



Characterization of waste PET simultaneous hydrolysis-glycolysis products by DSC: Determination of product composition and distribution

Ebru M. Kasap Yeğen ^{ID}, Işıl Acar* ^{ID}, Gamze Güçlü ^{ID}

Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Istanbul University-Cerrahpaşa, İstanbul, 34320, Türkiye

Highlights:

- Depolymerization of post-consumer PET water bottles, and purification of products
- Characterization of purified products by functional group analyses and DSC measurements
- Determination of the composition and the distribution of purified products, evaluation of optimum reaction conditions

Keywords:

- Waste PET
- Depolymerization
- Recycling
- DSC technique
- Product composition and distribution

Article Info:

Research Article

Received: 12.07.2021

Accepted: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.970498

Acknowledgement:

This study was supported and funded by "Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University-Cerrahpaşa". Project number: FBA-2017-24002

Correspondence:

Author: Işıl Acar
e-mail: acar@iuc.edu.tr
phone: +90 212 473 7070

Graphical/Tabular Abstract

Figure A represents a brief summary of the main topics of this study. Waste PET flakes obtained from post-consumer water bottles were depolymerized by simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions using water and ethylene glycol (EG) in the high-pressure reactor.

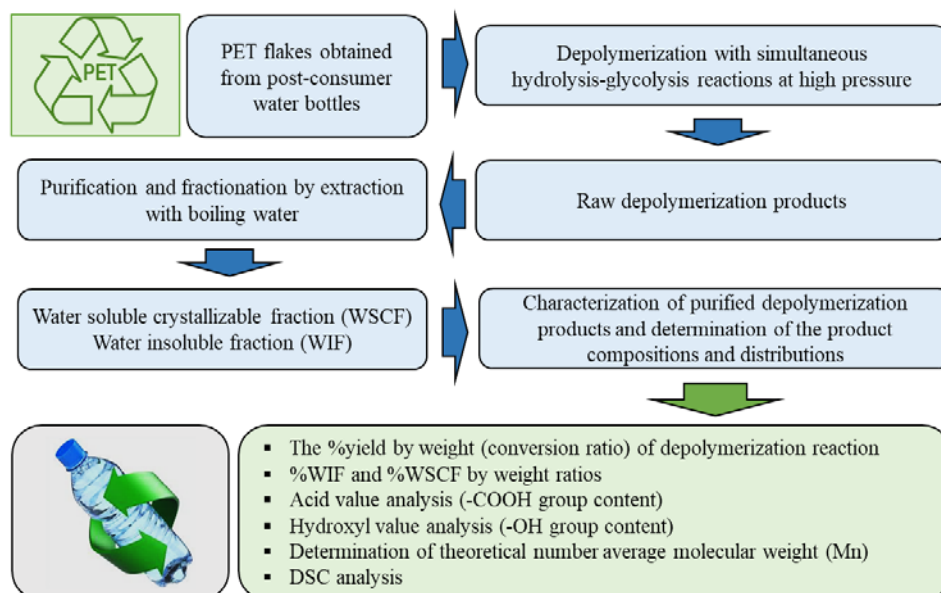


Figure A. Schematic representation as a flow chart of this study

Purpose: This study aims to determine the possible product composition and distribution of valuable functional products obtained at the end of the depolymerization of waste PET with simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions and, thus, to obtain data for optimizing and standardizing reaction conditions.

Theory and Methods: Depolymerizations were realized in different mole ratios of PET/EG (1/1, 1/3, 1/5), with a fixed amount of water (2.5 moles), in the presence or absence of solvent (xylene), at different temperatures (200, 225, 250°C). The raw products were extracted and separated into "water-soluble and crystallizable" and "water-insoluble" fractions. To investigate the product composition/distribution, the functional group contents were determined with acid and hydroxyl value analyses besides weight percent of fractions and the conversion ratios of depolymerizations. DSC analyzes of the products were carried out.

Results: Differences in the conversion ratios, product compositions, product distributions, and molecular weights of the products were observed in relation to the changing feed compositions and reaction conditions.

Conclusion: The optimum condition for most efficient fragmentation was observed in the depolymerization that the mole ratio of PET/diol was 1/5, in the presence of 2.5 moles of water, on the xylene medium and at 200°C. 99% conversion was achieved, and product distribution was observed as 81% WSCF and 19% WIF. In the WSCF product composition, PET's hydroxyl-terminated monomer (BHET) and in the WIF product composition, PET's carboxyl-terminated monomer were obtained at around ~80% and ~80%, respectively.



Atık PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz ürünlerinin DSC ile karakterizasyonu: Ürün bileşimi ve dağılımının belirlenmesi

Ebru M. Kasap Yeğen^{ID}, Işıl Acar*^{ID}, Gamze Güçlü^{ID}

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320 Avcılar, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Tüketici sonrası PET su şişelerinin depolimerizasyonu ve ürünlerin saflaştırılması
- Saflaştırılmış ürünlerin fonksiyonel grup analizleri ve DSC ölçümleri ile karakterizasyonu
- Saflaştırılmış ürünlerin bileşiminin ve dağılımının belirlenmesi, optimum reaksiyon koşullarının değerlendirilmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 12.07.2021

Kabul: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.970498

Anahtar Kelimeler:

Atık PET,
depolimerizasyon,
geri dönüşüm,
dsc tekniği,
ürün bileşimi ve dağılımı

ÖZ

Bu çalışmada, atık PET'in depolimerizasyonu sonucunda elde edilen fonksiyonel ürünlerin muhtemel ürün bileşimi ve dağılımı DSC tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Böylece, reaksiyon koşullarının optimizasyonu ve standardize edilmesi için veriler elde edilmesi sağlanmıştır. Öncelikle, tüketim sonrası su şişelerinden elde edilen atık PET kırıntıları, yüksek basınçta, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerize edilmiştir. Reaksiyonlar, sabit miktarda su kullanılarak, farklı PET/diol mol oranlarında, çözücü varlığında veya yokluğunda ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ham depolimerizasyon ürünleri, kaynar su ile ekstrakte edilerek "suda çözünen ve kristallenebilen (SC+)" ve "suda çözünmeyen (SC-)" fraksiyonlarına ayrılmıştır. Daha sonra, depolimerizasyon reaksiyonlarının ağırlıkça %verimleri (dönüşüm oranları), bu fraksiyonların ağırlıkça %oranları, fonksiyonel grup içerikleri (asit indisi (AI), hidroksil indisi (HI) analizleri), teorik sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) belirlenmiş ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. En etkin parçalanma için optimum koşullar; PET/diol mol oranının 1/5 olduğu, 2,5 mol su varlığında, ksilenli ortamda ve 200°C'de gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda gözlenmiştir. Bu koşullarda, %99 oranında dönüşüm sağlanmış %81 (SC+) ve %19 (SC-) şeklinde ürün dağılımı gözlenmiştir. (SC+) ürün bileşiminde ~%80 civarında, PET'in hidroksil sonlu monomeri (BHET) ve (SC-) ürün bileşiminde de ~%80 civarında PET'in karboksil sonlu monomeri elde edilmiştir. Nihai ürün bileşiminin M_n değeri 234, AI ve HI değerleri de, sırasıyla, 121 mg KOH/g ve 358 mg KOH/g'dır.

Characterization of waste PET simultaneous hydrolysis-glycolysis products by DSC: Determination of product composition and distribution

H I G H L I G H T S

- Depolymerization of post-consumer PET water bottles, and purification of products
- Characterization of purified products by functional group analyses and DSC measurements
- Determination of the composition and the distribution of purified products, evaluation of optimum reaction conditions

Article Info

Research Article

Received: 12.07.2021

Accepted: 03.06.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.970498

Keywords:

Waste PET,
depolimerization,
recycling,
dsc technique,
product composition and
distribution

ABSTRACT

In this study, the possible product composition and distribution of the functional products obtained as a result of the depolymerization of waste PET were investigated using DSC technique. Thus, it was provided to obtain data for the optimization and standardization of the reaction conditions. First, waste PET flakes obtained from post-consumer water bottles were depolymerized at high pressure by simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions. The reactions were carried out using a fixed amount of water, at different mole ratios of PET/diol, in the presence or absence of solvent, and at different temperatures. Raw depolymerization products were extracted with boiling water and separated into "water-soluble and crystallizable (WSCF)" and "water-insoluble (WIF)" fractions. Then, the yields% by weight (conversion ratios) of depolymerization reactions and, these fractions' ratios% by weight, functional group contents (acid value (AV), hydroxyl value (HV) analyses), theoretical number average molecular weights (M_n) were determined, and DSC analyzes were performed. The optimum conditions for most efficient fragmentation were observed in the depolymerization reaction that mole ratio of PET/diol was 1/5, in the presence of 2.5 moles of water, on the xylene medium and at 200°C. In these conditions, 99% conversion was achieved, and product distribution was observed as 81% WSCF and 19% WIF. In the WSCF product composition, PET's hydroxyl-terminated monomer (BHET) and in the WIF product composition, PET's carboxyl-terminated monomer were obtained at around ~80% and ~80%, respectively. The M_n value of the final product composition is 234, the AV and HV values are 121 mg KOH/g and 358 mg KOH/g, respectively.

1. Giriş (Introduction)

Poli(etilen tereftalat) (PET), yarı kristalin ve termoplastik özellikte doymuş lineer bir poliesterdir. Yüksek kimyasal dayanım, yüksek mekanik dayanım ve yüksek boyutsal kararlılık gibi üstün özellikler göstermektedir. Ayrıca; düşük gaz geçirgenliğine, düşük su absorpsiyonuna ve düşük karbondioksit difüzyonuna sahiptir. Hafiflik, şeffaflık, yüzey parlaklığı, ışık geçirgenliği ve toksik olmayan doğası da diğer üstün özellikleri arasında yer almaktadır [1, 2]. Günümüzde, PET sahip olduğu üstün özellikleri sebebiyle; elyaf, film ve özellikle şişe üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Son 50 yılda, PET malzemelerin kullanımının giderek artması ile PET atıklar, plastik atıklar içerisinde önemli bir yüzdeye sahip olmuştur. Özellikle, tek kullanımlık PET su şişeleri, çok hızlı bir şekilde atığa dönüşmekte ve çevresel kirlilik yaratmaktadır. Bununla birlikte, PET atıkların mekanik (fiziksel) ve kimyasal yöntemler kullanılarak geri kazanımı da mümkündür [3, 4]. Mekanik geri kazanım yöntemi, atık PET'in taze hammaddeye üretim aşamasında belli oranlarda ilave edilmesi ya da diğer plastikler ile harmanlanması şeklinde uygulanmakta, ancak bu şekilde elde edilen ürünler istenilen özelliklere ve kaliteye sahip olamamaktadır. Kimyasal geri kazanım yönteminde ise, çeşitli kimyasallar ile atık PET'in depolimerizasyonu gerçekleştirilerek, reaksiyon şartlarına bağlı olarak, PET'in monomeri, dimeri ve/veya oligomerleri sentezlenebilmektedir [5-8]. Atık PET'in geri kazanımı için kullanılan kimyasal reaksiyonlardan bazıları; hidroliz, glikoliz, aminoliz ve aminoglikolizdir. Kimyasal geri kazanım yöntemleri arasında yer alan bu reaksiyonlar, aynı anda eş zamanlı olarak da gerçekleştirilebilmektedir. Literatürde, atık PET'in hidrolizi ve glikolizi ile ilgili daha önce gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları şu şekildedir: Alkali, asidik ve nötral hidroliz [9-12], ksilenli ortamda solvent destekli glikoliz [13], ötektik solvent varlığında glikoliz [14], heterojen glikoliz [15], farklı katalizörler varlığında katalitik glikoliz [16], süper kritik ve mikrodalga destekli glikoliz [17]. Atık PET'in aminolizi ve aminoglikolizi ile ilgili olarak literatürde yer alan çalışmalar ise şu şekilde özetlenebilir: Ksilenli ortamda eş zamanlı aminoliz-glikoliz [18], mikrodalga reaktörde aminolitik depolimerizasyon [19], ötektik solvent varlığında aminoliz [20], aminoliz, eş zamanlı aminoliz-glikoliz ve eş zamanlı aminoliz-hidroliz [21], etanolamin ile aminoliz [22], trietanolamin ve poliaminler ile aminoliz / aminoglikoliz [23], etanolamin ile atmosferik basınçta aminolitik bozunma [24]. Eş zamanlı olarak gerçekleştirilen bu reaksiyonlar ile ilgili olarak da literatürde çalışmalar mevcuttur [18, 21, 25]. Atık PET'in bu reaksiyonlar ile depolimerizasyonu sonucunda elde edilen fonksiyonel depolimerizasyon ürünleri; doymamış poliestere, poliestere polioli, alkid reçine, alkid-amino, poliüretan ve epoksi gibi çeşitli polimerik ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Atık PET depolimerizasyon ürünlerinden, doymamış poliestere reçine üretimi ile ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalar şu şekildedir: Glikoliz ürünlerinden [26], saflaştırılmış glikoliz ürünlerinden [27] ve farklı glikol kompozisyonlarında gerçekleştirilen glikoliz ürünlerinden [28] doymamış poliestere reçine üretimi. Glikoliz ürünlerinden modifiye silika nano dolgu içeren doymamış poliestere üretimi [29], atık PET ve selülozdan doymamış poliestere üretimi [30] ve glikoliz ürünlerinden poliestere polioli [31] üretimi. Atık PET depolimerizasyon ürünlerinden, alkid reçine üretimi ile ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: Aminoglikoliz ürünlerinden su bazlı alkid [32], farklı glikoller ile yapılan glikoliz ürünlerinden sentetik alkid [33, 34], glikoliz ürünlerinden su bazlı alkid [35], glikoliz ürünlerinden alkid-amino [36], hidroliz ürünlerinden sentetik alkid [37], glikoliz ürünlerinden su bazlı akrilik modifiye alkid [38] üretimi. Atık PET depolimerizasyon ürünlerinden, poliüretan ve epoksi reçine üretimi ile ilgili olarak literatürde yer alan çalışmalar ise şu şekildedir: Aminoglikoliz ürünlerinden poliüretan [39], aminoliz ürünlerinden poliüretan [40, 41], glikoliz ürünlerinden poliüretan

