



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



LDPE ve C/LDPE ambalaj atıklarının pirolizi ve farklı parametrelerin sıvı ürüne etkisi

Effects of different parameters on pyrolytic liquid product of LDPE and C/LDPE packaging wastes

Yazar(lar) (Author(s)): Ece YAPICI¹, Hasret AKGÜN², Aysun ÖZKAN³, Zerrin GÜNKAYA⁴, Müfide BANAR⁵

ORCID¹: 0000-0002-7502-4862

ORCID²: 0000-0002-2232-0713

ORCID³: 0000-0003-1036-7570

ORCID⁴: 0000-0002-7553-9129

ORCID⁵: 0000-0003-2795-6208

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Yapıcı E., Akgün H., Özkan A., Günkaya Z. ve Banar M., “LDPE ve C/LDPE ambalaj atıklarının pirolizi ve farklı parametrelerin sıvı ürüne etkisi”, *Politeknik Dergisi*, 25(4): 1575-1585, (2022).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.798394

LDPE ve C/LDPE Ambalaj Atıklarının Piroliz ve Farklı Parametrelerin Sıvı Ürüne Etkisi

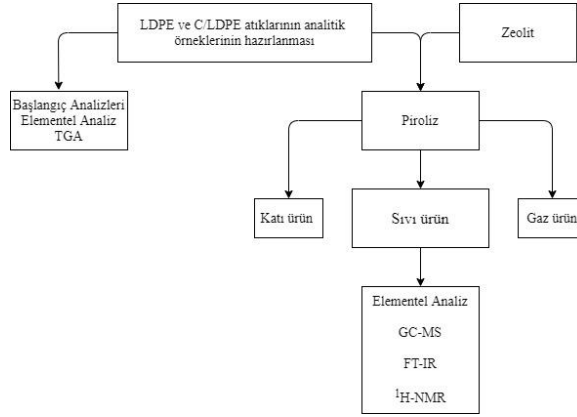
Effects of Different Parameters on Pyrolytic Liquid Product of LDPE and C/LDPE Packaging Wastes

Önemli Noktalar (Highlights)

- ❖ LDPE ve C/LDPE atıkları piroliz edilmiştir. (LDPE and C/LDPE wastes were pyrolyzed)
- ❖ Sıvı ürünlerin detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. (Detailed characterization of liquid products has been made)
- ❖ Sıvı ürünlerin ticari vakslara benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. (Liquid products have been found to be similar to commercial waxes.)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

LDPE ve C/LDPE ambalaj atıklarının başlangıç özellikleri belirlenmiş, katalizörlü ve katalizörsüz pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünler karakterize edilmiştir. / The initial properties of LDPE and C/LDPE packaging wastes were determined, and the liquid products obtained from the pyrolysis with and without catalysis were characterized.



Şekil. Çalışmanın akış şeması / Figure. Flow chart of the study

Amaç (Aim)

LDPE ve C/LDPE ambalaj atıklarının farklı sıcaklık ve ısıtma hızları ile zeolit katalizörlüğünde pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin, ticari vaks olarak değerlendirilme potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. / It is aimed to evaluate the liquid products obtained from pyrolysis of waste LDPE and C/LDPE packages with different temperatures and heating rates and zeolite catalysis as commercial wax.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Ambalajlar sabit yataklı Heinze tipi reaktörde piroliz edilmiştir. Sıvı ürün toplama kaplarında toplanan ürünler GC-MS, FT-IR ve ¹H-NMR ile analiz edilmiştir. / Samples were pyrolyzed in a fixed bed Heinze type reactor. After the liquid product was collected in product collecting vessels, the products were analyzed by GC-MS, FT-IR and ¹H-NMR.

Özgünlük (Originality)

C/LDPE ambalaj atıklarının pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin analizi gerçekleştirilmiştir. / C/LDPE packaging wastes were pyrolyzed and the liquid products obtained were analyzed.

