

Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Plastik Atıkların Demir Oksit Esaslı Katalitik Pirolizinde Katalizör Etkinliğinin Araştırılması: Kinetik ve Termodinamik Analiz

Adil KOÇ^{1*} 

¹Inönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 18/07/2024
Düzeltilme: 24/03/2025
Kabul: 25/03/2025

Anahtar Kelimeler

Piroliz
Katalizör
Plastik geri dönüşüm
Kinetik ve termodinamik
analiz

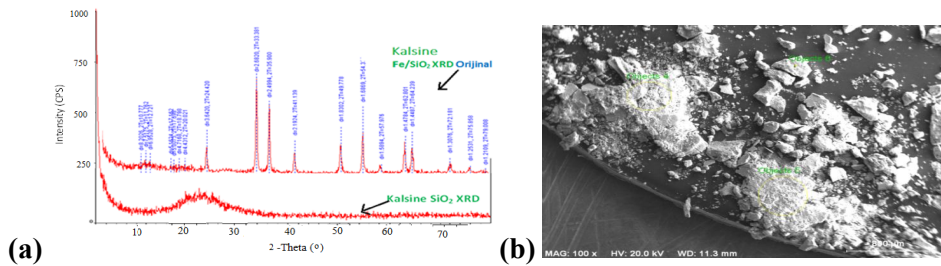
Article Info

Research article
Received: 18/07/2024
Revision: 24/03/2025
Accepted: 25/03/2025

Keywords

Pyrolysis
Catalyst
Plastic recycling
Kinetic and
thermodynamic analysis

Grafik Özet (Graphical/Tabular Abstract): Polietilen ve polipropilen plastic atıklar, demir esaslı katalizör kullanılarak bozundurulmuş ve termodinamik büyüklükler belirlenmiştir. (Polyethylene and polypropylene plastic wastes were catalytically decomposed using an iron-based catalyst, and the corresponding thermodynamic parameters were evaluated)



Şekil A. Fe_2O_3 esaslı katalizörün; a) Orijinal (kullanım öncesi) destek maddesi SiO_2 ve Fe_2O_3/SiO_2 XRD mikrofotografı, b) Fe_2O_3 katalizörün SEM spektrumu. (Figure A: Characterization of the Fe_2O_3 -based catalyst: (a) XRD patterns of the original (unused) SiO_2 support and the Fe_2O_3/SiO_2 catalyst; (b) SEM image of the Fe_2O_3 catalyst.

Önemli noktalar (Highlights): Plastik katı atıkların pirolizi ile değerli sıvı ürünler elde edilebilir. (Valuable liquid products can be obtained through the pyrolysis of plastic solid wastes). Bu pirolitik çalışmalarda, metal bazlı (Fe, Co, Mo, vs.) katalizörler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (In these pyrolytic studies, metal-based catalysts (Fe, Co, Mo, etc.) are widely used). Kullanılan katalizörlerle farklı fizikokimyasal karakterli sıvı ürünler elde edilebilmektedir. (By using these catalysts, liquid products with different physicochemical characteristics can be obtained).

Amaç (Aim): Bu çalışmada, plastik atıklar içinde önemli bir yer alan polietilen ve polipropilen plastiklerin Fe esaslı katalizör kullanılarak pirolizi incelenmiştir. (In this study, the pyrolysis of polyethylene and polypropylene, which constitute a significant portion of plastic wastes, was investigated using a Fe-based catalyst.)

Özgünlük (Originality): Çalışmada, polietilen ve polipropilen gibi yaygın olarak oluşan atıklar, ısı işlemle katalitik olarak bozundurulmuştur. Farklı deneysel koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin bazı özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. (In this study, commonly generated plastic wastes such as polyethylene and polypropylene were catalytically decomposed by thermal treatment. The study aimed to determine some properties of the liquid products obtained under different experimental conditions).

Bulgular (Results): Çalışmada elde edilen termodinamik verilerden, (serbest enerji, reaksiyon entalpisi ve entropisi) bu tür tepkimelerin ileri derecede endotermik olduğu görülmüştür. (Analysis of the thermodynamic parameters obtained in this study, including Gibbs free energy, reaction enthalpy, and entropy, revealed that these reactions are strongly endothermic).

Sonuç (Conclusion): Petrokimya endüstrisi ürünlerine benzer özellikte (çözücüler, parafinik yağlar, vs.) olan plastik atık pirolizi ürünleri ekonomik olarak büyük değer taşımaktadır. Bu çalışma ile elde edilen bulgular ışığında, plastik atık pirolizi tepkimelerinin kinetik ve termodinamik olarak yorumlanmasının, ekonomik değeri yüksek olan bu atık sınıfındaki malzemelerin geri dönüşümünde ekserji incelemesinin büyük önem taşıdığı görülmektedir. (Pyrolysis products of plastic wastes, which possess properties similar to petrochemical products (e.g., solvents and paraffinic oils), have considerable economic value. The findings of this study indicate that kinetic and thermodynamic evaluation of plastic waste pyrolysis reactions, together with exergy analysis, is of great importance for the efficient recycling of these high-value waste materials.)



Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Plastik Atıkların Demir Oksit Esaslı Katalitik Pirolizinde Katalizör Etkinliğinin Araştırılması: Kinetik ve Termodinamik Analiz

Adil KOÇ^{1*}

¹İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 18/07/2024
Düzeltilme: 24/03/2025
Kabul: 25/03/2025

Anahtar Kelimeler

Piroliz
Katalizör
Plastik geri dönüşüm
Kinetik ve termodinamik
analiz

Öz

Plastik atıkların kimyasal geri dönüşümünde, farklı fizikokimyasal etkinliğe sahip geçiş metalleri esaslı (Fe, Co, Mo, Ni, vs.) birçok katalizör kullanılmaktadır. Bu metal içerikli katalizörler, suda çözünürlüğü yüksek olan metal tuzlarının (nitratlar gibi) SiO_2 , Al_2O_3 , gibi asidik ve yoğunlukla küresel (1-3 mm) destek maddelerine emdirilmesi ile hazırlanırlar. Bu katalizörler, inert atmosferde polietilen(ler), polipropilen, polistiren, polivinil klorür, polietilen tereftalat gibi birçok termoplastik polimerin katalitik pirolizinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, emdirme yöntemi uygulanarak, 1-3 mm çapında küresel yapıda olan SiO_2 destekli Fe_2O_3 esaslı katalizörler hazırlanmıştır. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) ve Polipropilen (PP) plastiklerden üretilen, tek kullanımlık atık plastik enjektörlerin katalitik pirolizi ile kimyasal ürünlere dönüştürülebilirliği araştırılmıştır. Gerek PP gerekse YYSPE plastik atıkların her ikisinin de toplam ürün dönüşümleri (α), sıcaklığa bağımlı olarak farklı oranlarda artış göstermiştir. PP plastik atıkların katalitik pirolizinde, aktivasyon enerjisi 133.81 kJ/mol, YYSPE plastik atıkların katalitik pirolizinde ise 171.98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, YYSPE plastik atıkların piroliz koşullarının PP'e göre daha fazla endotermik olduğunu ve dolayısıyla daha fazla enerji gereksinimi olduğunu göstermektedir. Bu durum termodinamik büyüklüklerde de benzer sonuçlar göstermiş ve endotermik tepkime olan plastik atık pirolizinde entalpi değerleri bütün sıcaklıklarda pozitif çıkmıştır. Katalizör kullanımı ile her iki atık plastik için de entalpi değerlerinde kayda değer düşüşlerin olduğu görülmüştür. Hesaplanan entropi ve serbest enerji değerlerine göre bu tepkimelerin istemli olmadığı değerlendirilmiştir.

Investigation of Catalyst Activity in Iron Oxide-Based Catalytic Pyrolysis of High Density Polyethylene and Polypropylene Plastic Wastes: Kinetic and Thermodynamic Analysis

Article Info

Research article
Received: 18/07/2024
Revision: 24/03/2025
Accepted: 25/03/2025

Keywords

Pyrolysis
Catalyst
Plastic recycling
Kinetic and
thermodynamic analysis

Abstract

In the chemical recycling of plastic wastes, many catalysts based on transition metals (Fe, Co, Mo, Ni, etc.) with different physicochemical activities are used. Impregnating metal salts (such as nitrates) prepare these metal-containing catalysts with high water solubility onto acidic and mostly spherical (1-3 mm) supports such as SiO_2 , Al_2O_3 . These catalysts are used in the catalytic pyrolysis of many thermoplastic polymers such as polyethylene(s), polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate in inert atmospheres. In this study, SiO_2 -supported iron oxide-based catalysts with spherical structures of 1-3 mm in diameter were prepared by applying the impregnation method. The recycling of disposable waste plastic injectors produced from high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) plastics into chemical products by catalytic pyrolysis was investigated. Total product conversions (α) of both PP and HDPE plastic wastes increased at different rates depending on the temperature. In the catalytic pyrolysis of PP plastic wastes, the activation energy was calculated as 133.81 kJ/mol and in the catalytic pyrolysis of HDPE plastic wastes, it was calculated as 171.98 kJ/mol. This result shows that the pyrolysis conditions of HDPE plastic wastes are more endothermic than PP and therefore more energy is required. This situation showed similar results in thermodynamic variables and the enthalpy values were positive at all temperatures in the plastic waste pyrolysis, which is an endothermic reaction. It was observed that there were significant decreases in the enthalpy values for both waste plastics with the use of catalyst. The calculated entropy and free energy values also showed that these reactions did not tend to spontaneously.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde hızlı sanayileşme ve nüfus artışı beraberinde dönüşümsüz bazı çevre sorunlarını getirmektedir. Bu sorunların önemli bir kısmı, kentsel katı atıklar (KKA) içinde kayda değer bir oran teşkil eden plastik atıklardan kaynaklanmaktadır. Plastiklerden elde edilen malzemeler, günlük kullanım sonrası (mutfak gereçleri, yiyecek saklama kapları, vs.) ve sanayinin değişik alanlarında (gıda sanayiinde ambalaj malzemeleri olarak, zirai faaliyetlerde muhafaza amaçlı taşımada koruyucu ambalaj olarak, su tahliye hatları, vs.) kullanım sonrası önemli miktarda atık oluşturmaktadırlar. Katı atıklar içinde önemli bir oranda bulunan plastik atıklar özellikle son yıllarda farklı kimyasal prosesler uygulanarak geri kazanılmaktadır. Bazı ülkelerde kullanımları kısıtlanmış veya kullanılmaları durumunda yaptırım uygulanmakta ise de, plastik malzemeler sosyal hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş ve oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır.