köpük [42], glikoliz ürünlerinden epoksi [43] ve glikoliz ürünlerinden epoksi-ester [44] üretimi.

Atık PET'in, kimyasal geri kazanımı ve geri kazanım (depolimerizasyon) ürünlerinin hammadde olarak kullanımı ile ilgili olarak, anabilim dalımızda daha önce yapılmış olan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda, atık PET'in hidroliz [8, 37], glikoliz [13, 27, 33, 36], aminoglikoliz [18, 21, 39], aminoliz [21], eş zamanlı aminoglikoliz-hidroliz [39], eş zamanlı aminoliz-hidroliz [21], eş zamanlı hidroliz-glikoliz [25] reaksiyonları ile depolimerizasyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünler; doymamış poliestere [27], su bazlı alkid [32, 35], solvent bazlı alkid [21, 33, 34, 37], alkid-amino [36], akrilik modifiye su bazlı alkid [38], poliüretan [39], epoksi ve epoksi ester [43, 44] reçinelerin sentezinde ham madde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, atık PET'in kimyasal geri kazanımı ile elde edilen ham depolimerizasyon ürünleri, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflaştırılmış ve böylece "suda çözünen" ve "suda çözünmeyen" ürünler (fraksiyonlar) elde edilmiştir. Literatürde yer alan atık PET'in kimyasal geri kazanımı ile ilgili diğer çalışmalarda ise, genellikle, depolimerizasyon sonunda elde edilen ham ürünler saflaştırılmadan olduğu gibi kullanılmaktadır. Atık PET depolimerizasyon reaksiyonları sonunda, reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen ham depolimerizasyon ürünlerinin özellikleri çeşitlenmekte ve değişmektedir. Bu değişiklikler; renk, görünüm gibi gözle görülebilen değişimler olabildiği gibi, ürünlerin kimyasal bileşimleri de farklı olmaktadır. Örneğin, hidroliz ve glikoliz reaksiyonlarında beyaz ve aminoliz reaksiyonlarında sarı ve kahverengi ürünler elde edilmektedir. Depolimerizasyon sırasında çözücü kullanılıp kullanılmamasına, sıcaklığa ve basınca bağlı olarak ham ürün; iki fazlı, tek fazlı, düşük ya da yüksek viskoziteli olarak elde edilebilmektedir. Seçilen depolimerizasyon reaksiyonunun türü (hidroliz, glikoliz, aminoliz vb.); kullanılan reaktif hammaddeler (su, diol, triol, amin, hidroksiamin vb.); reaksiyon sıcaklığı (170°C'den 250°C'ye kadar değişebilen) ve basınç (atmosferik basınç veya yüksek basınç) depolimerizasyon sonunda elde edilen ürünün fonksiyonlitesini de etkilemektedir. Depolimerizasyon şartlarının değişmesiyle, monomerik ve dimerik saf ürünler elde edilebildiği gibi, oligomer karışımları da elde edilebilmektedir. Atık PET depolimerizasyon ürünlerinin, ham olarak veya saflaştırıldıktan sonra başka polimerlerin (alkid, doymamış poliestere, poliüretan vb.) üretiminde hammadde olarak kullanılması durumunda, bu ürünlerin sahip olduğu özellikler, sentezlenecek son ürünün kalitesi açısından önemlidir. Ürün bileşimlerinin ve dağılımlarının belirlenmesi, polimer sentezi için hangi depolimerizasyon ürününün seçileceği konusunda belirleyici ve gereklidir.

Bu çalışmada, değerli kimyasal hammadde olarak kullanılabilir, istenilen özellikte ve fonksiyonlitede depolimerizasyon ürünleri elde edilebilmenin yanı sıra depolimerizasyon reaksiyonunun standardizasyonu ve ürün bileşiminin ve dağılımının optimizasyonu için veri sağlamak üzere; eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile atık PET su şişelerinin etkin bir depolimerizasyonu sağlanmış, takiben depolimerizasyon ürünlerinin asit indisi, hidroksil indisi ve DSC analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, atık PET'in yüksek basınç depolimerizasyon reaksiyonlarında, sabit su miktarında (2,5 mol), farklı PET/diol (etilen glikol) mol oranlarında (PET/diol:1/1, 1/3, 1/5), farklı sıcaklıklarda (200, 225, 250°C) ve çözücü (ksilen, 250 mL) varlığında veya yokluğunda çalışılmıştır. Böylece, sabit su miktarında, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, diol miktarındaki değişimin, çözücü kullanılıp kullanılmamasının ve sıcaklık değişiminin ürün bileşimi, ürün dağılımı ve ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. PET'in kimyasal geri kazanımı esnasında oluşan farklı oligomerik yapıların tanımlanmasında, ürün bileşiminin ve dağılımının belirlenmesinde DSC tekniği kullanılmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

Depolimerizasyon denemelerinde, su dışında başka hiçbir şey ile temas etmemiş, kontamine olmamış tek kullanımlık su şişelerinden, etiketleri ve kapakları ayrıldıktan sonra öğütülerek hazırlanmış, elek aralığı 8-10 mesh ve viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) 37.000 olan, beyaz atık PET kırıntıları kullanılmıştır. Atık PET'in viskozite ortalama molekül ağırlığı, 25°C'de tetrakloroetan/fenol (40/60; v/v) karışımında, Cannon IB E541 Ubbelohde Viskozimetre ile Huggins ve Schulz-Blaschke metoduna göre, daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir [8, 25]. Atık PET şişenin intrinsic viskozite değeri $[\eta]$ ise, yaklaşık 0,7-0,8 g/dL'dir [45, 46]. Depolimerizasyon denemelerinde kullanılan etilen glikol (EG) ve çinko asetat (ZnAc) ise sırasıyla, Sigma-Aldrich ve Merck ürünleridir. Analizlerde kullanılan; piridin, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, etanol, toluen, metanol ve asetik anhidrit Merck ürünü, "pure" veya "extra pure" saflığındadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

2.2. Atık PET'in Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Reaksiyonları ile Depolimerizasyonu (Depolymerization of Waste PET with Simultaneous Hydrolysis-Glycolysis Reactions)

Atık PET kırıntıları; su ve EG kullanılarak, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerize edilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonları; yüksek basınç reaktöründe (*Bergoff BR-1000*), farklı PET/EG mol oranlarında, sabit su miktarında, çözücülü veya çözücüsüz ortamlarda ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Tüm denemelerde, katalizör olarak, PET'e göre ağırlıkça %1 oranında ZnAc kullanılmıştır. Hesaplanan miktarlarda, atık PET kırıntıları, EG, su, ZnAc ve çözücülü denemelerde ksilen, reaktöre konulduktan sonra, sürekli karıştırma ile ~1 saat içinde reaksiyon sıcaklığına ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat reaksiyona devam edilmiştir.

2.3. Atık PET'in Ham Depolimerizasyon Ürünlerinin Saflaştırılması (Purification of Raw Depolymerization Products of Waste PET)

Depolimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen ham ürünler, kaynar sıcaklıkta (100°C) su ile ekstrakte edilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Böylece, "suda çözünmeyen ürün (SC^-)" ve sıcak suda çözünebilir fakat soğukta kristallenen "suda çözünen ürün (SC^+)" elde edilmiştir. Bu ürünler, 40°C'de vakum etüvünde kurutulularak öğütülmüştür. Depolimerizasyonun sonunda elde edilen ham ürünlerin ve saflaştırma sonrasında elde edilen saflaştırılmış ürünlerin (ara ürün) kuru tartımları belirlenmiştir. Daha sonra, başlangıçtaki PET miktarı, ham depolimerizasyon ürün miktarı ile saflaştırılmış ara ürün miktarları göz önüne alınarak; ağırlıkça %verim (dönüşüm oranı) ile $\%(SC^+)$ ve $\%(SC^-)$ ürün oranları hesaplanmıştır.

2.4. Saflaştırılmış PET Depolimerizasyon Ürünlerinin Karakterizasyonu (Characterization of Purified PET Depolymerization Products)

Saflaştırılmış depolimerizasyon ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla, öncelikle ürünlerin sahip olduğu fonksiyonel grup (-COOH ve -OH) içeriğini ve miktarını belirlemek için; asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) analizleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen AI ve HI değerleri kullanılarak, teorik sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) hesaplanmıştır. Takiben, ürünlerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.4.1. Asit indisi ve hidroksil indisi belirlenmesi (Determination of acid value and hydroxyl value)

Asit indisi (AI) değerleri, ASTM D-1639 standardına göre, etanol/toluen (1/1, v/v) karışımında çözünen saflaştırılmış

depolimerizasyon ürünlerinin 0,1 N metanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisiyle titrasyonu sonucunda belirlenmiştir. AI (mg KOH/g) değerleri, Eş.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$AI = \frac{56,1 \times N \times F \times S}{T} \quad (1)$$

Burada; N = çözelti normalitesi, F = çözelti faktörü, S = çözelti sarfiyatı (mL), T = örnek miktarı (g)'dir.

Hidroksil indisi (HI) değerleri, ASTM E-222 standardına göre, piridin içinde çözünen saflaştırılmış depolimerizasyon ürünlerinin, asetik anhidrit ile asetillendirilmesi ve ardından fazla reaktifin 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle geri titrasyonu sonucunda belirlenmiştir. HI (mg KOH/g) değerleri, Eş. 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$HI = \frac{56,1 \times N \times F \times (S_5 - S_0)}{T} \quad (2)$$

Burada, N = çözelti normalitesi, F = çözelti faktörü, S_5 = şahit için çözelti sarfiyatı (mL), S_0 = örnek için çözelti sarfiyatı (mL), T = örnek miktarı (g)'dir.

