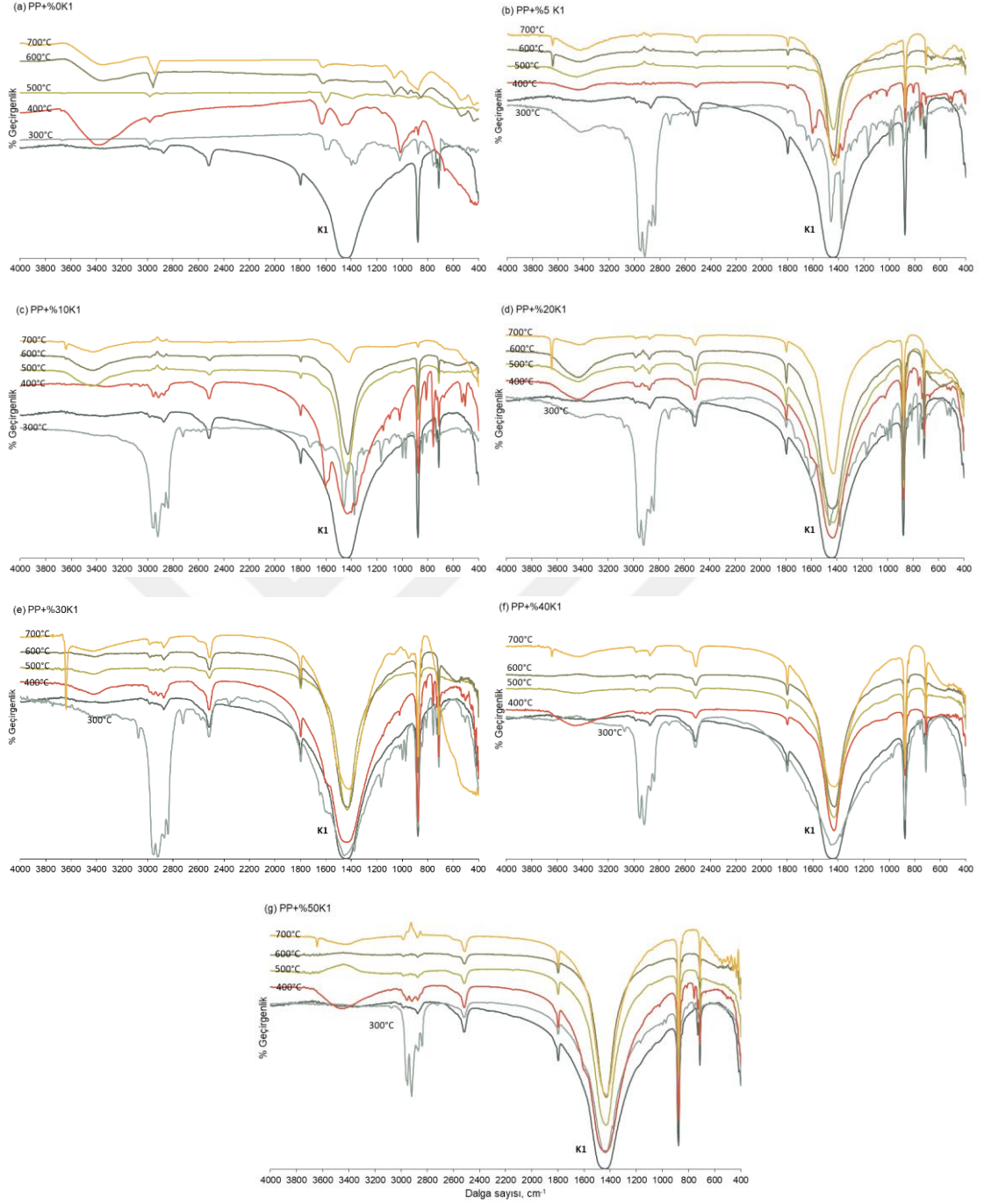
Şekil 4.14 PET atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: a) %5 K1 dozu; b) %10 K1 dozu; c) %20 K1 dozu; d) %30 K1 dozu; e) %40 K1 dozu; f) %50 K1 dozu

Piroliz sıcaklığı 400°C olduğunda 754 cm^{-1} 'de, 1284 cm^{-1} 'de, 1365 cm^{-1} 'de, 1693 cm^{-1} 'de ve 2546 cm^{-1} 'de olan bantlar küçülmüş, 1705 cm^{-1} 'deki bant neredeyse kaybolmuş, başka yeni bant oluşmamıştır. Bu durum, 400°C piroliz sıcaklığında PET zincirinin kırılmasına ve daha çok uçucu bileşiklerin oluşmasıyla açıklanabilir. Fakat halen kok ürünün yapısında çok az da olsa tereftalik asit bazlı bazı grupları içeren bileşiklerin varlığını göstermektedir. 500-700°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen kokların FTIR spektrumlarında 1705 cm^{-1} , 1693 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} ve 758 cm^{-1} 'deki bantlar kaybolmuş, diğer bantlar 400°C piroliz sıcaklığı ile aynı kalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, kokların aromatik yapıda olduklarını göstermektedir ve aromatik yapı içeriğinin fazla olması daha kompakt ve daha fazla miktarda piroliz kokuna neden olur (Zheng vd,

2018). 400°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında ester ve karbonil gibi gruplara ait bantların iyice küçülmesi, PET atığının zincir yapısının piroliz sıcaklığıyla beraber bozulduğuna işaret etmektedir. Katalizör dozlarının değişmesiyle beraber bant şiddetlerinde fazla değişikliğe rastlanmamıştır. Şekil 4.14'e göre, %10-50 katalizör dozlarında da tüm piroliz sıcaklıkları için aynı bantlar tespit edilmiştir. Bu durum katalizörün yüksek miktarda CaCO_3 içermesinden kaynaklı olabilir. 300°C piroliz sıcaklığı için tüm katalizör dozları karşılaştırılacak olursa, katalizöre ait bantlarda ve 1600 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine ait bant şiddetinde büyük bir değişiklik gözlemlenmiştir ve 400-700°C piroliz sıcaklıkları içinde bant şiddetlerinde fazla bir değişiklik tespit edilmemiştir (Şekil 4.14).

PET atığının K1'li piroliz kokunun FTIR sonuçlarına göre K1 katalizör dozundan çok sıcaklığın artmasıyla bantlarda değişiklikler gözlemlenirken, PP atığı için, aynı durum söz konusu değildir (Şekil 4.15). Öyle ki PP atığının piroliz kokunda hem sıcaklığın artması hemde K1 dozunun artışıyla aromatik yapıya ait bantların şiddetinin küçüldüğü gözlemlenmiştir. (Şekil 4.15). %5 ve %10 K1 dozunda 300°C ve 400°C piroliz sıcaklıkları için 1600 cm^{-1} 'de aromatik yapıya ait görülen bantlar daha yüksek sıcaklıklardaki piroliz kokları için görülmemiştir. $2956\text{-}2838\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilme bantları sadece 300°C için görülmüş, 400°C piroliz sıcaklığı için çok küçük bant olarak tespit edilmiş, diğer sıcaklıklar için bulunmamıştır. Bu durum 500°C ve üzeri sıcaklıklarda kokun yapısını büyük çoğunlukla K1'in oluşturduğu anlamına gelmektedir. %20 K1 dozunda ise 300°C piroliz sıcaklığında çalışılan kok için aromatik yapıya ait bantlar gözlemlenmiş ve %30-50 K1 dozlarında bu sıcaklıkta da tespit edilememiştir (Şekil 4.15).

300°C piroliz sıcaklığında katalizörsüz PP piroliz kokunun FTIR spektrumunda 1630 cm^{-1} civarında görülen alifatik alken $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine ait bant ve 1375 cm^{-1} 'deki alifatik CH_3 'e ait bant, %5 ve %10 K1 dozlarında da görülmüş, daha yüksek K1 dozlarında bu bant kaybolmuştur. PP'nin tekrarlanan birim yapısında metil grupları bulunmaktadır ve 1004 cm^{-1} 'deki alken C-H 'e ait bantın %30 K1 dozuna kadar gittikçe küçülmekte ve daha yüksek K1 dozlarında ise kaybolmaktadır. K1 dozunun artmasıyla PP kokunda gerçekleşen diğer değişimler ise; $1452\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$ 'deki alkanlara ait C-H bandının şiddeti %40 K1 dozuna kadar azalmış, %50 K1 dozunda görülmemiştir. Aromatik yapı oluşumu $1592\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlarla %5-20 K1 dozlarında gözlenmiş, %30 K1 dozunda şiddeti çok azalmış, %40-50 dozda ise hiç görülmemiştir. $752\text{-}757\text{ cm}^{-1}$ 'de de aromatik yapıya ait bantların varlığı tespit edilmiş ve aynı şekilde şiddeti K1 dozuna bağlı olarak azalmıştır.



Şekil 4.15. PP atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: (a) %0 K1 dozu; (b) %5 K1 dozu; (c) %10 K1 dozu; (d) %20 K1 dozu; (e) %30 K1 dozu; (f) %40 K1 dozu; (g) %50 K1 dozu

Alifatik grubun alkil yapısının karakteristik C–H gerilme titreşimi 2938 cm^{-1} 'de tek bant olarak görülse de K1 varlığında tüm dozlarda $2838\text{--}2956\text{ cm}^{-1}$ aralığında alkanlara ait sp^3 C–H çoklu bant şeklinde ortaya çıkmasından dolayı kok yapısının daha farklı alkan içeriğine sahip olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.15). PP'nin termal olarak

bozunması polimer yapısına bağlı olarak yaklaşık 300-350°C'da başlar ve PP, kok oluşumu olmadan 400-470°C'nin altında hızlı bir termal bozunma gösterir (Klapiszewski vd., 2016; Zheng vd., 2010). 300°C piroliz sıcaklığında kok yüzdesi katalizör dozu ile artmış ve %5-50 K1 dozları için %24-65.4 aralığında değişmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi, K1 etkisiyle PP'nin parçalanması hızlanmış ve 300°C'da kısmen de olsa gerçekleşmiştir. 500°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarındaysa PET atığında gözlemlendiği gibi K1'e ait bantların görülmüştür. Bu nedenle bu sıcaklıklarda elde edilen kokların yapısının çoğunluğunu K1'in oluşturduğu söylenebilmektedir (Şekil 4.15).

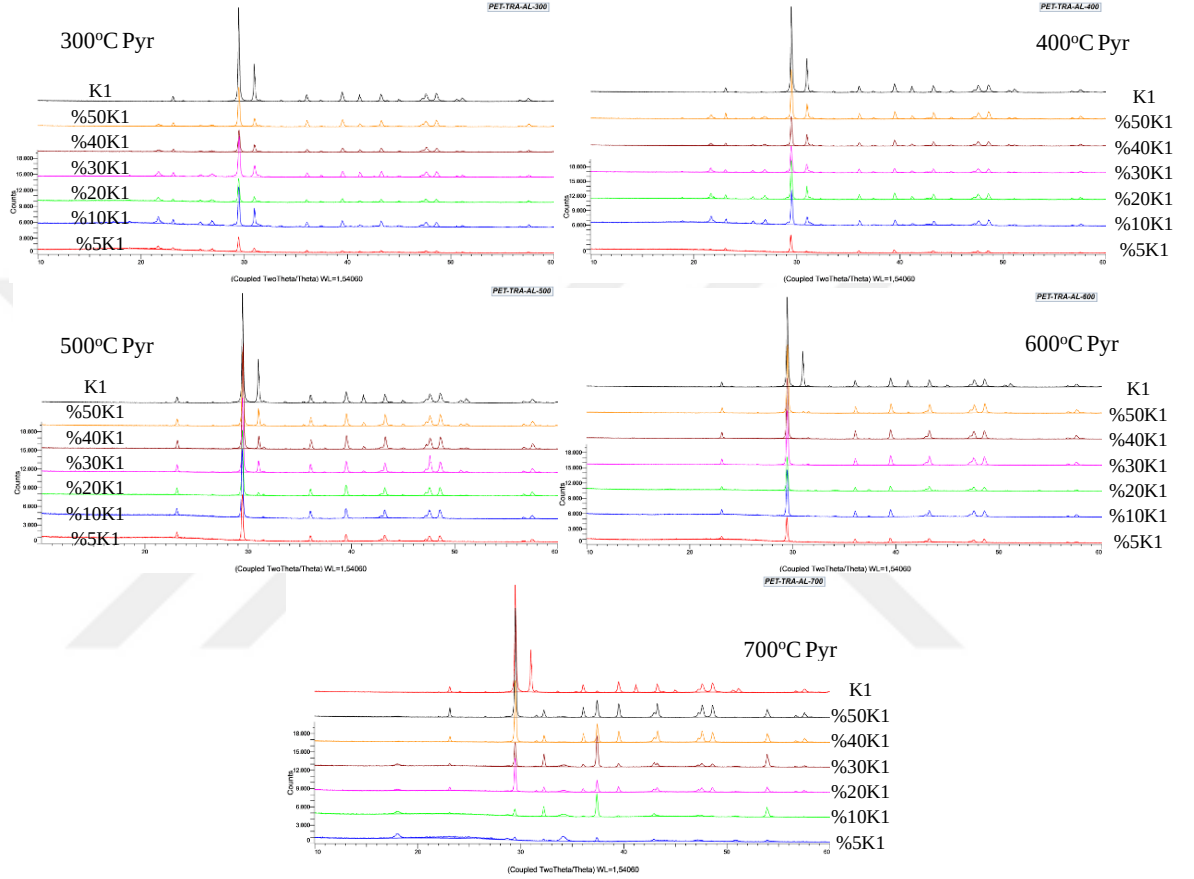
PET atığından elde edilen piroliz koklarının aromatik yapıda oldukları ve piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber PET atık plastiğin zincir yapısının bozulduğu, PP atığının sıcaklıktan çok, K1 dozuna bağlı davranış sergilediği ve kısmen aromatik fakat daha çok alifatik yapıda olduğu tespit edilmiştir.

4.4.4. PET ve PP plastik atıkların K1'li beklemesiz piroliz koklarının minerolojik yapıları

PET ve PP plastik atıklar piroliz edilirken K1 katalizörü de eklendiği için kok ürünlerin yapılarında sadece organik bileşikler değil, K1'in de tamamen veya kısmen bulunması beklenmektedir. Bu yüzden FTIR ile kimyasal yapıların belirlenmesinden sonra yapılarında görülen katalizör varlığının Rigaku Marka SmartLab Model XRD yöntemi ile kok numunelerine yapılan analiz sonucu XRD paternleri elde edilmiştir (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17).

Literatürde PET için 2θ derecelerinde difraksiyon pikleri şöyle rapor edilmiştir: (0-11) = 16.3°, (010) = 17.5°, (-111) = 21.5°, (110) = 22.7°, (100) = 26.1° ve (1-11) = 27.65° (Mayoral vd., 2013; Alexiou vd., 2020). PET+%10K1 XRD paterninde 300°C piroliz kokunda, PET içerisindeki, kontaminantlardan kaynaklı olduğu düşünülen piklerin 2θ = 18.8° (NiSeO₄.6H₂O), 21.7° (C₃H₄O)_n ve 25.7° (C₆H₆N₂S₂)'nin artan piroliz sıcaklıklarında muhtemelen bozunarak kaybolduğu değerlendirilmiştir (Şekil 4.16). PET atığının TGA bulgularında bozunmanın çoğunluğunun 357-474°C aralığında gerçekleşmesi ile bu bulgu ilişkilendirilmiştir (Çizelge 4.7). PET+K1 karışımlarının piroliz kokları ağırlıklı olarak kalsiyum karbonat (CaCO₃), bunun yanı sıra dolomit (CaMg(CO₃)₂), portlandit Ca(OH)₂, kalsiyum oksit (CaO), kalsit (Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO₃) içermektedir. MgCO₃ ve KNO₂ parçalanması yaklaşık 400°C ve 500°C sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle 500°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında koklarda (Mg_{0.03}Ca_{0.97}) (CO₃) bulunması

azalmakta olup MgCO_3 bozunması sebebiyle geriye CaCO_3 pikleri kalmıştır, KNO_2 'e ise hiç rastlanmamıştır. CaCO_3 bileşiği 700°C 'de bozunmaya başlamakta, 850°C üzerinde tamamen parçalanmaktadır. Bu sebeple 700°C piroliz sıcaklığında $18^\circ\text{-}29^\circ\text{-}34^\circ\text{-}47^\circ\text{-}51^\circ(2\theta)$ civarında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pikleri ve $32^\circ\text{-}37,5^\circ\text{-}54^\circ(2\theta)$ civarında CaO pikleri görülmektedir (Şekil 4.16). Bu sonuçlar FTIR bulgularını da desteklemekte olup kokun yapısında K1'in büyük kısmının parçalanmadan kaldığını göstermektedir.



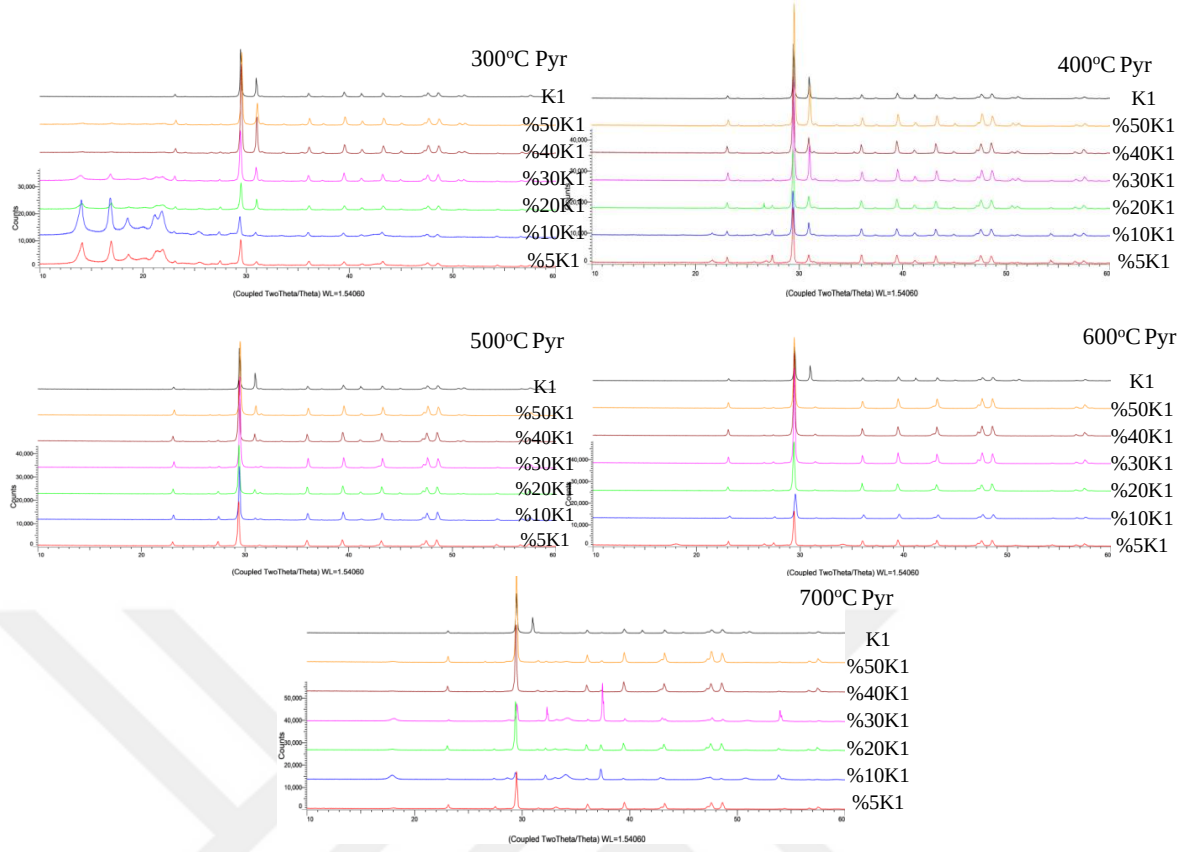
Şekil 4.16. PET +K1 karışımların farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarının XRD paternleri

Park vd. (2019), CaO üzerindeki asitlerin, fenollerin ve karbonil bileşiklerinin, kalsiyum karbonat (CaCO_3) oluşumu ile birlikte ketonlara ve kararlı aromatik hidrokarbonlara dönüştürülebileceğini ifade etmişlerdir. CaCO_3 , daha yüksek sıcaklıklarda CaO ve CO_2 oluşumu ile karbondan arındırılır. Kumagai vd. (2018), farklı bazikliğe sahip CaO katalizörleri üzerinde PET'in katalitik pirolizini gerçekleştirmiş ve güçlü bazikliğe sahip CaO 'nun, PET'in katalitik pirolizi sırasında, reaksiyon sıcaklığını azalttığını, aromatik hidrokarbonların verimini ve dekarboksilasyon reaksiyonunu arttırdığını bildirmişlerdir. Bu, PET'in daha yüksek sıcaklıkta K1 ile katalitik pirolizinin yalnızca ilave aromatik hidrokarbon üretimine yol açabileceğini değil, aynı zamanda

katalizör olarak K1'in genel ömrünü de artırabileceğini doğrulayabilir (Park vd., 2019; Lim ve Kim, 2019).

Literatürde, saf PP'nin monoklinik α kristal faza karşılık gelen $10-30^\circ$ (2θ) aralığında beş belirgin pik gösterdiği ifade edilmektedir (Saujanya ve Radharkishnan, 2001; Wang ve Sheng, 2005). 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde düşük katalizör oranlarında (%5-10) bu pikler gözlenirken artan katalizör oranı ile birlikte piklerin şiddetinin azaldığı ve %40-50 K1 oranlarında tamamen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.17). 400°C ve üzerinde piroliz sıcaklarında PP numunesine ait bu pikler gözlenmemiştir. PP'nin termal olarak bozunmasının polimer yapısına bağlı olarak yaklaşık $300-350^\circ\text{C}$ 'da başladığı ve 400°C civarında hızlı bir termal bozunma gerçekleştiği daha önce de vurgulanmıştı (Klapiszewski vd., 2016; Zheng vd., 2010; Mishra vd., 2012). PP plastiğinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklığın K1 ilavesiyle birlikte daha düşük sıcaklıklara düştüğü ve parçalanmayı hızlandırdığı görülmektedir. Birincil bozunma sıcaklığındaki bu düşüşler katalizör dozuyla doğru orantılı bir şekilde değişiklik göstermese de K1'in pirolitik bozunma reaksiyonlarına etki ettiğini söylemek mümkündür ve artan K1 dozuyla piklerin kaybolması bozunma sıcaklıklarındaki düşüş ile ilişkilendirilebilmektedir. K1 numunesine ait XRD paterninde $20-25^\circ$ (2θ) arasında belirlenen pik ile $30-50^\circ$ (2θ) aralığında belirlenen pikler literatürle uyumludur (Ersoy vd., 2009).

PP atıkların pirolizi sırasında ilave edilen K1 oranının artması ile birlikte kok ürünlerin yapılarında organik karbon bağ yapılarının dışında büyük oranda K1'in bulunması da beklenen bir durumdur. FTIR spektrumlarında 500°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarda sadece K1'e ait bantlar gözlenmiş ve bu sıcaklıklarda elde edilen kokların yapısının çoğunlukla K1'den oluştuğu tespit edilmiştir. XRD sonuçları da bu bulguyu doğrulamaktadır. XRD paternlerine göre K1 katalizör yapının yüksek sıcaklıklara kadar bozunmadan kaldığı görülmektedir (Şekil 4.17). Katalizör XRD paternindeki $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ pikleri (yaklaşık $31^\circ-41^\circ-45^\circ-51^\circ$ (2θ)) 600°C ve 700°C piroliz koklarında MgCO_3 'ın bozunması nedeniyle gözlenmemiştir.



Şekil 4.17. PP+K1 karışımların farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarının XRD paternleri

PP+K1 piroliz kokları ana bileşen olarak CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ve $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})(\text{CO}_3)$ içermektedir. Çalışılan piroliz sıcaklıklarında %40-50 K1 oranlarında; 400 ve 500°C pirolizlerde %30 K1; 600°C de %20-30 K1 oranlarında piroliz sonucunda elde edilen koklarda organik bileşiklere rastlanmamış sadece K1'e ait ana bileşenler belirlenmiştir. Bazı çalışmalarda kok yapılarında belirlenen organik bileşenlerin artan katalizör oranı ve piroliz sıcaklığı ile azalması durumu bu bileşenlerin parçalanarak sıvı faza geçmesiyle ilişkilendirilmiştir. Örneğin bitümlü şistlerle yapılmış bir çalışmada PP piroliz işleminde yüksek sıcaklık nedeniyle, polimerin hidrojen bağlarının kopmasından dolayı ortamda hidrojen verici olarak davranarak sıvı ürün verimini artırdığı vurgulanmıştır (Kutlu, 2010). Jung vd. (2010) atık polipropileni 650-750°C sıcaklık aralığında piroliz işlemine tabi tutmuşlar ve sıvı fazdaki aromatik bileşiklerin piroliz sıcaklığı ile arttığını belirlemişlerdir. Ancak burada elde edilen PP piroliz sıvılarında sıcaklıkla net bir artış söz konusu değildir, 300 derecede çok düşük miktarda elde edilen piroliz sıvıları sonraki derecelerde birbirine çok yakındır. Bunun tersini vurgulayan iki çalışmada da bu tez çalışmasında piroliz koşulları ve katalizörün kimyasal yapısında bir bileşen bulunmamaktadır. Bu durum piroliz koşullarının ve K1 katalizörünün etkisiyle

ilişkilendirilmiştir. 600-700°C pirolizde CaCO_3 'ün bozunmaya başlamasından dolayı Ca(OH)_2 , CaO belirlenmiştir. 600°C'ye kadar olan sıcaklıklar katalizörün bozunmadan kalabildiği sıcaklıklardır.

Her iki atık için K1 organik yapılarında bulunmuş ve dozun artmasıyla artmıştır. FTIR sonuçlarıyla uyumlu bulgular elde edilmiştir. PET piroliz kokuna ait organik bileşikler, sıcaklık ve dozun artmasıyla beraber daha çok parçalandığı ve akışkan faza geçtiği gözlenirken, PP için sıcaklığın değişmesiyle orantılı sistematik bir sonuç gözlenmemiştir. K1 dozunun etkisine bağlı olarak organik bileşenler parçalanmış hatta bazı koşullarda (çalışılmış tüm piroliz sıcaklıklarında; %40-50 K1 oranlarında; 400 ve 500°C piroliz sıcaklığında; %30 K1; 600°C de %20-30 K1) organik bileşiklere rastlanmamış ve sadece K1'e ait bileşenler belirlenmiştir.

4.4.5. PET ve PP plastik atıkların K1'li beklemesiz piroliz koklarının termokimyasal davranışları

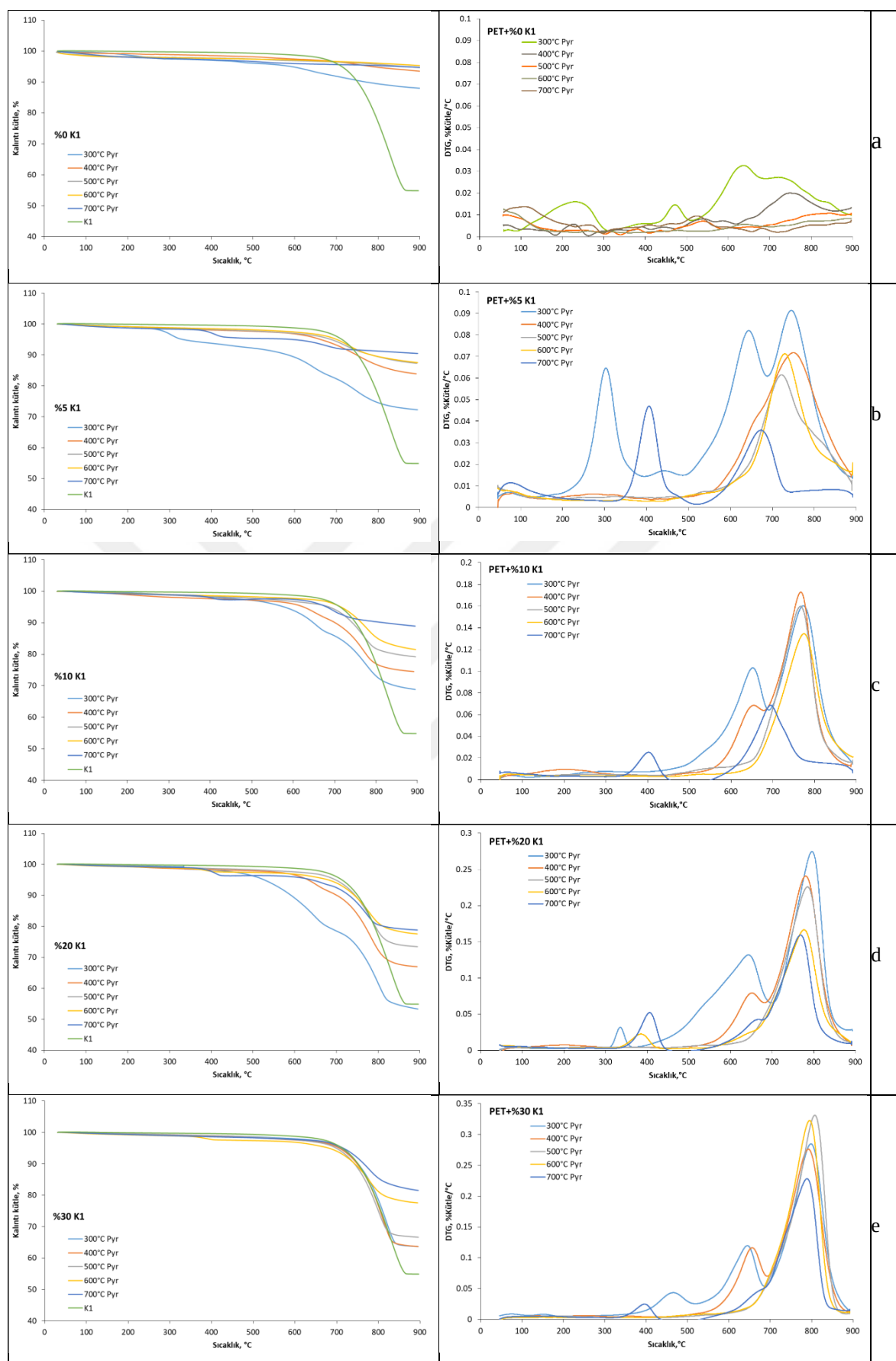
Buraya kadar sunulan bulgularda elementel içeriği, nem, kül, ısı değerleri, kimyasal bağ yapıları, mineralojik içerikleri açıklanmış olan piroliz koklarının termogravimetrik özellikleri TGA-DTG ile belirlenmiştir. İki plastik atığın termogramları K1 dozuna bağlı değişim şeklinde ele alınmıştır (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Bu verilerden çıkarılan TGA bulguları ise tek bir çizelgede birleştirilerek incelenmiştir (Çizelge 4.10). PET+%5 ve %10 K1 doz karışımı piroliz koklarının termal stabilitesi, 400-700°C bozunma sıcaklığı aralığındaki PET kokundan biraz daha yüksek olmasına rağmen, DTG eğrilerinden bozunmanın temel reaksiyonunun 700-800°C aralığında gerçekleştiği ve TGA eğrilerinden 900°C'de kalıntı yüzdesinin atık PET kokuna yakın olduğu söylenebilmektedir (Şekil 4.18). Bu, K1'in PET'in bozunması üzerinde katalitik bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. İşlem görmemiş PET ve PET+K1 ham karışımlarından K1 karışımli PET atık piroliz koklarının stabilitesinin yüksek olması beklenen bir durumdur (Şekil 4.18) (Çizelge 4.8). 300°C'de elde edilen piroliz kokun diğer sıcaklıklara kıyasla daha düşük termal stabiliteye sahip olması, PET plastiğin termal parçalanmasının daha başlamamış ve bu sıcaklıkta elde edilen kokun eriyik PET olduğundan ve kok olarak düşünülmemesi gerektiğinden kaynaklıdır. Öyle ki ilk bozunma fazı yaklaşık 300°C'de başlamış, ikincil bozunma aşaması ise yaklaşık 590°C'de devam ederek 800°C'de tamamlanmış ancak DTG eğrilerinden görüldüğü gibi bu sıcaklıkta bir bozunma reaksiyonu, belirgin bir pik bulunmamıştır ve ayrıca bu sıcaklık için FTIR ve XRD analiz

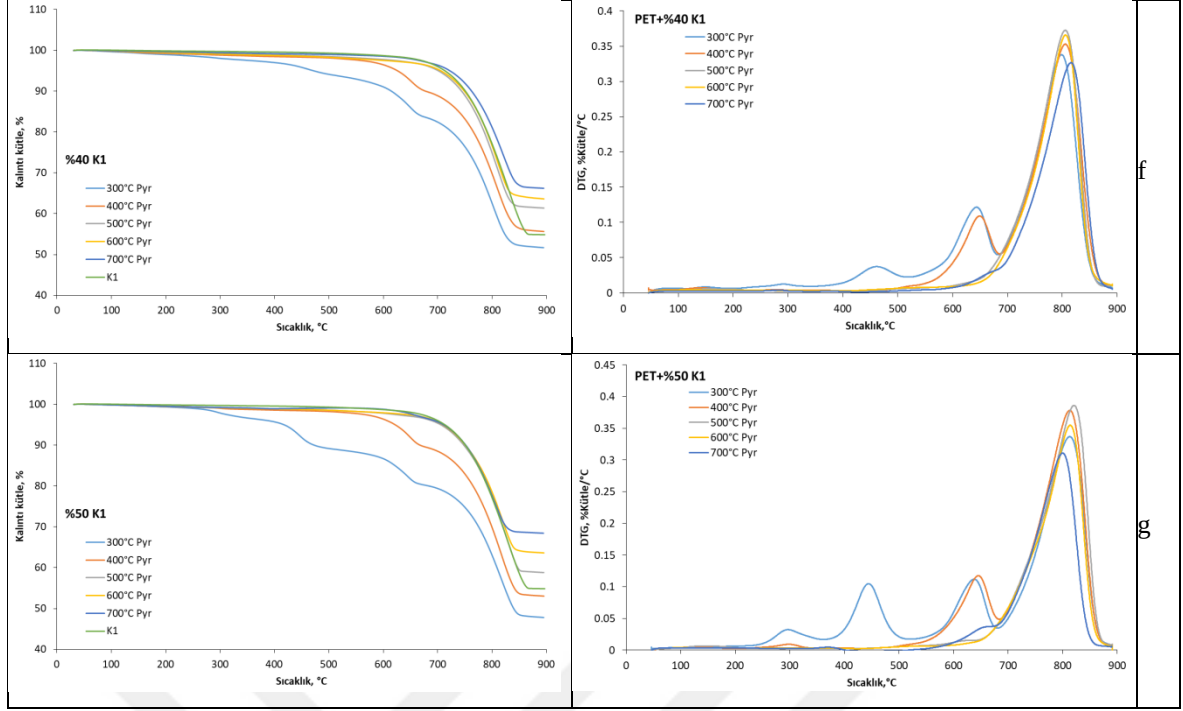
sonuçları da bu durumu desteklemiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber piroliz kokunun aromatikliği artmış ve böylelikle daha fazla organik yapının ayrılmasına neden olmuştur. K1'in kok içerisinde kalmış olmasıyla piroliz sıcaklığının 400°C ve üzerine çıkarılması kokların termal dayanım stabiliteleri artmıştır (Şekil 4.18). K1'in etkisi ise 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen PET piroliz koku K1 katalizörünün kalıntı yüzdesine yakın bulunmasına rağmen, K1 dozunun artmasıyla beraber PET piroliz kokunun termal bozunma kalıntı yüzdesi %68.5-%47.8 arasında değişmesiyle açıklanabilir.

300°C piroliz sıcaklığında PET'in katalitik pirolizi için bu bulgular doğrultusunda bu sıcaklığın pirolitik reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli sıcaklık olmadığı K1 katalizörünün etkisi olsa da halen pirolitik reaksiyonlar tamamlanamadığı için bu sıcaklıkla yapılan çalışmaların bu tez çalışması için ideal olmadığı ve beklemeli piroliz deneylerinde bu sıcaklığın kullanılmayacağı sonucuna varılabilir.

Diğer çalışılan piroliz sıcaklıklarında ise tüm sıcaklık türleri için durum hemen hemen aynı şekilde gerçekleşmiş ve K1'in artmasıyla birlikte piroliz kokunun kalıntı yüzdesinde düşüş gözlemlenmiştir. Oysa Çizelge 4.8'de işlem görmemiş PET atığının K1'li karışımlarında K1 dozu arttıkça termal dayanım artarak, kalıntı yüzdesi artmıştı. Bu durum K1'in PET atığı ile piroliz edilerek katalitik görevini gerçekleştirdiğinin kanıtıdır. Pirolitik koklarda %10 K1 varlığındaki piroliz koku, K1'in yüzde kalıntısından fazla, %20 K1-30 K1 dozunda K1'in kalıntı yüzdesine yaklaşmış ve %40-50 K1 oranlarında ise K1'in yüzde kalıntısından da düşük değerler elde edilmiştir.

PET+K1 karışımlarının termogramlarında K1 dozu arttıkça bozunma sıcaklığı çok az ötelenmekte ve yüzde kalıntı da artmaktadır. K1'in kendisi TGA'da 700°C'ye kadar hemen hemen hiç bozunmadan kalmakta ve kütle kaybı %1-2'yi geçmemektedir. Ancak 700°C'den sonra 850°C'ye kadar neredeyse %50'ye kadar bozunmaktadır. Bu sebeple, K1'in piroliz üzerine etkisini yorumlamak için bozunma sıcaklığından önceki sıcaklık olan 600°C'ye kadarki TGA verilerine bakılırsa PET atığı ve PET+K1 karışımlarının bozunmalarını tamamlamış olduğu gözlemlenebilir (Şekil 4.18)(Çizelge 4.10).





Şekil 4.18. PET atığının farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG termogramları: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu g) %50 K1 dozu

400°C-700°C piroliz sıcaklıklarında ve tüm katalizör dozlarında elde edilen kokların esas bozunmalarının yaklaşık 600°C'den başlaması bu sıcaklıklarda pirolitik kok oluşumunu göstermektedir. DTG termogramları incelendiğinde 400°C ve üzeri piroliz sıcaklıklarında K1'in reaksiyon hızı üzerine etkisi olduğu görülmektedir (Şekil 4.18). 600-900°C arası TGA sıcaklıklarında numune kütle kaybındaki sistematik azalma, K1 katalizörünün bu sıcaklık arasında bozunmaya başlamasından kaynaklı olduğu ve Şekil 4.18 incelendiğinde K1 ile paralel şekilde piroliz kok eğrilerinin elde edilmesinden anlaşılmaktadır. K1'in eklenmesiyle beraber bütün piroliz sıcaklıkları için piroliz kokların termal dayanımları, BBS ve İBS değerleri K1 dozunun artmasıyla beraber artmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. PET+K1 ve PP+K1 karışımlarının pirolizinden elde edilen kokların termogravimetrik bulguları

Numune		Termal dayanım değerleri						900 °C'da kalıntı (%)
Türü	Katalizör dozu	Sıcaklık	*BBS	*İBS	T ₅	T ₁₀	T ₅₀	
PET – K1-5°C/dk Beklenmesiz piroliz kokları	%0	300	250.0	475.0	610.0	760.0	-	69.9
		400	246.7	548.9	786.3	-	-	93.5
		500	295.0	580.0	885.0	-	-	91.0
		600	290.0	631.9	-	-	-	95.3
		700	295.0	650.0	-	-	-	92.5
	%5	300	300.5	502.3	578.7	648.6	-	68.5
		400	350.1	561.6	661.8	748.0	-	83.9
		500	397.5	586.2	687.1	783.9	-	87.3
		600	419.9	607.8	700.5	783.4	-	87.5
		700	368.8	600.5	593.8	-	-	90.5
	%10	300	300.5	579.8	578.7	648.6	-	68.5
		400	466.1	677.8	625.2	701.4	-	74.5
		500	630.2	-	686.9	742.8	-	79.2
		600	601.7	-	715.3	764.9	-	81.5
		700	566.1	-	596.1	688.6	-	81.0
	%20	300	315.3	709.2	526.9	591.2	-	53.3
		400	460.5	686.8	632.2	700.8	-	66.9
		500	640.9	-	698.1	744.7	-	73.4
		600	606.0	-	680.4	743.1	-	77.5
		700	627.8	-	640.8	729.9	-	78.8
	%30	300	314.1	752.1	478.1	609.5	-	54.4
		400	450.0	689.7	622.6	669.6	-	60.7
		500	647.1	-	701.5	747.5	-	65.4
		600	627.0	-	698.3	742.4	-	66.6
		700	636.5	-	682.2	740.0	-	73.3
	%40	300	379.1	676.3	472.2	614.9	-	51.7
		400	523.3	686.3	626.0	677.9	-	55.6
		500	629.2	-	701.0	743.7	-	61.3
		600	631.7	-	705.7	748.7	-	63.6
		700	639.9	-	722.1	762.3	-	66.2
	%50	300	297.5	585.3	417.7	473.2	839.5	47.8
		400	572.9	709.4	621.8	667.8	-	53.1
		500	633.3	-	705.6	747.9	-	58.8
		600	641.8	-	709.7	751.0	-	63.6
		700	629.9	-	710.7	751.4	-	68.5
PP – K1-5°C/dk Beklenmesiz piroliz kokları	%0	300	350.5	379.2	372.4	562.3	>900	63.9
		400	425.4	489.3	37.9	79.1	>900	74.0
		500	614.5	699.7	645.1	717.2	>900	84.1
		600	>900	>900	45.5	72.6	>900	77.6
		700	>900	>900	825.7	>900	>900	92.6
	%5	300	391.9	505.7	276.0	364.1	>900	15.7
		400	493.2	816.9	574.5	642.5	>900	57.4
		500	736.0	835.5	571.8	704.6	>900	54.5
		600	700.1	850.1	738.3	776.4	>900	70.4
		700	562.4	789.8	558.7	580.7	>900	52.7
	%10	300	345.0	494.5	352.5	385.8	>900	9.8
		400	570.1	780.6	278.2	576.5	>900	55.3
		500	669.5	813.8	693.4	731.9	>900	64.1
		600	658.9	796.7	648.2	707.9	>900	61.3
		700	586.7	732.7	656.5	729.6	>900	85.8

%20	300	394.1	500.3	312.0	405.0	611.9	29.2
	400	619.9	844.0	688.0	731.2	>900	55.7
	500	607.9	827.5	679.3	720.6	>900	57.6
	600	602.4	839.0	702.2	743.2	>900	58.5
	700	607.2	809.1	677.5	728.1	>900	65.0
%30	300	332.6	479.6	271.1	341.9	478.4	25.2
	400	675.5	870.5	686.4	737.6	>900	55.2
	500	698.3	845.5	708.6	745.1	>900	58.3
	600	705.0	858.7	719.9	756.5	>900	58.9
	700	702.1	777.6	742.4	>900	>900	29.4
%40	300	692.4	830.8	246.2	320.4	799.0	41.7
	400	709.9	866.6	702.8	742.3	>900	55.0
	500	740.9	>900	744.3	788.0	>900	57.5
	600	731.5	871.3	713.1	752.4	>900	57.8
	700	725.3	872.8	730.3	765.6	>900	59.5
%50	300	738.1	855.0	282.9	378.4	820.8	51.7
	400	716.4	869.4	680.3	740.2	>900	54.0
	500	708.6	887.2	719.0	764.1	>900	56.7
	600	717.5	864.9	723.3	759.9	>900	58.6
	700	708.9	877.1	732.7	770.3	>900	60.7

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

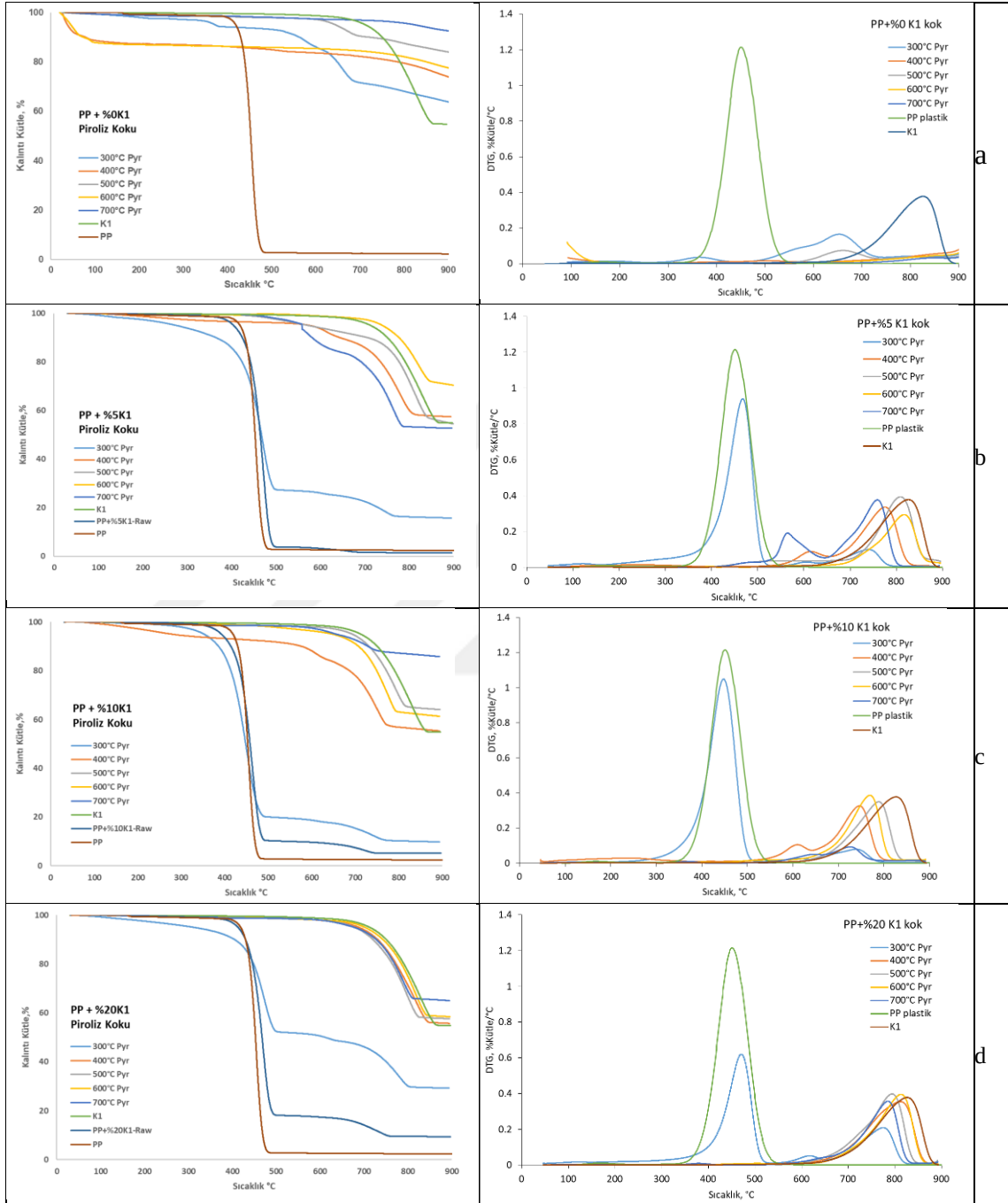
**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı,

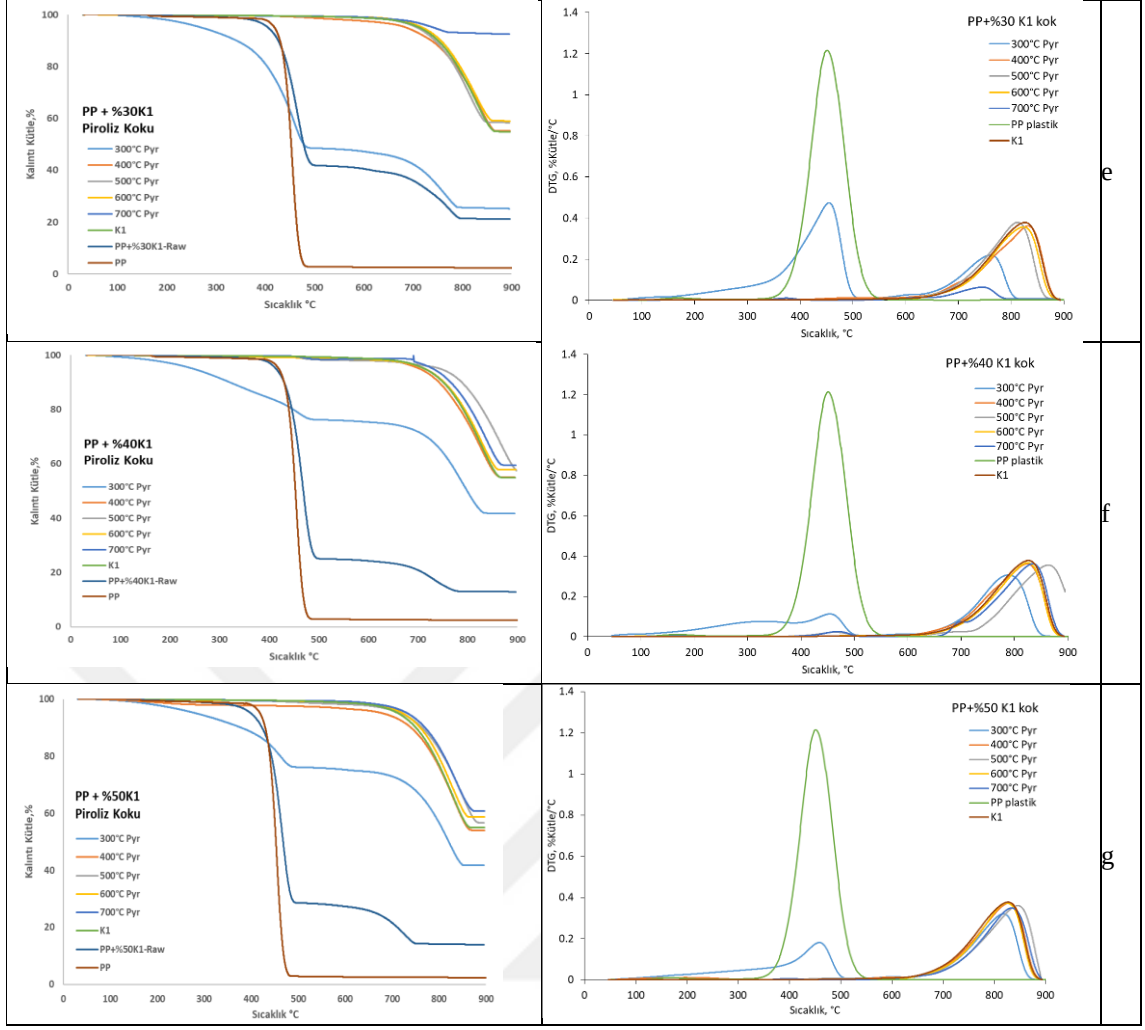
T₅, 10, 50: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

T₅ ve T₁₀ değerleri 700°C'lik piroliz sıcaklıklarında elde edilen kok ürün için diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni FTIR analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi, uçucu fraksiyonun bu sıcaklıkta kok yapısından ayrılmasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 4.14). Bu tüm K1 dozları için geçerli bir durumken aynı zamanda, yüksek piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının daha inert halde olduğunun ve dolayısıyla bozunabilen grupların miktarının azaldığının, termal kararlılığın arttığının bir göstergesidir. Öyle ki, %50 bozunmanın (T₅₀) tespit edilmemesi, kokların çok yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu doğrulamaktadır (Çizelge 4.10). 500,600,700°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen kokların termogram değerleri hemen hemen benzerlik göstermektedir. %30-50 arası K1 dozunun bu sıcaklıklar için termal kararlılık açısından uygun olduğu tespit edilmiştir. Ancak zaman ve enerji maliyeti düşünüldüğünde 500°C sıcaklık çalışmaları, PET+K1 piroliz sıcaklığı için daha fizibil olmaktadır.

K1'in katalitik etkisi, PP'nin termal pirolizinden elde edilen piroliz kokunun PP+K1 çalışmasından elde edilen piroliz kokuna kıyasla daha yüksek kalıntı yüzdesi gözlemlenmesiyle doğrulanabilmektedir. Öyle ki PP atığın ham hallerinin K1'li karışımlarının TGA sonuçlarında K1 dozu arttıkça yüzde kalıntının K1'in yüzde kalıntı değerine yaklaşmaya başladığı tespit edilmişti (Çizelge 4.8). Bu durum K1'in PP ile beraber pirolizinde katalizör görevini yerine getirdiğini göstermektedir (Şekil 4.19). 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen termal grafik eğrileri diğer piroliz sıcaklıklarına

kıyasla daha farklı çıkmıştır. Hatta hem TGA hemde DTG’de gözlemlenen, ham PP+K1 karışımı ve ham PP’ye yakın eğriler oluşmuştur. Bu durum PP atığın termal parçalanma sıcaklığıyla açıklanabilir (Bölüm 4.4.1).





Şekil 4.19. PP atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz koklarının piroliz sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG termogramları: a) %0 K1 dozu; b) %5K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu

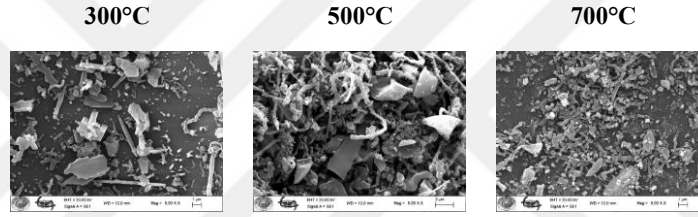
400°C ve üzeri sıcaklıklarda ise termal grafik eğrileri özellikle %20 K1 dozu ve sonrası için uyum içinde olmuştur. Sıcaklığın ve katalizörün etkisi net bir şekilde burada da görülmektedir (Şekil 4.19). PP'nin termal piroliz kokları için, piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber BBS, İBS ve T_5 , T_{10} ve T_{50} değerlerin arttığı gözlemlenmiş ve termal kararlılık noktasına ulaşmıştır (Çizelge 4.10). Bu durum, FTIR spektrumlarında 300-400°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen koklarda gözlemlenen, 1600 cm^{-1} bandında oluşan aromatik bileşiklerin, daha yüksek sıcaklıklarda tespit edilememesiyle açıklanabilir (Şekil 4.15). Aynı şekilde bu durum K1 katalizörünün artmasıyla beraberde gözlemlenmiştir. 300°C piroliz sıcaklığında bazı K1 dozlarında elde edilen kok numuneleri hariç, %50 oranında kütle kaybına uğramaları için 900°C'den daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşmaları gerektiği de Şekil 4.19'dan anlaşılmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda elde edilen piroliz kokları bünyelerindeki organik bileşikler daha yüksek oranda kaybederek inorganik bir yapıya dönüşmüş ve termal açıdan daha kararlı hale gelmişlerdir. Benzer yapıdaki mineral katalizörlerin kullanıldığı PP pirolizi çalışmalarında da bu durum büyük ölçüde gözlenmiştir (Saha vd., 2008; Covarrubias vd., 2010). K1 dozunun artmasıyla beraber PP+K1’de elde edilen piroliz koklarının aynı sıcaklıkta bile BBS ve İBS değerlerinde artış gözlemlenmiştir (Çizelge 4.10). Örneğin, 300°C piroliz sıcaklığı için, %5 ve %50 K1 dozlarında BBS ve İBS değerleri sırasıyla; 391°C ve 505°C’den 738°C ve 854°C olacak şekilde değişmiştir ve bu durum K1 dozunun artışı ile elde edilen piroliz koklarının termal dayanımını doğrudan arttırdığının göstergesidir ve diğer piroliz sıcaklıkları içinde aynı durum söz konusudur (Çizelge 4.10). PP+K1 piroliz koklarının T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri ise, BBS ve İBS kadar piroliz sıcaklığı veya K1 dozuyla doğru orantılı bir şekilde artış göstermemiş olsa da, 500,600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.10). Polimerlerin mineral katalizörlerle (Ca, Ni, Zn gibi elementler ve bunların bileşikler) beraber katalitik piroliz çalışmalarında, piroliz sıcaklığının artmasıyla pirolitik kok ürün yapıların mineral içeriğinin zenginleştiği ve termal olarak daha dayanıklı hale geldikleri bildirilmiştir (Lin ve Yen, 2005; Akubo vd., 2019). Sonuç olarak bu çalışmada da CaCO₃ içeriğince zengin K1 katalizörü ile gerçekleştirilen katalizörlü piroliz çalışmalarından elde edilen piroliz kokları, katalizör dozunun artmasıyla beraber daha kararlı hale gelmiş ve piroliz sıcaklığının artmasıyla bozunma eğimlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

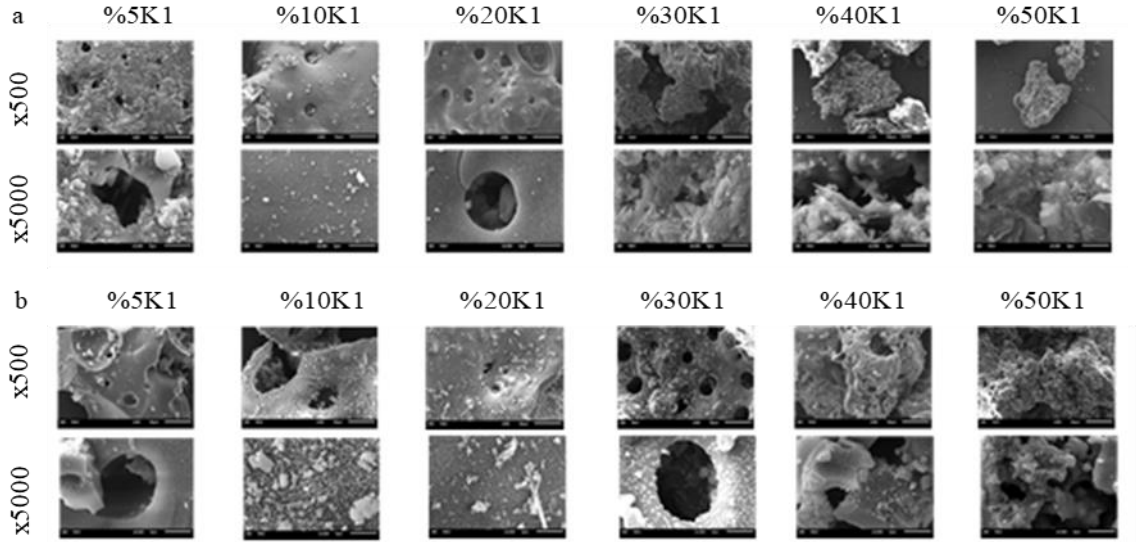
PET ve PP atıkların K1 karışımı piroliz kokların termal davranışlarında yüzde kalıntı değerleri iki atık içinde çok farklı olmasa da PET atığının PP’ye kıyasla daha yüksek çıkması beklenen bir durumdu (Çizelge 4.8). PET atığı için 300°C piroliz sıcaklığında yapılan katalitik piroliz çalışmalarında PET’in daha halen bozunmaya devam ettiği tekrar belirtilmiştir. PP atığı içinse bu sıcaklıktaki davranış K1 katalizörün eklenmesiyle biraz daha farklı sonuçlar vermiş ve ilgi çekici kılınmıştır. PET atığından elde edilen pirolitik kokların, K1 katalizörü ve sıcaklık etkisi PP atığından elde edilen pirolitik koklarla yapılan çalışmalara kıyasla daha az uyumluluk içinde olduğu Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da gözlemlenmiştir. PP atığından elde edilen pirolitik koklar %20 K1 dozundan sonrası için birbirleriyle farklı sıcaklıklarda uyum yakalarken PET atığı için elde edilen kok numunelerinde bütün katalizör dozlarında gözlemlenmiştir.