Plastiklerin hammaddesi petrol olduğundan, plastiklerin çok fazla kullanılıyor olması sonucu olarak fazla atık oluşturmaları, ekonomik olarak büyük kayıplara neden olmaktadır [1]. Geri kazanım ürünleri, ortam koşullarına, kullanılan katalizörün cinsine, kullanılan reaktör tipine (sabit yatak, akışkan yatak, borusal reaktör), vs. parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [2]. Katalitik bozundurma ile plastik atıkların kimyasal olarak bozundurulması (**inert ortamda** pirolizi) önemli bir geri dönüşüm metodu olarak uygulanmaktadır. SiO_2 , Al_2O_3 veya zeolitler kullanılacakları pirolitik bozundurma tepkimelerinde, çoğunlukla küresel granül veya özellikle zeolitlerde olduğu gibi belli bir tane boyutunda toz şeklinde uygulanmaktadırlar. SiO_2 , Al_2O_3 veya zeolitler (doğal veya modifiye) gibi asidik yapıli destek maddelerine emdirilerek hazırlanan heterojen katalizörlerin, piroliz reaksiyonlarında reaksiyon koşullarına bağlı olarak ürün dağılımı üzerinde farklı etkileri olmaktadır [3]. Birçok sektörde çok yoğun olarak kullanılması sonrasında oluşan plastik atıkların, uzun yıllardan beri toprağa gömülmek suretiyle bertaraf edildiği bilinmektedir. Bunun yanında, ısı değeri yüksek olan bu plastik atıkların “enerji üretimi” amacıyla kullanımı dikkate değer bir uygulama olmaktadır. Petrokimya sanayii üretiminin yan ürünü olarak elde edilen plastiklerin ekonomik değeri yüksek olduğundan, piroliz prosesleri (katalitik, ısı, flaş, vs.) uygulanarak bu atıkların kalori değeri yüksek olan sıvı ürünlere dönüştürülmesi çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Piroliz uygulamaları ile yakıt değeri yüksek olan sıvı ürünlerin elde edilmesinde, reaksiyon koşulları (sıcaklık, kalma süresi,

katalizör, basınç, taşıyıcı gaz, vs.) ve reaktör tipleri (kesikli, yarı-kesikli, sürekli, borusal, vs.) önemli rol oynamaktadır [4]. Polietilenlerin (YYPE, AYPE, LAYPE) kendine özgü üstün özellikleri (ucuz, kimyasallara ve darbelere dayanımının yüksek olması, kolay işlenebilir olması, vs.), polipropilen (PP), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve polivinil klorür (PVC) gibi diğer plastiklere göre daha yaygın kullanılmasını sağlamaktadır [5]. Piroliz ile bozundurma reaksiyonları için kinetik sabitler ve termodinamik büyüklüklerin hesaplanması, organik yapıda olan petrol türevleri veya bitkisel yağlar gibi ısı etki ile bozunabilen maddeler için de yapılabilmektedir. Atık YYPE’nin, ısı ve BaCO_3 ’ün katalizör olarak kullanıldığı piroliz çalışmasında, 450 °C sıcaklık ve 1/10 katalizör/plastik oranında elde edilen sıvı ürün analizinde temel bileşenlerin, benzin, gazyağı ve fuel oil benzeri özelliklerde petrokimya değeri yüksek olan ürünler olduğu bildirilmiştir [6]. Aynı çalışmada, elde edilen ürünler standart yapıdaki benzin, gazyağı ve dizel ile karşılaştırılmış ve kaynama noktaları dağılımı gösterilerek elde edilen ürünlerin standart ürünlerle benzer fiziksel görünümde oldukları bildirilmiştir. Ayrıca, elde edilen temel ürün ve fraksiyonlarının fiziksel parametreleri ve bileşiminin, standart yakıtlarla benzer özelliklerde olduğu, hafif fraksiyonların benzin ile orta fraksiyonların gazyağı ile ve ağır fraksiyonların ise dizel ile büyük oranda benzer özelliklerde olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde, %81-97 (m/m) aralığında vaks-sıvı karışımı ürünlerin elde edildiği, katalizör kullanılması halinde, sıvı ürün verimi %44-51 (m/m) aralığına düşerken, gaz ürün veriminde kayda değer artış meydana geldiği bildirilmiştir. Ancak, katalizör olmadığı durumda soğutucuda yoğunlaşarak elde edilen sıvı ürünler içinde C5-C15 karbon sayılı hidrokarbonların yüksek oranda olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, katalizör varlığında özellikle tek halkalı aromatik ürünlerin elde edildiği ve gaz ürünlerin daha çok C2-C4 arası hidrokarbonlar olduğu bildirilmiştir [7]. Plastiklerin akışkan yatakta pirolizinin, büyük miktarda plastik atığı geri dönüştürmek için önemli bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır [8].

Piroliz reaksiyonları endotermik olduğundan yüksek miktarda enerji (ısı) gerektirirler ve bazı reaktör türlerinde bu fazla enerji gereksinimi azaltılabilmektedir. Farklı türde plastik atıkların akışkan yataklı bir reaktörde pirolizi ile önemli oranda enerji tasarrufu sağlandığı bildirilmiştir [9]. Bu tip bir reaktör kullanılarak yapılan plastik atık pirolizinde, hem hızlı dönüşüm sağlandığı hem de yan reaksiyonların az olduğu vurgulanmıştır. Aynı

çalışmada elde edilen gaz ürünlerin reaktöre geri beslenmesi ile aromatik hidrokarbonların elde edildiği belirtilmiştir. Hatta fazla miktarda plastik atıkların bozundurulması değerli kimyasal maddelere dönüştürülmesi için bu tip reaktörlerin büyük boyutlu tasarımının önemli bir potansiyel olacağı vurgulanmıştır.

Literatürde [10], polimerlerin termal bozundurulmasının her zaman serbest radikal mekanizma üzerinden gerçekleştiği, katalitik bozundurma ise karbenyum iyon mekanizması üzerinden yürüdüğü bildirilmiştir. Ancak bazı çalışmalarda [26-29], polimerlerin katalitik bozundurulmasının polimer zincirleri boyunca serbest radikallerin oluşumu ile başladığı ve C-C bağlarının kırılması ile oligomerlerin oluştuğu bildirilmiştir. Bu reaksiyonların devamında oligomer moleküllerin katalizör yüzeyinden proton alarak karbenyum iyon mekanizması üzerinden sıvı ve gaz ürünler vermek üzere piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği bildirilmiştir. Yapılan deneysel bir çalışmada, AYPE'nin katalitik parçalanmasının, serbest radikal mekanizması üzerinden ilerlediği ve kullanılan katalizörün düşük asiidik yapıda olması nedeniyle, karbenyum iyonunun etkisinin daha az olduğu belirtilmiştir. Genel olarak sabit yataklı reaktörde AYPE-benzen çözeltisinin katalitik pirolizinin geleneksel reaktörlere göre daha yüksek verimle gerçekleştiği ve geri dönüşümlü plastik atıklardan hidrokarbon enerjisi elde etme potansiyelinde olduğu bildirilmiştir [11].

Plastiklerin yalnız veya karışık halde pirolizleri ile farklı bileşimlerde gaz ve sıvı ürünler elde edilmektedir. PP plastik atıkların yalnız kullanılarak yapılan kimyasal bozundurma sonucu aromatik hidrokarbonların oluştuğu bildirilmiştir [12]. Aynı zamanda, bu aromatik bileşen oranının, PP, AYPE, YYPE, PS gibi poliolefinlerin karışık halde pirolizi çalışmasında elde edilen aromatik bileşen oranına göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir (karışımda PS etkisi). Aynı çalışmada, plastik atıkların pirolizi ile kimyasal olarak bozundurulması sonucunda, petrokimya endüstrisine benzer yapıdaki hidrokarbonların elde edilebileceği ve buna alternatif (petrokimya endüstrisine) bir metot olabileceği vurgulanmıştır.

Petrokimya endüstrisi yan ürünleri olarak elde edilen YYPE, AYPE, PP gibi plastiklerin ısı ve katalitik pirolizinde, plastiklerin benzer bozunma sıcaklık aralıklarına sahip oldukları, ancak en yüksek piroliz verimlerinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştiği bildirilmiştir. Aynı çalışmada, FCC katalizör kullanımının sadece ürün verimini değil, aynı zamanda piroliz sıvılarının yapısını da etkilediği, yüzde sıvı oranını azalttığı, bunun yanında, gaz ürün verimini arttırdığı ve elde edilen temel ürünlerin alkenler, alkanlar ve aromatik

hidrokarbonlar olduğu vurgulanmıştır [13]. YYPE ve AYPE plastiklerin 480 °C sıcaklıkta doğal zeolit katalizörlerin kullanıldığı piroliz çalışmasında, YYPE'nin pirolizinde, yaklaşık %65 (hacim/kütle) ve AYPE'nin pirolizinde %55 (hacim/kütle) sıvı ürün toplandığı belirtilmiştir. Sıvı numunelerin FTIR analizi, bu ürünlerin esas olarak kerosen yapısında olduğunu göstermiştir. Ayrıca elde edilen sıvı ürünün kinematik viskozitesinin 1.07-1.14 cSt aralığında, yoğunluğunun 700-710 kg/m³ aralığında ve kalori değerinin ise yaklaşık 38 MJ/kg olduğu bildirilmiştir [14]. Piroliz çalışmalarında, homojen faz (reaksiyon ortamı tek fazlı) ve heterojen fazlı (reaksiyon ortamında birden fazla faz var) olmak üzere başlıca iki çeşit katalizör kullanılır. Homojen fazlı katalizör olarak çoğunlukla AlCl₃ kullanılmakla birlikte [39], sıvı ürün karışımı katalizörden kolaylıkla ayrılabilirdiğinden daha çok heterojen katalizörler kullanılır. Çoğu heterojen katalizörün hazırlanması, karakterizasyonu, saklanması, vs. maliyetli olmakla birlikte, bu katalizörlerin tekrar kullanılabilir olması, piroliz reaksiyonlarında kullanımlarını ekonomik kılmaktadır. Bu grup katalizörlere, nanokristal yapıya zeolitler, asit oksit yapıda olan destek maddesi (silika-alümina) ile hazırlanan katalizörler gibi katalizörler örnek verilebilir [15]. Plastik atıkların pirolizi çoğunlukla azot gazı kullanılarak inert atmosferde yürütülür. Azot gazı moleküler yapısı gereği kimyasal reaksiyonlara ancak çok etkin koşullarda (yüksek basınç, sıcaklık vs.) girebilir. Pirolitik bozundurma deneylerinde azot gazı başlıca iki amaç için kullanılır; birincisi ortamın inert atmosferde olmasını sağlamak, ikincisi piroliz reaksiyonunda oluşan gaz-buhar karışımı ürünlerin reaktör dışına taşınmasını sağlamaktır. Azot gazının kimyasal bağ yapısı gereği çalıştığımız deney koşullarında (atmosferik basınç) inert davrandığı, reaktörde plastik atıkların parçalanma ürünleri ile reaksiyona girmediği ve ürünlerin kimyasal yapısı üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı bilinmektedir. Farklı taşıyıcı gaz kullanımı durumunda (N₂, H₂, CO₂, vs.), reaksiyon ürünlerinin ve ürün veriminin farklı oranlarda elde edildiği bildirilmiştir [16]. Poliolefinlerin (PE'ler, PP, PET, PS, PVC) bozundurulması (ısı ve katalitik) birçok bilimsel çalışmada, 1. derece reaksiyon kinetiği ile açıklanmıştır. Bu çalışmalarda, ısı ve katalitik bozundurma koşullarında elde edilen kinetik parametreler değerlendirildiğinde, katalitik bozundurma çalışmalarında çoğunlukla aktivasyon enerjilerinin daha düşük çıktığı vurgulanmıştır [17, 18, 24].