2.4.2. Teorik sayıca ortalama molekül ağırlığının hesaplanması (Calculation of theoretical number average molecular weight)

Tüm saflaştırılmış ürünlere ait AI ve HI değerleri kullanılarak, ürünlerin teorik sayıca ortalama molekül ağırlıkları, Eş.3 ile hesaplanmıştır.

$$M_n = \frac{56100}{(AI+HI)/2} \quad (3)$$

Burada, M_n : teorik sayıca ortalama molekül ağırlığı, AI = asit indisi değeri, HI = hidroksil indisi değeri'dir.

2.4.3. DSC analizleri (DSC analyses)

DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Differential Scanning Calorimeter) analizleri, "Linseis marka, PT10 model" DSC cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, alümina kroze içine tartılan 20 mg ürünler, azot atmosferinde, oda sıcaklığından 450°C'ye kadar 10°C/min. hızla ısıtılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Atık PET'in Depolimerizasyon Denemelerinin Sonuçları (Results of Depolymerization Experiments of Waste PET)

Bu çalışmada, optimum reaksiyon koşullarının, muhtemel ürün bileşimleri ve ürün dağılımlarının belirlenmesi amacıyla, atık PET kırıntılarının eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında; sabit su miktarında, ksilenli ve ksilensiz ortamlarda farklı PET/diol mol oranları ile ve ayrıca ksilensiz ortamda da farklı sıcaklıklarda çalışılmış, elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi analizleri ile fonksiyonel grup miktarları, teorik molekül ağırlıkları; DSC analizleri ile ürün bileşimleri ve ürün dağılımları gibi özellikler belirlenmiş, böylece istenilen özellikte ürün elde edilmek üzere, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonunun standardizasyonu ve optimizasyonu için veri elde edilmiştir. Depolimerizasyon şartlarının değiştirilmesi sonucunda elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin bileşimi ve ürün dağılımı da farklı olmaktadır. Ayrıca depolimerizasyon esnasında çözücü kullanılıp kullanılmaması veya depolimerizasyon sıcaklığının değiştirilmesi de benzer şekilde depolimerizasyon oranını/verimini etkilemekte ve depolimerizasyon sonunda elde edilen ürün bileşimi ve ürün dağılımı

farklı olmaktadır [13, 25, 37]. Anabilim dalımızda bu konu ile ilgili olarak daha önce yapılan benzer çalışmalar [13, 25, 37] aşağıda kısaca özetlenmiş ve bu çalışmadan farkı ortaya konulmuştur.

Güçlü ve ark. tarafından yapılan çalışmada, *atık PET glikoliz reaksiyonlarında*; PET/EG mol oranı 1/0,5, 1/1, 1/1,5 ve 1/3 olacak şekilde, üç farklı sıcaklıkta (170°C, 220°C ve 245°C) ve ksilen ortamında çalışılmıştır. 170°C'de yapılan çalışmalarda; ağı. %(SÇ+) ürün oranları, sırasıyla, %8, 17, 37, 67 olarak, 220°C denemelerinde, %3, 17, 37, 67 olarak ve 245°C denemelerinde de, %2, 19, 31, 63 olarak elde edilmiştir [13]. Güçlü ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, *atık PET eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında*; PET/EG mol oranı 1/1 olacak şekilde 0 ila 120 arasında değişen su miktarlarında, iki farklı sıcaklıkta (170°C ve 190°C) ve ksilen ortamında çalışılmıştır. 170°C'de yapılan çalışmalarda; 0, 5, 15, 90 ve 120 mL su ile çalışıldığında, ağı. %(SÇ+) ürün oranları, sırasıyla, %17, 6,5, 18, 40, 32,5 olarak ve 190°C denemelerinde de, %19, 16, 25, 36, 25 olarak elde edilmiştir [25]. Tuna ve ark. tarafından yapılan başka bir çalışmada da; *atık PET hidroliz reaksiyonlarında*; PET/su mol oranı 1/5, 1/10 ve 1/20 olacak şekilde, ksilensiz ortamda ve iki farklı sıcaklıkta (200°C ve 230°C) çalışılmıştır. 200°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, PET/su mol oranı 1/5, 1/10 ve 1/20 olacak şekilde çalışıldığında, ağı. %(SÇ+) ürün oranları, sırasıyla, %5, 10 ve 15 olarak elde edilmiştir. PET/su mol oranı 1/20 olan denemede ise reaksiyon sıcaklığının 230°C'ye çıkarılması ile ağı. %(SÇ+) ürün oranı %3 olarak bulunmuştur [37].

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen ve Tablo 1'de sunulan yüksek basınç depolimerizasyon reaksiyonlarında ise, sabit su miktarında PET/diol mol oranının değiştirilmesi, çözücü kullanılıp kullanılmaması ve sıcaklık değişiminin depolimerizasyon reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar; atık PET'in glikoliz, eş zamanlı hidroliz-glikoliz ve hidroliz reaksiyonlarının gerçekleştirildiği Güçlü ve ark. [13, 25] ile Tuna ve ark. [37] tarafından anabilim dalımızda gerçekleştirilen benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, reaksiyon koşullarının (PET/diol mol oranı, su miktarları, sıcaklık vb.) bütünüyle farklı olduğu, bununla birlikte depolimerizasyon şartlarının optimizasyonu için gerekli verilerin elde edilmesi açısından tamamlayıcı olduğu görülmektedir.

Tablo 1'de, atık PET'in depolimerizasyon şartları yanı sıra, eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemeleri sonunda elde edilen ağırlıkça % verim (dönüşüm oranı) ve ağırlıkça % ürün dağılımı toplu olarak sunulmuştur. Bu sonuçlar, anabilim dalımızda daha önce yapılan benzer çalışmalar [13, 25, 37] ile karşılaştırmalı olarak aşağıda ayrıntılı bir şekilde incelenerek değerlendirilmiştir.

Diol ve su miktarının etkisi: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, 200°C'de, sabit su miktarında ve ksilenli ortamda

gerçekleştirilen denemelerde (deneme 1, 2, 3), diol miktarının artırılması, depolimerizasyon veriminin (%67, 87, 99) ve (SÇ+) ürün oranının (%40, 71, 81) artmasına sebep olmuştur. 1 mol PET için kullanılan diol mol oranı 1'den 3'e çıkarıldığında, (SÇ+) ürün oranı yaklaşık 1,75 kat, 5 mol diol kullanıldığında ise 2 kat artmıştır. 200°C'de, sabit su miktarında ve ksilensiz ortamda gerçekleştirilen denemelerde de (deneme 4, 5, 6) benzer bir eğilim (%23, 72, 82) gözlenmiş; (SÇ+) ürün oranı, diol oranı 1'den 3'e çıkarıldığında 3 kat, 1'den 5'e çıkarıldığında ise 3,5 kat artmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalar [25, 37] ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada gerçekleştirilen depolimerizasyonlarda elde edilen (SÇ+) ürün oranlarında, diğer çalışmalara kıyasla belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Daha önceki çalışmada, reaksiyon sıcaklığının 200°C'nin altında olduğu ve PET/diol mol oranının 1/1 olduğu eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde, su miktarı 120 mL'ye kadar artırılmış olmasına rağmen, 170°C'de ve 190°C'de gerçekleştirilen depolimerizasyonlarda, sırasıyla en fazla %25 ve %32,5 oranında (SÇ+) ürün elde edilebilmiştir [25]. Diğer çalışmada, reaksiyon sıcaklığının 200°C ve üzerinde olduğu gittikçe artan su miktarlarında gerçekleştirilen hidroliz denemelerinde de, su miktarı PET'in molce 20 katı kullanılmasına rağmen, 200°C'de ve 230°C'de gerçekleştirilen depolimerizasyonlarda, sırasıyla en fazla %15 ve %3 oranında (SÇ+) ürün elde edilebilmiştir [37]. Görüldüğü gibi, daha önce gerçekleştirilen her iki çalışmada da, sabit PET/diol oranında artan su miktarına [25] ve yüksek PET/su mol oranına [37] rağmen elde edilen (SÇ+) ürün oranları, bu çalışmada elde edilen oranlardan oldukça düşüktür.

Çözücü etkisi: Aynı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen ksilenli ve ksilensiz denemeler birbirleri ile karşılaştırıldığında, sabit su miktarı yanı sıra, PET/diol mol oranı 1/1 olan denemelerde (deneme 1, 4), %verim (dönüşüm) oranları (%67, 72) birbirine yakın değerlerde elde edilmiş olmasına rağmen, ksilen kullanımının daha yüksek oranda (SÇ+) ürün elde edilmesine sebep olduğu görülmüştür. Ksilensiz denemede elde edilen (SÇ+) ürün oranı %23 iken, ksilenli denemelerde bu oran %40'a ulaşmıştır. Bu durum, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında ksilen kullanımının depolimerizasyonu kolaylaştırdığını ve daha etkin bir parçalanmaya sebep olduğunu göstermektedir. Depolimerizasyon reaksiyonlarda, ksilen kullanımı ile meydana gelen etkin parçalanmaya bağlı olarak, daha küçük molekül ağırlıklı olması muhtemel (SÇ+) ürün oranı artmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada, sabit su miktarında gerçekleştirilen, PET/diol mol oranı 1/3 ve 1/5 olan, ksilenli denemelerde (deneme 2, 3) ve ksilensiz denemelerde (deneme 5, 6), benzer %verim (dönüşüm) oranları (%87, 99, 82, 95) ve yine benzer (SÇ+) ürün oranları (%71, 81, 72, 82) elde edilmiştir. Bu durum, muhtemelen, yüksek basınçta suyun sebep olduğu baskın hidrolitik etkiye ek olarak artan diol miktarının yarattığı ilave etkinin, ksilenin

Tablo 1. Atık PET'in depolimerizasyon şartları, depolimerizasyon reaksiyonlarının verimi ve ürün dağılımı (Depolymerization conditions of waste PET, yield of depolymerization reactions and product distribution)

D. No	Sembol	PET/diol mol oranı	Su (mol)	Çözücü (ksilen) (mL)	Sıcaklık (°C)	Ortalama basınç (atm)	%verim	(SÇ+) (ağı. % oran)	(SÇ-) (ağı. % oran)
1	P1D1-200K	1/1	2,5	250	200	13	67	40	60
2	P1D3-200K	1/3	2,5	250	200	10	87	71	29
3	P1D5-200K	1/5	2,5	250	200	9	99	81	19
4	P1D1-200	1/1	2,5	-	200	8,5	72	23	77
5	P1D3-200	1/3	2,5	-	200	8	82	72	28
6	P1D5-200	1/5	2,5	-	200	6,5	95	82	18
7	P1D3-225	1/3	2,5	-	225	13	62	58	42
8	P1D3-250	1/3	2,5	-	250	20	56	64	36

D. No: Deneme no; (SÇ+): Suda çözünen ürün; (SÇ-) Suda çözünmeyen ürün

D. No: Experiment number; (SÇ+): Water soluble product (WSCF); (SÇ-): Water insoluble product (WIF)

depolimerizasyonda sebep olduğu pozitif katkının önüne geçmesi ile ilişkilidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalar [13, 25, 37] ile karşılaştırıldığında ise, ksilen kullanımının depolimerizasyona etkisi net bir şekilde gözlenmektedir. Daha önceki çalışmada, ksilenli ortamda, 170°C ve 190°C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda, 1/1 PET/diol mol oranında ve su varlığında gerçekleştirilen depolimerizasyon denemelerinde, (SÇ+) ürün oranları, sırasıyla, %17-47 ve %19-43 aralığında elde edilmiştir [25]. Diğer çalışmada, ksilenli ortamda, 170°C'de ve daha düşük PET/diol mol oranında (1/0,5) gerçekleştirilen depolimerizasyonda elde edilen (SÇ+) ürün oranı da %8 civarındadır [13]. Bir diğer çalışmadaki ksilensiz depolimerizasyon denemelerinde [37] ise, daha yüksek sıcaklıkta (200°C), ve daha yüksek PET/su mol oranlarında (1/5, 1/10, 1/20) çalışılmasına rağmen, en fazla %20 oranında (SÇ+) ürün elde edilebilmiştir. Tüm bu sonuçlar, ksilen kullanımının depolimerizasyon reaksiyonlarına pozitif katkısını net bir şekilde göstermekte olup, bu çalışmada elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