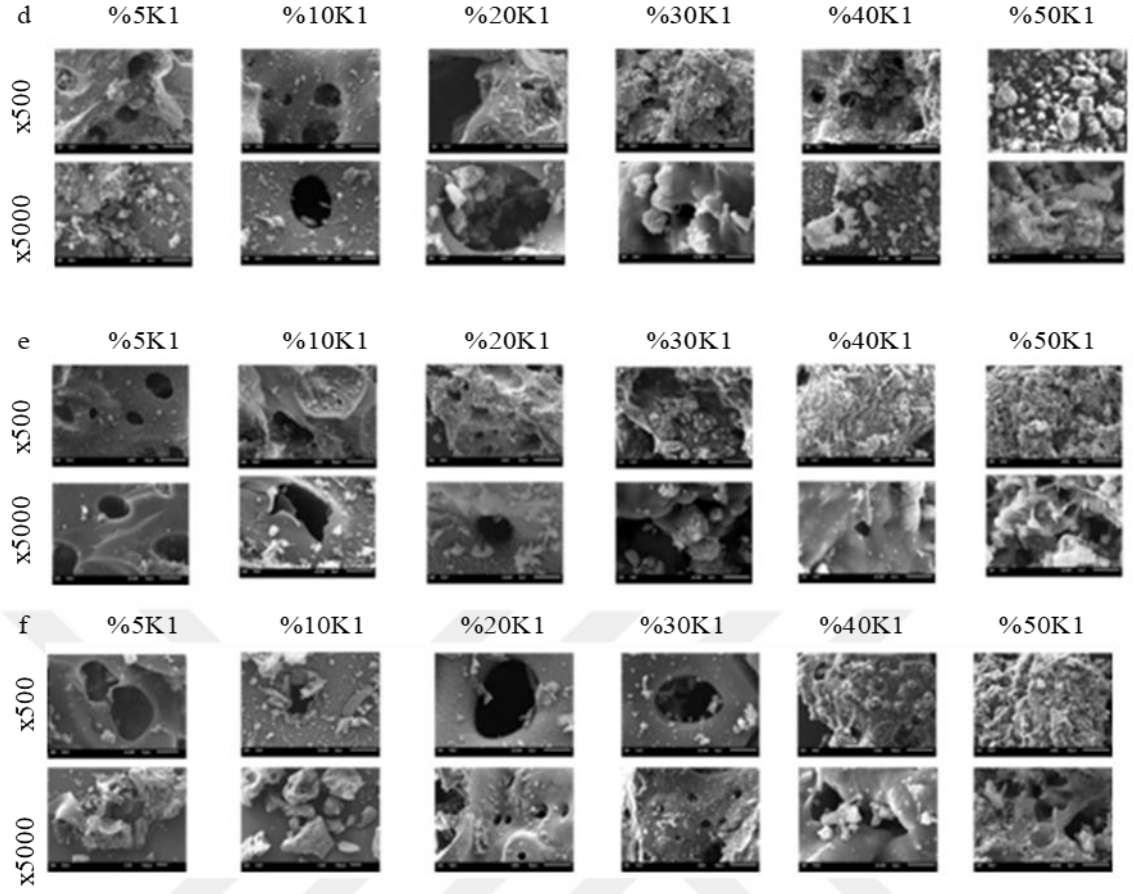
4.4.6. PET ve PP plastik atıkların K1'li beklemesiz piroliz koklarının yüzey morfolojik yapıları

PET, PET + K1 ve PP, PP+K1 piroliz koklarının değişen katalizör oranları ve piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.20; Şekil 4.21'de ve Şekil 4.22; Şekil 4.23'te verilmiştir. TMC'ler düzensiz bir yapıya sahip aglomeratlar oluşturmuşlardır. TMC yapısında $Al(OH)_3$ bulunduğundan yumaklar meydana gelmektedir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla PET liflerinin boyunun kısaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum PET'in sıcaklıkla beraber parçalanma reaksiyonlarının arttığını göstermektedir (Şekil 4.21). PET'in katalizörsüz piroliz koklarının SEM görüntüleri ile katalizörlü piroliz kok görüntülerinde farklılıklar mevcuttur. Bu durum K1 katalizörünün etkisinin olduğunun bir başka kanıtıdır (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21).



Şekil 4.20 300°C,500°C,700°C piroliz sıcaklıklarında PET piroliz kokunun x5000 büyütmede görüntüleri.



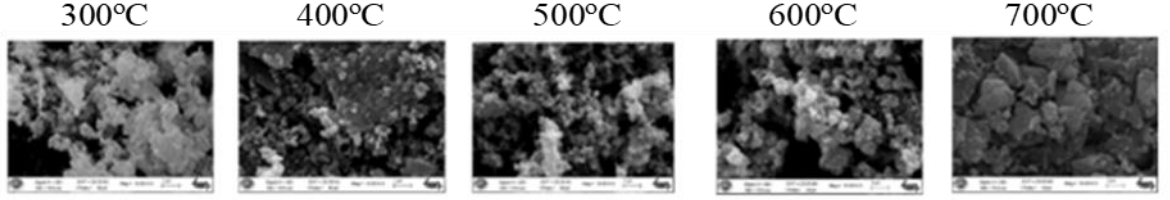


Şekil 4.21. 300 °C (a),400°C (b), 500°C(c),600°C(e),700°C (f) piroliz sıcaklıklarında PET+%5-50 aralığında K1’li piroliz koklarının farklı büyütme ölçeklerinde yüzey görüntüleri.

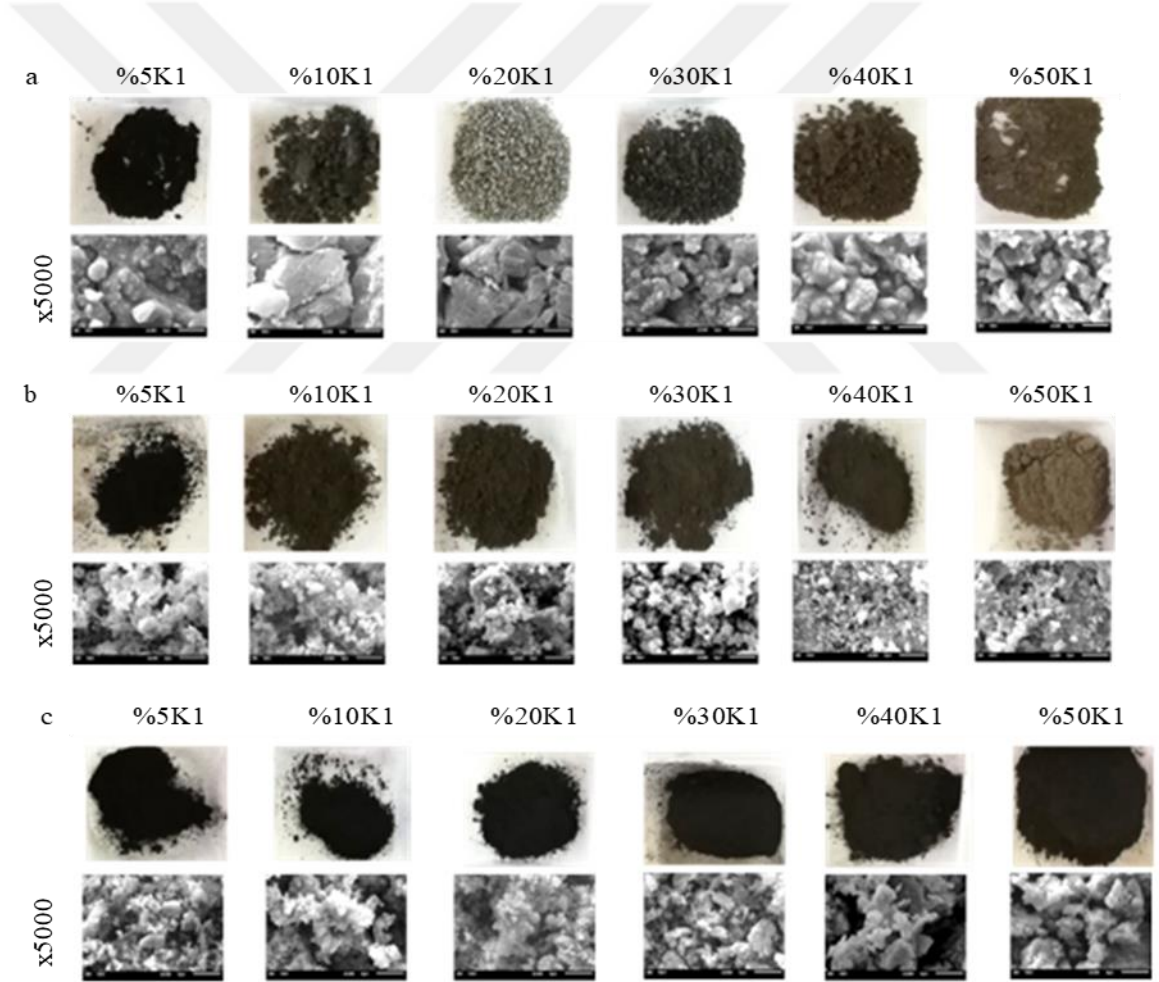
FTIR ve XRD bulgularında da bahsedildiği gibi PET 300°C piroliz sıcaklığında daha piroliz reaksiyonları yeni başladığından ve elde edilen kokun pirolitik kok ürünü olmadığından diğer sıcaklıklara kıyasla daha farklı sonuçlar elde edilmiştir. SEM görüntülerinde de PET atığın K1 ile eriyik halinin görüntüleri gözlemlenmiştir. 400°C ve üzerindeki piroliz sıcaklıklarında gözenek büyüklüklerinde önemli ölçüde değişimler mevcut olduğu K1 dozunun %30’dan yukarısında daha fazla pürüzlülüğün arttığı görülmüştür (Şekil 4.21). K1 oranı arttıkça çalışılan bütün sıcaklık parametrelerinde, kokların yüzeyinde iyi gelişmiş dairesel ve düzensiz şekilli gözenekler ve hatta çoğunda 'mağara' olarak tanımlanan büyük boşluklar görülmemeye başlanmıştır. PET atığın SEM görüntülerinde K1 ve sıcaklığın etkisi gözenek yapılarını değiştirmiştir. K1 içeriğinde CaCO_3 barındırması ve özellikle yüksek katalizör dozlarında PET’in yüzey morfolojisinde de daha fazla gözükmeye başlaması K1’in katalizör etkisinin olduğunu göstermektedir.

PP plastik atığının 500°C piroliz sıcaklığına kadar olan piroliz koklarında gözle görülebilir şekilde değişimler mevcut olmuştur ve bu değişimler fotoğraflanıp, SEM

görüntüleriyle beraber Şekil 4.23'te sunulmuştur. PP atığının K1 karışımı piroliz koklarının yüzey morfolojisinin daha iyi anlaşılabilmesi için PP atığının katalizörsüz piroliz kokları SEM görüntüleri 114Y116, Yel, 2018, çalışmasından faydalanılarak bu çalışmada incelenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. PP atığının katalizörsüz piroliz kok ürün x10000 büyütülmüş SEM görüntüleri, 114Y116, Yel, 2018 uyarlanmıştır.



Şekil 4.23. 300°C(a), 400°C (b), 500 (c) piroliz sıcaklıklarında PP+%5-50 aralığında K1'li piroliz koklarının x5000 büyütmede yüzey görüntüleri ve gerçek kok görüntüleri.

Katalizörsüz çalışmada daha pürüzlü yapıda kok elde edilmişken, K1 etkisiyle pürüzlülüğün azaldığı, parçacıkların birbiri ile ergimiş şekilde ve gözeneklerin bundan

dolayı daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde PP'nin pirolizi ve termal bozunması üzerine yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi, PP'nin termal olarak bozunması polimer yapısına bağlı olarak yaklaşık 300-350°C'da başlamakta ve PP, kok oluşumu olmadan 400-470°C'nin altında hızlı bir termal bozunma göstermektedir (Klapiszewski vd., 2016; Zheng vd., 2010). Diğer bir çalışmada, PP'nin parçalanmaya başladığı ilk sıcaklık 283°C, son parçalanma sıcaklığı ise 483°C olarak rapor edilmiştir (Mat-Shayuti vd., 2016). Niemczyk vd., (2018) ise PP'nin %5 ve %50'nin bozunduğu sıcaklıkların, sırasıyla 383.7°C ve 451.5°C olduğunu bildirmişlerdir. 300°C piroliz kokunun SEM görüntüsünün diğer piroliz sıcaklıklarına göre daha farklı olması ve daha fazla ergimiş yapıya benzer bir görüntü olması, bu sıcaklıkta PP'nin tamamının bozulmamasından dolayı olduğu düşünülebilir. Fakat K1 dozunun artmasıyla beraber kok yapının değiştiği gözlemlenmiş ve gözenekliliği artmıştır. Ayrıca piroliz çalışmaları sırasında PP atığının düşük sıcaklık ve düşük K1 dozlarıyla beraber piroliz kokunun daha yapışık ve koktan ziyade erimiş plastiği andırdığı deneysel çalışmalar esnasında gözlemlenmiş ve fotoğraflanarak burada sunulmuştur (Şekil 4.23'a). Öyle ki 300°C piroliz sıcaklığında K1 dozunun artmasıyla kok ürün yapısı ve hatta renkte değişmiştir. %20K1 dozunda 300°C piroliz sıcaklığında K1 dozunun kok içerisinde kaldığının belirgin bir örneği de sunulmuştur (Şekil 4.23'a). 400°C piroliz sıcaklığının farklı K1 dozunda yapılan çalışmalarının kok ürünlerinde de 300°C sıcaklıkla benzer özellikler göstermiştir fakat daha düşük katalizör dozlarının piroliz kokuna etki ettiği de hem SEM görüntüleri hem de numune fotoğraflarıyla desteklenmektedir (Şekil 4.23'b). 500°C piroliz sıcaklıklarında değişen K1 dozlarıyla beraber piroliz kokların SEM görüntüleri birbirine yakın olup 600-700°C piroliz sıcaklıklarıyla benzer görüntüler elde edilmiştir (Şekil 4.23'c). Bu sıcaklıklarda PP atığından ziyade K1'in SEM görüntüleriyle benzerlik göstermektedir (Şekil 4.1). Koklardaki agregalar daha küçük olup gözenekler daha fazladır. Bu da bu kokların yapısında PP'den oluşan koka göre katalizör miktarının daha fazla olması ile açıklanabilir. Ayrıca, piroliz sıcaklığı arttıkça kok oranında azalma görülmesi de PP'nin daha fazla parçalanmasını göstermektedir. Bunun nedeni, PP'nin dallanma yapısı nedeniyle kolay parçalanabilen bir poliolefin olmasıdır (Metecan vd., 2005). Diğer bir neden, C-C bağlarının termal bölünmesini teşvik eden polipropilen zincirlerinde bulunan üçüncül karbonların daha yüksek oranı olabilir (Aguado vd., 2000).

PET+K1 ve PP+K1 piroliz koklarının inorganik içeriği, nem, kül içeriği, ısıl değerleri ve termal davranışları, kimyasal ve minerolojik özellikleri ve yüzey morfolojileri Bölüm 4.4 başlığı altında incelenmiştir. PET için 300°C piroliz sıcaklığında

kok ürün incelendiğinde, pirolitik koşulların tam anlamıyla gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bu sıcaklık PET için beklemeli piroliz deneylerinde kullanılmayacaktır. PP atığı içinse 300°C sıcaklık her ne kadar piroliz reaksiyonları için erken bir sıcaklık olsa da K1 dozunun etkisiyle etkileyici sonuçlar ortaya çıkardığı özellikle göze çarpmıştır.

4.4.7. PET+K1 ve PP+K1 beklemesiz piroliz sıvılarının kimyasal bileşenleri

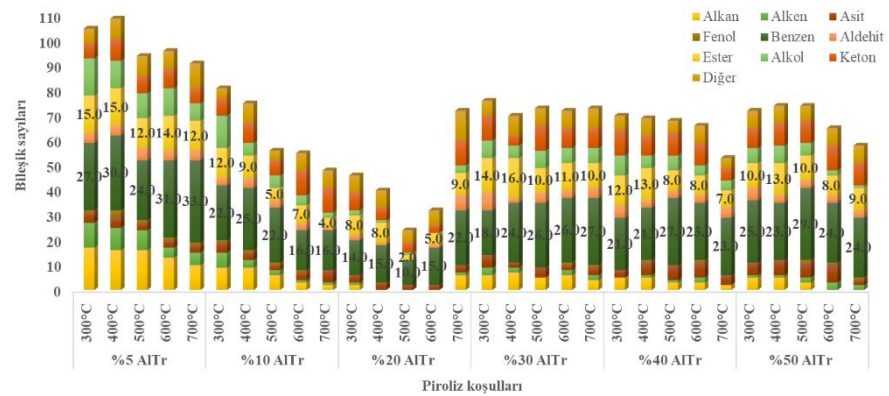
PET+K1 piroliz sıvılarında kimyasal yapıların detaylı kalitatif tespiti için ekstraksiyon (1 ml sıvıya ve yaklaşık 2 gr oligomerlere 10 ml n-hekzan yıkaması) sonrası GC-MS taraması yapılmıştır. Bu tarama ile belirlenen bileşenlerin genel değerlendirmesi 10 grupta yapılmıştır ve temel olarak bulunan organik bileşen grupları; alkan, alken, asit, fenol, benzen, aldehit, ester, alkol, keton ve diğerleridir. Alkan, alken ve fenol gruplarında ihmal edilecek düzeyde sayı ve çeşitlilik gözlenmiş ve tüm koşullarda ortak bir bileşik olarak tespit edilmemişlerdir. Fenol ve türevleri grubundan sadece fenol (C_6H_5OH) düşük K1 dozu ve düşük piroliz sıcaklığında veya yüksek K1 dozu yüksek piroliz sıcaklığında olan numunelerde görülmüştür. Asit, ester, alkol, keton, aldehit ve diğerleri gruplarında benzen ve benzen türevlerine kıyasla daha az bileşen gözlemlenmiştir (EK 6). PET atığının farklı K1 dozlarıyla elde edilen piroliz sıvılarının çoğunluğunda gözlenen asit bileşikler Benzoic acid, anhydride ($C_{14}H_{10}O_3$); Benzoic acid ($C_7H_6O_2$); Benzoic acid, ethyl ($C_9H_{10}O_2$); 4-Vinylbenzoic acid ($C_9H_8O_2$); 4-n-Propylbenzoic acid ($C_{10}H_{12}O_2$); Benzoic acid, 4-methyl ($C_8H_8O_2$) iken aldehide grubunda Benzaldehyde (C_7H_6O) hemen hemen tüm numunelerde gözlenmiştir (EK 6). Diğerleri grubunda numunelerin çoğunda görülen ortak bileşenler 9H-Fluorene ($C_{13}H_{10}$); Cyclododecyne ($C_{12}H_{20}$); 9H-Fluorene, 4-methyl ($C_{14}H_{12}$); 9H-Fluorene-9-one ($C_{13}H_8O$); 5-Ethyl-5-phenylhydantoin ($C_{11}H_{12}N_2O_2$); 9H-Fluorene, 9-Methyl ($C_{14}H_{12}$); 9H-Fluorene, 9-phenyl ($C_{19}H_{14}$) olarak gözlenmiştir. Piroliz sıvılarında en fazla sayı ve çeşitlilikte benzen ve türevlerinin varlığından sözedilebilmektedir. Bunlar; Benzene, methyl (C_7H_8); Benzene, ethyl ($C_{10}H_{12}$); Benzene, butyl ($C_{10}H_{14}$); Styrene (C_8H_8); Methyl diphenylmethane ($C_{14}H_{14}$); Naphthalene ($C_{10}H_8$); Naphthalene, 1-methyl- ($CH_3C_{10}H_7$); Naphthalene, 1-phenyl ($C_{16}H_{12}$); 1,4-Dihydronaphthalene ($C_{10}H_{10}$); Anthracene ($C_{14}H_{10}$); Anthracene, 2-methyl- ($C_{15}H_{12}$); Anthracene, 9-ethynyl- ($C_{16}H_{10}$); Phenanthrene, 1-methyl ($C_{15}H_{12}$); Phenanthrene, 3-methyl ($C_{15}H_{12}$); Phenanthrene ($C_{14}H_{10}$); 1,1'-Biphenyl ($C_{12}H_{10}$); 1,1'-Biphenyl, 2-methyl ($C_{13}H_{12}$); 1,1'-Biphenyl, (phenylmethyl) ($C_{19}H_{16}$); 4-Ethylbiphenyl ($C_{14}H_{14}$); 1,1':2',1'-

Terphenyl ($C_{18}H_{14}$); 1,1':4,1''-Terphenyl ($C_{18}H_{14}$); 4-Ethoxycarbonylbiphenyl; Benzonitrile, 3-methyl (C_8H_7N); Benzonitrile (C_7H_5N); Benzene, 1,1'-methylenebis ($C_{13}H_{12}$); Benzene, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis ($C_{14}H_{14}$); Benzene, 1,1',1''-methylidynetris ($C_{19}H_{16}$); Benzene, 1,2-dimethyl (C_8H_{10}); Benzene, 1-propenyl (C_9H_{10}); Benzene,(1-Methylethenyl) (C_9H_{10}); Benzene, 3-butenyl ($C_{10}H_{12}$); Benzene, 1,3-diethenyl ($C_{10}H_{10}$); [1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride ($C_6H_5C_6H_4COCl$); Benzene, 1,3-dimethyl (C_8H_{10}); Benzene, (1,2-dimethylpropyl) ($C_{11}H_{16}$); Benzene, propyl (C_9H_{12}); Benzene, 1,2,4-trimethyl (C_9H_{12}); Benzene, 1,3,5-trimethyl (C_9H_{12}); Benzene, 1-ethyl-3-methyl (C_9H_{12}); p-Ethylbenzonitrile (C_9H_9N); 1H-Indene (C_9H_8); 1H-Indene, octahydro-, cis (C_9H_{16}); 1H-Indene, 3-phenyl- ($C_{15}H_{12}$); 1H-Indene, 1-(phenylmethylene) ($C_{16}H_{12}$); Indane (C_9H_{10}); Benz[a]anthracene, 12-methyl ($C_{19}H_{14}$) diğer benzen türevi bileşiklere kıyasla numunelerin hemen hepsinde gözlenmiştir. Ester gruplarında; Benzoic acid, ethyl ester ($C_9H_{10}O_2$); 1,4-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester ($C_{12}H_{14}O_4$); Vinyl ester of benzoic acid ($C_9H_8O_2$); Benzoic acid, phenyl ester ($C_{13}H_{10}O_2$); Benzoic acid, methyl ester ($C_8H_8O_2$); 4-Ethylbenzoic acid, phenyl ester; Tetratriacontyl pentafluoropropionate ($C_{37}H_{69}F_5O_2$); o-Toluylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester ($C_{18}H_{28}O_2$); (E)-(1,3-Dimethyl-5-pyrazoyl) 3-Phenyl-2-propenoate ($C_{14}H_{14}N_2O_2$); o-Toluic acid, 4-nitrophenyl ester ($C_{14}H_{11}NO_4$); Benzoic acid, 2-hydroxyethyl ester ($C_9H_{10}O_3$); Malonic acid, dodecyl 4-methylpent-2-yl ester ($C_{21}H_{40}O_4$); Malonic acid, 2-methylpentyl tetradecyl ester ($C_{23}H_{44}O_4$); Ethyl 4-acetylbenzoate ($C_{11}H_{12}O_3$); alkol türü bileşiklerde; Isotridecanol- ($C_{13}H_{28}O$) and 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol ($C_{11}H_{24}O$) ve keton yapıdaki bileşiklerden Acetophenone (C_8H_8O); Ethanone, 1-[1,1'-biphenyl]-4-yl ($C_{14}H_{12}O$); Methanone, diphenyl ($C_{13}H_{10}O$); 1-Penten-3-one, 4-methyl-1-phenyl ($C_{12}H_{14}O$); 1-Propanone, 1-phenyl ($C_9H_{10}O$) sıvı numunelerin tamamına yakınında gözlenmiştir (EK 6).

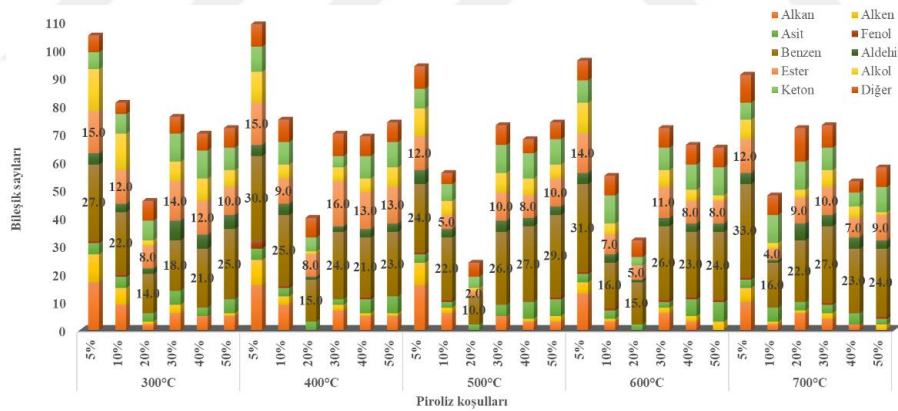
Bu bileşen dağılımından yapılan çıkarımda yukarıda sıralanan kimyasal yapıların herbirinde düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin daha fazla sayıda numunede, yani çoğu piroliz koşulunda ortak olduğu, molekül ağırlıkları arttıkça bileşiklerin daha az piroliz koşulunun sıvı numunesinde elde edildiği söylenebilmektedir. Literatürde 282-323°C arasında PET'in ısıl bozunması sonucunda methylparaethyl benzoate, methylparatoluate, dimethyldiphenyl-4.4-carboxylate gibi uçucu olmayan bazı bileşikler ortaya çıkar, 350-370°C'de ise vinyl benzoate, terephthalic acid, lineer dimers, ketene, 1,4-dioxane, toluene, benzaldehyde, divinyl terephthalate, benzoic acid yapılı oligomerler oluşmaktadır (Goodings, 1961; Holland ve Hay, 2002). Bu bileşikler; ester, ether, carbonyl, vinyl,

carboxyl, aldehyde gibi fonksiyonel gruplarla, metil grubu, aromatik halka, heterosiklik halka içermektedirler. Bu çalışmanın bulgularında literatürde rapor edilen bu bileşiklerin bazılarına rastlanmamıştır, onlar yerine yukarıda listelendiği gibi başka yapılar gözlenmiştir. K1'in katalitik etkisinden bu anlamda da söz edilebilmektedir.

PET'in K1 ile pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvı ürünlerinde tespit edilen bileşik gruplarının her birindeki sayıların piroliz sıcaklığı ve K1 dozu ile değişimi Şekil 4.24'te kıyaslanmıştır. En fazla sayıda bileşik benzen grubunda gözlenirken bunu esterler, alkoller ve ketonlar izlemiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.24. PET+K1 piroliz tarında bulunan organik bileşiklerin (a) sıcaklıkla, (b) K1 dozuyula değişimi

PET+K1 katalitik piroliz tarının %5K1 dozundan %20K1 dozuna kadar özellikle benzene grubu bileşen sayılarında azalma görüldüğü tespit edilmiştir. Hatta bu durum ester grubu bileşenler içinde söylenebilmektedir. %10K1'den sonra benzene ve ester grubu bileşenleri katalizör dozu arttıkça %5K1 dozundaki değerlere yaklaşmıştır. Bu durum K1 katalizörün PET'in kimyasal yapısındaki bileşen çeşitliliğine olan etkisini göstermektedir. EK 7'de sunulan verilere dayanarak; Benzoic acid ($C_7H_6O_2$); Methanone, diphenyl ($C_{13}H_{10}O$); 9H-Fluorene ($C_{13}H_{10}$); 9H-Fluoren-9-one ($C_{13}H_8O$); 1,1'-Bipheny

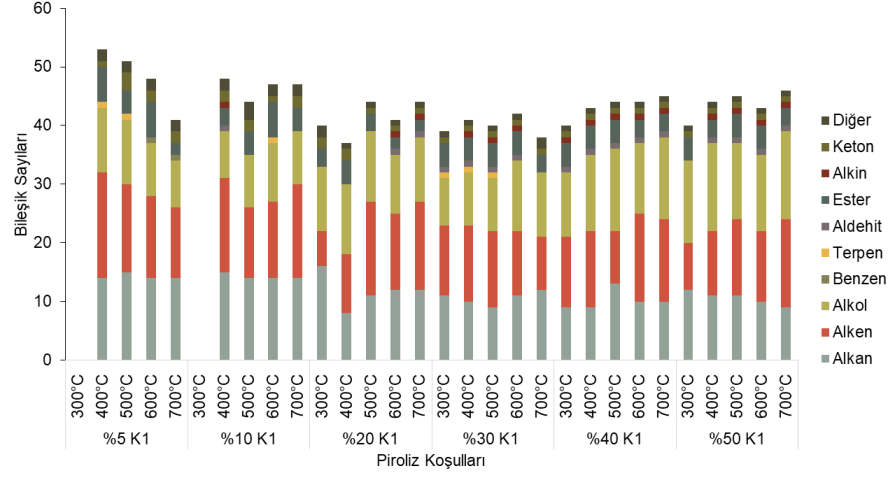
(C₁₂H₁₀) (700°C piroliz sıcaklığında %20 ve %40 K1 dozları hariç ve >%10) bileşenleri >%1 olarak bütün piroliz sıcaklıklarında ve neredeyse bütün K1 dozlarında tespit edilmiştir. Burada verilen bileşenlerin hepsi 700°C piroliz sıcaklığında %50 K1 katalizörü varlığında elde edilen tar ürününün yapısında gözlemlenmemiş veya %1'in altında kalmıştır. Bu sıcaklık ve katalizör dozunda %1'den büyük daha farklı bileşenler tespit edilmiş ve çoğunluğunu alken grubu bileşenlerin oluşturduğu gözlemlenmiştir (EK 7).

PP+K1 beklemesiz pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS taramalarının bulguları EK6'da sunulmuştur. PET+K1 pirolizinin tar ürünlerinin bileşimine kıyasla benzerlik ve farklılıklar gözlemlenen sonuçlarda, en önemli fark PET için yağ formunda sıvı ürünün neredeyse yok denebilecek kadar çok az olması ve ağırlıklı olarak vaks/oligomer yapıya sahip olurken, PP piroliz sıvılarının yağ formunda ve oligomer yapıya sahip olmamasıdır. PP+K1 katalitik piroliz sıvılarında belirlenen bileşenlerin genel değerlendirmesinde temel olarak alkan, alken, alkol, benzen, terpen, aldehit, ester, alkin, keton ve diğerleri olarak gruplanabilmektedir. PET+K1'de ise alkan alken yapılarına bütün koşullarda rastlanmamış bazı sıcaklık ve katalizör dozlarında gözlemlenmiştir. PP+K1 piroliz sıvıları için belirlenen bileşenlerin frekans dağılımları Şekil 4.25'te karşılaştırılmıştır.

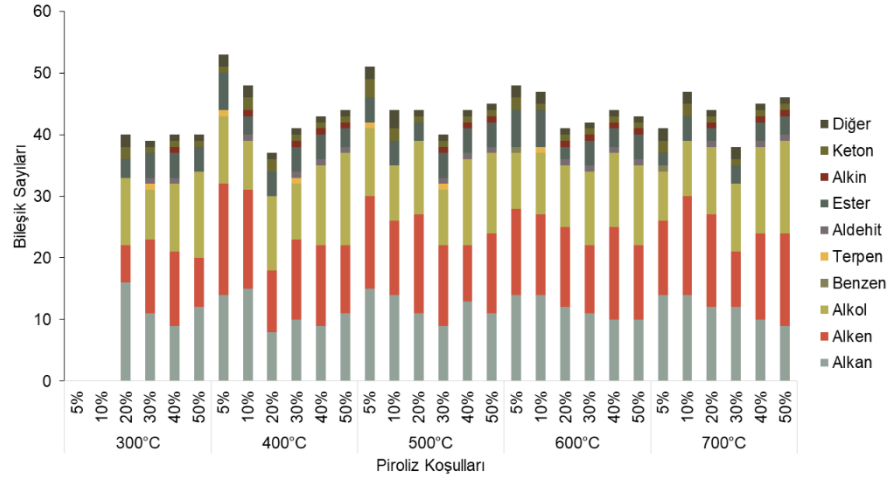
PP piroliz sıvılarının içeriğinde asit ve fenol grupları bulunmamaktadır. Oysa PET+K1 tar bileşenlerin yapısında mevcuttu ve ayrıca PET oligomer ürünlerinde hem sıcaklık hem de katalizör dozlarının hepsinde ortak bir bileşik tespit edilmezken PP numunelerinde birçok bileşik ortak olarak gözlenmiştir. Örneğin alkan grubunda; Cyclohexane, 1,3,5-Trimethyl (C₉H₁₈); Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl, 9-Cyclohexyl-nonadecane, 1,2-Diethylcyclohexane; alkenlerde 2-Undecene, 4,5-dimethyl, 1-Heptene, 2-methyl, Trans Dimethyl-2,2 Heptene-3, 1,3-Heptadiene, 2,3-dimethyl, 2-Undecene, 4-Methyl-, Cis/Trans, 6,6-Dimethylhepta-2,4-diene ve 1-Nonadecene; Alkollerde Isotridecanol, (2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol, 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol, 1-Heptanol, 2,4-diethyl, (2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl)Methanol ve 1-Decanol, 2-hexyl tüm piroliz yağlarında gözlenen ortak bileşenler olarak dikkat çekmektedir (EK 6). Bunların dışında piroliz koşullarının çoğunda yer alan ve EK 6'da sunulan birçok bileşen mevcut olup bu bulgular literatürde başka PP piroliz çalışmaları ve başka katalizörlerle (bentonit kili) bulunan bileşenlerle uyum sağlamaktadır (örn. eicosene, hexadecene, eicosene gibi) (Budsareechai vd., 2019). Yine literatürle kıyaslandığında modifiye bir zeolit olan desilicated mesoporous HBeta (DeBeta)

zeolitiyle yapılan PP katalitik pirolizinde de sıvı üründe benzen-toluen-etilbenzen-ksilen (BTEx) bileşikleri ve diğer bazı benzen ve naphthalene bileşikleri tespit edilmiştir (Lee ve Park, 2018). PP katalitik pirolizi yağlarının aromatikleri, olefinleri ve naftalini de barındıran kompleks bir karışım olduğu, Benzene, 1,1'-(2-butene-1,4-diyl) bis-, benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl) bis-, anthracene, 9-methyl-, naphthalene bulundurduğu Miandad vd (2019) tarafından da doğrulanmıştır ve bu kaynakta bileşenlerin katalizörün asit siteleriyle ilişkili olduğu ve asidik katalizörlerle fenolik bileşiklerin oluştuğu belirtilmiştir. Bu bilgiye dayanılarak, bu çalışmada kullanılan katalizörün asidik olmaması sebebiyle fenolik bileşiklerin oluşmadığı çıkarımı yapılabilir. Ester ve keton grubu bileşikler PET sıvı ürünlerine kıyasla daha az olmasına rağmen, bunlarda da Tetratriacontyl pentafluoropropionate, Dotriacontyl pentafluoropropionate, 2-Pentanone, 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl tüm koşullarda gözlenmiştir. Ayrıca, 1'-Bicyclohexyl de bütün beklemeden PP+K1 piroliz sıvılarında bulunmaktadır. PET'in aromatik yapısı ve PP'nin alifatik yapısı nedeniyle PET+K1 oligomerleri ile PP sıvıları arasında bileşen farklılığı olması beklenen bir durumdur. Fakat, pirolitik parçalanma ürünü olarak oluşan ve her iki plastikten de elde edilebilme potansiyeline sahip olan benzen ve biphenyl grupları yer almaktadır (EK6).

Şekil 4.25'te görüldüğü gibi en fazla sayıda bileşik alkan, alken ve alkol grubunda gözlenirken bunu benzen grubu bileşenleri takip etmiştir. Aynı K1 dozunda piroliz sıcaklığının artmasının bileşenlerin frekans dağılımı üzerine sistematik bir etkisi görülmezken (Şekil 4.25'a), aynı piroliz sıcaklığında K1 oranının artmasının, özellikle 600 ve 700°C piroliz sıcaklığında alkan bileşiklerini azalttığı, buna karşılık alken ve alkol bileşikleri sayılarını artırdığı söylenebilmektedir (Şekil 4.25'b).



(a)



(b)

Şekil 4.25. PP+K1 beklemesiz piroliz sıvılarında bulunan organik bileşiklerin (a) sıcaklıkla, (b) K1 dozuyla değişimi

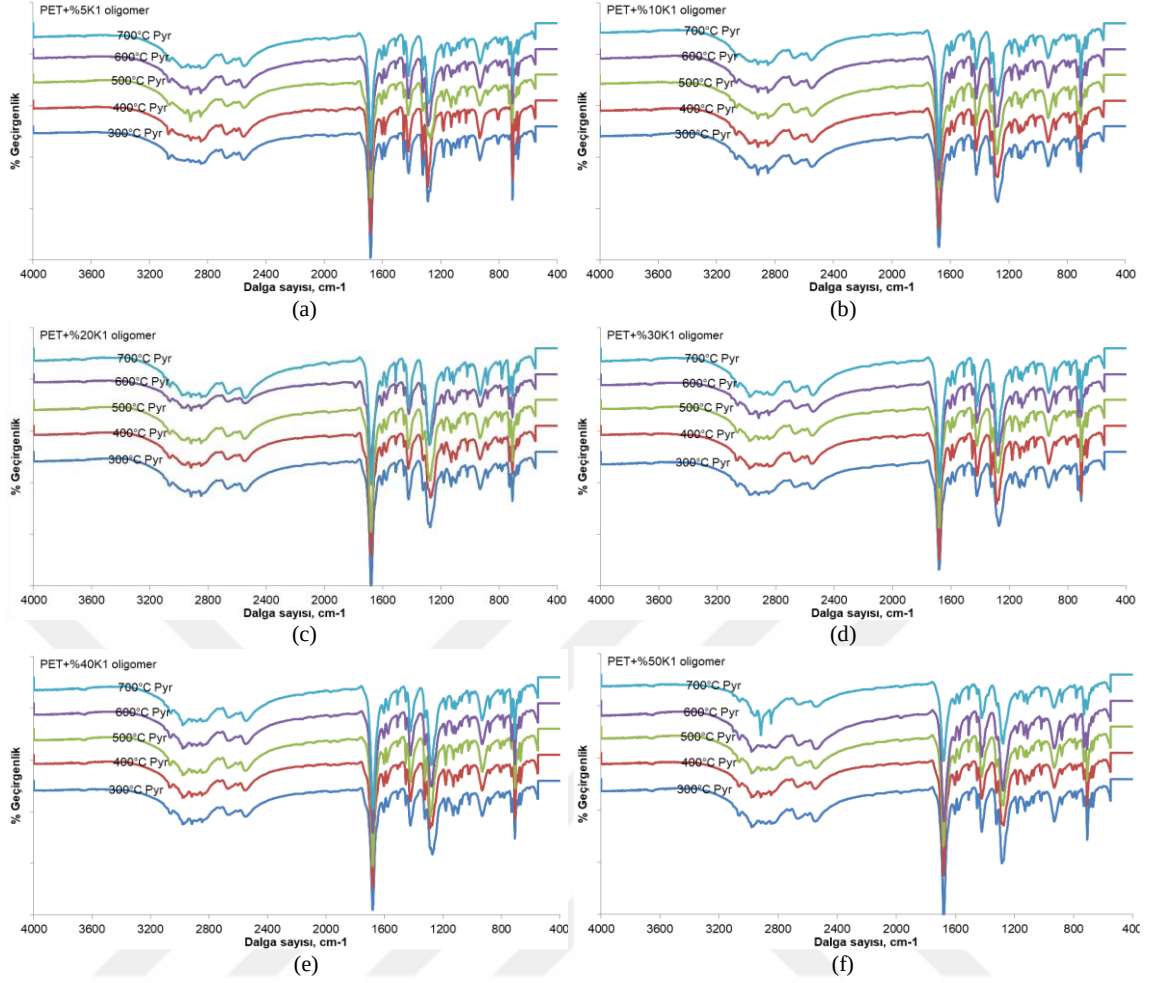
PP beklemesiz sıvı ürünlerde çalışılan tüm piroliz sıcaklıkları ve katalizör dozlarında %1'den fazla; 2,2,6,6-(Tetramethylcyclohexyl)methanol, (2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol, 1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl-, 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol, 2-Pentanone, 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl-, (+-)-, 9-Cyclohexylnonadecane, Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl-, Dotriacontyl pentafluoropropionate bileşenleri tesbit edilmişlerdir (EK 7).

4.4.8. PET ve PP plastik atıkların K1'li beklemesiz piroliz sıvılarının kimyasal yapı özellikleri

PET+K1 ve PP+K1 katalitik piroliz oligomer ve sıvı ürünlerin kimyasal yapılarını daha iyi anlamak için FTIR spektrumunda incelenmişlerdir. PET+K1 pirolizinden elde

edilen oligomer ürünlerin piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları Şekil 4.26'da ve PP+K1 katalitik piroliz sıvılarının FTIR spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir.

Şekil 4.13'e göre, K1 dozunun artması, pirolitik tar miktarının azalmasına, K1'in piroliz reaksiyonları üzerinde katalitik etkisiyle ortamdaki polimerleri hızlı bir şekilde monomere parçalanmasına neden olduğu gözlemlenmişti. Ancak oligomer miktarlarında aynı dozda piroliz sıcaklığına bağlı bir trend bulunmamıştır. Oligomer ürünün termal davranışlarının farklılığı, pirolizde kısmi parçalanmalardan kaynaklı yapısal farklardan kaynaklı olacağı çıkarımı yapılmıştır. Bu durumu daha net ortaya koyabilmek ve doğrulamak üzere oligomerlerin FTIR bulguları değerlendirilmiştir. 282-323°C arasında PET'in ısıl bozunması sonucunda metilparaetil benzoat, metilparatoluat, dimetildifenil-4.4-karboksilat gibi uçucu olmayan bazı bileşikler ortaya çıkmaktadır. 350-370°C sıcaklıklarda ise PET plastiğinden, vinil benzoat, tereftalik asit, lineer dimerler, keten, 1,4-dioksan, toluen, benzaldehit, divinil tereftalat, benzoik asit ve 2-3 monomer birimi içeren halka yapılı oligomerler oluşmaktadır (Goodings, 1961; Holland ve Hay, 2002). Bu bileşikler; ester, eter, karbonil, vinil, karboksil, aldehit gibi fonksiyonel gruplarla, metil grubu, aromatik halka, heterosiklik halka içermektedirler. Bu bileşenlerin birçoğuna GC-MS bulgularında da rastlanmıştır (Şekil 4.24). Karbon ve hidrojen atomlarını içeren C-H gerilme titreşim modları en güçlüdür ve farklı fonksiyonel gruplarda daha yüksek dalga boylarında ortaya çıkar. Bunlar, 3000–2700 cm^{-1} bölgesinde emilim bantları olarak görünen alkil, alkanal, alkin, alken ve aren gibi fonksiyonel grupları ifade eder. Alkanoat ester ve alkoksi eterde C-O germe modları 1300-1050 cm^{-1} bölgesinde karakteristik bantlara sahiptir. Alifatik, olefinik, aromatik ve asetilenik CH grupları için titreşim bantları 1000-650 cm^{-1} bölgede çıkar (Prasad vd., 2011).



Şekil 4.26. PET atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: a) %5 K1 dozu; b) %10 K1 dozu; c) %20 K1 dozu; d) %30 K1 dozu; e) %40 K1 dozu; f) %50 K1 dozu

Şekil 4.26'ya göre, %5 K1 katalizör dozu ile farklı sıcaklıklarda piroliz edilen PET oligomer ürününün FTIR spektrumlarından, 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumunda 705 cm^{-1} 'de monosubstitue benzen için aromatik C-H düzlem dışı eğilmesine, 729.79 cm^{-1} 'de alifatik gruplu disubstitue aromatik halkaya, 931 cm^{-1} 'de aromatik halka C-H deformasyonu veya asit OH grubu, 1072 cm^{-1} 'de eter C-O-C gerilmesine, 1127 cm^{-1} 'de ketene, 1179 cm^{-1} 'de aromatik halkada 1,3-disubstitue durumuna, 1099 cm^{-1} 'de alkanoat ester ve alkoksi eterde C-H germe modlarına veya asetala ait bantlar, 1288 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi, 1323 cm^{-1} 'de alkan C-C bağı, 1452 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ grubu, 1602 cm^{-1} 'de aromatik yapı gerilmesi, 1583 cm^{-1} 'de aromatik fenil çekirdeğinin C=C gerilmesi, 1693 cm^{-1} 'de tereftalik aside ait aromatik asit C=O, 2554 cm^{-1} 'de asit O-H gerilmesi, 2671 cm^{-1} 'de asit OH dimer, 2847 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 3000 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ grubu bantları görülmüştür. 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumunda aynı bantlar tespit edilmiş olup, 1288 cm^{-1} 'de ester

grubuna ait C(O)-O gerilmesi, 705 cm^{-1} 'de monosubstitue benzen için aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi bant şiddetleri artmıştır. 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumunda 2971 cm^{-1} 'de yeni oluşan ve 2848 cm^{-1} 'de şiddeti artan alifatik C-H gerilme bantları, ayrıca 1272 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi bandının küçülmesi oligomer ürünlerin kimyasal yapısında değişimlerin oluştuğunu göstermektedir. 600°C ve 700°C piroliz sıcaklığında elde edilen oligomer ürünlerin FTIR spektrumlarında 500°C ile aynı bantlar gözlemlenmiştir.

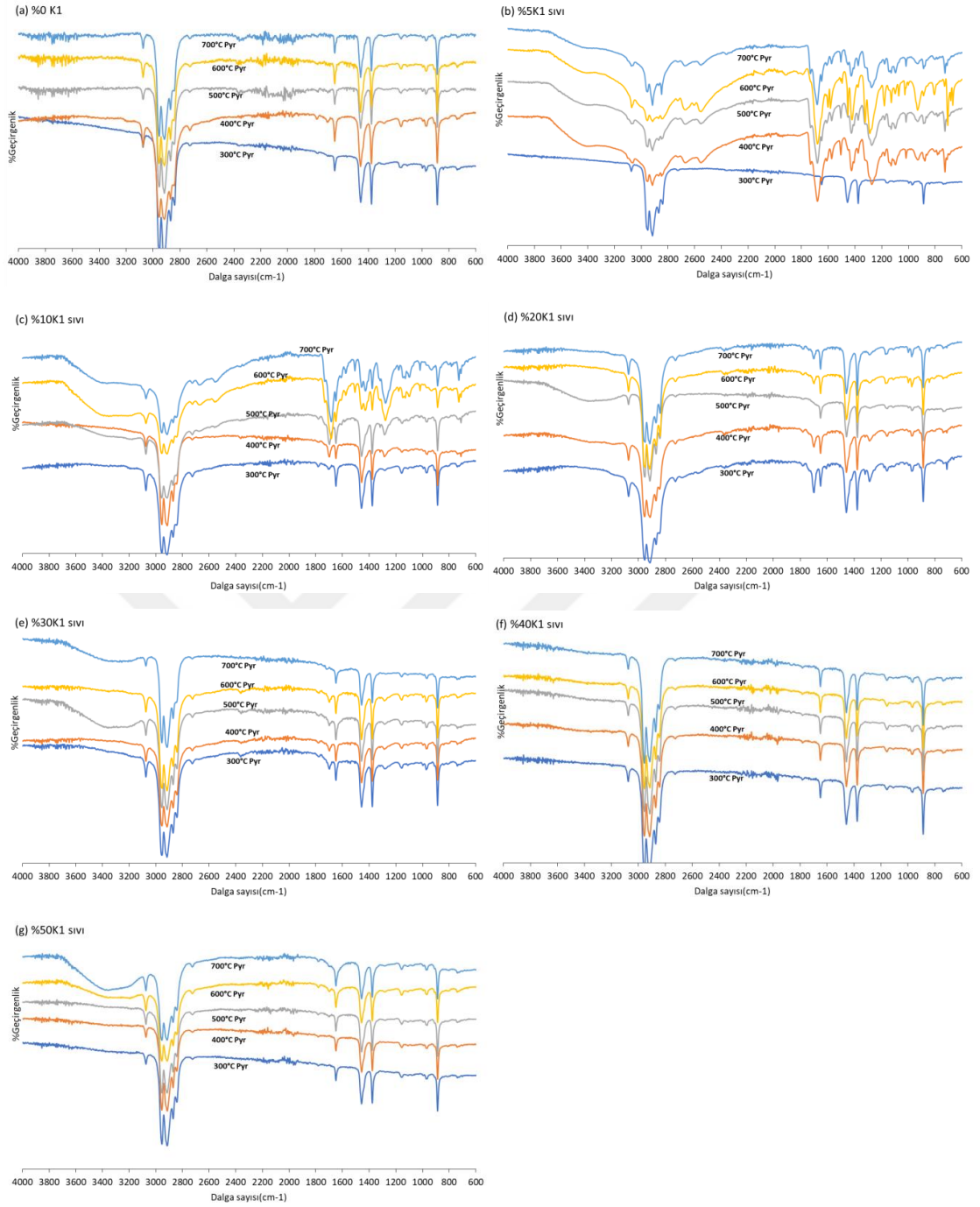
300°C piroliz sıcaklığı için tüm katalizör dozları karşılaştırıldığında, %10 katalizör dozunda alifatik C-H gerilme bant şiddetleri artmış, 780 cm^{-1} 've 878 cm^{-1} 'de monosubstitue benzen ve metilen grubuna ait yeni bantlar oluşmuştur. Diğer K1 dozları için de aynı durum gözlenmiştir.

$400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga bandı aralığında farklı fonksiyonel grupların varlığını ortaya çıkarmak için beklemesiz PP+K1 pirolizi sıvı ürünlerinin FTIR analizi yapılmıştır. Panda ve Singh (2013) tarafından, polipropilenin, bir metil grubuna bağlı üçüncül karbonun varlığından dolayı oksidasyona karşı diğer polimerik malzemelerden daha yüksek afiniteye sahip olduğu ve kimyasal formda (-C-O) kolayca peroksit oluşturabildiği bildirilmiştir. Peroksitler ayrıca hidroksil (-O-H), karbonil (-C=O) gibi daha kararlı oksijen içeren bileşiklere ayrışır. PP piroliz sıvısının, çok karmaşık bileşik bileşimi göstererek aromatik ile birlikte alkanlar, alkenler ve aldehitlerden oluştuğu Miandad vd. (2017) tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca, PP'den elde edilen sıvı fraksiyonda, farklı hidrokarbon aralığı ürünlerinin dağılımını, yani C6-C12, C13-C16, C17-C20, C20 ila C30 ve C30 üzeri, sırasıyla %15.16, 33.04, 12.99, 24.97 ve 8.05 olarak Ahmad vd. (2015) açıklamışlardır. Bazı araştırmacılar polipropilenin pirolizi üzerine çalışmalar yapmış ve farklı kimyasal bileşimler elde edilmiştir: olefinler, aromatikler, furan, piran, alifatik oksijenatlar, toluen, etil benzen, ksilen, alkil benzen (Santos vd., 2018), asit, oksijenatlar, diğer hidrokarbonlar, monoaromatik hidrokarbon, poliaromatik hidrokarbon ve fenolik (Kim vd., 2017), 2-metil-1-penten, 3-metilsiklopenten, 1-hepten, 1-okten, C4-C13 hidrokarbon, C14 üzerinde hidrokarbon, benzen, toluen, ksilen, etilbenzen, inden, bifenil, benzen, etil benzen, naftalen, fenol, dimetil-benzen, metil stiren, trimetilbenzen, propenil benzen, naftalin (Ciliz vd., 2004). Şekil 4.27 (a)'ya göre, katalizör kullanılmadan PP'nin beklemesiz piroliz sıvısında görülen bantlar tüm dozlar için tespit edilmiş olup sıcaklığa bağlı olarak bu bantların şiddetinde bir değişiklik olmamıştır. Bu sonuç, piroliz sonucu sıcaklığa bağlı olarak sıvı ürün miktarında değişiklik olsa da kimyasal içerik olarak bir değişikliğin olmadığı şeklinde yorumlanabilir. %5 K1 dozu ve $300\text{-}700^{\circ}\text{C}$ beklemesiz

piroliz sıcaklığında elde edilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.27'b), 300°C'dan farklı olarak 400-700°C'larda yeni piklerin oluşumu gözlenmiştir: 3426-3437 cm^{-1} 'de O-H gerilmesine ait geniş bant hidroksil gruplarının varlığını doğrular (büyük olasılıkla alkol O-H ve daha düşük olasılıkla C-O-O-H germe) ve bu grupların varlığı, büyük ölçüde polimer işleme sırasında eklenen katkı maddelerine bağlanabilir (Hakeem vd., 2018); 2660-2663 cm^{-1} 'de ve 2546-2550 cm^{-1} 'de asit OH dimer piki gözlenebilir; 2097 cm^{-1} civarında görülen küçük bantların ise alkin üçlü C-C bağına ait olduğu düşünülmektedir; 1700 cm^{-1} civarı oluşan bant dimerik formda basit alifatik asitleri göstermektedir; 881-884 ve 780-781 cm^{-1} 'de oluşan küçük bantlar meta substitue benzen halkasına aittir.

300-700°C bekleme-siz piroliz sıcaklığında %10 K1 ile elde edilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.27'c), 3426-3437 cm^{-1} 'de O-H gerilmesine ait geniş bant 400°C'de kaybolmuş, 500°C'den itibaren görülmeye devam etmiştir. 2660-2663 cm^{-1} 'de ve 2546-2550 cm^{-1} 'de asit OH dimer pikine ait olduğu düşünülen bantlar da 400°C için kaybolmuş, sadece 500-700°C için tespit edilmiştir. 1775-1780 cm^{-1} 'de tüm sıcaklıklar için küçük ester C=O bantları oluşmuştur. 1700 cm^{-1} civarı oluşan dimerik formda basit alifatik asitlere ait bantların şiddeti 300-500°C için biraz artmıştır. Bu da katalizör dozunun artmasının etkisiyle asit veya alkol türü bileşiklerin düşük sıcaklıklarda değil de daha yüksek sıcaklıklarda oluştuğunu göstermektedir.