Literatürdeki kaynaklar incelendiğinde, plastik atıkların gerek ısı gerekse katalitik bozundurma çalışmalarında reaksiyon koşullarına (reaksiyon süresi, taşıyıcı gazın cinsi (O₂ veya inert gaz),

reaksiyon sıcaklığı, ortam basıncı, vs.) bağlı olarak farklı kimyasal yapıda ve farklı fizikokimyasal özelliklerde kıymetli maddelerin (sıvı veya gaz) elde edildiği görülmektedir. Bu çalışmada, YYPE ve PP plastik malzemelerden üretilmiş olan ve kullanım sonrası (**herhangi bir tıbbi uygulamada kullanılmamış**) atık hale gelen tek kullanımlık enjektörlerin pirolizi çalışılmıştır. PP ve YYPE polimerlerin zincir yapıları (dallanmış, asimetrik uzaysal dizilim, vs.) gereği farklı sıcaklıklarda bozunduğundan, her plastik için farklı sıcaklık aralıkları seçilmiştir. Belirli koşullarda yapılan katalitik pirolitik bozundurma reaksiyonlarının, kinetik sabitleri ile reaksiyon entalpisi, reaksiyon entropisi ve Gibbs serbest enerjisi gibi bazı termodinamik büyüklükler belirlenmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda bu katalitik pirolizle elde edilen ürün verimliliği, aynı deney sisteminde daha önce katalizör kullanılmadan yapılan (katalitik olmayan piroliz) deneylerden [24] elde edilen ürün verimleri ile karşılaştırılmıştır.

1.1. Kinetik ve Termodinamik Analiz (Kinetics and Thermodynamic Analysis)

Genel olarak plastik atıkların pirolizi aşağıdaki gibi sembolik olarak yazılabilir (Denklem-1). Reaksiyon hızının bağıl göstergesi olan reaksiyon hız sabiti, **k(T)**, farklı reaksiyon koşullarında farklı değerler alır.

$$Plastik \xrightarrow{k(T)} Sıvı + Gaz + Bakiye \quad (1)$$

Reaksiyon kinetiği ve termodinamiği incelenirken, reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesinin yanında, reaksiyon termodinamiği ile ilgili bazı parametrelerin de (reaksiyon entalpisi, reaksiyon entropisi, Gibbs Serbest enerjisi, yorumlanabilmesi büyük önem taşır. Reaksiyon hız sabiti, **k**, ile aktivasyon enerjisi, **E_a**, arasındaki matematiksel eşitlik Arrhenius Yasası ile, reaksiyon termodinamiği ise Eyring Denklemleri [19] ve klasik termodinamik denklemlerinden faydalanılarak yorumlanabilir. Eyring denklemleri aktifleşmiş kompleksin oluşumu ile bağlantılı mutlak reaksiyon hız sabitlerinin termodinamik olarak yorumlanmasında kolaylıklar sağlayabilir. İzotermal olmayan deneysel çalışmalarda, bazı model denklemleri kullanılarak 1.derece reaksiyon kinetiği incelenmiş ve model denklemler yardımı ile kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir [22, 24]. Bu çalışmada, literatür kaynaklarından faydalanarak, izotermal koşullarda **1. derece** reaksiyon kinetiği model olarak seçilmiş ve aşağıdaki matematiksel formülasyonlar elde edilmiştir. Kinetik çalışmalarda önerilen eşitlikler,

derişim (**C**) ve dönüşüme (**α**), bağlı olarak aşağıda verilmiştir.

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \text{ veya } \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n$$

$$\Rightarrow \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = kdt \text{ (n.mertebe)} \quad (2)$$

k: Reaksiyon hız sabiti, (1. derece reaksiyon, 1/s), **n**: Toplam reaksiyon mertebesi. Birinci derece kinetik kabulü yapılarak (**n = 1**) reaksiyon hız yasası tanımından, dönüşüm (**α**), zaman, (**t**), ilişkisi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \quad (3-a)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} = k \int_0^t dt; -\ln(1-\alpha) = kt \quad (3-b)$$

(3-b) denkleminde $[(-\ln(1-\alpha)) - t]$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti, **k**, (1/s) belirlenir.

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık ilişkisini tanımlayan Arrhenius yasası aşağıda yazılmıştır (denklem-4.a). Ancak bu ifade üstel bir ifade olduğundan anlamlı olarak yorumlanabilmesi için denklemin doğal logaritması alınarak lineerleştirilmiştir (denklem-4.b).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (4-a)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T} \quad (4-b)$$

(4-a) denkleminde **k** değeri (3-a)'da yazılarak aşağıdaki gibi yeni bir **g(α)** fonksiyonu tanımlanıp dönüşüm sınırları içinde integrali alınarak diferansiyelden kurtarılır ve lineerleştirilir;

$$f(\alpha) = \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) dt$$

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \int_0^t dt$$

$$g(\alpha) = \left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{t}\right) = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{t}\right) = \ln A - \frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

Denklem (5)'e göre, **1/T - ln(g(α))** grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden **E_a** ve

kayma değerinden de frekans faktörü, A , hesaplanır. Bu eşitliklerde; T : Mutlak sıcaklık, K , E_a : Aktivasyon enerjisi, kJ/mol, R : İdeal gaz sabiti, 8.314 J/mol K.

1.2. Termodinamik Analiz-Teorik (Thermodynamic Analysis-Theoretical)

Termodinamik büyüklükler ile reaksiyon hız sabitini birlikte yorumlayan ve kimyasal kinetikte oldukça önemli olan *Eyring Denklemi* (6), Gibbs serbest enerjisinin termodinamik ifadesini (Denklem-7) içerecek Şekil de aşağıdaki gibi lineerleştirilir (8).

$$k = \left(\frac{k_B}{h} T \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (6)$$

h : Planck sabiti, ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), k_B : Boltzman sabiti, (1.380649×10^{-23} J K⁻¹).

Klasik termodinamikten Gibbs Serbest Enerjisi ($\Delta G^\ddagger$) ile reaksiyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve reaksiyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) arasında aşağıdaki eşitlik (Denklem-7) yazılabilir.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

Denklem-7'deki $\Delta G^\ddagger$ değeri Denklem-6'da yazılıp düzenlenirse, aşağıdaki gibi reaksiyon hız sabiti ile termodinamik büyüklükler aynı eşitlikte yorumlanmış olur (Denklem-8).

$$k = \left(\frac{k_B}{h} T \right) \left(e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \right) \left(e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right) =>$$

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (8)$$

Denklem-8'den, ($1/T - \ln(k/T)$) grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden entalpi ($\Delta H^\ddagger$) ve kayma değerinden ise entropi ($\Delta S^\ddagger$) değerleri hesaplanır. Bu entalpi ve entropi değerleri kullanılarak belirli bir sıcaklıktaki Gibbs Serbest enerjisi Denklem-7' den hesaplanır. Hesaplanan $\Delta G^\ddagger$ değerlerine göre, hem ısı hem de katalitik piroliz tepkimelerinin bu koşullarda istemli olup olmadıkları yorumlanabilir [20]. Bu eşitliklerde,

($\Delta G^\ddagger$): Gibbs Serbest enerjisi, kJ/mol,

($\Delta H^\ddagger$): Reaksiyon entalpisi, kJ/mol,

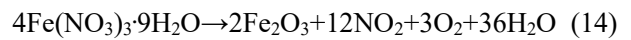
($\Delta S^\ddagger$): Reaksiyon entropisi, J/molK.

- $\Delta G^\ddagger < 0$, reaksiyon istemlidir,
- $\Delta G^\ddagger = 0$, sistem dengededir,
- $\Delta G^\ddagger > 0$, reaksiyon istemli değildir. (9)

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Katalizör Hazırlama ve Kalsinasyonu (Catalyst Preparation and Characterization)

Kraking veya piroliz katalizörleri laboratuvar ortamında, emdirme metodu, sol-jel metodu, çöktürme metodu gibi farklı yöntemler kullanılarak hazırlanabilmektedir. Bu çalışmada, plastik atıkların pirolizinde sıkça kullanılan B-Grubu metali olan Fe_2O_3 esaslı SiO_2 destekli katalizörler laboratuvar ortamında emdirme metodu uygulanarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, Fe_2O_3 esaslı katalizör için suda çözünürlüğü yüksek olan demir (III) nitrat nonahidrat [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] tuzu seçilmiştir. Ağırlıkça yaklaşık %10 Fe (m/m) içeren katalizörün hazırlanması için hesaplanan miktarda tuz tartılmış (tuzun mol kütlesi üzerinden) ve tuzun tam olarak çözünmesini sağlamak için yaklaşık on katı kadar saf su ile bir beherde karıştırılmıştır. Tuz saf suda tam olarak çözündükten sonra, gerekli miktarda destek maddesi olarak kullanılan SiO_2 (%10 Fe ve %90 SiO_2) tuz çözeltisine eklenerek belli aralıklarla karıştırılarak yaklaşık 40 saat bekletilmiştir. Bu bekleme süresi sonunda, içinde destek maddesine emdirilmiş tuz çözeltisi bulunan beher, suyunun tamamen uzaklaştırılarak kurutulması için 110 °C sıcaklığa ayarlanmış etüve yerleştirilmiştir. Suyu uzaklaştırılıp yeterince kurutulan SiO_2 destekli ham katalizör, sıcaklığı ayarlanabilen kül fırınında, tek bir işlem basamağı olarak değerlendirilen aşağıdaki **Tablo 1**'de verilen koşullarda farklı sıcaklık ve farklı zaman aralığında hava atmosferinde (kalsinasyon için O_2 kaynağı) bekletilerek dört aşamalı bir kalsinasyon işlemi uygulanmıştır (**Tablo 1**). Bu Şekil de kademeli olarak kalsinasyon işlemi ile katalizör yüzeyinde oksidasyon sırasında sinterleşme, gözenek bozulmaları gibi olabilecek olumsuz etkileşimler azaltılmaktadır. Aynı zamanda bu kademeli kalsinasyon işlemi ile, özellikle yüksek sıcaklıklarda (550 -800°C) kullanılan katalizörlerin deaktivasyonu da azaltılabilmektedir. Belirtilen koşullarda kalsine edilen katalizör, fırından çıkarılarak bir desikatörde soğumaya bırakılmış ve daha sonra deneylerde kullanılmak üzere, üzerinde bilgilendirme etiketi yapıştırılmış olan cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir. Tuzundan başlayarak **demir oksit** esaslı katı katalizör hazırlama aşamalarında aşağıdaki denklem (Denklem-14) gerçekleşir.