Bulgular (Findings)

LDPE ve C/LDPE atıklarının pirolizi sonucunda sıcaklık ve ısıtma hızının sıvı-katı-gaz ürün dağılımına etki ettiği görülmüştür. Zeolit katalizörlüğünde ise sıvı ürünlerdeki ağır alkanların, daha düşük molekül ağırlıklı alkanlara dönüştüğü görülmektedir. / As a result of the pyrolysis of LDPE and C/LDPE wastes, the temperature and heating rate significantly affected the liquid-solid-gas product distribution. In the case of zeolite catalysis, it is seen that the heavy alkanes in liquid products are transformed into lower molecular weight alkanes.

Sonuç (Conclusion)

Özellikle C/LDPE piroliz sıvısının 'heavy wax' ile benzer özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. / It was concluded that especially C/LDPE pyrolysis liquid has similar properties with 'heavy wax'.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. (The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.)

LDPE ve C/LDPE Ambalaj Atıklarının Pirolizi ve Farklı Parametrelerin Sıvı Ürüne Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Ece YAPICI*, Hasret AKGÜN, Aysun ÖZKAN, Zerrin GÜNKAYA, Müfide BANAR

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir, Türkiye
(Geliş/Received : 28.09.2020 ; Kabul/Accepted : 27.06.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 16.07.2021)

ÖZ

Bu çalışma; poliolefin plastik sınıfında en fazla atık hacmine sahip olan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve ambalajlamada sıkça kullanılan alüminyum içerikli kompozitlerinin (C/LDPE), katma değerli ürünler elde etmek için pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonunu içermektedir. LDPE ve C/LDPE atıkları, kısa analiz, elementel analiz ve TGA ile incelenmiş; ardından farklı sıcaklık (400-600-800 °C) ve ısıtma hızlarında (5-10-20 °C/dk) sabit yataklı reaktörde piroliz edilmiştir. Sonrasında atıklar, zeolit katalizörlüğünde 600 °C sıcaklık ve 20 °C/dk ısıtma hızında piroliz edilerek, katalizörün sıvı ürün üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün vaks olarak değerlendirilme potansiyelini belirlemek için, sıvı ürünlerin ve temin edilen ticari vaksların GC-MS, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri yapılmıştır. Sonuçlara göre, atık C/LDPE'den elde edilen ürün ticari 'heavy wax' ile benzerlik göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: LDPE, C/LDPE, katalizör, piroliz, vaks.

Effects of Different Parameters on Pyrolytic Liquid Product of Waste LDPE and C/LDPE Packages

ABSTRACT

This study is about the thermal pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE), which has the highest waste volume in the polyolefins plastic class, and aluminum-containing composites (C/LDPE), which are frequently used in packaging, to recover value-added products and then characterize the products obtained. LDPE and C/LDPE wastes were examined by proximate analysis, elemental analysis and TGA, and then pyrolyzed in a fixed bed reactor at different temperatures (400-600-800 °C) and different heating rates (5-10-20 °C/min). Afterwards, the wastes were pyrolyzed at 600 °C and 20 °C/min heating rate with zeolite catalysis and the effect of the catalyst on the liquid product was evaluated. GC-MS, FT-IR and ¹H-NMR analyzes of the pyrolytic liquid products and commercial waxes were performed to determine the potential of the obtained liquid product to be used as a wax. According to the results, the product obtained from waste C/LDPE is similar to commercial heavy wax.

Keywords: LDPE, catalyst, C/LDPE, pyrolysis, wax.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Doğal kaynakların tüketiminin en aza indirilmesi ve endüstriyel faaliyetlerin çevresel etkilerinin azaltılabilmesi için atıkların yeniden kullanılmasına ve geri dönüşümüne olanak tanıyan teknolojiler kullanılmalıdır [1]. Bu bağlamda plastiklerin geri dönüştürülmesi ya da geri kazanılması, doğal kaynakların korunması ihtiyacını karşılarken, atıkların yol açtıkları çevresel sorunları da ortadan kaldırmaktadır. Plastiklerin cam, metal, kauçuk, ahşap ve inorganik maddelerin yerine veya birlikte kullanılması ve düşük maliyetli, kolay uygulanabilir olması nedeniyle üretimleri ve kullanımları her geçen gün artmaktadır [2-3]. Küresel plastik üretimi 2018 yılı itibarı ile 359 milyon tona [2], Türkiye'de ise 2019 yılı verilerine göre 9,46 milyon tona ulaşmış olup, toplam plastik üretiminin yaklaşık 3,8 milyon tonu plastik ambalaj malzemelerine aittir [4]. Dünyada plastik üretimi ve tüketiminde %32 ile polietilen (PE) ilk sırada yer alırken, ikinci sırada %20 ile polipropilen (PP), ardından %17 ile polivinil klorür