Aynı koşullarda %20 K1 dozu ile elde edilen FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.27'd), 2660-2663 cm^{-1} 'de ve 2546-2550 cm^{-1} 'de asit OH dimer pikine ait olduğu düşünülen bantlar tüm sıcaklıklarda kaybolmuş, diğer bantlar görülmeye devam etmiştir. 3426-3437 cm^{-1} 'de O-H gerilmesine ait geniş bant sadece 500°C'de tespit edilmiştir. 1775-1780 cm^{-1} 'de tüm sıcaklıklar için küçük ester C=O bantlarının şiddeti değişmemiştir. 1700 cm^{-1} civarı oluşan dimerik formda basit alifatik asitlere ait bantların şiddeti tüm sıcaklıklar için artmaya devam etmiştir. 3426-3437 cm^{-1} 'de O-H gerilmesine ait geniş bant %30 K1 dozu ile sadece 500°C ve 700°C bekleme-siz piroliz sıvılarında (Şekil 4.27'e), %40 K1 dozu ile tüm sıcaklıklarda bekleme-siz piroliz sıvılarında (Şekil 4.27'f), %50 K1 dozu ile sadece 600°C ve 700°C piroliz sıvılarında gözlenmiştir (Şekil 4.27'g). Bu sonuç, yüksek sıcaklıklarda daha çok alkol oluşumunu düşündürmektedir. %40 K1 dozu ile 1700 cm^{-1} civarı oluşan dimerik formda basit alifatik asitlere ait bantlar kaybolmuş, diğer bantlarda bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.27. PP atığının katalizörsüz ve farklı K1 dozları ile elde edilen beklemesiz piroliz sıvılarının 300-700°C piroliz sıcaklığı ile değişen FTIR spektrumları: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu; g) %50 K1 dozu

PP'nin 300°C beklemesiz piroliz sıcaklığında elde edilen sıvının %0 K1 içeren, yani katalizörsüz FTIR spektrumunda (Şekil 4.27), 3075 cm^{-1} civarında vinilik C-H gerilmesine ait ($\text{CH}_2=\text{C-H}$) bant bütün katalizör dozları için tüm spektrumlarda tespit edilmiştir. $2719\text{--}2723\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen kısa dalga bandı, aromatik alkil gruplarının

varlığını gösterir (C–H gerilimi); bu da karbon ve hidrojen içeren ve $[-C_3H_5-]$ n moleküler formülüne sahip PP'nin bozunmasından elde edilen yağ olarak düşünülebilir (Hakeem vd., 2018). Ayrıca, alifatik C-H germe titreşimlerine karşılık gelen 2950-2840 cm^{-1} civarında çoklu absorpsiyon zirveleri tespit edilmiştir (Ahmad vd., 2015). Bu bantlar aynı sıcaklıkta tüm katalizör dozlarında görülmüş, fakat katalizör etkisiyle %5-%50 K1 dozu artışına göre küçülme göstermiştir. 300°C piroliz sıcaklığı için görülen diğer bantlar: 1775-1780 cm^{-1} 'deki küçük bant ester C=O grubu (%10-50 K1 dozları için); 1699 cm^{-1} 'deki bant keton veya aldehit C=O grubu (%20 K1 ve %30 K1 dozları için); 1648 cm^{-1} civarında görülen aromatik halka $-C=C-$ bağına ait veya mono substitue alken için C=C gerilmesine ait bant (%0-50 K1 dozları için); 1454-1456 cm^{-1} 'daki bant $-CH_2$ grubu veya aromatik C=C gerilmesi (%0-50 K1 dozları için); 1375 cm^{-1} civarındaki bant $-CH_3$ grubu (%0-50 K1 dozları için); 1272-1277 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi (%10-40 K1 dozları için); 1149-1151 cm^{-1} 'de CH_2 için alifatik C-H düzlem içi eğilmesi veya tersiyer alkol bandı (%0-50 K1 dozları için); 965-968 cm^{-1} 'de m-disubstitue benzen için aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (%0-50 K1 dozları için); 886 cm^{-1} 'de metilen grubu alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi (%0-50 K1 dozları için); 721-723 cm^{-1} 'de C sayısı 4 veya daha fazla olan CH_2 için alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi (%0-50 K1 dozları için). Sonuçlar, 300°C bekleme-siz piroliz sıcaklığı sıvı ürünlerinin ağırlıklı olarak parafinik ve olefinik, ancak az oranda aromatik hidrokarbonlar ve bazı K1 dozlarında (genelde %20-30 ve üzeri) az miktarda oksijenli bileşikler (ester, alkol, keton veya aldehit) de içerdiğini göstermektedir (Şekil 4.27).

PP'nin K1 ortamında 400°C bekleme-siz piroliz sıcaklığında da 300°C bekleme-siz piroliz sıcaklığında görülen bantlar varlığını sürdürmüştür (Şekil 4.27). Sadece 300°C bekleme-siz piroliz sıcaklığından farklı olarak 1699 cm^{-1} 'deki bant keton veya aldehit C=O grubuna ait bant %0 K1 dozundan, 1272-1277 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi %5 K1 dozundan başlayarak görülmüştür. Bu da sıcaklık etkisiyle daha düşük K1 dozlarında oksijenli bileşiklerin oluşumuna işaret etmektedir. Bu bantların şiddeti K1 dozu ile azalmış ve 300°C ile aynı şekilde %30-40 K1 dozu üzerinde kaybolmuştur. Panda ve Singh (2013) tarafından da yapılan çalışmada (400-550°C piroliz sıcaklığı), PP pirolitik yağın FTIR spektrumunda az sayıda ester, eter, karbonil, alkol ve karboksilik asit grubu olmakla başlıca olarak olefinlerin varlığı rapor edilmiştir. Bu önemli varyasyonun, büyük ölçüde, kullanılan kaolin kili katalizörü ve PP sınıfındaki farklılıklardan kaynaklanabileceği açıklanmıştır. Diğer bir çalışmada (450°C piroliz

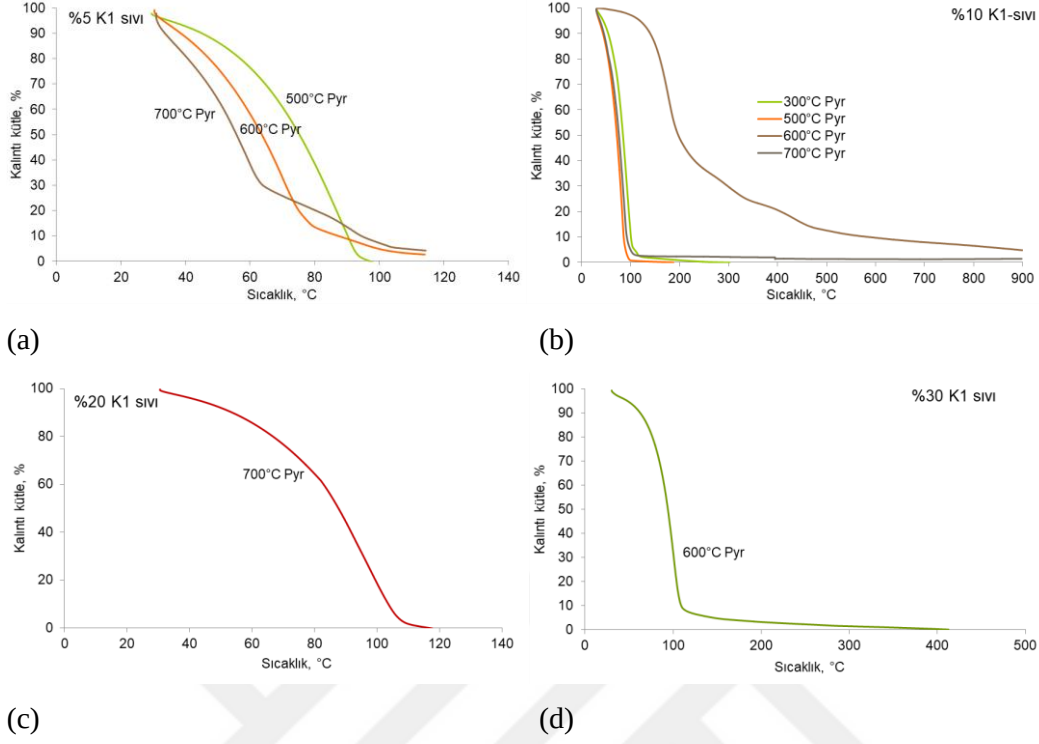
sıcaklığı), PP piroliz sıvısının aromatik ile birlikte alkanlar, alkenler ve aldehitlerden oluştuğu bildirilmiştir (Miandad vd., 2017).

PP'nin K1 varlığında, 400°C piroliz sıcaklığında oluşan bantlar bu sıcaklığın üstündeki piroliz sıcaklıklarında yeni bir bant oluşumu gözlenmemiştir. 962-964 cm^{-1} 'de m-disubstitue benzen için aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (%0-50 K1 dozları için) bantlarının şiddetinde bir değişiklik olmaması, sıcaklık artışının aromatik bileşen içeriğinde fazla etkili olmadığını göstermektedir. K1 dozuna göre değişiklik görülen bantlar: 1775-1780 cm^{-1} 'deki küçük bant ester C=O grubu (%5 K1-%50 K1 dozları için); 1680-1696 cm^{-1} 'deki bant keton veya aldehit C=O grubu (%0-50 K1 dozları için); 1274-1275 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C(O)-O gerilmesi (%5-50 K1 dozları için ve K1 dozuna bağlı olarak azalma); 970 cm^{-1} civarında m-disubstitue benzen için aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (%20-50 K1 dozları için) olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sıcaklığın 600°C'a çıkarılmasıyla karbonil grubuna sahip bileşikler daha düşük K1 dozlarından itibaren oluşmaya başlamıştır. Aksine, aromatik bileşik oluşumu ise %20 K1 dozundan başlayarak görülmüştür. 1775-1780 cm^{-1} 'deki ester C=O grubu (%5-50 K1 dozları için) bantlarının şiddetinin küçülmesi, bu bileşiklerin oluşumunun azalmasına yorumlanabilir.

4.4.9. PET+K1 ve PP+K1 beklemesiz piroliz sıvılarının termal davranışları

PET plastik atıklar ile K1'in değişen oranlarda karıştırılıp değişen sıcaklıklarda piroliz edilmesi ile elde edilen sıvı ürün grubunda daha önce de belirtildiği gibi iki farklı tür ürün bulunmaktadır. Bunlardan birincisi sıvı yakalama kaplarında toplanan likit ürünler, ikincisi ise sistemin reaktör çıkışından itibaren toplanan yumuşak, oligomer formunda olan ve sıvılar grubunda değerlendirilen ürünlerdir. Tüm numunelerde oligomer ürün elde edilmiştir, ancak likit formda sıvı ürün hepsinde oluşmamıştır. %5, %10, %20 ve %30 K1 dozlarında bazı sıcaklıklarda sıvı ürün elde edilebilmiştir. Bu sıvı ürünlerin TGA termogramları Şekil 4.28'de, termogramlardan yapılan çıkarımlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. PET+K1 piroliz oligomer ve PP+K1 pirolitik sıvı ürünlerin TGA termogram eğrileri sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir ve termogram değerleri Çizelge 4.12'de sunulmuştur. Tüm sıvı numuneler için TGA çalışma sıcaklığı 30-900°C olup nihai sıcaklığa ulaşılmadan tüm numuneler ortamda tükenmiş ve kalıntı bırakmamıştır. Oligomer numuneleri içinde %kalıntı değerleri oldukça düşük çıkmış ama sıvı numunelere kıyasla kalıntı bırakmışlardır (Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12).

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.28 incelendiğinde, genel çerçevede piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürünlerin BBS be İBS sıcaklık değerlerinde sistematik bir artış veya azalış gözlemlenmemiştir. 500°C, 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıkları sıvı ürünlerinde birincil bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakın değerler gösterirken, ikincil bozunma sıcaklığı açısından üç sıcaklıkta da birbirinden farklı değerler gözlemlenmiştir. Sıvı ürünün elde edildiği piroliz sıcaklığı arttıkça, ikincil bozunma sıcaklığı azalmıştır. İlk bozunma sıcaklığında elde edilen değer, piroliz sıvısı içerisindeki su buharı, metil ve benzen grupları gibi uçuculuğu yüksek kimyasal içeriğin gaz formuna geçmesinden kaynaklı bu kadar düşük BBS değerleri elde edildiği düşünülmektedir. Belirlenen ikinci bozunma aşamalarında ise toluen, penten ve hekzan gibi birinci gruba göre daha az uçuculuğa sahip bileşiklerin ortamdan buharlaşarak gaz formuna geçtiği ve numune bünyesinde kütle kaybına neden olduğu söylenebilir. 700°C piroliz sıcaklığından elde edilen sıvı üründe miktarca bu ürünlerin baskın olmasından dolayı, ikincil bozunma sıcaklığı daha düşük tespit edilmiştir. %10 K1 dozunda elde edilen pirolitik sıvı üründe birinci aşama bozunmalar 50-150°C aralığında gerçekleşmiş, 300°C ve 500°C’den elde edilen piroliz sıvıları, birinci bozunma aşamasından hemen sonra ikinci bozunma aşamasına geçerek ortamda tükenmiş, 600°C ve 700°C pirolitik sıvıları, daha kararlı bir yapıda olduğundan 900°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda bile ortamda varlığını sürdürmüştür (Şekil 4.28). Bu durum katalizör dozunun etkisi olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda PET pirolitik sıvısının diğer sıcaklıklara kıyasla nispeten daha kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. 700°C piroliz sıcaklığında %20K1 dozunda pirolitik sıvı oluşumu gözlemlenmiş ve bu sıvı ürünün termogram değerleri diğer katalizörler varlığında elde edilen değerlere göre birinci ve ikinci bozunma sıcaklıkları daha düşük değerlerde gerçekleşmiştir. Bu durum katalizörün artmasıyla reaksiyon hızının arttığını göstermektedir (Şekil 4.28) (Çizelge 4.11).



Şekil 4.28. PET+K1 beklemesiz piroliz sıvılarında (a) %5 K1 (b) %10 K1 (c) %20 K1 (d) %30 K1 dozu için sıcaklığa bağlı kütle değişimleri

Çizelge 4.11. PET+K1 beklemesiz piroliz sıvıları termogravimetrik bulguları (sadece sıvı ürün elde edilen sıcaklıklar)

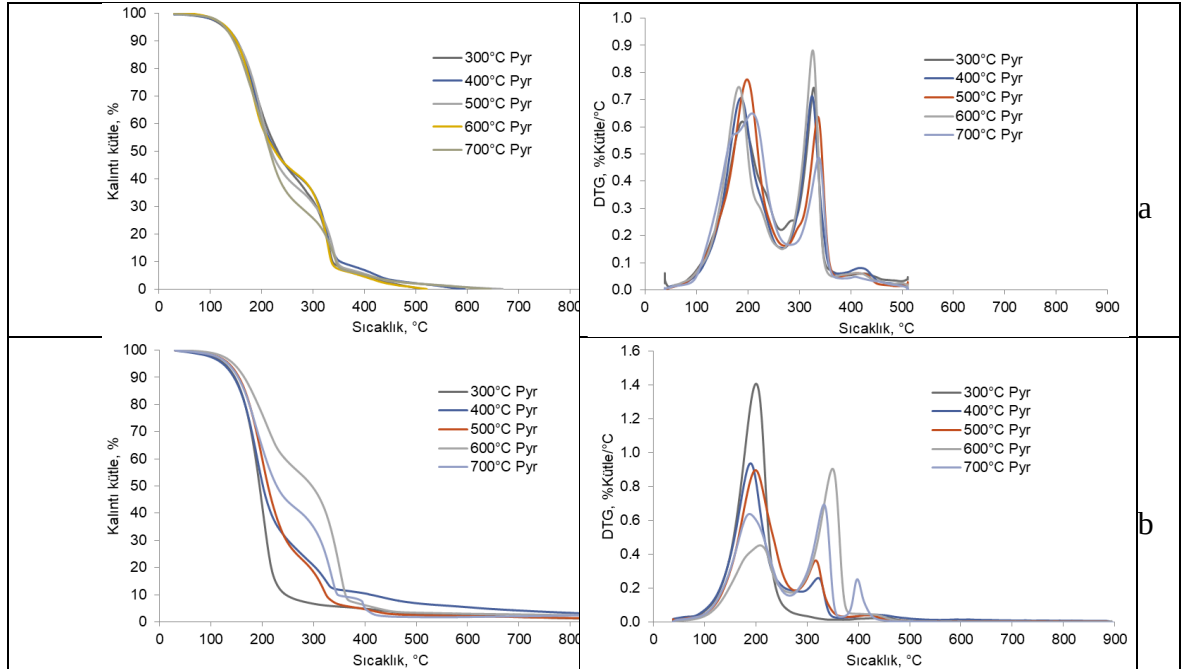
Numune		Termal dayanım değerleri					
Türü	K1 dozu	Piroliz sıcaklığı(°C)	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
PET+K1 Beklemesiz Piroliz Sıvısı	%5	500	58.52	97.31	35.02	45.13	75.24
		600	51.67	81.08	33.14	38.57	63.62
		700	42.34	66.11	31.17	33.62	55.79
	%10	300	66	117.45	44.16	54.14	84.29
		500	50.48	94.06	35.86	43.5	71.74
		600	145.7	197.54	119.18	139.85	197.13
		700	58.09	111.94	37.49	45.33	76.05
	%20	700	78.84	108.85	43.37	53.74	87.65
	%30	600	49.16	114.41	42.78	62.45	93.87

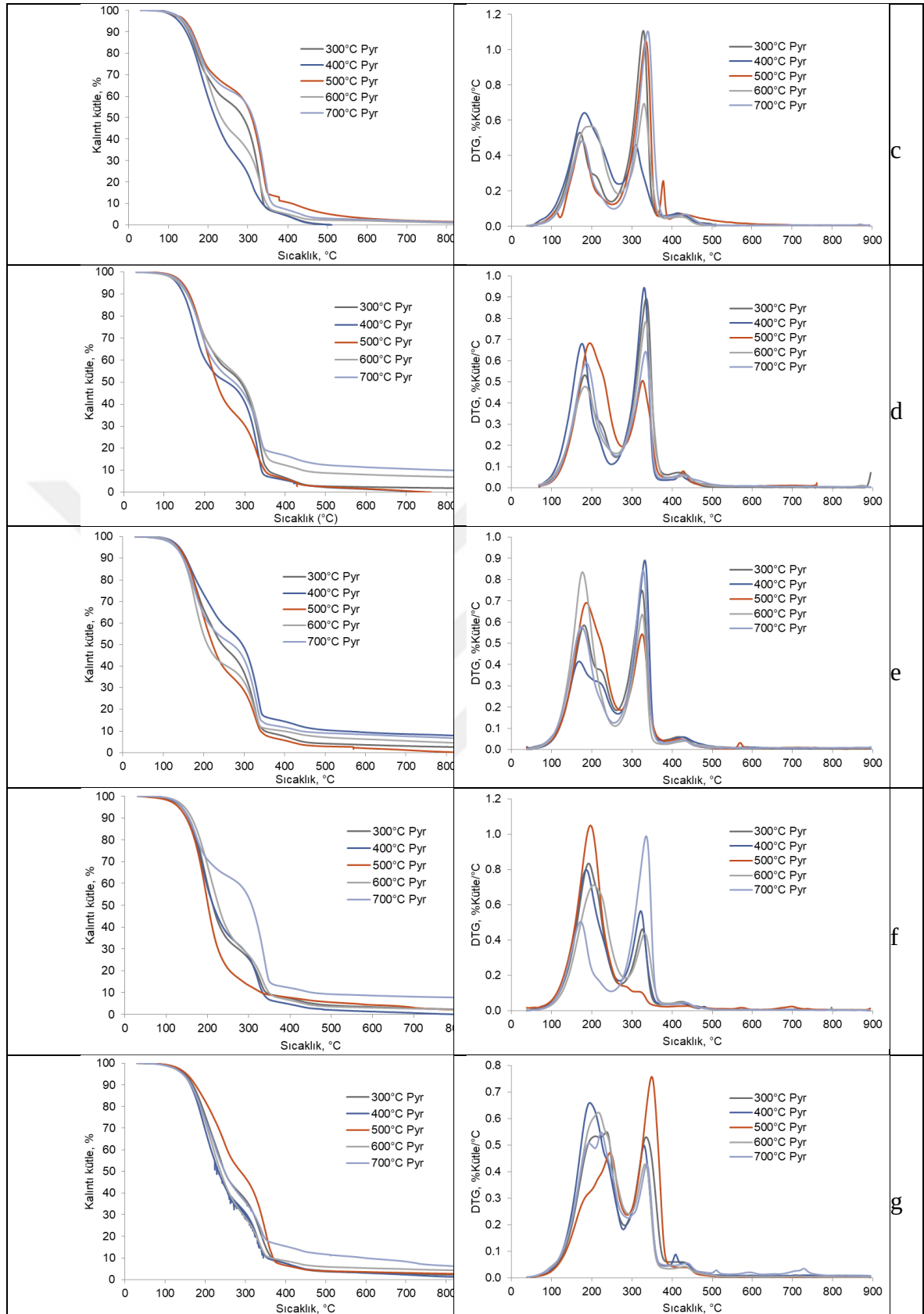
*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı

T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

PET+K1 karışımının piroliz denemelerinde sistemin reaktör çıkışından itibaren toplanan yumuşak, oligomer formunda olan ikinci grup ürünler de sıvılar grubunda değerlendirilen ürünlerdir. Oligomer ürünün termal özelliklerini belirlemek üzere TGA-DTG analizi yapılmış (Şekil 4.29) ve termogram verilerinden çıkarımı yapılan termal dayanım değerleri Çizelge 4.12’de özetlenmiştir. DTG grafiklerinde görüldüğü gibi oligomer ürünler TGA’da iki temel aşamada bozunma reaksiyonu vermektedir. Bunlardan birincisi 150-250°C aralığında, ikincisi 250-350°C aralığında gözlenmektedir. K1 varlığı reaksiyonların seyrini değiştirmiştir, %5 K1 dozunda DTG eğrilerinden reaksiyonlarda kararlılık olmadığı özellikle düşük sıcaklıklarda piroliz edilmiş PET oligomerler için yorumlanmıştır. %10 ve daha yüksek K1 dozlarında daha kararlı ancak piroliz sıcaklığına bağlı olarak farklı termal dayanım özellikleri gösteren oligomerler elde edildiği DTG grafiklerinden anlaşılmaktadır. PET atıkların %5 oranında K1 ile piroliz deneylerinden elde edilen oligomer ürünün BBS ve İBS değerleri genel olarak piroliz sıcaklığı 600°C’ye kadar arttıkça artmaktadır, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında oligomerler yaklaşık aynı değerler kalmaktadır (Çizelge 4.12). 600°C’ye kadar piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen oligomer ürünün de termal dayanımı artarak daha yüksek sıcaklıklarda bozunma göstermiştir.





Şekil 4.29. PET atığın farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz oligomer ürünlerinin piroliz sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG termogramları: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu g) %50 K1 dozu

PET+%10 K1 dozunda 300°C ve 400°C piroliz sıcaklıklarından elde edilen oligomer ürün 900°C TGA analiz sıcaklığında ortamda tükenmiştir aynı şekilde %20K1 dozunda 400°C ve 500°C piroliz sıcaklıklarında, %30K1 dozunda 500°C piroliz sıcaklığında ve %40K1 dozunda 400°C piroliz sıcaklığında da elde edilen oligomer ürün 900°C TGA analiz sıcaklığında ortamda tükenmiştir (Çizelge 4.12). PET+%10K1 için, piroliz sıcaklığının artışına bağlı olarak, daha kararlı bir yapıda ürün meydana gelmiş, 500°C, 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında ürününün 900°C nihai analiz sıcaklığında kalıntı bıraktığı gözlenmiştir. %20,30 ve 40 K1 dozlarında gözlemlenen durumlarda da piroliz sıcaklığı yükseldikçe %kalıntının arttığı ve oligomer ürünün sıcaklığın artmasıyla beraber kararlı bir ürün oluşturduğu yorumlanmıştır. %5-10-20-30 K1 dozlarında K1 dozunun artmasıyla beraber birbirlerine yakın termogram eğriler gözlemlenmiştir (Şekil 4.29).

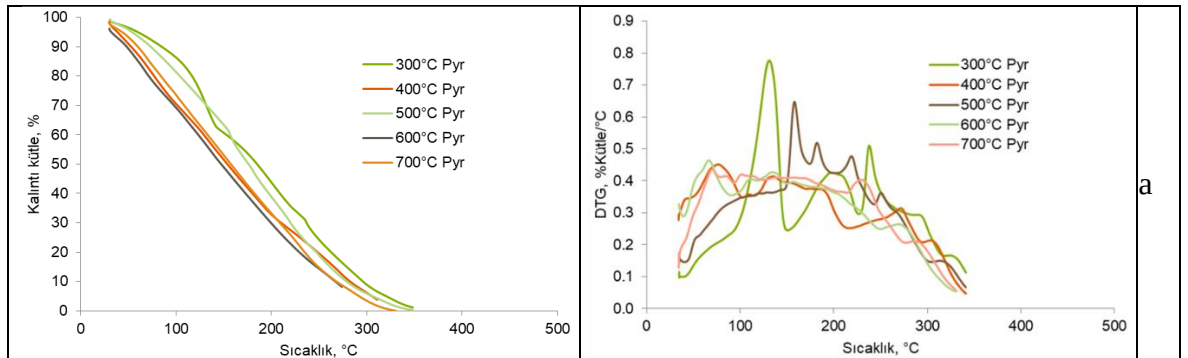
Oligomer ürünler için genel bir değerlendirme yapılacak olursa, T₅, T₁₀ ve T₅₀ değerleri tüm K1 dozları için benzer sonuçlar göstermiştir (Çizelge 4.12). Ancak numunelerin BBS ve İBS değerleri için K1 dozu ile sistematik bir bağlantıdan söz edilememektedir. Yani oligomer yapıların termal özelliklerinin birbirine benzer olduğu, buradan da K1 dozu artsa da birbirine benzer kimyasal içeriklerde oligomer oluştuğu söylenebilmektedir. Diğer taraftan Şekil 4.29'da termogramların genel özellikleri birbirine oldukça benzerdir. %40 ve %50 K1 dozlarında eğrilerin birbirine daha da yakın olduğu göze çarpmaktadır. 300 ve 700°C piroliz ürünü oligomerler buna istisna olsa da yukarıda daha önce yapılan yorumlardan 300°C sıcaklığın artık dikkate alınmayacağı belirtilmişti. 700°C pirolizde ise K1'in kendisi de bozunmaya başladığı için oligomer yapıda bu bozunma sonrası ürünlerin varlığı da söz konusudur. Bütün K1 dozlarında 900°C'de TGA kalıntısı 600 ve 700°C'de elde edilen oligomer ürünlerde en fazla miktardadır. Isıl kararlılığın oligomer üründe düşük olması, bu üründen bileşen kazanımı açısından tercih edilen bir durum olarak düşünülmüştür. Buna göre K1 varlığında PET için yüksek piroliz sıcaklıkları termal dayanımı yüksek oligomerler ürettiği için materyal kazanımı için tercih edilmemelidir.

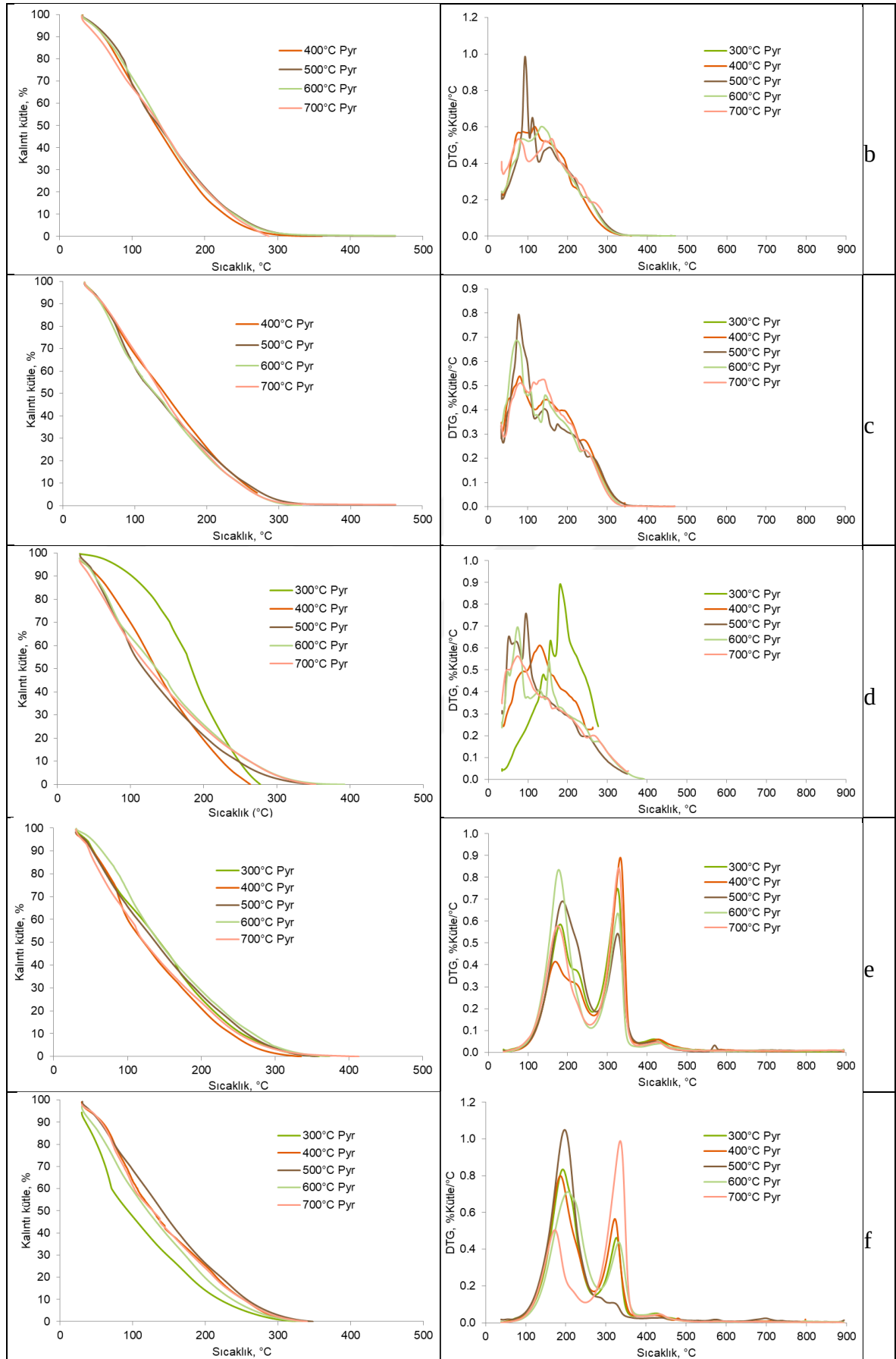
Çizelge 4.12. PET+K1 ve PP+K1 pirolizinden elde edilen oligomer ürünlerin termogravimetrik bulguları*BBS-birinci bozunma sıcaklığı; **İBS-ikinci bozunma sıcaklığı T₅, T₁₀, T₅₀: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

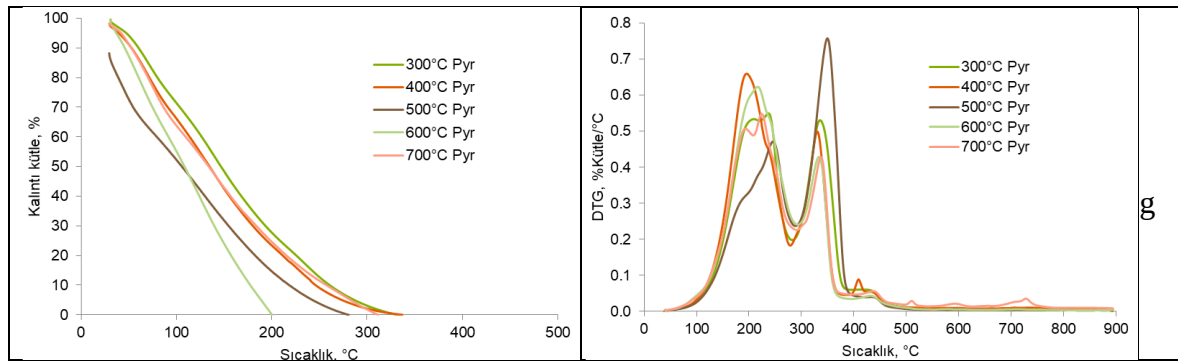
Plastik Türü	Termal dayanım değerleri							
	Katalizör dozu	Piroliz sıcaklığı (°C)	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	900°C'de Kalıntı (%)
PET	%5	300	128.93	238.40	126.38	147.11	195.07	0.98
		400	131.60	253.04	123.80	145.28	201.68	2.62
		500	139.53	257.33	135.60	154.86	211.49	1.16
		600	151.89	265.03	144.66	165.39	296.98	2.40
		700	148.05	238.68	133.55	153.40	228.60	2.71
	%10	300	105.74	227.55	133.83	144.45	217.32	0.00
		400	96.23	247.66	125.90	150.91	287.93	0.00
		500	136.25	216.16	142.69	159.79	309.44	1.15
		600	108.87	228.92	135.00	153.50	232.92	0.43
		700	118.43	214.48	139.07	156.90	312.51	0.73
	%20	300	154.87	246.52	142.15	160.32	289.21	1.55
		400	155.73	240.55	131.58	147.79	255.70	0.00
		500	156.26	249.40	145.22	162.11	229.60	0.00
		600	154.2	264.76	136.37	156.23	293.62	6.47
		700	155.01	238.44	141.18	158.44	273.66	9.63
	%30	300	157.76	253.35	134.37	153.51	246.02	2.31
		400	160.16	255.70	133.40	156.41	295.30	7.36
		500	162.75	252.74	137.06	154.38	221.89	0.00
		600	164.61	211.35	133.23	148.49	209.00	3.92
		700	165.17	256.41	131.10	148.69	270.87	5.94
	%40	300	156.18	252.19	137.02	154.82	212.92	2.00
		400	157.94	250.29	137.40	153.68	214.06	0.00
		500	158.49	253.44	129.80	148.42	201.25	1.55
		600	157.06	256.24	144.35	161.63	226.15	1.65
		700	155.93	210.06	137.92	154.39	307.17	7.50
	%50	300	155.81	268.18	150.18	168.95	247.82	1.96
		400	157.47	270.13	145.44	163.1	232.85	0.77
		500	156.05	271.44	153.82	175.59	287.74	2.47
		600	156.50	269.57	143.90	164.49	238.21	4.05
		700	157.28	270.60	144.06	164.53	248.21	5.43
PP	%5	300	-	-	-	-	-	-
		400	61.1	229.9	47.8	61.5	132.8	-
		500	66.9	230.0	50.1	66.0	136.3	-
		600	69.2	230.3	47.5	62.1	139.0	-
		700	53.1	231.1	38.8	52.6	138.8	-
	%10	300	-	-	-	-	-	-
		400	63.8	261.3	42.6	54.4	141.6	-
		500	65.4	262.2	42.3	55.8	127.3	-
		600	67.9	264.6	41.5	52.9	128.3	-
		700	70.8	265.2	40.7	55.8	137.0	-
	%20	300	98.8	240.5	78.8	101.9	183.4	-
		400	100.9	235.1	38.6	55.4	134.6	-
		500	59.4	244.4	41.8	51.3	117.7	-
		600	58.1	246.7	38.6	50.8	135.5	-
		700	61.0	247.6	32.8	44.2	125.4	-
	%30	300	81.7	251.5	44.1	53.9	143.7	-
		400	83.2	252.9	40.1	53.0	122.1	-
		500	82.6	254.6	42.6	52.5	138.2	-
		600	81.6	258.2	51.7	65.4	143.0	-
		700	47.2	257.8	38.6	48.5	123.0	-

%40	300	50.8	215.1	30.0	35.3	93.6	-
	400	59.0	219.9	40.1	58.1	127.5	-
	500	59.4	221.1	42.3	55.3	140.5	-
	600	61.3	221.5	31.8	43.1	120.4	-
	700	60.6	221.7	42.3	56.8	127.7	-
%50	300	43.9	204.3	47.5	60.3	146.7	-
	400	44.6	205.9	39.5	52.9	134.8	-
	500	45.0	202.3	<30	<30	105.7	-
	600	45.1	-	37.0	45.8	108.5	-
	700	44.7	205.7	42.0	52.7	133.9	-

PP atığı için TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.30'da, bu eğrilerden çıkarılan termal dayanım değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Tüm PP+K1 piroliz sıvı numuneleri için TGA analizleri 900°C'ye kadar gerçekleştirilmiş olmasına rağmen nihai sıcaklığa ulaşılmadan tüm numuneler ortamda tükenmiş ve kalıntı bırakmamıştır (Şekil 4.30). PP+K1 piroliz sıvılarının termal bozunum eğrileri %5, %10 ve %20 K1 dozunda farklı piroliz sıcaklığı koşulları için birbirine daha çok benzerlik gösterirken, %30 K1 dozundan itibaren hem TGA hem de DTG eğrilerde belirgin farkların olduğu gözlenmektedir ((Şekil 4.30). %5 ve %10 K1 dozu için piroliz sıvılarının tamamen tükendiği sıcaklık değerleri yüksek K1 dozunda elde edilen piroliz sıvılarıyla kıyaslandığında daha yüksektir. Dahası, gerçekleştirilen piroliz prosesinde K1 dozunun artışıyla beraber TGA grafiklerinde piroliz sıvılarının tamamen tükendiği sıcaklık değerleri gözle görülebilir bir şekilde daha düşük sıcaklıklara doğru kayma göstermiştir (Şekil 4.30). Bu durum, artan K1 dozunun PP pirolizinde polimerin parçalanma (bölünme) reaksiyonlarını artırması ile birlikte piroliz sıvısında daha düşük molekül ağırlığına sahip grupları arttırması ve parçalanması daha zor olan aromatik grupların azalmasını sağlaması ile açıklanabilir. GC-MS bulgularında da aynı piroliz sıcaklığının farklı K1 dozlarında, K1 dozunun artmasıyla alkan içeriğinin azalması, alken ve alkol içeriklerinin artmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.25).







Şekil 4.30. PP atığının farklı K1 dozları ile elde edilen piroliz oligomer ürünlerinin piroliz sıcaklığı ile değişen TGA ve DTG termogramları: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %10 K1 dozu; d) %20 K1 dozu; e) %30 K1 dozu; f) %40 K1 dozu g) %50 K1 dozu

BBS değerleri %5 ve %10 K1 dozları için benzer sonuçlar gösterirken %20 katalizör dozundan %50 katalizör dozuna arttıkça BBS değerleri azalmıştır (Çizelge 4.4.9.2). Tüm K1 dozları için piroliz sıcaklıkları arttıkça BBS azalmış İBS değerleri artış göstermiştir. İlk bozunma sıcaklığında, aynı PET+K1 piroliz oligomeri için düşünülen, numune içerisindeki su buharı, PP'nin kimyasal yapısından kaynaklı olan metil ve benzen grupları gibi uçuculuğu yüksek bileşimlerin gaz formuna geçtiği düşünülmüştür. Belirlenen ikinci bozunma aşamalarında ise toluen, penten ve hekzan gibi birinci gruba göre daha az uçuculuğa sahip bileşiklerin ortamdaki buharlaşarak gaz formuna geçtiği ve numune bünyesinde kütle kaybına neden olduğu söylenebilir (Miandad vd., 2017).

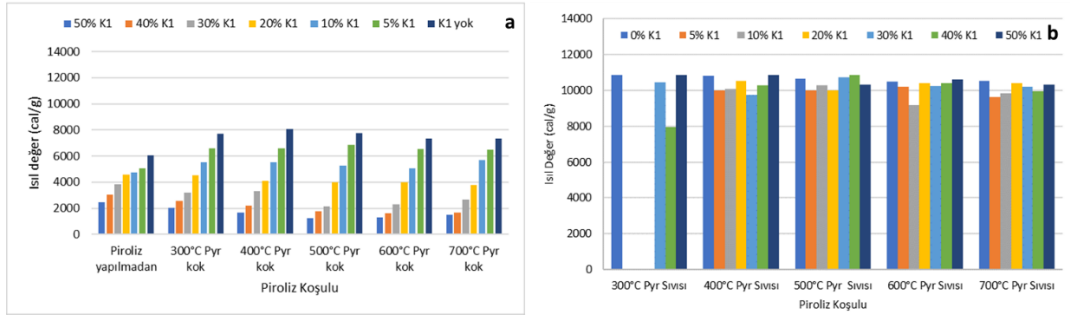
Piroliz sıvılarının %5 ve %10 oranında bozunması için gerekli ortam sıcaklıkları (T_5 ve T_{10}) sırasıyla 30-80°C ve 35-102°C arasında değişmiştir. T_{50} değerlerine bakıldığında K1 dozunun artmasına ve piroliz sıcaklığının yükselişine bağlı olarak herhangi bir artış ya da azalış eğilimi göstermeyerek elde edilen değerler birbirine yakın sonuçlar göstermiştir (Çizelge 4.12). Atık PP piroliz çalışmalarından elde edilen pirolitik sıvıların piroliz sıcaklığı arttıkça C10-C17 karbon sayılı hidrokarbon gruplarının miktarının azalarak, termal olarak daha dayanımlı C1-C4 karbon sayılı karbon gruplarına dönüştüğü bilinmektedir (Kim vd., 2017). Literatür çalışmalarından görüldüğü kadarıyla, mineral katalizörlerin katalist olarak kullanıldığı PP pirolizi çalışmalarında, ham atık pirolizinden (katalizörsüz) elde edilen sıvı ürünlere göre, katalizörün yapısındaki mineral ve metal bileşiklerin reaksiyonu hızlandığı ancak sıvı ürünün termal özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır (Lopez vd., 2011a; Heydariaraghi vd., 2016; Yuan vd., 2020).

PET ve PP atıklarının K1 karışımli katalitik pirolizlerinden elde edilen oligomer ve sıvı ürünlerin ısı değerleri ile termal davranışları daha iyi açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil

4.31). PET+K1 piroliz sıvı ürünleri ısıl değer analizi için yeterli miktarda oluşmadığından sadece oligomer ürünlerin ısıl değerleri kontrol edilmiştir. Oligomer ürünlerde de %50K1 dozunda 600°C ve 700°C piroliz sıcaklık koşullarında yeterli miktarda oligomer oluşmadığı için ölçüm yapılamamıştır (Şekil 4.31'a). Aynı şekilde PP+K1 karışımında %5- %10 ve %20 K1 oranlarında 300°C piroliz sıcaklığında sıvı numune oluşmadığı veya yeterli miktar sağlanmadığı için ısıl değer analizleri yapılamamıştır (Şekil 4.31'b).

Piroliz öncesi K1 içermeyen PET atığın ısıl değeri 6070 cal/g'dır (Çizelge 4.9.). PET+K1 karışımlarının piroliz öncesi ısıl değerleri ise beklendiği gibi artan K1 oranı ile birlikte düşmekte ve 5049–2447.5 cal/g arasında değişmektedir. Çalışılan tüm K1 oranlarında, piroliz işlemi sonucu elde edilen oligomer ürünlerin ısıl değerleri piroliz öncesi ham numunelerin ısıl değerlerine göre artış göstermiştir. Ancak piroliz sıcaklığı ve K1 oranının oligomer ısıl değerleri üzerinde belirgin bir etkisi bulunmamaktadır. TGA analizleri sonucunda da oligomer yapıların termal özelliklerinin birbirine benzer olduğu ve K1 dozu artsa da birbirine benzer kimyasal içeriklerde oligomer oluştuğu belirlenmiştir. K1 içermeyen PET atıkla elde edilen oligomer ürünlerin ısıl değerleri 5514-7732 kcal/kg arasında değişmekte olup farklı oranlarda K1 ile gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucu elde edilen oligomerlerin ısıl değerleri ise 5541-7805 kcal/kg aralığındadır (Şekil 4.31'a).

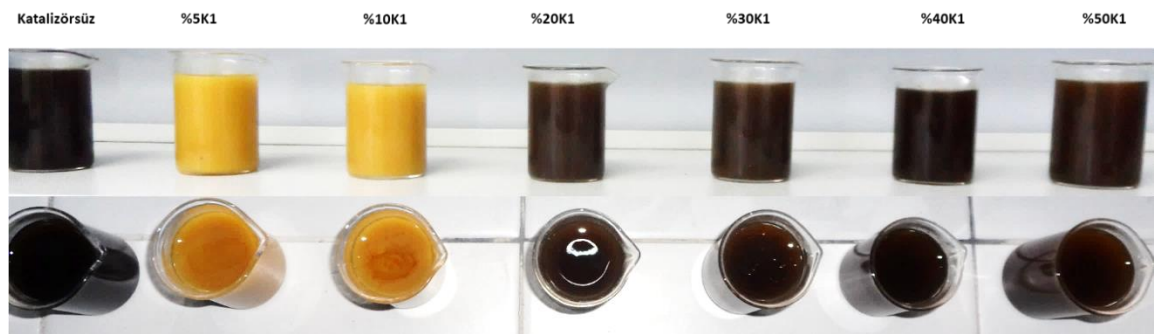
PP+K1 karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri Şekil 4.31 (b)'de sunulmuştur. 300°C PP yapısının pirolitik bozunmaya devam ettiği ve kok yapısında önemli ölçüde organik madde bulunduğu için sıvı ürün oluşmadığı düşünülmektedir. Çalışılan tüm koşullar için elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri ortalama 10000 cal/gr civarında ölçülmüştür. PET sıvıları/oligomerleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek değerler görülmektedir. Çizelge 4.9'da PP koklarının ısıl değerlerinin PET koklarına kıyasla çok düşük bulunması ile buradaki sıvı ürün ısıl değer bulguları değerlendirildiğinde PP'nin K1 ile katalitik pirolizinin etkisi ve çok daha fazla organik yapının pirolitik parçalanma ile akışkan faza geçtiği net bir şekilde söylenebilmektedir. Sıvı ürünlerin ısıl değerleri üzerine K1 oranı ve piroliz sıcaklığının belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. PP+K1 piroliz sıvıları ile gerçekleştirilen TGA ölçümlerinde de T₅₀ değerlerinde K1 dozu ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak bir değişim gözlenmemiş ve birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.31. PET+K1 (a), PP+K1 (b) beklemesiz pirolizi çalışmalarından elde edilen sıvı ürünlerin ısı değeri

Her iki plastik atık için K1 katalizörlü piroliz sıvılarının termal davranışlarında TGA ve ısı değeri bulguları birbiriyle uyumlu bulunmuştur. PET'in aromatik yapısı nedeniyle PP plastiğine kıyasla parçalanması ve pirolitik reaksiyonları daha zor ve karmaşıktır. Bu nedenle akışkan faza geçmekte PP atığıyla yapılan çalışmalara kıyasla daha az etki gözlemlenmiştir. PP'nin alifatik yapısı nedeniyle akışkan fazdaki davranışları PP atığının kendisinden kaynaklı olduğu K1 katalizörün çok fazla etkisi olmadığı daha çok sıcaklığın etkisi olduğu gözlemlenmiş hatta FTIR ve GC-MS bulgularıyla da desteklenmiştir.

Bu bulgulara ilaveten PP sıvısının K1 katalizörü varlığında sıvı ürünlerin kendisinde de değişime neden olduğu deneysel çalışmalar sırasında gözlemlenmiştir. 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen PP sıvı numuneleri Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.32. PP atığının 500°C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerinin K1 dozunun artışına göre bulguları

Şekil 4.32 incelendiğinde %5K1 ve %10K1 varlığında PP piroliz sıvısının gerek renk gerekte kıvam olarak diğer koşullara kıyasla gözle görülür şekilde değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak katalizör dozunun artmasıyla sıvı ürünlerin kıvamında akışkan bir numune elde edildiği de burada gözlemlenebilmiştir. K1'in PP piroliz sıvısı üzerine etkisi Şekil 4.32'de de gözlemlenmiştir.

4.4.10. Plastik atıkların (PET ve PP) K1’li katalitik beklemesiz piroliz gazının karakterizasyonu

PET+K1 ve PP+K1 karışımlarının piroliz gazlarındaki organik bileşiklerin dağılımı EK 8’de verilmiştir. Organik bileşik fraksiyon tabloları, farklı piroliz koşulu ve katalizör dozu kullanılarak elde edilen piroliz gazlarının en az 3 tanesinde ortak olarak gözlemlenen organik bileşikler seçilerek hazırlanmıştır. PET+K1 piroliz gazlarında temel olarak bulunan gruplar alkan, alken, alkin, benzen, alkol, aldehit, terpen, furan, keton, ester ve diğerleri olarak 11 grupta değerlendirilmiştir. PET atığının bütün K1 dozlarında en fazla organik bileşen çeşitliliği polimer yapısından dolayı alifatik gruplar olan alkan ve alkende (C_xH_y formunda) gözlenmiştir. Diğer organik bileşik gruplarında ise katalizör dozuyla değişim alifatik gruplardaki kadar fazla değildir.

PET atığının farklı K1 dozlarıyla elde edilen piroliz gazlarının çoğunluğunda gözlenen alkan bileşikleri Hexane 3-methyl (C_7H_{16}), Cyclohexane methyl (C_7H_{14}), Cyclopentane ethyl (C_7H_{14}), Cyclobutane (1-methylethylidene) (C_7H_{12}), Heptane 3-methyl (C_8H_{18}), Cyclopentane 1,2,4-trimethyl (C_8H_{16}), Octane (C_8H_{18}), Heptane 3,4,5-trimethyl ($C_{10}H_{22}$), Cyclohexane ethyl (C_8H_{16}), Cyclohexane 1,3,5-trimethyl (C_9H_{18}), Nonane (C_9H_{20}), Decane ($C_{10}H_{22}$)’dır (Çizelge E.4.1). PET plastik atığının K1 ile pirolizinde gözlenme sıklığı yüksek olan gazların karbon sayıları 7-10 (C_7 - C_{10}) arasında değişiklik gösterirken, nadir gözlenen gazların karbon sayıları daha yüksektir. Gazlarda görülme sıklığı daha az olan alkan bileşikler 2-methyl Pentane (C_6H_{14}), Hexane (C_6H_{14}), Cyclobutane 1,1,2,3,3-pentamethyl (C_9H_{18}), Cycloheptane (C_7H_{14}), Heptane 4-methyl, Heptane 4,4-dimethyl (C_9H_{20}), Cyclopentane methylene (C_6H_{10}), Cyclooctane (C_8H_{16}), Cyclohexane 1,2,3-trimethyl (C_9H_{18}), Cyclohexanemethanol ($C_7H_{14}O$), Cyclohexane 1,2-diethyl-3-methyl ($C_{11}H_{22}$), 1-Ethyl-2,2,6 trimethylcyclohexane ($C_{11}H_{22}$), Cyclohexane bromo ($C_6H_{11}Br$), Cyclohexane ethenyl (C_8H_{14}), Nonane 3-methyl ($C_{10}H_{22}$), Cyclohexane decyl ($C_{16}H_{32}$), Octane 3,3-dimethyl ($C_{10}H_{22}$), Octane 1,1'-oxybis ($C_{16}H_{34}O$), Decane 3,3,5-trimethyl ($C_{13}H_{28}$), Decane 2-methyl ($C_{11}H_{24}$), Undecane 3,3-dimethyl ($C_{13}H_{28}$), Undecane 2,4-dimethyl ($C_{13}H_{28}$), Tetradecane ($C_{14}H_{30}$), Docosane 7-hexyl ($C_{28}H_{58}$), Docosane 11-decyl ($C_{32}H_{66}$), Nonadecane ($C_{19}H_{40}$), 1,4-Dioxane ($C_4H_8O_2$), Dodecane 5-methyl ($C_{13}H_{28}$), Pentadecane 2,6,10,14-tetramethyl ($C_{19}H_{40}$), Hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$), Hexadecane 2,6,10,14-tetramethyl ($C_{20}H_{42}$), Hexadecane 2,6,11,15-tetramethyl ($C_{20}H_{42}$), Ethane 1,1,2-trichloro ($C_2H_3Cl_3$), 1,1'-bicyclohexane (C_8H_{16}), Dotriacontane ($C_{32}H_{66}$), Cyclopropane 1-1'-propenyl-2-hydroxymethyl

($C_7H_{12}O$)'dir. Piroliz gazlarında gözlenme sıklığı daha nadir olan bileşenler çoğunlukla daha yüksek molekül ağırlığına sahip, uzun zincirli alkan gruplarıdır. Molekül ağırlığı yüksek, uzun zincirli yapılar (Docosane 7-hexyl, Docosane 11-decyl, Hexatriacontane, Dotriacontane) çoğunlukla daha düşük piroliz sıcaklıklarında gözlenmiş olup, $700^{\circ}C$ piroliz sıcaklığında PET bozulmasının artmasından dolayı gözlenmemiştir.

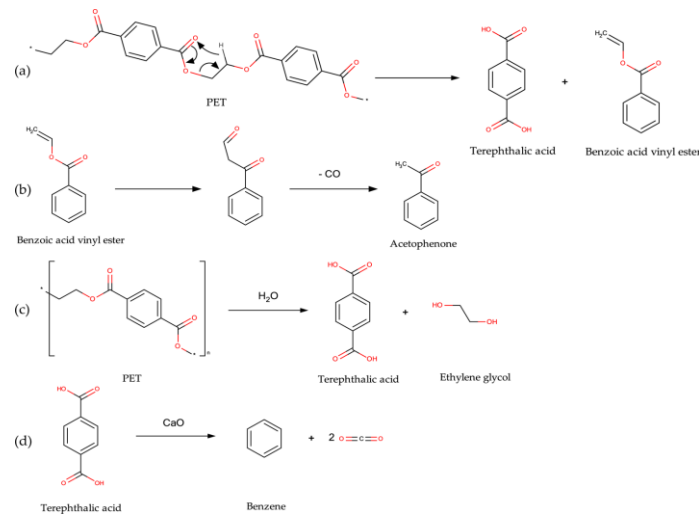
PET'in katalitik piroliz gazlarında çoğunlukla gözlenen alken bileşikleri Cyclohexene (C_6H_{10}), 1-Hexene 2-methyl (C_7H_{14}), 1-Heptene (C_7H_{14}), Ethene trichloro (C_2HCl_3), 2-Heptene (C_7H_{14}), Cyclopentene 1,5-dimethyl (C_7H_{12}), 3-Ethyl-3-hexene (C_8H_{16}), 1-Hexene 2,4-dimethyl (C_8H_{16}), 2-Undecene 4,5-dimethyl ($C_{13}H_{26}$), Cyclohexene 3-methyl (C_7H_{12}), 1-Heptene 2-methyl (C_8H_{16}), 2-Octene (C_8H_{16}), Dimethyl-2,3 Hexene-1 (C_8H_{16}), Trans Dimethyl-2,2 Heptene-3(C_9H_{18}), 2-Heptene 5-ethyl-2,4-dimethyl ($C_{11}H_{22}$), 1-Octene 3-ethyl ($C_{10}H_{20}$), 2,6,8-trimethyl-trans-4-nonene ($C_{12}H_{24}O$), 1,3-Pentadiene 2,3-Dimethyl-(C_7H_{12})'dir (Tablo E.1.2). Gazlarda daha seyrek gözlenen alken bileşikleri ise çoğunlukla birbirlerinin izomeri durumundadır. Bunlara örnek olarak 1,3-Pentadiene 2,4-dimethyl (C_7H_{12}), 2,4 Dimethyl-1.4 Pentadiene (C_7H_{12}), 4 methyl-1.3 Pentadiene (C_6H_{10}), 1,3-Pentadiene 2-methyl (C_6H_{10}), 2-Heptene 3-methyl(C_8H_{16}), 4-Methyl-2-heptene (C_8H_{16}), 3-Dodecene ($C_{12}H_{24}$) ve 4-Dodecene ($C_{12}H_{24}$) gösterilebilir. Alken grubunda daha seyrek görünen diğer bileşikler ise 1-Pentene (C_5H_{10}), 1,5-Hexadiene (C_6H_{10}), 1,2-Heptadiene (C_7H_{12}), Cyclohexene 1-methyl(C_7H_{12}), Cyclopropene 1,2-dimethyl (C_5H_8), 1-Heptene 5-methyl(C_8H_{16}), Cyclopentene 1-ethyl (C_7H_{12}), 2,4 Dimethyl-2 Pentene (C_7H_{14}), Cyclopentene 3-propyl (C_8H_{14}), 1-Octene 3,7-dimethyl ($C_{10}H_{20}$), 2-Ethyl-3-methylcyclopentene (C_8H_{14}), 3,7-Dimethylocta-1,6-diene ($C_{10}H_{18}$), 1,4-Hexadiene 2-methyl (C_7H_{12}), cis-3-Decene ($C_{10}H_{20}$), Cyclohexene (C_6H_{10}), Cyclopentene (C_5H_8), Octa-2,4,6-Triene (C_8H_{12}), 1,8-Nonadiene (C_9H_{16}), 3,5-Dimethyl-3-heptene(C_9H_{18}), 2,3-Dimethyl-3-isopropylcyclopentene ($C_{10}H_{18}$), 2-Decene 2,4-dimethyl ($C_{12}H_{24}$), Cyclopentene 3-ethyl (C_7H_{12}), 2-Undecene 4-methyl-cis/trans ($C_{12}H_{24}$), 1-Methyl-3-(1'-methylcyclopropyl)cyclopentene ($C_{10}H_{16}$), Cyclohexane 1,4-bis(methylene) (C_8H_{12}), 1,11-Dodecadiene ($C_{12}H_{22}$), Cyclohexene 3-(2-propenyl) (C_9H_{14}), Cyclooctene (C_8H_{14}), Cyclohexene 3,5,5-trimethy (C_9H_{16}), 1,9-Decadiene ($C_{10}H_{18}$). Gazlardaki alkenlerin genel olarak karbon sayıları 5-12(C_5 - C_{12}) arasında değişiklik gösterse de büyük çoğunluk 7 (C_7) ve 8 (C_8) karbonludur. Alkan bileşiklerine kıyasla, gazlardaki alkenlerin karbon sayıları daha düşüktür. Alkan ve alken bileşiklerine ilaveten piroliz gazında bulunan diğer alifatik grup alkinlerdir. Alkin grupları alkan ve alken kadar geniş

yelpazede bir çeşitliliğe sahip olmasa da katalitik piroliz gazında en sık rastlanan bileşikler 1-Undecyne ve 1-Cyclohexyl-1-propyne'dir. Bunlar dışında bazı piroliz koşullarında da 3-Decyne ve 1-Dodecen-3-yne bileşikler gözlenmiştir. Dahası, alkan ve alkenler düşük katalizör dozu ve sıcaklıklarda da gözlenmesine rağmen, alkin grupları %30-%50 dozda katalizör içeren PET atıkların 300°C'den daha yüksek sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen gaz ürünlerde görülmüştür (Çizelge E.4.1).