Sıcaklık etkisi: Aynı reaksiyon şartlarında (2,5 mol su, PET/diol oranı 1/3, ksilensiz) farklı sıcaklıklarda (200°C, 225°C, 250°C) gerçekleştirilen denemeler (deneme 5, 7, 8) birbirleri ile karşılaştırıldığında, %verim (dönüşüm) oranları, %82, 62 ve 56 olarak elde edilmiş, sıcaklık artışı ile dönüşüm oranı azalmıştır. Bunun yanı sıra, (SÇ+) ürün oranları, deneme 5, 7 ve 8'de, sırasıyla %72, 58 ve 64 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi, artan sıcaklık ile birlikte, (SÇ+) ürün oranlarında, 200°C denemesine (deneme 5) göre, bir miktar azalma gözlenmiştir. Daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalar [25, 37] incelendiğinde ise; daha önceki çalışmada, 170°C ve 190°C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklardaki depolimerizasyonlarda, sıcaklık ile orantılı olarak parçalanma etkinliğinin, dolayısıyla (SÇ+) ürün oranının belli bir mertebede (170°C'de %6,5-32,5 ve 190°C'de %16-43) kaldığı gözlenmiştir [25]. Görüldüğü gibi, daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen (SÇ+) ürün oranları, bu çalışmada elde edilen oranların çok altındadır. Bunun yanı sıra, diğer çalışmada, aynı PET/su oranında 200°C ve 230°C'de gerçekleştirilen depolimerizasyon denemelerinde ise, (SÇ+) ürün oranı sıcaklık artışı ile, %15'den %3'e düşmüş [37] olup, bu çalışmada elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Literatürde yer alan daha önce gerçekleştirilen depolimerizasyon denemelerinde ve bu çalışmada gözlemlendiği gibi, 200°C'ye kadar artan sıcaklıkla, (SÇ+) ürün oranı da artmaktadır. 200°C civarındaki sıcaklıklar, depolimerizasyon reaksiyonlarında daha etkin parçalanmalara yol açmakta, buna karşılık sıcaklık 225 ve 250°C'lere yükseltildikçe, depolimerizasyon reaksiyonlarında bir miktar geri dönüş gözlenmekte, muhtemelen oluşan depolimerizasyon ürünlerinin, mevcut reaksiyon koşullarında, depolimerizasyon ile eş zamanlı olarak yeniden polimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşmektedir [13]. Buna bağlı olarak, reaksiyon verimleri, nihai dönüşüm oranları ve daha küçük molekül ağırlıklı olması muhtemel (SÇ+) ürün miktarları artan sıcaklık ile azalmaktadır.

3.2. Saflaştırılmış PET Depolimerizasyon Ürünlerinin Asit İndisi ve Hidroksil İndisi Sonuçları

(Results of Acid Value and Hydroxyl Value of Purified PET Depolymerization Products)

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen atık PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen tüm depolimerizasyon ürünlerinin, AI, HI ve M_n değerleri Tablo 2'de toplu olarak sunulmuştur.

Depolimerizasyonlar sonunda elde edilen ürünlerin özellikleri incelendiğinde (Tablo 2), tüm denemelerde, hem hidroksil (-OH) hem de karboksil (-COOH) sonlu oligomerlerin meydana geldiği görülmektedir. Bu durum eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde beklenen bir sonuçtur. Tüm denemelerde elde edilen (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlerin, AI ve HI değerlerinden hesaplanan teorik molekül ağırlıkları (M_n), genel olarak, küçük molekül ağırlıklı oligomerlerin meydana geldiğine ve depolimerizasyon reaksiyonlarının etkin bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Tablo 2'de görüldüğü gibi, ksilen varlığında, sabit su oranında diol oranındaki değişim (deneme 1, 2, 3), ürünlerin AI ve HI değerlerinde (-COOH ve -OH grup içeriklerinde) değişime sebep olmaktadır. Yüksek diol oranında (1/5), (SÇ+) ürünlerin HI değeri, düşük diol oranında (1/1) (SÇ-) ürünlerin AI değerleri daha yüksektir. Aynı şartlarda (1/3 diol oranında) ve farklı sıcaklıklarda ksilensiz gerçekleştirilen depolimerizasyonlarda (deneme 5, 7, 8), sıcaklığın artması ile (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlerin HI değerleri azalırken AI değerleri bir miktar yükselmiş, (SÇ+) ürünlerde daha az, (SÇ-) ürünlerde ise daha çok olmak üzere, oligomer karışımındaki karboksil grup içeriği artmıştır. Eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları sonunda elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin ağırlıkça % bileşimi [$a\%(\text{SÇ}+)$; $ag\%(\text{SÇ}-)$] ve bu ürünlere ait tablo 2'de sunulan AI ve HI değerleri kullanılarak yapılan basit bir hesaplama ile her bir deneme ürününe ait ortalama AI, HI değerleri belirlenmiştir [13, 18, 25, 39]. Ortalama AI ve HI değerleri kullanılarak da ortalama M_n değerleri ve -OH/-COOH molar oranları hesaplanmıştır. Tüm bu değerler Tablo 3'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 3'de görüldüğü gibi, PET/diol oranı 1/3 ve 1/5 olan ksilenli ve ksilensiz 200°C denemelerinde (deneme 2, 3, 5, 6), fonksiyonel grupların molar oranları, 1,52, 2,97, 1,25, 1,44 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, diol oranının daha yüksek olduğu bu denemelerde, glikolizin artan etkisi sebebiyle, -OH grup içeriği daha fazla olan oligomer karışımı elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve PET/diol mol oranı sabit (1/3) olan, ksilensiz 200°C, 225°C ve 250°C denemelerinde (deneme 5, 7, 8) de; bu değerler, 1,25, 0,62 ve 0,50 şeklindedir. Sabit su miktarında gerçekleştirilen bu denemelerde sıcaklığın 200°C'nin üzerine çıkması ile artan hidrolitik etki sonucunda, -COOH grup içeriği daha fazla olan oligomer karışımı elde edilmiştir. PET/diol mol oranının 1/1 olduğu, ksilenli ve ksilensiz 200°C denemelerinde (deneme 1, 4) ise, -OH/-COOH molar oranları sırasıyla; 0,53 ve 0,50 olarak belirlenmiş olup, -COOH grup içeriği daha fazla olan, oligomer karışımı elde edilmiştir.

Tablo 2. PET Depolimerizasyon ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri (Acid values and hydroxyl values of PET depolymerization products)

Deneme No	Sembol	Suda çözünen ürün (SÇ+)			Suda çözünmeyen ürün (SÇ-)		
		AI (mg KOH/g)	HI (mg KOH/g)	M_n	AI (mg KOH/g)	HI (mg KOH/g)	M_n
1	P1D1-200K	235	233	240	377	130	221
2	P1D3-200K	107	222	341	231	205	257
3	P1D5-200K	109	420	212	170	96	422
4	P1D1-200	279	211	229	194	77	414
5	P1D3-200	130	238	305	272	143	270
6	P1D5-200	116	205	350	205	119	346
7	P1D3-225	209	163	302	261	117	297
8	P1D3-250	182	141	347	330	76	276

Tablo 3. PET Depolimerizasyon ürünlerinin ortalama değerleri
(Average values of PET depolymerization products)

Deneme No	Sembol	Ağırlıkça % bileşim		Ağırlıkça % bileşimden elde edilen ortalama değerler			
		(SÇ+) ağı. %	(SÇ-) ağı. %	Ort. AI (mg KOH/g)	Ort. HI (mg KOH/g)	Molar oran (-OH/-COOH)	Ort. M _n
1	P1D1-200K	40	60	320	171	0,53	228
2	P1D3-200K	71	29	143	217	1,52	312
3	P1D5-200K	81	19	121	358	2,97	234
4	P1D1-200	23	77	214	108	0,50	349
5	P1D3-200	72	28	170	211	1,25	294
6	P1D5-200	82	18	132	190	1,44	349
7	P1D3-225	58	42	231	144	0,62	300
8	P1D3-250	64	36	235	118	0,50	318

Tüm bu sonuçlar, reaksiyon koşullarındaki farklılıklara bağlı olarak, ürün bileşiminde gerçekleşen değişimleri net olarak göstermektedir. Ürünlerin bileşimlerinde gözlenen bu değişimler, DSC analizi ile incelenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.3. Saflaştırılmış PET Depolimerizasyon Ürünlerin DSC Analizi Sonuçları

(DSC Analysis Results of Purified PET Depolymerization Products)

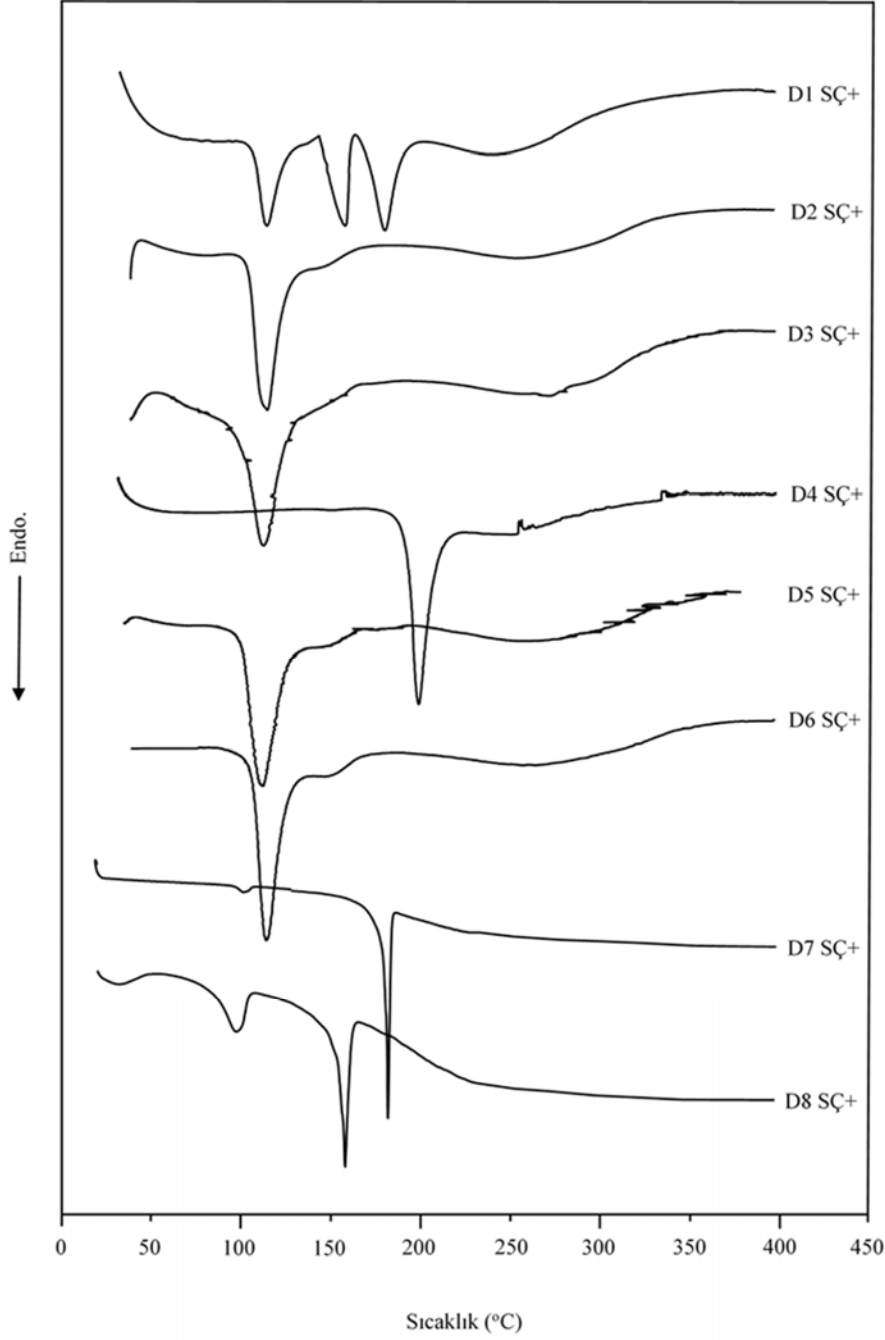
(SÇ+) ürünlerine ait DSC eğrileri Şekil 1’de, (SÇ-) ürünlerine ait DSC eğrileri de Şekil 2’de toplu olarak sunulmuştur. (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlere ait DSC eğrilerinde gözlenen ve erime davranışına atfedilebilecek endotermelere ait tepe sıcaklıkları, Tablo 4’de topluca sunulmuştur.

