

**Polipropilen Plastik Atıklarının Katalitik Parçalanması ile  
Değerli Kimyasallar ve Sıvı Yakıt Üretimi**

**Proje No: 107M303**

Doç.Dr. Naime Aslı SEZGİ  
Prof. Dr. Timur DOĞU  
Dr. Zeynep OBALI

HAZİRAN 2010  
ANKARA

## ÖNSÖZ

Günümüzde, toplumlar tarafından oluşturulan plastik atık miktarı hızla artmaktadır. Bu atıkların doğadaki çözünürlüğünün yok denecek kadar az olması, hükümetleri ve çevre örgütlerini bu atıklar konusunda ciddi önlemler almaya yöneltmektedir. Gömerek veya yakarak yok etme yöntemleri çok doğru çözümler değildir, çünkü plastik atıklar toprağa gömüldükleri zaman bu atıkların bozunması sonucu ortaya çıkan ürünler gömüldükleri alanda toprağı kirletebilmektedirler, diğer yandan bu atıklar yakıldıkları zaman, atmosfere, zehirli gaz salınımı olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, plastik atıklarının geri kazanım yönteminin, kirlilik probleminin çözümüne daha fazla katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Isıl yolla ve/veya katalizörlü ortamda bozundurma bu yöntemlerden ikisidir. Bu çalışma iki kısımda yürütülmüştür. İlk kısımda polipropilenin bozunma reaksiyonunda kullanılacak saf ve alüminyum içerikli *MCM* ve *SBA-tipi* mezogözenekli malzemeler sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise sentezlenen bu katalizörlerin polipropilenin bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla proje kapsamında gerekli ekipmanlar satın alınarak, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik laboratuvarında deney düzeneği kurularak polimer parçalanma deneyleri yürütülmüştür.

Bu çalışma TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) Mühendislik Araştırma Grubunca verilen destekle gerçekleştirilmiştir. Bu desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Bu destek olmadan bu kapsamlı çalışmayı başarıyla tamamlayabilmemiz mümkün olamayabilirdi.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
TABLoların LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	vi
ÖZET .....	viii
ABSTRACT.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	5
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	9
3.1 Katalizörlerin Sentezlenmesi .....	9
3.1.1 Mezogözenekli MCM-41 Katalizörünün Sentezi(Doğrudan Sentez) .....	9
3.1.2 Emdirme Yöntemi ile AIMCM-41 Katalizörünün Hazırlanması.....	10
3.1.3 Doğrudan Sentez Yöntemi ile AIMCM-41 Katalizörünün Hazırlanması .....	11
3.1.4 Mezogözenekli SBA-15 Katalizörünün Sentezi(Doğrudan Sentez) .....	12
3.1.5 Emdirme Yöntemi ile Al-SBA-15 Katalizörünün Hazırlanması .....	13
3.1.6 Emdirme Yöntemi ile Heteropoliasit İçeren SBA-15(TPA/SBA15) Katalizörünün Hazırlanması .....	13
3.2 Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	14
3.2.1 X-ışını Kırınım Ölçeri (XRD).....	14
3.2.2 BET Yüzey alanı ve Gözenek Boyut Ölçümü.....	14
3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS) .....	14
3.2.4 Nükleer Magnetik Rezonans(NMR).....	15
3.2.5 Geçirimli Elektron Mikroskobu(TEM) .....	15
3.3 Termogravimetrik Analizler (TGA).....	15
3.4 Polimer Parçalanma Reaksiyon Sistemi .....	15
3.4.1 Deneysel Yöntem .....	16
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME .....	19
4.1 Yapılan Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları.....	19
4.1.1 X-ışını Kırınım Sonuçları .....	19
4.1.2 BET Yüzey Alanı, N <sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut	

Ölçüm Sonuçları .....	23
4.1.3 SEM ve EDS Sonuçları .....	25
4.1.4 <sup>27</sup> Al MAS NMR Sonuçları .....	28
4.1.5 TEM Sonuçları .....	28
4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları .....	29
4.3 Polimer Parçalanma Reaksiyon Sistem Sonuçları .....	31
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>38</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>41</b>

## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Tablo 3.1</b>	AIMCM-41 katalizörlerinin Al/Si oranları .....	11
<b>Tablo 3.2</b>	Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan AIMCM-41 katalizörlerinin Al/Si oranları.....	12
<b>Tablo 3.3</b>	Katalizörsüz ortamda ısı yoluyla yapılan parçalama deneylerinin koşulları ..	17
<b>Tablo 3.4</b>	Gaz ürünler için GC analiz koşulları .....	17
<b>Tablo 3.5</b>	Sıvı ürünler için GC analiz koşulları .....	18
<b>Tablo 4.1</b>	Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri .....	23
<b>Tablo 4.2</b>	Sentezlenen katalizörlerin metal/Si oranları.....	27
<b>Tablo 4.3</b>	Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda polipropilenin parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ( $E_A$ ) değerleri.....	30
<b>Tablo 4.4</b>	Katalizörsüz ortamda polipropilenin ısı yolla parçalanması sonucu çıkan gaz ürünler .....	31
<b>Tablo 4.5</b>	Katalizörsüz ortamda polipropilenin ısı yolla parçalanması sonucu çıkan ürün miktarları.....	31
<b>Tablo 4.6</b>	Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünler.....	34

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil 1.1</b> Gözenek boyutlarına göre gözenekli malzemeler .....	3
<b>Şekil 1.2</b> <i>M41S</i> grubunun önemli üyeleri .....	3
<b>Şekil 1.3</b> (a) SBA-15'in şematik gösterimi, (b) SBA-15'in TEM fotoğrafı .....	4
<b>Şekil 3.1</b> Mezogözenekli alüminasilikat katalizörlerin sentezinde takip edilen sentez basamakları .....	10
<b>Şekil 3.2</b> Mezogözenekli SBA katalizörlerin sentezinde takip edilen sentez basamakları .....	12
<b>Şekil 3.3</b> Polimer parçalanma reaksiyon sistemi .....	16
<b>Şekil 4.1</b> <i>MCM-41T</i> 'nin X-ışını kırınım deseni .....	19
<b>Şekil 4.2</b> Emdirme yöntemiyle hazırlanan alüminyum içerikli <i>MCM-41</i> katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni .....	20
<b>Şekil 4.3</b> Doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanan alüminyum içerikli <i>MCM-41</i> katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni .....	20
<b>Şekil 4.4</b> SBA-15'in X-ışını kırınım deseni .....	21
<b>Şekil 4.5</b> Alüminyum içerikli SBA-15 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni .....	22
<b>Şekil 4.6</b> TPA/SBA25'in X-ışını kırınım deseni .....	23
<b>Şekil 4.7</b> MCM tipi katalizörlerinin N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	25
<b>Şekil 4.8</b> SBA tipi katalizörlerinin N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	25
<b>Şekil 4.9</b> (a) <i>MCM-41T</i> ve (b) <i>AIMCM41-2</i> katalizörlerinin SEM fotoğrafları .....	26
<b>Şekil 4.10</b> (a) SBA-15 ve (b) ALS-0.1B katalizörlerinin SEM fotoğrafları .....	27
<b>Şekil 4.11</b> TPA/SBA25 katalizörlerinin SEM fotoğrafı .....	27
<b>Şekil 4.12</b> Al-0.5B ve Al-1B katalizörlerinin <sup>27</sup> Al MAS NMR spektrumları .....	28
<b>Şekil 4.13</b> ALS-0.03B ve ALS-0.2B katalizörlerinin <sup>27</sup> Al MAS NMR spektrumları .....	28
<b>Şekil 4.14</b> ALS-0.03B ve ALS-0.2B katalizörlerinin TEM fotoğrafları .....	29
<b>Şekil 4.15</b> Doğrudan sentez yöntemiyle sentezlenen <i>AIMCM-41</i> katalizörlerinin polipropilenin parçalanmasındaki performansını gösteren TGA sonuçları .....	29

<b>Şekil 4.16</b> Emdirme yöntemiyle hazırlanan AISBA-15 katalizörlerinin polipropilenin parçalanmasındaki performansını gösteren TGA sonuçları .....	30
<b>Şekil 4.17</b> Katalizörsüz ortamda gaz ürün oluşumunun sıcaklıkla değişimi (reaksiyon süresi.30 dakika) .....	32
<b>Şekil 4.18</b> 400°C'de gaz ürün oluşumunun zamanla değişimi.....	32
<b>Şekil 4.19</b> 275°C'de katalizörlü ortamda oluşan gaz ürünlerin ağırlık yüzdeleri.....	33
<b>Şekil 4.20</b> 315°C'de katalizörlü ortamda oluşan gaz ürünlerin ağırlık yüzdeleri.....	33
<b>Şekil 4.21</b> 400°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi.....	35
<b>Şekil 4.22</b> 410°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi.....	35
<b>Şekil 4.23</b> 425°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi.....	36
<b>Şekil 4.24</b> 275°C'de katalizörlü ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdeleri.....	36
<b>Şekil 4.25</b> 315°C'de katalizörlü ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdeleri.....	37
<b>Şekil A.1</b> Reaksiyon mertebesinin bulunması (a) n=1, (b) n=2.....	43
<b>Şekil B.1</b> ALS-1B katalizörü kullanıldığında elde edilen ürünlerin gaz kromatografisi .....	44

## ÖZET

Toplum tarafından oluşturulan plastik atık miktarı hızla artmaktadır. Bu atıkların doğadaki çözünürlüğünün yok denecek kadar az olması, hükümetleri ve çevre örgütlerini bu atıklar konusunda ciddi önlemler almaya yöneltmektedir. Gömerek veya yakarak yok etme yöntemleri çok doğru yöntemler değildir, çünkü plastik atıklar toprağa gömüldükleri zaman bu atıkların bozunması sonucu ortaya çıkan ürünler gömüldükleri alanda toprağı kirletebilmektedirler, diğer yandan bu atıklar yakıldıkları zaman atmosfere zehirli gaz salınmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, plastik atıklarının geri kazanım yönteminin, kirlilik probleminin çözümüne daha fazla katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Isıl yolla katalizörsüz veya katalizörlü ortamda bozundurma bu yöntemlerden ikisidir.

Bu çalışmada, saf ve alüminyum içerikli mezogözenekli malzemeler, *MCM-tipi* ve *SBA-tipi*, sentezlenerek ve karakterize edilerek polipropilenin bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Alüminyum içeren SBA-tipi katalizörlerin dışındakiler hidrotermal sentez yöntemiyle, alüminyum içeren SBA-tipi katalizörler ise emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat, alüminyum kaynağı olarak ise alüminyum izopropoksit kullanılmıştır. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olup, tip IV izoterm davranışı göstermiştir. EDS sonuçlarına göre, düşük alüminyum derişimlerinde MCM-tipi malzemelerde alüminyumun yapıya daha etkin bir şekilde girdiğı görülmüştür. Diğer yandan, SBA-tipi malzemelerde, her koşulda, alüminyumun yapıya verimli bir şekilde girdiğı görülmüştür. <sup>27</sup>Al MAS NMR sonuçları, sentezlenen katalizörlerin yapısındaki alüminyumun tetrahedral alüminyum ve oktahedral alüminyum olarak bulunduğunu göstermektedir.

İlk adım olarak, sentezlenen bu katalizörlerin polipropilenin bozunmasındaki aktiviteleri termal analiz cihazında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katalizörlü ortamda polimerin bozunma sıcaklığında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Alüminyum içeren *MCM-tipi* katalizörler kullanıldığında, reaksiyonun aktivasyon enerjisi 172 kJ/mol' den 68-126 kJ/mol değerine, alüminyum içerikli *SBA-tipi* katalizörler kullandığında ise bu değer 51-89 kJ/mol aralığına düşmüştür.

Katalizörlü ortamda, ağır hidrokarbonlar parçalanarak küçük moleküllere dönüşmüş ve etilen seçiciliğı artmıştır. Buna ilaveten, katalizörlü ortamda bütan gazı oluşumu, katalizörsüz ortama göre etkin bir şekilde artmıştır. SBA-tipi katalizörler C<sub>14</sub>'den küçük moleküllere daha çok seçicilik göstermiştir. Son olarak, alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanıldığında, heptan seçiciliğı diğer ürünlere göre çok daha yüksek çıkmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Piroлиз, Katalitik Parçalanma, Polipropilen, Mezogözenekli Malzemeler, MCM-41, SBA-15, Termal Analiz



## ABSTRACT

The total amount of plastic wastes produced by our society has been growing rapidly. The low biodegradability of those creates a serious environmental problem that is directing the governments and environmental agencies to take serious measures to solve the plastic wastes' problem. Landfilling or incineration of these wastes are not the right solutions, because the former has the danger of leaching and soil impregnation of its degradation products and the latter produce air pollution problems due to the possible emissions of toxic gases. An alternative approach to the solution of problem caused by these wastes is the recycling of them by chemical recovery. Thermal non-catalytic or catalytic degradation of waste plastics are two of these methods.

In this study, pure and aluminum containing ordered mesoporous materials *MCM-type* and *SBA-type*, were synthesized and characterized using different aluminum loadings in order to be tested in catalytic degradation of polypropylene. These catalysts, except aluminum containing SBA-type catalysts, were synthesized by hydrothermal synthesis method. Aluminum containing SBA-type catalysts were synthesized by impregnation method. Tetraethyl orthosilicate was used as the Si source and aluminum isopropoxide was used as the Al source. It was observed that these materials had high surface areas and exhibited isotherms of Type IV. In MCM-type materials, the aluminum incorporated more effectively into the structure at low concentrations but not effectively at high concentrations. On the other hand, in SBA-type catalysts, the aluminum incorporation into structure was very effective.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the catalysts exhibited a mixture of tetrahedral and octahedral aluminum.

As an initial step, the activation energy value of pyrolysis reaction in the presence of synthesized catalysts was determined by the help of a thermal analyser and these TGA results showed a marked reduction in the degradation temperature. In the case of using aluminum containing MCM-type materials, the activation energy values decreased to about 68-126 kJ/mol. On the other hand, when aluminum containing SBA-type catalysts were used, the activation energy values decreased from 172 kJ/mol to a value in the range of 51 – 89 kJ/mol.

Heavier molecules degraded into lighter hydrocarbons in the presence of catalysts and they gave high ethylene selectivity among the gaseous products. Additionally, butane selectivity increased with the use of catalysts. SBA-type catalysts showed higher selectivity to lighter hydrocarbons (<C<sub>14</sub>). Heptane selectivity among the liquid products was high when aluminum isopropoxide was used in the synthesis of catalysts.

**Keywords:** Pyrolysis, Catalytic Thermal Degradation, Polypropylene, Mesoporous Materials, MCM-41, SBA-15, Thermal Analysis

## 1. GİRİŞ

*Polimer* (Yunanca: *poli* "çok", *meros* "parça"; *çok parçalı* anlamında ), monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimerlere, homopolimer, en az iki farklı tip monomerden oluşan polimere ise kopolimer denir. Doğal polimer olarak sayabileceğimiz kehribar, doğal kauçuk, selüloz ve asfalt yüzyıllardır insanoğlu tarafından kullanılmaktadır. Biyolojik proseslerde oldukça önemli roller oynayan, proteinler ve nükleik asitler biyopolimer sınıfına girerken, bakalit, polivinil klorür (PVC), naylon gibi polimerler ise sentetik polimer sınıfına girmektedir [BILLMEYER, 1984].

Polimerin tarihine kısaca bir bakacak olursak; Kızılderililer, sıvı olan kauçuğun özsuyu ile ayaklarını kaplarken, havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlardı. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamaz hale gelip sıvı halden katı duruma geçerler, ancak bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde, küçük moleküller hareket edebilirlerdi. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle, bu yapı kısmen katı, kısmen sıvı gibi davranmaktadır ve bu madde kauçuk olarak adlandırılmıştır. Havadaki oksijen, moleküllerin ilk olarak birbirine bağlanmasını sağlarken bir süre sonra, zincirlerini kesmeye, yapıyı bozmaya başlar bu da kauçuk ayakkabının bir gün içerisinde dağılmasına neden olurdu. Çinliler'in 1400'lü yıllarda yaptıkları, balmumuna daldırılmış kumaştan şemsiye, daha sonra "Direkt Kaplama" olarak isimlendirilecek işlemin tarihteki ilk uygulamasıdır. Kumaşın tamamen farklı bir malzemeye kaplanarak işlevini daha iyiye götürme fikri böyle oluşmuştur. Bugün kullandığımız PVC ve poliüretan gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretilmiştir. Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretmiştir. 1849 yılında, Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etmiştir. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir, fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştır. Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868'de, Amerika'da, John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu, nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdir. 1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretilmiştir. Takip eden yıllarda 1. Dünya savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini üretmişlerdir. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdır. 1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya atmış ve deneysel olarak ispatlamıştır. İşte bu tarihten sonra, polimer kimyası dünyada bir devrim yaratmıştır. 1960'lı yıllarda kumaş ve plastik özelliklerini aynı anda içeren bir yapıdan bahsedilmeye başlanmıştır. Yüzeye doğal deri görünümü verirken, sağlamlığını ise kumaş ile sağlamıştır. Bu yıllarda "Transfer Kaplama" ortaya çıkmıştır. Teknolojinin ve malzeme bilgisinin gelişimiyle suni deri uygulamaları bugünkü halini almıştır [BILLMEYER, 1984; ROSEN,1993].

Polimerlerin birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bunlara örnek vermek gerekirse, polietilen; kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları, paketlenme ve ambalaj filmlerinde, polipropilen(PP); levha ve

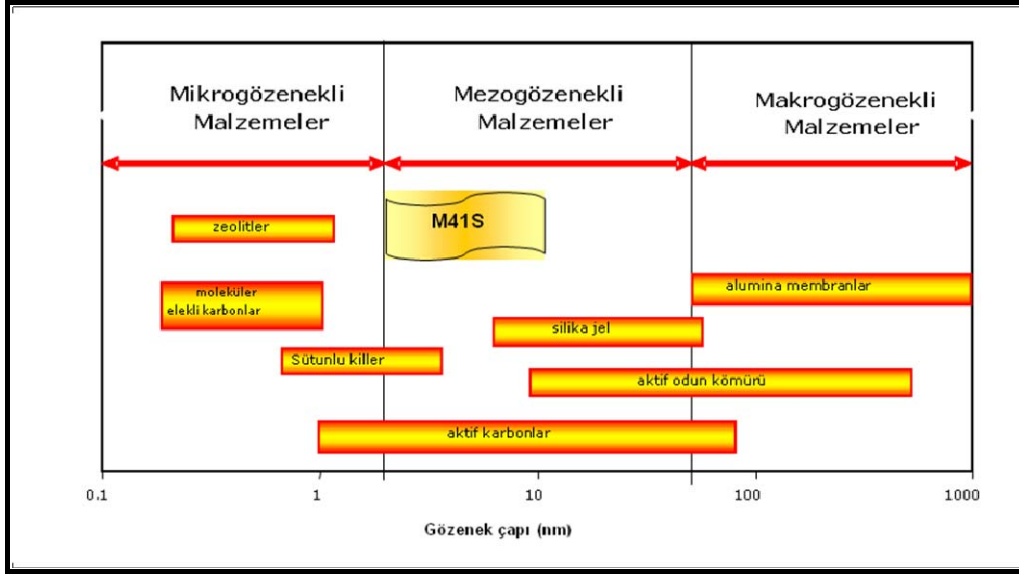
tabakalarda, elektronik alet parçaları ve tıbbi malzemelerde kullanılmaktadır. Bu örnekleri daha da çoğaltacak olursak; polistiren (PS) UV ışınlarına ve asit alkali ve tuzlara karşı direnç göstermesi, ayrıca işleme kolaylığından dolayı, izolasyon malzemelerinde, ince kenarlı kaplarda, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler ve otomobil parçalarında kullanılmaktadırlar. Poliüretanlar, iyi kimyasal, fiziksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı roket yakıt bileşeni olarak ve izolasyon malzemelerinde kullanılmaktadırlar.