PET'in K1 ile katalitik pirolizinde piroliz gazında bulunan oksijenli organik bileşik grupları ise alkoller, aldehytler, esterler ve ketonlardır (Çizelge E.4.1). Piroliz gazında bulunan başlıca alkoller 1-Undecanol ($C_{11}H_{24}O$), 1-Heptanol ($C_7H_{16}O$), 1-Heptanol 2,4-diethyl ($C_{11}H_{24}O$), 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol ($C_{11}H_{24}O$) ve 4-Methyl-2,3-hexadien-1-ol ($C_7H_{12}O$)'dür. Daha az sıklıkla görünenler ise 2-Decyn-1-ol, 2-Nonyn-1-ol, 1-Octanol, 3,7-dimethyl, 1,9-Nonanediol, 9,12-Octadecadien-1-ol, 1-Cycloocten-3-ol, Ethanol 2-octyloxy, Tetradecadien-4,9 ol-1, Isotridecanol ve 6-Hepten-2-ol 4-methylene'dir. Aldehit grubunda katalitik piroliz gazında en sık görülen bileşik 2-Butenal (C_4H_6O)'dır. Diğer piroliz koşulu ve katalizör dozlarında nadiren 1,3,5-Trioxane 2,4,6-trimethyl, Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-aldehyde, Cyclohexaneacetaldehyde ve Pentanal 5-methylenecyclopropyl görülmüştür. Piroliz gazlarında alkollerin görülmesi, alkollerin düşük kaynama noktasına sahip olmasından dolayı kaynaması ve daha sonrasında tekrar yoğunlaşamamalarından kaynaklı olabilir. Gazda piroliz koşullarının çoğunda ortak görülen alkollerin kaynama sıcaklığı 176-250°C arasında değişiklik göstermektedir (Kalyon, 1997). 3-Methyl-2-hexen-4-one, 2,6,8-trimethyl-trans-4-nonene, Cyclohexanone 3-methyl, 2-Propenoic acid 2-methyl 2-hydroxypropyl ester, 2-Propenoic acid, 2-methyl-, 3,3,5-trimethylcyclohexyl ester ve 2-Propenoic acid 2-methyl-methyl ester PET katalitik piroliz gazlarında en sık görülen ketonlar ve esterlerdir (EK8) Gazlarda bulunan ester grupları çoğunlukla birbirlerinin izomeri durumundadır.

Alifatik ve oksijenli organik bileşiklerin yanı sıra, PET'in K1 ile pirolizinden elde edilen gaz ürünlerde aromatik bileşikler de (benzen, furan ve terpen) elde edilmiştir (EK8). Farklı piroliz koşulu ve katalizör oranının bileşen çeşitliliği bakımından en az etkilediği aromatik grup benzendir. Benzene ethyl, Benzene 1,2-dimethyl ve Benzene methyl birkaç piroliz koşulu ve katalizör dozu hariç bütün gazlarda ortak olarak gözlenmiştir (EK8). Benzene 1-methyl-4-(1-methylethyl), Benzene 1-methyl-3-(1-methylethyl) ve Benzene acetaldehyde ise sadece %50 K1 dozu ve 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen gazlarda gözlenmiştir. Diğer benzen bileşikler piroliz koşulu ve katalizör dozu değişikçe çok fazla bir değişiklik göstermemiştir. Bu durum PET plastiğin

yapısında bulunan halkalı yapının zor parçalanmasına dayandırılabilir. Katalizörün piroliz gazındaki benzen bileşiklerine olan etkisi alifatik gruplardaki gibi seçilen benzen bileşiklerine kantitatif analiz yapılmıştır, ilerleyen bölümlerde sunulmuştur (Bölüm 4.4.11; Şekil 4.37). Kantitatif analiz için Benzene ethyl ve Benzene methyl (Toluen) bileşikleri neredeyse tüm piroliz koşullarında gözlemlendiği ve kullanım alanları geniş olduğu için seçilmiştir. İlave, Benzene ethyl ve Toluenin kantitatif analiz için seçilmesinin bir diğer sebebi de yapılan literatür çalışmalarıdır. Lazdovica ve Kampars, (2017) yaptığı çalışmada, katalizör olarak CaCO_3 kullanımının gazlardaki aromatik ve toluen miktarını arttırdığını ve kalsiyumlu katalizörler arasında aromatik yapı miktarını en çok etkileyen katalizörlerden birinin CaCO_3 olduğunu vurgulamışlardır. Normalde fiziksel karakteristiği sıvı faz olan bu benzen türlerinin piroliz gazında gözlenmesi, piroliz reaktöründen çıkan sıcak akışkan fazın, sıvı yakalama kaplarında yoğunlaştırılıp yakalanamayan kısmının gaz faza geçmiş olmasıyla açıklanabilir. Dahası literatür araştırmaları da PET'in piroliz gazlarında benzen bulunmasını destekler niteliktedir (Grause vd., 2004; Du vd., 2016). Literatürde, PET'in pirolizinde benzoik asit vinil esterin pirolitik fizyonun birincil ürünü olarak elde edildiği (Şekil 4.33'a,b) ve pirolizin her bir ester grubunun bağımsız olarak hidrolize edildiği tek aşamalı bir reaksiyonla gerçekleştiği vurgulanmıştır (Şekil 4.33'c) (Grause vd., 2004). Hidrolizden sonra ise ortaya çıkan terephthalic asit'in dekarboksilasyonu CaO katalizörü varlığında gerçekleşerek benzen üretimi gerçekleşmektedir (Şekil 4.33'd). CaO katalizörünün yapısından ötürü piroliz prosesinde temel olarak karboksil grupların organik yapıdan ayrılmasını sağlaması bu durumu destekler niteliktedir (Grause vd., 2004).



Şekil 4.33. PET'in termal (a,b) ve CaO ile katalitik pirolizinde (c,d) başlıca ürünlerin muhtemel oluşum mekanizması (Onen vd., 2022; Grause vd., 2004)

Piroliz gazındaki furan ve terpen gruplarındaki organik bileşik çeşitliliği benzendeki kadar fazla değildir. ‘2,5-dimethyl Furan’ 300°C piroliz sıcaklığının %5 ve %30 K1 dozunda gözlenirken, ‘2-Ethoxytetrahydrofuran’ ise sadece 500°C sıcaklık, %40 K1 dozu ile elde edilen piroliz gazında gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda furan gruplarının özellikle biyokütle pirolizi sonucunda ortaya çıktığı vurgulansa da (Eldeeb ve Akih-Kumgeh, 2018), diğer katı atıkların ve sentetik materyallerin pirolizi sonucunda da ortaya çıkabildiğini gösterebilen çalışmalar mevcuttur (Nakajima vd., 2017). Dahası yapılan çalışmalarda piroliz prosesinde en çok gözlemlenen furan bileşiğinin de bu çalışmaya benzer şekilde 2,5-dimethyl Furan olduğu belirtilmiştir (Eldeeb ve Akih-Kumgeh, 2018; Nakajima vd., 2017; Xu vd., 2019). Terpen grubunda en sık görülen bileşikler Limonene ve Pinene-alpha’dır. Pinene-beta ise sadece yüksek K1 dozlarının 300, 400 ve 500°C sıcaklıklarında gözlenmiştir. Terpen grubunun en bilinen bileşikleri şeffaf ve amorf özelliğe sahip olan pinen grubudur. Limonen halkalı terpen olarak sınıflandırılır. Terpen grupları gıda, kozmetik (özellikle parfüm ve deodorant üretiminde), ilaç ve biyoteknoloji endüstrilerinde yaygınca kullanılırlar (Nakajima vd., 2017). PET’in piroliz gazında daha az sıklıkla görülen terpen bileşikler Pulegone ve Camphene’dir. Terpen gruplarından Pinene-alpha bileşiğine K1 katalizörünün etkisini araştırmak için çalışmanın sonraki aşamalarında kantitatif analiz yapılmıştır ilerleyen bölümlerde verilecektir.

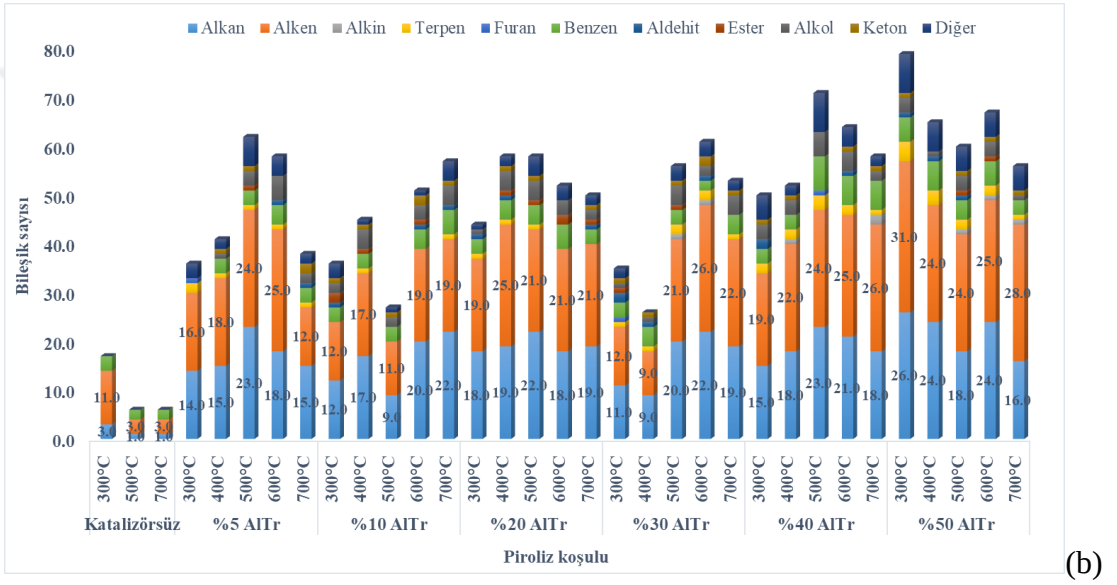
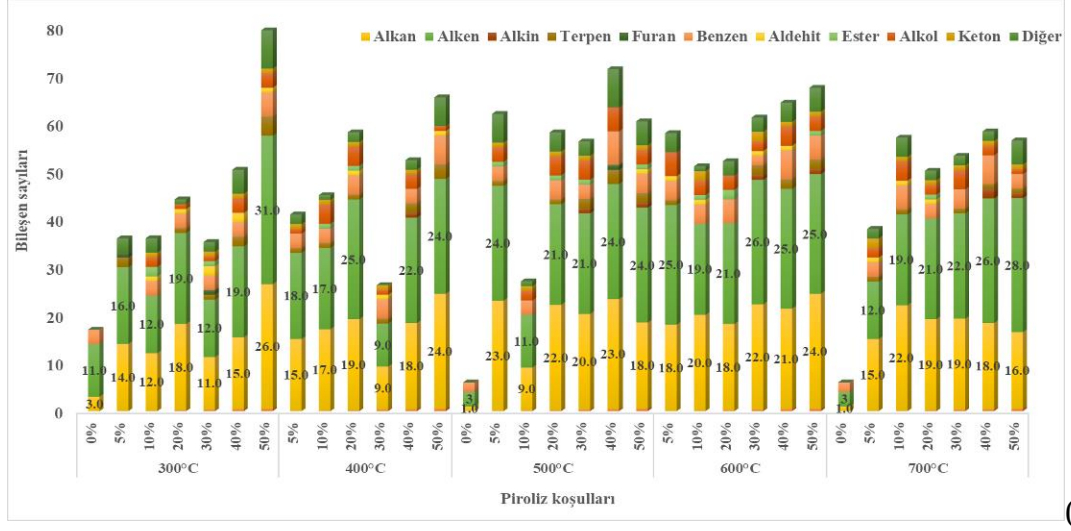
Şekil 4.34(a) ve (b)’de PET’in K1 ile pirolizi ve termal pirolizi sonucunda elde edilen gazlardaki organik bileşik gruplarının toplam sayıları verilmiştir. Bileşik sayısının en yüksek olduğu organik bileşik grubu hem katalitik hem de termal piroliz prosesi için alifatik gruplarıdır. Aromatik ve oksijenli bileşiklerin sayıları ise piroliz koşuluna ve katalizör dozuna göre küçük değişiklikler göstermiştir. PET’in termal piroliz gazında bileşik sayısı ve çeşitliliği oldukça düşükken, K1 katalizörüyle piroliz sonucunda tüm piroliz koşullarında organik bileşik çeşitliliği ve sayısında artış gözlenmiştir (Şekil 4.34’a). Dahası, çoğu piroliz sıcaklığı için katalizör dozundaki artış gazlardaki organik bileşik çeşitliliğini arttırmıştır.

Alkan ve alkenlerin bileşik sayıları arasında çok fark olmamakla birlikte, çoğunlukla alkenlerin piroliz gazındaki sayılarının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Aynı K1 dozları piroliz gazları için, 500°C sıcaklıktan 700°C’ye çıktıkça çoğunlukla alken sayısının aynı kaldığı veya yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 4.34’b). PET+K1 piroliz gazının bileşen çeşitliliği, piroliz sıcaklığının artmasıyla arttığı ve en fazla bileşen

çeşitliliği 600°C piroliz sıcaklığı koşulu için gözlemlenmiştir (Şekil 4.34'a). Katalitik piroliz gazlarındaki bu bulguların literatür çalışmaları ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (Honus vd., 2018). Yapılan çalışmada, PET plastik atığının piroliz gazlarında, karbon sayısı beşten büyük alifatik grupların (alken ve alkan) baskın olarak gözlenmesine rağmen alken bileşiklerindeki çeşitliliğinin alkanlara göre daha fazla olduğu vurgulanmıştır. Piroliz sıcaklığının 500°C'den 700°C'e çıkarılmasının alken bileşiklerinin çeşitliliğini arttırdığı vurgulanmıştır (Honus vd., 2018) ki bu artış alkenlerin katalitik parçalanma reaksiyonlarının 500-560°C arasında artmasına dayandırılabilir (Cnudde vd., 2017).

Sonuç olarak farklı dozlardaki (%5-50) K1 katalizörünün, PET'in 5°C/dk ısıtma hızı, 300°C-700°C sıcaklığı aralığındaki piroliz gaz ürün üzerindeki etkileri, yukarıda açıklandığı gibi organik bileşik grubuna göre farklılık göstermektedir. Temel olarak, K1 katalizörünün termal pirolize göre gazdaki organik bileşik çeşitliliğini her dozda ve piroliz koşulunda arttırdığı söylenebilir. Katalitik piroliz gazlarında tüm katalizör dozlarında en fazla çeşitlilik alifatik gruplardadır. Aromatik gruplardaki organik bileşik çeşitliliği ise fazla değişiklik göstermemiştir. Bu sebeple, K1 katalizörünün PET'in yapısındaki aromatik yapıyı parçalayıcı bir özelliğe değil, aromatik yapıyı koruyucu bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

EK9'da sunulan K1 dozuna bağlı PET piroliz gaz bileşenlerinin pik alanına göre bulunma yüzdeleri incelendiğinde bütün piroliz sıcaklıklarında; 1-Octene, 3-ethyl- (300°C piroliz sıcaklığında %5ve40K1 dozları hariç), Benzene, methyl- (300°C piroliz sıcaklığında %5ve40K1 dozları hariç), Cyclopentane, 1,2,4-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,4.beta.)- (300°C piroliz sıcaklığında %5ve40K1 dozları hariç) bileşenleri %1 ve hatta bazıları %10'dan büyük oldukları tespit edilmiştir. Bu durum bu bileşenlerin geri kazanılması düşünülürse bu koşullarda oluşan gaz ürünlerin yapısında miktar olarak daha fazla olduklarını göstermektedir. Ayrıca 400°C piroliz sıcaklığında gözlemlenmeyen fakat diğer piroliz sıcaklıklarında bulunan Dimethyl-2,3 Hexene-1, 300 ve 600 °C piroliz sıcaklığında %1'den büyük olmayan diğer sıcaklıklarda %1'den fazla tespit edilen 1-Heptene bileşenleride gözlemlenmiştir (EK9).



Şekil 4.34. PET'in katalitik ve konvansiyonel piroliz gazında bulunan organik bileşiklerin (a) sıcaklıkla, (b) K1 dozuyyla değişimi

PP türü plastiğin K1 ile katalitik pirolizi sonucu elde edilen gaz ürünlerin bileşenleri genel karakteristik özellikleri PET türü plastiğin aynı koşullarda K1 ile katalitik pirolizinden elde edilen bulgular ile önemli benzerlikler göstermektedir. EK8'de PP plastik atığının %5-50 aralığındaki K1 dozları ve 5°C/dk ısıtma hızında 300-700°C piroliz sıcaklıkları arasında elde edilen piroliz gazlarındaki organik bileşiklerin dağılımı verilmiştir (EK8). Organik bileşik fraksiyon tabloları, farklı piroliz koşulu ve katalizör dozu kullanılarak elde edilen piroliz gazlarının en az 3 tanesinde ortak olarak gözlemlenen organik bileşikler seçilerek hazırlanmıştır. Piroliz gazlarında temel olarak bulunan gruplar alkan, alken, alkin, benzen, alkol, aldehit, terpen, keton ve diğerleri olarak 9 grupta değerlendirilmiştir. PP plastik atığının bütün K1 dozlarında en fazla organik bileşen çeşitliliği polimer yapısından dolayı alifatik gruplar olan alkan ve alkende

(C_xH_y formunda) gözlenmiştir. Diğer organik bileşik gruplarında ise katalizör dozuyla değişim alifatik gruplardaki kadar fazla değildir.

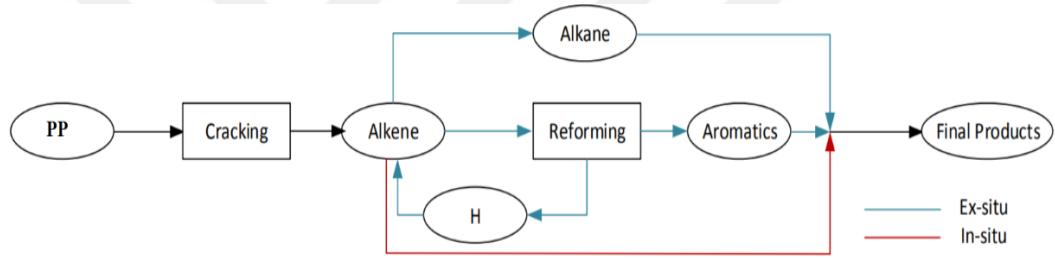
PP plastiğinin K1 ile birlikte pirolizinden elde edilen piroliz gazlarının çoğunluğunda gözlenen alkan bileşikleri Hexane (C_6H_{14}), Hexane 3-methyl (C_7H_{16}), Pentane (C_5H_{12}), Cyclohexane methyl ($C_6H_{11}CH_3$), Cyclopentane 1,2,4 trimethyl (C_8H_{16}), Heptane 4-methyl (C_8H_{18}), Octane (C_8H_{18}), Cyclohexane 1,2-dimethyl-cis (C_8H_{16}), Cyclohexane 1,3-dimethyl-cis (C_8H_{16}), Heptane 3,4,5-trimethyl ($C_{10}H_{22}$), Cyclohexane 1,3,5-trimethyl (C_9H_{18}), Decane ($C_{10}H_{22}$), Heptane 3,3,5-trimethyl ($C_{10}H_{22}$), Hendecane ($C_{11}H_{24}$), Tetradecane ($C_{14}H_{30}$), Hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$), Docosane ($C_{22}H_{46}$), Hexacosane ($C_{26}H_{54}$), Nonane 4-methyl ($C_{10}H_{22}$), 1,2-Diethylcyclohexane ($C_{10}H_{20}$), Cyclopentane 1,1,3,4-tetramethyl- cis (C_9H_{18}), Cyclobutane 1,1,2,3,3-pentamethyl (C_9H_{18}), Hexane 2,3,3-trimethyl (C_9H_{20}), Heptane 2,5,5-trimethyl ($C_{10}H_{22}$), Cyclohexane 1,2,4-trimethyl (C_9H_{18}), Pentane 2,3,4-trimethyl (C_8H_{18}), Cyclopentane 1-methyl-2-methylene (C_7H_{12}), Nonane (C_9H_{20}), 2-methylmethylenecyclohexane (C_8H_{14}), Cyclohexane diethyl ($C_{10}H_{20}$), Decane 3,3,6-trimethyl ($C_{13}H_{28}$), Cyclopropane 1-methyl-2-(1-methylpentyl) ($C_{10}H_{20}$), Cyclohexane 1-Ethyl-1,3-dimethyl ($C_{10}H_{20}$), Dodecane ($C_{12}H_{26}$), Undecane ($C_{11}H_{24}$), Octane 4-methyl (C_9H_{20}), Octane 3,3-dimethyl ($C_{10}H_{22}$), Cyclopentane methylene (C_6H_{10})'dir. Gazlardaki alkan bileşiklerinin çoğunluğunun karbon sayısı 5 ile 10 aralığındadır ($C_5 - C_{10}$). Fakat az sayıda da olsa daha büyük karbon sayısına sahip (Hexatriacontane, Docosane, Hexacosane gibi) uzun zincirli n-alkan alifatik bileşikler mevcuttur (EK8). Uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip bu alkan bileşikleri, %40 ve %50 gibi yüksek K1 dozlarında ve yüksek piroliz sıcaklıklarında ($600^\circ C$ ve $700^\circ C$) PP bozulmasının artmasından dolayı gözlenmemiştir (EK8). PP piroliz gazlarında bulunan alkan gruplarının çoğunluğunda metil grupları veya izomerleri gözlenmiştir. Bu durum PP polimerinin piroliz işlemiyle parçalanması sonucunda yapısında bulunan metil gruplarının farklı bileşiklere bağlanmasıyla açıklanabilir.

PP plastiğinin K1 ile karışımlarının pirolizinden elde edilen gazlarda bulunan bir diğer alifatik grup alkenlerdir. Alkenler PP+K1 piroliz gazlarında alkanlardan sonra en çok çeşitliliğin gözleendiği bileşik grubudur. Piroliz gazlarında çoğunlukla gözlenen alken bileşikleri 1,5-Hexadiene 2-methyl (C_7H_{12}), 1-Hexene 2-methyl (C_7H_{14}), 1-Pentene (C_5H_{10}), 4-methyl Heptene (C_6H_{12}), 1-Nonene (C_9H_{18}), 1-Heptene (C_7H_{14}), Cyclopentene 1,2,3-trimethyl (C_8H_{14}), Ethene trichloro (C_2HCl_3), 2-Heptene (C_7H_{14}), 2-Hexene 2-methyl (C_7H_{14}), 2,4-Hexadiene 2-methyl (C_7H_{12}), Dimethyl-2,3 hexene-1 (C_8H_{16}), 1-Hexene 2,4-dimethyl (C_8H_{16}), 2-Undecene 4,5-dimethyl-[R*,R*-(E)]

(C₁₃H₂₆), Cyclohexene 3-methyl (C₇H₁₂), 1,5-Hexadiene 2,5-dimethyl (C₈H₁₄), 4-methyl 1,3 Pentadiene (C₆H₁₀), 1,3-Pentadiene 2,3-Dimethyl (C₇H₁₂), 2,4-Dimethyl 2-Pentene (C₇H₁₄), 1-Heptene 2,4-Dimethyl (C₉H₁₈), 1-Heptene 2-methyl (C₈H₁₆), 1-Methylcycloheptene (C₈H₁₄), 1-Octene (C₈H₁₆), 2-Octene (C₈H₁₆), 1-Hexene 3,3,5-trimethyl (C₉H₁₈), Trans dimethyl-2,2 heptene-3 (C₉H₁₈), Trans-3,5-Dimethylcyclohexene (C₈H₁₄), 2-Heptene 5-ethyl-2,4-dimethyl (C₁₁H₂₂), 1-Octene 3-ethyl (C₁₀H₂₀), 1,3-Heptadiene 2,3-dimethyl (C₉H₁₆), 1,5-Heptadiene 2,6-dimethyl (C₉H₁₆), 3-Undecene 10-methyl-, cis/trans (C₁₁H₂₂), 2,6-Octadiene 2,4-dimethyl (C₁₀H₁₈), 2-Undecene, 4-methyl-, cis/trans (C₁₂H₂₄), Cyclohexene 3,5-dimethyl (C₈H₁₄), 1-Tridecene (C₁₃H₂₆), Cyclohexene 3,5,5-trimethyl (C₉H₁₆), Cyclohexene (C₆H₁₀), Cyclopentene 1,5-dimethyl (C₇H₁₂), 2-methyl 1-pentene (C₆H₁₂), 2-Hexene 3-methyl- (Z) (C₇H₁₄), 2-Hexene 2,4-dimethyl (C₈H₁₆), 2-Octene, 3,7-dimethyl-, cis/trans (C₁₀H₂₀) (EK8). PP+K1 karışımlarının piroliz gazlarında gözlenen alken bileşiklerinin karbon sayısı 2 ile 13 aralığındadır (C₂–C₁₃). Piroliz gazlarında alkan ve alkenlerin yanı sıra alifatik grup olan alkinler de bulunmaktadır. Alkin grupları diğer alifatik gruplar kadar geniş yelpazede bir çeşitliliğe sahip olmasa da katalitik piroliz gazında en sık rastlanan bileşikler 3-Tetradecyne (C₁₄H₂₆), 3-Decyne (C₁₀H₁₈), 3-Nonyne (C₉H₁₆), 3-Heptyne 2,2-dimethyl (C₉H₁₆) ve 3-Eicosyne (C₂₀H₃₈)’dir (EK8). Alkin bileşiklerinin çok büyük bir kısmı %10 ve daha fazla K1 dozlarının piroliz gazlarında gözlenmiştir.

PP+K1 piroliz gazlarında bulunan oksijenli organik bileşik grupları alkoller, aldehytler ve ketonlardır (EK8). Piroliz gazında bulunan başlıca alkoller Isotridecanol (C₁₃H₂₈O), 1-Heptanol 2,4-diethyl (C₁₁H₂₄O), 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol (C₁₁H₂₄O)’dur. Daha az sıklıkla gözlenen bileşikler ise 1-Octanol 2,7-dimethyl, 1-Octanol, Ethanol, 2-(dodecyloxy), 1,4-Cyclohexanedimethanol, 1-Heptanol, 3-methyl’dir. PP+K1 piroliz gazlarında sık gözlenen alkoller PET+K1 piroliz gazları bileşimi ile benzerlik göstermektedir. Isotridecanol (C₁₃H₂₈O), 1-Heptanol 2,4-diethyl (C₁₁H₂₄O) ve 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol (C₁₁H₂₄O) bileşikler hem PET+K1 hem de PP+K1 karışımlarının piroliz gazlarında gözlenmiştir. Piroliz gazlarında aldehyt çeşitliliği çok azdır. Piroliz gazlarında sadece Bicyclo(2.2.1) heptane-2-carbaldehyde bileşiği gözlenmiştir (EK8). PP+K1 piroliz gazlarında PET+K1 pirolizinden farklı olarak oksijenli organik gruplardan olan ester grubu bulunmamaktadır. En sık gözlenen ketonlar 2-Pentanone 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl (+/-), Azetidine-2-one 3-hexyl-3-methyl ve 2-Hepten-4-one 2-methyl’dir.

Alifatik ve oksijenli organik bileşiklerin yanı sıra, PP+K1 pirolizinden elde edilen gaz ürünlerde aromatik bileşikler de (benzen ve terpen) elde edilmiştir (EK8). Benzen ve terpen bileşikleri farklı piroliz koşulu ve katalizör oranının bileşen çeşitliliğini en az etkilediği gruplardır. Benzene ethyl tüm piroliz koşulu ve katalizör oranlarında gözlenirken, Benzene methyl de birkaç koşul haricinde tüm piroliz gazlarında saptanmıştır. Tek başına PP piroliz gazına kıyasla PP+K1 piroliz gazlarında benzen bileşiklerinin yerini alkil benzenler almıştır. Bu durum K1'in ortamda olmasıyla açığa çıkan alkan ve alkenlerin benzen serbest radikalleri ile alkil benzenleri oluşturması ile açıklanabilir (Xue, 2017). PP+K1 pirolizinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizmaları Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Buna göre, PP'in parçalanması ile üretilen alken bileşikleri K1'in gözenekleri içerisinde aromatize edilerek aromatik bileşiklerin oluşmasını sağlayabilirler.



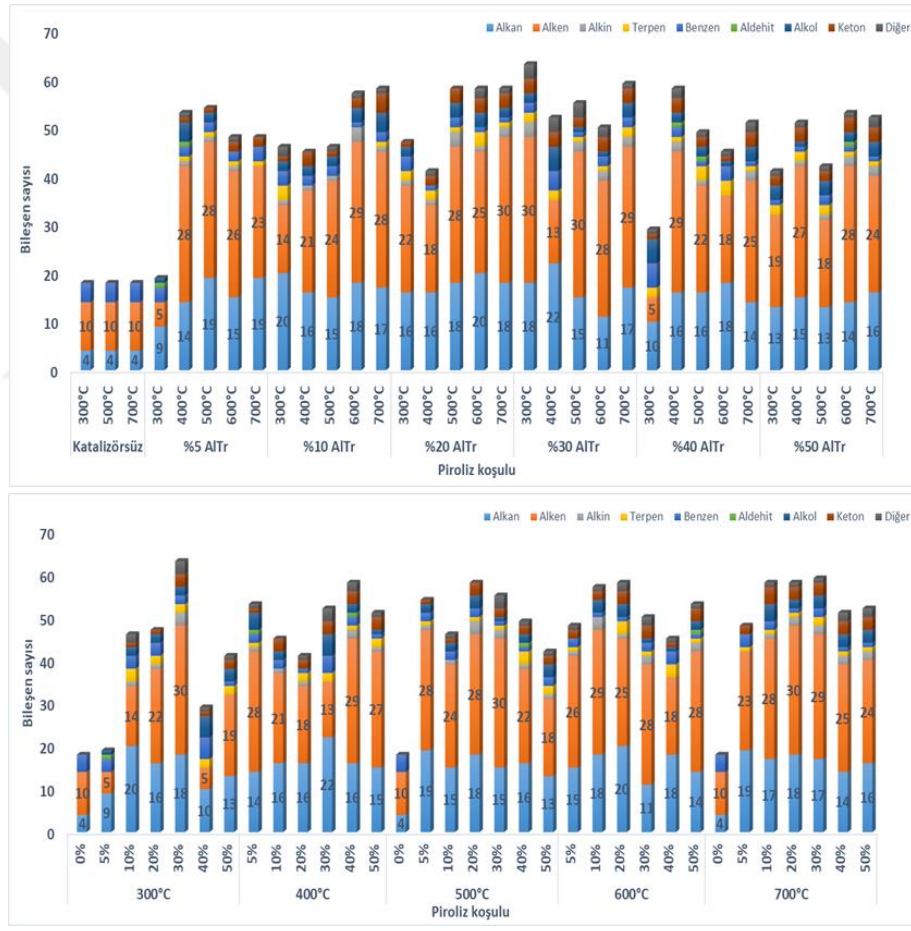
Şekil 4.35. PP'nin katalitik pirolizi boyunca gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizmaları (Xue, 2017; 118Y475-Yel, 2022)

Şekil 4.36'da PP'nin K1 ile karışımlarının pirolizi ve PP'nin termal pirolizi sonucunda elde edilen gazlardaki organik bileşik gruplarının dağılımları ve toplam sayıları verilmiştir. Hem PP hem de PP+K1 piroliz gazlarında en çok bileşik sayısının gözlemlendiği gruplar alifatik gruplardır. Aromatik ve oksijenli bileşiklerin sayıları piroliz koşuluna ve katalizör dozuna göre küçük değişiklikler göstermiştir. PP'nin tek başına pirolizine kıyasla K1 ilavesinin bütün piroliz koşullarında organik bileşiklerindeki çeşitliliği arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 4.36). İlaveten, çoğu piroliz koşulunda K1 miktarının artışıyla beraber organik bileşiklerdeki çeşitlilik artış göstermiştir.

Alkan ve alkenlerin bileşik sayıları arasında çok fark olmamakla birlikte çoğu piroliz koşulu için gazlardaki alken bileşik sayısı alkanlara göre daha fazladır ve çoğunlukla daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla alken bileşiğine rastlanmıştır. Bu durum daha yüksek sıcaklıklarda β -bölünme reaksiyonunun daha fazla gerçekleşmesi sonucunda alken bileşiklerinin oluşmasına dayandırılabilir (Şekil 4.35). Bu çalışma sonucuna benzer

şekilde Miskolczi ve Czégény (2016) piroliz gazlarında sıcaklığın artışıyla beraber gazlarda gözlenen alken bileşiklerinde artış olduğunu vurgulamışlardır.

Sonuç olarak, K1'in piroliz gazlarındaki bileşikler üzerindeki etkisi yukarıda belirtildiği üzere K1 dozuna, sıcaklığa ve bileşik türüne göre değişiklik göstermektedir. Ortak olarak K1'in piroliz gazındaki bileşik çeşitliliğini tek başına PP pirolizine kıyasla arttırdığı, en çok değişimin ise alifatik gruplarda olduğu gözlenmiştir. PP+K1 karışımlarında en çok sayıda bulunan bileşik türü çoğu piroliz koşulu için alkenlerdir. Bu sebeple, K1'in özellikle β -bölünme reaksiyonunu destekleyerek gazlardaki alken bileşiklerinin artmasını sağladığı belirtilebilir. Aromatik gruplardaki organik bileşik çeşitliliği ise K1 dozu ile dikkate değer bir değişiklik göstermemiştir.



Şekil 4.36. PP'in katalitik ve konvansiyonel piroliz gazında bulunan organik bileşiklerin (a) sıcaklıkla, (b) K1 dozuyla değişimi

EK 9'da sunulan PP piroliz gaz üründe sadece 1-Octene, 3-ethyl- bileşeni bütün piroliz sıcaklıkları ve K1 dozlarında gözlemlenirken, yüksek piroliz sıcaklıklarında bütün

K1 dozlarında 2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,R*-(E)]- bileşeni %1'den fazla gözlemlenmiştir.

PET ve PP plastik atıkların K1 ile katalitik pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin bileşen içerikleri hemen hemen her iki atık içinde aynıdır. K1'in etkisi bu iki atıkla yapılan çalışma sonu oluşan gaz ürünün bileşen çeşitliliğini arttırdığı vurgulanmıştır. K1'in PET+K1 ve PP+K1 piroliz çalışmalrında sıvı ürünler için bu denli bir etkisi olmamış olsa da gaz ürünler için aynı durum söz konusu değildir. Bu durum akışkan fazın sıvı yakalama kaplarında yeterince tutulamamasının ve gaz üründe toplanmasıyla da açıklanabilir.

4.4.11. PET+K1 ve PP+K1 beklemesiz piroliz akışkan fazların BTEX bileşen içeriklerinin kantitatif analiziyle belirlenmesi

Benzen-toluen-etilbenzen-ksilen (BTEX) bileşikleri, endüstriyel alanlarda reçineler, boyalar, pestisitler için solvent ve kimyasal öncüler olarak geniş kullanım alanlarıyla oldukça değerli bileşenlerdir (Wang vd., 2020). Benzen, plastik üretiminde stiren ve fenolün sentezinde ve boya yapımında kullanılan anilinin başlangıç maddesi olarak kullanılan önemli bir aromatik halkadır. Endüstride bunun yanı sıra, iyi bir çözücü ve kuvvetli bir solvent olan benzen, deri endüstrisinde yapıştırıcı eldesinde, boya, sentetik deterjan, uçak benzinleri vb. faaliyetlerle, kullanımı geniş bir yelpazeye ayrılmıştır. Toluen, yakıtların oktan oranlarını iyileştirmek, TNT (trinitro tolüen) patlayıcı yapımı, kauçuk imalatı, dezenfektanlar gibi çeşitli ve fazla sektöre hizmet eden bu bileşenin ekonomik değeri de oldukça yüksektir. Petrol içeriğinde bulunan etilbenzen, benzin oktan artırıcı, olarak kullanıldığı gibi zirai ilaçlarda (pestisit), selüloz asetat, boyalar ve mürekkepler gibi birçok ürün üretiminde ve doğalgaz sentezinde kullanılan bir kimyasaldır. Ksilen, çoğunlukla solvent olarak kullanılmakta olup, tiner ve vernik üretimiyle, temizlik malzeme üretiminde de kullanılmaktadır. Endüstride üretim alanında yaygın kullanılması ve değerli hammadde özelliğiyle BTEX bileşenlerinin bir arada bulunabilmeleri ve birbirlerinin üretiminde kullanılması, bu bileşenleri dikkat çekici kılmaktadır. Bu bileşenlerin en belirgin özellikleri, uçuculuğu yüksek, renksiz, su ile karışmayan, diğer solventlerle karışabilen, kolay alev alabilen, karakteristik belirgin kokuya sahip monoaromatik hidrokarbonlar olmalarıdır. Bu solventler aynı zamanda, toprak, su ve hava ortamlarında bulunmalarıyla kansorejen etkilere neden olabilen

kirleticiler olarakta karışımıza çıkmaktadırlar. Bu nedenle BTEX bileşenleri geri kazanılmasıyla ekonomiye katma değer sağlayan solventler olurken, kontrolsüzce doğaya bırakılmalarıyla çevre sağlığını bozan kirletici olmaktadır.

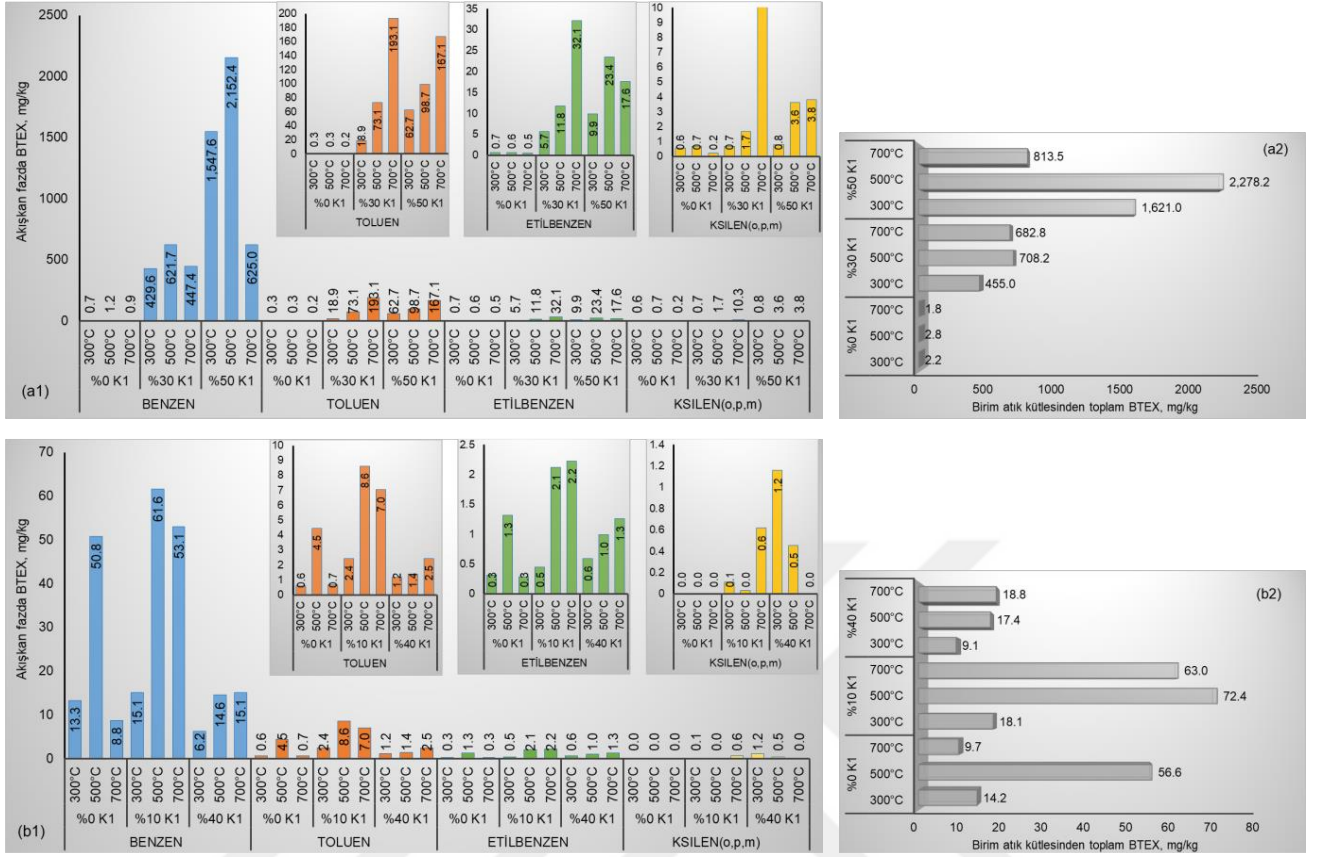
BTEX bileşiklerleri damıtma yöntemleri kullanılarak piroliz ürünlerinden kolay ayrılabilen, farklı kaynama noktalarına sahip bileşiklerdir (Da Silva vd., 2021). Bu kimyasalların ana kaynağının petrol endüstrisi olduğu düşünülürse, sıfır emisyonlu yeşil kimyasallar elde etme süreci olarak katalitik pirolizin önemli bir proses olduğu vurgulanabilir. Son yıllarda literatürde alternatif BTEX kaynakları arayışı artmıştır (Gaurh ve Pramanik, 2020). Polimerik sentetik organikler olan plastikler, özellikle de aromatik yapıli plastikler termokimyasal proseslerde önemli BTEX kaynağıdır. Piroliz sırasında elde edilen aromatik bileşiklerin seçiciliğini artırmak için araştırmacılar çeşitli katalizörleri (özellikle zeolit) katalitik piroliz için çalışmışlardır (Luo vd., 2019; Gong vd., 2021). Pan vd., (2021) çalışmalarında atık lastiklerin katalitik pirolizi ile BTEX kazanımı için çinko yüklenmiş piroliz kokunu katalizör olarak kullanmış ve bu yöntemi umut verici ve sürdürülebilir bir yaklaşım olarak rapor etmişlerdir. Benzer şekilde atıkların katalitik pirolizi ile BTEX kazanımında başka katalizörlerin (örn. zeolit) yer aldığı yeni çalışmalar mevcuttur (Wang vd., 2020). Buradan da piroliz koklarının yer aldığı inorganik katalizörlerin bu tür değerli bileşen kazanımı için giderek önemi artan bir uygulama olduğu anlaşılmaktadır. Lazdovica ve Kampars yaptığı çalışmada (2017), katalizör olarak CaCO_3 kullanımının gazlardaki aromatik ve toluen miktarını arttırdığını ve kalsiyumlu katalizörler arasında aromatik yapı miktarını en çok etkileyen katalizörlerden birinin CaCO_3 olduğunu vurgulamışlardır. Bu çalışmada CaCO_3 bazlı K1'in kullanıldığı katalitik piroliz akışkan ürünlerinde Benzene ethyl ve Benzene methyl (Toluen) bileşiklerleri neredeyse tüm piroliz koşullarında gözlenmiştir. Bütün bu sebeplerle çalışma kapsamında akışkan fazdaki geri kazanılabilir BTEX konsantrasyonlarının K1 ile değişiminin kıyaslanması için kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

Normalde fiziksel karakteristiği sıvı faz olan bu benzen türleri kolay uçuculaşan aromatik hidrokarbonlar olması (VOC) sebebiyle maruziyeti kansere yol açan ciddi riskli hava kirleticileri olarak da anılmaktadır (Skrbic vd., 2020), yani aynı anda sıvı ve gaz fazda bulunabilmektedirler. Bu çalışmada da pirolizin hem sıvı hem gaz fraksiyonlarında gözlenmesi, piroliz reaktöründen çıkan sıcak akışkan fazın, kısmen sıvı yakalama kaplarında yoğunlaştırılıp uçucu kısmının da gaz faza geçmiş olmasıyla açıklanabilir. Bazı literatür araştırmaları da örneğin PET'in piroliz gazlarında benzen bulunmasını destekler niteliktedir (Grause vd., 2004; Du vd., 2016).

PET+K1, PP+K1, karışımlarının farklı katalizör dozlarının farklı piroliz sıcaklığı koşullarında pirolizi sonrasında akışkan fazdaki BTEX konsantrasyonları ODTÜ-PAL laboratuvarında kantitatif olarak ölçülmüş ve kütle dengesi hesaplamasıyla piroliz edilen birim atık kütlesi için üretilen BTEX miktarına (mg/kg) dönüştürülmüştür (Şekil 4.37). PET+K1 ve PP+K1 beklemesiz piroliz çalışmalarında kantitatif analizler üç sıcaklık ve üç katalizör dozuyla incelenmiştir. Piroliz sıcaklıklarından katalizör ve sıcaklığın BTEX bileşenlerine etkisi daha rahat ölçülebilmesi adına, en düşük, orta ve en yüksek sıcaklık ve dozlar varlığında, gerçekleştirilen akışkan faz ürünleri tercih edilmiştir. PET ve PP atıkların verileri birbiriyle kıyaslandığında toplam BTEX kütleli konsantrasyonu PET atıkta PP atığa göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

PET ve PP atıkların BTEX kütleli konsantrasyonları ve K1 katalizör etkileri kıyaslandığında PET atığın piroliz ürünlerinde iki unsurda daha fazla gözlemlenmiştir. PP atıkla yapılan çalışmalara kıyasla PET atığın BTEX kütleli konsantrasyonu oldukça fazla bulunmuştur. PET atığın katalizörsüz piroliz koşullarında elde edilen BTEX bileşenleri neredeyse yok denecek kadar az olduğu gözlemlenirken, K1 katalizörün eklenmesiyle elde edilen akışkan fazın, özellikle benzen bileşen değerinin ve toplam BTEX değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek verimin %50K1 dozuyla 500°C sıcaklıkta gözlenmesi, K1 katalizörün PET atık pirolizinde oldukça etkili sonuçlar verdiğini göstermektedir (Şekil 4.37'a). Ayrıca benzen bileşeni dışında TEX bileşen değerlerinde de nispeten artış gözlenen çalışmada en yüksek TEX bileşen değerleri 700°C piroliz sıcaklığında %30K1 varlığında tespit edilmiştir (Şekil 4.37'a1). Benzen miktarının %50K1 katalizörü varlığında 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen akışkan fazda en yüksek oranda çıkması BTEX toplamını etkilemiş ve bu piroliz koşulunda en yüksek BTEX oluştuğu söylenebilmektedir (Şekil 4.37'a2).

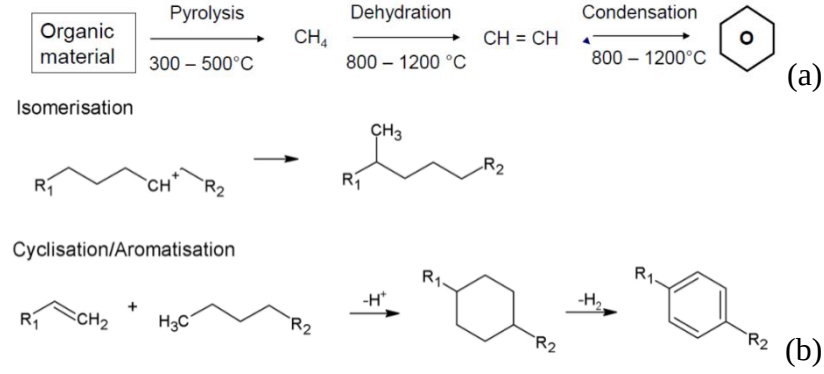
PP pirolizinde de K1'in katalitik etkisi gözlemlenmiştir (Şekil 4.37'b) fakat PET atığıyla kıyaslandığında, oldukça düşük miktarda BTEX bileşenleri gözlemlenmiştir. PP atığıyla yapılan çalışmada K1 katalizörü PET'te olduğu gibi benzen bileşen oluşumunu etkilememiştir. Daha çok katalizörün eklenmesiyle TEX bileşenlerinde yüksek oranda değişimler gözlenmiştir (Şekil 4.37'b1). Özellikle tolüen ve etilbenzen bileşenleri katalizörsüz akışkan fazda neredeyse hiç gözlenmemişken, K1 katalizörün eklenmesiyle beraber artmıştır. Bu bileşenlerde en yüksek verimin %10K1 dozu varlığında gözlenmesi de K1 katalizörün PP atığın pirolizinde katalitik etkisini tekrar kanıtlar niteliktedir. Her iki plastik atık içinde en yüksek BTEX bileşen verimleri 500°C piroliz sıcaklığında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.37. (a)PET+K1ve (b)PP+K1 katalitik piroliz denemelerinden seçilen piroliz sıcaklığı ve K1 dozu koşullarında piroliz edilen birim atık kütlesi için akışkan fraksiyonlarda geri kazanım potansiyelinde sahip BTEX miktarları

Mineral yapılı katalizörlerin plastik atıkların katalitik pirolizinde kullanımı piroliz sırasında meydana gelen alkan ve alken gruplarının izomerizasyonu ve aromatisasyonunu destekleyerek BTEX bileşiklerinin oluşumuna katkı sağlamaktadır (Galko vd., 2021). Bu reaksiyon aşamaları Şekil 4.38’de sunulmuştur. K1’in yapısına benzer katalizörlerin ve kil katalizörlerin kullanıldığı plastik atık pirolizlerinde elde edilen BTEX miktarları bu çalışmanın bulgularına benzer olarak yüksek miktarlarda değişmiş olup PET ve PP için bu oranlar %52 ve %46 civarındadır (Galko vd., 2021).

BTX Formation by Recombination (800 – 1200°C)



Şekil 4.38. BTEX oluşma mekanizmaları (a) Kakaç ve Yıldırım, 2020 (b) Galko vd., 2021

Bu bölümde sunulan bilgiler ışığında tez çalışması bulguları değerlendirildiğinde hem sıvı hem gaz akışkan fraksiyonların her ikisinde de bu grup bileşiklerin olduğu ve özellikle PET+K1 piroliz ürünlerinden BTEX kazanımının sağlanabilme potansiyeli ortaya konulmuştur.

4.5. PET+K1 ve PP+K1 Piroliz Çalışmalarında Bekleme Süresinin Etkisi

PET ve PP atığının K1 karışımı katalitik piroliz bulguları ve piroliz ürün karakteristikleri değerlendirilerek bekleme piroliz çalışmalarının K1 dozu ve piroliz sıcaklığı proseslerine karar verilmiştir. Bekleme piroliz deneyleri her bir atık için 3 farklı sıcaklık, iki farklı K1 katalizör dozu ve iki farklı bekleme süresi (10 dk ve 30 dk) olacak şekilde yürütülmüştür. PET atığı piroliz sonucu oluşan kok, tar ve gaz ürünler bir arada değerlendirilerek, PP atığı kok ürünün karakteristiğiyle bekleme deney koşulları belirlenmiştir. PET atığı için 300°C piroliz sıcaklığında henüz PET piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmemesi sebebiyle bu sıcaklık elimine edilmiş ve başlangıç sıcaklığı 400°C olarak seçilmiştir. Hem ara sıcaklık hemde piroliz ürünlerine (kok, tar ve gaz) yapılan karakterizasyonlarda 500°C'nin bir dönüm noktası olması ikinci sıcaklık ve son olarak 600°C ve 700°C sıcaklıkta elde edilen piroliz ürünlerinin birçok karakteristiğinin birbiriyle aynı olması ve oligomer oluşumunun 600°C'de sonlanması sebebiyle üçüncü sıcaklık olarak karar verilmiştir. %5K1 dozu PET atığı için belirgin farklar ortaya koymuş olması ve yüksek bir doz olarak %50 ile %40 arasında bir fark olmaması nedeniyle %40 K1 dozu seçilmiştir.

PP+K1 piroliz kok (FTIR, XRD, TGA, SEM) analizleri PP pirolizi sürecinde birbirlerini destekleyen sonuçlar vermesiyle bekleme piroliz deney süreci için koşullar

bu analizler sonucu yapılan gözlemler dikkate alınarak karar verilmiştir. PP atığında %5K1 dozu tam istenilen katalitik etkiyi sergileyemediği için en düşük K1 dozu olarak %10 ve en yüksek K1 dozu olarak, PET atığında olduğu gibi %50 katalizör ile %40 katalizör arasında ürünler üzerinde bir değişim olmadığı için %40K1 dozu seçilmiştir. Beklemeli PP+K1 pirolizleri için seçilen sıcaklıklar ise 300°C, 400°C ve 500°C'dir. 500°C ve üzerindeki sıcaklıklarda FTIR analizinde piroliz koklarında genelde sadece K1'e ait bantlar görülmesi bu çalışmada PP için en yüksek seçilebilecek sıcaklığın 500°C olmasına karar verilmiştir. 300°C piroliz sıcaklığı bu çalışmada PP atığı için belirleyici bir sıcaklık olmuştur. Şöyle ki gerek literatürde gerekse bu çalışmada bu sıcaklık parçalanmanın tamamen gerçekleşmediği bir sıcaklıktır. Fakat beklemenin etkisiyle beraber parçalanma derecesinin değişip değişmeyeceğini gözlemleyebilmek adına en düşük sıcaklık olarak 300°C seçilmiştir 400°C sıcaklıkta bu iki sıcaklık arasında ara geçiş sıcaklığı olarak kullanılmıştır.

4.5.1. Plastik atıkların (PET ve PP), K1 katalizörlü katalitik pirolizinin beklemeli ürün dağılımları

PET ve PP atıkların hem beklemenin hemde K1 katalizörünün etkisini bir arada anlayabilmek için beklemeli deneyler için seçilen sıcaklıklarda, atık numuneleri termal piroliz işlemiyle de ele alınmışlardır. Beklemeli piroliz deneyleri ve kıyaslamak adına aynı koşullardaki beklemesiz piroliz deney ürün fraksiyonları, her iki plastik atık için Şekil 4.39'da verilmiştir. PET atığın kok ürünü için katalizörsüz ve beklemesiz piroliz koklarının beklemenin etkisiyle değiştiği söylenemez. Hatta neredeyse aynı sıcaklıkların farklı bekleme süreleri için birbirine çok yakın ürün verimleri bulunmuştur (Şekil 4.39'a). Fakat katalizör etkisiyle bekleme sürelerinin etkiside gözlemlenmiştir. Özellikle %5K1 katalizörlü deneylerde iki bekleme süresinde de sıcaklıkla beraber kok üründe sistematik bir artış gözlemlenmiştir. %5K1'li PET atık beklemesiz piroliz (PET-%5K1+t₀) deneylerinde 400 ve 500°C piroliz sıcaklıklarındaki kok ürün verimleri beklemenin etkisiyle azalırken, 600°C piroliz sıcaklığında artmıştır. PET-%40K1+t₀ koklarının ürün verimlerinde 500°C piroliz sıcaklığı beklemenin etkisiyle en fazla değişimi gösteren koşul olmuştur. Beklemesiz koşula kıyasla, 10dk beklemeli koşulda piroliz kok miktarı artarken, 30 dk beklemeli piroliz koşulunda azalmıştır. Bu durum beklemenin artmasıyla akışkan faza geçişin artmasıyla açıklanabilir. 400°C piroliz sıcaklığında PET-%40K1+t₁₀ ve PET-%40K1+t₃₀ kok ürün verimlerinin, 500°C piroliz

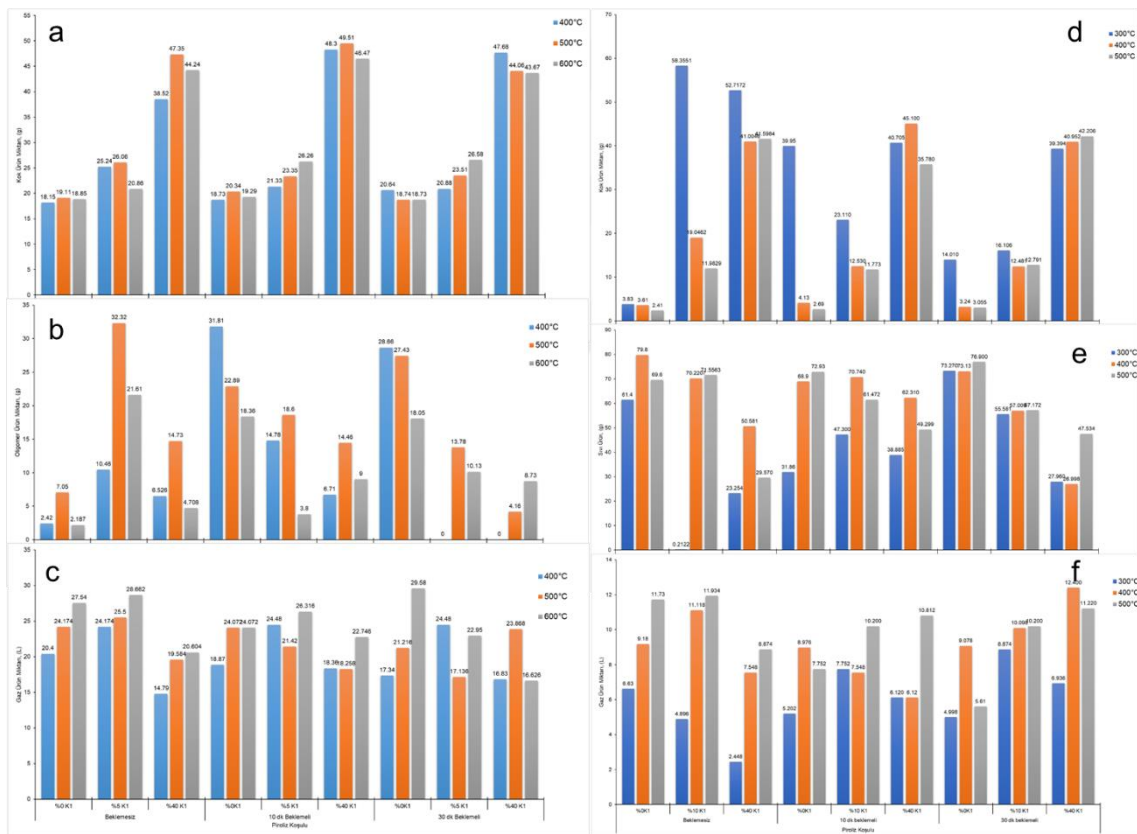
sıcaklığında PET-%40K1+t₀ kok ürün verimine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum %40K1 katalizörü için bekleme ve katalizörün birlikte çalışılmasıyla, düşük sıcaklıkların bir üst sıcaklık koşullarına benzediği söylenebilir.