(PVC) gelmektedir. Termoplastikler ve karışımlar %5 oranında pay almaktadır [5]. Türkiye'de 2020 yılında üretilen toplam plastik hammaddenin %31'ini düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), %9'unu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), %15'ini PVC, %12'sini PP, %10'unu polistiren (PS), %23'ünü de polietilen tereftalat (PET) oluşturmuştur [6]. Plastik mamul üretimi, 2020 yılının ilk 3 çeyreğinde bir önceki yılın eş dönemine kıyasla %5 gerileyerek 2,1 milyon ton ve 7,6 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Korona virüs salgınının iç ve dış talepte yarattığı gerilemenin etkisi ile 2020 yılında üretimin 2019 yılına kıyasla miktar bazında %20 değer bazında da %18 gerileyeceği ve 7,6 milyon ton ve 27 milyar dolar olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir [4]. LDPE, yüksek dallanmalı bir yapıya sahip olduğundan, moleküller arası bağları zayıf olup, gerilme dayanımı ve sertliği düşüktür. Ayrıca, zor bozunabilir olması ve suya karşı mukavemetinin yüksek olmasından dolayı çevrede birikir, kirlilik yaratır ve depolama alanlarında yer kaplar. Buna ilave olarak düşük kütlelerde üretildikleri ve genellikle kontamine oldukları için geri dönüşümleri ekonomik olmadığı gibi, kompostlama tesislerinde de bertaraf edilemezler [6].

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : aysunozkan@eskisehir.edu.tr

Ayrıca bu plastikler kompozit malzemelerde kullanılan önemli bileşenlerdir. Kompozit malzemelerin üretiminde farklı tipteki materyaller birleştirilerek üstün özelliklere sahip yeni ürünler elde edilmektedir. C/LDPE ambalajlar, plastik/alüminyum sınıfında yer almaktadır ve plastik içeriğinin alüminyum içeriğinden fazla olması nedeniyle ambalaj kodu LDPE olarak kısaltılmıştır. Bu malzemeler özellikle çorba, kahve, kurutulmuş meyveler, vb. gibi gıda ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılır. Bu malzemelerin farklı içerikleri nedeniyle atık haline geldiklerinde, geri kazanım ve geri dönüşüm tekniklerinin yetersiz kalması sebebiyle milyonlarca ton plastik atığı çöp sahalarına ve okyanuslara gitmekte ve ekosistem, biyolojik çeşitlilik ve gıda ulaşılabilirliği için risk yaratmaktadır [7]. Uluslararası yasalar, bu tür katı atıkların ileri dönüşüm teknolojilerini teşvik edebilecek yeni standartlar getirmektedir [8]. Termal bozunma, bu tür atıklar için iyi bir alternatiftir [9].