2.2. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Plastiklerin katalitik piroliz tepkimeleri, kraking, izomerleşme, oligomerleşme, halka açılması, aromatikleşme, gibi birçok reaksiyon dahil, yüzeyde katı asit mekanizmalarına bağlıdır. Bu farklı reaksiyon mekanizmaları, asidite, yoğunluk, gözenek çapı ve yapısı gibi katalizör yüzey özellikleri yönetimindedir. Katı katalizörün Lewis asit bölgeleri katalizör ile poliolefin ara arayüzeyinde etkin olup, bütün heterojen katalitik tepkimelerin önemli bir parçasıdır. Bunun yanında, yüzey asiditesi ve katalizörün yüksek özgül yüzey alanı gaz ürünler yerine daha çok sıvı ürünlerin (mol kütlesi yüksek) oluşumunda etkili olmaktadır [30, 31]. Heterojen katı katalitik piroliz tepkimelerinde kullanılan katalizörlerin karakterizasyonu XRD, SEM/EDX, FTIR, gibi birden fazla tekniğin birlikte kullanımı ile aydınlatılabilir.

Bu çalışma için hazırlamış olduğumuz Fe_2O_3 esaslı katalizörlerin, kristal yapı analizleri için XRD, yüzey morfolojisi için ise LEO-EVO 40 marka SEM cihazı ve Bruker-125 eV marka EDX sistemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmış ve ayrıntılar **Şekil 2**'de gösterilmiştir. Katalizör emdirilmemiş SiO_2 için kayda değer herhangi bir pik oluşmadığı halde, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ için oldukça fazla sayıda kristal oksit yapıdaki katalizör piklerinin

olduğu görülmektedir. **Şekil 2.a**'dan görüldüğü gibi, yansıma pikleri, $2\theta = 20.021^\circ, 20.421^\circ, 33.381^\circ, 35.900^\circ, 41.139^\circ, 49.778^\circ, 54.339^\circ, 57.976^\circ, 62.801^\circ, 64.239^\circ, 72.181^\circ, 75.858^\circ, 79.008^\circ$ açılarında oluşmaktadır. Bu açılarda görülen piklerin keskin oluşu, hazırladığımız katalizörlerin yüksek kristal yapıda karakterize edildiğini göstermektedir. $2\theta = 10.777^\circ, 11.762^\circ, 12.721^\circ, 17.162^\circ, 17.698^\circ, 18.798^\circ$ açılarında pik değerlerinin olmadığı ve bunun da demir oksit yapısında olduğu değerlendirilmiştir. Demir oksit için tipik kırınım çizgileri, tüm numunelerin kırınım grafiklerinde görünmemektedir. Bu davranış literatürde benzer çalışmalarla desteklenmektedir [32-35].

Aynı Şekil de verilen SEM/EDX değerleri ile **Tablo 2**'deki veriler birlikte değerlendirildiğinde, her iki değişimin birbirlerini destekleyici bilgiler içerdiği görülmektedir. **Tablo 2**'deki değerlere göre, hazırlanan katalizör, Fe_2O_3 ve SiO_2 destek maddelerinden oluşmaktadır. Hazırlanan katalizör örneğinin % 48.23 oranında Fe, % 50.60 oranında O ve % 1.17 oranında Si atomlarından oluştuğu görülmektedir. Bu yüzdelik değerlerine göre, hazırlanan katalizörün çok iyi bir Şekil de tolere edildiği ve katalizör bileşiminin istenen katalizör bileşenlerinde olduğu değerlendirilmiştir.

Tablo 1. SiO_2 destekli Fe_2O_3 esaslı katalizöre farklı sıcaklık periyotlarında uygulanan kalsinasyon işlemi. (Calcination process applied to a SiO_2 -supported Fe_2O_3 -based catalyst at different temperature periods.)

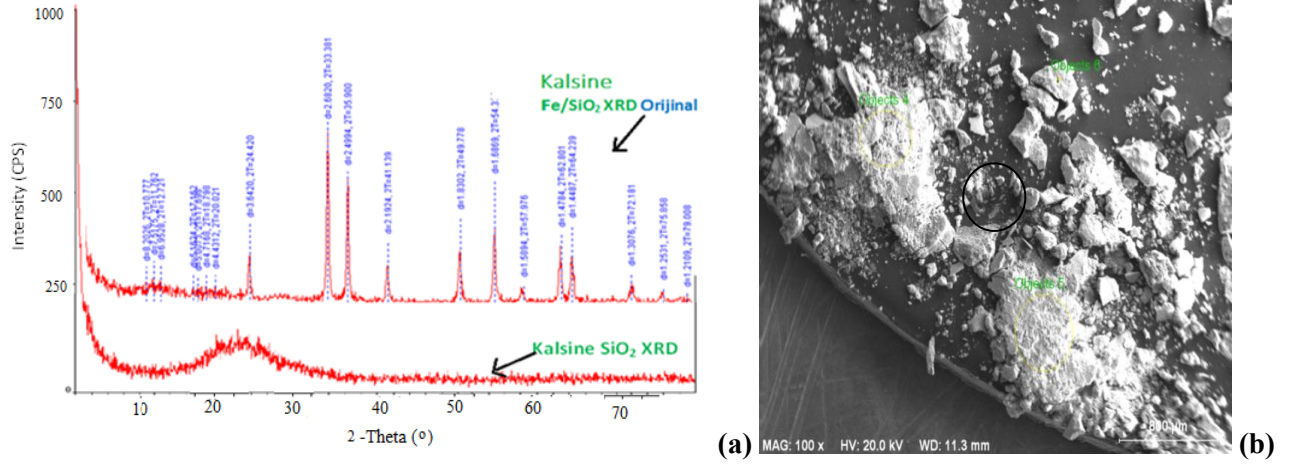
Katalizör	Fe			
Aşamalar	Aşama-1	Aşama-2	Aşama-3	Aşama-4
Sıcaklık, °C.	350	450	550	600
Bekleme süresi, dakika.	60	90	120	60

2.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atık Plastik ve Ekipmanlar (Waste Plastics and Equipment Used in Experimental Studies)

Özellikle tıbbi uygulamalarda ve bazı zirai çalışmalarda kullanılan tek kullanımlık plastik enjektörlerin gövde kısmı PP, uç kısmında sızdırmaz siyah kauçuk conta bulunan içindeki hareketli piston kısmı ise YYPE'den imal edilmektedir [24]. Pirolitik bozundurma çalışmalarından önce bu enjektörlerin ucunda bulunan metal iğneler çıkarılarak olabilecek delici ve yaralayıcı etkileri önlenmiştir. Daha sonra hem reaksiyon verimliliğini artırmak ve hem de reaksiyon kabındaki hacimlerini azalmak amacıyla bu

gövde ve piston kısımlar **ayrı ayrı** kesilerek belli bir boyuta (yaklaşık 1x1 cm ebadında) getirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ayrı kaplarda muhafaza edilmişlerdir. Katalitik bozundurma deneyleri için ağırlıkça yaklaşık % 10 Fe (Ağ. %, m/m) içeren küresel SiO_2 destekli katalizörler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarımızda, YYPE ve PP plastiklerden üretilen, *tıbbi amaç dışında kullanılmış* tek kullanımlık ve belli ebatlarda kesilen bu atık plastik enjektörler katalitik olarak bozundurulmuştur. Plastik atık bozundurma deneyleri, karıştırmalı ve sıcaklığı kontrol edilebilen

mantolu bir ısıtıcı içine yerleştirilen 250 mL hacimli pyrex cam reaktörde yapılmıştır.



Şekil 1. Fe_2O_3 esaslı katalizörün; a) Orijinal (kullanım öncesi) destek maddesi SiO_2 ve $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ XRD mikrografi, b) Fe_2O_3 katalizörün SEM spektrumu ((a) XRD micrograph of the original (pre-use) support material SiO_2 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, b) SEM spectrum of the Fe_2O_3 catalyst)

Tablo 2. Fe_2O_3 katalizörün SEM / EDX bileşen içeriği (SEM/EDX component content of the Fe_2O_3 catalyst)

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Orijinal (piroliz deneyinde kullanılmamış)						
Element(s)	AN	Series	Unn. C [Ağırlıkça-%]	Norm. C [Atomik-%]	Atom. C [%]	Hata
Fe	26	K-series	69.12	76.18	48.23	1.9
Si	14	K-series	0.84	0.93	1.17	0.1
O	8	K-series	20.77	22.90	50.60	2.7
		Total	90.73	100.00	100.00	

Reaksiyon sıcaklığını ölçmek için bir ısı-çift (K-tipi termokupl), azot gazı göndermek için ise azot gazı tüpü hortumuna bağlanan ve çıkış ucu inceltilmiş olan bir cam boru reaktördeki eriyik plastiğin içine daldırılmıştır (**Şekil 1**). Reaksiyon sırasında oksijenli ürünlerin oluşumunu önlemek amacıyla, reaktör içinden azot gazı geçirilmiş ve reaksiyon süresince azot gazı akışı aynı debide devam ettirilmiştir.