Muhtemel oligomer dağılımı: DSC eğrilerinde ve Tablo 4’de de görüldüğü gibi, tüm ürünlerde birden fazla endoterm görülmektedir. Bu durum, oluşan ürünlerin, saf bir üründen ziyade bir oligomer karışımı olduğunu göstermektedir. Saflaştırılmış depolimerizasyon ürünlerinin bileşimini meydana getiren oligomerlerin karakterize edilebilmesi için; DSC eğrilerinden elde edilen bu değerler, literatürde yer alan ve Tablo 5’de sunulan PET oligomerlerinin erime sıcaklıkları [47] ile karşılaştırılmış ve DSC eğrilerinde gözlenen endotermelerin hangi oligomere ait olabileceği belirlenmiştir.

Atık PET’in depolimerizasyon ürünlerinde 110-330°C aralığında değişen endoterm gözlenmiştir (Tablo 4). Ürünlerde gözlenen 110-300°C aralığındaki değerler, DSC analizinde ürünlerin erimeleri sırasında gözlenmesi muhtemel sıcaklık kaymaları da göz önüne alınarak, Tablo 5’de sunulan PET oligomerlerinin 110°C ila 270°C arasında gözlenen erime sıcaklıkları ile eşleştirilmiştir. Ayrıca, ürünlerde 300-330°C civarında gözlenen yaygın endotermelerin de, Tablo 5’de sunulan, 360°C üzerinde eriyen karboksil sonlu monomer (n:1), 280-281°C’de eriyen karboksil sonlu dimer (n:2) ve 268-270°C’de eriyen karboksil sonlu trimer (n:3) karışımları olduğu, dolayısıyla geniş bir erime alanına yayıldığı göz önüne alınarak değerlendirme yapılmıştır. Depolimerizasyon ürünlerinde gözlemlenen ve literatürde verilen oligomerlerin erime noktaları arasındaki farklanmalar, muhtemelen ürün bileşimindeki monomer, dimer ve oligomerlerin, DSC analizi esnasında, birbirleri içerisinde çözünmesinden ve birlikte erimesinden kaynaklanmakta, buna bağlı olarak tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklıklarda kaymalar gerçekleşmektedir [25]. Karşılaştırmalar sonunda, atık PET’in eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlerin bileşiminde bulunması muhtemel oligomerlerin dağılımları belirlenerek, sonuçlar Tablo 6 ve Tablo 7’de sunulmuştur. Koyu renk ile gösterilen simgeler (■) keskin tepelere karşılık gelmekte olup bileşimi oluşturan ana bileşenlerdir. Diğer simgeler (□) ise, yayvan tepelere ve omuzlara karşılık gelmekte olup, bileşimde düşük oranlarda yer alması muhtemel yan bileşenlerdir.

Tablo 6 ve Tablo 7 incelendiğinde, genel olarak, depolimerizasyon ürünlerinin büyük kısmı, iki ucu karboksil (HOOC- ~ -COOH) sonlu ve iki ucu hidroksil (HO- ~ -OH) sonlu oligomerlerden meydana gelmekte olup, bununla birlikte bir miktar, bir ucu hidroksil ve bir ucu karboksil (HO- ~ -COOH) içeren oligomerler de mevcuttur. (SÇ+) ürünlerde, hidroksil sonlu monomer (n:1), dimer (n:2), trimer (n:3) ile karboksil sonlu oligomerler (n:3,4) çoğunluktadır. Bir ucu hidroksil ve bir ucu karboksil içeren monomer (n:1) ve dimer (n:2) de bir miktar oluşmuştur. (SÇ-) ürünlerde ise, ağırlıklı olarak, karboksil sonlu monomer (n:1) ve hidroksil sonlu dimer (n:2) mevcuttur. Her iki üründen, bir ucu hidroksil ve bir ucu karboksil içeren monomer (n:1) de gözlenmektedir.

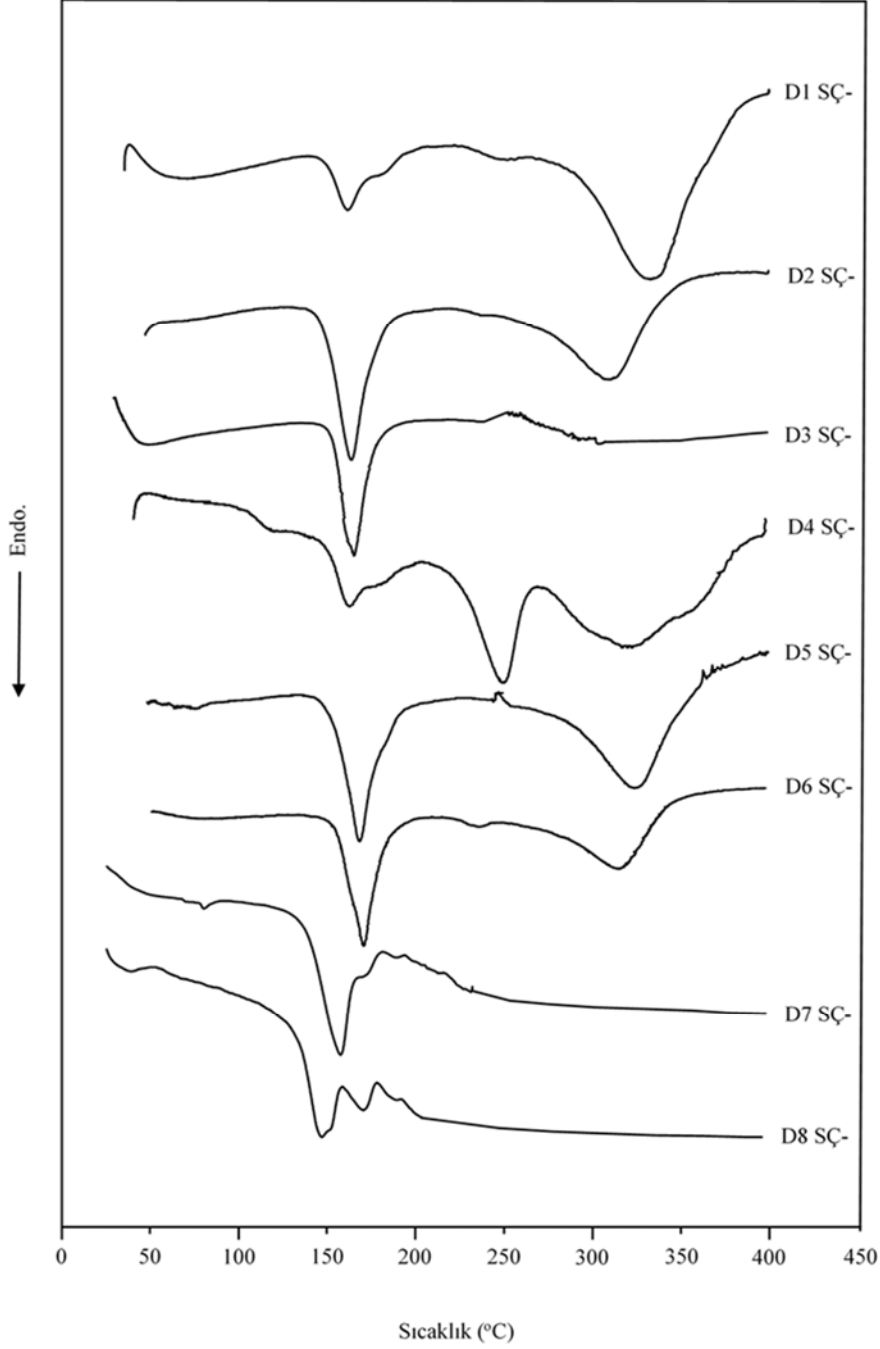
Muhtemel oligomer bileşimi: (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlerin teorik ortalama molekül ağırlıkları ile PET monomer, dimer ve oligomerlerinin teorik molekül ağırlıklarından yararlanılarak yapılan teorik basit bir hesaplama sonucunda, ürünlerin yaklaşık %bileşimleri kabaca belirlenerek, Tablo 8 ve Tablo 9’da sunulmuştur. Hesaplamalar yapılırken, genel olarak, ürün bileşimini oluşturan ve DSC eğrilerinde keskin tepeler veren iki ana bileşen (monomer veya dimer veya oligomer) dikkate alınmıştır. Bununla beraber, depolimerizasyon ürünlerinin farklı molekül ağırlıklarında çok sayıda monomer/dimer ve oligomerin bir karışımı olması dolayısıyla DSC ölçümleri sırasında oligomerlerin birbirleri içerisinde çözünmesi ve tekrar polimerize olması gibi sebepler ile erime sıcaklıkları bir miktar kayarak değişmekte, oligomerik yapıları ait erime tepeleri birbirleri ile girişim yapmaktadır. Buna bağlı olarak, DSC eğrilerinde, tek bir monomer/dimer veya oligomere ait keskin erime tepeleri yanı sıra, farklı erime sıcaklıklarına sahip monomer/dimer ve oligomerlerin erime tepelerinin girişimleri ile oluşmuş geniş ve yayvan tepeler de gözlenmektedir. Bu sebeple, (SÇ+) ve (SÇ-) ürünlerin bileşimleri belirlenirken, Tablo 5’de sunulan ve keskin erime tepelerine karşılık gelen oligomerler yanı sıra yayvan erime tepeleri içerisinde girişim yapmış olması muhtemel oligomerler de göz önüne alınmıştır. Tablo 8 ve 9’da sunulan değerler, kesin olmayan takribi değerlerdir. Hesaplanan % oran değerleri hata payı içermekle birlikte ürün bileşimi hakkında fikir vermektedir. Tablo 8 incelendiğinde, genel olarak, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonları sonunda elde edilen (SÇ+) ürünlerin, büyük oranda, PET’in hidroksil sonlu monomeri (n:1) “bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET)” içerdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra, hidroksil sonlu dimer (n:2) ile PET’in bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu monomeri (n:1) “monohidroksietil tereftalat (MHT)” ve dimeri (n:2) de çoğunluktadır. PET/diol mol oranı 1/3 ve 1/5 olan ksilenli (deneme 2 ve 3) ve ksilenli (deneme 5 ve 6) denemelerde elde edilen hidroksil sonlu BHET, oldukça yüksek (~%85, 80, 90, 80) oranlardadır. Görüldüğü gibi, artan diol miktarı ile baskın hale geçen glikoliz reaksiyonu sebebiyle, (SÇ+) ürünlerde yüksek oranda hidroksil sonlu monomer (BHET) oluşmaktadır. Ayrıca, glikoliz



Şekil 1. (SÇ+) ürünlerine ait DSC eğrileri (DSC curves of water soluble (WSCF) products)

reaksiyonu yanı sıra gerçekleşen eş zamanlı hidroliz reaksiyonlarının da etkisiyle, deneme 2’de, ~%15 civarında PET’in karboksil sonlu oligomeri (n:4) gözlenirken; deneme 3, 5 ve 6 da ise, sırasıyla, ~%20, 10 ve 20 oranları civarında PET’in karboksil sonlu trimeri (n:3) gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen, PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli 200°C denemesinde (deneme 1) ve PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 225°C ve 250°C denemelerinde (deneme 7 ve 8), sırasıyla, ~%30, 50 ve 40 civarında hidroksil-karboksil sonlu MHT oluşmuştur. 1., 7., 8. denemelerde; MHT yanı sıra, ~%10, 50 ve 40 civarında PET’in hidroksil sonlu dimeri (n:2) de meydana gelmiştir. PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli 200°C denemesinde (deneme 4) ise, diğer tüm denemelerden farklı olarak, çok büyük oranda (~%90

civarında) PET’in bir ucu hidroksil bir ucu sonlu dimeri (n:2) ve %10 oranında PET’in hidroksil sonlu trimeri (n:3) oluşmuştur. Ürün bileşiminde yüksek oranda üç ana bileşen içeren deneme 1 ve deneme 8 incelendiğinde; her iki denemede de; hidroksil sonlu BHET, hidroksil-karboksil sonlu MHT ve PET’in iki ucu hidroksil sonlu dimeri (n:2) oluştuğu görülmektedir. Bu ürünlerin oranları, PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli 200°C denemesi (deneme 1) ve PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 250°C denemesi (deneme 8) için sırasıyla; ~%60, 10 ve 30 ve ~%20, 40 ve 40 civarındadır. Deneme 1’de ve deneme 8’de benzer oligomerik yapıların meydana gelmiş olması, ksilenli ortamda daha fazla diol kullanımı ile daha yüksek sıcaklıkta elde edilen parçalanma etkisinin, ksilen varlığında 200°C’de daha az