Bu bağlamda, daha yüksek geri dönüşüm ve geri kazanım seviyelerine ulaşılabilmesi için gazlaştırma ve piroliz gibi termokimyasal yöntemler plastiklerin değerlendirilmesinde önemli seçeneklerdir. Özellikle piroliz, atık plastikleri sıvı-vaks, gaz ve katı ürünlere dönüştüren enerji teknolojisine önemli katkı sağlayan bir yöntemdir. Pirolizin toplam karbon verimliliği ve yeni ürünler elde etme oranları da yüksektir [10]. Biyolojik olarak parçalanamayan ve bu nedenle uzun bir süre çevrede kalan atık polietilen poşetlerin pirolizi, plastiklerin yakıtlara ve değerli kimyasal hammaddelere dönüştürülmesi kapsamında literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmektedir [11]. Birçok araştırma sonucunda piroliz prosesinin ürün verimi ve kalitesinin, kullanılan plastik türünün yanı sıra sıcaklık, ısıtma hızı, reaktör tipi, alıkoyma süresi, basınç, farklı katalizörlerin kullanımı ve taşıyıcı gazın türü gibi değiştirilen parametrelere bağlı olduğu gözlemlenmiştir [11-14]. Katalizörler, plastik piroliz reaksiyonlarını optimize etmek ve piroliz ürünlerinin dağılımını değiştirmek için, araştırma ve endüstriyel piroliz proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizörlerin kullanılmasının temel amaçlarından birisi, piroliz ürünlerinin karbon zinciri uzunluğunu azaltmak ve böylece ürünlerin kaynama noktasını düşürmektir [14]. Katalizörler proses sıcaklığını ve alıkonma süresini düşürürler. Fe₂O₃ (demir oksit), Ca(OH)₂ (kalsiyum hidroksit), doğal zeolit ve sentetik zeolit; katalizörlü piroliz proseslerinde kullanılan farklı katalizör türleridir. Katalizör kullanımı, parçalanma reaksiyonlarının oranını artırarak gaz ürünü artırırken, vaks üründe azalmaya sebep olabilir. Ancak, büyük zincirli karbon bileşiklerinin katalizörde adsorbe olması ya da sonrasında daha küçük karbon zincirli bileşenlerine parçalanması sebebi ile sıvı ürün kalitesi artar [15,16].

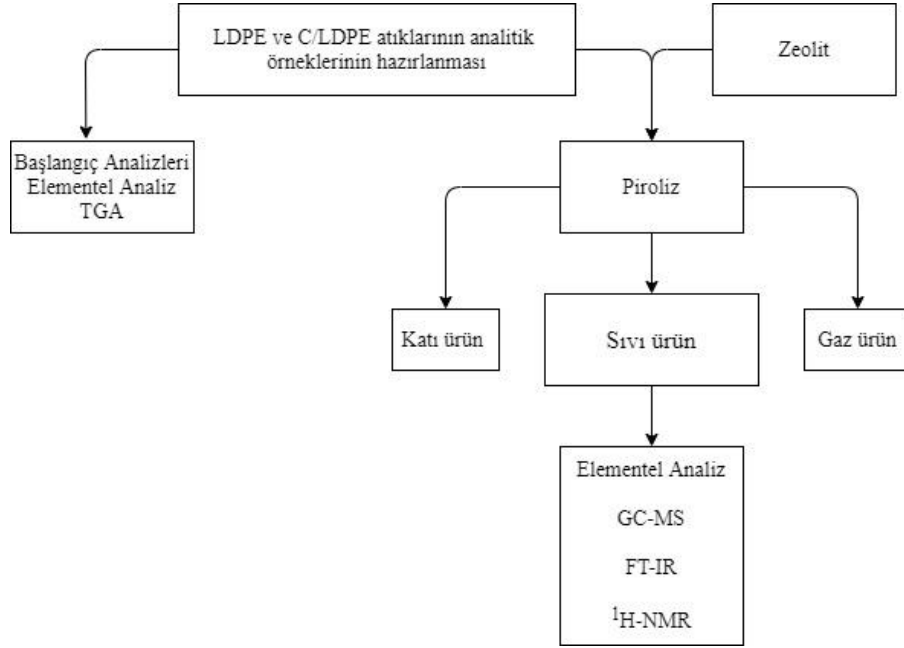
Polietilenlerin pirolizi sonucunda doğrusal alkanlar ile dallı, halkalı ve aromatik hidrokarbonlar oluşur. Bazı polietilen geri dönüşüm yöntemleri oldukça reaktif radikal türler içerirken, diğerleri yüksek dönüşümlerde baskın ürünler olarak hafif hidrokarbon gazları (metan ve etan) oluşturur [17].