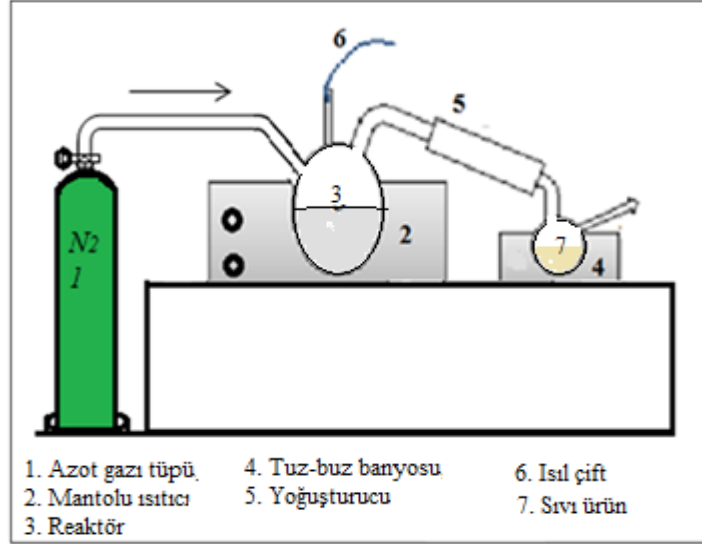
2.4. Deneyel Çalışma (Experimental Study)

YYPE ve PP plastik atıkların katalitik bozundurma deneyleri, 175 mL/dak debide azot gazı kullanılarak hazırlanan inert ortamda yapılmıştır. Seçilen katalizör/plastik oranında (1/5), 1-3 mm çapında granül küreler şeklinde olan SiO_2 destekli **Fe oksit** esaslı katalizörler tartılarak plastik atık ile karıştırılmıştır. Daha sonra sisteme azot gazı verilerek bu karışım kesikli bir Şekil de reaktöre beslenmek suretiyle reaktör ısıtılmaya başlanmıştır. Her iki plastik atık için de sıcaklıklar 15 °C

artırılarak (ısıtma hızı değil) piroliz deneyleri yapılmıştır. PP plastik atıklar 673-718 K sıcaklık aralığında, YYPE plastik atıklar ise 703-748 K sıcaklık aralığında bozundurulmuştur. 703 K ve 718 K sıcaklık değerleri her iki plastik atık için de ortak bozundurma sıcaklıkları olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıklarda reaksiyon verimliliği ve kinetik büyüklükler karşılaştırılmıştır. Belirlenen reaksiyon süreleri sonunda reaktör ısıtıcıdan çıkarılarak, katalizör ile birlikte tartılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Plastik atıkların bozundurulduğu reaktörden çıkan buhar-gaz karışımı ürünler, su soğutmalı bir soğutucudan geçirildikten sonra, içinde tuz-buz karışımı bulunan ve yaklaşık 251 K (-22 °C) sıcaklığa kadar soğutma yapabilen ikinci bir soğutucudan geçirilerek bu ortamda yoğunlaşabilen ürünler sıvı olarak toplanmıştır. Her bir plastik atık için *sıvı ürün* verimleri hesaplandıktan sonra, elde edilen sıvı ürünler ayrı kaplarda muhafaza edilmiştir. Reaktörden çıkan buharın soğutucularda yoğunlaşması ile elde edilen

sıvı ürünler ve bozunmuş ancak reaktörde kalan ağır bakiye tartıldıktan sonra, gaz ürün verimi toplam kütle farkından hesaplanmıştır. Gaz (G), sıvı (S) ve bozunmuş ancak reaktörde kalan ağır bakiye (B) yüzdesi aşağıdaki denklemler (10-13) kullanılarak reaktöre beslenen plastik atık miktarı

üzerinden ağırlıkça yüzde olarak (% ağırlık, m/m) hesaplanmıştır. Plastik atık dönüşümü (α), başlangıçta reaktöre beslenen plastik atığın gaz ve sıvı ürüne dönüşümü üzerinden hesaplanmıştır.



Şekil 2. Piroliz deneyi deney düzeneği şematik gösterimi (Schematic representation of the pyrolysis experiment setup) [24].

$$\text{Sıvı ürün verimi (\% ağırlık)} = \left(\frac{M_S}{M_{Po}} \right) \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Gaz verimi (\% ağırlık)} = \left(\frac{M_G}{M_{Po}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Bakiye (\%B, \% ağırlık)} = \left(\frac{M_B}{M_{Po}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Dönüşüm, } \alpha = \left(\frac{M_S + M_G}{M_{Po}} \right) \quad (13)$$

Bu eşitliklerde,

M_{Po} : Başlangıçta reaktöre doldurulan plastik miktarı, g.

M_S : Deneyden elde edilen sıvı ürün miktarı, g.

M_G : Deneyden elde edilen gaz ürün miktarı, g.

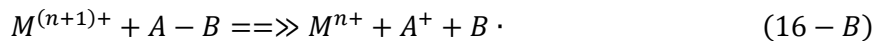
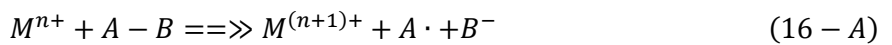
M_B : Deneyde reaktörde kalan ağır bakiye miktarı g.

α : Dönüşüm (Ağırlık, %, m/m).

3. BULGULAR (RESULTS)

3.1. Ürün Verimi - Katalizör Etkisi (Product Yield - Catalyst Effect)

Plastik atıkların katalitik pirolizinde geçiş metali tuzlarından hazırlanan heterojen katı katalizörlerde, reaksiyonların başlangıç hammaddeleri ile serbest radikal mekanizması üzerinden ilerlediği şematik olarak gösterilmiştir (16-A, B). Bu konuda öncü çalışmalarda [36] temel kataliz mekanizmasının geçiş metali vasıtasıyla ilişkilendirildiği belirtilmiştir. Şematik gösterime göre, bir metal iyon alternatif olarak valans elektron sayısını azaltıp artırarak büyük bir radikal oluşumunu sağlar ve katalitik tepkimelerde önemli bir rol oynar. Geçiş metali miktarının biraz artırılması ile halka reaksiyonların başlangıç hızını artırdığı ve indirgenme periyodunu düşürdüğü bildirilmiştir [37]. Çevrede oluşturmuş oldukları görsel kirlilikler yanında, ekonomik olarak büyük bir kayıp olarak görülen atık plastiklerin, uygun teknikler uygulanarak geri dönüştürülmesi endüstriyel ve bilimsel anlamda büyük önem taşımaktadır [40].



Atık plastiklerin pirolizi ile elde edilen yüksek mol kütleli sıvı ürünlerin damıtılması ile elde edilen ürünlerin bazı endüstriyel uygulamalar için değerli

kimyasallar olduğu bilinmektedir [36, 37]. Benzer şekilde, plastik atıkların uygun teknolojiler uygulanarak bozundurulması ile elde edilen

hidrojenin işlenmesi ile endüstriyel değeri yüksek olan bu ürünlerin ticari yakıtla karıştırılarak otomotiv endüstrisinde kullanılabileceği bildirilmiştir [41]. Piroliz reaksiyonlarında kullanılan heterojen katalizörlerin reaksiyon koşullarına bağlı olarak ürün dağılımı üzerinde farklı etkileri olmaktadır. Plastikler petrokimya endüstrisi yan mamulleri olduğundan plastik atıkların piroliz ile petrokimya endüstrisi ürünlerine benzer özelliklerde yeni ürünler edilmesi için önemli bir hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Aynı zamanda plastik atık piroliz ürünleri, 25–45 MJ/kg'lık bir ısıtma değerine sahip oldukları için enerji geri kazanımı açısından da önemli bir kaynak olarak değerlendirilmektedir [42, 43]. Plastik atıkların karışım veya ayrı ayrı pirolizinde özellikle YYPE plastik atıkların zincir ve dallanma yapıları gereği daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiği vurgulanmıştır [46-50]. Bu çalışmada, plastikler içinde en çok kullanılan iki tür plastik olan PP ve YYPE plastik atıklar kimyasal dönüşüm metodu (piroliz) uygulanarak geri dönüştürülmeye çalışılmıştır. Birçok bilimsel çalışmada [42-45] atık plastiklerin kimyasal geri dönüşüm metodu (piroliz) uygulanarak bozundurulmasında elde edilen ürünlerin, petrokimya ve birçok alanda değerlendirilebilen bileşiklere dönüştürüldüğü belirtilmiştir. Atık poliolefinlerin (PEs, PP, PET, PS, PVC) katalitik pirolizi hakkında çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Bu plastiklerin katalitik pirolizinde, doğal zeolitler (ZSM5, H-ZSM5, vs.) yanında çoğunlukla laboratuvar ortamında sentezlenen çeşitli Co, Mo, Fe vs. metal oksit katalizörleri de kullanılmaktadır. Katalizörlerin reaksiyon verimliliğini seçicilik yönünden olumlu etkilemesi yanında, özellikle piroliz reaksiyonlarında kok oluşumu, katalizör deaktivasyonu yüksek plastik/katalizör oranları gibi olumsuz faktörler katalizör verimliliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [53-54]. Bu çalışmada, yukarıda anlatılan emdirmeye metodu uygulanarak laboratuvar ortamında sentezlenen **SiO₂ destekli Fe₂O₃** katalizörleri kullanılmıştır.

Piroliz süresinin 2700 s olduğu deney koşullarında, YYPE ve PP plastik atıkların ısı-katalitik pirolizinde elde edilen dönüşüm değerlerinin (gaz, sıvı ve toplam dönüşüm (x)) sıcaklıkla değişimi **Şekil 3'de** verilmiştir. YYPE plastik atık pirolizinde, (**Şekil 3.a**), gaz, sıvı ve toplam ürün dönüşümleri (x), incelendiğinde, katalitik olmayan ısı piroliz koşullarında gaz ürün veriminin sıcaklık artışı ile fazla değişmediği, ancak katalitik reaksiyon koşullarında genel olarak sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta katalizör varlığında gaz ürün dönüşümünün daha yüksek

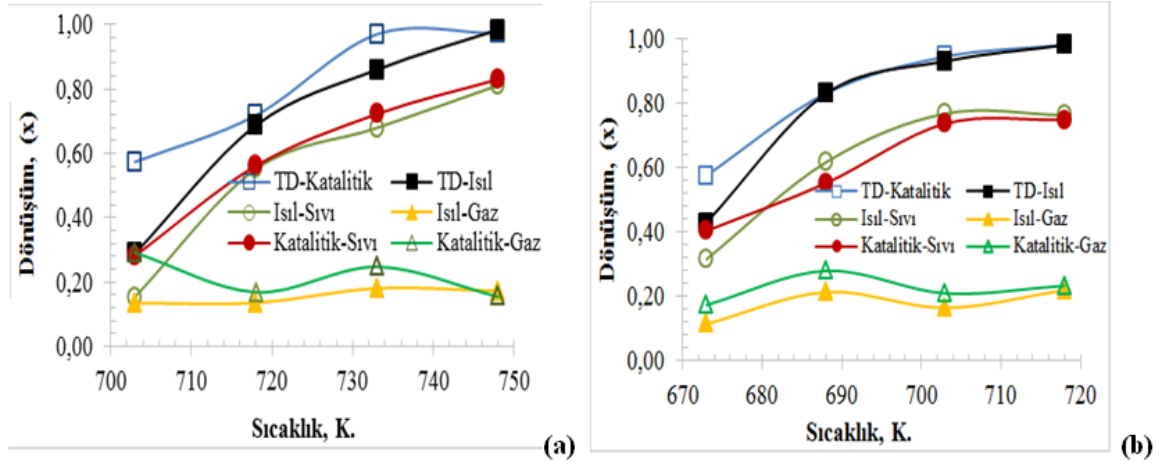
olması, katalizörün bu koşullarda gaz ürün verimi üzerinde daha etkin olmasıyla açıklanabilir. Bu durumda, daha yüksek sıcaklıklarda, artan sıcaklık etkisi katalitik etkinliğin veya katalizör aktivitesinin azalmasına sebep olmaktadır. Aynı grafikte, sıvı ürün veriminin, hem ısı piroliz koşullarında hem de katalitik ortamda benzer **Şekil 3** de arttığı görülmektedir. Ancak düşük sıcaklıkta, katalizör varlığında gaz ürün veriminin aksine, sıvı ürün verimi daha yüksek gerçekleşmiştir. Sıvı ve gaz ürün dönüşümlerinin toplamı olarak tanımlanan toplam dönüşüm (x) ise, hem katalitik ortamda hem de katalizör olmayan koşullarda artan sıcaklık ile genel olarak artış göstermektedir. Ancak katalitik ortamdaki toplam dönüşüm, hemen hemen tüm sıcaklıklarda ısı piroliz ortamına göre daha yüksek olmaktadır. Bu durum, artan sıcaklık paralelinde katalizör etkinliğinin toplam dönüşüm üzerinde olumlu olarak etkili olduğunu göstermektedir [40,42].