Ancak, plastiklerin kullanım alanları yaygınlaştıkça bunların tüketimi de hızla artmakta, bu tüketim sonucunda oluşan atıklar ciddi boyutta çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için depolama, yakma ve geri dönüşüm gibi çeşitli imha yöntemleri önerilmektedir. Depolama ve yakarak yok etme yöntemlerinin bir takım dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar, uygun ekonomik ve güvenli depolama alanlarının teminindeki zorluklar ve yakma sonucu ortaya çıkan bir takım zehirli gazların atmosfere verdiği zararlarıdır [UÇAR, 2002; WILLIAMS, 2004; MARCILLA, 2007]. Bu yüzden, plastiklerin katalizörsüz veya katalizörlü ortamda ısı yoluyla parçalanarak monomerlerine, çeşitli yakıtlara ve/veya petrokimya sanayi için gerekli olan kimyasallara dönüştürülmesi, plastik atıkların oluşturduğu kirlilik probleminin çözümü için diğer yöntemlere alternatif olarak düşünülmektedir [GARFORTH, 1997]. Katalizörsüz ortamda ısı yoluyla parçalanma yönteminde, elde edilen ürünler genelde düşük kalitedirler. Yüksek kalitede sıvı yakıt ve/veya petrokimya sanayi için gerekli olan birtakım değerli kimyasalların üretimi için, bu reaksiyonda elde edilen ürünler katalitik reaktöre gönderilmek zorundadır. Ayrıca bu yöntem, 500°C'den fazla, yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirmektedir [UÇAR, 2002; LIN, 2005]. Diğer yandan, katalizörlü ortamda ısı yoluyla parçalanma yönteminde polimer direkt olarak katalizörle temas ettirilerek daha yüksek kalitede ürünler elde edilmektedir. Böylece, bir önceki yöntemde olduğu gibi elde edilen ürünlerin ikinci bir işlemde geçirilmesine gerek kalmamaktadır. Bu tip parçalanma reaksiyonlarında genelde amorf  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , çeşitli gözenekli malzemeler (zeolit, MCM-41, SBA-15, vb.) kullanılmaktadır [AGUADO,1997; SERRANO, 2000].

IUPAC tanımlamasına göre, gözenekli malzemeler üç gruba ayrılmaktadır [WEITKAMP,2000]:

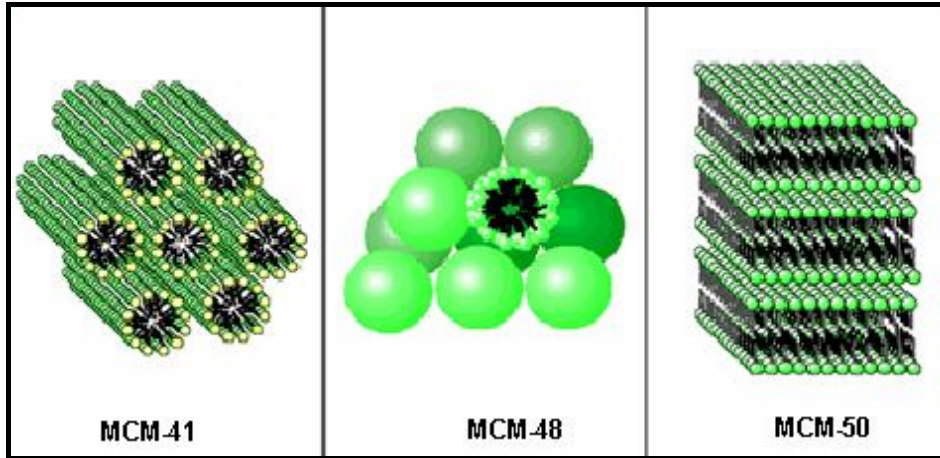
- a) Mikrogözenekli malzemeler: gözenek çapları 2 nm'den küçük olanlar,
- b) Mezogözenekli malzemeler: gözenek çapları 2 ila 50 nm arası olanlar,
- c) Makrogözenekli malzemeler: gözenek çapları 50 nm'den büyük olanlar.

Gözenek boyutlarına göre malzemeler Şekil 1.1'de verilmiştir. Amorf silika, anorganik jeller, zeolit gibi kristal malzemeler mikrogözenekli malzemeler sınıfına girmektedirler. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılanı, birtakım avantajlı özelliklerinden dolayı, zeolitlerdir. Ancak, bu malzemelerin gözenekleri küçük olduğundan, bunlar üzerinde büyük molekül içeren reaksiyonları yürütmede zorluklar yaşanmaktadır [OYE, 2001]. Bundan dolayı, daha büyük gözeneklere sahip malzemelerin geliştirilmesi için sürekli araştırmalar yapılmış ve bu araştırmalar sonucunda, 1992 yılında ExxonMobil Araştırma grubu tarafından gözenek boyutları 2 ila 50 nm arasında olan ve **M41S** olarak adlandırılan mezogözenekli malzemeler geliştirilmiştir [BECK, 1992; KRESGE, 1992].



**Şekil 1.1** Gözenek boyutlarına göre gözenekli malzemeler

$\text{SiO}_2$  bazlı bu malzeme grubunun üç önemli üyesi vardır: tek boyutlu, hegzagonal gözenek yapısına sahip *MCM-41*; üç boyutlu, kübik gözenek yapısına sahip *MCM-48* ve stabil olmayan katmanlı bir yapıya sahip *MCM-50*. Bu malzemelerin yapıları Şekil 1.2'de verilmiştir.

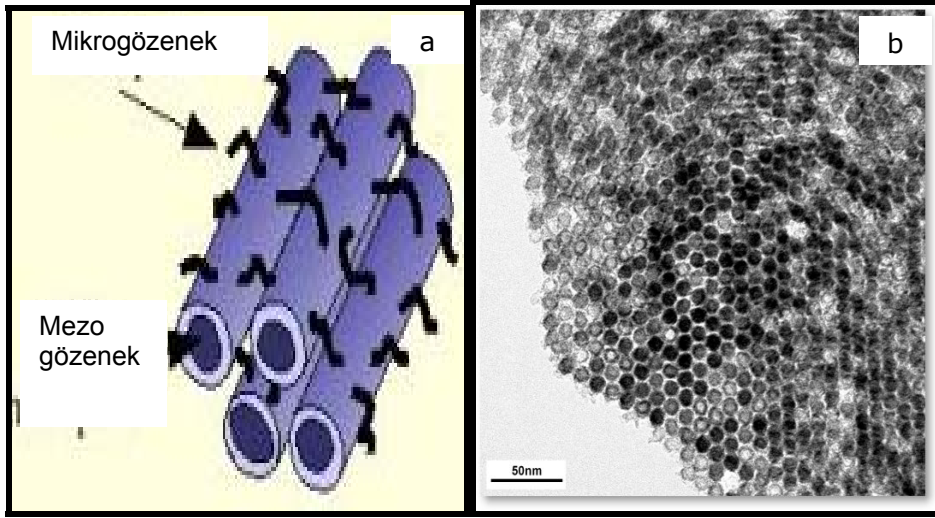


**Şekil 1.2** *M41S* grubunun önemli üyeleri

Bu malzemeler içinde, esnek sentez koşulları ve yüksek yüzey alanı, dar bir gözenek çapı dağılımına sahip olması gibi birtakım avantajlarından dolayı, en popüler olanı *MCM-41*dir. Ancak, bu malzemenin katalitik reaksiyonlarda verimli olabilmesi için yapısına  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+5}$ , vb. gibi metal iyonlarının sokulması gerekir. Bu tip metaller malzemeyi daha verimli hale getirdiği gibi, bunların asitliğini, iyon değiştirme kapasitesi gibi özelliklerini de arttırmaktadırlar [OYE, 2001; GÜÇBİLMEZ, 2004].

*M41S* ailesine mensup katalizörler birçok reaksiyon için iyi birer seçim olmalarına rağmen, bu malzemelerin, gözenek duvarları çok ince olduğu için, termal ve hidrotermal kararlılıkları oldukça

düşüktür [VINU, 2004]. Bu durumun üstesinden gelmek için, Zhao ve arkadaşları 1998 yılında, **Santa Barbara Asit (SBA)** adını verdikleri, mezogözenekli ve *M41S* ailesine ait malzemelere göre termal ve hidrotermal kararlılıkları daha yüksek olan malzemeleri geliştirmişlerdir [ZHAO, 1998; ZHAO, 1998]. Bu malzemeler, yüzey aktif maddesi iyonik olmayan kopolimerler kullanılarak asidik ortamda üretilmektedir. Bunlar içerisinde en popüler olanı SBA-15'dir (Şekil 1.3). Bu malzeme, yüksek yüzey alanı, geniş gözenek çapına ve kalın gözenek duvarına sahiptir.



**Şekil 1.3** (a) SBA-15'in şematik gösterimi, (b) SBA-15'in TEM fotoğrafı

## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Polipropilenin (PP) katalitik indirgenmesi konusunda literatürde az sayıda çalışma vardır. Literatürde daha çok polietilen (PE) ve polistirenin (PS) ısı yoluyla katalizörsüz ve katalizörlü bozundurulması çalışılmıştır.

*Ohkita ve ark.*(1993) polietileni silika-alümina katalizörü kullanarak bozundurmuşlar ve katalizörlerin asitlik kuvveti ile kullanılan katalizör miktarının oluşan ürünler üzerine etkisini incelemişlerdir. Asitlik kuvveti arttıkça son ürün olarak oluşan gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonları) miktarının arttığı, sıvı (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> hidrokarbonları) miktarının azaldığını ayrıca sıvı miktarın azalmasına rağmen içinde bulunan aromatiklerin oranının arttığını gözlemlemişlerdir.

*Sharratt ve ark.* (1997) akışkan yataklı reaktörde, yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) bir çeşit zeolit olan HZSM-5 katalizörünü kullanarak bozundurulmasını çalışmışlar ve sıcaklık, YYPE/katalizör miktarı oranı gibi parametrelerin bu sistem üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklık artışı ile ürün olarak oluşan gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) miktarının arttığını, sıvı (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir. YYPE/katalizör oranının miktarını arttırdıkça ise tam tersi bir durum gözlenmiştir.

*Puente ve ark.* (1998) değişik asidik katalizörler kullanarak polistirenin bozundurulmasını çalışmışlardır. Bu katalizörler ZSM-5, mordenit ve Y zeolittir. ZSM-5 katalizörü kullanıldığında, diğerlerine göre, yüksek miktarda aromatik bileşik (benzen, stiren, toluen vb.) oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu katalizör kullanıldığında, kömür oluşumunun en az, mordenit kullanıldığında ise çok fazla miktarda kömürün oluştuğu gözlenmiştir.

*Manos ve ark.* (2000) değişik zeolit katalizörler (Y, US-Y, β, mordenit ve ZSM-5) kullanarak PE'nin bozundurulmasını çalışmışlardır. Son ürün olarak oluşan hidrokarbonlar C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> aralığındadır. US-Y, Y ve β zeolitleri kullanıldığında, alkan oluşumu daha fazladır ancak mordenit ve ZSM-5 kullanıldığında alken oluşumu ağır basmaktadır ve bütün katalizörlerde oluşan aromatik miktarı çok düşük seviyededir.

*Walendziewski ve Steininger* (2001) yaptıkları çalışmada, atık PE ve PS'i ısı yoluyla hem katalizörsüz hem de katalizörlü olarak bozundurmuşlar ve bu iki yöntemle elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Buna göre, katalizörlü ortamda daha düşük sıcaklıkta, daha yüksek ürün dönüşümü elde edilmiştir.

*Takuma ve ark.*(2001) yaptıkları çalışmada PE ve PP'i ısı yoluyla hem katalizörsüz hem de katalizörlü ortamda bozundurmuşlar ve elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Katalizörsüz ortamda

yapılan deneylerde genellikle yüksek ağırlıklı hidrokarbonlar elde edilirken, katalizörlü ortamda yapılan deneylerde aromatik bileşik bakımından zengin, daha düşük ağırlıklı hidrokarbonlar elde edilmiştir.

*Van Grieken ve ark.* (2001) düşük ve yüksek yoğunluklu polietilenin katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki bozunmasını çalışmışlardır. Katalizör olarak HZSM-5 ve HY zeolitleri ile amorf  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , aktif kömür ve MCM-41 kullanmışlardır. Düşük yoğunluklu polietilenin bozunma reaksiyonunda en iyi sonucu MCM-41 katalizörü vermiştir. Öte yandan, yüksek yoğunluklu polietilenin bozunması sonucu oluşan ürünlerin, düşük yoğunluklu polietilenin bozunması sonucu oluşan ürünlerden daha iyi kalitede olduğu gözlemlenmiştir.

*Lee ve ark.*(2002) PS'i değişik katalizörler kullanarak bozundurmışlar ve bu katalizörlerin performanslarını karşılaştırmışlardır. Ayrıca katalizör asitliğinin, reaksiyon sıcaklığının ve reaktörde alıkonuş süresinin reaksiyon sonunda oluşan aromatiklerin dağılımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Alıkonma süresi ve asitliğin artırılması ile son ürünlerden biri olan etilbenzen miktarının arttığı, sıcaklığın artırılması ile de stiren monomerinin miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

*Williams ve Bagri* (2004) sabit yataklı reaktörde yaptıkları çalışmada katalizör sıcaklığının, reaktöre yüklenen katalizör miktarının PS'nin katalitik bozunması ile elde edilen ürünler üzerine olan etkisini incelemişler, katalizör sıcaklığı ve yüklenen katalizör miktarının artırılması ile ürün olarak oluşan gazların(metan, etan, propan, butan) miktarının arttığı ancak oluşan aromatik miktarının azaldığı gözlemlenmiştir.

*Marcilla ve ark.* (2006), yaptıkları çalışmada düşük yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistireni, HZSM-5 ve farklı Al/Si oranlarına sahip mezogözenekli alüminasilikat (MCM-41) katalizörlerini kullanarak parçalamışlardır. Bu reaksiyonlar sonucunda MCM-41 katalizörünün polipropilenin parçalanmasında, diğerlerine göre oldukça aktif olduğu, HZSM-5 katalizörünün ise düşük yoğunluklu polietilenin parçalanmasında daha aktif olduğu gözlemlenmiştir.

*Faravelli ve ark.*(1999 ve 2003) atık PE ve PS'in bozundurulmasının kinetik modellemesini çalışmışlardır. Daha önceki çalışmamızda (*Sezgi*, 1998), PE'in molekül ağırlığı dağılımının zaman ve sıcaklığa göre değişimi incelenerek, kütle transferini, buhar-sıvı dengesini ve zincir bölünme prosesleri kullanılarak ve sürekli karışımlar için reaksiyon kinetiği (continuous mixture kinetics) yaklaşımını kullanarak matematiksel model geliştirilip, reaksiyon kinetiği parametreleri bulunmuştur. Sürekli karışımlar için reaksiyon kinetiği kavramı plastiğin, ısıl bozunması sürecinde molekül ağırlığı dağılımının zamana göre nasıl değiştiğini tanımlamak için uygulanmıştır. Bu yaklaşım molekül ağırlığı dağılımındaki değişimi analiz etmek için etkili, basit bir yöntemdir.

*Ishihara ve ark.*(1989) tüp reaktörde, alümina-silika katalizör kullanarak PP'nin bozunmasını çalışmışlardır. İndirgenen PP'nin molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmış, kullanılan katalizör miktarı ile oluşan ürünlerin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir.

*Ballice ve ark.*(2002) PP'nin pirolizini katalizörsüz çalışarak termogravimetrik analiz yöntemini kullanarak görünür kinetik parametrelerini belirlemişler ve ürünlerin fonksiyonel grupları hakkında bilgi edinmişlerdir.

*Sakata ve ark.*(1996) yaptıkları çalışmada PP'i hem katalizörsüz, hem de silika-alümina katalizörü kullanarak bozundurmuşlar, katalizörlü ortamda oluşan sıvı fazdaki ürünlerin miktarının katalizörsüz ortama göre arttığını, öte yandan her iki ortamda da oluşan gaz fazındaki ürünlerin miktarının değişmediğini gözlemlemişlerdir.

*Aguado ve ark.*(1997) yaptıkları çalışmada asidik karakterli bir katalizör olan MCM-41 kullanarak PE ve PP'i bozundurmuşlar ve elde ettikleri sonuçları ZSM-5 ve silika-alümina katalizörlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlardır. PE'nin bozundurulmasında, MCM-41 diğer iki katalizöre göre daha düşük aktivite göstermiş, diğer yandan PP'in bozundurulmasında tam tersi bir durum gözlemlenmiştir.

*Cardona ve Corma* (2000) yarı kesikli karıştırmalı reaktörde, PP'in zeolit, alümina-silika ve FCC katalizörü kullanılarak bozundurmasını çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda alümina-silika katalizörünün daha aktif olduğu ancak FCC katalizörünün de iyi bir seçenek olabileceği gözlenmiştir.

*Cardona ve Corma* (2002) yarı kesikli karıştırmalı reaktörde, zeolit ve FCC (fluid catalytic cracking) katalizörü kullanarak PP'in bozunmasını çalışmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda PP'in indirgenerek dizel yakıt, gazyağı ve benzine dönüşümü hesaplanmış ve %50'nin üzerinde dönüşüm olduğu görülmüştür.

*Kim ve ark.*(2002) yaptıkları çalışmada, PP'i yarı-kesikli reaktörde değişik şekillerde muamele edilmiş klinoptilolit katalizörünü kullanarak bozundurmuşlardır. Katalizörlü ortamda yapılan deneylerde oluşan ürünlerin, katalizörsüz ortamda ısı yoluyla bozundurma sonucu oluşan ürün dağılımından daha dar bir aralıkta oluştuğunu, ayrıca reaksiyon sıcaklığını arttırdıkça PP'nin daha küçük karbonlu bileşenlere indirgendiğini gözlemlemişlerdir.