400°C sıcaklıkla birlikte PET atığının büyük bir kısmı parçalanarak oligomer ürün oluşumu başlar. 400-500°C sıcaklıklarda akışkan fazın bir kısmı oligomer meydana getirirken, diğer bir kısmı da piroliz sisteminin sıvı yakalama kaplarında toplanır (Mantaudo vd., 1993; Niksiar vd., 2015; Odejobi vd., 2020). Bekleme her iki katalizör dozu ve üç sıcaklık içinde etkisini piroliz tar ürünü için göstermiştir. Fakat bekleme koşullarına kıyasla oligomer ürün miktarında ciddi bir azalış meydana gelmiştir. Hatta 400°C sıcaklıkta 30 dk beklemeli piroliz deneylerinde her iki katalizör dozunda da oligomer ürün oluşmamıştır.

K1'in yokluğunda ve varlığında, çalışılan her iki bekleme süresinde de piroliz sıcaklığının gaz ürün verimi üzerine bir etkisinden söz edilebilmektedir. %5K1 dozunda her iki bekleme süresinde 500°C piroliz sıcaklığında, gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında gaz ürün miktarları bekleme süresine kıyasla azalmış hatta öyle ki Şekil 4.39'da sunulmuş olan, %5K1 dozunda yapılan tüm beklemeli piroliz çalışma koşulları gaz ürünün en az olduğu sıcaklık olmuştur. 500°C piroliz sıcaklığı PET atığı için önceki bölümlerde yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi dönüm noktası sıcaklığı olduğundan bu durum gerçekleşmiş olabilir. Katalizör dozu artışına bağlı olarak depolimerizasyon hızlanarak 600°C sıcaklıkta oligomer ürün oluşumu ürün verimlerini etkilemiştir. PET depolimerizasyonunda karbon sayıları C7-C10 arası değişiklik gösteren, C₇H₁₆, C₄H₁₄, C₇H₁₂, C₈H₁₈, C₈H₁₆, C₈H₁₈, C₁₀H₂₂, C₈H₁₆, C₉H₁₈ gibi alkan bileşikler baskın olarak meydana gelerek gaz ürün verimi artış göstermiş olabilir (Şekil 4.39).

PP ve PP+K1 pirolizlerinde K1 dozu artmasıyla piroliz kokun miktarı K1'in kendisinden kaynaklı arttığı bir önceki bölümlerde de bahsedilmişti. Fakat beklemeli piroliz deneylerinde bu durum bekleme süresine göre farklılık göstermiş ve 10 dk beklemeli deneylerde kok üründe piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.39'd). PP pirolizinde birincil depolimerizasyon reaksiyonları ile PP parçalanması başlarken, ikincil depolimerizasyon reaksiyonları ile kok oluşumu başlar ve zamanla kok miktarı azalır (Abbas-Abadi, vd., 2014; Ahmad vd., 2015; Witkowski vd., 2016). 300°C piroliz sıcaklığı incelenecek olursa bu durum daha iyi anlaşılabilir. Bu sıcaklıkta bekleme süresine kıyasla özellikle %10 K1 dozunda gerçekleştirilen çalışmalarda kok miktarı bekleme süresine kıyasla daha fazla gözlenmiştir fakat bekleme süresi arttıkça kok miktarında ciddi bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.39'a).

Beklemenin etkisiyle PP atığı bekleme sürecinde parçalanmaya devam ettiği ve bu nedenle kok miktarının azalarak akışkan faza geçtiği söylenebilir. Aynı şekilde 30 dakika bekleme süresinde %0 ve %10 K1 için piroliz sıcaklığı artışına bağlı olarak kok ürün miktarı azalırken bu grupta %40 K1 dozu için kok ürün miktarları sıcaklıkla çok az artış göstermiştir. Bu durumun katalizörün mineral yapılı olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. PP atıklarının Ca ve Mg içeren katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik pirolizlerinde katalizör yapısındaki maddelerin pirolizi hızlandırarak kok ürün miktarını parçalanmaya bağlı olarak azalttığı bilinmektedir (Wang vd., 2017; Ding vd., 2018). Bekleme süresinin artışına bağlı olarak tüm katalizör dozlarında bütün sıcaklıklar için kok ürün miktarları azalmıştır.



Şekil 4.39. PET, PET+K1 beklemesiz/beklemeli kok(a), oligomer(b), gaz(c) ürün ve PP, PP+K1 beklemesiz/beklemeli kok(d), sıvı(e), gaz(f) ürün fraksiyon dağılımları

PP pirolizi sıvı ürünlerine reaktörde beklemenin ve K1 dozunun birlikte etkisinden söz edilebilmektedir. Şekil 4.39 (b)'ye göre 10 dakika bekleme süresinde her üç piroliz sıcaklığında da %10 K1 dozunda %40K1 dozuna kıyasla en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Katalizörsüz beklemeli çalışmalarda ise bütün koşullara kıyasla 30 dk beklemeli katalizörsüz pirolizde en yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. 30 dk beklemeli piroliz deneylerinde piroliz sıcaklığının artması sıvı ürün verimini arttırırken,

K1 dozunun artması sıvı ürün verimini azaltmıştır. PP pirolizi sırasında ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak karbon sayısı C6-C25 arası değişen pek çok bileşiği içeren pirolitik yağ miktarı da artış göstermektedir. Bu durum PP pirolitik akışkan fazının bileşenlerinin kolayca yoğunlaşabilir olmasının bir sonucudur (Owusu vd., 2018; Zhang vd., 2019).

Gaz ürün verimlerinde genel çerçevede incelenecek olursa sıcaklık, bekleme ve katalizör dozu olarak üç piroliz koşulunda da sistematik bir artış azalış söz konusudur. Fakat piroliz sıcaklıklar doz ve bekleme süresi olarak incelenecek olursa örneğin; K1 dozu arttıkça 300°C’de gaz ürün azalmış, 400 ve 500°C’de artmıştır bu durum aynı uyumun sağlanamadığının göstergesidir. Beklemeli koşullarda ise gaz ürün K1 ile artış göstermiştir. %10 K1 ilavesiyle 10 dakika beklemeli 400°C piroliz koşulunda en yüksek miktarda sıvı ürün ve %40 K1 ilavesiyle 30 dakika beklemeli 400 ile 500°C piroliz sıcaklığında en yüksek miktarda gaz ürün elde edilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi parçalanma reaksiyonları sırasında baskın halde alkan ve alken grubu bileşikler oluşmaktadır. Bunun yanında alkoller, aldehytler ve ketonlar gibi oksijenli organik bileşik grupları da PP+K1 pirolizi sonucunda meydana gelen akışkan ürün bünyesinde mevcuttur (Şekil 4.25). Akışkanda daha kısa zincirli ve alifatik yapıların bulunması sıvı ve gaz ürün artışını destekleyecektir. PP pirolizinden sıvı ürün eldesi için bekleme süresinin etkisine kıyasla K1’in daha fazla etkisi olduğundan söz edilebilir (Şekil 4.39).

Genel olarak değerlendirildiğinde K1 katalizörünün ve bekleme süresi PET piroliz sıvısı için bir fark görülmemişken gaz ürün için değişiklik gözlemlenmiştir. PP atığı için akışkan fazların her ikisi içinde etkisi gözlemlenmiş ve 10 dakika beklenin 30 dakika beklemeye kıyasla her iki atık içinde daha iyi sonuçlar verdiği sonuçlarına varılmıştır.

4.5.2. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz koklarının termal davranışları

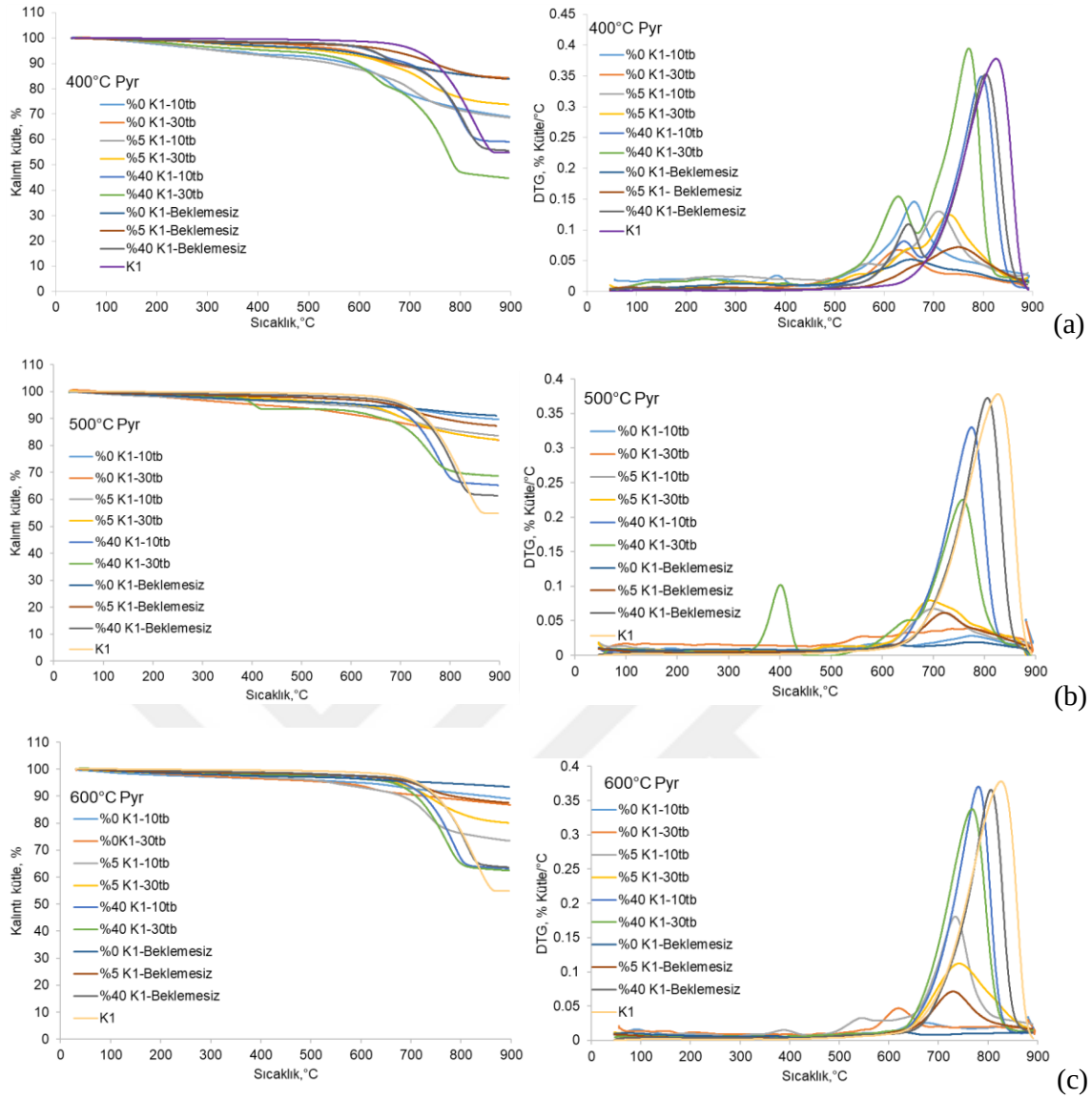
Beklemeli piroliz deneylerinde, bekleme süresinin PET+K1 ve PP+K1 piroliz koklarının termal davranışları üzerindeki etkisini anlayabilmek için kok ürünlerin, TGA ve ısıl değer bulguları ile kül içerikleri incelenmiştir.

PET+K1 ve PP+K1 beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının aynı K1 dozunda farklı piroliz sıcaklıkları ve bekleme sürelerine göre değişen TGA-DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilmiştir. Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’den elde edilen bulgular Çizelge 4.13’te iki atık içinde bir arada verilmiştir. PET’in katalizörsüz (%0 K1) beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.40’a), yaklaşık 500°C sıcaklığa kadar termal dayanımlarının üç koşul içinde birbirine yakın

olduğu ve kalıntı kütleleri ile özellikle beklemesiz ve 30 dakika beklemeli koşul için birbirinden az farklı olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.13). DTG eğrilerinden de anlaşılabileceği gibi bekleme süresinin piroliz kokları üzerinde ki etkisi daha anlaşılır gözlemlenmiştir. Öyle ki bekleme süresiyle beraber beklemesiz piroliz koklarına kıyasla düşük sıcaklıklarda bir aşama reaksiyon daha görülmüştür. Bu durum piroliz sıcaklığının artışıyla ortadan kalkmıştır. DTG eğrilerinden 10 dakika bekleme süresinde ısı kararlılığın 30 dakika beklemeye kıyasla daha yüksek olduğu özellikle 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen koklarda gözlenmiştir. Kok ürün için ısı kararlılığın yüksek olması ürünün başka alanlarda değerlendirilmesi amaçlandığında tercih edilmekte ve önemli veya gerekli bir özellik olabilecektir. K1 olmadan ve 10-30 dakika beklemeli piroliz uygulanan PET atık piroliz koklarının, beklemesiz piroliz koklarına kıyasla BBS ve İBS değerlerinin daha erken sıcaklıklarda oluştuğu gözlemlenmiştir. Örneğin 500°C piroliz sıcaklığında PET-%0K1+t₀ koşulunda BBS ve İBS değerleri sırasıyla; 193/585 iken 10 dakika ve 30 dakika beklemeli koşullarda sırasıyla; 175/550 ve 130/551 olacak şekilde özellikle BBS değerlerinde önemli bir fark oluşmuştur. Bu durum beklemenin etkisiyle termal dayanımlarının azaldığını göstermektedir. Aynı durum T₅ ve T₁₀ değerleri için de geçerlidir. Bekleme süresinin etkisiyle kalıntı yüzde değerler beklemesiz koşullarda elde edilen değerler ile çok farklılık göstermemiştir. Sadece 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen kok ürünün 10 dakika beklemeli koşulunda bir düşüş yaşandığı gözlemlenmiş, diğer bekleme süresiyle beklemesiz kok ürün kalıntı yüzdeleri neredeyse aynı tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). PET'in K1 varlığında elde edilen beklemeli piroliz koklarının, K1'siz piroliz koklarında gözlemlenen etkilerine göre farklılıklar mevcuttur. Bu bekleme ve K1 katalizörünün birlikte etkisini göstermektedir (Şekil 4.40). 400° piroliz sıcaklığında %5K1 dozunda %40K1 dozuyla yapılan çalışmalara kıyasla daha yüksek yüzde kalıntı oluştuğu (Çizelge 4.13) gözlemlenmiş buna ek olarak beklemenin ve K1 dozunun artmasıyla daha fazla bozunma gerçekleşerek K1 eğrilerine yakın bir eğri grafiği oluşturmuştur (Şekil 4.40). TGA ve DTG eğrilerine dikkatli incelenecek olursa, her sıcaklık için aynı K1 dozunda farklı bekleme sürelerinde termal eğriler aynı uyum içerisinde oluşmuştur. Bu durum K1 katalizörün etkisini bir kez daha göstermektedir. 500 ve 600°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen kokların termogramlarında daha kararlı ve birbirine yakın eğriler göze çarpmaktadır (Şekil 4.40). Bu sıcaklıklarda %40 K1 içeren numunelerde bozunma sıcaklıkları bir miktar öne çekilmiştir, bunun haricindeki numunelerde sistematik bir değişim bulunmamaktadır (Çizelge 4.13).

%5 K1 dozunun, termal dayanımları, her iki piroliz koşulunda (beklemeli ve beklemesiz) yüksek olduğu, katalizörsüz ve %40K1 katalizörlü piroliz çalışmalarına kıyasla tespit edilmiştir. Katalizörsüz piroliz çalışmalarına kıyasla %5K1 dozunun eklenmesiyle yüzde kalıntı miktarı biraz düşüş yaşamıştır. Bunun nedeni katalizör etkisiyle piroliz koku yapısındaki aromatiklerin parçalanarak akışkan faza geçmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca katalizörsüz çalışmalarda gözlemlenemeyen T_{10} değerleri (400°C piroliz sıcaklığı hariç.) K1 katalizör varlığında gözlemlenmiştir. %5K1 katalizörüyle beraber beklemeli piroliz kokları için 10 dakika ve 30 dakika bekleme süresinin kok ürünün termal yapısında ciddi değişikliklere neden olmadığı iki bekleme süresi arasında çok fazla bir fark gözlenmediğinden söz edilebilir (Şekil 4.40 ve Çizelge 4.13).

PET'in %40 K1 dozundaki beklemeli ve beklemesiz piroliz koklarının yaklaşık 580°C'a kadar termal dayanımlarının yakın olduğu ve kalıntı kütleleri arasında farkın azaldığı görülmüştür (Şekil 4.40). Fakat bu durum 400°C ve 500°C, 30 dakika beklemeli piroliz kokları için gözlemlenmemiştir. Bekleme süresi ve yüksek K1 oranının düşük piroliz sıcaklıklarında etkisi yüksek piroliz sıcaklıklarına kıyasla farklılıklar göstermektedir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla birlikte piroliz kok yapı içeriğinde değiştiği ve bekleme ve K1 dozu gibi etkenlerin bu süreci etkilediği şeklinde yorumlanabilir. %40 K1 dozu için PET piroliz koklarında termal dayanım değerlerinde beklemenin etkisi çok fazla olmamıştı (Çizelge 4.13). Fakat %5K1 ile kıyaslanacak olursa, %40K1 dozunda beklemeli piroliz koklarının TGA verileri daha yüksek bulunmuş fakat aynı zamanda yüzde kalıntı değerleri daha düşük elde edilmiştir (Şekil 4.40 ve Çizelge 4.13) %5K1 katalizöründe ve katalizörsüz piroliz koklarında gözlemlendiği gibi 10 dakika ve 30 dakika bekleme süreleri arasında elde edilen verilerde çok fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.40. PET+K1 beklemesiz ve beklemeli (10-30 dakika) piroliz koklarının TGA-DTG eğrileri (a) 400°C piroliz kokları (b) 500°C piroliz kokları (c) 600°C piroliz kokları

Çizelge 4.13. PET, PET+K1 ve PP, PP+K1 karışımlarının beklemeli piroliz koklarının termogravimetrik bulguları

Numune			Termal dayanım değerleri						850°C'da kalıntı (%)
Türü	K1 dozu- bekleme süresi (tb)	Piroliz sıcaklığı 1	BBS* (°C)	İBS* (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)		
PET-K1-5°C/dk Beklemeli piroliz	%0-0dk	400°C	161	542	561.3	680.2	-	84.61	
		500°C	193	585	626.7	-	-	91.54	
		600°C	221	656	748.0	-	-	93.96	
	%0-10dk	400°C	122	540	538.0	578.5	-	70.40	
		500°C	175	550	621.5	872.1	-	90.33	

pp-K1-5°C/dk klemeli piroliz kokları	%0-30dk	600°C	178	558	596.7	852.6	-	90.04
		400°C	128	460	580.8	665.1	-	84.91
		500°C	130	551	418.7	652.0	-	83.12
		600°C	176	557	545.5	728.3	-	87.68
	%5-0dk	400°C	164	531	661.8	748.0	-	84.72
		500°C	199	552	687.1	783.8	-	88.00
		600°C	213	563	700.5	783.4	-	88.29
	%5-10dk	400°C	129	457	521.1	546.5	-	69.77
		500°C	131	511	565.2	708.6	-	84.51
		600°C	136	531	540.8	682.2	-	74.61
	%5-30dk	400°C	129	449	529.6	652.4	-	74.62
		500°C	132	515	620.6	706.6	-	83.12
		600°C	137	529	672.1	733.7	-	81.00
	%40-0dk	400°C	180	521	626.0	677.9	-	56.44
		500°C	187	527	701.1	743.8	-	61.83
		600°C	204	548	705.8	748.7	-	64.34
	%40-10dk	400°C	137	517	623.1	696.5	-	59.46
		500°C	184	520	675.7	721.7	-	65.80
		600°C	208	537	682.5	723.3	-	63.30
	%40-30dk	400°C	130	458	431.6	590.1	787.3	45.69
		500°C	158	517	435.0	662.5	-	69.22
		600°C	171	533	661.8	710.5	-	63.02
	%0-0dk	300°C	142	390	198.3	251.5	755.6	46.04
		400°C	226	616	483.6	666.8	-	74.29
		500°C	192	572	256.5	466.2	-	75.02
	%0-10dk	300°C	95	297	271.7	347.3	454.9	10.63
		400°C	81	563	269.5	544.8	-	65.13
		500°C	80	577	280.6	654.1	-	81.26
	%0-30dk	300°C	86	246	195.4	257.9	448.3	21.03
		400°C	82	561	283.0	517.9	-	61.99
		500°C	70	566	213.5	564.4	-	81.97
	%10-0dk	300°C	230	539	352.5	385.8	448	9.96
		400°C	181	504	278.2	576.6	-	56.02
		500°C	348	587	693.4	731.9	-	64.64
	%10-10dk	300°C	80	346	222.4	320.5	493.9	30.92
		400°C	131	567	552.4	657.6	-	54.44

	500°C	226	609	666.1	714.4	-	58.33
%10-30dk	300°C	77	416	147.5	251.0	831.9	49.47
	400°C	157	561	625.3	692.0	-	54.38
	500°C	182	589	670.6	718.4	-	58.32
%40-0dk	300°C	151	510	246.2	320.4	799.1	41.76
	400°C	436	623	702.8	742.3	-	57.73
	500°C	472	635	744.3	787.9	-	73.46
%40-10dk	300°C	136	565	623.5	695.9	-	52.96
	400°C	133	564	605.1	690.0	-	53.31
	500°C	147	570	544.5	676.8	-	52.41
%40-30dk	300°C	181	601	668.9	714.0	-	54.74
	400°C	182	609	669.9	715.4	-	55.17
	500°C	154	572	471.4	628.4	-	56.06

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

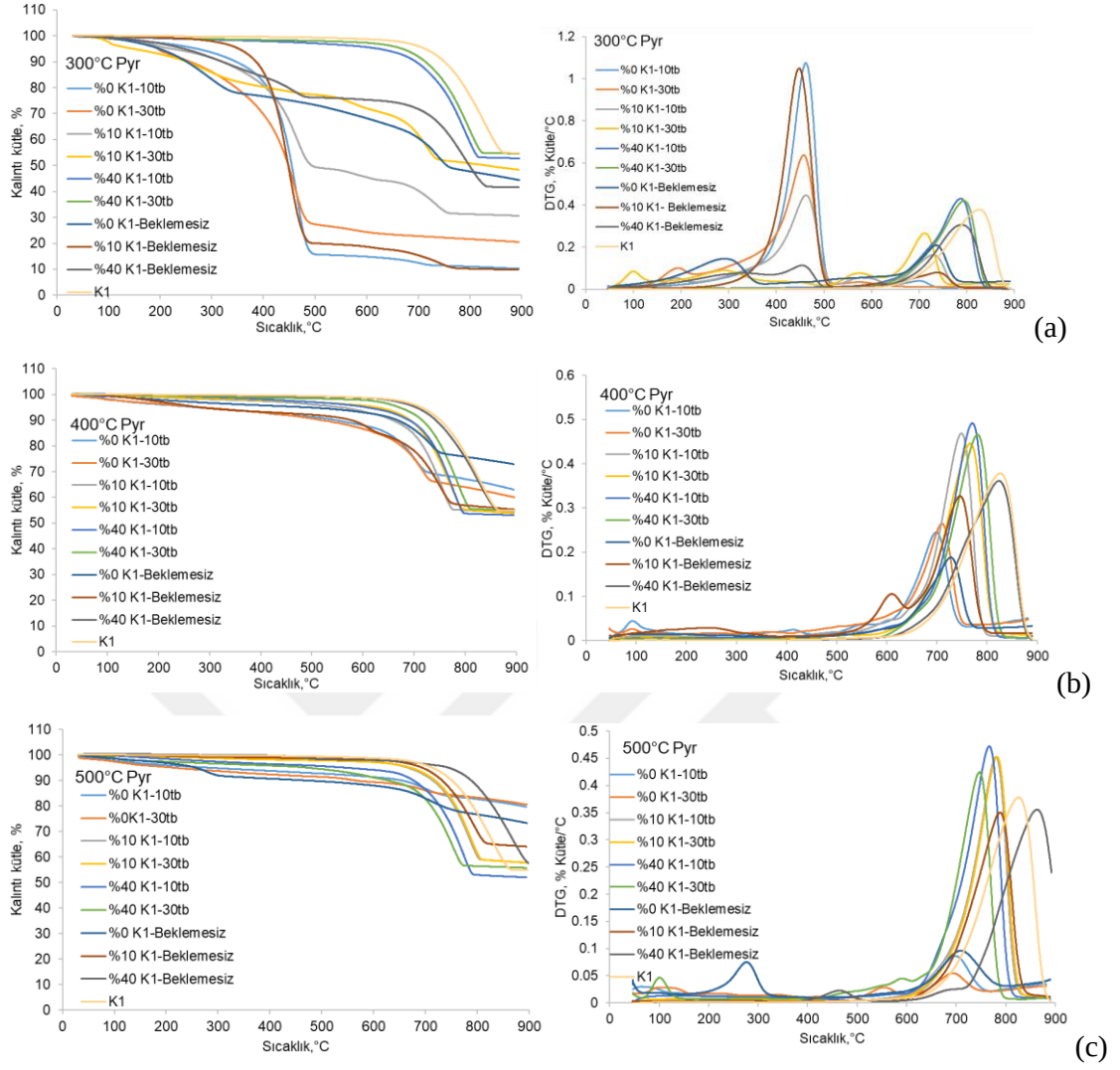
**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı

T_{5, 10, 50}: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

PP+K1 piroliz koklarının farklı K1 dozu ve piroliz sıcaklıkları için bekleme sürelerine göre değişen TGA eğrileri Şekil 4.41'de, buna göre çıkarılan termal dayanım değerleri Çizelge 4.13'de özetlenmiştir. 300°C piroliz sıcaklığında PP-%0K1+t₀ ve PP-%0K1+t₁₀₋₃₀ koşullarında elde edilen piroliz koklarına ait TGA eğrilerinin diğer piroliz koşullarına göre farklı olduğu görülmektedir (Şekil 4.41'a); bu eğrilere göre 300°C piroliz sıcaklığında PP'nin pirolizini tamamlamamasından dolayı, koklarının termal dayanımlarının diğer piroliz sıcaklıklarına göre düşük olmasını da açıklamaktadır. PP'nin parçalanması 328-410°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Stevens, 1998). Başka bir çalışmanın verilerine göre, PP'nin termal bozunması 300–500°C aralığında, oksidatif bozunması da 250 ila 450°C arasında meydana gelmektedir (Esmizadeh vd., 2020). Katalizörsüz piroliz deneylerinde PP atığı için beklemenin etkisi BBS ve İBS değerlerinde de gözlemlenmiştir. Öyle ki bekleme sürelerinin artmasıyla beraber BBS ve İBS değerleri düşmüştür. Aynı zamanda yüzde kalıntı miktarları da azalmıştır. Sadece 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz koklarının yüzde kalıntı değerleri beklemesiz piroliz koklarına kıyasla artmış fakat bekleme süreleri arasında bir farklılık gözlemlenmemiştir. 300°C piroliz sıcaklığında kok ürünler hariç diğer sıcaklık koşullarında TGA ve DTG eğrilerinde bütün koşullarda uyumlu bir eğri akışı meydana gelmiştir. Hatta çoğu piroliz koşulunda (bekleme süresi, K1 dozu) bu sıcaklıklarda (400°C ve 500°C) K1 katalizörüne yaklaşık eğriler gözlemlenmiştir (Şekil 4.41'b ve c). K1 katalizörün

eklenmesiyle, bu eğriler K1 katalizör eğrilerine daha fazla yaklaşmış fakat bekleme süresinin etkisinden çok K1 katalizör dozunun etkisi gözlemlenmiştir.

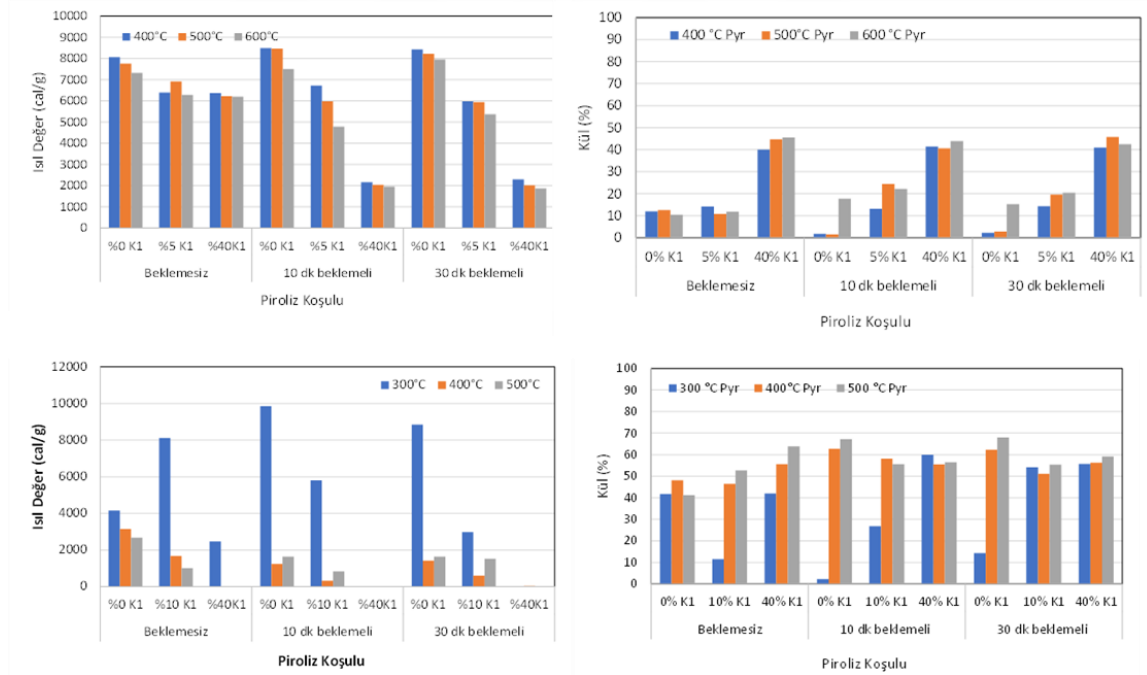
PP 300°C piroliz sıcaklığı için K1 dozunun eklenmesi gözlemlenen farklılıklarda çok fazla bir değişikliğe sebep olmamıştır. %10K1 dozuyla beklemesiz koşulda elde edilen kok ürünün BBS ve İBS değerlerinin arttığı, yüzde kalıntı değerinin azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). %10K1 dozu varlığında 400-500°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen kok ürünlerin, katalizörsüz piroliz koklarının termal dayanımlarına kıyasla yüksek bulunmuş fakat kalıntı kütle yüzdelerinde az da olsa bir düşüş gözlemlenmiştir. %10 K1 kullanıldığında da 10 dakika ile 30 dakika bekleme süresi arasında önemli bir fark olmadığı, hatta 30 dakikanın BBS ve İBS açısından biraz daha zayıflamaya yol açtığı söylenebilmektedir. Buna göre %10 K1-500°C-10 dakika bekleme koşulunda diğer beklemelilere göre daha termal dayanımlı kok elde edilebildiği yorumlanmıştır. Şekil 4.41 (a)'da gözlemlenen TGA eğrilerinde %40K1 dozuyla K1 katalizör eğrilerine yaklaştığını ve beklemenin artmasıyla hafifte olsa 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen kok ürün için değişikliğin gerçekleştiği gözlemlenebilmiştir. %10K1 dozuna kıyasla kalıntı kütle değerinin artmasıysa K1 oranının artmış olmasıyla açıklanabilir. %40 K1 dozu için beklemesiz piroliz koklarına göre beklemeli piroliz koklarının BBS ve İBS değerlerinde 10 dakika bekleme süresinde, özellikle 400 ve 500°C koklarında belirgin bir azalma görülürken, buna kıyasla 30 dakika bekleme süresinde hafif bir artış eğilimi devam etmiştir (Çizelge 4.13). K1 katalizörünün 600°C ve üzeri bozunmaya başlamasından kaynaklı %40 K1 dozu beklemeli kokların termal dayanımlarının diğer K1 dozlarına kıyasla daha yüksek olması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.41. PP+K1 bekleme-siz ve bekleme-li (10-30 dakika) piroliz koklarının TGA-DTG eğrileri (a) 400°C piroliz kokları (b) 500°C piroliz kokları (c) 600°C piroliz kokları

Her iki plastik atıkların, bekleme süresi ve katalizör varlığının/yokluğunun etkisiyle değerlendirilecek olursa: İki atık türü içinde özellikle K1 varlığında bekleme süreleri arasında fazla bir değişiklik söz konusu olmamıştır ve bekleme süresi kullanılacaksa eğer 10 dakika olmasının iki atık türü içinde yeterli olacağı yorumu yapılabilmektedir. İki atık türünde de sıcaklığında diğer parametreler kadar etkili olduğu gözlemlenmiş ve bekleme sürelerinin düşük sıcaklıklardaki davranışları dikkat çekmiştir. Fakat her iki atık türü içinde 500°C piroliz sıcaklığında bulunan bulguların diğer piroliz sıcaklıklarına kıyasla daha verimli olduğu gözlemlenmiştir.

TGA analizlerine ek olarak PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz koklarının ısı değeri ve kül içerikleri daha önceki bölümde incelenmiş olan (Çizelge 4.9) ham PET ve PP atıklarının ve bu atıklarının beklemesiz piroliz koklarının ısı değeri ve kül içerikleriyle birlikte değerlendirilmiştir (Şekil 4.42). PET ve PP atıklarının her ikisi içinde ham hallerinin, termal piroliz koklarına ve termal piroliz koklarının da katalitik piroliz koklarına kıyasla ısı değeri daha yüksek ve dolayısıyla kül içerikleri daha düşük tespit edilmiştir. Burada da bekleme sürelerinin etkisiyle katalitik piroliz koklarına kıyasla daha düşük ısı değeri ve daha yüksek kül içeriği tespit edilmiştir. Fakat bekleme süreleri arasında kıyas yapılacak olursa bir fark gözlemlenmemiştir. Bekleme süresi ve katalizör dozu arasındaysa özellikle %40K1 katalizör dozlarında ısı değerlerinde oldukça fazla düşüş yaşanmıştır. Hatta PP piroliz koklarında bekleme ve K1 katalizörü etkisiyle %40K1 dozunda neredeyse ısı değeri hiç ölçülmemiştir. Bunlara karşılık kül içeriklerinin beklemesiz çalışmalarda elde edilen bulgulara kıyasla daha yüksek olduğu da Şekil 4.42’de gözlemlenmektedir.



Şekil 4.42. Bekleme süresinin PET+K1(a) ve PP+K1(b) piroliz kok ürünlerinin ısı değerleri kül oranları üzerine etkileri

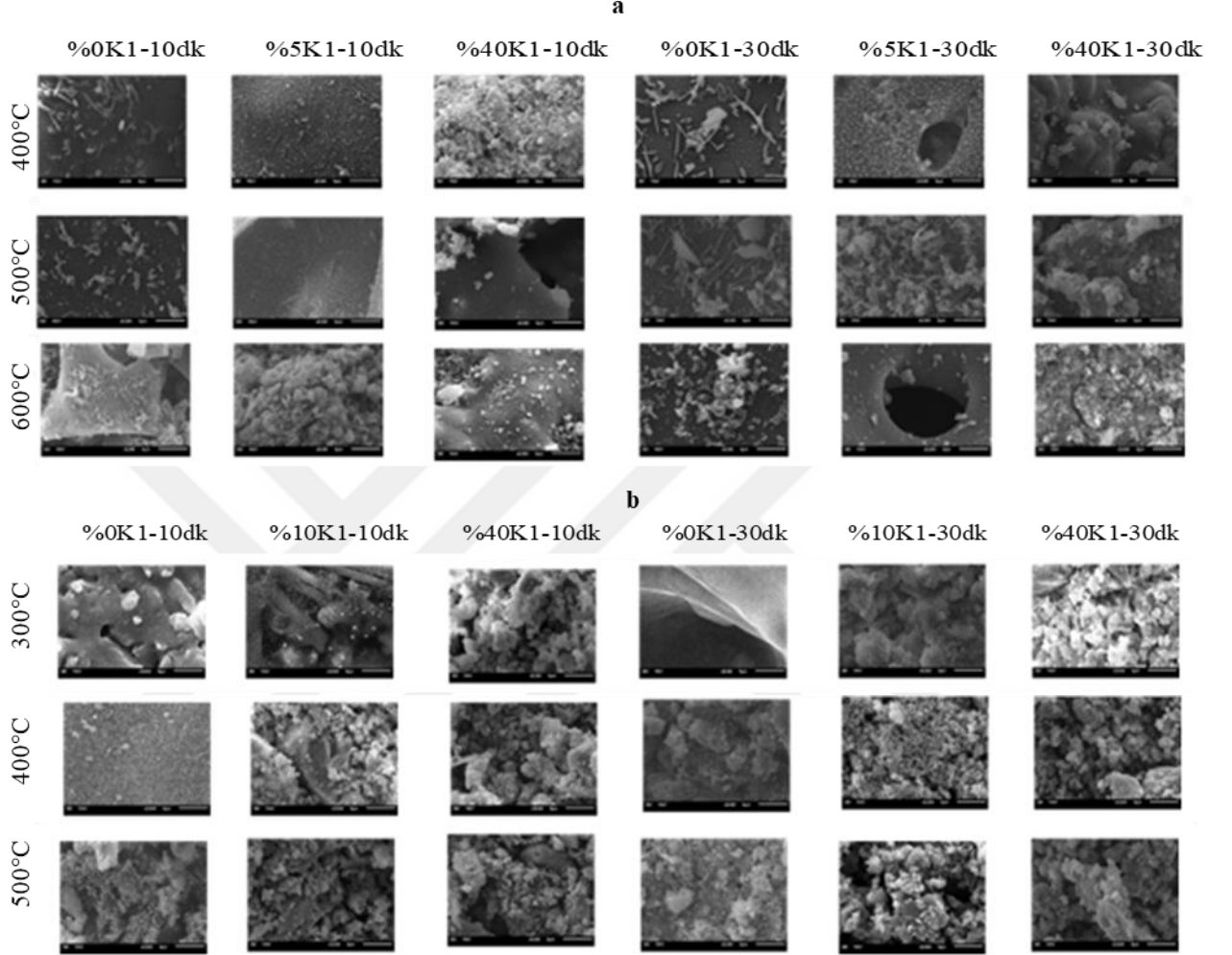
PET atığı için beklemenin etkisi en çok katalizörsüz piroliz koklarında gözlemlenirken PP atığı için K1 varlığında da bu etki net bir şekilde gözlemlenebilmiştir (Şekil 4.42). PET atık için en yüksek ısı değeri- en düşük kül içeriğine sahip kok numuneleri 10-30dk bekleme süresi ve 400-500°C piroliz sıcaklık koşullarında (ortalama

8400 cal/g-%2 kül) elde edilmiştir. PP atık için en yüksek ısı değer, pirolitik reaksiyonların devam etmesinin etkisi olarak 300°C piroliz sıcaklığında gözlemlenmiş ve beklemenin etkisiyle beklemesiz piroliz kok ısı değerleri artmıştır (beklemesiz kok ısı değer:4154 cal/g, 10 ve 30 dakika bekleme sürelerinde sırasıyla:9850-8848 cal/g) (Şekil 4.42'b).

4.5.3. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz koklarının yüzey morfolojileri

PET ve PP atıkların K1'li beklemeli piroliz kok örneklerinin yüzey morfolojileri Şekil 4.43'de incelenmiştir. PET+K1 beklemeli piroliz kok SEM görüntüleri Şekil 4.43 (a)'da PP+K1 beklemeli piroliz kok SEM görüntüleri Şekil 4.43 (b)'de sunulmuştur. PET atığı için beklemenin etkisi; sıcaklık ve katalizör dozuyla desteklendiğinde, parçalanmanın daha fazla gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.43'a). %5K1 dozunda katalizörsüz SEM görüntülerine kıyasla büyük gözeneklerin oluşumu daha çok gerçekleşmiştir. %40 K1 dozu içinse beklemenin etkisinden çok K1 dozunun kendisinden kaynaklı kok içerisinde K1 yapısının çok olması ve bu nedenle K1'e benzer bir görüntü elde edildiği söylenebilir. Sıcaklığa bağlı artışla parçalanmanın daha verimli olması, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte PET dışındaki diğer safsızlıkların da ortamdaki miktarının azalmasıyla açıklanabilir. Bekleme sürelerinde 10dk'ya kıyasla 30dk bekleme sürelerinde çalışılan kokların parçalanmaya hala devam ettiği gözlemlenmiştir ve 30 dk bekletme süresi için 600°C piroliz sıcaklığında PET liflerinin ve diğer safsızlıkların yapısının 400-500°C piroliz sıcaklıklarına kıyasla belirgin şekilde bozulduğu da gözlenmiştir (Şekil 4.43'a). Bu durum 550°C sıcaklıktan itibaren ester bağlarının parçalanması sonucu tereftalik asit, viniloksikarbonil, benzoik asit ve divinil tereftalat grublarına dönüşmesiyle ilişkilendirilebilir (Balabanovich vd., 2009; Evans vd., 2000). PET bozunması sırasında benzen ve vinil gruplarının olduğu zincir ucu parçalanma reaksiyon aşamaları genellikle 400°C-500°C piroliz sıcaklıklarında başlar. Yüksek sıcaklıklarda ise bu vinil grupları divinil tereftalat, vinilteraftalat ve daha düşük moleküler ağırlığa sahip karboksil gruplu bileşiklere parçalanır (Dhakak vd., 2020; Hujuri vd, 2013). PET piroliz kokunda gözlenen liflerinin yüksek piroliz sıcaklıklarında, uzun süre bekletilmesi, boyutlarının daha ince ve kısa hale gelmesiyle ve kompleks vinil gruplarının karboksil gruplarına dönüşümü ile açıklanabilir. PET %5K1 katalizörlü ve katalizörsüz piroliz kok örneklerinde hedef sıcaklıklarda beklemenin etkisiyle kokların bozunmasının devam ettiği PET yapısının 500°C piroliz sıcaklığında 10 ve 30 dk bekletme sürelerinde

daha küçük boyutlu ve gözenekli parçacıklara dönüştüğü sonucuna varılmıştır (Şekil 4.43'a).



Şekil 4.43. PET, PET+K1 (a) ve PP, PP+K1 (b) piroliz kokların x5000 büyütmede SEM görüntüleri

Katalizörsüz PP atıklarının piroliz koklarının 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen görüntülerinde, beklemenin etkisiyle pürüzlü görüntünün azaldığı ve bekleme süresinin artmasıyla diğer koşullara kıyasla daha düzgün bir yüzey görüntüsü elde edildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.43'b). Bu durum daha önce belirtilen 300°C piroliz sıcaklığında PP plastiğinin tam bozunmamasının bekleme süresiyle beraber bozunabildiğinin bir göstergesidir. 500°C piroliz sıcaklığında da 300°C piroliz sıcaklığında olduğu gibi bekleme işleminin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilediği söylenebilir. Bu sıcaklıkta beklemesiz pirolizlerde aglomeratlar şeklinde, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olan kok yüzeylerin (Şekil 4.23'b), bekleme işlemi ile aglomerat yapının

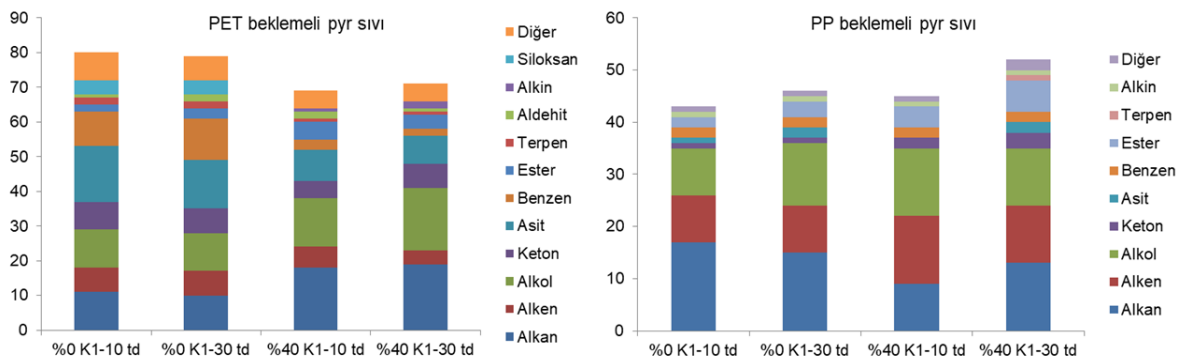
kaybolduğu nisbeten daha kompakt bir yapının oluştuğu, 30 dk bekleme süresindeyse daha da artan kompakt yapı ile birlikte daha az sayıda ve daha küçük gözenekler içeren bir yapı oluştuğu gözlenmiştir. 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen kok ürün içinse 10 dk bekleme süresinde nispeten daha düzgün yüzeyli bir kok yapısı gözlenirken 30 dk bekleme sonucunda kokun pürüzlülüğünün ve parçalanmış taneciklerin daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.43'b).

300°C ve 500°C piroliz sıcaklıklarında %10K1 dozuyla beklemenin etkisiyle ilgili çok fazla bir değişiklik gözlenmezken, 400°C piroliz sıcaklığında gözenekliliğin arttığı ve daha amorf bir yapıya sahip kok elde edildiği yorumu yapılabilir. %40 K1 dozunda ise 300°C piroliz sıcaklığında beklemesiz pirolizde (Şekil 4.23'b) daha küresel ve düz bir topoğrafik yapı gözlenmişken, 10 dakika bekleme süresi ile bu yapının bozulduğu kok yüzeyinde depolimerizasyondan kaynaklanan gözenekli yapı nedeniyle düzensiz ve heterojen bir yapı oluştuğu söylenebilirken, 30 dk bekleme süresinde elde edilen kok yapının gözenek boyutlarının küçüldüğü ve yüzeyin daha pürüzlü hale geldiği görülmektedir (Şekil 4.43'b). 400°C piroliz sıcaklığında 10 dakika bekleme süresi ile beklemesiz pirolize (Şekil 4.23'a) göre kok yapısının önemli derecede değiştiği daha pürüzlü, gözenekli ve bozunmuş bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durumun beklemenin etkisiyle karbonizasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı ve pirolitik karbon birikintilerinin arttığı şeklinde bir değerlendirme yapılabilir. Fakat yinede bekleme süresinin 400°C ve 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen katalitik piroliz kok ürünlerin yapısında büyük ölçüde değişikliğe neden olmadığı gözlemlenmemiştir (Şekil 4.43'b). PP pirolizinde, PP'nin %80 düzeyinde parçalanmasının 800°C sıcaklıklarda gözlemlendiği ve bu sıcaklıklarda kok yapısının yüksek derecede tanecikli ve amorf yapıda olduğu bildirilmiştir (Yao ve Wang, 2020; Ryu vd., 2020). Oysa bu çalışmada katalitik etki ve beklemenin birarada uygulanmasının bu parçalanma işlemini kolaylaştırdığı gözlemlenmiştir. Katalizörün yapısındaki alkali maddeler reaksiyonun hızını arttırmakta ve parçalanma verimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır (Wang vd., 2017; Ding vd., 2018; Zhang vd., 2018).

4.5.4. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarının bileşenleri

PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz oligomer ve sıvı ürünlerinde 500°C piroliz sıcaklığında katalizörsüz ve %40K1 katalizörlü oligomer ve sıvı ürünlerin GC-MS bulguları incelenmiştir (Şekil 4.44). Bu bulgulara ait bileşen çizelgeleri EK10'da

sunulmuştur. PET atık için; K1 bulunmayan piroliz sıvılarının bileşen çeşitliliği, %40K1 dozunda elde edilen sıvılara kıyasla daha fazla bileşen gözlemlenmiştir. PP atık içinse, katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvı ürün bileşen çeşitliliğinde pek fark gözlemlenmemiş fakat bileşen gruplarının sayısı olarak değeri değişmiştir. PET atıkta, katalizörün eklenmesi ve beklemenin etkisiyle siloksan bileşen grubu gözlemlenmemiş ve benzen grubu bileşen sayısının azaldığı tespit edilmiştir. PET atıktan elde edilen sıvı üründe alkan, alkol, asit ve benzen grubunda bileşen sayılarının birbirine yakın olduğu ve %40 K1 varlığında toplam bileşen sayıları azalırken alkan, alkol ve ester grubu bileşenlerde belirgin bir artış gerçekleşmiştir. Buna karşılık asit, benzen ve terpen grubu bileşikler azalmıştır. Genel olarak bakıldığında 10 dakika ile 30 dakika bekleme süresi arasında küçük farklar bulunsa da pirolizin enerji sarfiyatı gözönüne alındığında 3 katı süre beklemeyi gerektirecek kadar kritik öneme sahip bir değişimden söz edilememektedir. Eğer piroliz sıvılarından alkan, alkol grupların kazanımı hedefleniyorsa beklemeli piroliz, benzen grubu bileşenler hedefleniyorsa beklemesiz piroliz koşullarının tercih edilebileceği önerilebilir (Şekil 4.44).



Şekil 4.44. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarında bulunan organik bileşik sayılarının türlere göre dağılımı

PET oligomer bulgularıyla kıyaslandığında PP atıkta daha fazla sayıda alkan, alken ve alkol bileşiği bulunmuştur. Ancak yapısal olarak PET beklemeli ürünlerine kıyasla daha az çeşitlilikte bileşik türleri görülmektedir. PET aromatik yapısına karşın PP zincir yapısının bunda etkili olduğu değerlendirilmektedir. PP beklemeli pirolizinde K1 varlığında da yokluğunda da 30 dakika bekleme süresinde sıvı ürünündeki bileşen sayı ve çeşitliliğinin 10 dakika bekleme süresine kıyasla çok az arttığı söylenebilmektedir. Buna karşılık örneğin katalizörsüz denemede alkan bileşikler sayısı bekleme süresi artınca

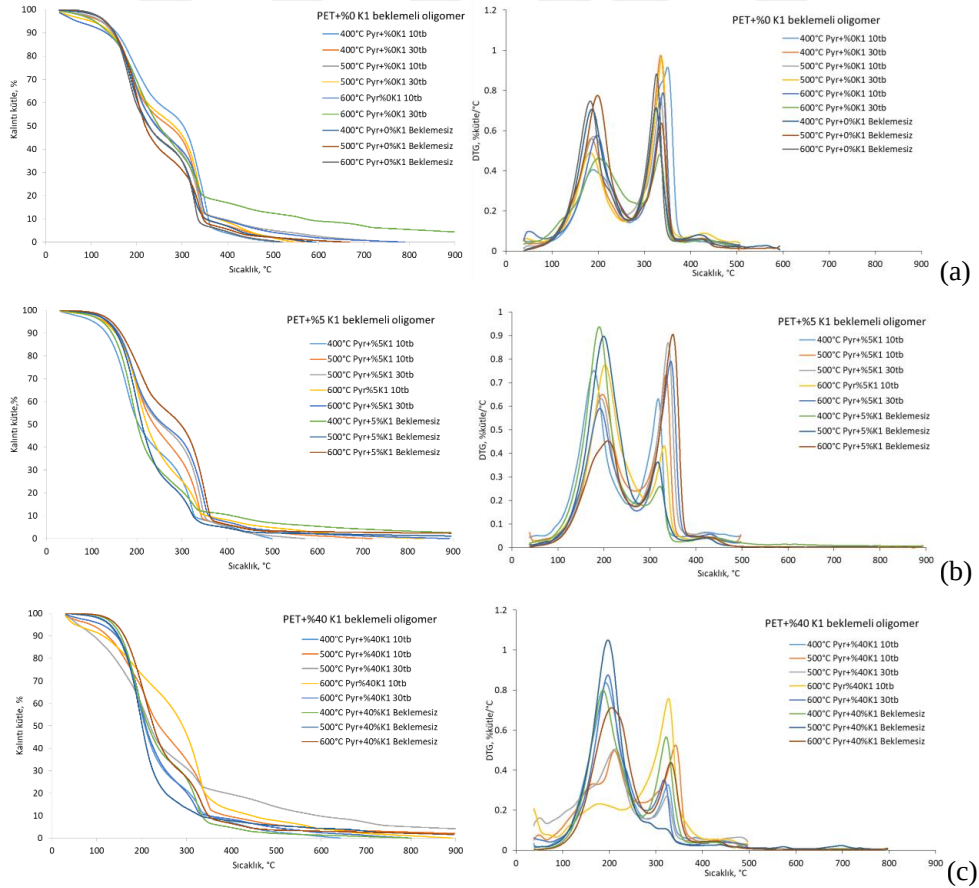
düşmekte iken katalizörlü denemede artmıştır. Alkol bileşiklerinde ise tam tersi gözlenmiştir. Ester gruplar hem katalizör varlığı hem de bekleme süresiyle artmıştır.

500°C ve %40 K1 dozunda beklemesiz piroliz sıvı bileşen dağılımı PET ve PP atıklar için bulgular kıyaslandığında bekleme süresinin daha fazla alkan ve alken grubunu parçaladığı, daha yüksek karbon sayılarına sahip bileşenlerde en belirgin değişimin olduğu görülmektedir (Şekil 4.44). Ancak, bekleme süresinin tercih edilmesini önerecek boyutta bir değişim veya farktan söz edilememektedir.

4.5.5. PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarının termal özellikleri

PET+K1 ve PP+K1 beklemeli piroliz sıvılarının aynı K1 dozunda farklı piroliz sıcaklıklarına göre değişen TGA eğrileri, karşılaştırma yapılabilmesi için aynı K1 dozunda beklemesiz TGA eğrileri ile birlikte sırasıyla Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmiştir. Bu termogram eğrilerinden elde edilen bulgulara sırasıyla Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'te her iki plastik atık türü için sunulmuştur. PET beklemeli/beklemesiz oligomer ürün ve PP beklemeli/beklemesiz sıvı ürünlerin nihai sıcaklığa (900°C) ulaşmadan çoğu numune; PET için 600°C'a kadar, PP için; 350-400°C'a kadar ortamda tükenmiş ve neredeyse kalıntı bırakmamıştır (Şekil 4.46; Şekil 4.47). Numunelerin nihai parçalanma sıcaklıkları; piroliz sıcaklığı ve K1 dozuna göre değişmektedir. Bu nedenle, kalıntı yüzdeleri PET için; hem 500°C hem de 600°C TGA sıcaklığı için verilmiş (Çizelge 4.14), PP için 400°C TGA sıcaklığı yeterli olmuştur (Çizelge 4.15). PET'in katalizörsüz (%0 K1) beklemeli ve beklemesiz vaks veya oligomerlerinin yaklaşık 158°C'a kadar termal dayanımlarının yakın olduğu ve 600°C'da kalıntı olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.45'a). Sadece 600°C piroliz sıcaklığında 30 dk beklemeli katalizörsüz oligomer ürünün nispeten diğer koşullara kıyasla yüzde kalıntı bıraktığı tespit edilmiştir. %0 K1 dozu beklemesiz piroliz vaks veya oligomerlerinin BBS ve İBS değerleri, beklemeli koşullara kıyasla daha yüksek değerlere sahip bulunmuş ve yüksek termal dayanımlara sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). T_5 ve T_{10} değerleri için de aynı durumdan söz edilebilir ve T_{50} değerlerinde bir yükselme görülse de bekleme süresine bağlı olarak bir azalma meydana gelmiştir. T_{50} değerlerinde gözlemlenen artış kendini kalıntı değerlerinde de göstermiş, beklemeli piroliz vaks veya oligomerlerinin 500°C ve 600°C'daki kalıntı kütleleri böylelikle artmıştır. Bekleme süresine bağlı olarak kalıntı kütlelerinde 400°C ve 500°C piroliz sıcaklıkları vaks veya oligomerleri için azalma olduğu görülmüştür. 600°C kalıntı yüzdelerindeki veriler beklemesiz piroliz vaks veya

oligomerleri için %1'in altında; 10 dakika beklemeli piroliz vaks veya oligomerleri için %2.51'in altında; 30 dakika beklemeli piroliz vaks veya oligomerleri için %10'un altında bulunmuştur. Termal piroliz, hidrojen transfer adımları ve ana zincirin kademeli olarak parçalanması ile radikal zincir reaksiyonlarına göre ilerler. Mekanizma; başlama, yayılma ve/veya serbest radikal transferi aşamalarını takiben β zincirinin kırılması ve sonlandırılması aşamalarını içerir. Bu mekanizma, polimer zinciri boyunca üçüncül karbon atomundan radikal bölgeye hidrojen transferi yoluyla birçok oligomer oluşumunu sağlar (Park vd., 1999). Piroliz sürecini etkileyen birkaç faktörden en önemlileri şunlardır: bekleme süresi, sıcaklık ve piroliz maddesinin tipi. Bekleme süresi ve sıcaklık arttığında, elde edilen ürünün bileşimi termodinamik olarak daha kararlı bileşiklere kayar (Almedia ve Marques, 2016). Diğer taraftan, daha uzun bir bekleme süresi, termal parçalanma, yeniden polimerizasyon ve yeniden yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonların oluşmasına izin verir ve böylece sıvı verimini azaltır (Erdogan, 2020).