PP plastik atık pirolizinde, (**Şekil 3.b**), gaz ürün veriminin hem ısı, hem de katalitik koşullarda benzer şekilde sıcaklık artışı ile bir miktar artış gösterdiği görülmektedir. Ancak bu artış, 688 K'de en yüksek değerde gerçekleşmiştir. Sıvı ürün verimi ise, gaz ürün veriminin aksine hem ısı hem de katalitik sıcaklık artışı ile büyük oranda artış göstermiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, katalitik olmayan piroliz ortamında, sıvı ürün dönüşümlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Toplam dönüşüm ise, hem ısı hem de katalitik koşullarda sıcaklıkla önemli oranda artış göstermiştir. Bu değişimlerden, PP plastik atıkların pirolizinde özellikle yüksek sıcaklıklarda gaz ürün dönüşümünde katalizörlerin kısmen inhibe olduğu söylenebilir. PP ve YYPE plastik atıkların katalitik pirolizi birlikte değerlendirildiğinde, YYPE plastik atık pirolizinde gaz ürün veriminin yüksek sıcaklıklarda daha çok etkilendiği görülmektedir [13]. 703 K sıcaklıkta (YYPE için en düşük çalışma sıcaklığı), *katalizör varlığında* YYPE plastik atıkların *gaz ürün* dönüşümü yaklaşık %29 iken, aynı sıcaklıkta PP plastik atıkların *gaz ürün* dönüşüm oranı yaklaşık %21 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum, aynı sıcaklıkta katalizör etkinliğinin-gaz ürün seçiciliğinin, YYPE plastik atık pirolizinde PP atık plastik pirolizine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. İnert ortam piroliz tepkimelerinin endotermik olması nedeniyle, katalizör kullanımının aktivasyon enerjisini düşürmesi ile enerji gereksinimini azaltabileceği görülmektedir.

3.2. Kinetik ve Termodinamik Analiz (Kinetic and Thermodynamic Analysis).

Piroliz reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla, kinetik analizler büyük önem taşımaktadır. Plastik atıkların termal veya katalitik piroliz ile bozundurulması sürecinde, kinetik inceleme, reaktör tasarımı, vs. parametreler önemli birer aşamadır. Plastik atıkların karışım halinde pirolizinin birden fazla adımda gerçekleştiği ve bu proses basamaklarında aktivasyon enerjilerinin düştüğü bildirilmiştir [44]. Bu amaçla, piroliz

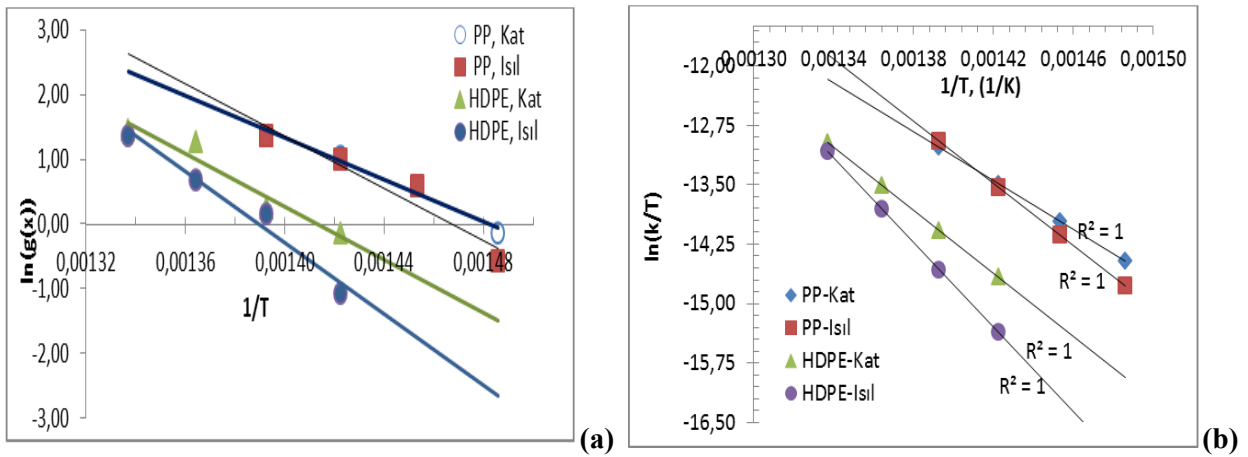
dönüşüm sonuçları yukarıdaki paragraflarda yorumlanan YYPE ve PP plastik atıkların pirolizinin kinetik verileri elde edilmiştir. Bu kinetik sabitlerin hesaplanması, bazı model denklemleri kullanılarak yapılabildiği gibi 1.derece reaksiyon kinetiği modeli de uygulanabilir [20]. Bu çalışmada, 1.derece reaksiyon kinetiği model olarak seçilmiş ve aşağıdaki grafikler oluşturularak kinetik sabitler hesaplanmıştır.



Şekil 3. Plastik atıkların, ısı ve katalitik pirolizinde ürün dönüşümünün reaksiyon sıcaklığı ile değişimi a) YYPE, b) PP. (Reaksiyon süresi: 2700 s, TD: Toplam dönüşüm) (Variation of product conversion with reaction temperature in thermal and catalytic pyrolysis of waste plastics: a) HDPE, b) PP. (Reaction time: 2700 s, TD: Total conversion).

YYPE ve PP plastik atıklar için denklem (6)'dan faydalanarak, $1/T-\ln(g(x))$ grafiği oluşturulmuş ve Şekil 4.a'da görüldüğü gibi eğimi farklı olan doğrular elde edilmiştir. Elde edilen bu doğruların eğiminden, hem ısı koşullardaki aktivasyon enerjisi, hem de katalitik koşullardaki aktivasyon enerjisi, ($E_{a-Isıl}$ ve E_{a-Kat}), grafiğin kayma değerinden ise frekans faktörleri ($A_{Isıl}$ ve A_{Kat}) hesaplanmış ve sayısal değerler Tablo 3'de özetlenmiştir. Şekil 4.a'dan her iki plastik atık için de hem ısı hem de katalitik koşullarda R^2 değerleri 1'e çok yakın olan doğru denklemleri elde

edilmiştir. Tablo 3'den görüldüğü gibi, katalizör kullanılması durumunda her iki atık plastik için de aktivasyon enerjilerinde önemli oranda azalma olduğu görülmektedir. PP atık plastiklerin ısı pirolizinde aktivasyon enerjisi 169,10 kJ/mol, katalitik koşullarda ise 133,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal değerlere göre, katalizör kullanılması halinde, aktivasyon enerjisinde yaklaşık %20,86 oranında azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4. YYPE ve PP plastik atıkların ısı ve katalitik pirolizinde, **a)** $1/T - \ln(g(x))$, **b)** $1/T - \ln(k/T)$ değişimi
(In the thermal and catalytic pyrolysis of HDPE and PP plastic wastes, a) the change in $1/T - \ln(g(x))$, b) the change in $1/T - \ln(k/T)$).

Tablo 3. PP ve YYPE plastik atıkların ısı ve katalitik pirolizinde elde edilen kinetik büyüklükler (Kinetic quantities obtained in the thermal and catalytic pyrolysis of PP and HDPE plastic wastes)

Atık Plastik	$E_{a-Isıl}$, kJ/mol	$E_{a,Kat}$, kJ/mol	A, Isıl, 1/s	A, Kat, 1/s
PP	169,10	133,81	$2.66 \cdot 10^9$	$8.55 \cdot 10^6$
YYPE	228,66	171,98	$1.46 \cdot 10^{13}$	$1.52 \cdot 10^9$

YYPE atık plastikler için ise ısı piroliz koşullarında aktivasyon enerjisi 228,66 kJ/mol, katalitik koşullarda ise 171,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal değerlere göre YYPE atık plastiklerin pirolizinde katalizör kullanılması halinde aktivasyon enerjisinde yaklaşık %24.78 oranında azalma olduğu hesaplanmıştır. Literatürde benzer koşullarda karışık atık plastikler için yapılan çalışmalarda aktivasyon enerjisi değerleri yaklaşık 145-158,5 kJ/mol aralığında elde edilmiştir [45]. Katalitik piroliz koşullarında aktivasyon enerjilerinde görülen bu azalma, bu atık plastiklerin ısı piroliz ile benzer oranlarda ürün dönüşümleri için daha az enerji sağlanabileceğini ve daha düşük sıcaklıklarda bu dönüşümlerin elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, daha önce değerlendirilen ısı piroliz ürün dönüşümleri ile katalitik piroliz ürün dönüşümleri de (Şekil 2.a-b) buradaki sonuçları desteklemektedir. Aktivasyon enerjisi değerlerine göre, hem ısı ve hem de katalitik piroliz koşullarında PP atıkların daha düşük enerji gereksinimleri ile gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bazı çalışmalarda [46-50] polimerlerin farklı uzaysal bağ yapıları ve dallanmaları nedeniyle plastik atıkların karışım veya ayrı ayrı pirolizinde özellikle YYPE plastik atıkların yapıları gereği daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektiği vurgulanmıştır. Tablo 3'deki

aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri kullanılarak Denklem (4)'ten farklı koşullardaki piroliz bozunma tepkimelerinin hız sabitleri hesaplanmış ve Tablo 4'te özetlenmiştir

Tablo 4'e göre, reaksiyon hızının bağlı göstergesi olan hız sabitlerinin, artan sıcaklıkla birlikte önemli oranda artış gösterdiği görülmektedir. Bu artış, PP plastik atıklar için YYPE plastik atıklara göre daha fazla olmaktadır. 718 K sıcaklıkta, hem ısı hem de katalitik piroliz koşullarında PP plastik atık pirolizinde reaksiyon hız sabitlerinin YYPE plastik atıklara göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu davranış, aynı koşullarda PP plastik atıkların piroliz reaksiyonlarının çok daha hızlı olduğu anlamına gelmektedir. Tablo 4'ten katalizör kullanılması durumunda, aynı sıcaklıkta hız sabitleri, dolayısıyla reaksiyon hızları, arttığı halde artan sıcaklıklarda hız sabitlerindeki artış oranında düşüşler olduğu görülmektedir. Bu ilginç durum, yüksek sıcaklıklarda sinterleşmeden dolayı katalizör gözeneklerinde daralma veya kapanmalardan dolayı aktif merkez sayısının azalması ile açıklanabilir.