*Lin ve ark.*(2005) akışkan yataklı reaktörde yaptıkları çalışmada, polipropileni değişik zeolit katalizörler (HZSM-5, HUSY, HMOR) ve mezogözenekli MCM-41 katalizörünü kullanarak bozundurmuşlar ve elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. HZSM-5 kullanıldığında elde edilen ürün dağılımının çoğu olefinlerden, %60'ı C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> aralığında olmak üzere, oluşmaktadır. Ancak HMOR ve HUSY katalizörleri kullanıldığında parafin ağırlıklı (çoğunluğu izobütandan oluşan) ürün dağılımı elde edilmiştir. MCM-41 kullanıldığında ise olefin içeriği zengin C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> aralığında ürün dağılımı elde edilmiştir.

*Kaminsky ve ark.* (2007) polipropilenin piroliz reaksiyonunda Lewis asitleri ve Ziegler-Natta katalizörlerinin etkisini çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, katalizörlü ortamda, piroliz sıcaklığı



100°C civarına düşmüştür. Ayrıca oluşan gaz ürün miktarının ortamdaki katalizör miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir.

Yapılan bu literatür araştırmasından da görüldüğü üzere, polipropilenin mezogözenekli katalizörler (AIMCM-41, AISBA-15) üzerindeki bozunmasına yönelik çalışmalar az bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı, bu çalışmada hedeflenen amaçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Farklı alüminyum yüklemelerinde AIMCM-41 ve AISBA-15 katalizörleri sentezlemek ve sentezlenen bu malzemelerin karakterizasyonunu yapmak,
- Polipropilenin parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisini termal analiz cihazı kullanarak bulmak,
- Piroliz sistemini tasarlayıp, kurmak ve bu sistemde sentezlenen katalizörlerin polipropilenin parçalanması sonucu ortaya çıkan ürünler üzerindeki etkisi hakkında bilgi edinmektir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, alüminyum içerikli MCM ve SBA tipi katalizörler sentezlenmiş ve bu malzemelerin karakterizasyon çalışması yapılmıştır. İkinci bölümde, sentezlenen katalizörler, reaksiyon ortamına konularak polipropilenin parçalanma reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi, termal analiz cihazı yardımıyla bulunmuştur. Son bölümde ise, termal analizde en iyi sonuç veren katalizörler seçilerek, tasarlanan polimer parçalanma reaksiyon sisteminde parçalanma deneyleri yapılarak, bu katalizörlerin polipropilenin parçalanması sonucu oluşan ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir.

#### 3.1 Katalizörlerin Sentezlenmesi

##### 3.1.1 Mezogözenekli MCM-41 Katalizörünün Sentezi (Doğrudan Sentez)

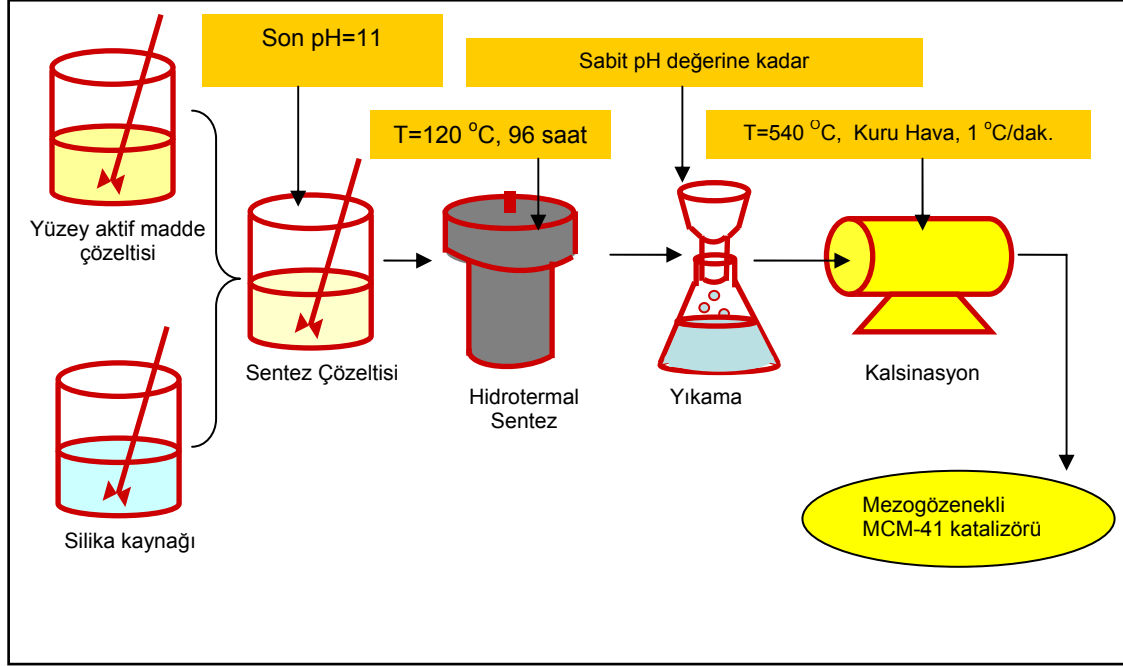
Polipropilenin katalitik olarak parçalanma reaksiyonunda kullanılacak olan mezogözenekli MCM-41 katalizörü, Şener ve arkadaşlarının (2006) sentez reçetesi temel alınarak hazırlanmıştır.

##### ***Kullanılan Kimyasallar***

- Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr),  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$  (Yüzey aktif madde)
- Tetraetil ortosilikat (TEOS),  $C_8H_{20}O_4Si$  (Silika kaynağı)
- NaOH, 1M
- Deiyonize su

##### ***Metot***

Katalizörün sentezi sırasında takip edilen basamaklar Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1** Mezögözenekli alüminasilikat katalizörlerin sentezinde takip edilen sentez basamakları

Sentezin ayrıntıları aşağıda verilmiştir:

#### **Sentez çözeltisinin hazırlanması**

13,2 gram yüze aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra silika kaynağı eklenir ve karışmaya bırakılır. Daha sonra, elde edilen çözeltinin pH'ı 11 olacak şekilde NaOH eklenir (bazık yol) ve elde edilen malzeme "MCM-41T" olarak adlandırılır.

#### **Hidrotermal sentez**

Bir saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözelti teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat süreyle 120°C'de fırınlanır.

#### **Yıkama**

96 saatin sonunda elde edilen malzeme süzülerek katı kısmı ayrılır ve ayrılan bu katı kısım deiyonize suyla yıkanır. Bu işleme yıkama suyunun pH'ı sabitlenene kadar devam edilir. Yıkama işleminden sonra elde edilen katı malzeme vakum altında 40°C'de kurutulur.

#### **Kalsinasyon**

Son olarak, kurutulan malzeme 540°C'de 8 saat süreyle, üzerinden kuru hava geçirmek suretiyle, kalsine edilir.

#### **3.1.2 Emdirme Yöntemi ile AIMCM-41 Katalizörünün Hazırlanması**

Emdirme yöntemi ile alüminyum içeren MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Burada alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılmıştır. Bu yöneme göre, daha önce

hazırlanan saf **MCM-41** (*MCM-41T*) katalizöründen belli bir miktar alınarak öncelikle 120°C’de vakum altında 2 saat süreyle bekletilir, daha sonra fırından alınarak desikatörde soğumaya bırakılan bu malzeme tartılarak üzerine belli miktar deiyonize su eklenerek 2 saatlik karışmaya bırakılır. Son olarak ise, hazırlanan alüminyum izopropoksit çözeltisi bu karışımın üzerine ilave edilerek, oda sıcaklığında 24 saatlik karışmaya bırakılır. 24 saatlik karışmanın sonucunda, ısıtıcı açılarak karışımın içindeki su yavaşça buharlaştırılır. Suyu tamamen buharlaştırıldıktan sonra elde edilen katı malzeme 120°C’de vakum altında 24 saat süreyle bekletilir. Hazırlanan bütün katalizörlerin çözeltideki Al/Si oranı Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1** AIMCM-41 katalizörlerinin Al/Si oranları

Örnek Adı	Al/Si (çözeltideki)
<i>AIMCM41-1</i>	0.50
<i>AIMCM41-2</i>	0.25
<i>AIMCM41-4</i>	0.10
<i>AIMCM41-3</i>	0.03

### 3.1.3 Doğrudan Sentez Yöntemi ile AIMCM-41 Katalizörünün Hazırlanması

13,2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra silika kaynağı eklenir ve karışmaya bırakılır. Silika kaynağının eklenmesinden sonra elde edilen çözeltiliye, belli miktarda alüminum izopropoksit eklenerek 1 saatlik karışmaya bırakılır. Bir saatin sonunda elde edilen çözeltinin pH’ını 2 civarına düşürmek için ortama 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damla damla eklenir ve gene 1 saatlik karışmaya bırakılır. Daha sonra, elde edilen çözelti teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat süreyle 120°C’de fırınlanır.

96 saatin sonunda elde edilen malzeme süzülerek katı kısmı ayrılır ve ayrılan bu katı kısım deiyonize suyla yıkanır. Bu işleme yıkama suyunun pH’ı sabitlenene kadar devam edilir. Yıkama işleminden sonra elde edilen katı malzeme vakum altında 40°C’de kurutulur. Daha sonra, kurutulan malzeme 540°C’de 8 saat süreyle, üzerinden kuru hava geçirmek suretiyle, kalsine edilir. Hazırlanan bütün katalizörlerin çözeltideki Al/Si oranı Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2** Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan AIMCM-41 katalizörlerinin Al/Si oranları

Örnek Adı	Al/Si (çözeltideki)
Al-1B	1.00
Al-0.5B	0.50
Al-0.1B	0.10
Al-0.03B	0.03

### 3.1.4 Mezogözenekli SBA-15 Katalizörünün Sentezi (Doğrudan sentez)

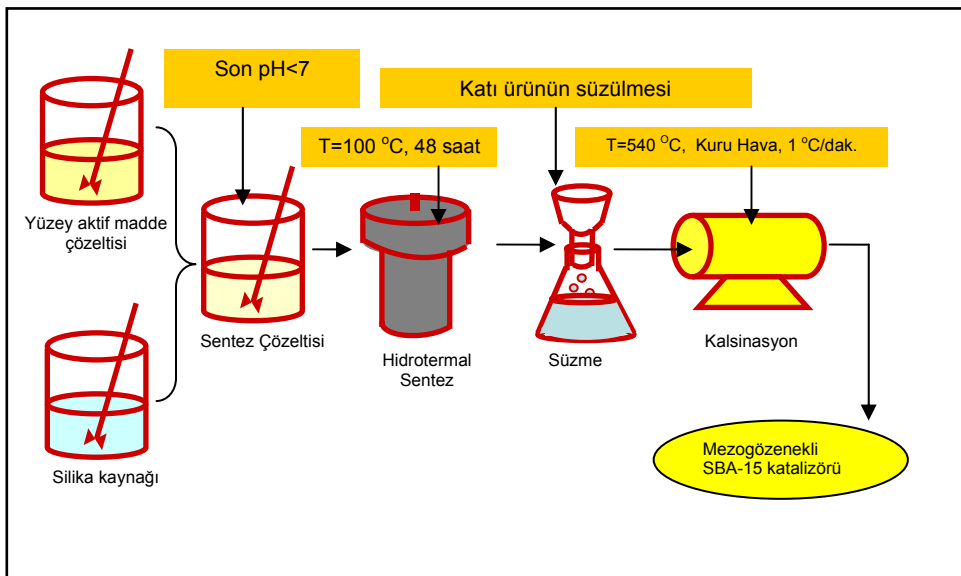
Polipropilenin katalitik olarak parçalanma reaksiyonunda kullanılacak olan MCM-41 katalizörüne ilaveten mezogözenekli SBA-15 katalizörü, iki farklı sentez reçetesi temel alınarak hazırlanmıştır [MIRJI, 2005; FULVIO, 2005].

#### **Kullanılan Kimyasallar:**

- Tri-blok kopolimer poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit) (Yüzey aktif madde)
- Tetraetil ortosilikat (TEOS),  $C_8H_{20}O_4Si$  (Silika kaynağı)
- HCl, 2M
- Deiyonize su

#### **Metot:**

Katalizörün sentezi sırasında takip edilen basamaklar Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2** Mezogözenekli SBA katalizörlerin sentezinde takip edilen sentez basamakları

Sentezin ayrıntıları aşağıda verilmiştir:

### **Sentez çözeltisinin hazırlanması**

4 gram yüzey aktif madde, 120 ml HCl (2M) içerisinde 4 saat boyunca 40°C'de karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilir. Daha sonra ise silika kaynağı eklenir ve 2 saatlik karışmaya bırakılır. Elde edilen malzeme "SBA-15" olarak adlandırılır.

### **Hidrotermal sentez**

İki saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözelti teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 48 saat süreyle 100°C'de fırınlanır.

### **Süzme**

48 saatin sonunda elde edilen malzeme süzülerek katı kısmı ayrılır ve elde edilen katı ürün 80°C'de kurutulur.

### **Kalsinasyon**

Son olarak, kurutulan malzeme 540°C'de 8 saat süreyle, üzerinden kuru hava geçirmek suretiyle, kalsine edilir.

### **3.1.5 Emdirme Yöntemi ile Al-SBA-15 Katalizörünün Hazırlanması**

Emdirme yöntemi ile alüminyum içeren SBA-15 katalizörü hazırlanmıştır. Burada alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit ( $C_9H_{21}AlO_3$ , Merck) kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, daha önce hazırlanan SBA-15 katalizöründen belli bir miktar alınarak öncelikle 120°C'de vakum altında 2 saat süreyle bekletilir, daha sonra fırından alınarak desikatörde soğumaya bırakılan bu malzeme, tartılarak üzerine belli miktar deiyonize su eklenerek 2 saatlik karışmaya bırakılır. Daha sonra, hazırlanan alüminyum izopropoksit çözeltisi bu karışımın üzerine eklenerek, oda sıcaklığında 24 saatlik karışmaya bırakılır. 24 saatlik karışmanın sonucunda, ısıtıcı açılarak karışımın içindeki su yavaşça buharlaştırılır. Suyu tamamen buharlaştırdıktan sonra, elde edilen katı malzeme 120°C'de vakum altında 24 saat süreyle bekletilir. Al/Si oranı 1, 0,5, 0,2, 0,1 ve 0,03 olacak şekilde ALS-1B, ALS-0.5B, ALS-0.2B, ALS-0.1B ve ALS-0.03B katalizörleri hazırlanmıştır.

### **3.1.6 Emdirme Yöntemi ile Heteropoliasit İçeren SBA-15 (TPA/SBA-15) Katalizörünün Hazırlanması**

Emdirme yöntemi ile heteropoliasit içeren SBA-15 katalizörü hazırlanmıştır. Burada heteropoliasit kaynağı olarak, bir çeşit heteropoliasit olan, tungstofosforik asit ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , Acros) kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, daha önce hazırlanan SBA-15 katalizöründen belli bir miktar alınarak öncelikle 120°C'de vakum altında 2 saat süreyle bekletilir, daha sonra fırından alınarak desikatörde soğumaya bırakılan bu malzeme, tartılarak üzerine belli miktar deiyonize su eklenerek 2 saatlik karışmaya bırakılır. Daha sonra ise, hazırlanan tungstofosforik asit çözeltisi bu karışımın üzerine

eklenerek, oda sıcaklığında 24 saatlik karışmaya bırakılır. 24 saatlik karışmanın sonucunda, ısıtıcı açılarak karışımın içindeki su yavaşça buharlaştırılır. Suyu tamamen buharlaştırıldıktan sonra elde edilen katı malzeme 120°C'de vakum altında 24 saat süreyle bekletilir. Burada hazırlanan katalizörün W/Si oranı 0,25 olarak alınmış ve *TPA/SBA25* olarak adlandırılmıştır.

### **3.2 Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu**

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunda bir çok yöntem kullanılarak yapılmıştır. Bunlar; X-ışını kırınım difraktometresi, BET yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı, nükleer magnetik rezonans, geçirimli elektron mikroskobu(TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisidir (EDS).

#### **3.2.1 X-ışını Kırınım Ölçeri (XRD)**

Sentezlenen malzemelerin kristal faz yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınım ölçeri kullanılarak X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri, 1,5406 Angström dalga boylu, bakır tüplü, 0,01 goniometre hızıyla, 1 ile 10° kırınım açısı aralığında, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku D/MAX2200 marka X-ışını kırınım ölçeriyle alınmıştır.

#### **3.2.2 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Ölçümü**

Katalizörlerin tek nokta yüzey alanları Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Monosorb cihazıyla, malzemelerin ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimleri ise bölümümüzde bulunan Micromeritics Gemini V1 cihazı ile ölçülmüştür. Tek nokta adsorpsiyonu ile yüzey alanı belirleme deneylerinde, ölçüm alınmadan önce, numuneler bir gece boyunca 120°C'de etüvde bekletilmiştir. 0,02 gram civarında tartılan numune, numune kabına yerleştirildikten sonra, kalan neminin giderilmesi için 140°C'de, 30 dakika, %30 azot-%70 helyum akış ortamında degaz işlemine tabi tutulmuştur. Nemi giderilen numune, ölçüm bölümüne yerleştirilip, sistem dengeye geldikten sonra örnek içeren numune kabı sıvı azot kabına daldırılmıştır. Böylece sıvı azot sıcaklığında azot adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon tamamlandığında azot kabı aşağıya inerek ve numune sıcak havaya maruz bırakılarak  $P/P_0 = 0,30$  değerinde numune tarafından adsorplanan azot gazının yüzeyden uzaklaştırılarak desorpsiyonu sağlanmıştır. Desorplanan azotun alanı, daha önceden gerçekleştirilmiş kalibrasyon sayesinde cihazın göstergesinden okunmuştur. Elde edilen bu değer numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı bulunmuştur. Malzemenin ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi ölçülmeden önce, vakum altında 24 saat 120°C'deki etüvde bekletildikten sonra  $0,07 < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç aralığında analiz edilmiştir.

#### **3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS)**

Elde edilen katalizörlerin morfolojik yapıları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında bulunan QUANTA 400F marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Ayrıca, sentez sonrası elde edilen katı malzeme içindeki metal/Si oranları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan JEOL 6400 marka elektron mikroskobuna bağlı olan enerji dağılım spektroskopisiyle (EDS) bulunmuştur.

### **3.2.4 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)**

Sentezlenen malzemelerin, <sup>27</sup>Al NMR'ları yapıdaki oktahedral ve tetrahedral alüminyumları belirlemek üzere Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında bulunan BRUKER Avance 300 marka NMR ile çekilmiştir. Rezonans frekansı 78.1 MHz, magnetik alan 7.05T ve spin hızı 5kHz olarak alınmıştır.