Şekil 4.45. PET+K1 Beklemeli piroliz vaks veya oligomerlerinin TGA eğrileri: a) %0 K1 dozu; b) %5 K1 dozu; c) %40 K1 dozu

PET'in %5 K1 dozundaki beklemeli ve beklemesiz pirolizinde oligomerlerin yaklaşık 100°C'a kadar termal dayanımlarının yakın olduğu ve 600°C'da ise birçoğunda kalıntı olmadığı görülmüştür (Şekil 4.45'b). %5 K1 dozu beklemesiz vaks veya oligomerlerinin BBS ve İBS değerleri, beklemenin etkisiyle beraber arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.14). Sadece 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen oligomer ürünün beklemenin etkisiyle BBS ve İBS değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. O halde oligomer ürünün termal dayanımlarının yükselmesinde beklemenin etkisi, K1 ilave edilince gerçekleşmekte ve K1 olmadığında beklemenin değişmesiyle termal dayanımın düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.14). Oligomer ürün için termal dayanımın düşmesi organik bileşenlerin daha çabuk bozulan yapılar olmasına işaret etmektedir ve bu da oligomer üründen bileşen kazanımı açısından bir avantajdır. 600°C kalıntı yüzdeleri de bu bulguyu desteklemektedir, aynı katalizör dozunda beklemeli piroliz ile kalıntının azalması daha fazla parçalanmayı göstermektedir. Şekil 4.39 ile bu bulgular değerlendirildiğinde oligomerin daha fazla parçalanmasının daha fazla gaz ürün oluşumuyla sonuçlandığı görülmektedir. Benzer bulgular ve çıkarımlar PET'in %40 K1 dozundaki beklemeli ve beklemesiz piroliz vaks veya oligomerleri için de gözlenmiştir (Şekil 4.45'c). DTG eğrilerinde piroliz sıcaklığı ve bekleme süresinin ürünün termal dayanımı üzerine etkili olduğu net bir şekilde doğrulanmaktadır.

Çizelge 4.14. PET, PET+K1 karışımlarının beklemeli piroliz vaks veya oligomerlerin termogravimetrik bulguları

Termal dayanım değerleri							500°C'da kalıntı (%)	600°C'da kalıntı (%)
K1 dozu ve bekleme süresi (tb)	Piroliz sıcaklığı	BBS* (°C)	İBS** (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)		
%0-0dk	400°C	94	255	130.7	151.9	226.9	2.09	0.00
	500°C	95	260	130.1	151.1	219.0	2.04	0.67
	600°C	102	262	131.5	150.3	225.8	0.50	0.00
%0-10dk	400°C	82	111	123.4	156.2	302.7	0.19	0.00
	500°C	105	256	122.6	149.7	271.2	5.06	2.51
	600°C	63	134	68.5	132.9	289.5	4.24	1.85
%0-30dk	400°C	62	144	120.0	149.6	271.2	2.21	0.00
	500°C	62	145	99.9	143.1	282.5	1.88	0.00

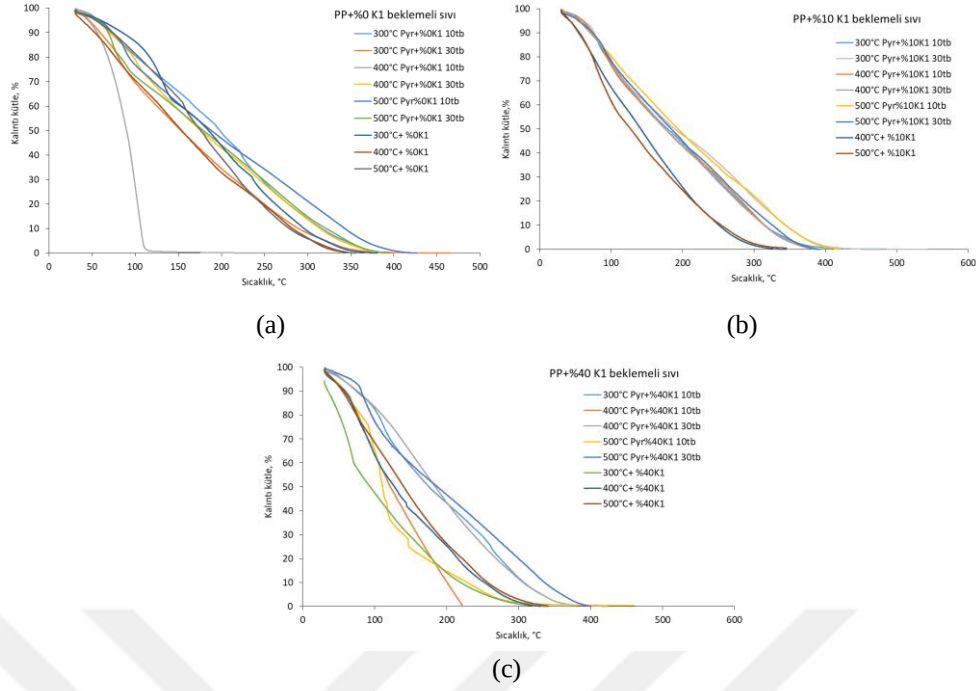
	600°C	66	142	107.4	138.6	248.9	12.43	9.09
	400°C	82	262	123.8	145.3	201.5	6.89	5.41
%5-0dk	500°C	91	264	135.4	154.9	211.5	2.49	2.14
	600°C	97	268	144.7	165.4	297.0	3.39	3.03
	400°C	63	129	104.1	132.8	204.0	0.00	0.00
%5-10dk	500°C	95	210	131.2	157.4	238.0	2.84	1.21
	600°C	104	238	127.5	153.2	222.1	4.83	2.59
	400°C	-	-	-	-	-	-	-
%5-30dk	500°C	113	270	138.1	159.9	254.2	1.18	0.00
	600°C	119	289	137.2	158.0	259.2	3.49	2.02
	400°C	82	262	123.8	145.3	201.5	6.89	5.41
%40-0dk	500°C	91	264	135.4	154.9	211.5	2.49	2.14
	600°C	97	268	144.7	165.4	297.0	3.39	3.03
	400°C	118	276	127.7	146.4	207.2	2.69	0.70
%40-10dk	500°C	87	239	87.1	124.3	239.0	5.87	4.01
	600°C	105	229	52.7	114.4	291.5	7.70	4.08
	400°C	-	-	-	-	-	-	-
%40-30dk	500°C	93	259	58.6	93.4	218.5	13.88	9.74
	600°C	117	274	111.3	143.9	209.3	4.62	2.36

*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı

T_{5, 10, 50}: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Sonuç olarak; genelde PET beklemeli piroliz vaks veya oligomerlerinin termal dayanımlarının daha düşük olduğu söylenebilir. Genelde piroliz sıcaklığı arttıkça termal değerlerde bir azalma vardır. Termal dayanım açısından bu ürünlerin düşük dayanıma sahip olması madde kazanımı için ayrıştırma kolaylığı sağlayacağından istenilen bir durumdur. Bu açıdan değerlendirildiğinde 10 dakika beklemenin 30 dakikaya kıyasla tercih edilebileceği söylenebilir.



Şekil 4.46. PP+K1 beklemesiz ve 10-30 dakika beklemeli piroliz sıvılarının TGA eğrileri a) %0 K1 dozu; b) %10 K1 dozu; c) %40 K1 dozu

PP'in katalizörsüz beklemeli ve beklemesiz piroliz sıvılarının TGA eğrileri birbirine yakındır ve 350-400°C'da kalıntı bırakmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.46). Çok düşük BBS değerlerine sahip PP katalizörsüz piroliz sıvılarının hem beklemeli hemde beklemesiz değerleri birbirlerine yakındır ve aynı durum T_5 değerlerinde de tespit edilmiştir (Çizelge 4.15). Bekleme süresi ve sıcaklığın artmasıyla katalizörsüz piroliz sıvılarında BBS değerlerinde azda olsa bir artış gözlenmiştir fakat yine de beklemeli beklemesiz çalışmalar arasında bir fark söylenememektedir. PP piroliz sıvılarında hem beklemesiz hem de beklemeli çalışmalarda termal değerlerde değişim katalizör varlığında da katalizörsüz çalışmalarla neredeyse aynı sonuçları vermiştir. Katalizörsüz ve %10 K1 dozlarında yapılan piroliz çalışmalarının sıvı ürünlerinde İBS değerleri bir iki sıcaklık dışında gözlemlenmemişken, %40K1 varlığında daha fazla piroliz sıcaklığında gözlemlenmiştir. Bu durum K1'in etkisi olup K1 katalizörün artmasıyla termal davranışı daha kararlı yapıya getirmesiyle açıklanabilir.

Çizelge 4.15. PP ve PP+K1 karışımlarının beklemeli piroliz sıvılarının termogravimetrik bulguları

K1 dozu ve bekleme süresi (tb)	Piroliz sıcaklığı 1	Termal dayanım değerleri			400°C'da kalıntı (%)		
		BBS*	İBS*	T ₅	T ₁₀	T ₅₀	
		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	
%0-0dk	300°C	50	99	59.9	85.0	185.0	0.00
	400°C	48	-	38.5	52.9	153.8	0.00
	500°C	55	-	53.8	73.5	176.0	0.00
%0-10dk	300°C	50	-	56.7	71.8	198.0	0.00
	400°C	50	-	45.2	55.8	89.9	0.00
	500°C	63	-	57.1	73.9	186.4	0.98
%0-30dk	300°C	50	-	46.5	59.3	153.2	0.26
	400°C	50	113	55.1	70.6	176.2	0.00
	500°C	61	-	56.7	68.7	179.1	0.00
%10-0dk	300°C	-	-	-	-	-	-
	400°C	44	-	42.6	54.4	141.6	0.00
	500°C	45	111	42.3	55.8	127.3	0.00
%10-10dk	300°C	53	-	59.9	73.5	179.4	0.71
	400°C	52	-	61.4	74.4	176.1	0.00
	500°C	45	-	53.6	72.1	193.7	0.98
%10-30dk	300°C	50	-	59.6	76.3	189.4	1.38
	400°C	47	-	55.1	70.6	176.2	0.00
	500°C	50	95	55.2	73.9	184.4	0.00
%40-0dk	300°C	32	73	29.9	35.3	93.6	0.00
	400°C	47	108	40.1	58.1	127.5	0.00
	500°C	52	-	42.3	55.3	140.5	0.00
%40-10dk	300°C	53	134	55.1	74.6	175.7	0.00
	400°C	52	-	42.8	59.6	121.7	0.00
	500°C	57	140	42.7	57.4	111.2	0.44
%40-30dk	300°C	56	-	50.6	72.5	171.9	0.00
	400°C	53	-	54.3	76.4	184.3	0.18
	500°C	70	151	66.8	81.4	187.1	0.02

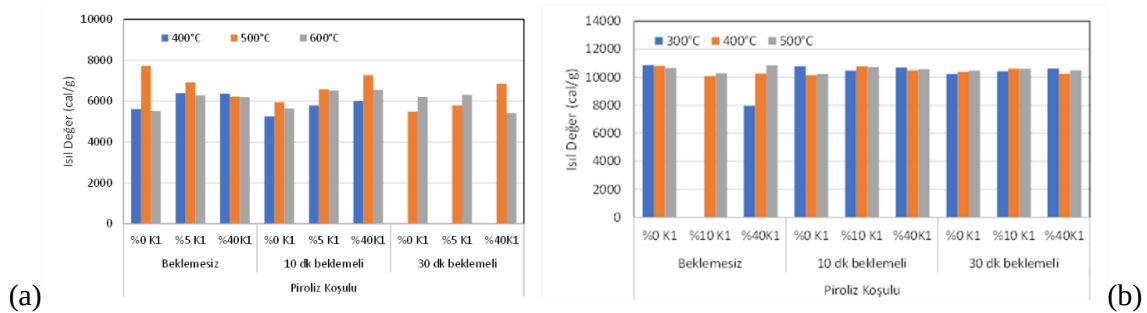
*BBS-birinci bozunma sıcaklığı;

**İBS-ikinci bozunma sıcaklığı

T₅, 10, 50: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

PP piroliz sıvılarında K1 katalizörü ve beklemenin etkisi özellikle %10 K1 dozu incelendiğinde anlaşılmaktadır (Şekil 4.46'b). Beklemesiz piroliz sıvı eğrilerinde beklemeli piroliz sıvı eğrilerinden daha önce BBS değerleri gözlemlenmiş ve termal dayanımları daha düşük tespit edilmiştir (Çizelge 4.15). PP sıvı ürün pirolizinde K1'in etkisi bekleme sürelerinin etkisinden daha fazla gözlenmiş fakat eğer bekleme süresi seçilecekse de 10 dakika beklemenin 30 dakika beklemeye kıyasla daha iyi bulgular verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.46).

Beklemesiz ve beklemeli PET+K1 pirolizi çalışmalarından elde edilen oligomer ürünlerin ve PP+K1 pirolizinden elde edilen sıvı ürün ısı değerleri Şekil 4.47'te sunulmuştur. PET atıkları için beklemenin etkisi 400°C piroliz sıcaklığında oldukça belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Beklemesiz ve 10 dakika beklemeli piroliz koşullarında 400°C piroliz sıcaklığında elde edilen oligomer ürünün ısı değerleri arasında belirgin bir fark olmasa da beklemeli koşulda elde edilen ısı değerlerinin beklemesiz piroliz oligomerlerine kıyasla daha az ısı değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. 30 dakika beklemeli koşullarda bu sıcaklıkta ısı değerler oligomer miktarının az çıkması ve ısı değeri analizi için yeterli miktar sağlanamamasından kaynaklı ölçülememiştir. 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen oligomer ürünlerin ısı değerlerinin beklemesiz koşullarda katalizör dozunun artmasıyla düştüğü; 10 dakika ve 30 dakika beklemeli koşullarda bu durum tam tersi gözlenip katalizör dozunun artmasıyla ısı değerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.47'a). Aynı yorum 600°C piroliz sıcaklığında elde edilen oligomer veya vaks ürün içinde yapılabilir. Fakat %40K1 dozunda 30 dakika bekleme koşullarında bu sıcaklıkta tekrar ısı değeri bir düşüş yaşanmıştır. Bunun nedeni K1 katalizör miktarının artmasıyla birlikte elde edilen oligomer yapısında da K1'in kendisine ait yapıların mevcut olmasından kaynaklı olabilir.

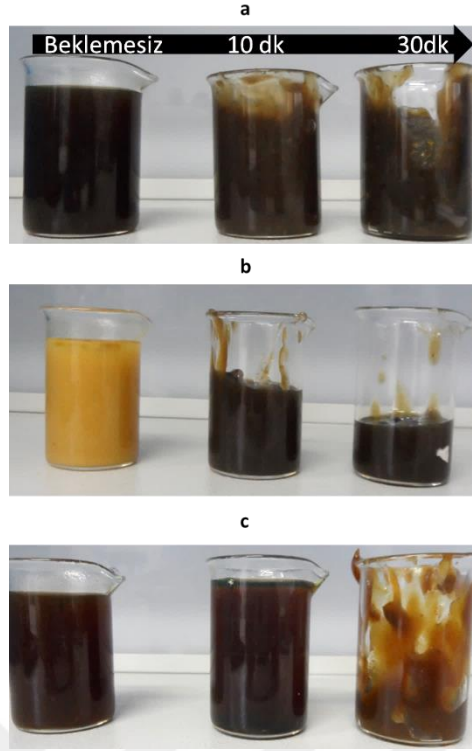


Şekil 4.47. Bekleme süresinin PET+K1 piroliz oligomer (a) ve PP+K1 piroliz sıvı ürünlerinin (b) ısı değerleri üzerine etkileri

PP+K1 karışımlarının beklemesiz %10 K1-300°C sıcaklık koşulunda ısı değeri ölçümü için yeterli miktarda sıvı ürün olmadığından bu koşulun ısı değerleri ölçülemedi. Şekil 4.47 (b)'de verilen bulgular incelendiğinde 300°C piroliz sıcaklığında %40K1 varlığında elde edilen sıvı ürünün ısı değeri (7960 cal/g) dışında diğer tüm koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri birbirlerine çok yakın olup, ortalama 10000 cal/g değerinde ölçülmüştür. Şekil 4.47 (b)'de PP atığının hem K1 hemde beklemenin etkisiyle sıvı ürünün ısı değerinde bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu bulgular, K1 varlığında ve beklemeli piroliz bulgularında ortamda fazla PP kalmadığı ve tamamına yakınının K1'den oluştuğuna ve PP'nin bozunarak akışkan faza dönüştüğüne ilişkin yorumları desteklemektedir.

Sonuç olarak PET ve PP atıkları için beklemenin etkisi hem oligomer/sıvı hemde kok ürünlerde yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla çok büyük değişiklikler gözlemlendiği söylenememektedir. Bu iki atık ve K1 varlığında yapılan piroliz çalışmasında beklenen sonuca göre karar verilecek durum olup, eğer bekleme süresi seçilecekse de her iki atık içinde, 10 dakika bekleme süresinde elde edilen bulgular, 30 dakika bekleme süresinde elde edilen bulgulara göre daha etkili sonuçlar tespit edildiği için 10 dakika beklemeli koşulların çalışılması tavsiye edilmektedir.

Bu bulgulara ek olarak PP'nin beklemeli ve beklemesiz piroliz sıvılarının deneysel çalışmalar esnasında farklılıklar gözlenmiştir. 500°C piroliz sıcaklığında elde edilen PP piroliz sıvıları Şekil 4.48'te sunulmuştur. Beklemesiz PP atığı piroliz sıvıları incelendiğinde K1 dozunun etkisiyle katalizörsüz elde edilen pirolitik sıvıya kıyasla daha açık renkte sıvıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.35 ile kıyaslandığında beklemenin etkisiyle %10K1'de gözle görülür bir renk değişimi de tespit edilmiştir. Burada da K1'in pirolitik sıvı üzerine etkisi net bir şekilde gözükmemektedir. Bekleme süresinin artmasıyla bütün koşullarda PP atığın pirolitik sıvısının kıvamı daha yoğun sıvıya benzemiştir. Bu bekleme süresinde gerçekleşen pirolitik reaksiyonlardan kaynaklı olabilir.



Şekil 4.48. PP atığının, katalizörsüz (a), %10K1 katalizörlü (b), %40K1 katalizörlü(c) beklemeli pirolitik sıvı ürün bulguları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

21 yy. insanının yaşam standartlarının değişmiş olmasıyla birlikte, atık sorunu daha fazla karşımıza çıkmaktadır. Plastik atıklar dünya üzerinde en çok üretilen atıklardan biridir. Plastik atıkların günümüzde halen doğru şekilde yönetilemiyor oluşu birçok probleme neden olmaktadır ve doğru şekilde bertaraf/geri dönüşüm yöntemleri uygulanmalıdır. Piroliz, plastik atıkların geri kazanımı için sıkça araştırılan ve kok, pirolitik sıvı ve gaz gibi ürün fraksiyonlarına sahip olmasıyla tercih edilmesi önerilen bir yöntemdir. 2021 yılı temmuz ayında ‘‘Küresel Limit Aşım Günü’’ ilan edildi. Bu durum artık doğal kaynaklarımızın yeterli olmadığı ve farklı enerji kaynağı kullanmamız gerektiğinin başka bir göstergesidir. Bu nedenle üretilen atıkların fazla olması ve atıkların birbirleriyle simbiyotik ilişkilerini sağlayarak hem atık azaltımı hemde enerji veya materyal kazanımıyla endüstriyel simbiyoz dikkat çekici bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında da endüstriyel simbiyoz uygulanmış ve iki farklı atık türü bir arada değerlendirilmiştir.

- Ortalama bir mermer işleme tesisinden günlük 300 ile 900 kg arasında çamur oluşabileceği Bölüm 4.1’de verilmişti. Bu durum mermer işleme tesislerinden kaynaklı ciddi bir atık oluşturma potansiyeli olduğu ve arazi işgaline sebebiyet verdiğini göstermektedir. Bu çalışmada iki farklı mermer işleme tesisi atıksuyundan (traverten ve doğaltaş) iki farklı koagülant ile (Al, Fe) dört farklı katalizör üretilmiştir. Bu katalizör türleri arasında belirgin bir farklılık gözlemlenmemiş hatta tüm katalizörler neredeyse aynı termal özellikleri göstermiştir. Çalışmada özellikle K1 ile K3’ün ve K2 ile K4’ün gerek piroliz edilmeden yapılan analizlerde gerek plastik atıkların pirolizinde katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarda, birbirleriyle daha çok benzerlikler tespit edilmiştir. Bu durum, mermer türünden çok kullanılan kimyasalın piroliz reaksiyonlarında fark oluşturduğunu göstermiştir. Katalizörlerin düşük ısı değerleri (5.8-8.06), yüksek kül içerikleri (55.38-63.9) ve yaklaşık 750-800°C sıcaklığa kadar bozunmaması, termal dayanımlarının yüksek olduğunu göstermiş ve piroliz işlemleri için tercih edilen katalitik özelliği sergilemişlerdir.
- Katalizör ön çalışmalarında, dört katalizör içinde belirleyici bir fark görülmemiştir. Bu nedenle, ülkemizde traverten mermer işleme tesislerinin,

doğaltaş işleme tesislerine kıyasla daha fazla olması ve Al_2SO_4 koagülantının, FeCl_3 koagülan maddesine göre daha ekonomik olması K1 katalizörünü diğer katalizör türlerinden ayıran en önemli özellik olmuştur. K1 katalizörüyle, PET ve PP plastik atıklarına beş farklı sıcaklıkta (300-700°C) ve altı farklı katalizör dozunda (%5-50K1) katalitik piroliz çalışmaları ve kıyaslamak için seçilen sıcaklıklarda katalizörsüz (termal) pirolizleri yapılmıştır.

- Plastik atıklar K1 ile piroliz edilemeden önce termal davranışlarının anlaşılabilmesi için ham plastikler ile seçilen K1 dozları (%5-50) karıştırılarak TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. PET+K1 karışımlarında K1 dozunun artmasıyla, kalıntı miktarının arttığı (%11.97-33.89) ve K1 katalizörün PET atığının termal stabilitesini arttırdığı tespit edilmiştir. PP atığı içinse PET atığı gibi katalizör dozuyla paralel bir artış azalış gözlenmemiş fakat K1 katalizörün PP atığın termal stabilitesini arttırdığı gibi, bozunma sıcaklığını da ötelediği gözlemlenmiştir. PP atığın katalizörsüz bozunma sıcaklığı 165-170°C arasında değişirken bu durum K1 katalizörü varlığıyla %1-2 kütle kaybıyla 410°C sıcaklığa kadar ötelenmiştir. PET atığın PP atığa kıyasla daha yüksek termal dayanıma sahip olduğu göze çarpmıştır. PET'in aromatik yapısıyla, PP'nin alilfatik yapısına bağlanmıştır.
- PET+K1 karışimli piroliz çalışmalarında, 300°C piroliz sıcaklığında PET'in daha pirolitik reaksiyonlarının tamamlanmadığı ve 500°C üzeri piroliz sıcaklıklarında ise PET bozunmasının tamamlandığı tespit edilmiştir. Bu bulgulardan yola çıkarak 300°C'nin PET pirolizi için yeterli bir sıcaklık olamayıp, bu sıcaklıkta elde edilen ürünlerin PET'in kendi yapısına benzediği ve katalizörle ergimiş ve zincir ucu bozunmasına maruz kalmış hali olduğu, 500°C'nin ise PET için dönüm noktası olduğu kabul edilmiştir. En fazla kok ürün verimi (60.9 g) %50K1 oranında 600°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. En çok sıvı ürün %5K1 ile 700°C sıcaklıkta ve oligomer üründe yine %5K1 dozunda fakat 500°C piroliz sıcaklığında gözlenirken, gaz ürün verimleri sıcaklık ve K1 katalizör dozunun artmasıyla paralel şekilde artmıştır.
- PP+K1 karışımın pirolizinde, 300°C piroliz sıcaklığında en yüksek kok ürün verimleri tüm K1 dozları için diğer sıcaklıklara kıyasla daha fazla elde edilmiş ve sıvı ürün %20K1 dozuna kadar oluşmamıştır. K1 katalizörü varlığında PP atığın 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen kok ürünün ısıl değer oranları yüksek bulunmuştur ve yakıt özelliği taşıdığı tespit edilmiştir. 500°C piroliz sıcaklığı ve

üzerinde elde edilen ürünlerin karakteristiklerinin birbirine benzer özellikler gösterdiği tespit edilen çalışmada bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda PP atığından ziyade K1'in yapısının gözlemlendiği vurgulanmıştır. PP atığı için en yüksek sıvı ürün verimi (83.4 g) 400°C piroliz sıcaklığında %5K1 varlığında gözlemlenmişken, PET+K1 pirolizinde gözlemlendiği gibi, PP+K1 piroliz gazının katalizör ve sıcaklığa bağlı artışı sistemli bir şekilde gözlenmese de yine de diğer ürün fraksiyonlarına kıyasla daha düzenli bir artış gerçekleşmiştir.

- PET+K1 ve PP+K1 karışımlarının pirolizlerinde kok ürünlerin O içeriğinin K1 katalizörünün artmasıyla arttığı, K1 katalizörünün oksijensizleştirme reaksiyonlarını azalttığı tespit edilirken, ısı değerlerini düşürdüğü ve dolayısıyla kül içeriğini arttırdığı tespit edilmiştir. Fakat sadece K1 katalizörü değil piroliz sıcaklığının artması da PET ve PP piroliz koklarının ısı değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Bu durum sıcaklığın artmasıyla plastik atıkların organik yapılarının parçalanıp akışkan faza geçmeleriyle, kok içerisinde daha az organik yapının kalmasıyla açıklanmıştır. Pirolitik sıvıların PET+K1 karışımlarında ısı değerleri K1 yokluğunda yapılan çalışmalara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Fakat piroliz sıcaklığı ve K1 dozunun değişimiyle oligomer ürün ısı değerleri kendi aralarında farklı değişimlere uğramamıştır. PP piroliz sıvılarının da kok ürünlere kıyasla daha yüksek ısı değer aralıklarında olduğu fakat K1 katalizöründen çok piroliz sıcaklığı ve PP'nin kendi yapısından kaynaklı bu değerler elde edilmiştir.
- K1 katalizörün CaCO_3 içeriğinden gelen katalitik etkiyle her iki plastik atık içinde akışkan fazlarda daha çok katalizör etkisi gözlemlenmiştir. PET+K1 ve PP+K1 çalışmalarında, pirolitik sıvı ve gaz ürünlerin organik bileşen çeşitliliği ve sayılarında K1 dozuna bağlı artışlar gözlemlenmiştir. PET+K1 piroliz çalışmasında, pirolitik sıvıda en fazla benzen ve ardından ester, alkol ve ketonlar gözlenmiş ve gaz ürün içinse, aromatik yapıdaki bileşen çeşitliğinde çok fazla bir değişim söz konusu değilken alifatik yapıli alkan ve alken organik bileşenlerde K1 dozuna bağlı değişim gözlenmiştir. Bu nedenle, K1 dozunun PET atığı için aromatik yapıyı parçalamak yerine, koruduğu sonucu tespit edilmiştir. PP+K1 karışimli pirolitik sıvı ürünlerde, en fazla alkan, alken alifatik yapılar gözlenirken ardından alkol grubu bileşenler takip etmiş ve PET+K1 karışımına kıyasla daha farklı bileşen yapısı gözlenmiştir.

- Pirolitik sıvılar arasında gözlenen bu fark gaz ürünlerin organik bileşen yapılarında neredeyse tam tersi olup PET+K1 ve PP+K1 için neredeyse benzer bileşen özellikleri sergilenmiştir. Bütün K1 dozların her iki çalışma içinde en fazla fark alifatik gruplardan olan, alken ve alkan bileşen çeşitlerinde gözlenmiştir ve
- PET+K1 ve PP+K1 bekleme-siz piroliz çalışmalarında, akışkan faz ürünlerinde aromatik yapı-lı bileşenler, piroliz sıcak-lığı ve katalizör dozuna ba-ğlı olarak en az etkilenen organik bileşen yapı-ları olmuştur. Her iki plastik atık-la yapılan çalış-mada da BTEX grubu bileşenler tespit edilmiştir ve bu bileşenlerin çevreye verildiğinde büyük zarar-ları oldu-ğu gibi geri kazanıl-mak istendiğinde katma değeri yüksek bileşenlerdir. Bu nedenle bu çalış-mada BTEX grubu bileşenler için kantitatif analiz çalış-maları yapılmıştır.
- PET+K1 çalışmalarında katalizör-süz çalış-malarda benzen bileşenler neredeyse yok denecek kadar az ve TEX bileşenleride nispeten tespit edilen çalış-mada, K1 ilavesiyle BTEX bileşenlerinde oldukça artış gözlenmiş ve en yüksek toplam BTEX miktarı, 500°C piroliz sıcak-lığında, %50K1 dozuy-la elde edilmiştir.
- PP için; 300°C piroliz sıcak-lığında PP'nin tam bozunmasının ger-çekleşmemesi ve bu sebeple beklemenin etkisiyle parçalan-maya devam edip etmeyeceğinin tespiti yapılmıştır. Aynı şekilde 500°C piroliz sıcak-lığında elde edilen ürün karakteristliklerinin (özellikle kok ürünlerin) 600-700°C piroliz sıcak-lıklarında benzer bulgular vermesi, 500°C piroliz sıcak-lığını son sıcak-lık olarak gözlenmiştir. Ara sıcak-lık olarak da 400°C piroliz sıcak-lığı seçilmiştir. %10K1 dozunda depolimerizasyon reaksiyonlarının diğ-er katalizör dozlarına kıyasla daha verimli geçti-ği tespit edilen çalış-mada, yüksek katalizör dozlarında %40K1 ile %50K1 dozlarında elde edilen ürün karakteristliklerinde benzerlikler gözlendi-ğinden %40 K1 dozu da yüksek doz olarak seçilmiştir.
- PP+K1 çalışmalarındaysa katalizör-süz pirolizlerde de BTEX bileşenleri hatta özellikle benzen yapı-ları TEX bileşenlere kıyasla daha fazla gözlenmiştir. PP için %10 K1 var-lığında en fazla toplam BTEX gözlenmiş ve PET atı-ğında oldu-ğu gibi 500°C piroliz sıcak-lığı burada da kendini göstermiştir. PET atı-ğında katalizör miktarının artmasıyla toplam BTEX artarken, PP için aynı durum geçerli olmamış hatta katalizörün artmasıyla azaldı-ğı tespit edilmiştir. Ayrıca PP+K1 çalış-malarında elde edilen toplam BTEX miktarı PET+K1 piroliz çalış-malarına

kıyasla daha az tespit edilmiştir. Bu durum, PP'nin alifatik yapısı ve PET'in aromatik yapısıyla doğrudan ilişkilidir.

- Beklemeli piroliz çalışmaları, beklemesiz piroliz çalışmalarından yola çıkarak beklemeli piroliz koşulları PET için; 300°C piroliz sıcaklığın PET atığının piroliz reaksiyonlarının devam ediyor olması en düşük sıcaklık olarak 400°C'yi ve en yüksek piroliz sıcaklığı olarak 600°C ve 700°C arasında bir fark gözlenmemesinden kaynaklı seçilmiştir. Beklemesiz piroliz çalışmalarında elde edilen verilerde 500°C piroliz sıcaklığının PET için ürün verimlerinde dönüm noktası olması ve ürün karakteristiklerinde en istikrarlı sonuçları vermesiyle ara sıcaklık olarak seçilmiştir. Katalizör dozlarında ise; %5K1 ve %30K1 dozlarında ürün fraksiyonlarında sıcaklığa bağlı artışlar gözlemlendiğinden %5K1 dozu düşük katalizör dozu olarak, %40K1 ve %50K1 dozlarında depolimerizasyon reaksiyonların gerçekleştiği ve bu sebeple kok ürün fraksiyonların azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek doz oranı olarak %40 ve %50 K1 dozları arasında fazla fark gözlemlenmemesinden daha az katalizör dozu olan %40K1 dozu da bu çalışmada optimum doz şeklinde belirlenmiş ve beklemeli piroliz deneylerinde kullanılmışlardır.
- Beklemenin etkisi PET ve PP katalitik çalışmaların her ikisinde de 10 dk beklemenin 30 dk beklemeye kıyasla daha verimli tespiti yapılmıştır. PET+K1'de beklemenin etkisi en fazla gaz ürün veriminde gözlenmiştir. Katalizörsüz PET piroliz çalışmalarında beklemenin etkisiyle kok ürünün ısıl değerinin arttığı fakat K1 eklenmesi ve bekleme koşulları varlığında PET+K1 kok ısıl değerlerinin beklemesiz çalışmalara kıyasla değiştiği gözlenmiştir. Böylelikle beklemenin etkisinin sadece tek başına değil K1 katalizörüyle beraber etkiside ortaya konmuştur.
- PP beklemeli piroliz çalışmalarında beklemenin etkisi, bütün seçilen piroliz reaksiyonlarında pirolitik parçalanmanın devam etmesiyle gözlenmiştir. Ayrıca K1 katalizörün eklenmesiyle, kok ürün verimlerinin katalizör dozuna yaklaşık yakın değerlerde bulunması, K1 katalizörü ve beklemenin, PP plastiğini tamamen parçaladığını göstermiştir.
- Beklemeli piroliz sonuçlarıyla, beklemesiz piroliz kıyaslandığında, PET ve PP katalitik piroliz çalışmalarında, beklemenin etkisi tespit edilmiş fakat beklemesiz çalışmalara göre çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. Enerji ve zaman açısından

düşünüldüğünde PET+K1 ve PP+K1 piroliz çalışmalarında bekleme süresinin gerekliliği çok fazla düşünülmediği gibi eğer beklemeli piroliz uygulanacaksa da 10dk bekleme süresinin yeterli olduğu tavsiye edilmektedir.

- Sonuç olarak; bu tez çalışmasında, mermer işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtım çamurlarının, PET ve PP plastik atıklarıyla bereaber simbiyotik çalışmasında önemli bulgular elde edilmiştir. PET ve PP atığın üretilen katalizörler ile ürün verimleri incelenmiş ve K1 katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla daha ekonomik, ulaşılabilir ve ürün verimlerinde iyileşmelere neden olduğu tespit edilmiştir. PET+K1 ve PP+K1 piroliz çalışmalarında katalizör dozu ve sıcaklığın etkisi hem ayrı ayrı ele alınmış hemde bir arada değerlendirilmiştir. Beklemesiz katalitik piroliz ürün verimleri her iki plastik atık içinde karakterize edilmiştir. Ürünlerin potansiyelleri belirlenerek, geri kazanılması muhtemel olan materyal tespitleri yapılmıştır.

5.2 Öneriler

Mermer işleme tesisi atıksularından elde edilen dört farklı katalizörden K1 katalizörü bu çalışmada öne çıkmıştır. K1 katalizörüyle PET ve PP atıkların katalitik pirolizlerinin ürün fraksiyonları ve karakterizasyonları göz önüne alınınca bu atıkların birlikte çalışmalarının simbiyotik bir çözüm olabileceği ve gerçek ölçekli çalışmalarının desteklenmesi önerilmektedir. Piroliz koşulları için, PET+K1 pirolizlerinde 500°C piroliz sıcaklığı ve %40K1 dozu sergilemiş olduğu verimlerden kaynaklı diğer piroliz koşullarına kıyasla önerilmektedir. PP+K1 çalışmalarında %10K1 dozunda çalışılması diğer K1 dozlarına kıyasla tavsiye edilmiştir. BTEX analizleri yapılan PET+K1 ve PP+K1 piroliz akışkan fazlarında, K1 katalizörün BTEX bileşen kazanımı için uygun bir katalizör olduğu ve bu bileşenlerin kazanımı hedefleniyorsa özellikle PET atığıyla K1 katalizör çalışması önerilmektedir. Beklemenin ürün fraksiyonları üzerinde çok fazla değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür fakat tercih edilecekse de 10dk bekleme 30dk beklemeye kıyasla daha verimli olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abadi, A., Haghighi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.D., 2014, Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylenedegradation products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **109**, 272–277.
- Abbas-Abadi, M. S., Haghighi, M. N., Yeganeh, H., McDonald, A. G., 2014, Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **109**, 272-277.
- Agamuthu, P., Mehran, S.B., Norkhairah, A., 2019, Marine debris: A review of impacts and global initiatives, *Waste Manag. Res.*, **37**, 987-1002.
- Aguado, J., Serrano, D. P., Escola, J. M., Garagorri, E., Fernandez, J. A., 2000, Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta, *Polymer Degradation and Stability*, **69(1)**, 11-16.
- Ahmad, I., Khan, M.İ., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W., 2015, Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene Into Premium Oil Products, *International Journal of Green Energy*, **12**, 663-671.
- Ahmed, M.H.M., Batalha, N., Qiua, T., Hasan, M.D.M., Atanda, L., Amiralian, N., Wang, L., Peng, H., Konarova, M., 2020, Red-mud based porous nanocatalysts for valorisation of municipal solid waste, *Journal of Hazardous Materials*, **396**, 1-8.
- Akubo, K., Nahil, M. A., Williams, P. T., 2019, Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts, *Journal of the energy institute*, **92(1)**, 195-202.
- Alam, O., Billahc, M., Yajiea, D., 2018, Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards, *Resources, Conservation & Recycling*, **132**, 121-129.
- Alexiou, V. F., Mathioudakis, G. N., Andrikopoulos, K. S., Soto Beobide, A., Voyiatzis, G. A., 2020, Poly (ethylene Terephthalate) Carbon-Based Nanocomposites: A Crystallization and Molecular Orientation Study, *Polymers*, **12(11)**, 2626.
- Almedia, M., Marques, M.F., 2016, Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste, *Polímeros*, **26**, 44-51.
- Almeida, N., Branco, F., Santos, J.R., 2007, Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures, *Building and Environment*, **42**, 810–819.

- Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A., 2017, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *Journal of Environmental Management*, **197**, 177-198.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, **29**, 2625–2643.
- Altun, E. N., 2014, Assessment of marble waste utilization as an alternative sorbent to limestone for SO₂ control, *Fuel Processing Technology*, **128**, 461-470.
- APR, 2020, The Association of Plastic Recyclers 2019 Annual report, 1-9.
- Awad, A. H., Abd El-Wahab, A. A., El-Gamsy, R., Abdel-latif, M. H. 2019, A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust, *Ain Shams Engineering Journal*, **10(2)**, 353-358.
- Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., Francés, E., 2006, Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant, *Fuel Processing Technology*, **87**, 409-420.
- Balabanovich, A. I., Pospiech, D., Häußler, L., Harnisch, C., Döring, M., 2009, Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86(1)**, 99-107.
- Bayel, D.K., Karaca, Z., Onen, V., Deliormanli, A.H., 2016, The Relationship Between Mineral Content and Flocculant Characteristics for Slurry Waste Water Recycling at Marble Processing Plants, *Mine Water Environ*, **35**, 332-336.
- Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, *ODTÜ Yayınları*, 2-20.
- Beşergil, B., 2008, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi Yayınları*, 55-415.
- Bhaskar, T., Kaneko, J., Muto, A., Sakata, Y., Jakab, E., Matsui, T., Uddin, M.A., 2004, Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products, *Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 27-33.
- Bhattacharya, I. N., Das, S. C., Mukherjee, P. S., Paul, S., Mitra, P. K., 2004, Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide, *Scandinavian journal of metallurgy*, **33(4)**, 211-219.
- Borsodi, N., Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Kohán, J., Lengyel, A., 2011, Hydrocarbons obtained by pyrolysis of contaminated waste plastics, 45. *International Petroleum Conference*, Bratislava, 1-9.
- Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J. B., Berthet, P., Tétot, R., 2009, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray

- diffraction and infrared spectroscopy study, *Journal of solid state chemistry*, **182(5)**, 1171-1176.
- Budsaereechai, S., Hunt, A.J., Ngernyen, Y., 2019, Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines, *RSC Adv.*, **9(10)**, 5844-5857.
- Chattopadhyay, J., Pathak, T. S., Srivastava, R., Singh, A. C., 2016, Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high-density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis, *Energy*, **103**, 513-521.
- Ciliz, N. K., Ekinci, E. & Snape, C. E., 2004, Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene, *Waste Management*, **242**, 173–181.
- Cnudde, P., De Wispelaere, K., Van der Mynsbrugge, J., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. 2017, Effect of temperature and branching on the nature and stability of alkene cracking intermediates in H-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, **345**, 53-69.
- Covarrubias, C., Gracia, F., Palza, H., 2010, Catalytic degradation of polyethylene using nanosized ZSM-2 zeolite, *Applied Catalysis A: General*, **384(1-2)**, 186-191.
- Çepelioğulları, Ö., Pütün, A.E., 2013, Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, **75**, 268-270.
- Çepelioğulları, Ö., Pütün, A.E., 2014, Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **110**, 363-374.
- Çınar, M.E., Kar, F., 2018, Characterization of composite produced from waste PET and marble dust, *Construction and Building Materials*, **163**, 734-741.
- d'Ambrières W., 2019, Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes, *Institut Veolia ve 1867-139X, Germany*, 12-21.
- Davini, P., 2000, Investigation into the desulphurization properties of by-products of the manufacture of white marbles of Northern Tuscany, *Fuel*, **79**, 1363-1369.
- Delva, L., Hubo, S., Cardon, L., Ragaert, K., 2018, On the role of flame retardants in mechanical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, **82**, 198-206.
- Demirbas, A., 2004, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72(1)**, 97-102.

- Dhahak A., Grimmer C., Neumann A., Rüger C., Sklorz M., Streibel T., 2020, Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques, *Waste Management*, **106**, 226-239.
- Dhahak, A., Hild, G., Rouaud, M., Mauviel, G., Vitzthum, V.B., 2019, Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **142**, 104-664.
- Diaz-Silvarrey, L. S., McMahon, A., Phan, A. N., 2018 Benzoic acid recovery via waste poly (ethylene terephthalate)(PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia catalyst, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **134**, 621-631.
- Ding, K., Zhong, Z., Wang, J., Zhang, B., Fana, L., Liu, S., Wang, Y., Liu, Y., Zhong, D., Chen, P., Ruana, R., 2018, Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5, *Bioresource Technology*, **261**, 86-92.
- Domopoulou, A.E., Gudulas, K.H., Papastergiadis, E.S., Karayannis, V.G., 2015, Coagulation/Flocculation/Sedimentation Applied to Marble Processing Wastewater Treatment, *Modern Applied Science*, **9**, 137-144.
- Donaj, P.J., Kaminsky, W., Buzeto, F., Yang, W., 2012, Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery, *Waste Management*, **32**, 840–846.
- Du, S., Valla, J. A., Parnas, R. S., Bollas, G. M., 2016, Conversion of polyethylene terephthalate-based waste carpet to benzene-rich oils through thermal, catalytic, and catalytic steam pyrolysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4(5)**, 2852-2860.
- Dwivedi, P., Mishra, P. K., Mondal, M. K., Srivastava, N., 2019, Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery, *Heliyon*, **5(8)**, e02198.
- Eldeeb, M. A., Akih-Kumgeh, B., 2018, Recent trends in the production, combustion and modeling of furan-based fuels, *Energies*, **11(3)**, 512.
- Encinar, J.M., González, J.F., 2008, Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study, *Fuel Processing Technology*, **89**, 678-686.
- Erdogan, S., 2020, Recycling of waste plastics into pyrolytic fuels and their use in IC engines, *In Sustainable Mobility*, Eds: Llamas, B., Marcelo F. Romero, O. & Sillero, E., IntechOpen.

- Ersoy, B., Tosun, I., Günay, A., Dikmen, S., 2009, Turbidity removal from wastewaters of natural stone processing by coagulation/flocculation methods, *Clean-Soil, Air, Water*, **37(3)**, 225-232.
- Esmizadeh, E., Tzoganakis, C., Mekonnen, T. H., 2020, Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics, *Polymers*, **12(8)**, 1627.
- Evans, S. J., Haines, P. J., Skinner, G. A., 2000, Pyrolysis–gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55(1)**, 13-28.
- FakhrHoseini, S.M., Dastanian, M., 2013, Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model, *Journal of Chemistry*, **487676**, 1-5.
- Fekhar, B., Zsinka, V., Miskolczi, N., 2019, Value added hydrocarbons obtained by pyrolysis of contaminated waste plastics in horizontal tubular reactor: In situ upgrading of the products by chlorine capture, *Journal of Cleaner Production*, **241**, 1-10.
- Frost, R. L., López, A., Scholz, R., Wang, L. 2015. A Raman and infrared spectroscopic study of the sulphate mineral aluminite $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **148**, 232-236.
- Gałko, G., Rejdak, M., Tercki, D., Bogacka, M., Sajdak, M., 2021, Evaluation of the applicability of polymeric materials to BTEX and fine product transformation by catalytic and non-catalytic pyrolysis as a part of the closed loop material economy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **154**, 105017.
- Gedik, S.N., 2017, Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri, *TÜİK 24877*, Ankara, 1-2.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law K.L., 2017, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, **3**, e1700782.
- Goodings, E. P., 1961, Thermal Degradation of Poly (ethylene terephthalate), *Society of Chemical Industry, Monograph*, **13**, 211.
- Grause, G., Kaminsky, W., Fahrbach, G., 2004, Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed reactor, *Polymer degradation and stability*, **85(1)**, 571-575.

- Habyarimana, J. B., Njiemon, M., Abdulnasir, R., Neksumi, M., Yahaya, M., Sylvester, O., Jahng, W. J., 2017, Synthesis of hydrocarbon fuel by thermal catalytic cracking of polypropylene, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **8(1)**, 1193-1202.
- Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidoua, E., Purnell, P., 2018, An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *Journal of Hazardous Materials*, **344**, 179-199.
- Hakeem, I. G., Aberuagba, F., Musa, U., 2018, Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using Ahoko kaolin from Nigeria, *Applied Petrochemical research*, **8(4)**, 203-210.
- Harussani, M.M., Sapuan, S.M., Rashid, U., Khalina, A., Ilyas, R.A., 2022, Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic, *Science of The Total Environment*, **803**, 149-911.
- Heydariaraghi, M., Ghorbanian, S., Hallajisani, A., Salehpour, A., 2016, Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **121**, 307-317.
- Holland, B. J., Hay, J. N. 2002, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, **43(6)**, 1835-1847.
- Honus, S., Kumagai, S., Fedorko, G., Molnár, V., Yoshioka, T., 2018, Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part I: Production and physical properties, *Fuel*, **221**, 346-360.
- Hu, D., Shen, M., Zhang, Y., Li, H., Zeng, G., 2019 (b), Microplastics and nanoplastics: would they affect global biodiversity change, *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 19997-20002.
- Hu, D., Shen, M., Zhang, Y., Zeng, G., 2018 (a), Micro(nano)plastics: An un-ignorable carbon source, *Science of the Total Environment*, **657**, 108-110.
- Hujuri, U., Ghoshal, A. K., Gumma, S., 2013, Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate, *Journal of Applied Polymer Science*, **130(6)**, 3993-4000.

- Jung, S. H., Cho, M. H., Kang, B. S. Kim, J. S., 2010, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology*, **91(3)**, 277-284.
- Kalyon, D. M., 1997, Perry's Chemical Engineers' Handbook, *Chemical Engineering*, **104(12)**, 12.
- Karaca, Z., Pekin, A., Deliormanlı, A.H., 2012, Classification of dimension stone wastes, *Environ Sci Pollut Res*, **19**, 2354–2362.
- Karahan, S.D., 2018, Dünyada ve Türkiye’de Doğal Taşlar, *Maden Tetkik Arama ve Bölge Müdürlüğü, Ankara*, 1-40.
- Kasar, P., Sharma, D.K., Ahmaruzzaman, M., 2020, Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its coprocessing with petroleum residue through pyrolysis process, *Journal of Cleaner Production*, **265**, 121-639.
- Kavaklı, M., 2003, Mermer İşleme Tesisleri Proses Atıksularının Özellikleri, Arıtılması ve Kontrolü, *TÜRKİYEİV. MERMER SEMPOZYUMU MERSEM'2003*, 313-326.
- Kedzierski, M., Frère, D., Maguer, G.L., Bruzard, S., 2020, Why is there plastic packaging in the natural environment? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours, *Science of the Total Environment*, **740**, 139-985.
- Kim, Y. M., Lee, H. W., Choi, S. J., Jeon, J. K., Park, S. H., Jung, S. C., Park, Y. K., 2017, Catalytic co-pyrolysis of polypropylene and Laminaria japonica over zeolitic materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(29)**, 18434-18441.
- Klapiszewski, Ł., Bula, K., Sobczak, M., Jesionowski, T., 2016, Influence of processing conditions on the thermal stability and mechanical properties of PP/silica-lignin composites, *International Journal of Polymer Science*, 2016.
- Klapiszewski, Ł., Bula, K., Sobczak, M., Jesionowski, T., 2016, Influence of processing conditions on the thermal stability and mechanical properties of PP/silica-lignin composites, *International Journal of Polymer Science*, 2016.
- Kumagai S., Yamasaki R., Kameda T., Saito Y., Watanabe A., Watanabe C., Teramae N., Yoshioka T., 2017, Tandem μ -reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO-catalysed PET pyrolysis, *Reaction Chemistry & Engineering*, **2**, 776-784.
- Kumagai, S., Yamasaki, R., Kameda, T., Saito, Y., Watanabe, A., Watanabe, C., Yoshioka, T., 2018, Aromatic hydrocarbon selectivity as a function of CaO basicity

and aging during CaO-catalyzed PET pyrolysis using tandem μ -reactor-GC/MS, *Chemical Engineering Journal*, **332**, 169-173.

- Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Djokic, M.R., Zayoud, A., Ragaert, K., Steven De Meester and Kevin, M., Geem., 2022, Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate?, *Waste Management*, **138** 83-115.
- Kutlu, M.N., (2010), ‘‘Göynük Bitümlü Şistinin Polipropilen ve Katalizör Varlığında Pirolyzi’’, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Lazdovica, K., Kampars, V., 2017, Catalytic Pyrolysis of Wheat Straw in the Presence of Inexpensive Calcium-Based Catalysts by Using TGA-FTIR Method, *Materials, Methods & Technologies*, ISSN1314-7269, **11**, 8-17.
- Lee, H. W., Park, Y. K., 2018, Catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over desilicated beta and Al-MSU-F, *Catalysts*, **8(11)**, 501.
- Lee, K.H., 2007. Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79 (1)**, 362–367.
- Lee, K.H., 2009, Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 372–379.
- Lee, K.H., 2012, Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 209-214.
- Li, M.I.A., Zhang, L., Wang, M., Chen, C., Khushk, S., 2019, Production of hydrogen enriched syngas from municipal solid waste gasification with waste marble powder as a catalyst, *international journal of hydrogen energy*, **44**, 8051-8061.
- Li, X. M., Sun, G. X., Chen, S. C., Fang, Z., Yuan, H. Y., Shi, Q., Zhu, Y. G., 2018, Molecular chemodiversity of dissolved organic matter in paddy soils, *Environmental science & technology*, **52(3)**, 963-971.
- Lim, S., Kim, Y. M. 2019, Catalytic pyrolysis of waste polyethylene terephthalate over waste concrete, *Applied Chemistry for Engineering*, **30(6)**, 707-711.
- Lin, H.T., Huang, M.S., Luo, J.W., Lin, L.H., Lee, C.M., Oub, K.L., 2010, Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process, *Fuel Processing Technology*, **91**, 1355–1363.

- Lin, Y. H., Yen, H. Y., 2005, Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons, *Polymer degradation and Stability*, **89(1)**, 101-108.
- Liu, D., Yua, Y., Hayashi, J., Moghtaderi, B., Wua, H., 2014, Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures, *Fuel*, **136**, 62-68.
- Liu, W., Hu, C., Yang, Y., Tong, D., Li, G., Zhu, L., 2010, Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE, *Energy Conversion and Management*, **51**, 1025-1032.
- López A., Marco I., Caballero B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A., Torres A., 2011, Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions, *Waste Management*, **31**, 1973–1983.
- López, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011(a). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *Applied Catalysis B: Environmental*, **104(3-4)**, 211-219.
- Lopez-Uriónabarrenechea, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2012, Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **96**, 54-62.
- Martín-Gullón, I., Esperanza, M., Font, R. 2001, Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate)(PET), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58**, 635-650.
- Mastellone, M.L., 2020, Technical description and performance evaluation of different packaging plastic waste management's systems in a circular economy perspective, *Science of the Total Environment*, **718**, 137-233.
- Mat-Shayuti, M. S., Abdullah, M. Z., Megat-Yusoff, P. S. M., 2016, Thermal properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends, *In MATEC Web of Conferences*, **69** (03001).
- Mayoral, B., Hornsby, P. R., McNally, T., Schiller, T. L., Jack, K., Martin, D. J., 2013, Quasi-solid state uniaxial and biaxial deformation of PET/MWCNT composites: Structural evolution, electrical and mechanical properties, *RSC Advances*, **3(15)**, 5162-5183.
- Metecan, I. H., Ozkan, A. R., Isler, R., Yanik, J., Saglam, M., Yuksel, M., 2005, Naphtha derived from polyolefins, *Fuel*, **84(5)**, 619-628.

- Miandad, R., Barakat, M. A., Rehan M., Aburizaiza, A. S., Ismail, I. M. I. Nizami, A. S., 2017, Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts, *Waste Management*, **69**, 66-78.
- Miandad, R., Barakat, M.A., Aburizaiza, A.S., Rehan, M., Nizami, A.S., 2016, Catalytic pyrolysis of plastic waste: Areview, *Process Safety and Environmental Protection*, **102**, 822-838.
- Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M., Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpour, A. Nizami, A. S., 2019, Catalytic pyrolysis of plastic waste: moving toward pyrolysis based biorefineries, *Frontiers in energy research*, **7**, 27.
- Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M., Povia, M., M., Ricci, D., Fabrizio, E. D., Zitti, E. D., Sharon, M., Sharon, M., 2012, Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 91-98.
- Miskolczi, N., Czégény, Z., 2016, Thermo-Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics from End-of-Life Vehicle, *In MATEC Web of Conferences*, 49(05002).
- Mortezaeikia, V., Tavakoli, O., Khodaparast,, M.S., 2021, A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **160**, 105-340.
- Naayi, S. A., Hassan, A. I., Salim, E. T., 2018, FTIR and X-ray diffraction analysis of Al₂O₃ nanostructured thin film prepared at low temperature using spray pyrolysis method, *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, **11**, 1-6.
- Nakajima, H., Dijkstra, P., Loos, K., 2017, The recent developments in biobased polymers toward general and engineering applications: Polymers that are upgraded from biodegradable polymers, analogous to petroleum-derived polymers, and newly developed, *Polymers*, **9(10)**, 523.
- Niemczyk, A., Dziubek, K., Sacher-Majewska, B., Czaja, K., Czech-Polak, J., Oliwa, R., Lenza, J. Szolyga, M., 2018, Thermal stability and flame retardancy of polypropylene composites containing siloxane-silsesquioxane resins, *Polymers*, **10(9)**, 1019.
- Niksiar, A., Faramarzi, A. H., Sohrabi, M., 2015, Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **113**, 419-425.

- Nolte, T.M., Hartmann, N.B., Kleijn, J.M., Garnæs, J., Meenteb, D., Hendriks, A.J., Baun, A., 2017, The toxicity of plastic nanoparticles to green algae as influenced by surface modification, medium hardness and cellular adsorption, *Aquatic Toxicology*, **183**, 11-20.
- Ochoa A., Bilbao J., Gayubo A.G. Castano P., 2020, Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, 1-29.
- Odejobi, O. J., Oladunni, A. A., Sonibare, J. A., Abegunrin, I. O., 2020, Oil yield optimization from co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) using simplex lattice mixture design, *Fuel Communications*, **2**, 100006.
- Okuwaki, A., Yoshioka, T., Asai, M., Tachibana, H., Wakai, K. & Tada, K. 2006. The Liquefaction of Plastic Containers and Packaging in Japan. In: Scheirs, J. & Kaminsky, W. (eds.) *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. 663–708.
- Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R. ve Bilbao, J., 2009, Influence of FCC catalyst teaming on HDPE pyrolysis product distribution, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85 (1-2)**, 359-365.
- Onen V., Ozgan A., Goktepe G., Kalem M., Ahmetli G., Yel E., Marble processing effluent treatment sludge in waste PET pyrolysis as catalyst-I: pyrolysis product yields and the char characteristics, *International Journal of Environmental Science and Technology*, s13762-022-04262-0.
- Onen, V., Beyazyuz, P., Yel, E., 2018, Removal of Turbidity from Travertine Processing Wastewaters by Coagulants, Flocculants and Natural Materials, *Mine Water and the Environment*, **37**, 482-492.
- Onen, V., Yel, E., Tezel, G., Beyazyüz, P., Özkan, A., 2013, Modeling of the Removal of Turbidity from Marble Suspensions via ANN (Artificial Neural Network), *Recent Advances in Civil and Mining Engineering*, 301-307.
- Onwudili, J.A., Insura, N., 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*, **86**, 293-303.
- Owusu, P. A., Banadda, N., Zziwa, A., Seay, J., Kiggundu, N., 2018, Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **130**, 285-293.

- Öztürk, M., 2018, Mermer Kesiminden Kaynaklanan Çevre Kirliliği ve Önlemleri, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara*, 2-37.
- PAGDER, 2019/4, Geri Dönüşüm Özel, *PLASFED*, 28, 1-80.
- PAGEV, 2019/6, Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu, *PAGEV, İstanbul*, 4-33.
- PAGEV, 2021, Türkiye Plastik Sektörü 2021 Gerçekleşmeleri ve 2022 Beklentileri, *PAGEV, İstanbul*, 1-26.
- PAGEV, 2021/6, Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu, *PAGEV, İstanbul*, 4-41.
- Panda, A. K., Singh, R. K., 2013, Experimental optimization of process for the thermo-catalytic degradation of waste polypropylene to liquid fuel, *Advances in Energy Engineering*, **1(3)**, 74-84.
- Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K., 2010, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 233-248.
- Park, D. W., Hwang, E. Y., Kim, J. R., Choi, J. K., Kim, Y. A., Woo, H. C., 1999, Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts, *Polymer degradation and stability*, **65(2)**, 193-198.
- Park, Y. K., Jung, J., Ryu, S., Lee, H. W., Siddiqui, M. Z., Jae, J., Watanabe A., Kim Y.M., 2019, Catalytic co-pyrolysis of yellow poplar wood and polyethylene terephthalate over two stage calcium oxide-ZSM-5, *Applied Energy*, **250**, 1706-1718.
- Parku, G.K., Collard, F.X., Görgens, C.F., 2020, Pyrolysis of waste polypropylene plastics for energy recovery: Influence of heating rate and vacuum conditions on composition of fuel product, *Fuel Processing Technology*, **209**, 106-522.
- Phanisankar, B.S.S., Rao, N.V., 2020, Manikanta J.E., Conversion of waste plastic to fuel products, *Materials Today: Proceedings*, **33(8)**, 5190-5195.
- Plastics Europe, 2021, Plastics – The Facts 2021. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data, *Plast. Eur. Assoc. Plast. Manuf, Brussels*, 1-34.
- Plastics Europe, 2019, Plastics – The Facts 2019. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data, *Plast. Eur. Assoc. Plast. Manuf, Brussels*, 1-39.