Kimyasal bir reaksiyonun istemli olarak gerçekleştirilmesi için Gibbs Serbest Enerjisi, ΔG° , değişiminin negatif olması gerekir [20].

Tablo 4. PP ve YYPE plastik atıkların ısı ve katalitik pirolizinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri (Reaction rate constants obtained in the thermal and catalytic pyrolysis of PP and HDPE plastic waste).

T, K	PP			YYPE		
	$k \cdot 10^4$, 1/s		Katalizör varlığında Değişim oranı	$k \cdot 10^4$, 1/s		Katalizör varlığında Değişim oranı
	$k_{Isıl}$	k_{Katl}		$k_{Isıl}$	k_{Katl}	
673	2.57	3.51	36.6			
688	4.97	5.91	18.9			
703	9.33	9.74	4.4	1.49	3.00	101.3

718	17.08	15.72	-9.2	3.37	5.53	64.1
733				7.38	10.00	35.5
748				15.67	17.57	12.13

Kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında, bazı kimyasal bağlar kırılır, bazı yeni kimyasal bağlar oluşur veya yeniden düzenlenir. Bu durumda, sistemin entalpisindeki değişim ve Gibbs Serbest Enerjisindeki değişim büyük rol oynar. Entalpi değişimi, termodinamiğin birinci yasasına göre, sistemde mühendislik açısından kayda değer bir analizin yapılması için gerekli olan temel bilgileri verir. Benzer şekilde, kimyasal bir reaksiyondaki Gibbs serbest enerji değişimleri de söz konusu sistemde kimyasal bir denge durumunun olup olmadığı hakkında bilgi verir [22- 24].

YYPE ve PP plastik atıklar için ısı ve katalitik koşullarda Denklem (8)'den faydalanarak $1/T \cdot \ln(k/T)$ grafiği çizilmiş ve elde edilen doğruların eğiminden, (Şekil 4.b), $\Delta H^\ddagger$, kayma değerlerinden ise $\Delta S^\ddagger$ hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler kullanılarak daha sonra Denklem (13) kullanılarak belli sıcaklık değerlerinde $\Delta G^\ddagger$ termodinamik büyüklükleri hesaplanmış ve sonuçlar **Tablo 5**'te özetlenmiştir. **Şekil 4.b**'ye göre, hem PP hem de YYPE atık plastikler için ısı ve katalitik koşullarda elde edilen doğruların hepsinin Regresyon katsayılarının $R^2 = 1$ olması, bu koşullarda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik büyüklüklerin hesaplanmasında oldukça anlamlı değerlerin elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 5'e baktığımızda, reaksiyon termodinamiği için önemli parametreler olan büyüklükler arasında anlamlı ilişkiler olduğunu görmek mümkündür.

İnert ortamda gerçekleştirilen plastik atık pirolizi endotermik tepkimler olduğundan, sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabitlerinin artması ve entalpi değişimlerinin pozitif çıkması anlamlıdır. Aynı zamanda, katalizör kullanımı ile her iki atık plastik için de entalpi değerlerinde kayda değer düşüşlerin olduğu da **Tablo 5'ten** görülmektedir. Kimyasal bir reaksiyonun olabilirliği (istemli olması), Serbest enerji değişimi, entropideki artış gibi parametrelerle yakından ilişkilidir [20]. **Tablo 5'te**, entropi değişiminin her iki plastik atık için de hem ısı hem de katalitik koşullarda negatif olması bu koşullarda tepkimenin olabilirliğini zorlaştırmaktadır. Entropideki bu negatif davranışın etkisini, Gibbs serbest enerjisi değişiminde de görmekteyiz. Gibbs serbest enerjisinin her iki plastik atık için de hem ısı ve hem de katalitik piroliz koşullarında bütün sıcaklık değerlerinde pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum ve plastik atık pirolizi tepkimelerinin endotermik oluşu, Denklem-9 ile birlikte yorumlandığında, plastik atık pirolizi tepkimelerinin bu koşullarda istemli olmadığı söylenebilir. Çoğu literatür çalışmasında birden fazla termoplastik (PP, YYPE, AYPE, PS, PET, PVC) karışım halde veya ayrı ayrı piroliz prosesi ile bozundurulularak termodinamik büyüklükler karşılaştırılmaktadır. Bu koudaki bazı çalışmalar **Tablo 6'da** özetlenmiştir. **Tablo 6'daki** sayısal değerlere bakıldığında, endotermik olan plastik atık pirolizinde reaksiyon entalpileri ve serbest enerji değişimlerinin hem katalitik hem de ısı piroliz için pozitif olduğu görülmektedir.

Tablo 5. PP ve YYPE plastik atıkların ısı ve katalitik pirolizinde, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ ve $\Delta G^\ddagger$ değişimleri (Changes in $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ and $\Delta G^\ddagger$, in the thermal and catalytic pyrolysis of PP and HDPE plastic wastes.).

Termodinamik büyüklük		$\Delta H^\ddagger$ kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ J/mol K	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol				
PP	Isıl	163,32	-77,72	T, K	PP		YYPE	
	Katalitik	128,04	-127,56		Isıl	Katalitik	Isıl	Katalitik
	Değişim, %	21.60- Düşüş			673	215,63	213,88	
YYPE	Isıl	222,63	-8,61	688	216,80	215,80		
	Katalitik	165,96	-83,43	703	217,96	217,71	228,69	224,61
	Değişim, %	25.45- Düşüş		718	219,13	219,62	228,82	225,86

	733		228,95	227,11
	748		229,08	228,36

Bu pozitif değerler, plastik atıkların yüksek enerji gereksinimli endotermik tepkimler olduğu fikrini desteklemektedir. Ayrıca aynı Tablo dan, katalitik koşullarda aktivasyon enerjisi değerlerinin ısı

piroliz ortamına göre oldukça düştüğü ve dolayısıyla, katalizör varlığında, ısı pirolize göre enerji gereksiniminin daha az olduğu değerlendirilmiştir.

Tablo 6. AYPE, YYPE, PP plastik atıkların pirolizinde bazı literatür çalışmaların karşılaştırmalı özeti
(Comparative summary of some literature studies on the pyrolysis of LDPE, HDPE, and PP plastic wastes).

Atık Plastik		AYPE			YYPE			PP		
E_a, kJ/mol	Isıl	59.67*	180	285.74	228,66	137-S 84,3-G	239,9	169,10	190	169.35
	Katalitik				171,98		52.84	133,81		
ΔH[‡] kJ/mol	Isıl	57.65			163,32					
	Katalitik									
ΔG[‡] kJ/mol	Isıl	148.66			224.61			217.71		
	Katalitik				228.69			217.96		
Çalışma kaynak No		[19]	[50]	[55]	**	[51]	[52]	**	[50]	[55]
*: 150 mL/dak hava akış hızı.		**: Mevcut çalışmamız.				S: Sıvı, G: Gaz				

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Termoplastik atıkların gerek ısı ve gerekse katalitik piroliz ile bozundurulmasında elde edilen sıvı veya gaz ve hatta bozunduğu halde reaktörde kalan bakiye ürünler üzerinde özellikle son yıllarda bilimsel ve endüstriyel çok fazla çalışma mevcuttur. Petrokimya endüstrisi ürünlerine benzer özellikte (çözücüler, parafinik yağlar, vs.) olan plastik atık pirolizi ürünleri ekonomik olarak büyük değer taşımaktadır. Elde edilen ürünlerin ayrıştırma ve saflaştırma işlemleri ile saf kimyasal ürünlere dönüştürülmesi kayda değer zorluklar taşımaktadır. Bu çalışma ile elde edilen bulgular ışığında, plastik atık pirolizi tepkimelerinin kinetik ve termodinamik olarak yorumlanmasının, ekonomik değeri yüksek olan bu atık sınıfındaki malzemelerin geri dönüşümünde ekserji incelemesinin büyük önem taşıdığı görülmektedir. Bu alandaki çalışmaların bilimsel anlamda ve endüstriyel boyutta reaktör

tasarımı için kayda değer bilgiler verdiğini değerlendirmek gerekir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan eder.