### **3.2.5 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)**

Sentezlenen AISBA-15 katalizörlerinin TEM fotoğrafları Babes-Bolyai Üniversitesi (Romanya) Biyoloji-Jeoloji Fakültesinde bulunan Elektron Mikroskop Merkezinde çektirilmiştir. Görüntüler SIS Megaview CCD kamera bağlı olan JEOL Model JEM 1010 geçirimli elektron mikroskobu ile alınmıştır.

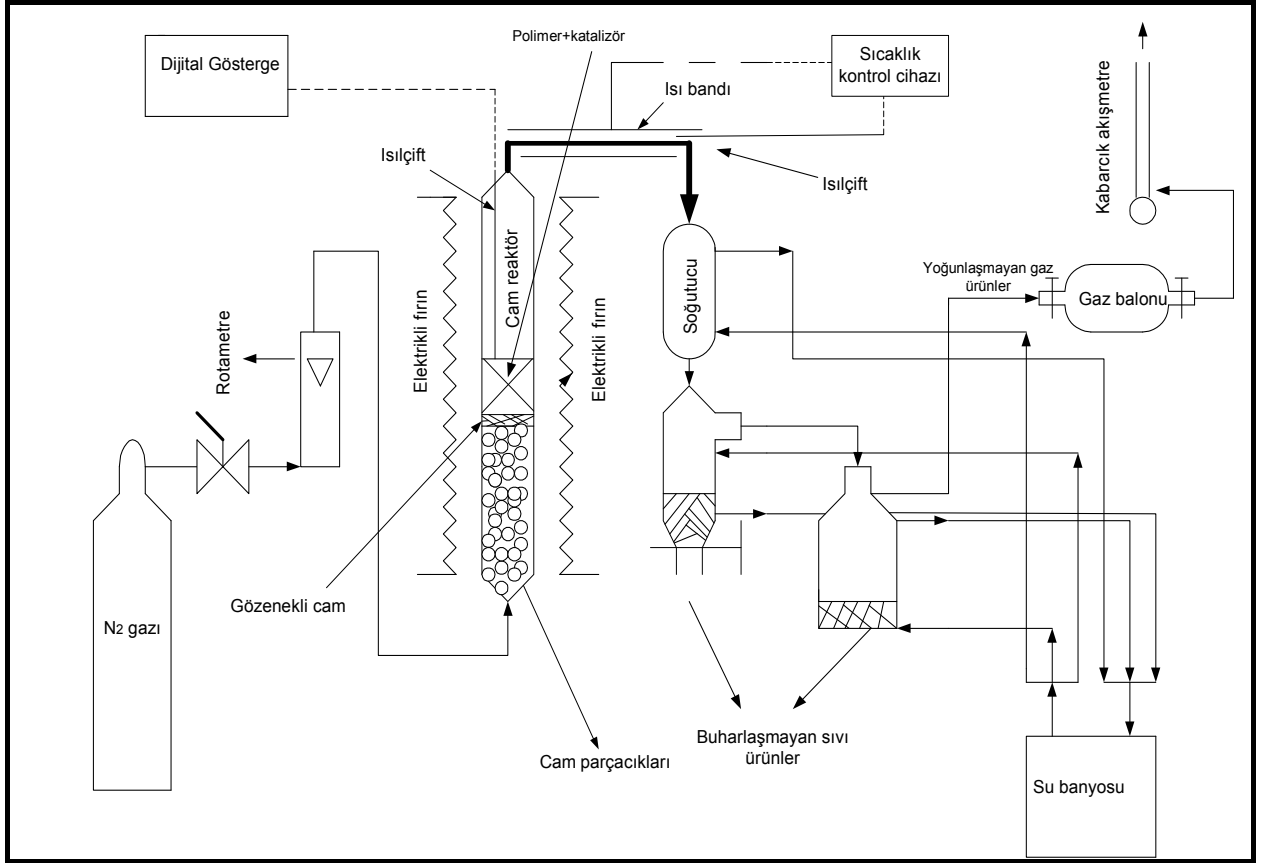
### **3.3 Termogravimetrik Analizler (TGA)**

Polipropilenin sentezlenen katalizörler kullanılarak parçalanmasının termogravimetrik analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer marka Termal Analizöründe yapılmıştır. Bu analiz, azot atmosferinde, 35-550°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan polipropilen Aldrich marka olup, özellikleri şu şekildedir:  $M_n$ :67.000;  $M_w$ :250.000;  $\rho$ :0,9 g/ml.

### **3.4 Polimer Parçalanma Reaksiyon Sistemi**

Polipropilenin katalizörsüz ve katalizörlü ortamda ısı yoluyla parçalanma deneylerinin yapılacağı deney sistemi kurulmuştur. Kurulan deney sistemi şematik olarak Şekil 3.3'de verilmiştir.





**Şekil 3.3** Polimer parçalanma reaksiyon sistemi

Polimerin parçalanma reaksiyonunun gerçekleştirileceği cam reaktör içerisine polimer yerleştirildikten sonra, istenilen reaksiyon sıcaklığına, elektrikli fırın yardımıyla ısıtılır. Reaktörün sıcaklığı ısı çifti yardımıyla dijital göstergeden takip edilir. Reaktör çıkışında herhangi bir yoğunlaşma olmaması için, reaktör ile soğutucu arasındaki hat ısı bantı ile ısıtılır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta azot ( $N_2$ ) gazı kullanılır, bunun sisteme verilmiş hızı gaz tüpünün çıkışına konulan rotametre yardımıyla ayarlanır. Cam reaktör içine yerleştirilen gözenekli cam, hem polimer eriyiğinin geri akışını önlemekte, hem de taşıyıcı gazın düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Reaktörün alt tarafına konulan cam parçacıkları, taşıyıcı gazın temas ettiği yüzey alanını artırarak, gazın, reaksiyonun gerçekleşeceği kısma girmeden önce istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmasını sağlamaktadır. Reaktörden çıkan buhar soğutucuya gönderilir ve burada yoğunlaşmış sıvı ürünler toplanır. Yoğunlaşmayan kısım ise gaz toplama balonuna gönderilir.

### 3.4.1 Deneysel Yöntem

Katalizörsüz ortamda ısı yoluyla yapılan parçalanma deneyleri yarı kesikli cam reaktörde, atmosferik basınçta, azot ortamında, gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce reaktöre 1 gram polimer yerleştirilir. Fırının ısıtma hızı, dakikada  $5^{\circ}C$  olacak şekilde ayarlanır. Reaksiyon süreleri ve sıcaklıkları Tablo 3.3'de verilmiştir.

**Tablo 3.3** Katalizörsüz ortamda ısı yoluyla yapılan parçalama deneylerinin koşulları

Fırın Sıcaklığı (°C)	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi(dakika)
415	315	30
505	400	30
505	400	45
505	400	60
520	410	15
520	410	30
535	425	15
535	425	30

Polimer erimeye başladığı zaman reaktörde oluşan gaz, gaz kromatografiye (Varian CP-3800) gönderilir ve burada cihaza bağlı bulunan Porapak Q (6"x1/8") dolgulu kolon yardımıyla analizi yapılır. Analiz koşulları Tablo 3.4'de verilmiştir. Deney tamamlandıktan sonra, fırın soğumaya alınır ve bu soğuma süresince reaktörden gaz geçirilmeye devam edilir. Reaktör, oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra sökülerek çıkarılır ve içerisinde kalan polimer temizlenir.

**Tablo 3.4** Gaz ürünler için GC analiz koşulları

<b>Fırın Sıcaklığı:</b>	80°C (izotermal)
<b>Enjeksiyon Sıcaklığı:</b>	110°C
<b>Dedektör Tipi ve Sıcaklığı:</b>	TCD, 120°C
<b>Kolon Basıncı:</b>	30 psi
<b>Analiz Süresi:</b>	35 dakika
<b>Taşıyıcı Gaz:</b>	He
<b>Taşıyıcı Gaz Hızı:</b>	30 ml/dakika

Katalizörsüz ortamda ısı yoluyla yapılan parçalanma deneyleri tamamlandıktan sonra katalizörlü ortamda ısı yoluyla parçalanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda, her deneyden önce reaktöre 1 gr. polimer ve 0,5 gr. katalizör yüklenmiştir. Deneyler 275°C ve 315°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerde, deney süresi 30 dakika olarak alınmıştır. Burada da oluşan gaz ürünler bir önceki kısımda olduğu gibi Porapak Q kolonu yardımıyla analiz edilmiş olup, çıkan sıvı ürünler ise HP-5 kapiler kolon (30mx0.320mmx0.25µm) yardımıyla analiz edilmiştir. Analiz koşulları Tablo 3.5'de verilmiştir.

**Tablo 3.5** Sıvı ürünler için GC analiz koşulları

---

<b>Fırın Sıcaklığı:</b>	40°C (10 dak.) den 150°C'ye 5°C/dak. ısıtma hızı ile (15 dak.) daha sonra 200°C'ye 1°C/dak. ısıtma hızıyla (70 dak.)
<b>Enjeksiyon Sıcaklığı:</b>	210°C
<b>Enjeksiyon Sıcaklığı:</b>	0.1 µL
<b>Dedektör Tipi ve Sıcaklığı:</b>	FID, 225°C
<b>Kolon Basıncı:</b>	5 psi
<b>Analiz Süresi:</b>	167 dakika
<b>Taşıyıcı Gaz:</b>	He at 1.5 ml/dakika
<b>Ayrılma Oranı:</b>	100:1

---

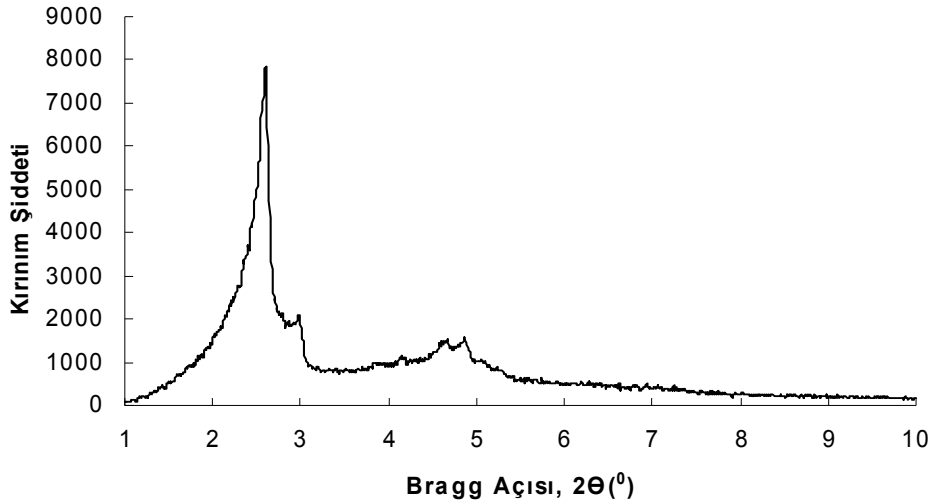
## 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Proje kapsamında, alüminyum içerikli MCM ve SBA tipi katalizörler sentezlenmiş, sentezlenen bu malzemelerin karakterizasyon çalışması yapıldıktan sonra bu katalizörlerin polipropilenin parçalanması sonucu oluşan ürünler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalara ilaveten, katalizörsüz ortamda da parçalanma deneyleri gerçekleştirilerek buradan elde edilen sonuçlar katalizörlü ortamda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

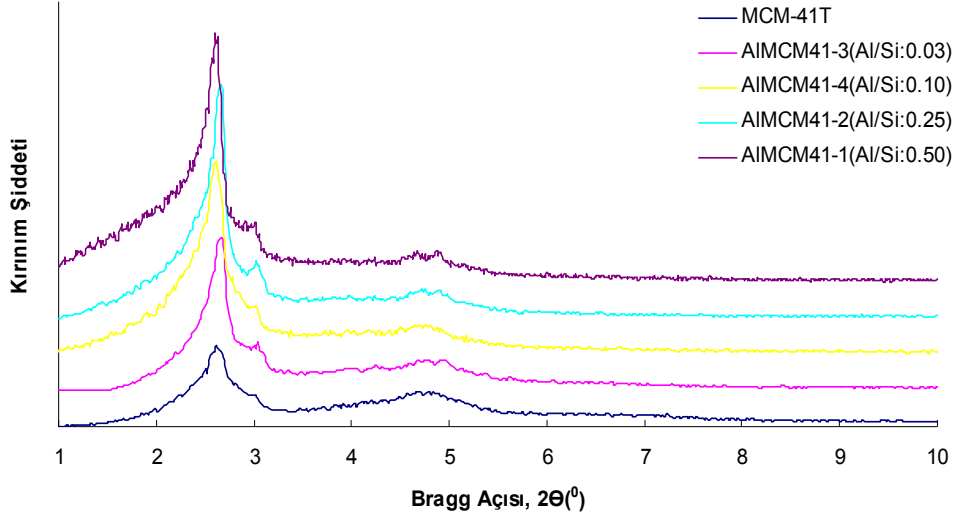
### 4.1 Yapılan Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

#### 4.1.1 X-Işını Kırınım Sonuçları

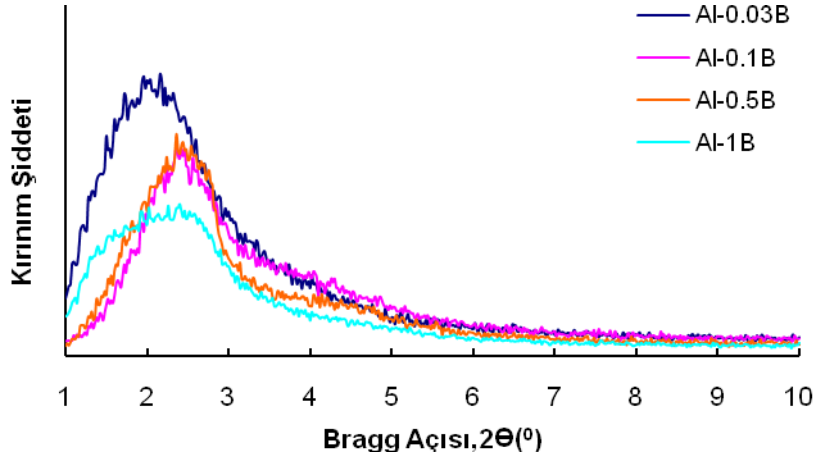
*MCM-41T*, emdirme yöntemi ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan alüminyum içerikli MCM-41 katalizörlerine ait olan X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Literatüre göre, MCM-41'e özgü esas ( $d_{(100)}$ ) pik  $2,5^\circ$ 'de, diğer üç piki ise sırasıyla  $4,2^\circ$ ,  $4,9^\circ$  ve  $6,5^\circ$ 'de görülmektedir [GÜÇBİLMEZ, 2004; ŞENER, 2006]. Bu proje kapsamında saf olarak sentezlenen katalizörün (*MCM41T*) esas piki  $2,61^\circ$ , ikinci piki ise  $3,01^\circ$ 'de gözlenmiştir. Üçüncü ve dördüncü pikler ise, sırasıyla,  $4,71^\circ$  ve  $4,91^\circ$ 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.1 *MCM-41T*'nin X-ışını kırınım deseni



**Şekil 4.2** Emdirme yöntemiyle hazırlanan alüminyum içerikli MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni

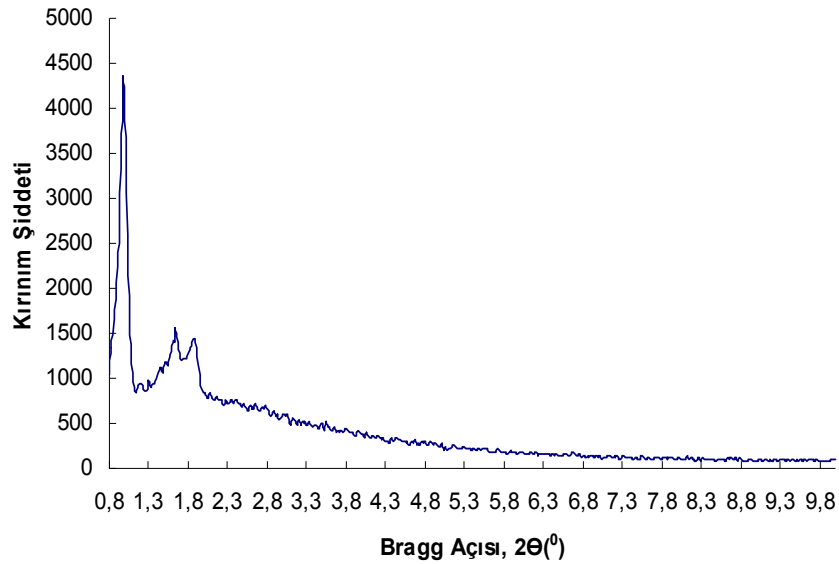


**Şekil 4.3** Doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanan alüminyum içerikli MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni

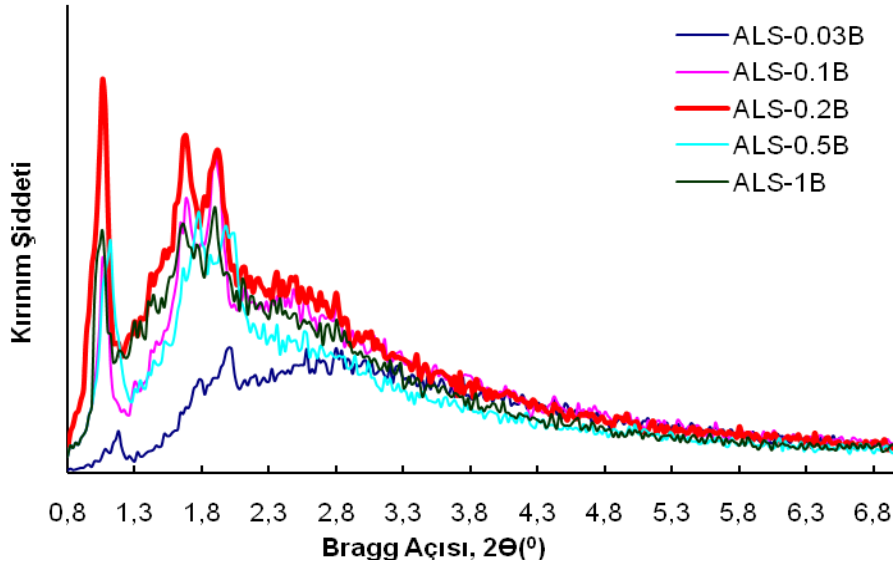
Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere bakacak olursak, Al/Si oranı 0,03 olarak hazırlanan katalizörün (*AIMCM41-3*) esas piki  $2,66^\circ$ 'de, ikinci piki ise  $3,04^\circ$ 'de gözlenmiştir. Al/Si oranı 0,10 olarak hazırlanan katalizörün (*AIMCM41-4*) esas piki  $2,62^\circ$ 'de, ikinci piki ise  $3,02^\circ$  'de gözlenmiştir. Al/Si oranı 0,25 olarak hazırlanan katalizörün (*AIMCM41-2*) esas piki  $2,66^\circ$  'de, ikinci piki ise  $3,02^\circ$  'de gözlenmiştir. Son olarak, Al/Si oranı 0,50 olarak hazırlanan katalizörün (*AIMCM41-1*) esas piki  $2,61^\circ$ 'de, ikinci piki ise  $3,01^\circ$  'de gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, saf halde sentezlenen MCM-41 katalizörünün yapısına alüminyum eklenmesi malzemenin karakteristik yapısında çok belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.