Şekil 2. (SÇ-) ürünlerine ait DSC eğrileri (DSC curves of water insoluble (WIF) products)

diol kullanımı ile de sağlanabileceğini, dolayısıyla ksilenin parçalanmaya pozitif katkısını göstermektedir. Tablo 9 incelendiğinde, genel olarak, PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonları sonunda elde edilen (SÇ-) ürünlerin, ağırlıklı olarak, PET'in karboksil sonlu monomeri (n:1) ve bir miktar, PET'in hidroksil sonlu dimeri (n:2) içerdiği görülmektedir. Ayrıca, PET'in bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu monomeri (n:1) olan MHT içeren ürünler de elde edilmiştir. 200°C'de gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında (deneme 1, 2, 3, 4, 5, 6) elde edilen (SÇ-) ürünlerde, PET'in karboksil sonlu monomer miktarı oldukça yüksek olup, sırasıyla; ~%85, 95, 80, 70, 95, 85 oranlarında elde edilmiştir. Eş zamanlı hidroliz-glikoliz

reaksiyonlarında sabit miktarda su kullanılması sebebiyle ortaya çıkan benzer hidrolitik etkiye bağlı olarak oluşan karboksil sonlu monomer oranları birbirine yakın mertebede elde edilmiştir. Bununla birlikte, ksilen kullanımının parçalanmaya pozitif etkisi, PET/diol mol oranı 1/1 olan, ksilenli ve ksilensiz (deneme 1 ve 4) denemelerde gözlenmiştir. Ksilensiz denemede (deneme 4), ~%70 civarında karboksil sonlu monomer (n:1) oluşurken, ksilenli denemede (deneme 1), bu oran artarak ~%85 civarına ulaşmıştır.

Bununla birlikte; bilindiği gibi, karboksil sonlu PET monomeri (n:1) erime sıcaklığı >360°C ve karboksil sonlu PET oligomerleri (n:2, 3, 4, 5) erime sıcaklıkları da 230°C'nin üzerindedir (Tablo 5).

Tablo 4. PET Depolimerizasyon ürünlerinin DSC eğrilerinde gözlenen endotermiler
(The endotherms observed in DSC curves of PET depolymerization products)

Denemeler	Endoterm tepe noktası* (°C)								
Deneme 1	1 SÇ-	-	160	178	-	-	248	-	331
	1 SÇ+	<i>111</i>	<i>156</i>	<i>178</i>	-	239	-	-	-
Deneme 2	2 SÇ-	-	161	-	-	234	-	-	309
	2 SÇ+	<i>115</i>	<i>148</i>	-	-	-	257	-	-
Deneme 3	3 SÇ-	-	166	-	-	240	-	-	304
	3 SÇ+	<i>113</i>	-	-	-	-	-	272	-
Deneme 4	4 SÇ-	116	164	181	-	-	250	-	324
	4 SÇ+	-	-	-	200	-	254	-	-
Deneme 5	5 SÇ-	-	168	-	-	-	-	-	324
	5 SÇ+	<i>118</i>	<i>156</i>	-	-	-	-	270	-
Deneme 6	6 SÇ-	-	169	-	-	235	-	-	314
	6 SÇ+	<i>115</i>	<i>151</i>	-	-	-	-	270	-
Deneme 7	7 SÇ-	-	159	174	190	231	-	-	-
	7 SÇ+	<i>103</i>	-	<i>184</i>	-	233	-	-	-
Deneme 8	8 SÇ-	-	151	175	194	231	-	-	-
	8 SÇ+	<i>101</i>	<i>160</i>	-	-	233	-	-	-

* DSC eğrilerinde gözlenen; keskin tepe, geniş keskin tepe, yayvan tepe, küçük keskin tepe, küçük geniş tepe, oldukça yayvan tepe ve omuz şeklindeki endotermilerin maksimum noktalarındaki sıcaklıklardır. *italik yazı* ile gösterilenler keskin erime tepelerine karşılık gelmektedir.

*They are the temperatures at the maximum points of the sharp peak, broad sharp peak, broad peak, small sharp peak, small broad peak, very broad peak, and shoulder-shaped endotherms observed in DSC curves. Those shown in italics correspond to sharp melting peaks.

Tablo 5. PET oligomerlerinin erime sıcaklıkları [47] (Melting temperatures of PET oligomers) [47]

Formül	n	Erime sıcaklıkları (°C)	Teorik M _n
HOOC ₆ H ₄ CO(OCH ₂ CH ₂ OOCC ₆ H ₄ CO) _n OH	1	>360	358
	2	280 - 281	550
	3	268 - 270	742
	4	252 - 255	934
	5	233 - 236	1126
H(OCH ₂ CH ₂ OOCC ₆ H ₄ CO) _n OCH ₂ CH ₂ OH	1	109 - 110	254
	2	173 - 174	446
	3	200 - 205	638
	4	213 - 216	830
	5	218 - 220	1022
H(OCH ₂ CH ₂ OOCC ₆ H ₄ CO) _n OH	1	178	210
	2	200 - 205	402
	3	219 - 223	594

Tablo 6. Suda çözünen (SÇ+) depolimerizasyon ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı
(Possible oligomer distribution of water soluble (WSCF) depolymerization products)

Oligomer	n	1	2	3	4	5	6	7	8	Teorik M _n , oligomer
		SÇ+	SÇ+	SÇ+	SÇ+	SÇ+	SÇ+	SÇ+	SÇ+	
HOOC - ~ - COOH	1									358
	2			□		□	□			550
	3		□	■		■	■			742
	4	□	■		□					934
	5	□						□	□	1126
HO - ~ - OH	1	■	■	■		■	■	□	■	254
	2	■	□	□	□	□	□	■	■	446
	3				■					638
	4									830
	5									1022
HO - ~ - COOH	1	■	□	□	□	□	□	■	■	210
	2				■					402
	3									594
M _{n, ürün}		240	341	212	229	305	350	302	347	

Tablo 7. Suda çözünmeyen (SÇ-) depolimerizasyon ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı
(Possible oligomer distribution of water insoluble (WIF) depolymerization products)

Oligomer	n	1 SÇ-	2 SÇ-	3 SÇ-	4 SÇ-	5 SÇ-	6 SÇ-	7 SÇ-	8 SÇ-	Teorik M _n , oligomer
HOOC - ~ - COOH	1	■	■	■	■	■	■			358
	2	□	□	□	□	□	□			550
	3	□	□			□	□			742
	4	□			□		□			934
	5		□	□			□	□	□	1126
HO - ~ - OH	1	□			□					254
	2	■	■	■	■	■	■	■	■	446
	3							□	□	638
	4									830
	5									1022
HO - ~ - COOH	1	□			□	□		■	■	210
	2							□	□	402
	3									594
M _n , ürün		221	257	422	414	270	346	297	276	

Tablo 8. Suda çözünen (SÇ+) depolimerizasyon ürünlerin muhtemel ağ. % oligomer bileşimi*
(Possible wt. % oligomer composition of water soluble (WSCF) depolymerization products*)

Oligomer	n	P1D1-200K	P1D3-200K	P1D5-200K	P1D1-200	P1D3-200	P1D5-200	P1D3-225	P1D3-250
		1 SÇ+	2 SÇ+	3 SÇ+	4 SÇ+	5 SÇ+	6 SÇ+	7 SÇ+	8 SÇ+
HOOC - ~ - COOH	1								
	2					≤%5	≤%5		
	3		≤%5	≥%20		≥%10	≥%20		
	4	≤%5	≥%15		≤%5				
	5	≤%5						≤%5	≤%5
HO - ~ - OH	1	≥%60	≤%85	≤%80		≤%90	≤%80	≤%5	≥%20
	2	≤%10	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≥%50	≤%40
	3				≥%10				
	4								
	5								
HO - ~ - COOH	1	≤%30	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≤%50	≤%40
	2				≤%90				
	3								

* Tablo 8 ve Tablo 9'da sunulan değerler, kesin olmayan takribi değerler olup, % oran değerleri hata payı içermektedir.
* Values presented in Tables 8 and 9 are approximate values that are imprecise, and the % ratio values contain a margin of error.

Tablo 9. Suda çözünmeyen (SÇ-) depolimerizasyon ürünlerin muhtemel ağ. % oligomer bileşimi*
(Possible wt. % oligomer distribution of water insoluble (WIF) depolymerization products*)

Oligomer	n	P1D1-200K	P1D3-200K	P1D5-200K	P1D1-200	P1D3-200	P1D5-200	P1D3-225	P1D3-250
		1 SÇ -	2 SÇ -	3 SÇ -	4 SÇ -	5 SÇ -	6 SÇ -	7 SÇ -	8 SÇ -
HOOC - ~ - COOH	1	≥%85	≥%95	≥%80	≥%70	≥%95	≥%85		
	2	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5	≤%5		
	3	≤%5	≤%5			≤%5	≤%5		
	4	≤%5			≤%5		≤%5		
	5		≤%5	≤%5			≤%5	≤%5	≤%5
HO - ~ - OH	1	≤%5			≤%5				
	2	≤%15	≤%5	≤%20	≤%30	≤%5	≤%15	≥%30	≥%25
	3							≤%5	≤%5
	4								
	5								
HO - ~ - COOH	1	≤%5			≤%5	≤%5		≤%70	≤%75
	2							≤%5	≤%5
	3								

* Tablo 8 ve Tablo 9'da sunulan değerler, kesin olmayan takribi değerler olup, % oran değerleri hata payı içermektedir.
* Values presented in Tables 8 and 9 are approximate values that are imprecise, and the % ratio values contain a margin of error.