Vakslar, 20 ila 36 karbon atomuna sahip olan hafif vakslar (kaynama noktası 300 ila 500 °C arasında) ve 36'dan fazla karbon atomuna sahip olan ağır vakslar olarak adlandırılırlar [18]. Vaks, poliolefinlerin 600 °C gibi ortalama sıcaklıklarda, termal pirolizinden elde edilen ana üründür. Vaksların kaynama noktasının 500 °C'nin üzerinde olması vakslara kolay taşınabilirlik ve depolanabilirlik özellikleri kazandırdığı için kullanım alanlarını da genişletmektedir. Polietilenlerin katalitik pirolizi sonucunda yüksek içerikli izoparafin, düşük oranda da n-parafin ve aromatik oluşumu söz konusudur [1]. Vakslar ve türevlerine (emülsiyonlar gibi) yönelik artan talep dikkate alındığında, atık plastiklerden vaks üretiminin artacağı ve bu tür vaksların piyasa değerinin, sıvı yakıt bileşenlerine oranla daha büyük olduğu görülmektedir. Günümüzde, rafinerilerde ham petrollerin derinlemesine işlenmesinden kaynaklanan azalan parafin vakslar nedeniyle, sentetik vakslar, özellikle sentetik sert parafin ve polietilen vakslar önem kazanmıştır. Polietilen vakslar, poliolefinlerin kontrollü termal ayrıştırma prosesiyle elde edilen hidrokarbon bileşikleridir. Bu tür vakslar, termal proses sırasında ayrılmayan, genellikle giriş maddelerinden daha düşük molekül kütlesine sahip olan, proses hammaddelerinin ve daha yüksek parafin hidrokarbonların bir karışımıdır. PE atık plastiğin, PE vaks dönüşüm teknolojisi, büyük bir pazar potansiyeline ve çok güçlü bir rekabet kapasitesine sahiptir [19,20].

Bu çalışmada, poliolefinler sınıfındaki LDPE ve alüminyum içerikli kompozit C/LDPE atıklarının, farklı sıcaklık (400-600-800 °C) ve ısıtma hızlarında (5-10-20 °C/dk) sabit yataklı reaktörde pirolizi, katalizörsüz ve zeolit katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler ve temin edilen ticari vaksların özelliklerini karşılaştırmak üzere GC-MS, ¹H-NMR, FT-IR analizleri yapılmış ve sıvı ürünlerin değerlendirilebilirliği irdelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Çalışmada önce LDPE ve C/LDPE ambalaj atıklarından hazırlanan analitik örneklerin analizleri yapılmış, daha sonra katalizörsüz ve katalizör eşliğinde piroliz deneyleri yapılarak sıvı ürün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çalışmanın akış şeması (Flow chart of the study)

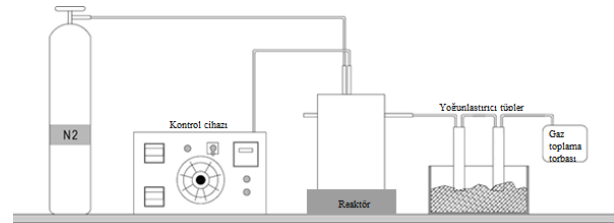
2.1 Hammadde Analizleri (Raw Material Analysis)

Çalışmada, kahve için kullanılan ikincil ambalajlar LDPE atıkları ve birincil ambalajlar ise C/LDPE atıkları olarak kullanılmıştır. Atıkların pirolizi öncesinde, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri sırasıyla ASTM D-3173-85, ASTM D-3174-82, ASTM D-3172-73 ve ASTM D-3175-82 standartlarına göre yapılmıştır. Atık LDPE ve C/LDPE'nin elementel analizleri, LECO-TruSpec CHN ve S cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LDPE ve C/LDPE atıklarının termogravimetrik analizi ise SETERAM, Labys TG-DTA/DSC cihazı ile 25 mg örnek alınarak, 100 ml/mm'lik sabit akış hızıyla Ar gazı kullanılarak 5-10-20 °C/dk ısıtma hızlarında, oda sıcaklığından 1000 °C'ye ısıtılarak yapılmıştır.

2.2 Piroliz Deneyleri (Pyrolysis Experiments)

Piroliz deneyleri için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve alüminyum içerikli kompozit düşük yoğunluklu polietilen (C/LDPE) ambalajlar, 10 mm x 10 mm boyutlarında parçalanarak besleme stoğu hazırlanmıştır. Piroliz deneyleri; 10 g analitik örnekle atmosferik basınçta, azot gazıyla süpürülmüş 380S paslanmaz çelikten yapılmış 240 cm³ hacimli sabit yataklı Heinze tipi reaktörde (Şekil 2) gerçekleştirilmiştir. LDPE ve C/LDPE atıkları öncelikle üç farklı sıcaklık (400-600-800 °C) ve üç farklı ısıtma hızında (5-10-20 °C/dk) piroliz edilmiş, proses tamamlandıktan sonra 30 dk beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır.