Diğer yandan, doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde,  $d_{100}$  piki  $2,2^\circ$ 'de gözlenmiş ve saf MCM-41'in esas pikine göre daha geniş olduğu görülmüştür. Ayrıca bu pikin kırınım şiddeti, saf MCM-41'inkine göre daha düşüktür. Düşük şiddetli ve geniş pik oluşumu, MCM-41'in yapısına alüminyum sokulmasıyla yapının bozulmuş olabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu katalizörlerin X-ışını kırınım desenlerinde ikinci, üçüncü ve dördüncü piklerin oluşumu gözlenmediğinden bu katalizörler için MCM-41 yapısındadır demek çok doğru olmaz.

SBA-15 ve alüminyum içerikli SBA-15 katalizörlerine ait olan X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. Literatüre göre, SBA-15'e özgü esas ( $d_{100}$ ) piki  $0,92^\circ$ 'de, bu malzemeye ait diğer iki pik ise sırasıyla  $1,60^\circ$  ve  $1,85^\circ$ 'de görülmektedir [ZHAO, 1998]. Bu proje kapsamında saf olarak sentezlenen SBA-15 katalizörünün esas piki  $0,98^\circ$ 'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,64^\circ$  ve  $1,86^\circ$ 'de gözlenmiştir.



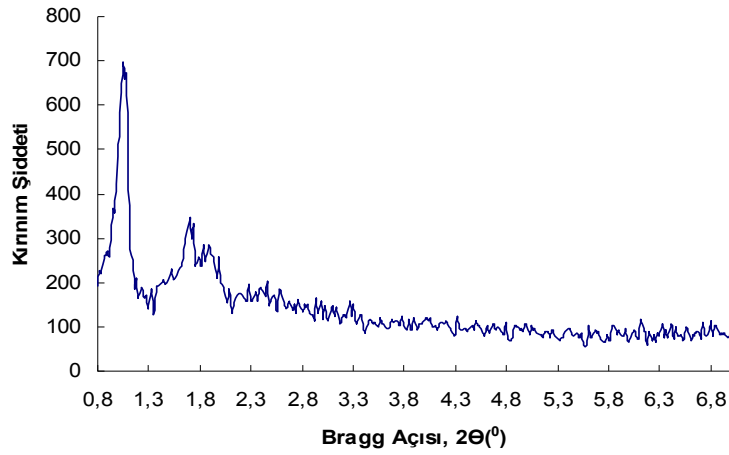
**Şekil 4.4** SBA-15'in X-ışını kırınım deseni



**Şekil 4.5** Alüminyum içerikli SBA-15 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni

Emdirme yöntemi ile Al/Si oranı 0,03 alınarak hazırlanan katalizörün (*ALS-0.03B*) esas piki  $1,18^\circ$ 'de gözlenmiş, diğer piklerin oluşumu ise gözlenmemiştir. Bu katalizör için, düzenli bir yapının tam olarak oluşmadığı söylenebilir. Al/Si oranı 0,10 olarak hazırlanan katalizörün (*ALS-0.1B*) esas piki  $1,06^\circ$ 'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,68^\circ$  ve  $1,90^\circ$ 'de gözlenmiştir. Al/Si oranı 0,20 olarak hazırlanan katalizörün (*ALS-0.2B*) esas piki  $1,06^\circ$ 'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,68^\circ$  ve  $1,92^\circ$ 'de gözlenmiştir. Al/Si oranı 0,50 olarak hazırlanan katalizörün (*ALS-0.5B*) esas piki  $1,12^\circ$ 'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,78^\circ$  ve  $2,04^\circ$ 'de gözlenmiştir. Son olarak, Al/Si oranı 1 olarak hazırlanan katalizörün (*ALS-1B*) esas piki  $1,06^\circ$ 'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,68^\circ$  ve  $1,90^\circ$ 'de gözlenmiştir. Ancak, emdirme yöntemi ile hazırlanan bütün bu malzemelerin piklerinin kırınım şiddeti, *SBA-15* katalizörünükilere göre daha düşüktür ve ayrıca piklerde bir bozulma gözlenmektedir. Bu sebeplerden dolayı, alüminyum emdirmesi sonucu malzemenin düzenli yapısında bir değişiklik olduğu söylenebilir.

Heteropoliasit içeren SBA-15 katalizörüne (*TPA/SBA25*) ait olan X-ışını kırınım deseni Şekil 4.6'da verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan bu katalizörün esas piki  $1,04^\circ$  'de, ikinci ve üçüncü pikleri ise sırasıyla  $1,70^\circ$  ve  $1,88^\circ$ 'de gözlenmiştir. Ancak, piklerin kırınım şiddeti *SBA-15* katalizörünükilere göre daha düşüktür ve az da olsa piklerde, yapıya heteropoliasit eklenmesine bağlı olarak, bir bozulma gözlenmektedir.



**Şekil 4.6** TPA/SBA25'in X-ışını kırınım deseni

#### 4.1.2 BET Yüzey Alanı, N<sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Ölçümü Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri Tablo 4.1' de verilmiştir. Sonuçlar, sentezlenen katalizörlerin yüksek yüzey alanlarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu yüzey alanı değerleri, bu katalizörlerin (ALS-0.5B, ALS-1B ve TPA/SBA25 hariç) mezogözenekli yapıda olduğunu göstergesidir, çünkü genelde mezogözenekli malzemelerin yüzey alan değerleri 600 ile 1200 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir [OBALI, 2009]. Yapıya alüminyum sokulması, SBA-15 katalizörünün yüzey alanını ciddi oranda düşürmesine rağmen (ALS-0.5B ve ALS-1B), MCM-41'in yüzey alanında ciddi bir düşüşe neden olmamıştır. Ayrıca, SBA-15'in yapısına heteropoliasit sokulması da, bu malzemenin yüzey alanında ciddi oranda düşüşe neden olmuştur.

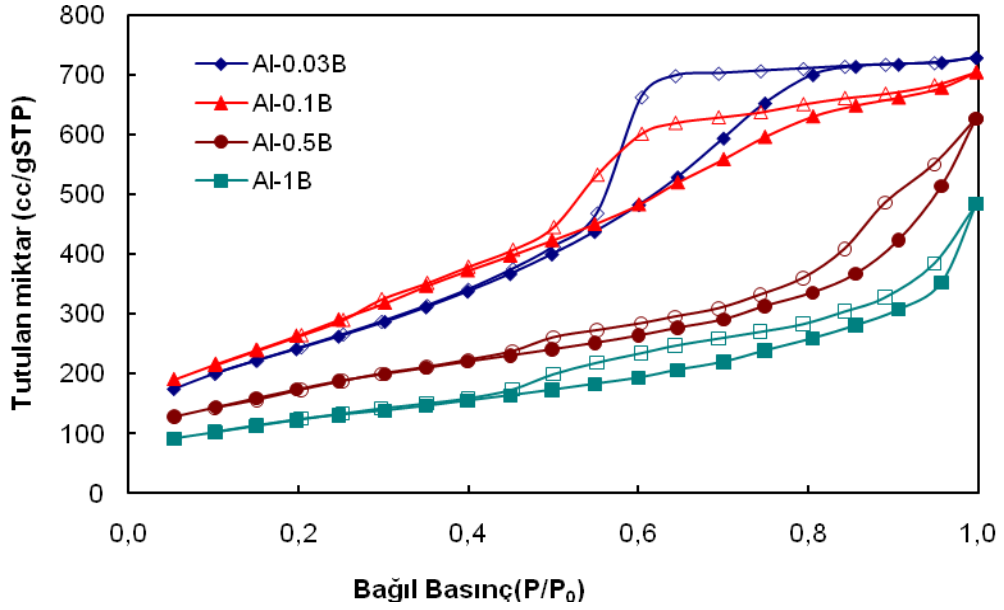
**Tablo 4.1** Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri

Örnek Adı	Yüzey Alanı BET, (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi BJH Des., (cc/g)	Ortalama Gözenek Çapı "dp" (nm) (4V/A,BET)
MCM-41T	1261	1,17	3,0
AIMCM41-1	967	0,66	2,6
AIMCM41-2	1024	0,76	2,2
AIMCM41-3	1098	1,01	2,4
AIMCM41-4	1254	1,1	2,4
Al-0.03B	995	1,14	5,1
Al-0.1B	977	1,08	4,2
Al-0.5B	645	0,90	5,9
Al-1B	520	0,60	7,4
SBA-15	822	1,03	6,0
ALS-0.03B	730	0,86	6,0
ALS-0.1B	575	0,84	6,4
ALS-0.2B	617	0,85	6,5
ALS-0.5B	383	0,57	7,4
ALS-1B	367	0,59	6,3
TPA/SBA25	347	0,54	6,2

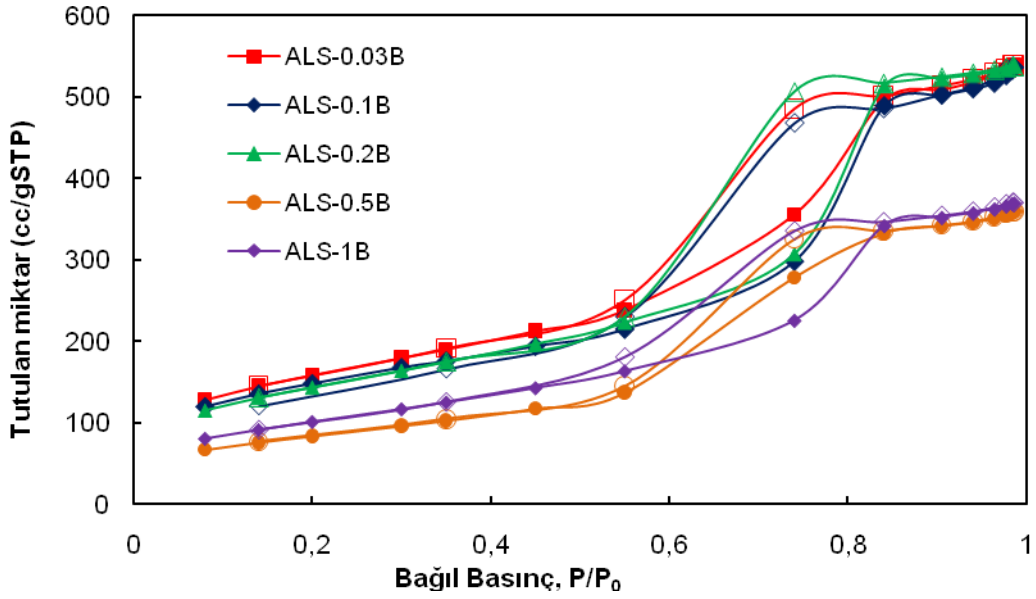


Ortalama gözenek çapı değerleri de bu malzemelerin mezogözenekliliğini desteklemektedir, çünkü mezogözenekli malzemelerin gözenek çapı değerleri genelde 2 ile 50 nm arasında değişmektedir. MCM- 41 malzemesinin gözenek çapı 3 nm, emdirme yöntemiyle alüminyum yüklenen malzemelerde gözenek çapı 2,6 nm civarında iken doğrudan sentez yöntemiyle alüminyum yüklenen MCM-41 malzemelerinde 5,6 nm civarındadır. Diğer bir deyimle, doğrudan sentez yöntemi ile alüminyum yüklenen MCM-41 malzemelerin gözenek çapları daha büyüktür. Bu da alüminyumun silikanın yapısına girdiğini göstermektedir. SBA tipi katalizörlerde ise gözenek çapı 6 nm civarındadır.

MCM ve SBA tipi katalizörlere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmektedir. Elde edilen MCM tipi numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu bir biçimde, IUPAC sınıflandırmasına göre IV. Tip izoterme benzerdir. Bu izoterm, yapısında mezogözenek içeren mikrogözenekli katılara ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermidir. Numunelere ait izotermilerin, yüksek kısmi basınç bölgelerinde desorpsiyon sırasında histeresis oluşumuna rastlanmıştır. Gözeneklere gazın adsorblanması başlangıçta mikrogözeneklerde daha sonrada mezogözeneklerde gerçekleşirken, adsorblanan gazın desorplanması sırasında gaz ilk olarak mezogözeneklerden daha sonrada mikrogözeneklerden uzaklaşmaktadır. Mikrogözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken(gözenek duvarlarına yoğuşma ile adsorpsiyon ve gözenek duvarlarında buharlaşma ile desorpsiyon) mezogözeneklerde bu iki fiziksel olay farklı yolların takip edilmesi ile yer almaktadır. Mezogözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerine yoğuşma ile tabakaların oluşumu şeklinde olurken desorpsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek ağzından uzaklaşma/buharlaşma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden de, mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0 > 0,5$ ) adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi arasında bir histeresis oluşumu gözlenir. Histeresis davranışı tüm örneklerde literatür ile uyumlu bir davranış göstermektedir. Bu tip histeresis IUPAC sınıflandırmasına göre Tip II histeresisi olarak bilinmektedir. MCM tipi numunelerde olduğu gibi, SBA tipi numuneler de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu bir biçimde, IUPAC sınıflandırması içerisinde IV. Tip izoterme benzerdir. Yine numunelere ait izotermilerin yüksek kısmi basınç bölgelerinde desorpsiyon sırasında histeresis oluşumuna rastlanmıştır. Histeresis davranışı, tüm örneklerde literatür ile uyumlu bir davranış göstermektedir. MCM tipi katalizörlerde alüminyum yükleme miktarı arttıkça, adsorblanan N<sub>2</sub> hacminde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, gözeneklerin yüklenen alüminyum ile dolmasından kaynaklanabilir. SBA tipi katalizörlerde ise alüminyum yükleme miktarının artmasıyla adsorblanan N<sub>2</sub> hacminde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.7 MCM tipi katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 4.8 SBA tipi katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

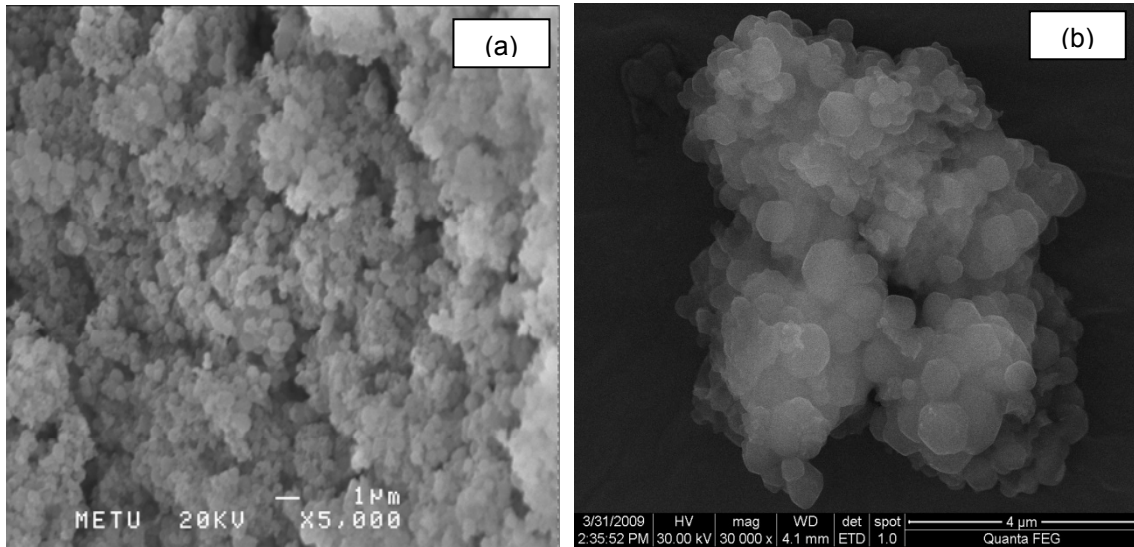
#### 4.1.3 SEM ve EDS Sonuçları

MCM-41T ve emdirme yöntemi ile hazırlanan alüminyum içerikli MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.9' da verilmiştir. Bu fotoğraflardan da anlaşılacağı üzere, MCM-41'in yapısına alüminyum eklendiği zaman, parçacık boyutlarında pek bir değişiklik olmamıştır ancak malzemenin yapısında topaklanmalar meydana gelmiştir. Her iki malzemenin parçacık boyutu 1µm'ye yakındır.

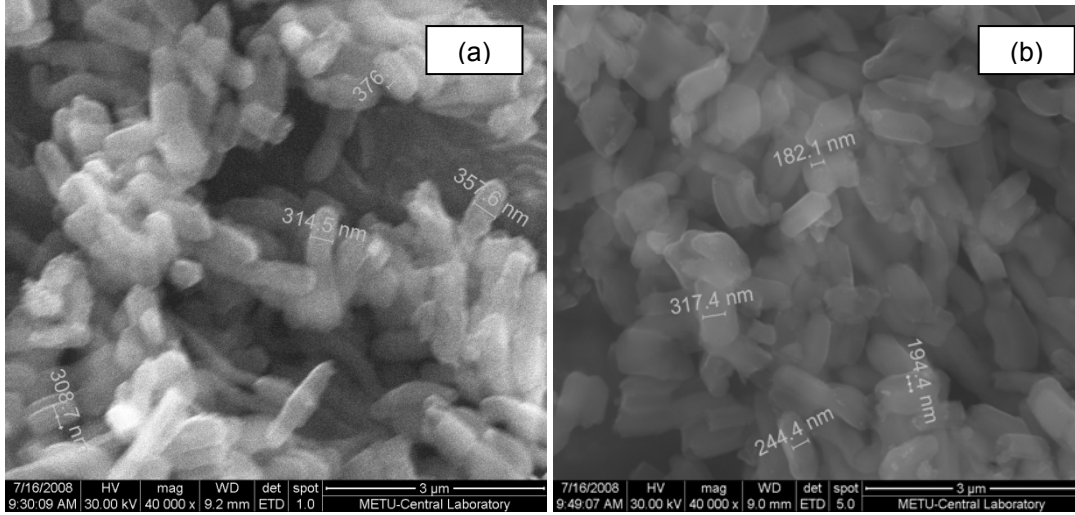
SBA-15 ve alüminyum içerikli SBA-15 katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre, SBA-15'in yapısında bulunan uzun, silindirik parçacıklar, yapıya alüminyum eklenince kısalmıştır.