Tablo 10. Atık PET'in kimyasal geri dönüşümü ile ilgili benzer çalışmalar ve karşılaştırma tablosu
(Similar studies and comparison table on chemical recycling of waste PET)

Depolimerizasyon Reaksiyonu	Reaktif	PET/Reaktif oranı (mol)	Sıcaklık (°C)	Ref.
Glikoliz	EG	PET/EG: 1/0,5; 1/1; 1/1,5; 1/3	170; 220; 245	[13]
Aminoglikoliz	DEtA + EG	PET/DEtA/EG: 1/2/0; 1/2/1; 1/1/2; 1/1/1	220	[18]
Aminoliz	DEtA	PET/DEtA: 1/1	220	
Aminoglikoliz	TEA	PET/TEA: 1/1	220	[21]
Eş anlı aminoliz-hidroлиз	DEtA + Su	PET/DEtA/Su: 1/1/0,8	220	
Eş anlı hidroлиз-glikoliz	EG + Su	PET/EG: 1/1 Su: 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 mL	170; 190	[25]
Glikoliz	EG, PG, DEG, TEG, PG-TEG	PET/EG: 1/6 PET/glikol: 1/2,5	190-220	[27]
Glikoliz	EG	PET/EG: 1/2; 1/4; 1/6	180-190	[33]
Glikoliz	PG	PET/PG: 1/2	190	[36]
Hidroлиз	Su	PET/Su: 1/5; 1/10; 1/20	200; 230	[37]
Aminoglikoliz	DEA	PET/DEA: 1/0,5; 1/1; 1/2	220	
Eş anlı aminoglikoliz-hidroлиз	DEA + Su	PET/DEA: 1/0,1; 1/1 Su: 15; 60 mL	170; 190	[39]
Eş anlı hidroлиз-glikoliz	EG + Su	PET/EG: 1/1; 1/3; 1/5 Su: 2,5 mol	200; 225; 250	Bu çalışma

EG: etilen glikol, PG: propilen glikol, DEG: dietilenglikol, TEG: trietilenglikol, PG-TEG: PG/TEG karışımı (molar oranı 1/1), DEtA: dietilamin, DEA: dietanolamin, TEA: trietanolamin

EG: ethylene glycol, PG: propylene glycol, DEG: diethylene glycol, TEG: triethylene glycol, PG-TEG: PG/TEG mixture (molar ratio 1/1), DEtA: diethylamine, DEA: diethanolamine, TEA: triethanolamine

Ayrıca, PET'in sentezinde, etilen glikol ile birlikte hammadde olarak kullanılan ve PET'in hidroлиз ürünü olan 166 g/mol molekül ağırlığındaki tereftalik asit (TFA)'in erime sıcaklığı da >300°C'dir. Bu bilgiler doğrultusunda, ilk 6 denemede elde edilen SÇ(-) ürünlerin, büyük olasılıkla, karboksil sonlu PET oligomerleri ile TFA'in bir karışımı olduğu söylenebilir. PET/diol mol oranı 1/3 olan 225 ve 250°C denemelerinde (deneme 7 ve 8) ise, diğer denemelerden farklı olarak, ~%70 ve 75 civarında hidroksil-karboksil sonlu MHT yanı sıra, ~%30 ve 25 civarında PET'in hidroksil sonlu dimeri (n:2) meydana gelmiştir. Aynı PET/diol mol oranında gerçekleştirilen diğer 200°C denemelerinde (deneme 2 ve 5) ise, ~%95 civarında PET'in karboksil sonlu monomeri (n:1) yanı sıra, ~%5 civarında hidroksil sonlu dimeri (n:2) elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, PET/diol mol oranı 1/3 olan ve sabit su miktarında gerçekleştirilen eş zamanlı hidroлиз-glikoliz denemelerinde, reaksiyon sıcaklıklarının 200°C üzerine çıkarılması ile glikoliz reaksiyonu yanı sıra artan hidroлитik etki sonucunda büyük oranda hidroksil-karboksil sonlu monomer elde edilmiştir.

3.4. Literatür ile Karşılaştırma (Comparison with the Literature)

Atık plastiklerin geri dönüşümü [48-49], yeniden değerlendirilmesi [50-51] ve kullanımı [52-53] ile ilgili yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır ve bu konuda farklı yaklaşımlar içeren çeşitli çalışmalar halen devam etmektedir [54-57]. Geri dönüşümü sağlanabilen plastikler içinde önemli bir yeri olan PET'in, yukarıda ayrıntılı özetlendiği gibi, hem mekanik hem de kimyasal geri kazanımı ile ilgili de çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte, PET'in kimyasal geri kazanımı ile ilgili olan çalışmalar içerisinde, depolimerizasyon ürünlerinin bileşimi ve dağılımı üzerine yapılan araştırmaların sayısı kısıtlıdır. Bu çalışma; literatürde yer alan ve yukarıda ayrıntılı olarak sunulan az sayıda benzer çalışma ile birlikte Tablo 10'da özetlenerek karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Tablo 10'da görüldüğü üzere, atık PET'in hidroлиз, glikolizi, aminolizi, aminoglikolizi, eş zamanlı hidroлиз-glikolizi, eş zamanlı aminoglikoliz-hidroлиз ve eş zamanlı aminoliz-hidroлиз ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Literatürdeki benzer çalışmalarda yer alan

depolimerizasyon reaksiyonlarının koşullarının, bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen eş zamanlı hidroлиз-glikoliz reaksiyonlarının koşullarından tamamen farklı oluşu ve aynı zamanda, atık PET depolimerizasyon reaksiyonlarının optimizasyonu için gerekli verinin sağlanması açısından değerlendirildiğinde; bu çalışmanın, literatür bilgisini tamamlayıcı bir katkısı olduğu görülmektedir.

4. Simgeler (Symbols)

AI	: Asit indisi
BHET	: Bis(2-hidroksietil)tereftalat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EG	: Etilen glikol
HI	: Hidroksil indisi
PET	: Poli(etilen tereftalat)
MHT	: Monohidroksietil tereftalat
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
n	: Tekrarlanan birim sayısı
P1D1-200K	: PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D3-200K	: PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D5-200K	: PET/diol mol oranı 1/5 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D1-200	: PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D3-200	: PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D5-200	: PET/diol mol oranı 1/5 olan ksilenli 200°C denemesi
P1D3-225	: PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 225°C denemesi
P1D3-250	: PET/diol mol oranı 1/3 olan ksilenli 250°C denemesi
SÇ+	: Suda çözünen ve kristallenebilen depolimerizasyon ara ürünü
SÇ-	: Suda çözünmeyen depolimerizasyon ara ürünü
TFA	: Tereftalik asit
ZnAc	: Çinko asetat

5. Sonuçlar (Conclusions)

Atık PET'in depolimerizasyon prosesine etki eden parametrelerin çeşitliliğine ve reaksiyon koşullarının değişimine bağlı olarak prosesin

verimliliği değişmektedir. Farklı besleme oranlarının ve farklı reaksiyon koşullarının prosese etkisi farklı olacağından, istenilen ürün bileşimine ve dağılımına ulaşabilmek için proses şartlarının, mevcut reaksiyon koşulları aralığında optimize edilmesi reaksiyon etkinliğini ve verimliliğini arttırmak açısından önemli ve gereklidir. Literatürde, atık PET'in depolimerizasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen, depolimerizasyon prosesinin optimizasyonu, ürün bileşimi ve ürün dağılımı ile ilgili yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Depolimerizasyon reaksiyonlarına etki eden ve halâ araştırılması gereken pek çok proses koşulu ve parametresi mevcuttur. Literatürde, bu çalışmada yer alan proses şartlarında, DSC tekniği ile yapılan bu kadar ayrıntılı bir başka çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, atık PET'in farklı koşullarda gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, sabit su miktarında; diol miktarının değiştirilmesi, çözücü kullanılıp kullanılmaması ve sıcaklık değişiminin depolimerizasyon ürünlerinin bileşimi ve dağılımı üzerine etkisi DSC ile incelenmiş ve optimum reaksiyon koşulları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda toplu olarak sunulmuştur.

- PET'in kimyasal geri kazanımı esnasında oluşan farklı oligomerik yapıların tanımlanmasında, ürün bileşiminin ve dağılımın belirlenmesinde DSC tekniğinin başarıyla kullanılabildiği görülmüştür.
- PET'in, EG ve su kullanılarak farklı koşullarda gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonları sonunda, farklı uç grup dağılımına sahip oligomer karışımları elde edilmiştir.
- Depolimerizasyon ürünlerinin bileşiminde yer alan çok sayıda monomer/dimer/oligomer varlığı, bu ürünlerin tek aşamada erimesini engellemiştir. Tüm depolimerizasyon ürünlerinin DSC eğrilerinde, geniş moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak, keskin erime tepeleri ile birlikte iki ya da daha fazla sayıda küçük omuzlar ile geniş ve/veya yayvan erime tepeleri gözlenmiştir.
- Depolimerizasyon denemelerinde, özellikle 200°C'de gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, yüksek oranda verim elde edilmiştir. Bu denemelerde elde edilen dönüşüm oranları, sırasıyla, %67, 87, 99, 72, 82 ve 95'dir.
- Depolimerizasyon denemelerinde, sabit su miktarı yanı sıra diol oranı arttırıldıkça, daha küçük moleküler ağırlıklı (SC+) ürün oranı artmıştır. 1 mol PET için, diol miktarı 1, 3, 5 mol sırasında arttırıldığında; (SC+) ürün, ksileniz denemelerde %23, 72, 82 ve ksilenli denemelerde ise %40, 71, 81 oranlarında elde edilmiştir. Diol miktarındaki artışa bağlı olarak, hidroliz reaksiyonu ile eş zamanlı ilerleyen glikoliz reaksiyonu daha baskın hale gelmiş ve buna bağlı olarak daha fazla parçalanma gözlenmiştir.
- PET/diol mol oranı 1/1 olan ksilenli depolimerizasyon denemesinde (SC+) ürün oranı, aynı PET/diol mol oranında gerçekleştirilen ksileniz denemeye göre 2 kat artarak %40'a ulaşmıştır. Daha küçük moleküler ağırlıklı (SC+) ürün oranındaki artış, ksilen varlığında reaksiyonun daha kolay ilerlediğini ve ksilen varlığında daha az miktarda diol kullanımı ile etkin bir parçalanmanın mümkün olduğunu göstermektedir.
- 200°C'de gerçekleştirilen ksilenli depolimerizasyonlarda, daha küçük moleküler ağırlıklı (SC+) ürünün oranı maksimum %81 civarındadır. Literatürde daha düşük sıcaklıklarda (170°C ve 190°C) gerçekleştirilen ksilenli depolimerizasyonlarda bu oran %47 civarındadır. Depolimerizasyon reaksiyonlarında sıcaklık arttırıldığında parçalanmanın daha etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte, aynı şartlarda, sıcaklığın 200°C'den 225°C ve 250°C'ye arttırıldığı depolimerizasyonlarda, %verim ve %(SC+) ürün oranları, sıcaklık artışı ile azalmış; sırasıyla, %82, 62 ve 56 oranlarında verim ile %72, 58 ve 64 oranlarında (SC+) ürün elde edilmiştir. Bu durum, muhtemelen sıcaklık yükseldikçe, depolimerizasyon reaksiyonu ile eş zamanlı olarak yeniden gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarından

kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, 200°C'nin, depolimerizasyon reaksiyonları için optimum sıcaklık olduğu ve daha etkin parçalanmalara yol açtığı görülmektedir.

- PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları sonunda elde edilen (SC+) ürünlerin; büyük oranda PET'in hidroksil sonlu monomeri (BHET) ve bir miktar PET'in bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu monomeri (MHT) içerdiği görülmektedir. (SC-) ürünlerin ise; ağırlıklı olarak, PET'in karboksil sonlu monomeri ile bir miktar PET'in hidroksil sonlu dimeri ve MHT içerdiği görülmektedir. Karboksil sonlu PET monomerinin erime sıcaklığının >360°C, karboksil sonlu PET oligomerlerinin erime sıcaklıklarının >230°C ve PET hidroliz ürünü TFA'in erime sıcaklığının >300°C olduğu göz önüne alındığında; SC(-) ürünlerin, karboksil sonlu PET oligomerleri ile TFA karışımı şeklinde olması da muhtemeldir.
- Genel olarak, eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, sabit miktarda kullanılan suyun baskın hidrolitik etkisi yanı sıra, değişen PET/diol mol oranı, ksilen kullanılıp kullanılmaması ve sıcaklığın değişimi ile orantılı olarak, ürün bileşiminde, dağılımında ve buna bağlı olarak moleküler ağırlıklarında farklanmalar gözlenmiştir. Genel eğilim; parçalanmaların ksilen varlığına, diol miktarındaki artışa ve 200°C'ye kadar sıcaklık artışına bağlı olarak, daha etkin bir şekilde gerçekleştiği yönündedir.
- Eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları için, incelenen çalışma aralığında, en etkin parçalanma için optimum koşullar; PET/diol mol oranının 1/5 olduğu, 2,5 mol su varlığında, ksilenli ortamda ve 200°C'de gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda gözlenmiştir. Bu koşullarda, %99 oranında dönüşüm sağlanmış, %81 (SC+) ve %19 (SC-) şeklinde ürün dağılımı gözlenmiştir. (SC+) ürün bileşiminde ~%80 civarında, PET'in hidroksil sonlu monomeri (BHET) ve (SC-) ürün bileşiminde de ~%80 civarında PET'in karboksil sonlu monomeri elde edilmiştir. Nihai ürün bileşiminin teorik sayıca ortalama moleküler ağırlığı 234, asit indisi ve hidroksil indisi değerleri de, sırasıyla, 121 ve 358 mg KOH/g'dır.