Piroliz prosesi tamamlandıktan sonra sıvı toplama kapları içinde biriken ürün, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve IKA marka döner evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılarak kalan miktar tartılmıştır.



Şekil 2. Piroliz prosesinin şematik gösterimi (Schematic representation of the pyrolysis process)

Literatürdeki katalizörlü piroliz çalışmaları incelendiğinde, piroliz prosesinde zeolitin katkı maddesi olarak kullanımının, ürün dengesini kontrol altında tutabilme ve düşük sıcaklıklarda çalışma gibi faydalar sağladığı görülmüştür. Bu bağlamda, LDPE ve C/LDPE atıklarına zeolit eklenerek yeni piroliz setleri oluşturulmuştur.

2.3 Sıvı Ürün Analizleri (Liquid Product Analysis)

Piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe; elementel analiz (C, H, O, N ve S), GC-MS (alkan derişimleri), FT-IR (fonksiyonel gruplar) ve ¹H-NMR (kimyasal yapı tayini) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ticari "heavy wax" ve "bright wax" için de aynı analizler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Elementel analizler yine LECO marka elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin içeriğindeki alifatik yapıların tayini için sütun kromatografisi yöntemi kullanılmış olup, bileşenler Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (Kyoto, Japonya) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Cihaz, 0,25 µm kalınlığında TRB 5-MS, 30 m x 0,25 mm kapiler kolon özelliklerine sahiptir ve taşıyıcı gaz olarak dakikada 1,2 mL akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Sıvı ürün

analizi için kalibrasyon, sertifikalı alkan standardı (Dr. Ehrenstorfer, Alkanes Mix 10, Lot no. 90703TO) kullanılarak yapılmıştır.

Ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yapılan, Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) analizi, Shimadzu IRTracer 100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, kloroform-D1 çözücüsü kullanılarak, Bruker 500 MHz UltraShield NMR cihazında alınmıştır.

3. BULGULAR (RESULTS)

3.1. Hammadde Analiz Sonuçları (Raw Material Analysis Results)

Atıkların ve zeolitin kısa analiz sonuçları Çizelge 1'de gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, nem ve sabit karbon içeriği LDPE ve C/LDPE için oldukça düşüktür. C/LDPE'nin alüminyum içeriği sebebi ile kül miktarı LDPE'ye göre daha yüksektir. Bu nedenle uçucu madde miktarının da LDPE'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Atık ambalajlara ait elementel analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Polimerik yapıdaki LDPE ve C/LDPE ambalaj atıkları beklendiği üzere yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahiptirler. C/LDPE'nin alüminyum içeriği sebebi ile karbon yüzdesi LDPE'ye göre daha düşüktür.

Atık LDPE ve C/LDPE'nin 5-10-20 °C/dk ısıtma hızındaki TGA-dTGA eğrisi Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'e göre, ısı işlem uygulandığında, LDPE ve C/LDPE'de bozunma yaklaşık 400 °C'de başlamakta ve 500 °C'ye kadar devam etmektedir. Maksimum kütle kaybı 450 ile 500 °C arasında gözlemlenmiştir. Bu aşamada, uçucu maddelerin çoğunun buharlaştığı ve LDPE'de %97,66 kütle kaybının oluştuğu gözlemlenmiştir. C/LDPE atıklarının ise, %20'si uçucu olmayan fraksiyon iken, %80'i uçucu fraksiyondan oluşmaktadır. Literatürde LDPE ile gerçekleştirilen benzer çalışmalarda 5-40 °C/dk gibi farklı ısıtma hızlarında TGA analizlerinde genel olarak termal bozunma 400-500 °C'de meydana gelmektedir [21, 22].