- Prasad, S. G., De, A., De, U., 2011, Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films, *International Journal of Spectroscopy*, 1-7.
- Qureshi, M.S., Oasmaa, A., Pihkola, H., Deviatkin, I., Tenhunen, A., Mannila, J., Minkkinen, H., Pohjakallio, M., Laine-Ylijoki, J., 2020, Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **152**, 104-804.
- Ragaert, K., Delva, L., Geemb, K.V., 2017, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, **69**, 24-58.
- Rajendran, K.M., Chintala, V., Sharma, A., Pal, S., Pandey, J.K., Ghodke, P., 2020, Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW), *Materials Today Communications*, **24**, 1-14.
- Redaoui, D., Sahnoune, F., Heraiz, M., Raghd, A., 2017, Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ by thermogravimetric analysis, *Acta Phys. Pol. A*, **131**, 562-565.
- Ross, S. D., in: V. C. Farmer (Ed.) 1974, The infrared spectra of minerals, *The Mineralogical Society London*, **18**, 423.
- Royer, S.J., Ferrón, S., Wilson, S.T., Karl, D.M., 2018, Production of methane and ethylene from plastic in the environment, *International Pacific Research Center*, **13(8)**, e0200574.
- Ryu, S., Lee, H. W., Kim, Y. M., Jae, J., Jung, S. C., Ha, J. M., Park, Y. K., 2020, Catalytic fast co-pyrolysis of organosolv lignin and polypropylene over in-situ red mud and ex-situ HZSM-5 in two-step catalytic micro reactor, *Applied Surface Science*, **511**, 145521.
- Saha, B., Reddy, P. K., Chowlu, A. C. K., Ghoshal, A. K., 2008, Model-free kinetics analysis of nanocrystalline HZSM-5 catalyzed pyrolysis of polypropylene (PP), *Thermochimica Acta*, **468(1-2)**, 94-100.
- Sakata, Y., Bhaskar, T., Muto, M.A.U.A., Matsui, T., 2003, Development of a catalytic dehalogenation (Cl, Br) process for municipal waste plastic-derived oil, *J Mater Cycles Waste Manag*, **5**, 113-124.
- Sakata, Y., Uddin, M.A., Koizumi, K., Murata, K., 1996, Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, **53(1)**, 111-117.

- Sakthipriya, N., 2022, Plastic waste management: A road map to achieve circular economy and recent innovations in pyrolysis, *Science of the Total Environment*, **809**, 151-160.
- Santos, B. P. S., Almeida, D., Maria de Fatima, V. M., Henriques, C. A., 2018, Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts, *Fuel*, **215**, 515-521.
- Saujanya, C., Radhakrishnan, S., 2001, Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite, *Polymer*, **42(16)**, 6723-6731.
- Sevinçli, K., 2019, Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri, *TÜİK 30665, Ankara*, 1-2.
- Shah, P., Strezov, V. ve Nelson, P. F., 2009, X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectrometry Study of Nickel and Lead Speciation in Coals and Coal Combustion Products, *Energy & Fuels*, **23**, 1518-1525.
- Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W, Aroua, M.K., 2016, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management*, **115**, 308-326.
- Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W, Aroua, M.K., 2017, Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste, *Energy Conversion and Management*, **148**, 925-934.
- Shen, M., Huang, W., Chen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., 2020, (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change, *Journal of Cleaner Production*, **254**, 120-138.
- Shi, J., Zhang, C., Chen, W.O., 2020, The expansion and shrinkage of the international trade network of plastic wastes affected by China's waste management policies, *Sustainable Production and Consumption*, **25**, 187-197.
- Silvarrey, L.S.D., McMahon, A., Phan, A.N., 2018, Benzoic acid recovery via waste poly(ethylene terephthalate) (PET) catalytic pyrolysis using sulphated zirconia catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **134**, 621-631.
- Sivagami, K., Divyapriya, G., Selvaraj, R., Madhiyazhagan, P., Nambi, N.S.I., 2020, Catalytic pyrolysis of polyolefin and multilayer packaging based waste plastics: A pilot scale study, *Process Safety and Environmental Protection*, **149**, 497-506.
- Sjollema, S.B., Redondo-Hasselerharm, P., Leslie, H.A., Kraak, M.H.S., Vethaak, A.D., 2016, Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth, *Aquatic Toxicology*, **170**, 259-261.
- Soğancıoğlu, M. (2016), Evsel Termoplastik Atıkların Piroliz Ürünleri ve Yeni Değerlendirme Yaklaşımları”, Doktora, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 6-15.

- Soğancıoğlu, M., Yel, E., Yılmaz-Keskin, Ü.S., 2013, Utilization of andesite processing wastewater treatment sludge as admixture in concrete mix, *Construction and Building Materials*, **46**, 150-155.
- Solak, M., Kılıç, M., Yazıcı, H., Şencan, A., 2009, Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 345-352.
- Stevens, M. P., 1998, Polymer Chemistry, *An Introduction (3rd Ed.)*. New York: Oxford university press..
- Tajuddin, N.A., Lee, A.F., Wilson, K., 2016, Production of biodiesel via catalytic upgrading & refining of sustainable oleageneous feedstocks, *Processes and Technologies*, **2**, 121-164
- TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 2019/6, Dünya Çevre Günü Türkiye Raporu, ÇMO, Ankara, 2-38.
- URL1: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polyethylene-terephthalate> [Ziyaret Tarihi: 18 Mayıs 2022].
- URL2: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/POLYPROPYLENE> [Ziyaret Tarihi: 18 Mayıs 2022].
- URL3: <https://www.bakka.gov.tr/haber/karabuk-te-atik-plastikler-piroliz-yontemi-ile-ekonomiye-kazandiriliyor/1331>, [Ziyaret Tarihi: 19 Mayıs 2022].
- Vargas, C., Hanandeh, A.E., 2020, Systematic literature review, meta-analysis and artificial neural network modelling of plastic waste addition to bitumen, *Journal of Cleaner Production*, **280**, 2-21.
- Varsha, S.S.V., Vuppaladadiyam, A.K., Shehzad, F., Ghaedi, H., Murugavelh, S., Dong, W., Antunes E., 2021, Co-pyrolysis of microalgae and municipal solid waste: A thermogravimetric study to discern synergy during co-pyrolysis process, *J. Energy Inst.*, **94**, 29-38.
- Venkatachalam, S., Nayak, S. G., Labde, J. V., Gharal, P. R., Rao, K., & Kelkar, A. K. 2012, Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate). Editör: Saleh, H., *InTech.*, Hirvatistan, 75.
- Vogt, E. T. C., Weckhuysen, B. M., 2015, Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis, *Chem Soc Rev*, **44**, 7342-7370.

- Wang, J., Jiang, J., Wang, X., Pang, S., Sun, Y., Meng, X., Li, M., Ruan, R., Ragauskas, A. J., 2020, Enhanced BTEX formation via catalytic fast pyrolysis of styrene-butadiene rubber: Comparison of different catalysts, *Fuel*, **278**, 118322.
- Wang, J., Zhang, B., Zhong, Z., Ding, K., Deng, A., Min, M., Chen, P., Ruan, R., 2017, Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo residual and waste lubricating oil over an ex-situ dual catalytic beds of MgO and HZSM-5: Analytical PY-GC/MS study, *Energy Conversion and Management*, **139**, 222-231.
- Wang, L., Sheng, J., 2005, Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgitite nanocomposites, *Polymer*, **46(16)**, 6243-6249.
- Witkowski, A., Stec, A. A., Hull, T. R., 2016, Thermal decomposition of polymeric materials. Ed. Morgan J. Hurley, *In SFPE handbook of fire protection engineering*, Springer, New York, s.167.
- Xu, L., Na, X., Zhang, L., Dong, Q., Dong, G., Wang, Y., Fang, Z., 2019, Selective Production of Terephthalonitrile and Benzonitrile via Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) with Ammonia over Ca(OH)₂/Al₂O₃ Catalysts, *Catalysts*, **9**, 1-14.
- Xue, Y., (2017), Thermochemical conversion of organic and plastic waste materials through pyrolysis, Doctoral dissertation, *Iowa State University*, 156.
- Yaman, 2020, Investigation of greenhouse gas emissions and energy recovery potential from municipal solid waste management practices, *Environmental Development*, **33**, 100-484.
- Yao, D., Wang, C. H., 2020, Pyrolysis and in-line catalytic decomposition of polypropylene to carbon nanomaterials and hydrogen over Fe-and Ni-based catalysts, *Applied Energy*, **265**, 114819.
- Yel, E., 2018, Evsel termoplastik katı atıkların (PET, PE, PS, PP ve karışımları) yıkama ve piroliz süreçlerinin atıkları/ürünleri ve katı ürün (kok) için yeni değerlendirme, yıkama atıksuyu için yeni arıtma yaklaşımları, *TÜBİTAK-ÇAYDAG 1001 projesi*, Proje No: 114Y116.
- Yuan, B., Zhan, Y., Sheng, S., Li, P., Zhao, H., He, Y., 2020, Exploration on the influence mechanism of heteroatom doped graphene on thermal oxidative stability and decomposition of polypropylene, *Materials Today Communications*, **25**, 101446.

- Yucel, A., Sogancioglu, M., Yel, E., Ahmetli, G. 2015, Evaluation of poly (ethylene terephthalate) waste char in epoxy based composite, *2nd International Conference on Sustainable Agriculture and Environment*, 30 Sep-3 Oct, Konya/Turkey. 425-429.
- Zhang, F., Zhao, Y., Wang, D., Yan, M., Zhang, J., Zhang, P., Ding, T., Chen, L., Chen, C., 2020, Current technologies for plastic waste treatment: A review, *Journal of Cleaner Production*, **282**, 124-523.
- Zhang, J., Huang, B., Chen, L., Du, J., Li, W., Luo, Z., 2018, Pyrolysis kinetics of hullless barley straw using the distributed activation energy model (DAEM) by the TG/DTA technique and SEM/XRD characterizations for hullless barley straw derived biochar, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **35**, 1039-1050.
- Zhang, J., Zhu, M., Jones, I., Okoye, C.O., Zhang, Z., Zhang, D., 2020, The transformation and fate of sulphur during CO₂ gasification of a spent tyre pyrolysis char, *Proceedings of the Combustion Institute*, **38(3)**, 3981-3898.
- Zhang, Y., Duan, D., Leib, H., Villotab, E., Ruan, R., 2019, Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons, *Applied Energy*, **251**, 113-337.
- Zheng, J. Z., Zhou, X. P., Xie, X. L., Mai, Y. W., 2010, Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene, *Nanoscale*, **2(10)**, 2269-2274.
- Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z., 2018, Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **133**, 185-197.
- Zhou, N., Dai, L., Lv, Y., Li, H., Deng, W., Guo, F., Chen, P., LEi, H., Ruan, R., 2021, Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production, *Chemical Engineering Journal*, **418**, 129-412.

EKLER

EK-1 Tez Çalışmasında Kullanılan Analiz Cihazları ve Özellikleri

Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Bir malzemenin, sıcaklığa/zamana/gaz akışına bağlı, kütle kazanım/kaybının ölçülebilmesi için kullanılan analiz yöntemidir. Bu tez çalışmasında, PerkinElmer marka TGA4000 model cihaz kullanılmıştır (Şekil E.1'a). Bu tez çalışması kapsamında üretilen katalizörlerin (K1-K4) ve piroliz sonucu ortaya çıkan, kok ürün, sıvı ürün ve oligomer fraksiyonlar için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Cihaz 1000°C'ye kadar sıcaklıkta çalışabilmekte olup, hassas sonuçlar için sıcaklık kontrolünü sağlayan kompakt bir seramik fırın ile tasarlanmıştır. Analiz esnasında ortamda oksijenin süpürülmesi için 20 mL/dk hızda azot gazı sürekli olarak cihaza verilmiştir. Katalizörler ve piroliz ürünleri için hedeflenen TGA sıcaklığı 900°C olarak belirlenmiştir. Kok ürünler ve katalizörler için ısıtma hızı 20°C/dk, oligomer ürünler için ısıtma hızı 10°C/dk ve sıvı ürünler için ısıtma hızı 5°C/dk olarak uygulanmıştır. Analize başlamadan önce azot gazı hızı ayarlanmış ve sisteme verilmiştir. Sonrasında cihaz çalıştırılarak TGA 4000 yazılım programı (Pyris Thermal Analyses System) açılmıştır. Boş kapsülün darası alınmak üzere seramik fırın içerisindeki yerine yerleştirilmiştir. Darası alınan kapsül içerisine, genellikle 9-15 mg ağırlığında iyice öğütülmüş olan numune tartımları alınmıştır ve fırın içerisinde sıcaklığın korunması için soğutma sistemi analiz boyunca çalıştırılmıştır.

Fourier Transform Infrared – FTIR Analizi

Katalizörler, piroliz kokları, oligomerler, piroliz sıvısı, atık plastiklerin (PET ve PP) yapılarında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler edinebilmek için FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Kok numunelerinin FTIR analizleri Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spektrometresinde ÇAYDAG 118Y475 proje kapsamında Türk ekibin Japon ekibin laboratuvarında (Şekil E.1'b), sıvı numunelerin analizi numunelerin yapılarına ve fiziksel özelliklerine göre hem potasyum bromür (KBr) metodu hem de ATR metodu kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

X-Işını Kırınım – XRD Analizi

XRD analiz yöntemi, optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenmesi mümkün olmayan, kristal fazın, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması ile kristal

yapı özelliklerin tanımlanması amacı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmada Rigaku Marka SmartLab Model XRD cihazı (Şekil E.1’c) kullanılarak, numunelerin fazları, fazların miktarları ve kristal boyutları hakkında bilgiler veren XRD paternleri alınmıştır. XRD karakterizasyonları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu – SEM Görüntüleme

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunelerin topografî, morfoloji, şekil, boyut ve kristallografik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Analiz esnasında, ikincil elektron görüntü (SEI) ve geri yansıyan elektron görüntü dedektörleri sayesinde yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmesi sağlanmaktadır. Bu tez çalışmasında SEM görüntüleme işlemleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde JEOL marka, JSM-6610 model cihazda yapılmıştır (Şekil E.1’d). SEM analizi, 15 kV ivme voltajında, SEI sinyalde, standart filament akım ve prob akım koşullarında gerçekleştirilmiştir.

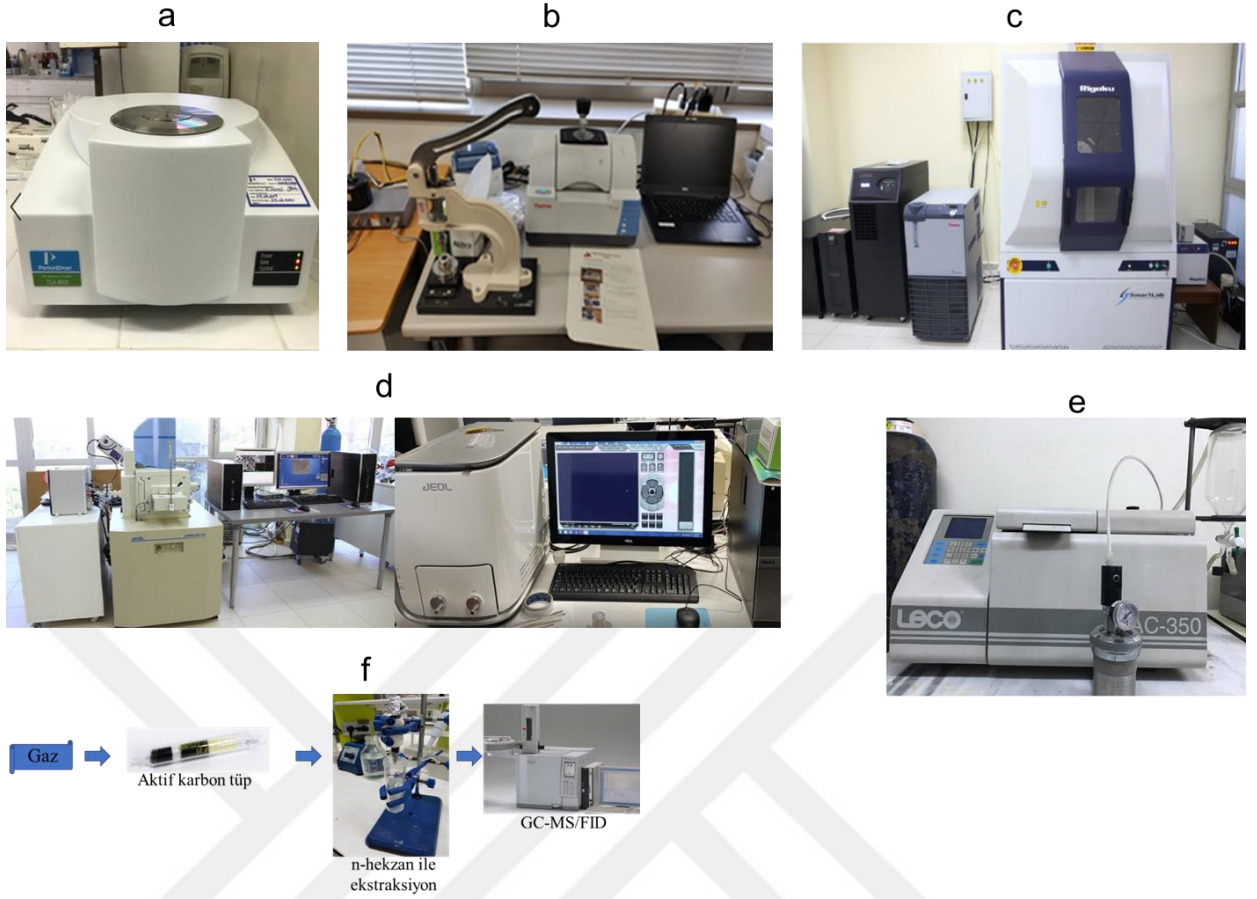
Isıl Değer Analizi

Piroliz kok ve sıvı fraksiyonları ile katalizörlerin ısı değerlerini ölçmek için Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Leco marka AC-350 model kalorimetre cihazı kullanılmıştır (Şekil E.1’e). Bu yöntem yaklaşık 1 gram numunenin bir kalorimetre bombası içinde, basınç altında, oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısıнын ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Kalorimetre kabı içerisinde, paslanmaz çelik bir kap daha bulunmaktadır ve bu kabın içerisinde belirli miktarda su bulunmaktadır. İçerisinde bombanın bulunduğu bu kap bir karıştırıcıya sahiptir ve suyun sıcaklık değişimi çok hassas bir termometre ile kontrol edilmektedir. Numune kuvars kroze içerisinde kalorimetre bombası içerisinde içine elektrik akımının verildiği bir sisteme yerleştirilmiştir. Kalorimetre bombası içerisindeki hava boşaltılıp, 15-20 atm basınçta O₂ gazı basılmıştır. Uygulamaya hazır hale gelmiş olan bomba kaptaki su seviyesinin tamamen altında kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Karıştırıcı aktifleştirilerek sıcaklığın sabitlendiği ana kadar beklenip elektrik verilmesiyle sistem ateşlenmiş, böylece termometrede yükselen sıcaklık sabitlenene kadar beklenerek tüm sistemdeki ölçüm değeri belirlenmiştir.

GC-MS/FID kalitatif ve GC-MS kantitatif analizleri

Piroliz gazlarının ve sıvılarının içerisindeki organik bileşenleri öncelikle kalitatif olarak analiz etmek için SHIMADZU marka GC-MS/FID kullanılmıştır. Analizler Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi-SARGEM laboratuvarlarında yapılmıştır.

Organik yapılar n-hekzan (Merck:1.04391 n-hexane for chromatography) kullanılarak ekstrakte edildikten sonra cihaza enjekte edilmiştir. Piroliz gazlarının ekstraksiyon işlemi Şekil E.1(f)'de gösterilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için, piroliz gazları her bir deney süresince gazometrede toplanmış, deney bitiminde gazometrenin piroliz düzeneği ile bağlantısı kesildikten sonra bir vakum pompası yardımıyla içerisinde 0.5 gram toz aktif karbon (Merck:1.02183) bulunan aktif karbon tüplerinden geçirilip, aktif karbonla tutulmuştur (Abiko, 2015). Bu aktif karbon tüpleri daha sonra 10 mL n-hekzan ile yıkanıp, elde edilen ekstraktlar SHIMADZU GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. Piroliz sıvıları yağ ve oligomerler olmak üzere iki farklı formda toplanmıştır. Sıvı ürünler de GC-MS/FID kolonuna verilmeden önce n-hekzanla ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi için hacmi ölçülmüş sıvılar veya tartımı alınmış oligomerler ayırma hunilerine konulup, üzerlerine 10 mL n-hekzan eklenerek iyice çalkalanmış ve sonra ekstraktlar ayırma hunisinin alt kısmından toplanarak GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. Akışkan fazlarda benzen-toluen-etilbenzen-ksilen (BTEX) grubunun kantitatif analizi ODTÜ-PAL laboratuvarlarında SHIMADZU marka GC-MS QP2020 cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil E.1. Tez çalışmasında kullanılan analiz cihazları, PerkinElmer Marka TGA4000 Model TGA Analizörü (a), Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spektrometresi (b), Rigaku Marka SmartLab Model XRD cihazı (c), JEOL marka, JSM-6610 model SEM görüntüleme cihazı (d), Leco marka AC-350 model Isıl değer analiz cihazı (e), SHIMADZU marka GC-MS/FID cihazı ve piroliz gazı ön işlem süreci (f).

Ek-2 Farklı Katalizör Türleri ile PET ve PP Plastik Atıkların Piroliz Sıvılarının GC-MS Bulguları

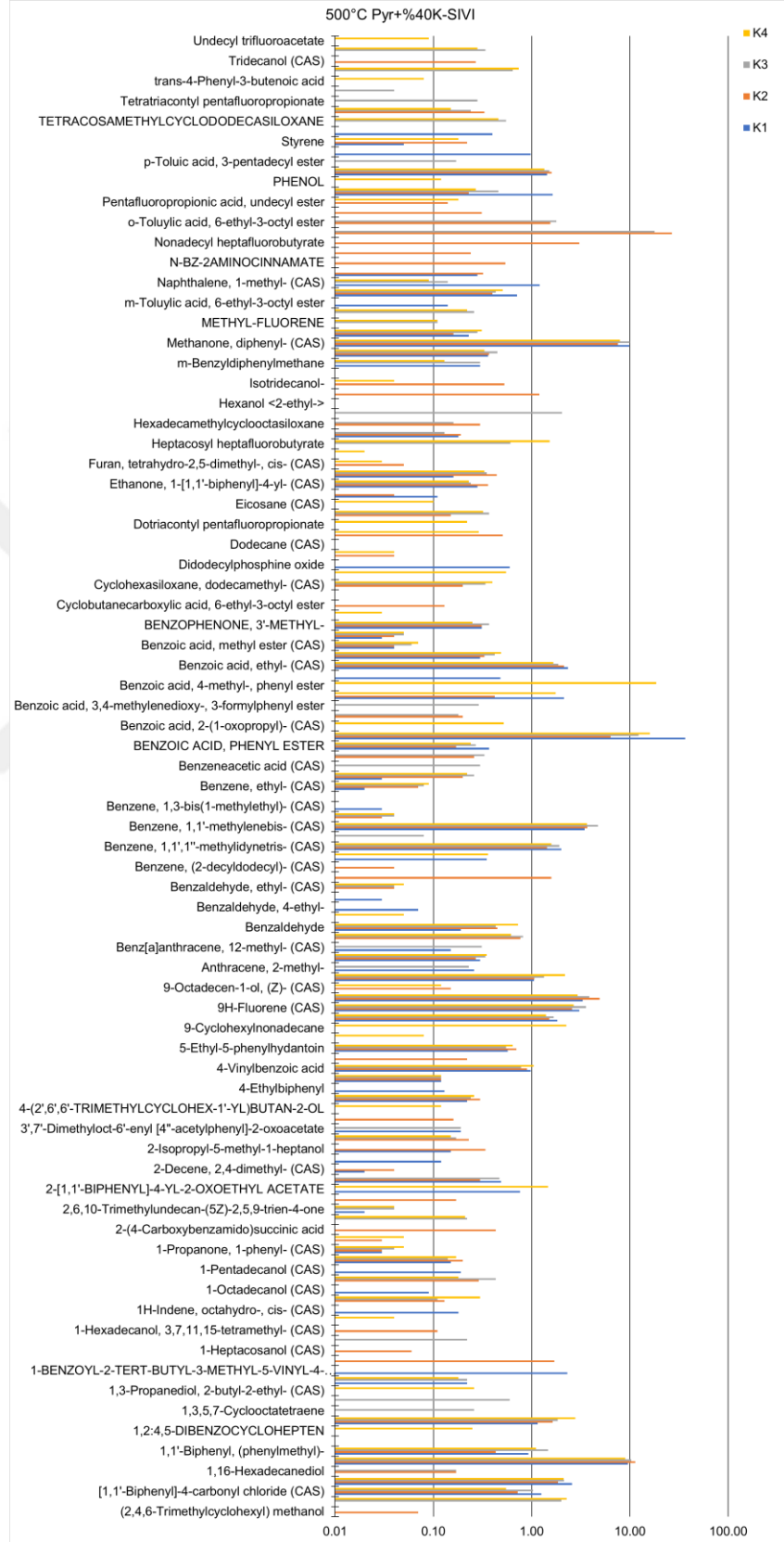
Çizelge E.2.1. Farklı katalizörlerle PET beklemesiz piroliz sıvı ürün GC-MS bulguları

[illegible]

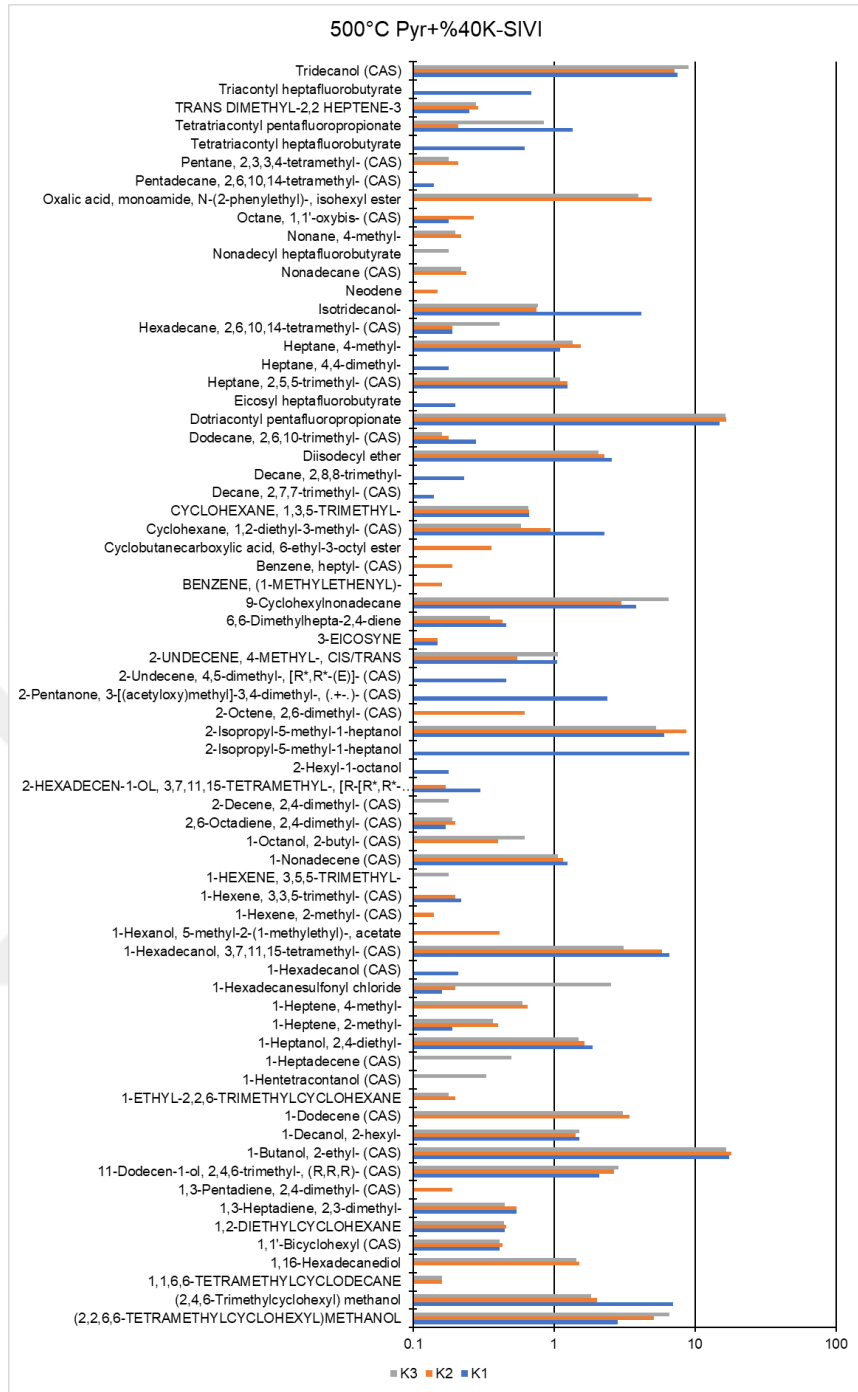
Çizelge E.2.2. Farklı katalizörlerle PP beklemesiz piroliz sıvı ürün GC-MS bulguları

	PP 600°C-940							PP 600°C-940							PP 600°C-940					
Alkan Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Alkan Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Nikol Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Heptane, 4-methyl							1-Herene, 2-methyl (CAS)							1-Butanol, 2-ethyl (CAS)						
Heptane, 4,4-dimethyl							1,3-Pentadiene, 2,4-dimethyl (CAS)							2-HEXADECEN-1-OL, 3,7,11,15-TETRAMETHYL-, [R-(R*)R*(E)]- (T-PHYTOL)						
Pentane, 2,3,4-tetramethyl (CAS)							1-Heptene, 2,4-dimethyl (CAS)							1-Octanol, 2-butyl (CAS)						
1,2-DIETHYLCYCLOHEXANE							1-Heptene, 2-methyl							1-Hexanol, 5-methyl-2-(1-methyl)ethyl-, acetate						
CYCLOHEXANE, 1,3,5-TRIMETHYL							TRANS-DIMETHYL-2,2-HEPTENE-3							Tridecanol (CAS)						
Nonane, 4-methyl							1,3-Heptadiene, 2,3-dimethyl							1-Tridecanol (CAS)						
Heptane, 2,5,5-trimethyl (CAS)							6,8-Dimethylhepta-2,4-diene							1-Heptanol, 2,4-dimethyl						
1-ETHYL-2,2,6-TRIMETHYLCYCLOHEXANE							2,6-Octadiene, 2,4-dimethyl (CAS)							1,16-Hexadecanol						
Cyclohexane, 1,2-dimethyl-3-methyl (CAS)							2-Octene, 2,6-dimethyl (CAS)							Isotridecanol						
Nonadecane (CAS)							2-UNDECENE, 4-METHYL-, C-18/TRANS							1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl (CAS)						
1,1,6,6-TETRAMETHYLCYCLODECANE							1-Nonadecene (CAS)							2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol						
Dodecane, 2,6,10-trimethyl (CAS)							1-Herene, 3,3,5-trimethyl (CAS)							1-Ecanol, 2-henyl						
Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl (CAS)							Neodene							15-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R,R,R)- (CAS)						
Octane, 1,1'-oxybis- (CAS)							Elbene, trichloro- (CAS)							1-Henyl-6-ecanol (CAS)						
CYCLOHEXANE, 1-ETHYL-1,3-DIMETHYL							1-D-odecene (CAS)							Hexanol <2-ethyl>						
9-Cyclohexylnonadecane							1-Heptadecane (CAS)							2-Henyl-1-octanol						
Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl (CAS)							ETHENE, TRICHLORO-O-							(2,4,6-Trimethylcyclohexyl)methanol						
Hexadecane (CAS)							2-Decene, 2,4-dimethyl (CAS)							(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL						
10-Methylnonadecane							1-HEXENE, 3,5,5-TRIMETHYL							1-Hexadecanol (CAS)						
Docosane (CAS)							Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl (CAS)							Dioisodecyl ether						
HEXATRIACONTANE							1-Herene, 2,4-dimethyl (CAS)													
CYCLOPROPANE, 1-METHYL-2-OCTYL-, C-18-							3-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*(R*)E)] (CAS)							Benzen Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6
HEPTANE, 3,3,6-TRIMETHYL							1-Octene, 3-ethyl (CAS)							BENZENE, (1-METHYL)ETHENYL-						
Heptane, 2,5,5-trimethyl (CAS)														(2,4,6-Trimethylcyclohexyl)methanol						
Decane, 3,3,8-trimethyl (CAS)							Esten Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Benzene, heptyl (CAS)						
Tridecane, 3-cyclohexyl							D-ribitol heptafuoropropionate							(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL						
Decane, 2,7,7-trimethyl (CAS)							Nonadecyl heptafuorobutyrate													
Decane, 2,6,8-trimethyl							Eiceryl heptafuorobutyrate							Asit Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6
							Dioisodecyl ether							Oxalic acid, monoamide, N-(2-henyl)heptyl-, isohexyl ester						
Nelson Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Tetralinacetyl heptafuoropropionate							Cyclobutanecarboxylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester						
2-Pentadecene, 3-[acetoxylomethyl]-3,4-dimethyl-, (+-)							Tetralinacetyl heptafuorobutyrate													
2-Ethylsimecone							Nonadecyl heptafuoropropionate							Alkan Grubu	K1	K2	K3	K4	K5	K6
														3-EICOSYNE						
							Diğer Bileşimler	K1	K2	K3	K4	K5	K6	1-Hexadecanesulfonyl chloride						
							1,1'-Bicyclohexyl (CAS)													

EK-3 Farklı K Katalizörleri ile PET ve PP Plastik Atıkların Piroliz Sıvıları GC-MS Bulgularının %Alan Değerleri



Şekil E.3.1. PET+Farklı K piroliz sıvı ürün %alan grafikleri



Şekil E.3.2. PP+Farklı K piroliz sıvı ürün %alan grafikleri

EK-4 Farklı Katalizör Türleri ile PET ve PP Plastik Atıkların Piroliz Gazlarının GC-MS Bulguları

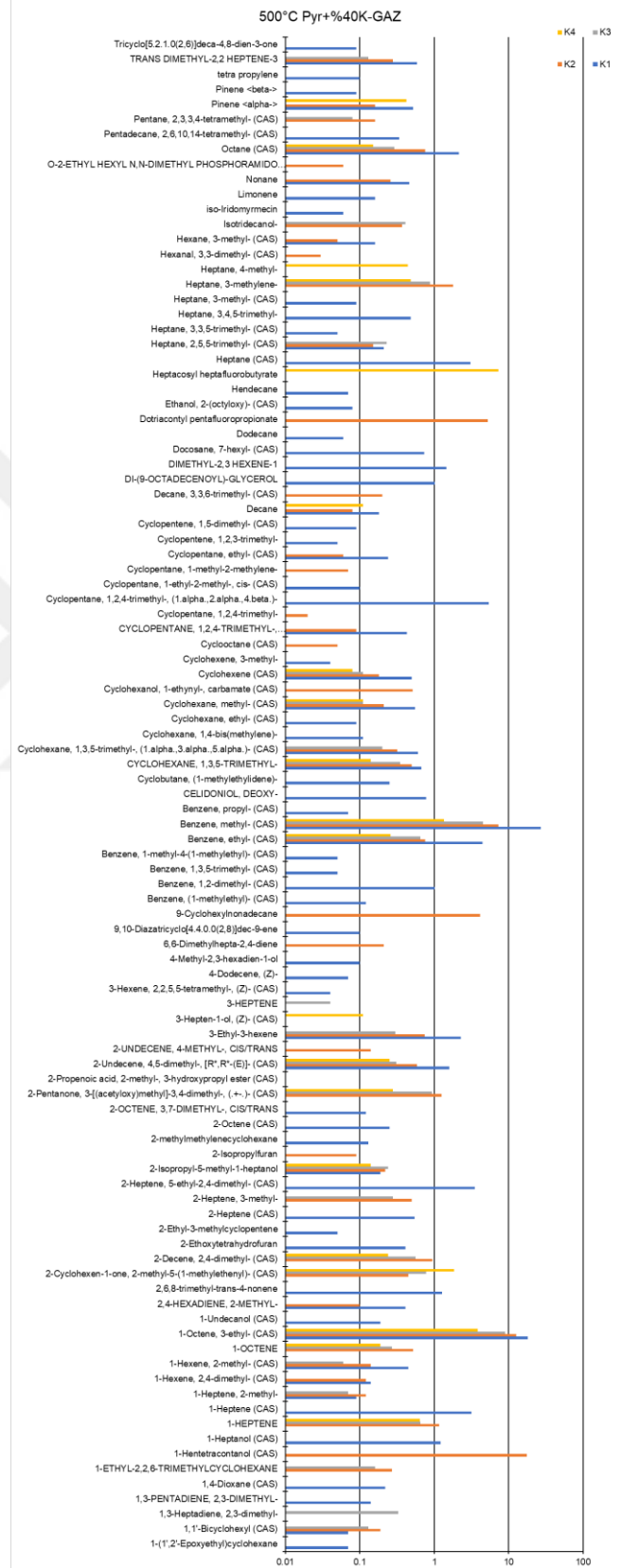
Çizelge E.4.1. Farklı katalizörlerle PET beklemesiz piroliz gaz ürün GC-MS bulguları

		P15: 150 C-150 for per year costs												P15: 150 C-150 for per year costs											
Asterin Group	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Asterin Group	K1	K2	K3	K4	K5	K6	Asterin Group	K1	K2	K3	K4	K5	K6					
1-7,2-Epoxyethyl cyclohexane							1,3-Hep diolene, 2,3-dimethyl							1-Dibutyl-2-ethyl (CAS)											
1,2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-PENTADIENE, 2,3-DIMETHYL							1-Pentadecene, isobutyl (CAS)											
1,2-DIOL-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Pentadecene, 2-ethyl (CAS)							1-Heptadecene											
1,4-DIOL-2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Hexadecene, 2,5-dimethyl (CAS)							1-Cyclohexyl											
2-methyl-2-cyclohexyl cyclohexane							1,3-Hexadecene, 2-ethyl (CAS)							2-Cyclopentyl-2-methyl-1-heptadecyl											
4-Cyclohexyl cyclohexane							1,6-Hep diolene, 3-ethyl-3,3-dimethyl							2-Pentadec-1-yl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297,298,299,300,301,302,303,304,305,306,307,308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324,325,326,327,328,329,330,331,332,333,334,335,336,337,338,339,340,341,342,343,344,345,346,347,348,349,350,351,352,353,354,355,356,357,358,359,360,361,362,363,364,365,366,367,368,369,370,371,372,373,374,375,376,377,378,379,380,381,382,383,384,385,386,387,388,389,390,391,392,393,394,395,396,397,398,399,400,401,402,403,404,405,406,407,408,409,410,411,412,413,414,415,416,417,418,419,420,421,422,423,424,425,426,427,428,429,430,431,432,433,434,435,436,437,438,439,440,441,442,443,444,445,446,447,448,449,450,451,452,453,454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468,469,470,471,472,473,474,475,476,477,478,479,480,481,482,483,484,485,486,487,488,489,490,491,492,493,494,495,496,497,498,499,500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,529,530,531,532,533,534,535,536,537,538,539,540,541,542,543,544,545,546,547,548,549,550,551,552,553,554,555,556,557,558,559,560,561,562,563,564,565,566,567,568,569,570,571,572,573,574,575,576,577,578,579,580,581,582,583,584,585,586,587,588,589,590,591,592,593,594,595,596,597,598,599,600,601,602,603,604,605,606,607,608,609,610,611,612,613,614,615,616,617,618,619,620,621,622,623,624,625,626,627,628,629,630,631,632,633,634,635,636,637,638,639,640,641,642,643,644,645,646,647,648,649,650,651,652,653,654,655,656,657,658,659,660,661,662,663,664,665,666,667,668,669,670,671,672,673,674,675,676,677,678,679,680,681,682,683,684,685,686,687,688,689,690,691,692,693,694,695,696,697,698,699,700,701,702,703,704,705,706,707,708,709,710,711,712,713,714,715,716,717,718,719,720,721,722,723,724,725,726,727,728,729,730,731,732,733,734,735,736,737,738,739,740,741,742,743,744,745,746,747,748,749,750,751,752,753,754,755,756,757,758,759,760,761,762,763,764,765,766,767,768,769,770,771,772,773,774,775,776,777,778,779,780,781,782,783,784,785,786,787,788,789,790,791,792,793,794,795,796,797,798,799,800,801,802,803,804,805,806,807,808,809,810,811,812,813,814,815,816,817,818,819,820,821,822,823,824,825,826,827,828,829,830,831,832,833,834,835,836,837,838,839,840,841,842,843,844,845,846,847,848,849,850,851,852,853,854,855,856,857,858,859,860,861,862,863,864,865,866,867,868,869,870,871,872,873,874,875,876,877,878,879,880,881,882,883,884,885,886,887,888,889,890,891,892,893,894,895,896,897,898,899,900,901,902,903,904,905,906,907,908,909,910,911,912,913,914,915,916,917,918,919,920,921,922,923,924,925,926,927,928,929,930,931,932,933,934,935,936,937,938,939,940,941,942,943,944,945,946,947,948,949,950,951,952,953,954,955,956,957,958,959,960,961,962,963,964,965,966,967,968,969,970,971,972,973,974,975,976,977,978,979,980,981,982,983,984,985,986,987,988,989,990,991,992,993,994,995,996,997,998,999,1000											
1,5-DIOL-2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-PENTADIENE, 2,3-DIMETHYL							1-Pentadecene, isobutyl (CAS)											
1,2-DIOL-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Pentadecene, 2-ethyl (CAS)							1-Heptadecene											
1,4-DIOL-2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Hexadecene, 2,5-dimethyl (CAS)							1-Cyclohexyl											
2-methyl-2-cyclohexyl cyclohexane							1,3-Hexadecene, 2-ethyl (CAS)							2-Cyclopentyl-2-methyl-1-heptadecyl											
4-Cyclohexyl cyclohexane							1,6-Hep diolene, 3-ethyl-3,3-dimethyl							2-Pentadec-1-yl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297,298,299,300,301,302,303,304,305,306,307,308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324,325,326,327,328,329,330,331,332,333,334,335,336,337,338,339,340,341,342,343,344,345,346,347,348,349,350,351,352,353,354,355,356,357,358,359,360,361,362,363,364,365,366,367,368,369,370,371,372,373,374,375,376,377,378,379,380,381,382,383,384,385,386,387,388,389,390,391,392,393,394,395,396,397,398,399,400,401,402,403,404,405,406,407,408,409,410,411,412,413,414,415,416,417,418,419,420,421,422,423,424,425,426,427,428,429,430,431,432,433,434,435,436,437,438,439,440,441,442,443,444,445,446,447,448,449,450,451,452,453,454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468,469,470,471,472,473,474,475,476,477,478,479,480,481,482,483,484,485,486,487,488,489,490,491,492,493,494,495,496,497,498,499,500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,529,530,531,532,533,534,535,536,537,538,539,540,541,542,543,544,545,546,547,548,549,550,551,552,553,554,555,556,557,558,559,560,561,562,563,564,565,566,567,568,569,570,571,572,573,574,575,576,577,578,579,580,581,582,583,584,585,586,587,588,589,590,591,592,593,594,595,596,597,598,599,600,601,602,603,604,605,606,607,608,609,610,611,612,613,614,615,616,617,618,619,620,621,622,623,624,625,626,627,628,629,630,631,632,633,634,635,636,637,638,639,640,641,642,643,644,645,646,647,648,649,650,651,652,653,654,655,656,657,658,659,660,661,662,663,664,665,666,667,668,669,670,671,672,673,674,675,676,677,678,679,680,681,682,683,684,685,686,687,688,689,690,691,692,693,694,695,696,697,698,699,700,701,702,703,704,705,706,707,708,709,710,711,712,713,714,715,716,717,718,719,720,721,722,723,724,725,726,727,728,729,730,731,732,733,734,735,736,737,738,739,740,741,742,743,744,745,746,747,748,749,750,751,752,753,754,755,756,757,758,759,760,761,762,763,764,765,766,767,768,769,770,771,772,773,774,775,776,777,778,779,780,781,782,783,784,785,786,787,788,789,790,791,792,793,794,795,796,797,798,799,800,801,802,803,804,805,806,807,808,809,810,811,812,813,814,815,816,817,818,819,820,821,822,823,824,825,826,827,828,829,830,831,832,833,834,835,836,837,838,839,840,841,842,843,844,845,846,847,848,849,850,851,852,853,854,855,856,857,858,859,860,861,862,863,864,865,866,867,868,869,870,871,872,873,874,875,876,877,878,879,880,881,882,883,884,885,886,887,888,889,890,891,892,893,894,895,896,897,898,899,900,901,902,903,904,905,906,907,908,909,910,911,912,913,914,915,916,917,918,919,920,921,922,923,924,925,926,927,928,929,930,931,932,933,934,935,936,937,938,939,940,941,942,943,944,945,946,947,948,949,950,951,952,953,954,955,956,957,958,959,960,961,962,963,964,965,966,967,968,969,970,971,972,973,974,975,976,977,978,979,980,981,982,983,984,985,986,987,988,989,990,991,992,993,994,995,996,997,998,999,1000											
1,5-DIOL-2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-PENTADIENE, 2,3-DIMETHYL							1-Pentadecene, isobutyl (CAS)											
1,2-DIOL-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Pentadecene, 2-ethyl (CAS)							1-Heptadecene											
1,4-DIOL-2,3,4-TETRAHYDRO-1H-CYCLOHEXAN-1							1,3-Hexadecene, 2,5-dimethyl (CAS)							1-Cyclohexyl											
2-methyl-2-cyclohexyl cyclohexane							1,3-Hexadecene, 2-ethyl (CAS)							2-Cyclopentyl-2-methyl-1-heptadecyl											
4-Cyclohexyl cyclohexane							1,6-Hep diolene, 3-ethyl-3,3-dimethyl							2-Pentadec-1-yl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235,236,237,238,239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250,251,252,253,254,255,256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269,270,271,272,273,274,275,276,277,278,279,280,281,282,283,284,285,286,287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297,298,299,300,301,302,303,304,305,306,307,308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324,325,326,327,328,329,330,331,332,333,334,335,336,337,338,339,340,341,342,343,344,345,346,347,348,349,350,351,352,353,354,355,356,357,358,359,360,361,362,363,364,365,366,367,368,369,370,371,372,373,374,375,376,377,378,379,380,381,382,383,384,385,386,387,388,389,390,391,392,393,394,395,396,397,398,399,400,401,402,403,404,405,406,407,408,409,410,411,412,413,414,415,416,417,418,419,420,421,422,423,424,425,426,427,428,429,430,431,432,433,434,435,436,437,438,439,440,441,442,443,444,445,446,447,448,449,450,451,452,453,454,455,456,457,458,459,460,461,462,463,464,465,466,467,468,469,470,471,472,473,474,475,476,477,478,479,480,481,482,483,484,485,486,487,488,489,490,491,492,493,494,495,496,497,498,499,500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,529,530,531,532,533,534,535,536,537,538,539,540,541,542,543,544,545,546,547,548,549,550,551,552,553,554,555,556,557,558,559,560,561,562,563,564,565,566,567,568,569,570,571,572,573,574,575,576,577,578,579,580,581,582,583,5											

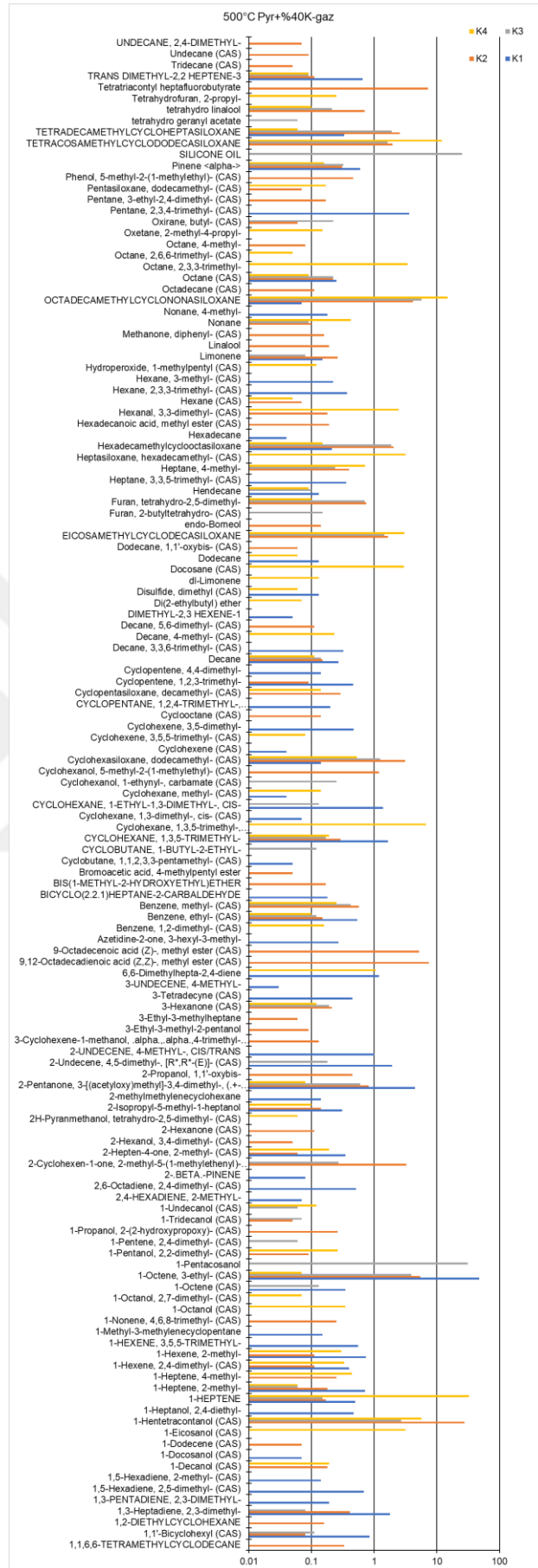
Çizelge E.4.2. Farklı katalizörlerle PP beklemesiz piroliz gaz ürün GC-MS bulguları

Name	1,2-Diols						1,2-Diols						1,2-Diols						1,2-Diols						
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K1	K2	K3	K4	K5	K6	
Alkanes																									
1,2-Ethylene glycol																									
1,2-Propanediol																									
1,2-Butanediol																									
1,2-Pentanediol																									
1,2-Hexanediol																									
1,2-Heptanediol																									
1,2-Octanediol																									
1,2-Nonanediol																									
1,2-Decanediol																									
1,2-Undecanediol																									
1,2-Dodecanediol																									
1,2-Tridecanediol																									
1,2-Tetradecanediol																									
1,2-Pentadecanediol																									
1,2-Hexadecanediol																									
1,2-Heptadecanediol																									
1,2-Octadecanediol																									
1,2-Nonadecanediol																									
1,2-Eicosanediol																									
1,2-Henicosanediol																									
1,2-Tricosanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									
1,2-Tetracosanediol																									
1,2-Pentacosanediol																									
1,2-Hexacosanediol																									
1,2-Heptacosanediol																									
1,2-Octacosanediol																									
1,2-Nonacosanediol																									
1,2-Dotriacontanediol																									
1,2-Triacontanediol																									

EK-5 Farklı K Katalizörleri ile PET ve PP Plastik Atıkların Piroliz Gazları GC-MS Bulgularının %Alan Değerleri



Şekil E.5.1. PET+Farklı K piroliz gaz ürün %alan grafikleri



Şekil E.5.2. PP+Farklı K piroliz gaz ürün %alan grafikleri

EK-6 K1 Katalizörü ile PET ve PP Plastik Atıkların Piroliz Sıvılarının GC-MS Bulguları

Çizelge E.6.1. PET+K1 beklemesiz piroliz oligomer ürün alkan, alken ve aldehit bileşikleri

	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Alkan	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Decane																														
Cyclohexane, eicosyl																														
Undecane																														
Dodecane																														
Dodecane, 1-chloro																														
Tetracosane, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl																														
Heptadecane																														
Octadecane																														
Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl																														
Pentadecane																														
Docosane																														
1,3,5-Trioxane, 2,4,6-trimethyl																														
Octane, 3,3-dimethyl																														
Hendecane																														
Tetradecane																														
2-Cyclohexylnonadecane																														
9-Cyclohexylnonadecane																														
Hexacosane																														
	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Alken	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Ethene, trichloro																														
2-Decene, 2,4-dimethyl																														
17-Pentatriacontene																														
1-Octadecene																														
1-Octene, 3-ethyl																														
1-Nonadecene																														
2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,R*-(E)]																														
Ethylene, 1,1-diphenyl																														
	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Aldehit	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Benzaldehyde																														
Benzaldehyde, 4-methyl-																														
Benzaldehyde, 4-ethyl-																														
Benzaldehyde, ethyl																														
2-Propenal, 3-phenyl																														
Benzenepropanal																														

Çizelge E.6.2. PET+K1 beklemesiz piroliz oligomer ürün keton ve ester bileşikleri

	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Keton	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Acetophenone																														
Ethanone, 1-[1,1'-biphenyl]-4-yl																														
Methanone, diphenyl																														
1-Penten-3-one, 4-methyl-1-phenyl																														
1-Propanone, 1-phenyl																														
Methanone, (4-methylphenyl)phenyl																														
Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)																														
Butyrophenone, 2',3,4',6'-tetramethyl																														
Ethanone, 1-(2,4-dimethylphenyl)																														
1,2-Propanedione, 1-phenyl																														
2-Pentanone																														
3-Ethylacetophenone																														
Ethanone, 1-[1,1'-biphenyl]-4-yl																														
Benzophenone, 3'-Methyl																														
9(10H)-Anthracenone																														
	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Ester	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Benzoic acid, ethyl ester																														
1,4-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester																														
Vinyl ester of benzoic acid																														
Benzoic acid, phenyl ester																														
Benzoic acid, methyl ester																														
4-Ethylbenzoic acid, phenyl ester																														
Tetratriacontyl pentafluoropropionate																														
o-Toluylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester																														
(E)-(1,3-Dimethyl-5-pyrazolyl) 3-Phenyl-2-propenoate																														
o-Toluylic acid, 4-nitrophenyl ester																														
Benzoic acid, 2-hydroxyethyl ester																														
Malonic acid, dodecyl 4-methylpent-2-yl ester																														
Ethyl 4-acetylbenzoate																														
m-Toluylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester																														
2-[1,1'-BIPHENYL]-4-YL-2-OXOETHYL ACETATE																														
Ethanol, 2-chloro-, acetate																														
1H-Indol-3-ol, acetate (ester)																														
m-Toluylic acid, 4-nitrophenyl ester																														
Trifluoroacetic acid, n-tetradecyl ester																														
2-Chloroethyl benzoate																														
Terephthalic acid, 4-bromophenyl ethyl ester																														
Malonic acid, 4-methylpent-2-yl pentadecyl ester																														
Ethyl 4-methylbenzoate																														
Pentafluoropropionic acid, heptadecyl ester																														
1,2-Ethanediol, dibenzoate																														
p-Toluylic acid, 3-pentadecyl ester																														
Dotriacontyl pentafluoropropionate																														
Pentafluoropropionic acid, undecyl ester																														

Çizelge E.6.3. PET+K1 beklemesiz piroliz oligomer ürün benzen bileşikleri

	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Benzen ve türevleri	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Benzene, methyl																														
Benzene, ethyl																														
Benzene, butyl																														
Styrene																														
Methyldiphenylmethane																														
Naphthalene																														
Naphthalene, 1-methyl-																														
Naphthalene, 1-phenyl																														
Anthracene																														
Anthracene, 2-methyl-																														
Anthracene, 9-ethenyl-																														
Phenanthrene, 3-methyl																														
Phenanthrene																														
1,1'-Biphenyl																														
1,1'-Biphenyl, 2-methyl																														
1,1'-Biphenyl, (phenyl)methyl																														
4-Ethylbiphenyl																														
1,1':2':1"-Terphenyl																														
1,1':4':1"-Terphenyl																														
1,1':3':1"-Terphenyl																														
Benzonitrile, 3-methyl																														
Benzonitrile																														
Benzene, 1,1'-methylenebis																														
Benzene, 1,1'-(1,2-ethanediy)bis																														
Benzene, 1,1',1"-methylidynetris																														
Benzene, 1-propenyl																														
Benzene,(1-Methylethenyl)																														
Benzene, 3-butenyl																														
[1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride																														
Benzene, 1,3-dimethyl																														
Benzene, propyl																														
Benzene, 1,2,4-trimethyl																														
Benzene, 1,3,5-trimethyl																														
Benzene, 1-ethyl-3-methyl																														
p-Ethylbenzonitrile																														
1H-Indene																														
1H-Indene, 3-phenyl-																														
Indane																														
Benz[a]anthracene, 12-methyl																														
Naphthalene, 2-methyl																														
Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-																														
2-Methylchrysene																														
Pyrene																														
Triphenylene																														
Phenyltoluene <para>																														
Chrysene																														
Naphthalene, 2-phenyl																														
m-Benzylidiphenylmethane																														
Benzene, 1,3-bis(1-methylethyl)																														
Benzene, 1,1'-ethylenebis																														
Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediy)bis																														
2,2'-Dimethylbiphenyl																														

Çizelge E.6.4. PET+K1 beklemesiz piroliz oligomer ürün alkol, asit, fenol bileşikleri