Heteropoliasit içeren SBA-15 katalizörünün (TPA/SBA25) SEM fotoğrafı Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre, SBA-15'in yapısına tungstofosforik asit eklendiği zaman, malzemenin yapısında pek bir değişiklik olmamıştır.

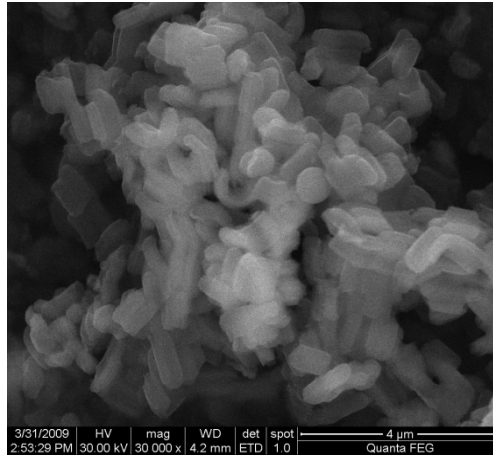
Emdirme yoluyla hazırlanan katalizörlerin yapısındaki metal/Si oranları Tablo 4.2' de verilmiştir. Bu sonuçlar, alüminyum kullanılarak üretilen malzemelerin sentez çözeltisinde bulunan alüminyumun ve TPA/SBA25 malzemesinin sentez çözeltisinde bulunan wolframın etkin bir şekilde yapıya girdiğini gösterirken, doğrudan sentez yöntemiyle alüminyum yüklenen MCM tipi katalizörlerde, alüminyum miktarı arttıkça yapıya etkin bir şekilde girmediği görülmektedir. Buda, yıkama ve kalsinasyon sırasında yapıdan alüminyumun gittiğini göstermektedir.



Şekil 4.9 (a) MCM-41T ve (b) AIMCM41-2 katalizörlerinin SEM fotoğrafları



Şekil 4.10 (a) SBA-15 ve (b) ALS-0.1B katalizörlerinin SEM fotoğrafları



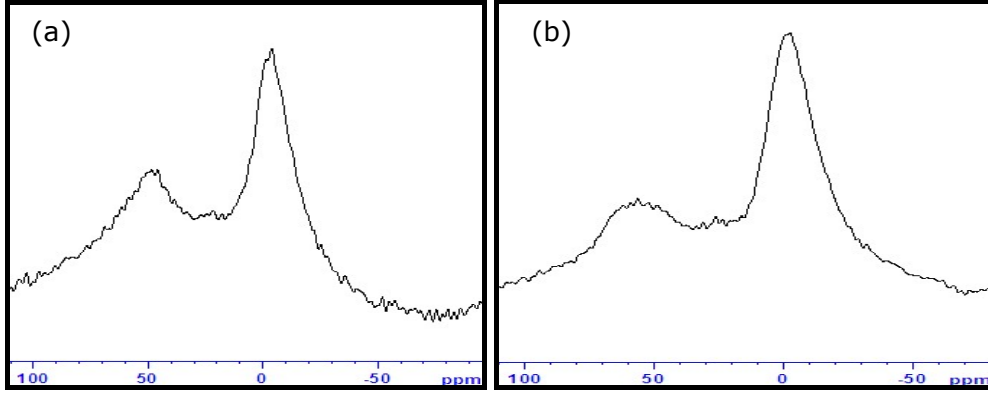
Şekil 4.11 TPA/SBA25 katalizörünün SEM fotoğrafı

Tablo 4.2 Sentezlenen katalizörlerin metal/Si oranları

Örnek Adı	metal/Si (EDS)	metal/Si (çözültideki)
Al-0.03B	0,017	0,03
Al-0.1B	0,05	0,1
Al-0.5B	0,28	0,5
Al-1B	0,59	1,0
AlMCM41-1	0,36	0,5
AlMCM41-2	0,18	0,25
AlMCM41-3	0,03	0,03
ALS-0.03B	0,026	0,03
ALS-0.1B	0,08	0,1
ALS-0.2B	0,14	0,2
ALS-0.5B	0,32	0,5
ALS-1B	0,67	1
TPA/SBA25	0,24(W/Si)	0,25(W/Si)

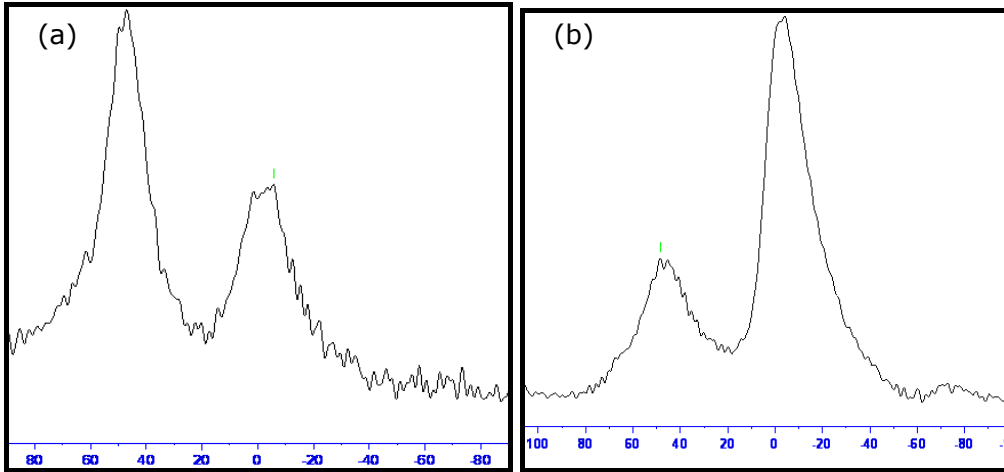
#### 4.1.4 <sup>27</sup>Al MAS NMR Sonuçları

Doğrudan sentez yöntemi ile sentezlenen AIMCM-41 katalizörlerinin NMR sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. 0 ppm'de gözlenen pik, yapıya girmeyen alüminyum, 50 ppm'de gözlenen pik ise yapıya giren alüminyum göstermektedir. Bu sonuçlara göre, alüminyum izopropoksit kullanılarak sentezlenen katalizörlerde yapıya sokulmaya çalışılan alüminyumun çoğu yapıya girmemiş, yüzeyde tutunmuşlardır. Bu sonuçlar EDS'den elde edilen sonuçlarla tutarlıdır.



Şekil 4.12 Al-0.5B ve Al-1B katalizörlerinin <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumları

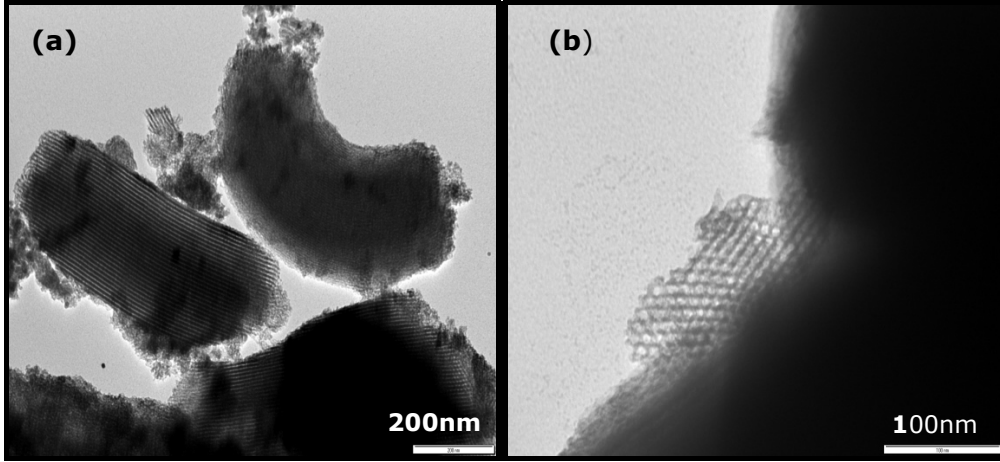
Emdirme yöntemi ile hazırlanan AISBA-15 katalizörlerinin NMR sonuçları Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ortama konan alüminyum miktarı arttırıldıkça yapıya giren alüminyum miktarı azalmakta, yüzeyde tutunan alüminyum miktarı ise artmaktadır. Bu malzemeler içinde EDS sonuçları ile NMR sonuçlarının birbiri ile tutarlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13 ALS-0.03B ve ALS-0.2B katalizörlerinin <sup>27</sup>Al MAS NMR spektrumları

#### 4.1.5 TEM Sonuçları

Emdirme yöntemi ile hazırlanan AISBA-15 katalizörlerinin TEM sonuçları Şekil 4.14' de verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere, yapıda düzgün silindirik kanallar (Şekil 4.14a) ve mezogözenekli malzemelere özgü altıgen yapılar oluşmuştur (Şekil 4.14b).

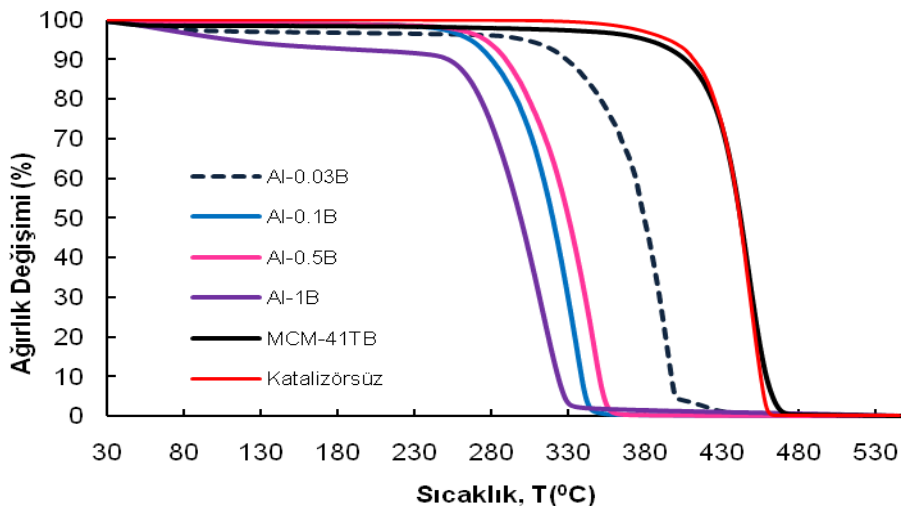


Şekil 4.14 (a) ALS-0.03B ve (b) ALS-0.2B katalizörlerinin TEM fotoğrafları

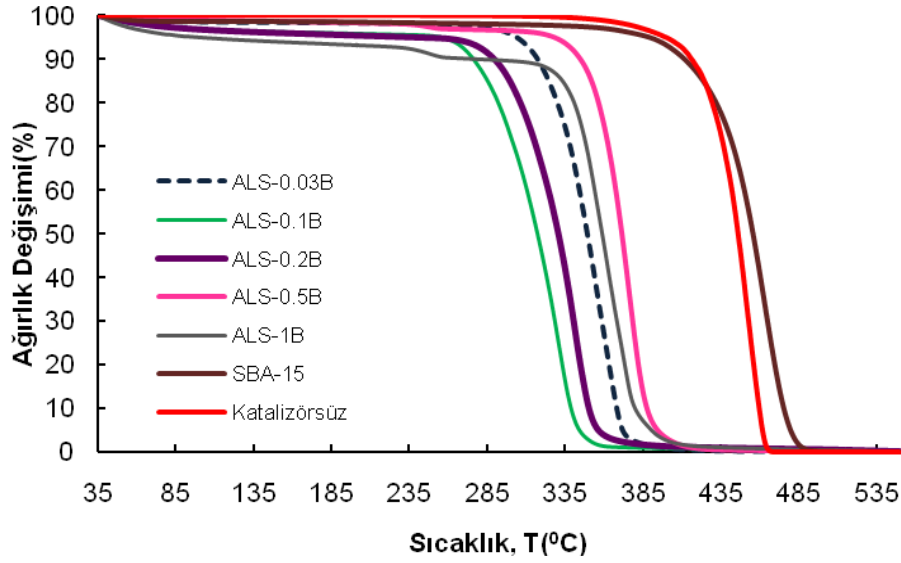
#### 4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Polipropilenin katalizörsüz ve katalizörlü (AIMCM-41 ve AISBA-15) ortamda ısı yoluyla parçalanma reaksiyonunun termal analiz grafiği Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Katalizörsüz ortamda, polimerin parçalanması yaklaşık olarak 350°C'de başlarken, ortama katalizör ilave edildiğinde, bu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır. Polimerin ağırlığında oldukça keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş polimer zincirinin parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen TGA verilerinden, polipropilenin katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki parçalanma reaksiyonunun eşik enerjisi değerleri, daha önceki çalışmamızda [OBALI, 2009] belirtilen yöntemle hesaplanmıştır. Detayı Ek 1'de ve değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.15 Doğrudan sentez yöntemiyle sentezlenen AIMCM-41 katalizörlerinin polipropilenin parçalanmasındaki performansını gösteren TGA sonuçları



**Şekil 4.16** Emdirme yöntemiyle hazırlanan AISBA-15 katalizörlerinin polipropilenin parçalanmasındaki performansını gösteren TGA sonuçları

**Tablo 4.3** Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda polipropilenin parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ( $E_A$ ) değerleri

Örnek Adı	Aktivasyon Enerjisi ( $E_A$ ) Değerleri (kJ/mol)
Katalizörsüz	172.0
MCM-41TB	142.8
Al-1B	67.5
Al-0.5B	81.9
Al-0.1B	86.9
Al-0.03B	125.7
SBA-15	139.7
ALS-1B	53.1
ALS-0.5B	80.2
ALS-0.2B	81.9
ALS-0.1B	86.3
ALS-0.03B	89.2

Tablo 4.3'de verilen sonuçlara göre, alüminyum içeren katalizörlerin, reaksiyonun aktivasyon enerjisini ciddi oranda düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca, hem MCM-41'in hem de SBA-15'in yapısındaki alüminyum miktarı arttırıldıkça, polipropilenin parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, beklenildiği üzere, düşmektedir. Ayrıca, MCM-41 ve SBA-15 saf halde kullanıldıkları zaman, parçalanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi düşmekte ancak ortamda alüminyumlu katalizörler olduğu zamanki kadar ciddi oranda düşmemektedir. Beklenildiği üzere, katalizördeki asit miktarı arttıkça, parçalanma reaksiyonuna pozitif etkisi olduğu gözlenmiştir.

### 4.3 Polimer Parçalanma Reaksiyon Sistem Sonuçları

İlk olarak, katalizörsüz ortamda parçalanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.4). 315°C'de yapılan deneyde herhangi bir ürün oluşumuna rastlanmamıştır, diğer sıcaklıklarda oluşan ürünler Tablo 4.4.'de verilmiştir. Buna göre, reaksiyon sıcaklığı 425°C'ye çıkarılınca hem asetilen hem de metan oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca, bu sıcaklıkta reaksiyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya yükseltildiğinde, sadece n-bütanın, etilen ve propilen gazlarının ise her üç sıcaklıkta oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile reaktörde kalan katı miktarı azalmış (%40→%0), oluşan sıvı ürün miktarı ise artmıştır (%0 → %58). Oluşan gaz ürün miktarı ise %60'dan %33'e düşmüştür. Ürün miktarları Tablo 4.5'de verilmiştir.

**Tablo 4.4** Katalizörsüz ortamda polipropilenin ısı yolla parçalanması sonucu çıkan gaz ürünler

Rxn sıcaklığı	400°C			410°C		425°C	
	30	45	60	15	30	15	30
Metan (CH <sub>4</sub> )	-	-	-	-	-	✓	✓
Etan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
Asetilen (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	✓	✓
Etilen(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Propilen (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Bütan (n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	-	-	-	-	-	-	✓

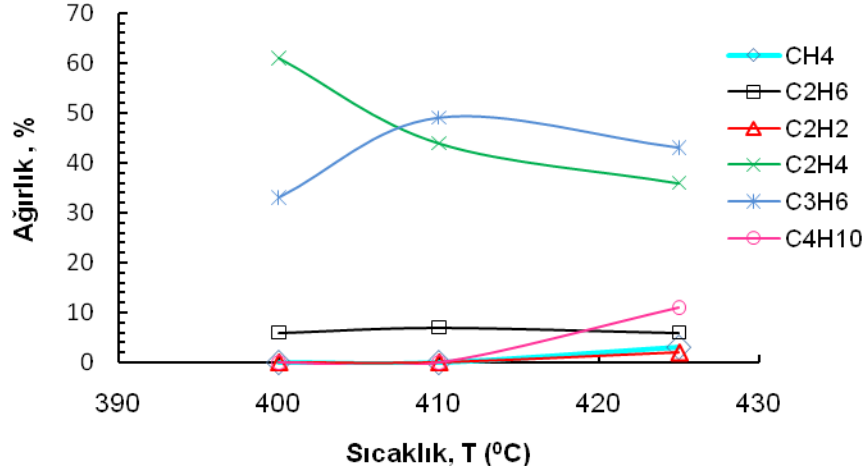
**Tablo 4.5** Katalizörsüz ortamda polipropilenin ısı yolla parçalanması sonucu çıkan ürün miktarları

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi(dak.)	Gaz (g)	Sıvı (g)	Katı (g)
400	30	0,60	0	0,40
	45	0,58	0,15	0,27
	60	0,64	0,24	0,12
410	15	0,64	0,12	0,24
	30	0,67	0,31	0,02
425	15	0,42	0,58	0
	30	0,33	0,67	0

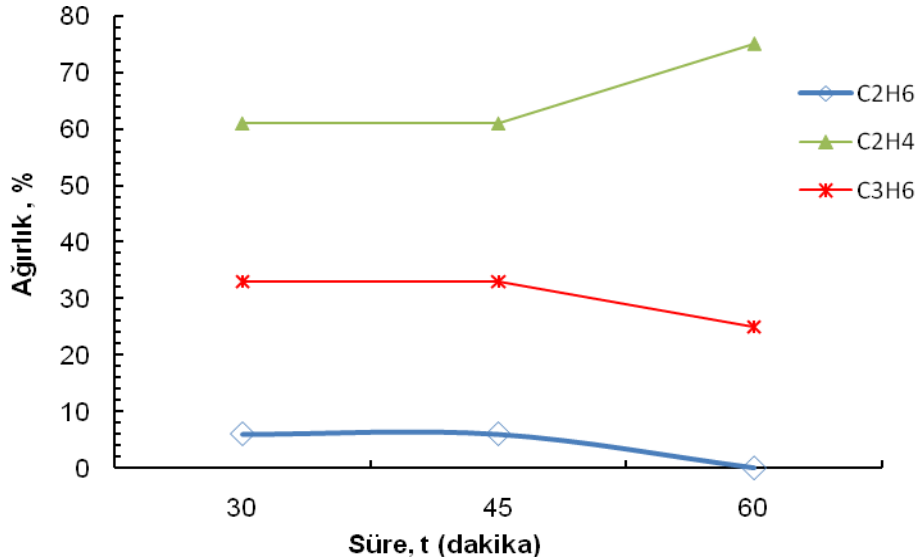
Katalizörsüz ortamda oluşan gaz ürünlerin sıcaklık ve zamanla değişimi Şekil 4.17 ve 4.18'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık artışı ile birlikte oluşan etilen miktarı azalmış, propilen miktarı ise artmıştır. Her iki ürünün miktarında 410°C'den sonra belirgin bir değişim olmamıştır. Etan oluşumu, sıcaklık artışından etkilenmemiş ve her sıcaklıkta aynı oranda oluşmuştur. Son olarak, diğer gazların oluşumuna bakacak olursak, reaksiyon sıcaklığını 410°C'den 425°C'ye çıkardığımızda az



miktarda (~%5-6) asetilen ve metan oluşumu görülmektedir, diğer yandan ciddi miktarda(~%10) bütan gazı oluşmaktadır.