The author of this article declares that the materials and methods used in their studies did not require ethical committee approval and/or any legal or special permission.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Adil KOÇ: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve maklenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

He conducted the experiments, analyzed the results, and wrote the article.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

There is no conflict of interest in this work.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] W. U. Eze, R. Umunakwe, H. C. Obasi, M. I. Ugbaja, C. C. Uche, I.C. Madufor, “Plastics waste management: A review of pyrolysis technology”, *Clean Technologies and Recycling*, 2021, Volume 1, Issue 1: 50-69. DOI: 10.3934/ctr.2021003.
- [2] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, “Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 334 (1): 13 – Mar 1, (2018). DOI:10.1088/1757-899X/334/1/012001.
- [3] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes”, *Energy Conversion and Management*, 115, (2016), 308–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- [4] F. Sembiring, C. W. Purnomo, S. Purwono, “Catalytic pyrolysis of waste plastic mixture”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 316, (2018) 012020. DOI:10.1088/1757-899X/316/1/012020.
- [5] A. Koç ve A. Y. Bilgesu, “Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of AYPE in a continuous reactor system”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, (2007), 7–13. DOI:10.1016/j.jaap.2006.03.008.
- [6] M. Rasul Jan, S. Jasmin, G. Hussain, “Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010), 1428-1437. DOI:10.1016/j.fuproc.2010.05.017.
- [7] M. Chika, A. J. Onwudili, P. T. Williams, “Thermal Degradation of Real-World Waste Plastics and Simulated Mixed Plastics in a Two-Stage Pyrolysis–Catalysis Reactor for Fuel Production”, *Energy Research Institute, Faculty of Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, U.K. Energy and Fuels*, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef502749h>.
- [8] W. Kaminsky, “Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis”, *Fuel Communications*, Volume 8, (2021). DOI:10.1016/j.jfueco.2021.100023.
- [9] N. Rahimi, R. Karimzadeh, “Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review”, *Applied Catalysis- A: General* 2011;398:1–17.
- [10] S. L. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuwa, “Conversion of low density polyethylene (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel”, *Fuel* 192 (2017) 71–82. DOI:10.1016/j.fuel.2016.12.008.
- [11] W. Bekele, W. Amedie, Z. Salehudres, “Design of pyrolysis reactor for waste plastic recycling”, *Engineering and Applied Sciences*, (2020), 5(5): 92-97. DOI: 10.11648/j.eas.20200505.12.
- [12] S. Klaimy, F. Lamonier, M.Casetta, S. Heymans, S. Duquesne, “Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition”, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 187, May 2021, 109540. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109540
- [13] K. Saeung, N. Phusunti, W. Phetwarotai, S. Assabumrungrat, B. Cheirsilp, “Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals”, *Waste Management*, Volume 127, 15 May 2021, Pages 101-111. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.04.024.
- [14] Suhartono, P. Kusumo, A. Romli, M. I. Aulia, E. M. Yanuar, “Fuel Oil from Municipal Plastic Waste through Pyrolysis with and without Natural Zeolite as Catalysts”, *E3S Web of Conferences* 2018, 73, 010. DOI:10.1051/E3SCONF/20187301021, Corpus ID: 206193010.
- [15] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, H. Yeganeh, A. G. McDonald, “Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109 (2014) 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.023>.
- [16] B. Saha, A. K. Ghoshal, “Model-free kinetics analysis of waste PE sample” *Thermochimica Acta*, Volume 451, Issues 1–2, (2006), Pages 27-33.
- [17] A. Angyal, M. Norbert, B. La’szlo’, “Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007 Vol. 79; Iss. 1-2, 409-414.

- [18] H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin: Basic Chemical Kinetics. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [19] A. Koç, E. H. Simşek, A. Y. Bilgesu, "Oxidative thermal degradation of AYPE and the determination of some thermodynamic quantities", J. Anal. Appl. Pyrolysis 85 (2009) 380–383.
- [20] S. Kumar, R. K. Singh, "Pyrolysis Kinetics of Waste High-density Polyethylene using Thermogravimetric Analysis", International Journal of Chem. Tech. Research, ISSN : 0974-4290, Vol.6, No.1, pp 131-137, Jan-March 2014. Corpus ID: 212549388.
- [21] N. M. M. Mitan, M. F. Yusuf, M. Brebu, M. M.Sari, S. Hastuty, "Study of Pyrolysis Kinetics on Domestic Plastic Waste", The 4th International Seminar on Chemical Education (ISCE) 2021. <https://doi.org/10.1063/5.0114067>.
- [22] Y. Zhitong, Y. Shaoqi, S. Weiping, W. Weihong, T. Junhong, Q. Wei, "Kinetic studies on the pyrolysis of plastic waste using a combination of model-fitting and model-free methods", Waste Management & Research 2020, Vol. 38(1), 77–85. <https://doi.org/10.1177/0734242X1989>.
- [23] Z. Yutao, Zegang Fu, Wei Wang, Guozhao Ji, Ming Zhao, Aimin Li, "Kinetics, Product Evolution, and Mechanism for the Pyrolysis of Typical Plastic Waste", ACS Sustainable Chem. Eng. 2022, 10, 91-103.
- [24] A. Koç, "Thermal Pyrolysis of Waste Disposable Plastic Syringes and Pyrolysis Thermodynamics" Advances in Chemical Engineering and Science, 2022, 12, 96-113. <https://www.scirp.org/journal/aces>.
- [25] X.S. Zhang, H.W. Lei, G. Yadavalli, L. Y. Zhu, Wei, Y. P Liu. "Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5", Fuel 2015;144:33–42.
- [26] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh. "A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel". Resour Conserv Recy 2011;55:893–910.
- [27] E. G. Fuentes-Ordonez, J.A. Salbidegoitia, M.P. Gonzalez-Marcos, J.R. Gonzalez-Velasco. "Mechanism and kinetics in catalytic hydrocracking of polystyrene in solution" Polym Degrad Stab 2016;124:51–9.
- [28] Y. Wang, Q. Huang, Z.Y. Zhou, J.Z. Yang, F. Qi, Y. Pan, "Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry", Energy Fuels, (2015), 29:1090–8.
- [29] I. Ahmad, M. Khan, H. Ishaq, M. Tariq, R. Gul, K. W. Ahmad, "Influence of Metal-Oxide-Supported Bentonites on the Pyrolysis Behavior of Polypropylene and High-Density Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci. 2014, 132, 1–19.
- [30] V. Patil, S. Adhikari, P. Cross, "Co-pyrolysis of lignin and plastics using red clay as catalyst in a micro-pyrolyzer", Bioresour. Technol. 2018, 270, 311–319.
- [31] K. Li, Lei, J. Yuan, G. Weerachanchai, P. Wang, J.-Y. Zhao, J. Yang, "Y. Fe- Ti- Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics", Chem. Eng. J. 2017, 317, 800–809.
- [32] A. Y. Waziri, A. A. Osigbesan, F. N. Dabai, S. M. Shuwa, A. Y. Atta Baba Y. Jibril, "Catalytic reforming of gaseous products from pyrolysis of low-density polyethylene over iron - modified ZSM-5 catalysts", Applied Petrochemical Research", (2019) 9:101–112. <https://doi.org/10.1007/s13203-019-0230-4>.
- [33] A. Aziz, S. Kim, K. S. Kim, "Fe/ZSM-5 zeolites for organicpollutant removal in the gas phase: effect of the iron source and loading", (2016), J. Environ Chem. Eng. 4(3):3033–3040.
- [34] V. Calsavara, M. Luciano, "Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways", (2008) Fuel 87:1628–1636.
- [35] T. Zhao, H. Zhang, F. Li, C. Yang, B. Zong, "Synthesis and characterization of ZSM-5/ β co-crystalline zeolite", (2005), J Nat Gas Chem 14:95–100.
- [36] F. Haber, R. Willstater *Ber.* 1931, 64B, 2844.
- [37] Z. K. Maizus, I. P. Skibida, Gagarina, A. B. Zh. Fiz. Khim. 1975, 49, 2491 (in Russian).
- [38] F. Faisal, M.G. Rasul, M.I. Jahirul, D. Schaller, "Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products:A review on yields, properties, and production costs", Science of The Total Environment, V. 861, 25 February 2023, 160721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160721>
- [39] A. C. Aydoğdu, B. Erkmen, A. Suerkan, A. Ezdesir, B. Guliyev, G. Çelik, "Chemical upcycling of polyolefins into liquid refinery feedstock from the circularity and chemical engineering aspects", Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 12, Issue 5, October 2024, 113430. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113430>
- [40] S. R. Kafle, P. Gaire, N. Tuladhar, "Production of fuels by pyrolysis of waste plastics: technical notes", IOP Conf. Series: Materials

- Science and Engineering 1279 (2023) 012008. IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/1279/1/012008.
- [41] A. S. Al-Fatesh, N. Y.A. AL-Garadi, A. I. Osman, F. S. Al-Mubaddel, A. A. Ibrahim, W. U. Khan, Y. M. Alanazi, M. M. Alrashed, O. Y. Alothman, "From plastic waste pyrolysis to Fuel: Impact of process parameters and material selection on hydrogen production", *Fuel* 344 (2023) 128107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128107>.
- [42] M. J. B. Kabeyi, O. A. Olanrewaju, "Review and Design Overview of Plastic Waste-to-Pyrolysis Oil Conversion with Implications on the Energy Transition", *Hindawi Journal of Energy*, Volume 2023, Article ID 1821129. <https://doi.org/10.1155/2023/1821129>.
- [43] P. Das, "Pyrolysis study of a waste plastic mixture through different kinetic models using isothermal and nonisothermal mechanism". *RSC Adv.*, 2024, 14, 25599–25618 | 25599, DOI: 10.1039/d4ra04957h.
- [44] G. Martínez-Narro, N. J. Royston, K. L. Billsborough, A. N. Phan, "Kinetic modelling of mixed plastic waste pyrolysis", *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 9 (2023) 100105. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2023.100105>.
- [45] S. K. Das, S. K. Ghosh, "Thermodynamic analysis of biomass and plastic feedstock circulation using pyrolysis technology", *Circular Economy* 1 (2022) 100006.
- [46] Ekici E., "Thermo-Catalytic Pyrolysis Of Unrecycled Plastic Waste in a Labscale Experimental Set-Up: Determination Of Optimal Operating Conditions", 2022, Thesis, Master Degree of Science in Energy Engineering, İzmir Institute of Technology.
- [47] Chowlu, King A. C., Reddy P. K., Ghoshal A. K.. "Pyrolytic Decomposition and Model-Free Kinetics Analysis of Mixture of Polypropylene (PP) and Low Density Polyethylene (LDPE)." *Thermochimica Acta* 485 (2009), (1–2): 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.004>.
- [48] I. Dubdub, , Al-Yaari M., "Pyrolysis of Mixed Plastic Waste: I. Kinetic Study" *Materials* (2020), 13 (21): 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13214912>.
- [49] Frączak, Daria, F. Grażyna, O. Beata. "Influence of the Feedstock on the Process Parameters, Product Composition and Pilot-Scale Cracking of Plastics." *Materials*, (2021), 14 (11): 3094. <https://doi.org/10.3390/ma14113094>.
- [50] T. Karina, K. Joanna -Czaplińska, K. J., Wojciech, "Thermal and thermo-catalytic degradation of polyolefins as a simple and efficient method of landfill clearing", *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 12, No. 3, 2010, 50-57, 10.2478/v10026-010-0034-x.
- [51] G. Elordi, G. Lopez, M. Olazar *, R. Aguado, J. Bilbao, "Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 708–714.
- [52] E. Khaghanikavkani, F. M. Mehdi, "Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study", *Energy Science and Technology*, (2011), 2(1):1–10. <https://doi.org/10.3968/j.est.1923847920110201.597>.
- [53] P. Sharratt, Y.H. Lin, A. Garforth, J. Dwyer, "Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidized-bed reactor", *Industrial Engineering Chemical Research*, 1997, 36(12):5118–24.
- [54] E. Borsella, R. Aguado, A. De Stefanis, M. Olazar, "Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 130:320–331.
- [55] J.M. Encinar, J.F. González, "Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study" *Fuel Processing Technology*, 89, 2008, 678-686. DOI:10.1016/j.fuproc.2007.12.011.