PET atıkların, tekrar kullanılabilir ham maddelere dönüştürülerek değerlendirilmesi, hem tüketici kaynaklı atık su şişelerinin yarattığı ve büyük oranlara ulaşan kirliliği azaltmakta, hem de bu atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi ile çevresel olduğu kadar ekonomik açıdan kazanımlar sağlamaktadır. Bu doğrultuda, farklı oranlarda fonksiyonel grup içeriklerine sahip olan atık PET depolimerizasyon ürünlerinin, boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılan alkid, poliüretan, epoksi reçine hammaddelerinin tamamı veya bir kısmı yerine ikame edilmesinin mümkün olduğu göz önüne alındığında, istenilen özellikte ürün elde edilmesi için depolimerizasyon reaksiyonlarının etkin ve verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi, dolayısıyla optimum koşulların belirlenmiş olması verimlilik ve ekonomiklik açısından önemlidir. Atık PET depolimerizasyon ürünlerinin DSC ile karakterize edilerek incelendiği ve değerlendirildiği anabilim dalımızda daha önce yapılan ve yukarıda özetlenen çalışmalar dışında, literatürde başka benzer bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada ise, mevcut çalışmalara ek olarak, farklı proses şartlarında gerçekleştirilen denemeler ile optimum depolimerizasyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, atık PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında istenilen özellikte ürün elde edilebilmesi, reaksiyonun standardizasyonu ve ürün bileşiminin optimizasyonu için veri oluşturacağı öngörülmektedir. Bu doğrultuda, çalışma; bilimsel literatür yanı sıra, boya sanayine ve atık yönetimine katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, istenilen ürün dağılımı ve bileşiminin standardize edilebilmesi için, reaksiyon koşullarının istenilen doğrultuda ve daha geniş bir parametre alanında çeşitlendirilerek geliştirilmesi ve istatistiksel analiz metotları kullanılarak ilave çalışmaların yapılması da faydalı olacaktır. Sonuç olarak, optimum reaksiyon şartları belirlenmiş etkin PET geri

kazanım prosesleri ile, polimer sentezinde kullanılan hammaddelerin yerine kısmen veya tamamen ikame edilebilen ve istenilen özelliklere sahip değerli fonksiyonel depolimerizasyon ürünlerinin daha etkili, uygulanabilir, verimli, sürdürülebilir, çevreci ve ekonomik olarak elde edilmesi mümkün görünmektedir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2017-24002.

Kaynaklar (References)

- Kint, D., Muñoz-Guerra, S., A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Int.*, 48 (5), 346-352, 1999.
- Thomas, S., Rane, A.V., Kanny, K., Abitha V.K., Thomas, M.G. (Editors), *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. Elsevier, William Andrew, Applied Science Publishers, India, 2018.
- Raheem, A.B., Noor, Z.Z., Hassan, A., Abd Hamid, M.K., Samsudin, S.A., Sabeen, A.H., Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. *J. Cleaner Prod.*, 225, 1052-1064, 2019.
- Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Macromol. Mater. Eng.*, 292 (2), 128-146, 2007.
- Sinha, V., Patel, M.R., Patel, J.V., PET waste management by chemical recycling: A Review. *J. Polym. Environ.*, 18 (1), 8-25, 2010.
- Thiounn, T., Smith, R.C., Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *J. Polym. Sci.*, 58 (10), 1347-1364, 2020.
- Shojaei, B., Abtahi, M., Najafi, M., Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polym. Adv. Technol.*, 31 (12), 2912-2938, 2020.
- Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 404 (1-2), 193-205, 2003.
- Karayannidis, G.P., Chatziavoustis, A.P., Achilias, D.S., Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Adv. Polym. Technol.*, 21 (4), 250-259, 2002.
- Mancini, S.D., Zanin, M., Post consumer PET depolymerization by acid hydrolysis. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (2), 135-144, 2007.
- Sun, C.H., Chen, X.P., Zhuo, Q., Zhou, T., Recycling and depolymerization of waste polyethylene terephthalate bottles by alcohol alkali hydrolysis. *Journal of Central South University*, 25 (3), 543-549, 2018.
- Stanica-Ezeanu, D., Matei, D., Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water. *Scientific Reports*, 11 (1), 1-7, 2021.
- Güçlü, G., Kaşgöz, A., Özbudak, S., Özgümüş, S., Orbay, M., Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (12), 2311-2319, 1998.
- Wang, Q., Yao, X., Geng, Y., Zhou, Q., Lu, X., Zhang, S., Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly(ethylene terephthalate)(PET). *Green Chemistry*, 17 (4), 2473-2479, 2015.
- Sangalang, A., Bartolome, L., Generalized kinetic analysis of heterogeneous PET glycolysis: Nucleation-controlled depolymerization. *Polym. Degrad. Stab.*, 115, 45-53, 2015.
- Guo, Z., Lindqvist, K., de la Motte, H., An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135 (21), 46285, 2018.
- Sheel, A., Pant, D., Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. In: *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. William Andrew Publishing, 61-84, 2019.
- Acar I., Bal, A., Güçlü G., The effect of xylene as aromatic solvent to aminoglycolysis of post-consumer PET bottles. *Polym. Eng. Sci.*, 53 (11), 2429-2438, 2013.
- Achilias, D.S., Tsiintzou, G.P., Nikolaidis, A.K., Bikiaris, D.N., Karayannidis, G.P., Aminolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a microwave reactor. *Polym. Int.*, 60 (3), 500-506, 2011.
- Musale, R. M., & Shukla, S. R., Deep eutectic solvent as effective catalyst for aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste. *Int. J. Plast. Technol.*, 20 (1), 106-120, 2016.
- Bulak, E., Acar, I., The use of aminolysis, aminoglycolysis and simultaneous aminolysis-hydrolysis products of waste PET for production of paint binder. *Polym. Eng. Sci.*, 54 (10), 2272-2281, 2014.
- Shukla, S.R., Harad, A.M., Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polym. Degrad. Stab.*, 91 (8), 1850-1854, 2006.
- Spychaj, T., Fabrycy, E., Spychaj, S., Kacperski, M., Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate). *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 3 (1), 24-31, 2001.
- Tawfik, M.E., Eskander, S.B., Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products. *Polym. Degrad. Stab.*, 95 (2), 187-194, 2010.
- Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. *Polymer*, 44 (25), 7609-7616, 2003.
- Farahat, M.S., Abdel-Azim, A.A., Abdel-Raouf, M.E., Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste. 1. Synthesis and curing characteristics. *Macromol. Mater. Eng.*, 283 (1), 1-6, 2000.
- Öztürk Y., Güçlü G., Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 43 (5), 1539-1552, 2004.
- Suh, D.J., Park, O.O., Yoon, K.H., The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. *Polymer*, 41 (2), 461-466, 2000.
- Rusmirović, J.D., Radoman, T., Džunuzović, E.S., Džunuzović, J.V., Markovski, J., Spasojević, P., Marinković, A.D., Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate. *Polym. Compos.*, 38 (3), 538-554, 2017.
- Lozano-Escárcega, R.J., Sánchez-Anguiano, M.G., Serrano, T., Chen, J.Y., Gómez, I., Synthesis of unsaturated polyester resin from waste cellulose and polyethylene terephthalate. *Polym. Bull.*, 76 (8), 4157-4188, 2019.
- Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., Polyester polyols from glycolyzed PET waste - Effect of glycol type on kinetics of polyesterification. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38 (6), 1179-1190, 1989.
- Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., The use of intermediates obtained from aminoglycolysis of waste PET for synthesis of water-reducible alkyd resin. *Can. J. Chem.*, 91 (5), 357-363, 2013.
- Ertaş K., Güçlü G., Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44 (5), 783-794, 2005.
- Güçlü, G., Orbay M., Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. *Prog. Org. Coat.*, 65 (3), 362-365, 2009.
- Güçlü, G., Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications. *Polym. Bull.*, 64 (8), 739-748, 2010.
- Torlakoğlu, A., Güçlü G., Alkyd-Amino resins based on waste PET for coating applications. *Waste Manage.*, 29 (1), 350-354, 2009.
- Tuna, Ö., Bal A., Güçlü G., Investigation of the effect of hydrolysis products of post-consumer PET bottles on the properties of alkyd resins. *Polym. Eng. Sci.*, 53 (1), 176-182, 2013.
- Büyükyonga, Ö.N., Akgün, N., Acar, I., Güçlü, G., The usage of novel acrylic-modified water-reducible alkyd resin obtained from post-consumer PET bottles in water-based paint formulation. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 22 (1), 187-196, 2020.
- Acar, I., Orbay, M., Aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) with diethanolamine (DEA) and evaluation of the products as polyurethane surface coating materials. *Polym. Eng. Sci.*, 51 (4), 746-754, 2011.
- Shamsi, R., Abdouss, M., Sadeghi, G.M.M., Taromi, F.A., Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties. *Polym. Int.*, 58 (1), 22-30, 2009.
- Shamsi, R., Sadeghi, G.M.M., Novel polyester diol obtained from PET waste and its application in the synthesis of polyurethane and carbon nanotube-based composites: swelling behavior and characteristic properties. *RSC Adv.*, 6 (44), 38399-38415, 2016.
- Ivdre, A., Abolins, A., Sevastyanova, I., Kirpluks, M., Cabulis, U., Merijs-Meri, R., Rigid polyurethane foams with various isocyanate indices based on polyols from rapeseed oil and waste PET. *Polymer*, 12 (4), 738, 2020.

43. Bal, K., Ünlü, K.C., Acar, I., Güçlü, G., Epoxy based paints from glycolysis products of post-consumer PET bottles: Synthesis, wet paint properties and film properties. *J. Coat. Technol. Res.*, 3 (14), 747-753, 2017.
44. Çam, Ç., Bal, A., Güçlü, G., Synthesis and film properties of epoxy esters modified with amino resins from glycolysis products of postconsumer PET Bottles, *Polym. Eng. Sci.*, 55 (11), 2519-2525, 2015.
45. Farah, S., Kunduru, K.R., Basu, A., Domb, A.J., Molecular weight determination of polyethylene terephthalate. In: *Poly(ethylene terephthalate) based blends, composites and nanocomposites*. William Andrew Publishing, New York, 143–165, 2015.
46. Awaja, F., Pavel, D., Recycling of PET. *Eur. Polym. J.*, 41 (7), 1453-1477, 2005.
47. Brandrup, J., Immergut, E.H. Eds., *Polymer Handbook*, 1st ed., Interscience Publishers/John Wiley & Sons, New York 1966.
48. Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.*, 29 (10), 2625-2643, 2009.
49. Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I.P.S., Feo, L., Fraternali, F., Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409-422, 2017.
50. Sharma, R., Bansal, P.P., Use of different forms of waste plastic in concrete—a review. *J. Cleaner Prod.*, 112, 473-482, 2016.
51. Wong, S.L., Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., Inuwa, I.M., Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 50, 1167-1180, 2015.
52. Zhang, F., Zhao, Y., Wang, D., Yan, M., Zhang, J., Zhang, P., Ding, T., Chen, L., Chen, C., Current technologies for plastic waste treatment: A review. *J. Cleaner Prod.*, 282, 124523, 2021.
53. Jha, K.K., Kannan, T.T.M., Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis-a review. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3718-3720, 2021.
54. Ahrabi A.Z., Bilici I., Bilgesu A.Y., Investigation of composite material production using waste PET's. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27 (3), 467-471, 2012.
55. Çavuş F.K., Özcanlı Y., Beken M., The effect of PET additive on mechanical and morphological properties of PP., *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (1), 319-326, 2019.
56. Ergan B.T., The effect of enhanced microwave system (EMS) on the recycling of elastic polyurethane foam. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 651-661, 2020.
57. Atasagun N., Effect of pyrolysis char produced from co-pyrolysis of waste sycamore leaves and plastic cups on bitumen viscosity and high temperature performance grade. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (3), 1704-1714, 2021.