Şekil 4.17 Katalizörsüz ortamda gaz ürün oluşumunun sıcaklıkla değişimi (reaksiyon süresi:30 dakika)

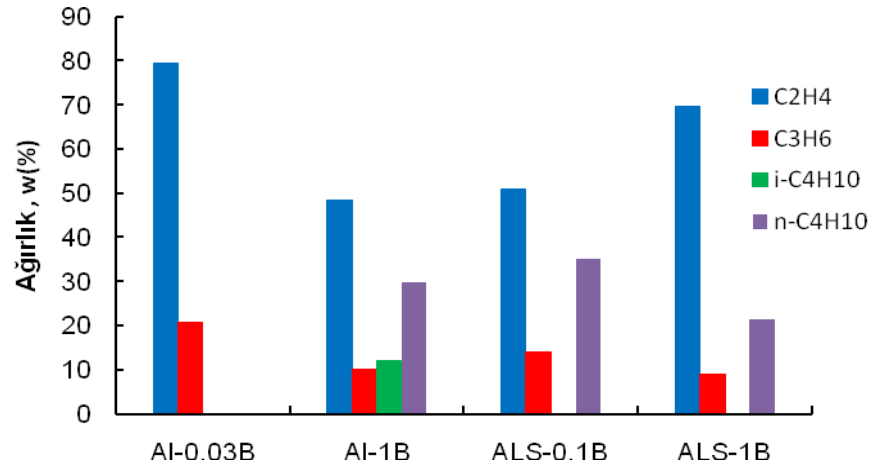


Şekil 4.18 400°C'de gaz ürün oluşumunun zamanla değişimi

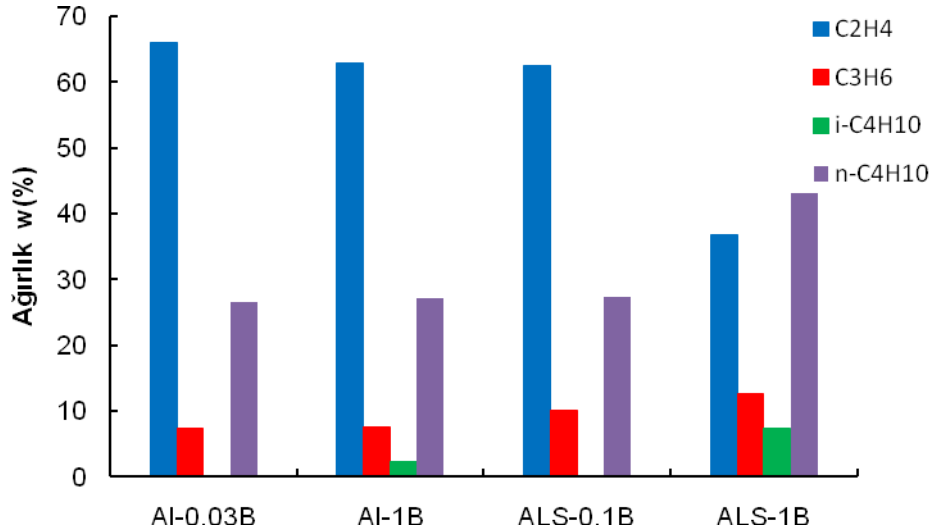
400°C'de farklı reaksiyon sürelerinde yapılan deneylerde, reaksiyon süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında oluşan etan ve propilen miktarı düşmekte, etilen miktarı ise ciddi oranda artmaktadır. Elde edilen bu sonuca göre, düşük sıcaklıkta yüksek miktarda etilen elde etmek için reaksiyon süresi 45 dakikadan fazla tutulmalıdır.

Katalizörsüz ortamda yapılan deneylerden sonra, katalizörlü ortamda polimer parçalanma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce reaktöre 1 gram polimer ve 0,5 gram katalizör karıştırılarak konulmuştur. Deney yapılan katalizörler, termal analiz sonuçlarına göre seçilmiş (Tablo

4.3), aktivasyon enerjisini en çok düşüren katalizörler kullanılmıştır. Alüminyum etkisini incelemek için de düşük alüminyum içeren katalizörler kullanılarak piroliz deneyleri yapılmıştır. Reaksiyonlar 275°C ve 315°C'de gerçekleştirilmiştir. Bütün katalizörlü deneylerde reaksiyon süresi 30 dakika olarak alınmıştır. Katalizörlü ortamda oluşan gaz ürünlerin değişimi Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir. Örnek kromatogram Ek 2'de verilmiştir. Reaksiyon sonunda reaktör içerisinde herhangi bir katı ürün oluşumuna rastlanmamıştır. Diğer yandan, oluşan gaz ürünlerin miktarı katalizörsüz ortamda yapılan deneylere göre artış göstermiş (%33→%79), sıvı ürünlerin miktarında ise azalma (%67→%33) meydana gelmiştir.



Şekil 4.19 275°C'de katalizörlü ortamda oluşan gaz ürünlerin ağırlık yüzdeleri



Şekil 4.20 315°C'de katalizörlü ortamda oluşan gaz ürünlerin ağırlık yüzdeleri

Elde edilen sonuçlara bakacak olursak, MCM-tipi katalizörlerde Al/Si oranı düşük tutulduğu zaman, sıcaklık artışı ile birlikte etilen ve propilen miktarı azalırken, ciddi oranda n-bütan oluşmaktadır. Diğer yanda, yapıdaki alüminyum miktarı arttırıldıkça oluşan etilen miktarı azalmakta ve n-bütan miktarı artmakta, izo-bütan miktarı ise azalmakta olup propilen miktarında herhangi bir değişim

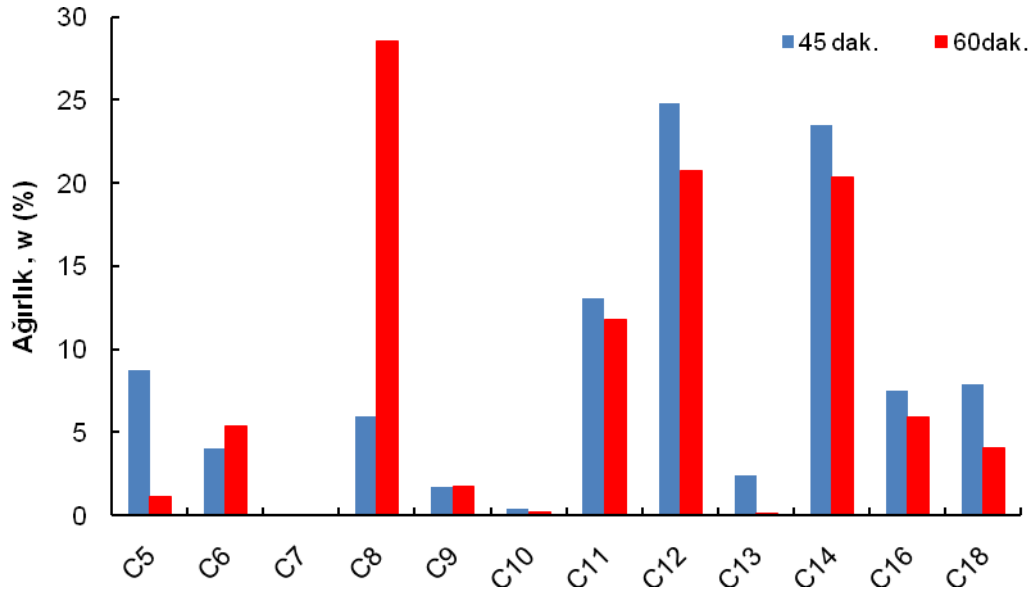
olmamaktadır. SBA-tipi katalizörlerin gösterdikleri aktiviteye bakacak olursak, malzemenin yapısındaki alüminyum miktarı düşük tutulduğunda (ALS-0.1B), sıcaklık artışı ile birlikte, etilen miktarı ciddi oranda artmakta, propilen ve n-bütan miktarı ise az da olsa düşmektedir. Öte yandan, yapıdaki alüminyum miktarı artırıldığında (ALS-1B) sıcaklık artışı ile birlikte oluşan etilen miktarı azalmakta, propilen ise artmaktadır. Ayrıca, ciddi oranda i-bütan oluşmakta ve varolan n-bütan ise sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Sonuç olarak, sentezlenen bu katalizörler etilen üretimi açısından oldukça avantajlıdır ve bu da petrokimya sanayi için oldukça avantajlı bir durumdur.

Gaz ürün analizlerinden sonra oluşan sıvı ürünlerin analizi yapılmıştır. Katalizörsüz ortamda yapılan deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünler Tablo 4.6'de verilmiştir. Buna göre, her üç sıcaklıkta da ağır hidrokarbonlar ( $C_n \geq 11$ ) elde edilmiştir. 400°C ve 425°C'de  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  ve  $C_9$  oluşumu gözlenmektedir. Son olarak, 410°C'de hem 15 dakikalık hem de 30 dakikalık deneyde sadece ağır hidrokarbon oluşumu gözlenmektedir. Katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin değişimi Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de verilmiştir.

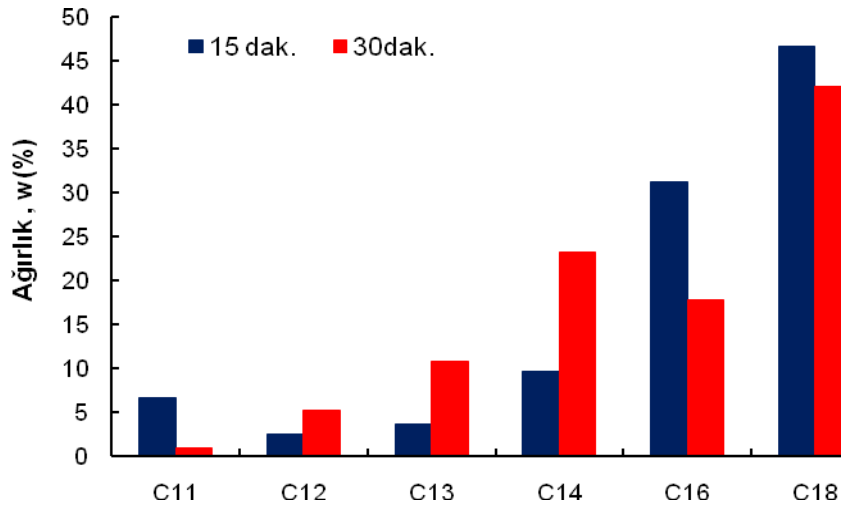
Elde edilen sonuçlara göre, 400°C'de yapılan deneylerde reaksiyon süresi artırılınca oluşan  $C_5$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  ve  $C_{18}$  hidrokarbon miktarları azalmakta ve  $C_6$ ,  $C_8$  miktarları artmaktadır. Buna ilaveten, oluşan  $C_9$  miktarı reaksiyon süresinin artışıyla herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

**Tablo 4.6** Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünler

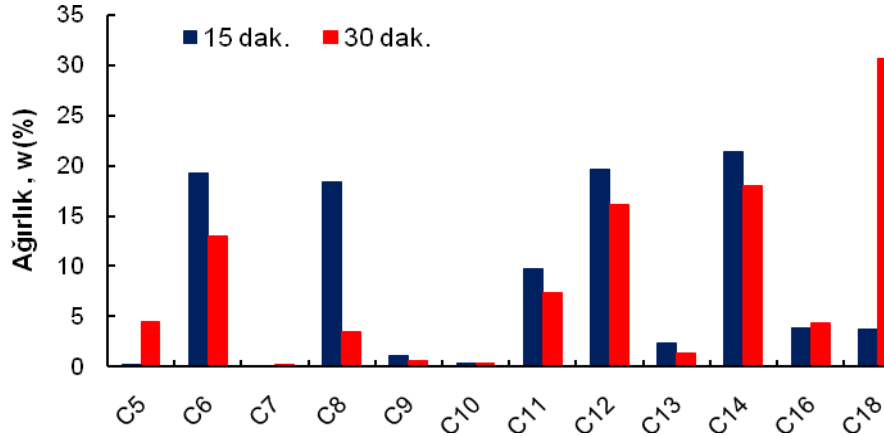
Reaksiyon sıcaklığı	400°C		410°C		425°C	
	45	60	15	30	15	30
$C_5$	✓	✓	-	-	✓	✓
$C_6$	✓	✓	-	-	✓	✓
$C_7$	-	-	-	-	-	✓
$C_8$	✓	✓	-	-	✓	✓
$C_9$	✓	✓	-	-	✓	✓
$C_{10}$	✓	✓	✓	-	✓	✓
$C_{11}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$C_{12}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$C_{13}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$C_{14}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$C_{16}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$C_{18}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓



Şekil 4.21 400°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi



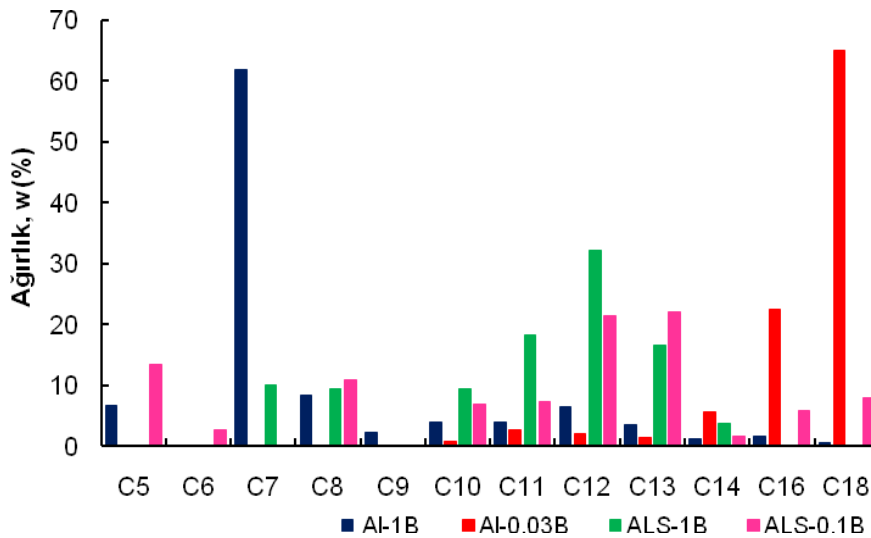
Şekil 4.22 410°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi



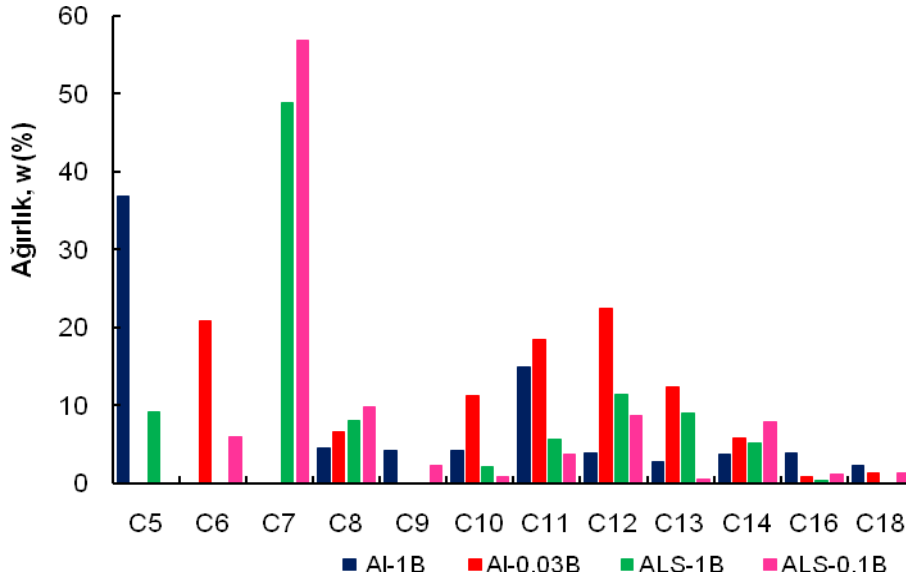
**Şekil 4.23** 425°C'de katalizörsüz ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdelerinin zamanla değişimi

Deney sıcaklığı 410°C'ye çıkarıldığında, ağır hidrokarbon (özellikle C<sub>16</sub> ve C<sub>18</sub>) oluşumunda artış gözlenmiştir. Reaksiyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> hidrokarbon miktarları artmakta, C<sub>11</sub>, C<sub>16</sub> ve C<sub>18</sub> miktarları ise azalmaktadır. Son olarak, deney sıcaklığı 425°C'ye çıkarıldığında ve reaksiyon süresi arttırıldığında C<sub>5</sub> ve C<sub>18</sub> miktarı artmakta, C<sub>6</sub> ve C<sub>8</sub> miktarları ise ciddi oranda azalmaktadır. Diğer yandan, bu sıcaklıkta C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> aralığında bulunan hidrokarbonların miktarı reaksiyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında az da olsa düşmektedir.

Katalizörlü ortamda yapılan deneyler sonucu farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünler ve miktarları Şekil 4.24 ve 4.25'de verilmiştir. 275°C'de, yüksek oranda alüminyum içeren MCM-tipi (Al-1B) katalizör kullanıldığında yüksek miktarda C<sub>7</sub> (~%60), düşük oranda alüminyum içeren MCM-tipi (Al-0.03B) katalizör kullanıldığında ise yüksek miktarda C<sub>18</sub> oluşmuştur. Diğer yandan, SBA-tipi katalizörler kullanıldığında yapıdaki alüminyum miktarı arttırıldıkça C<sub>5</sub> oluşumu azalmış, C<sub>12</sub> oluşumu artmıştır.