	300°C					400°C					500°C					600°C					700°C									
Alkol	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Isotridecanol-																														
2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol																														
Hexanol <2-ethyl>																														
1-Octadecanol																														
1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl																														
1-Hentetracontanol																														
1-Undecanol																														
Tridecanol																														
1-Heptanol, 2,4-diethyl																														
6-Tridecanol, 3,9-diethyl																														
1-Tetradecanol																														
9-Octadecen-1-ol, [Z]-																														
18-Nonadecen-1-ol																														
1-Docosanol																														
1-Decanol																														
1-Heptacosanol																														
1-Pentadecanol																														
Asit	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Benzoic acid, anhydride																														
Benzoic acid																														
Benzoic acid, ethyl																														
4-Vinylbenzoic acid																														
4-n-Propylbenzoic acid																														
Benzoic acid, 4-methyl																														
2-(4-Carboxybenzamido)succinic acid																														
Fenol	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Phenol																														
Diğer	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
(E)-(1,3-Dimethyl-5-pyrazoyl)-3-Phenyl-2-propenoate																														
9H-Fluorene																														
9H-Fluorene, 4-methyl																														
9H-Fluoren-9-one																														
5-Ethyl-5-phenylhydantoin																														
9H-FLUORENE, 9-METHYL																														
9H-Fluorene, 9-phenyl																														
2,6,10-Trimethylundecan-(5Z)-2,5,9-trien-4-one																														
4-(METHOXYCARBONYL)PHENYL(METHYL)PEROXYANHYDRIDE																														
9H-Fluoren-9-ol																														

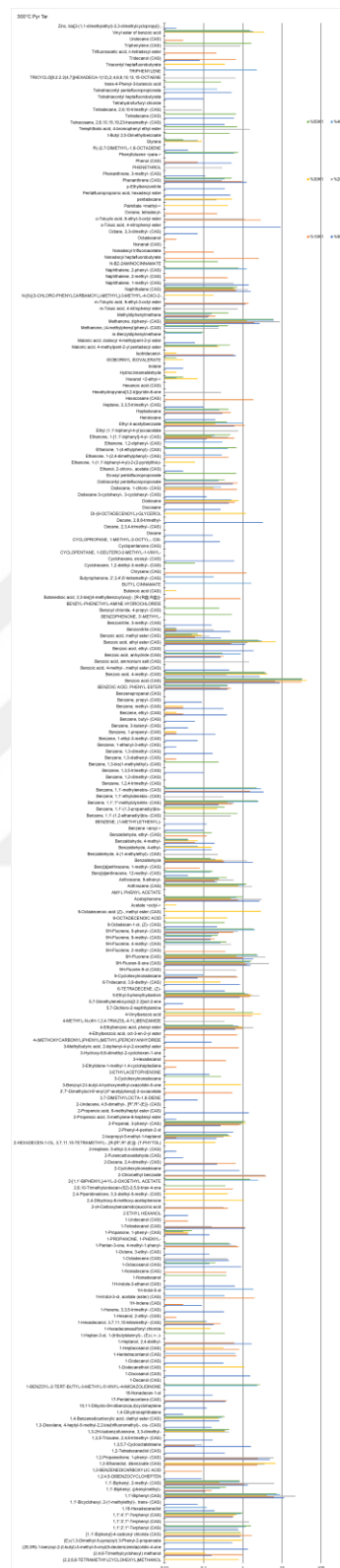
Çizelge E.6.5. PP+K1 beklemesiz piroliz sıvı ürün alkan bileşikleri

[illegible]

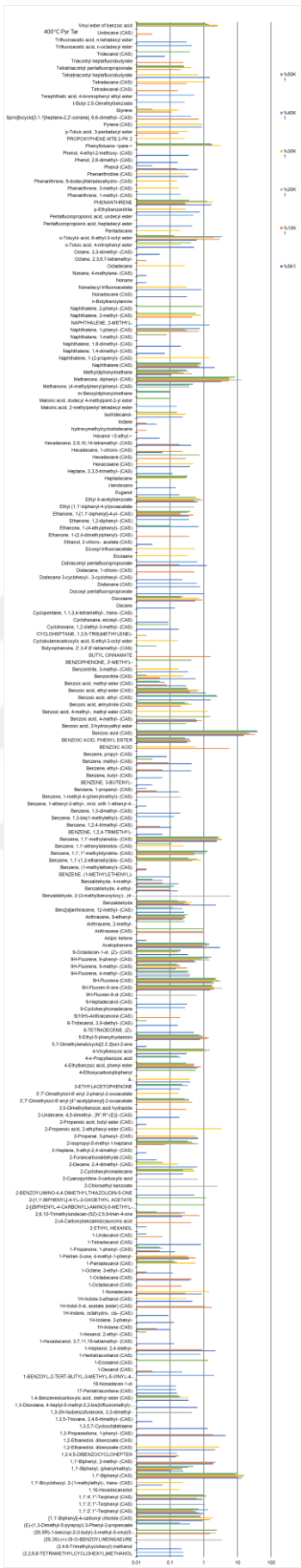
Çizelge E.6.6. PP+K1 beklemesiz piroliz sıvı ürün alken bileşikleri

[illegible]

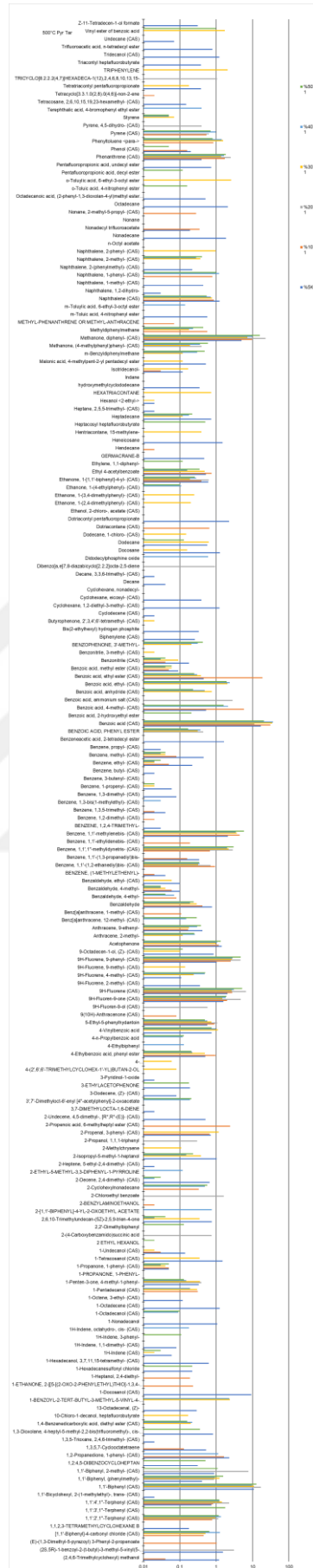
EK-7 K1 ile PET ve PP Plastik Atıkların Beklemesiz Piroliz Sıvıları GC-MS Bulgularının %Alan Değerleri



Şekil E.7.1. PET+K1'in 300°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz tar ürün %alan grafiği



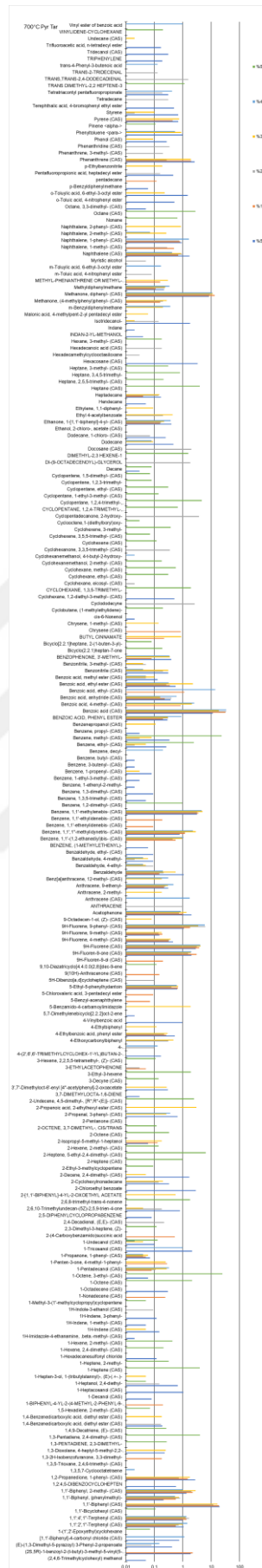
Şekil E.7.2. PET+K1'in 400°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz tar ürün %alan grafiği



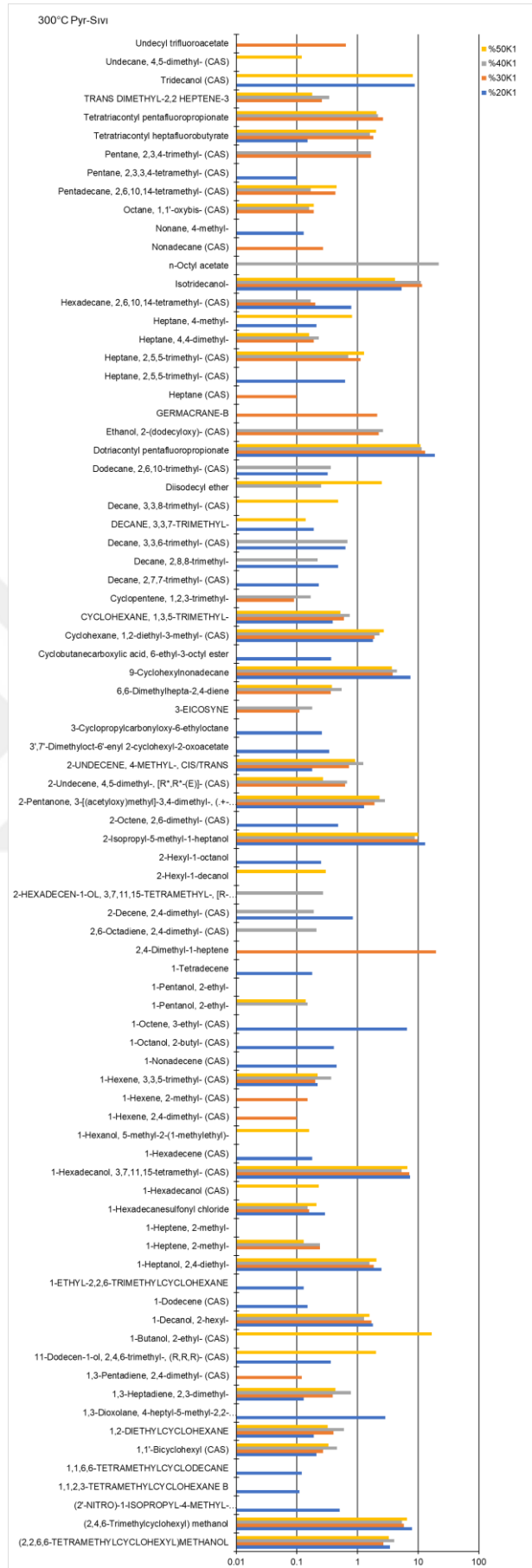
Şekil E.7.3. PET+K1'in 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz tar ürün %alan grafiği



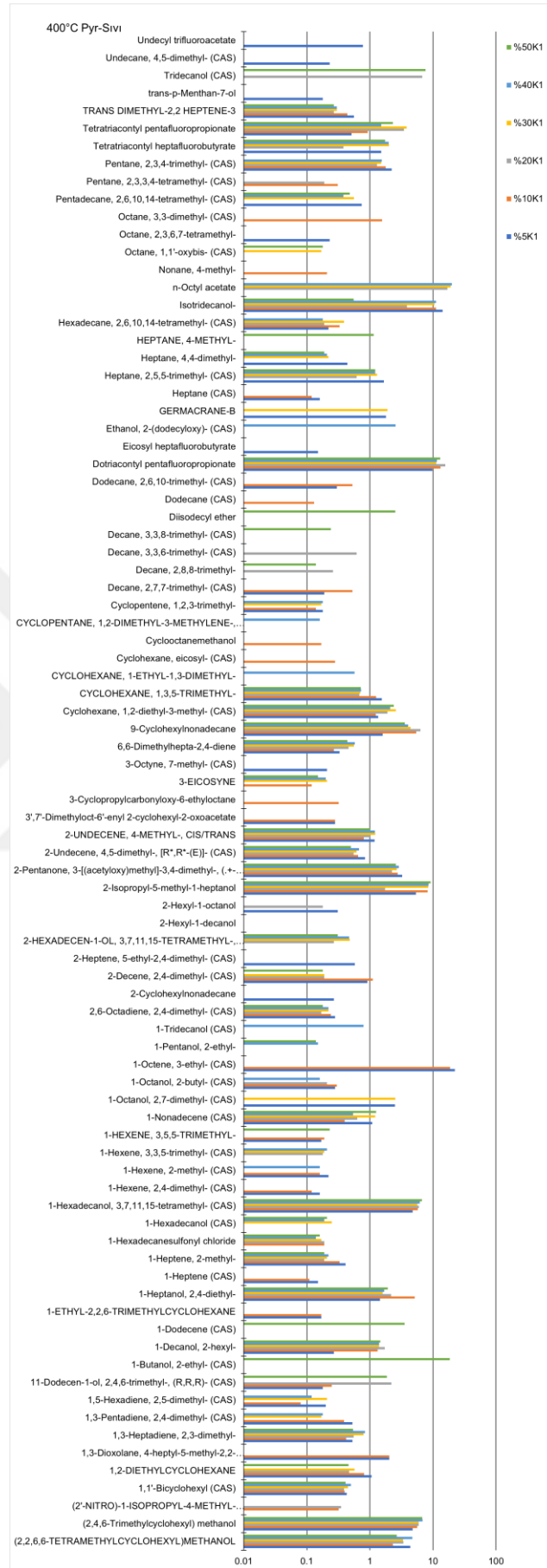
Şekil E.7.4. PET+K1'in 600°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz tar ürün %alan grafiği



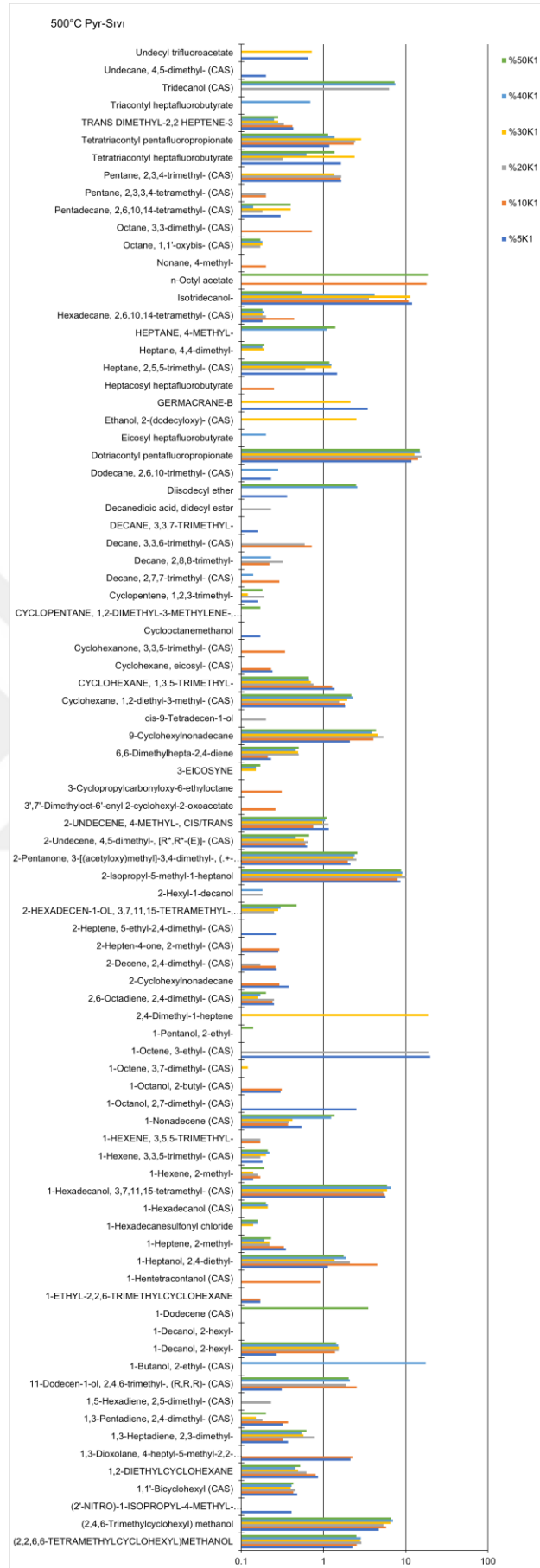
Şekil E.7.5. PET+K1'in 700°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz tar ürün %alan grafiği



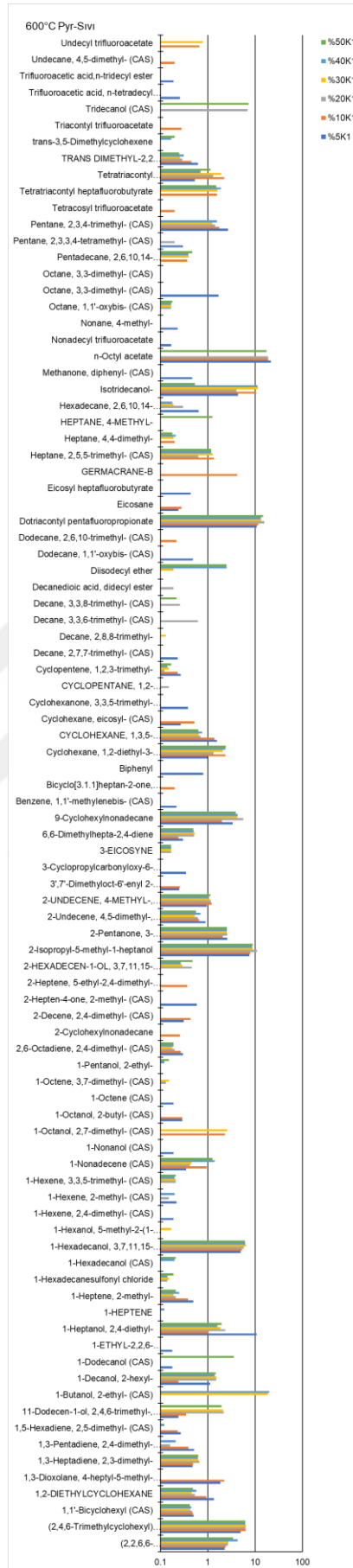
Şekil E.7.6. PP+K1'in 300°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz sıvı ürün %alan grafiği



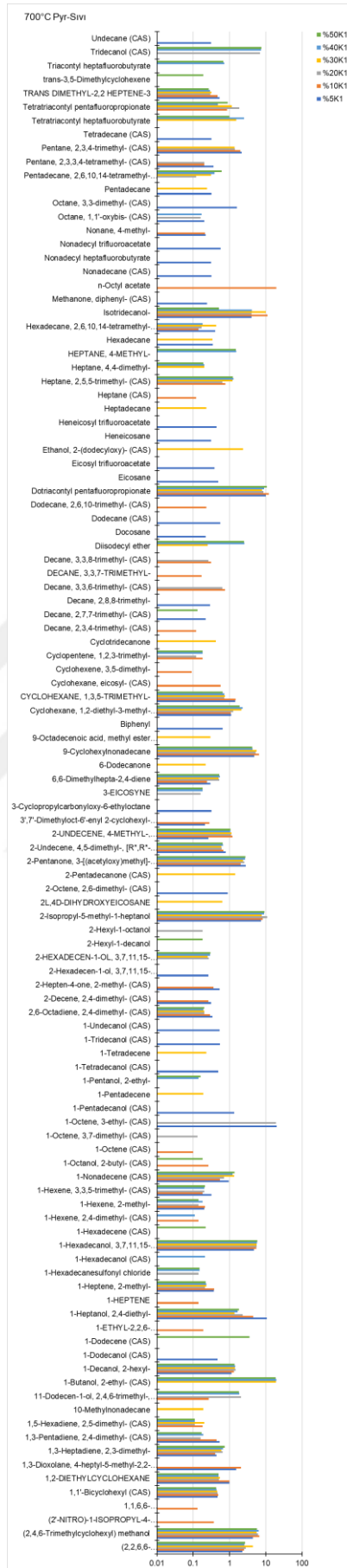
Şekil E.7.7. PP+K1'in 400°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz sıvı ürün %alan grafiği



Şekil E.7.8. PP+K1'in 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz sıvı ürün %alan grafiği



Şekil E.7.9. PP+K1'in 600°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz sıvı ürün %alan grafiği



Şekil E.7.10. PP+K1'in 700°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz sıvı ürün %alan grafiği

EK-8 K1 Katalizörü ile PET ve PP Plastik Atıklarının Beklemesiz Piroliz Gazlarının GC-MS Bulguları

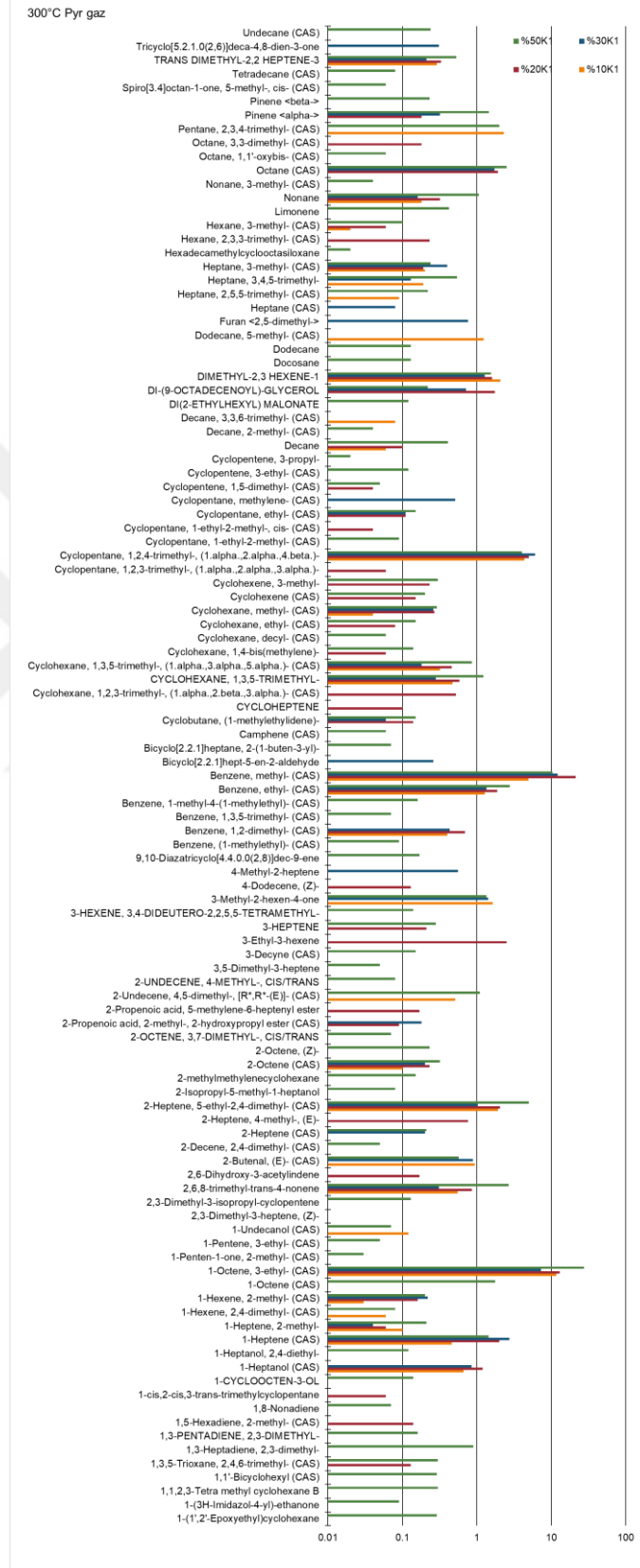
Çizelge E.8.1. PET+K1 beklemesiz piroliz gaz ürün alkan bileşikleri

	300°C						400°C						500°C						600°C						700°C								
Alkanlar	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
Pentane																																	
Hexane, 3-methyl																																	
Cyclohexane, methyl																																	
Cyclopentane, ethyl																																	
Cyclobutane, (1-methylethylidene)																																	
Heptane																																	
Pentane, 2,3,4-trimethyl																																	
Heptane, 3-methyl																																	
Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl																																	
Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl																																	
Cyclopentane, 1,2,4-trimethyl																																	
1,3,5-Trioxane, 2,4,6-trimethyl																																	
Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl																																	
Octane																																	
Heptane, 3,4,5-trimethyl																																	
2-methylmethylene-cyclohexane																																	
Hexane, 2,3,3-trimethyl-																																	
Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl																																	
Cyclohexane, propyl																																	
Cyclohexane, ethyl																																	
1,2-Diethylcyclohexane																																	
Nonane																																	
Decane																																	
Heptane, 2,5,5-trimethyl																																	
Heptane, 3,3,5-trimethyl																																	
Undecane																																	
Dodecane																																	
Hexacosane																																	
Docosane																																	
Hendecane																																	
Decane, 3,3,6-trimethyl																																	
1-cis2-cis,3-trans trimethylcyclopentane																																	
Cyclohexane, 1,4-bis(methylene)																																	
1-(1',2'-Epoxyethyl)cyclohexane																																	
Vinylidene-cyclohexane																																	
1,1,2,3-Tetramethylcyclohexane																																	
Cyclohexanemethanol, 2-methyl																																	

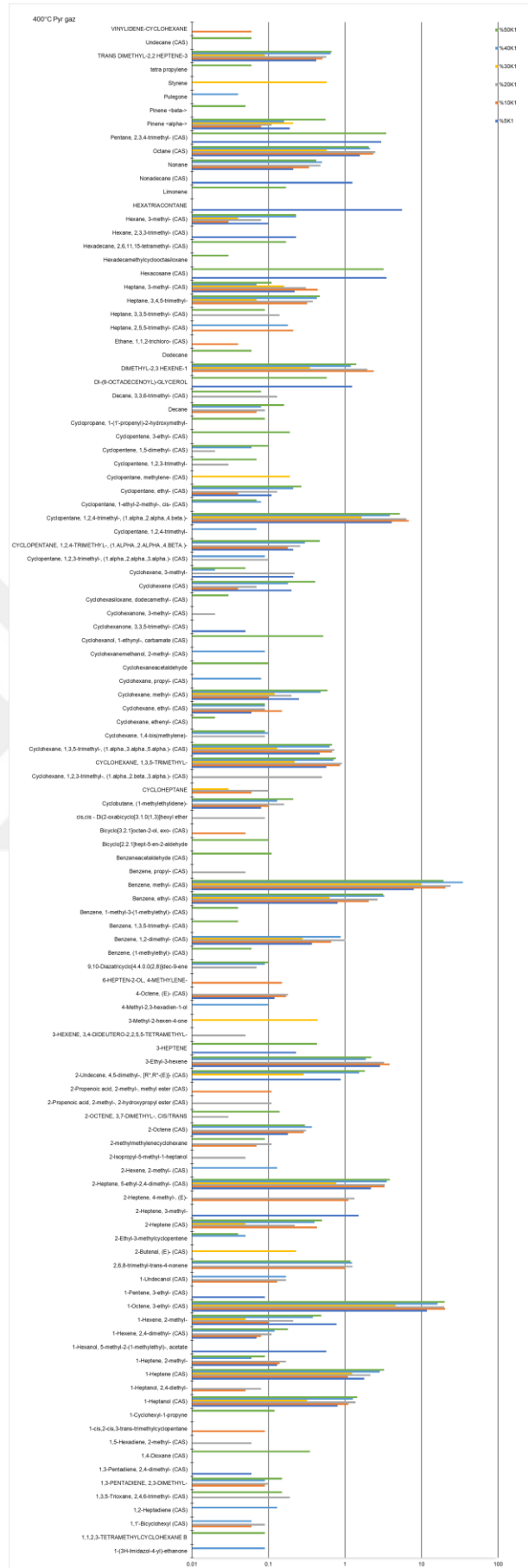
Çizelge E.8.2. PET+K1 beklemesiz piroliz gaz ürün alken ve alkin bileşikleri

Alkenler	300°C						400°C						500°C						600°C						700°C								
	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
2-methyl-1-pentene																																	
1,5-Hexadiene, 2-methyl																																	
Cyclohexene																																	
1-Hexene, 2-methyl																																	
1-Heptene																																	
2-Ethyl-3-methylcyclopentene																																	
Ethene, trichloro																																	
3-Heptene																																	
2-Heptene, 4-methyl-, (E)-																																	
2-Heptene																																	
2-Hexene, 2-methyl																																	
2,4-Hexadiene, 2-methyl																																	
Cyclopentene, 1,5-dimethyl																																	
3-Hexene, 2,2,5,5-tetramethyl																																	
3-Ethyl-3-hexene																																	
2,4 Dimethyl-1 Heptene																																	
1-Hexene, 2,4-dimethyl																																	
2-Undecene, 4,5-dimethyl																																	
Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl																																	
Cyclohexene, 3-methyl																																	
1-Pentene, 3-ethyl																																	
1-Heptene, 2-methyl																																	
1-Octene																																	
4-Octene																																	
2-Octene																																	
Dimethyl-2,3 hexene-1																																	
Trans dimethyl-2,2 heptene-3																																	
2-Heptene, 5-ethyl-2,4-dimethyl																																	
1-Octene, 3-ethyl																																	
3-Hexene, 3,4-dideutero-2,2,5,5-tetramethyl																																	
2,6,8-trimethyl-trans-4-nonene																																	
Cycloheptene																																	
1,3-Pentadiene, 2,3-dimethyl-																																	
2-Octene, 3,7-Dimethyl-, cis/trans																																	
2,3-Dimethyl-3-heptene, (Z)																																	
1,3-Heptadiene, 2,3-dimethyl																																	
Alkinler																																	
1-Undecyne																																	
1-Cyclohexyl-1-propyne																																	

EK-9 K1 ile PET ve PP Plastik Atıkların Beklemesiz Piroliz Gazlarının GC-MS Bulgularının %Alan Değerleri



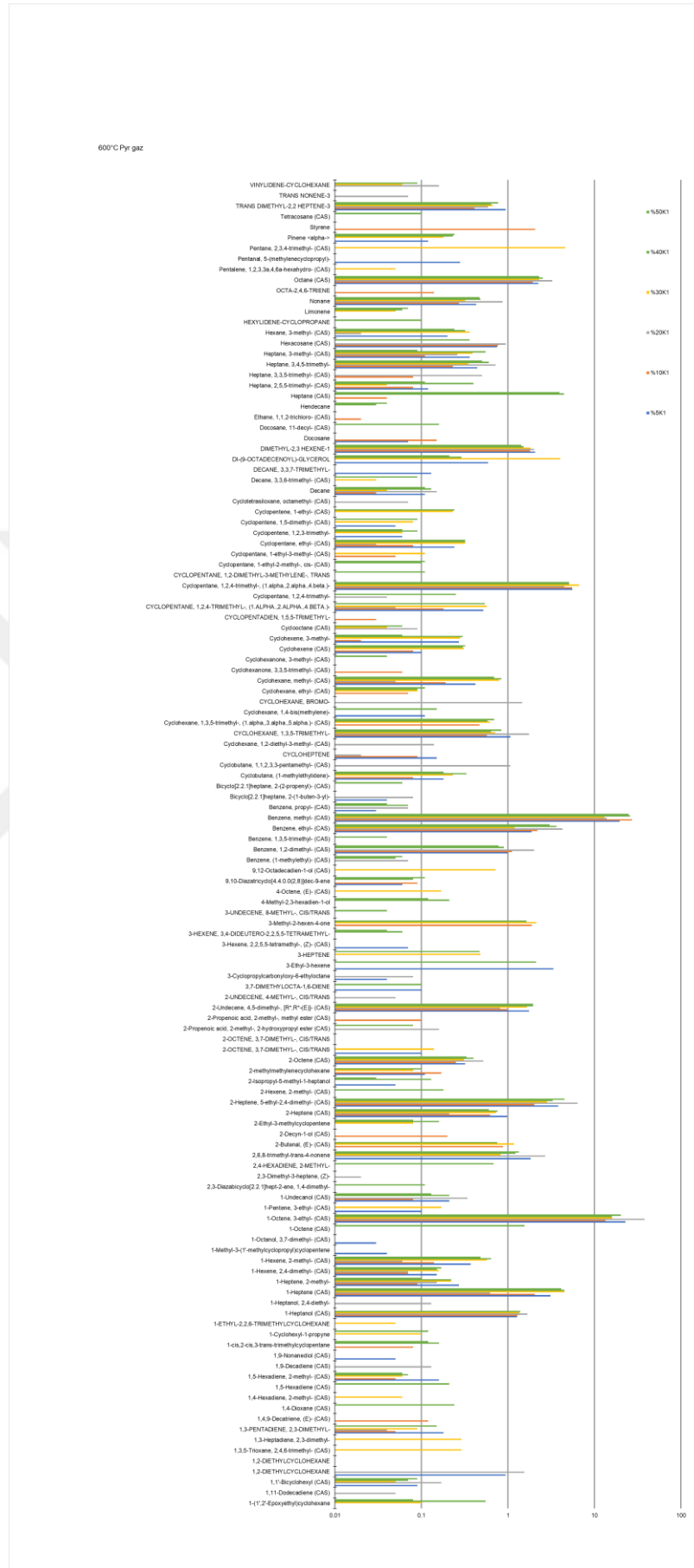
Şekil E.9.1. PET+K1'in 300°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



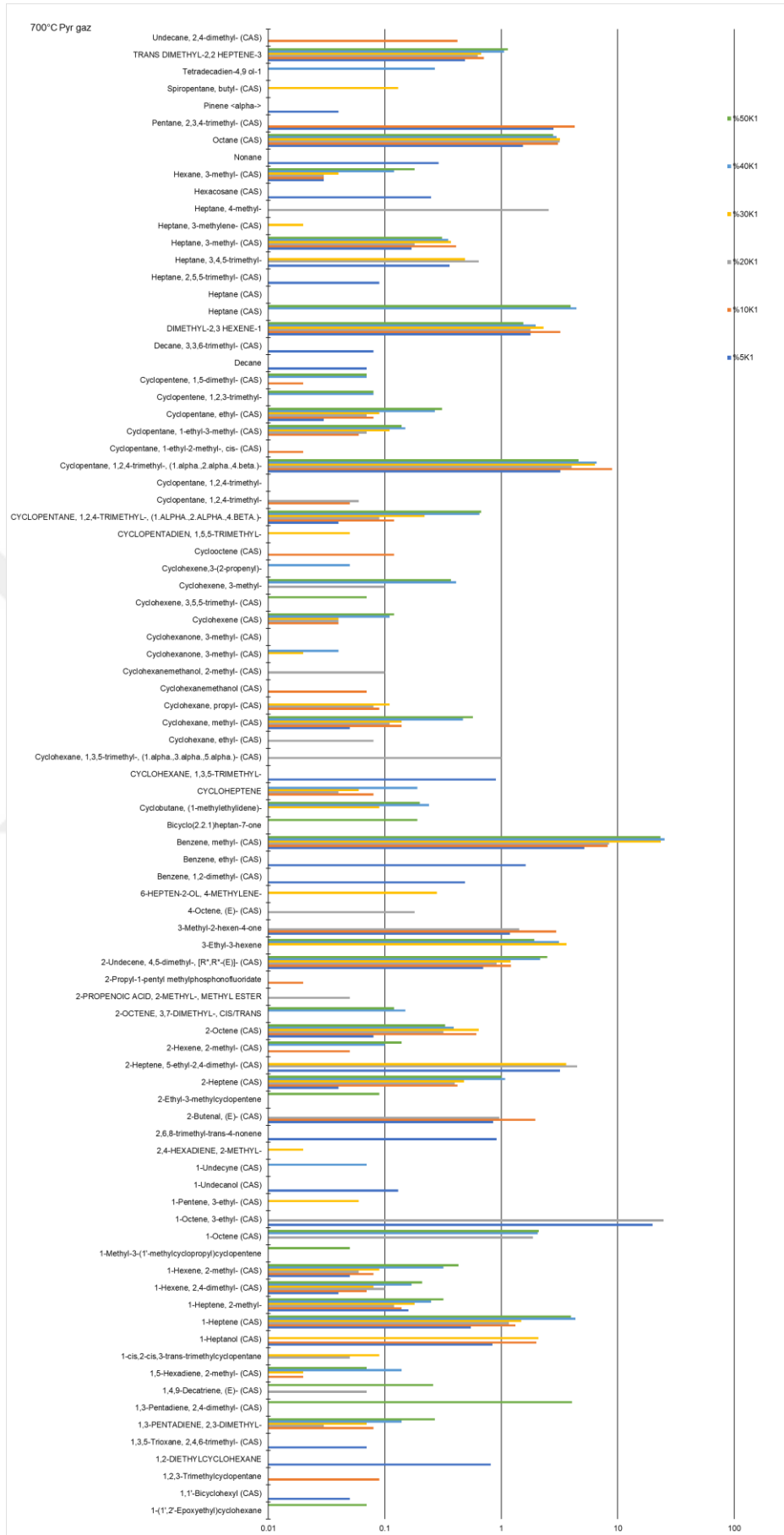
Şekil E.9.2. PET+K1'in 400°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



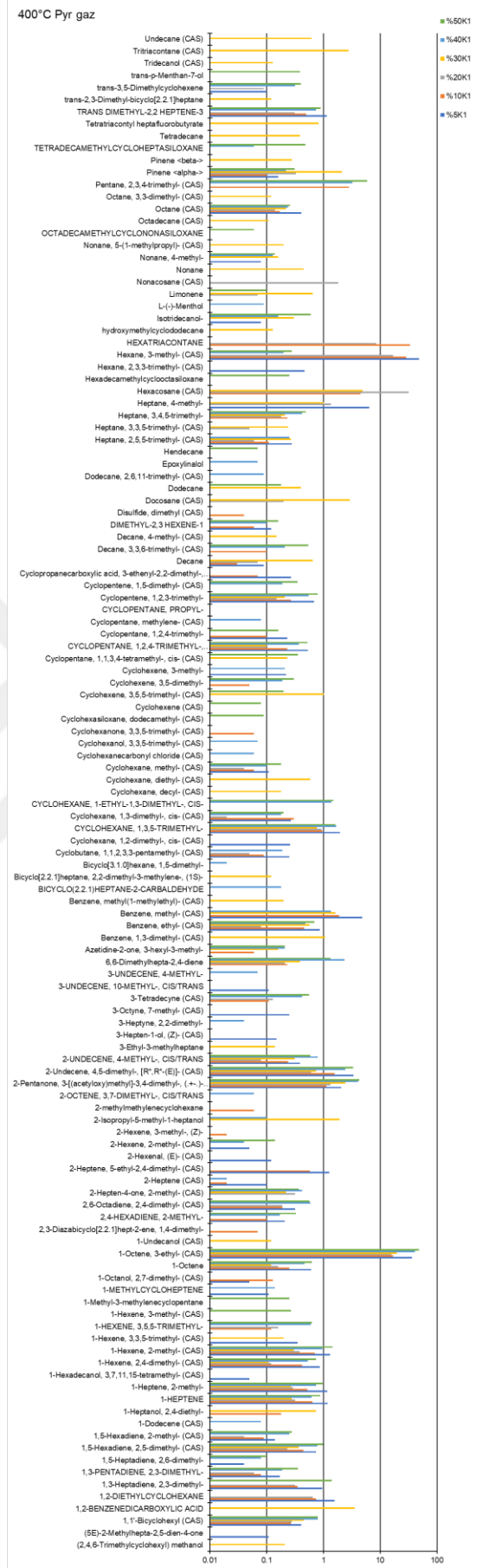
Şekil E.9.3. PET+K1'in 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



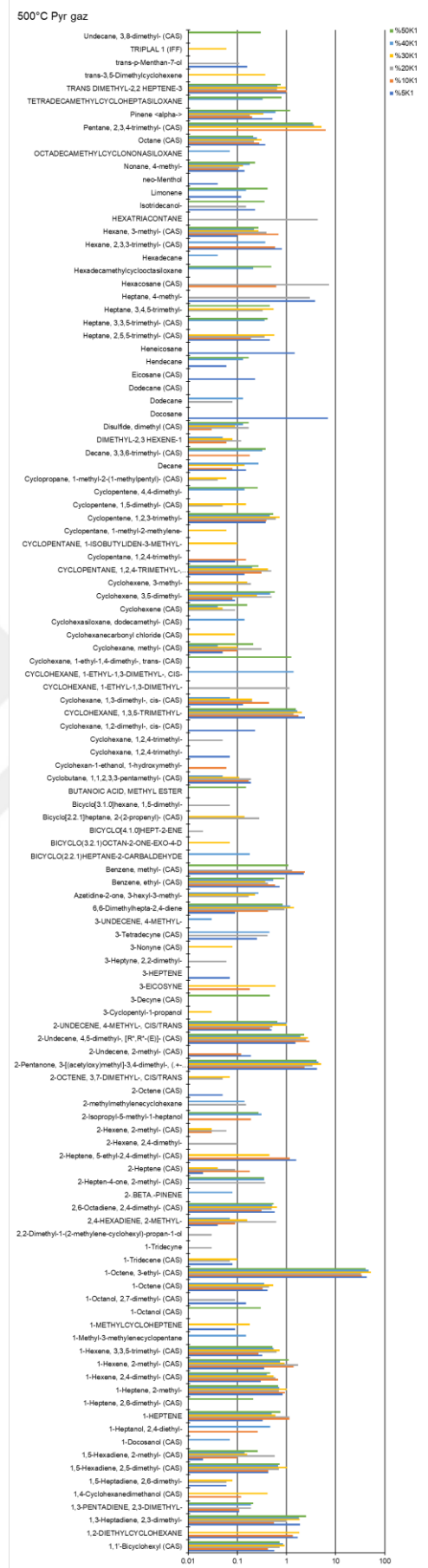
Şekil E.9.4. PET+K1'in 600°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



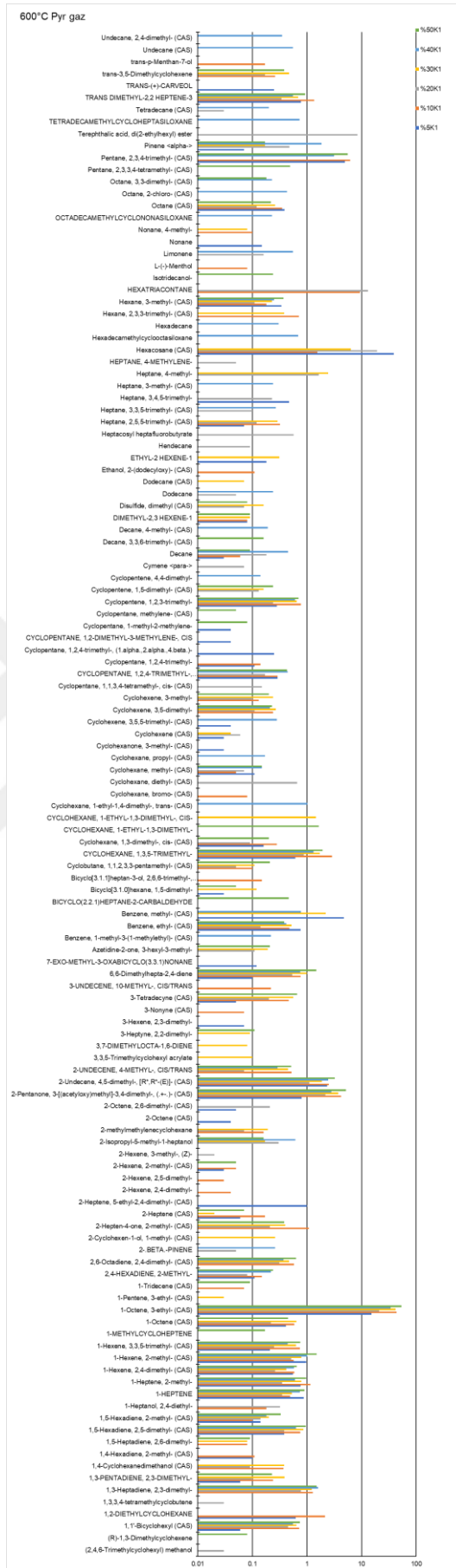
Şekil E.9.5. PET+K1'in 700°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



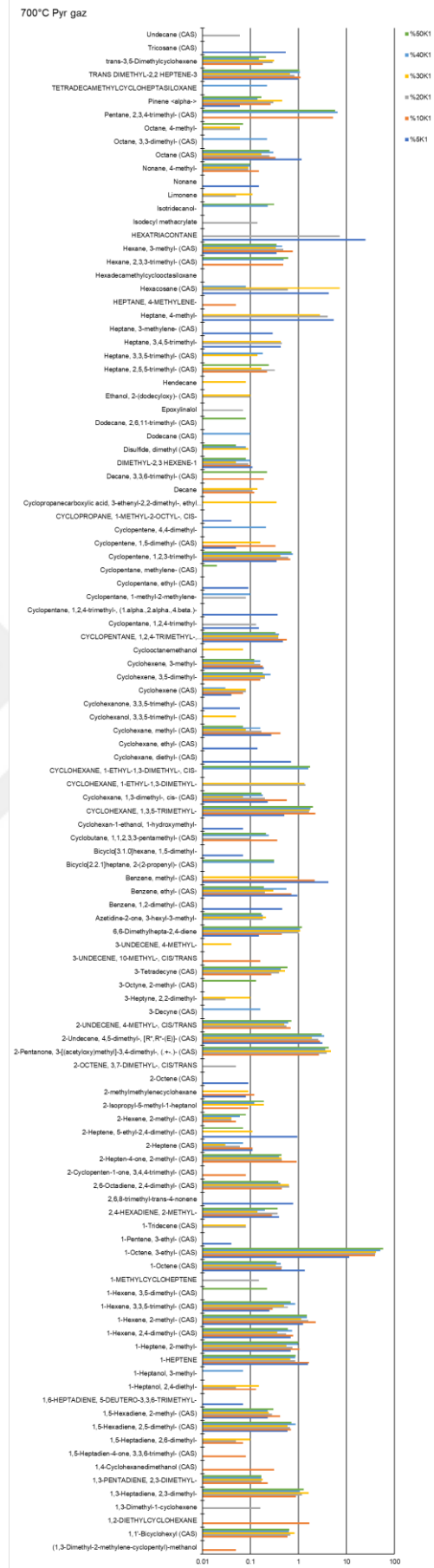
Şekil E.9.7. PP+K1'in 400°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



Şekil E.9.8. PP+K1'in 500°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



Şekil E.9.9. PP+K1'in 600°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği



Şekil E.9.10. PP+K1'in 700°C piroliz sıcaklığında beklemesiz piroliz gaz ürün %alan grafiği

EK-10 PET+K1 ve PP+K1 Beklemeli Piroliz Sıvılarının GC-MS Bulguları

Çizelge E.10.1. PET+K1 beklemeli piroliz sıvı ürün GC-MS bulguları

	PET 500°C Pyr sıvı					PET 500°C Pyr sıvı					PET 500°C Pyr sıvı			
Alkan Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	Alken Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	Alkol Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td
Undecane (CAS)					1-Octene, 3-ethyl- (CAS)					1-Decanol (CAS)				
Dodecane					2-Decene, 2,4-dimethyl- (CAS)					Isotridecanol-				
DECANE, 3,3,7-TRIMETHYL-					3-Heptene, 2,2,3,5,5,6,6-heptamethyl- (CAS)					2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol				
Dotriacontane (CAS)					1-Nonadecene (CAS)					1-Undecanol (CAS)				
Tetradecane (CAS)					Anthracene (CAS)					1-Tridecanol (CAS)				
Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)					1-Nonadecene					Tridecanol (CAS)				
1,3-Dioxolane, 4-heptyl-5-methyl-2,2-bis(trifluoromethyl)-, cis- (CAS)					3,7,11,15,18,22,26,30-Octamethyl-1,31-dotriacontadiene					1-Octadecanol (CAS)				
Octadecane					Neophytadiene					1-Decanol, 2-hexyl-				
Docosane (CAS)					Phenanthrene (CAS)					1-Pentadecanol (CAS)				
Eicosane					PROPOXYPHENE MTB 2-PK 2					1-Eicosanol (CAS)				
Heneicosane					Anthracene, 9-ethenyl-					1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl- (CAS)				
Decane, 5-ethyl-5-methyl-					3,4-DIISOPROPYL-2,5-DIMETHYL-3-HEXENE					1-Heptanol, 2,4-diethyl-				
Pentadecane					Cyclodecene (CAS)					1-Heptacosanol (CAS)				
2-Cyclohexylnonadecane					Cyclopentene, 3-undecyl- (CAS)					1-Dodecanol (CAS)				
Heptadecane					1-Heptadecene (CAS)					cis-9-Tetradecen-1-ol				
Cyclohexane, eicosyl- (CAS)					1-Tridecene (CAS)					11-Tetradecen-1-ol, (E)-				
9-Cyclohexylnonadecane					1,13-Tetradecadiene					1-Tetradecanol (CAS)				
Decane					Styrene					3-CYCLOHEXYL-PROPANOL				
Henadecane										1,16-Hexadecanediol				
Dodecane (CAS)					Asit Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	1-Nonadecanol				
Cyclohexane, hexyl- (CAS)					Benzoic acid, ethyl ester (CAS)					11-Hexadecen-1-ol, (Z)-				
Octadecane (CAS)					Benzoic acid (CAS)					13-Heptadecyn-1-ol (CAS)				
Pentadecane (CAS)					acrylic acid octyl ester					1-Hexadecanol (CAS)				
Cyclohexane, undecyl-					PHENYL-GLYOXYLIC ACID					1-Tricosanol (CAS)				
Nonadecane (CAS)					o-Toluic acid, 4-nitrophenyl ester					1-Octacosanol (CAS)				
hydroxymethylcyclohexane					3-Methyl-2-butenic acid, oct-3-en-2-yl ester									
n-Tridecylcyclohexane					4-Ethylbenzoic acid, phenyl ester					Keton Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td
Docosane					o-Toluylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester					Acetophenone				
Eicosane (CAS)					4-Ethylbenzoic acid, isopropyl ester					1,2-Propanedione, 1-phenyl- (CAS)				
1-ETHYL-2,2,6-TRIMETHYLCYCLOHEXANE					Cyclobutanecarboxylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester					1-Penten-3-one, 4-methyl-1-phenyl-				
Methyldiphenylmethane					Trifluoroacetic acid, n-tridecyl ester					3-ETHYLACETOPHENONE				
Dodecane, 1,1'-oxybis- (CAS)					Pentafluoropropionic acid, heptadecyl ester					Methanone, diphenyl- (CAS)				
5-Cyclohexylnonadecane					Terephthalic acid, 4-bromophenyl ethyl ester					Cyclohexanone, 3,3,5-trimethyl- (CAS)				
Hexacosane (CAS)					3-Methylbutyric acid, 2-biphenyl-4-yl-2-oxoethyl ester					Ethanedione, diphenyl- (CAS)				
HEXATRIACONTANE					Palmitic acid					1-BENZOYL-2-TERT-BUTYL-3-METHYL-5-VINYL-4-IMIDAZOLIDINONE				
					9,12-Octadecadienoic acid (2,Z)- (CAS)					5-Ethyl-5-phenylhydantoin				
Benzen Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	Benzenecetic acid, 2-tetradecyl ester					Methanone, (4-methylphenyl)phenyl- (CAS)				
Benzene, methyl- (CAS)					Benzoic acid, ethyl- (CAS)					1-Butanone, 1-(2-anthryl)- (CAS)				
Benzene, ethyl- (CAS)					4-Vinylbenzoic acid									
Benzene, 1,2-dimethyl- (CAS)					Benzoic acid, butyl ester (CAS)					Aldehit Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td
Styrene					Pentafluoropropionic acid, hexadecyl ester					Benzaldehyde				
(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol					Benzoic acid, 4-methyl- (CAS)					Benzaldehyde, 2-(3-methylbenzoyloxy)-, (4-nitrophenyl)hydrazone				
Naphthalene (CAS)					BENZOIC ACID, PHENYL ESTER									
Naphthalene, 1-methyl- (CAS)					Benzoic acid, anhydride (CAS)					Terpen Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td
Benzene, 1,1'-methylenebis- (CAS)					BENZOIC ACID					1,1'-2,1'-Terphenyl (CAS)				
Benzene, 1,1'-ethyldienebis- (CAS)					Benzoic acid, ammonium salt (CAS)					1,1'-4,1'-Terphenyl (CAS)				
Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis-, (E)- (CAS)					Heptafluorobutyric acid, n-pentadecyl ester									
Benzonitrile (CAS)					Pentafluoropropionic acid, pentadecyl ester					Diğer	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td
Acetoxime benzoate					Trifluoroacetic acid, n-octadecyl ester					1,1'-Biphenyl (CAS)				
Ethyl 4-acetylbenzoate					Benzoic acid, 2-phenylethyl ester (CAS)					1,1'-Biphenyl, 2-methyl- (CAS)				
Benzene, 1,1',1''-methylidynetris- (CAS)										Phenyltoluene <para>				
(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL					Alkin Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	5-Ethyl-5-phenylhydantoin				
					CYCLOHEXANAMINE, N-(BENZOYLOXY)-, HYDROCHLORIDE					9H-Fluorene (CAS)				
Ester Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	Benzoyl chloride, 4-methyl-					[1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride (CAS)				
Nonadecyl pentafluoropropionate					[1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride (CAS)					5,7-Dichloro-2-naphthylamine				
Dotriacontyl pentafluoropropionate										1H-Purin-6-amine, [(2-fluorophenyl)methyl]- (CAS)				
Tetatriacontyl pentafluoropropionate					Siloksan Grubu	%OK1 10td	%OK1 30td	%4OK1 10td	%4OK1 30td	9H-Fluorene, 9-phenyl- (CAS)				
Heptadecyl trifluoroacetate					TETRADECAMETHYLCYCLOHEPTASILOXANE					SILICONE OIL				
Eicosyl heptafluorobutyrate					Hexadecamethylcyclooctasiloxane					1,3,5,7-Cyclooctatetraene				
Eicosyl trifluoroacetate					OCTADECAMETHYLCYCLONONASILOXANE					1,1'-BICYCLOHEXYL				
Heneicosyl trifluoroacetate					EICOSAMETHYLCYCLODECASILOXANE					9H-Fluoren-9-one (CAS)				
										4-Pyridinecarbothioamide (CAS)				
										1,1'-Biphenyl, (phenylmethyl)-				

Çizelge E.10.2. PP+K1 beklemeli piroliz sıvı ürün GC-MS bulguları

	PP 500°C Pyr svi					PP 500°C Pyr svi					PP 500°C Pyr svi			
Alkan Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td	Alken Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td	Alken Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td
Heptane, 4-methyl-					2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,R*(E)]- (CAS)					Isotridecanol-				
Pentane, 2,3,4,4-tetramethyl- (CAS)					1-Heptene, 2-methyl-					Tridecanol (CAS)				
1,2-DIETHYLCYCLOHEXANE					TRANS DIMETHYL-2,2 HEPTENE-3					2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol				
CYCLOHEXANE, 1,3,5-TRIMETHYL-					1,3-Heptadiene, 2,3-dimethyl-					1-Heptanol, 2,4-diethyl-				
Nonane, 4-methyl-					6,6-Dimethylhepta-2,4-diene					1,16-Hexadecanediol				
Heptane, 2,5,5-trimethyl- (CAS)					2-UNDECENE, 4-METHYL-, CIS/TRANS					1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl- (CAS)				
Octadecane (CAS)					1-Dodecene (CAS)					1-Octanol, 2-butyl- (CAS)				
Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl- (CAS)					1-Nonadecene (CAS)					11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, [(R,R,R)- (CAS)				
Dodecane, 2,6,10-trimethyl- (CAS)					1-Heptadecene (CAS)					1-Decanol, 2-hexyl-				
Nonadecane (CAS)					2,6-Octadiene, 2,4-dimethyl- (CAS)					1-Butanol, 2-ethyl- (CAS)				
Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)					2-Octene, 2,6-dimethyl- (CAS)					2,4,6,8-Tetramethyldodecan-1-ol				
Decane, 2,8,8-trimethyl-					2-Decene, 2,4-dimethyl- (CAS)					1-Hentetracontanol (CAS)				
Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)					1-Hexene, 3,3,5-trimethyl- (CAS)					2-Hexyl-1-octanol				
Octane, 1,1'-oxybis- (CAS)					1-Heptene, 4-methyl-					1-Nonanol (CAS)				
Docosane (CAS)					1-Pentadecene					1-Hexanol, 5-methyl-2-[1-methylethyl]-, acetate				
HEXATRIACONTANE										2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol				
9-Cyclohexylnonadecane					Asit Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td	4-(2',6',6'-TRIMETHYLCYCLOHEX-1'-YL)BUTAN-1-OL				
DECANE, 3,3,7-TRIMETHYL-					Decanedioic acid, didecyl ester									
Decane, 3,3,8-trimethyl- (CAS)					Cyclobutanecarboxylic acid, 6-ethyl-3-octyl ester					Keton Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td
HEPTANE, 2,4-DIMETHYL-														
HEPTANE, 3,3,6-TRIMETHYL-					Ester Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td	2-Pentanone, 3-[(acetyloxy)methyl]-3,4-dimethyl-, [(<i>rac</i>)-] (CAS)				
Cyclohexane, eicosyl- (CAS)					Dotriacontyl pentafluoropropionate					2-Hepten-4-one, 2-methyl- (CAS)				
1,3-Dioxolane, 4-heptyl-5-methyl-2,2-bis(trifluoromethyl)-, cis- (CAS)					Tetraatriacontyl heptafluorobutyrate									
Heneicosane					Diisodecyl ether					Alkin Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td
					Tetraatriacontyl pentafluoropropionate					1-Hexadecanesulfonyl chloride				
Benzen Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td	Tetracosyl trifluoroacetate									
(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol					Octacosyl trifluoroacetate					Diğer	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td
(2,2,6,6-TETRAMETHYLCYCLOHEXYL)METHANOL					Docosyl heptafluorobutyrate					1,1'-Bicyclohexyl (CAS)				
										2-Ethylidenedone				
Terpen Grubu	%0K1 10td	%0K1 30td	%40K1 10td	%40K1 30td										
GERMACRANE-B														