**Şekil 4.24** 275°C'de katalizörlü ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdeleri



**Şekil 4.25** 315°C'de katalizörlü ortamda oluşan sıvı ürünlerin ağırlık yüzdeleri

315°C'de yapılan deneylerde ise, ağır hidrokarbonların miktarında azalma görülmüş, SBA-tipi katalizörler kullanıldığında C<sub>7</sub> miktarı önemli oranda artmıştır. Diğer bir deyişle, bu sıcaklıkta SBA-tipi katalizörler C<sub>7</sub> oluşumuna daha çok seçicilik göstermişlerdir. MCM-tipi katalizörler ise C<sub>5</sub> ve C<sub>6</sub> oluşumuna seçicilik göstermişlerdir. Diğer bir deyimle, oluşan sıvı üründe, karbon sayılarında sıcaklık artışıyla bir düşüş gözlenmiştir.

Sonuç olarak, MCM-tipi katalizörlerde, katalizör yapısındaki alüminyum miktarı arttıkça ağır hidrokarbonların (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) miktarı ciddi oranda azalmakta, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> aralığında bulunan hidrokarbonların miktarında artış olmaktadır (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25). SBA-tipi katalizörlere bakacak olursak, yapıdaki alüminyum miktarı düşük tutulduğu zaman, az miktarda C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oluşmakta, yapıdaki alüminyum miktarı artırıldığında ise C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oluşumuna rastlanmamıştır. Öte yandan, yapıdaki alüminyum miktarı ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça C<sub>7</sub> oluşumu belirgin olarak artmıştır.

## 5. KAYNAKLAR

AGUADO, J., Sotelo, J.L., Serrano, D.P., Calles, J.A., ve Escola, J.M., Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Energy&Fuels*, **11**, 1225-1231, (1997).

BALLICE, L. ve Reimert, R., Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene, atactic-polypropylene and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis, *Chem. Eng. Process.*, **41**, 289-296, (2002).

BECK, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., ve Schlenker, J.L., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J.Am.Chem.Soc.*, **114**, 10834-1084, (1992).

BILLMEYER, F.W., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley&Sons, Singapur, (1984), Pp:3.

CARDONA, S. ve Corma, A., Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor. Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst, *Appl. Catal. B:Environ.*, **25**, 151-162, (2000).

CARDONA, S. ve Corma, A., Kinetic study of the catalytic cracking of polypropylene in a semibatch stirred reactor, *Catal. Today*, **75**, 239-246, (2002).

FARAVELLI, T., Bozzano, G., Scassa, C., Perego, M., Fabini, S., Ranzi, E., ve Dente, M., Gas product distribution from polyethylene pyrolysis, *J. Anal.Appl.Pyrolysis*, **52**, 87-103, (1999).

FARAVELLI, T., Bozzano, G., Colombo, M., Ranzi, E., ve Dente, M., Kinetic modelling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures, *J. Anal.Appl.Pyrolysis*, **70**, 761-777, (2003).

FULVIO, P.F., Pikus, S., and Jaroniec, M., Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources, *J.Coll.Inter.Sci.*, **287**, 717-720, (2005).

GARFORTH, A., Fiddy, S., Lin, Y.-H., Ghanbari-Siakhali, A., Sharratt, P.N., ve Dwyer, J., Catalytic Degradation of High Density Polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **294**, 65-69, (1997).

GÜÇBİLMEZ, Y., Doğu, T., ve Balcı, S., Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts, *Catal. Today*, **100**, 473-477, (2004).

ISHIHARA, Y., Nanbu, H., Iwata, C., Ikemura, T., ve Takesue, T., The catalytic degradation reaction of polypropylene with silica-alumina, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **62**, 2981-2988, (1989).

KAMINSKY, W., Zorriquetta, I.-J.N., Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins, *J.Anal.Appl.Pyrol.*, **79**, 368-374, (2007).

KIM, J.R., Kim, Y.A., Yoon, J.H., Park, D.W., ve Woo, H.C., Catalytic degradation of polypropylene: effect of dealumination of clinoptilolite catalyst, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 287-294, (2002).

KRESGE, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., ve Beck, J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710-712, (1992).

LEE, S.Y., Yoon, J.H., Kim, J.R., ve Park, D.W., Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts, *J.Anal.Appl.Pyrol.*, **64**, 71-83, (2002).

LIN, Y.H. ve Yen. H.Y., Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons, *Polym. Degrad. Stab.*, **89**, 101-108, (2005).

MANOS, G., Garforth, A., ve Dwyer, J., Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **39**, 1198-1202, (2000).

MARCILLA, A., Gomez-Siurana, A., ve Berenguer D., Study of the influence of the characteristics of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers, *Appl.Catal.A:General*, **301**, 222-231, (2006).

MARCILLA, A., Gomez-Siurana A., ve Berenguer, D., Study of early deactivation in pyrolysis of polymers in the presence of catalysts, *J.Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 443-449, (2007).

MIRJI, S.A., Halligudi, S.B., Sawant, D.P., Jacob, N.E., Patil, K.R., Gaikward, A.B., ve Pradhan, S.D., Adsorption of octadecyltrichlorosilane on mesoporous SBA-15, *Appl.Surf.Sci.*, **252**, 4097-4103, (2005).

OBALI, Z., Sezgi, N.A., ve Doğu, T., Performance of Acidic MCM-Like Alumimosilicate Catalysts in Pyrolysis of Polypropylene, *Chem. Eng. Comm.* **196**, 116-130, (2009).

OHKITA, H., Nishiyama, R., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Morioka, Y., Ueno, A., Namiki, Y., Tanifuji, S., Katoh, H., Sumazuka, H., Nakayama, R., ve Kuroyanagi, T., Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3112-3116, (1993).

OYE G., Sjöblom, J., ve Stöcker, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Adv. in Coll. and Inter. Sci.*, **89-90**, 439-466, (2001).

PUENTE, G. ve Sedran, U., Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: performance of various acidic catalysts, *Appl.Catalysis B:Environ.*, **19**, 305-311, (1998).



ROSEN, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley&Sons, New York, (1993), Pp:375.

SERRANO, D.P., Aguado, J., ve Escola, J.M., Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **39**, 1177-1184, (2000).

SHARATT, P.N., Lin, Y.H., Garforth, A.A., ve Dwyer, J., Investigation of catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over HZSM-5 catalyst in a fluidized-bed reactor, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **36**, 5118-5124, (1997).

ŞENER, C., Dogu, T., ve Dogu, G., Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, 89-98, (2006).

TAKUMA, K., Uemichi, Y., Sugioka, M., ve Ayame, A., Production of aromatic hydrocarbons by catalytic degradation of polyolefins over H-Gallosilicate, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **40**, 1076-1082, (2001).

UÇAR, S., Karagöz, S., Karayıldırım, T. ve Yanık, J., Conversion of polymers to fuels in a refinery stream, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 161-171, (2002).

VAN GRIEKEN, R., Serrano, D.P., Aguado, J., Garcia, R. Ve Rojo, C., Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions, *J.Anal.Appl.Pyrol.*, **58-59**, 127-142,(2001).

VINU, A., Murugesan, V., Böhlmann, W., ve Hartmann, M., An optimized procedure for the synthesis of AISBA-15 with large pore diameter and high aluminum content, *J.Phys.Chem.B*, **108**, 11496-11505 (2004).

WALENDZIEWSKI, J. ve Steininger, M., Thermal and catalytic conversion of waste olefins, *Catal.Today*, **65**, 323-330, (2001).

WEITKAMP, J., Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, **131**, 175-188, (2000).

WILLIAMS, P.T. ve Bagri, R., Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis, *Int.J.Ener.Res.*, **28**, 31-44, (2004).

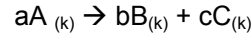
ZHAO, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., ve Stucky, G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 anstrom pores, *Science*, **279**, 548-552, (1998).

ZHAO, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., ve Stucky, G.D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J.Am.Chem.Soc.*, **120**, 6024-6036, (1998).

## EKLER

### EK A

Polimer parçalanma reaksiyonu aşağıda verildiği gibi alınmıştır,



A maddesinin tükenme hızı şu şekilde ifade edilmiştir,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{avg} (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

$\alpha$ , A maddesinin t zamandaki parçalanma oranını,  $n$  reaksiyon mertebesini,  $k$  ise reaksiyon sabitini göstermektedir. Burada  $\alpha$  şu şekilde tanımlanabilir,

$$\alpha = \frac{1 - f_t}{1 - f_\infty} \quad (2)$$

$f_t$  ve  $f_\infty$  sırasıyla anlık ve reaksiyon sonundaki ağırlık oranlarını göstermektedir. Hız sabiti  $k_{avg}$  Arrhenius bağıntısıyla gösterilmiştir:

$$k_{avg} = A \exp^{-E/RT} \quad (3)$$

Buradaki  $A$  ve  $E$  sırasıyla üssel faktör ve reaksiyonun aktivasyon enerjisini göstermektedir. Sıcaklığın zamanla değişimi de aşağıda verildiği gibi tanımlanmıştır:

$$T = T_0 + qt \quad (4)$$

$q$ : ısıtma hızı,  $T_0$ : ilk sıcaklık,  $t$ : zaman.

3 ve 4 no'lu denklemler 1 numaralı denklemin içerisine yerleştirildiği zaman aşağıdaki hız ifadesi elde edilmiş:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{q} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

Bu denklemin  $T=T_0$  için  $\alpha=0$  ve  $T=T$  için  $\alpha=\alpha$  şartlarında integrali alındığında, 1. mertebeden farklı reaksiyonlar için aşağıdaki ifade elde edilmiştir:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1-n)T^2} = \frac{AR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6)$$

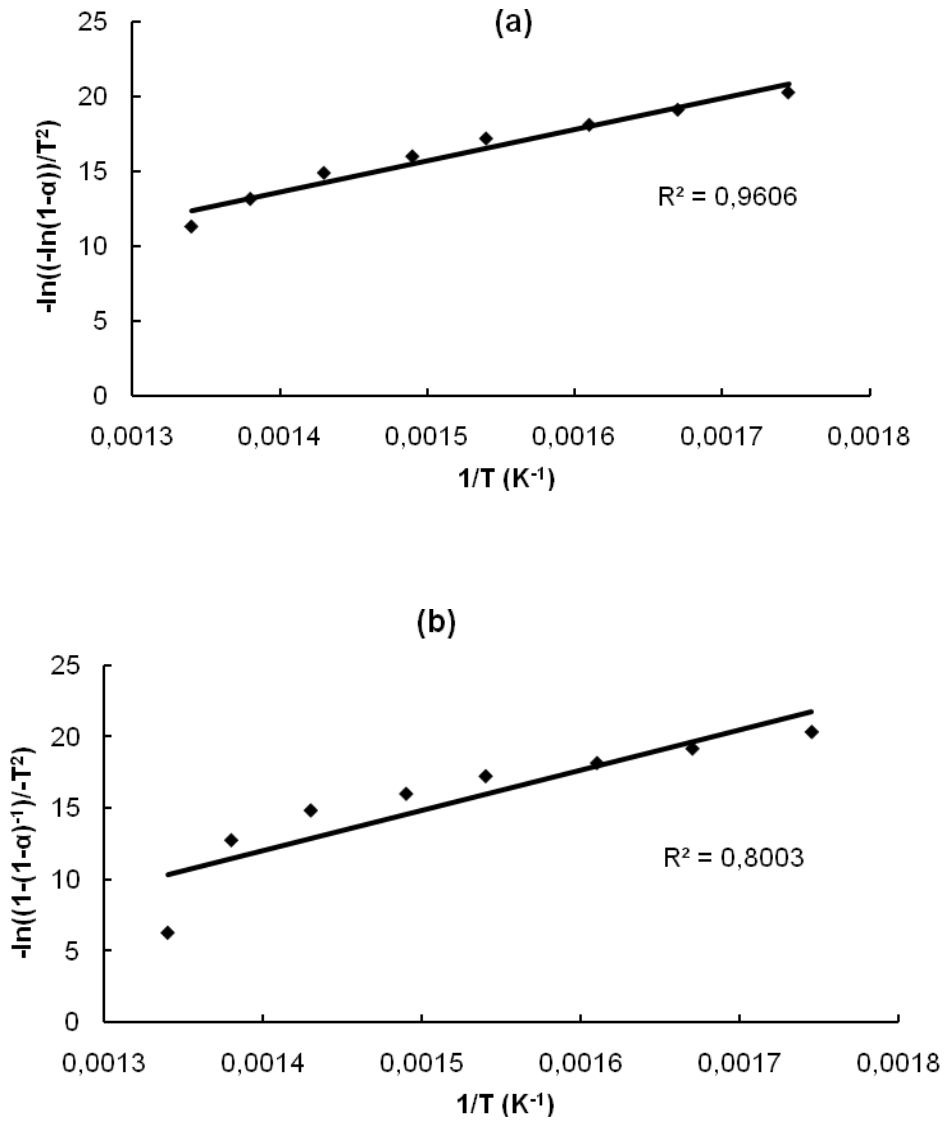
$2RT \ll E$  varsayımı yapılarak ve her iki tarafın doğal logaritması alınarak, bu denklem daha basit hale getirilmiştir:

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1-n)T^2} = \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

1. mertebeden olan reaksiyonlar için bu ifade şu hale dönüşmüştür:

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

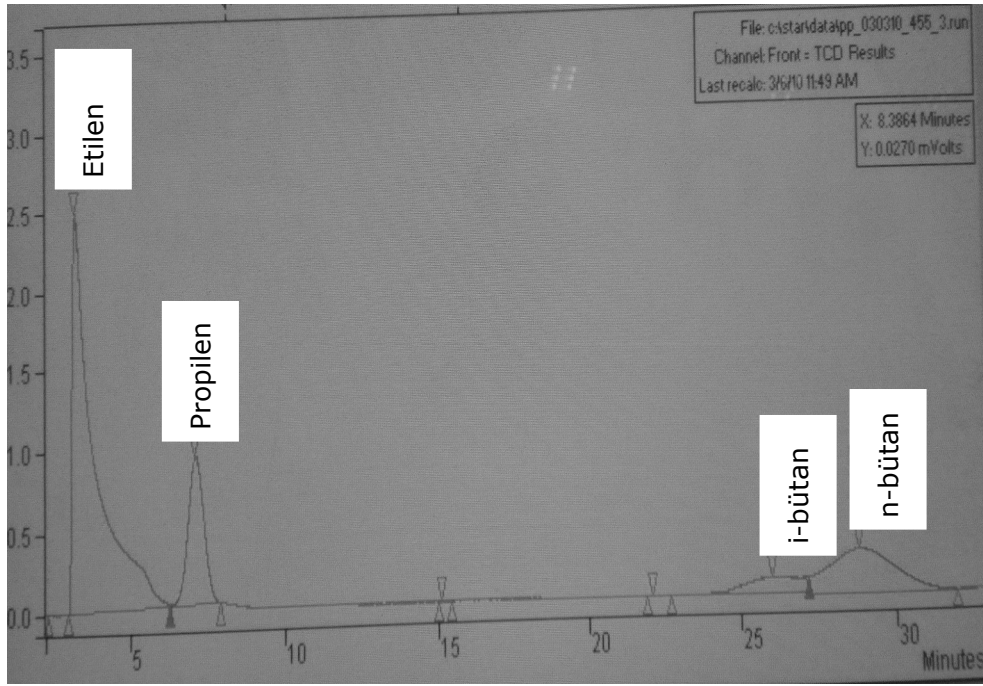
$1/T$ 'ye karşılık yukarıdaki denklemlerin sol tarafındaki ifade çizildiğinde doğrusal bir çizgi elde edilip, bu doğrunun eğiminden reaksiyonun derecesi bulunmuştur. Kesişim noktasından ise  $A$  ve  $E_A$  değerleri hesaplanmıştır. 1.ve 2.derece reaksiyonlar için denklem (7) çizilmiş ve en iyi  $R^2$  değeri  $n=1$  olarak alındığında elde edilmiştir (Şekil A.1)



Şekil A.1 Reaksiyon mertebesinin bulunması (a)  $n=1$ , (b)  $n=2$

## EK B

Polipropilen parçalanması sonucunda oluşan ürünlerin tipik gaz kromatograf spektrumu Şekil B.1'de verilmektedir.



Şekil B.1 ALS-1B katalizörü kullanıldığında elde edilen ürünlerin gaz kromatografisi

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 107M303
<b>Proje Başlığı:</b> Polipropilen Plastik Atıklarının Katalitik Parçalanması ile Değerli Kimyasallar ve Sıvı Yakıt Üretimi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Doç. Dr. Naime Aslı Sezgi Prof. Dr. Timur Doğu Zeynep Obalı
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> O.D.T.Ü Kimya Mühendisliği Bölümü
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> -----
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.11.2007- 01.07.2010
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Saf ve alüminyum içerikli MCM ve SBA tipi mezogözenekli malzemeler sentezlenerek ve karakterize edilerek polipropilenin bozunma reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Alüminyum içeren SBA-tipi katalizörlerin dışındakiler hidrotermal sentez yöntemiyle, alüminyum içeren SBA-tipi katalizörler ise emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olup, tip IV izotermi davranışı göstermiştir. Katalizörlü ortamda, ağır hidrokarbonlar parçalanarak küçük moleküllere dönüşmüş ve etilen seçiciliği artmıştır. Buna ilaveten, katalizörlü ortamda butan gazı oluşumu katalizörsüz ortama göre etkin bir şekilde artmıştır. SBA-tipi katalizörler C <sub>14</sub> 'den küçük moleküllere daha çok seçicilik göstermiştir. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanıldığında, heptan seçiciliği diğer ürünlere göre çok daha yüksek çıkmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Piroliz, Katalitik Parçalanma, Polipropilen, Mezogözenekli Malzemeler, MCM-41, SBA-15, Termal Analiz
<b>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> Obalı, Z., Sezgi, N.A., ve Doğu, T., Performance of Acidic MCM-Like Aluminosilicate Catalysts in Pyrolysis of Polypropylene, <i>Chem. Eng. Comm.</i> <b>196</b> , 116-130, 2009. Obalı Z., Sezgi N.A., Doğu T., " Catalytic degradation of polypropylene with SBA-type catalysts", II.National Catalysis Conference, P2, 18-21 June 2008, Erzurum, Turkey. Obalı Z., Sezgi N.A., Doğu T., " SBA-tipi katalizörlerin sentezlenmesi ve polipropilenin parçalanma reaksiyonundaki performansı", XXII.Ulusal Kimya Kongresi, FKP201, 6-10 Ekim 2008, Mağusa, KKTC. Obalı Z., Sezgi, N.A., Doğu T., "Synthesis and Characterization of SBA-type Catalysts and Their Applicability to the Degradation of Polypropylene", 2.International Congress on Green Process Engineering, CD of Proceedings text no:92, 14-17 June 2009, Venice, Italy.