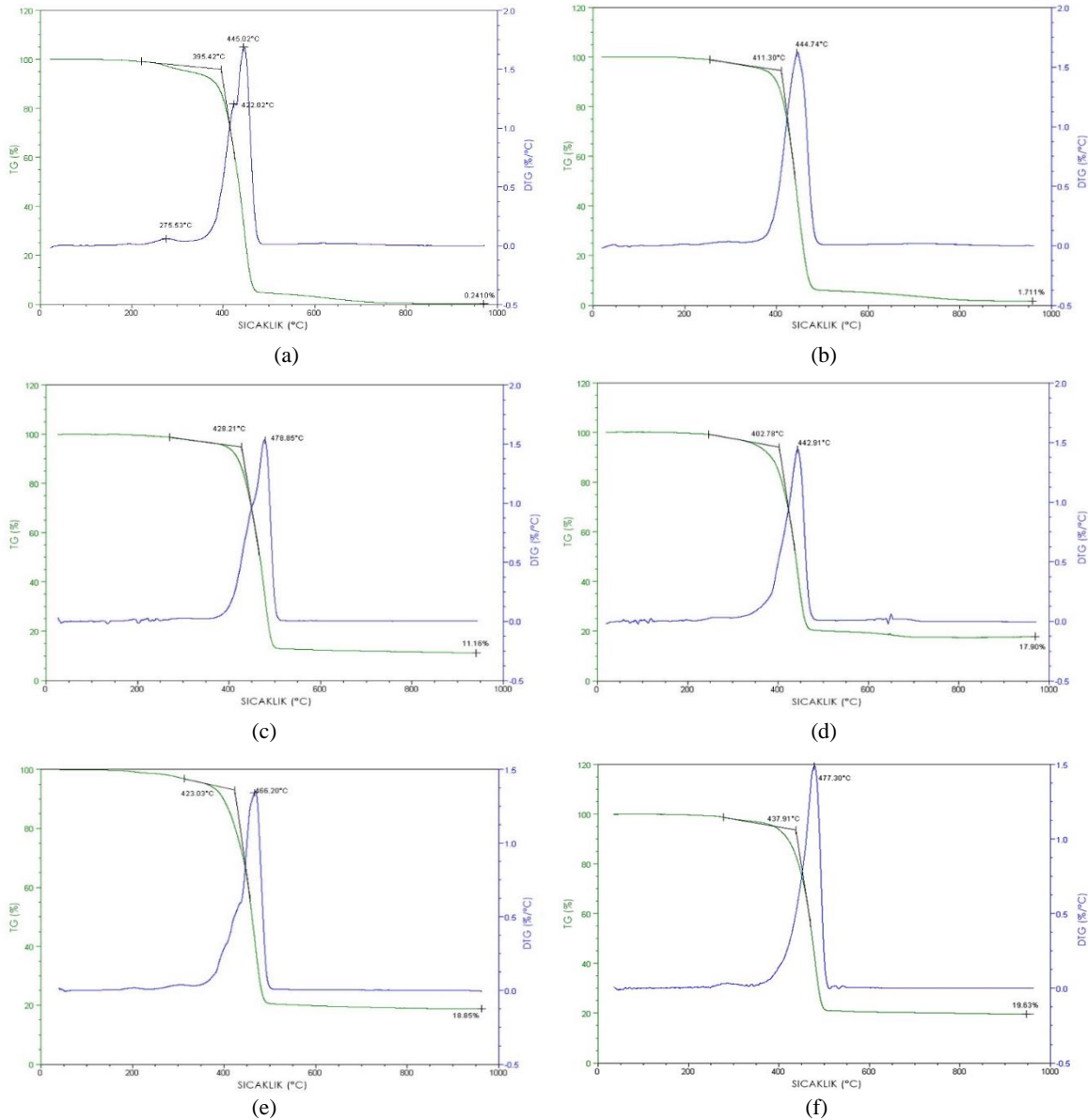
Çizelge 1. Atık LDPE, C/LDPE ve zeolitin kısa analiz sonuçları (Proximate analysis results of waste LDPE, C/LDPE and zeolite)

Analizler	Örnekler		
	LDPE	C/LDPE	Zeolit
Nem (%)	0,05	<0,001	1,05
Kül (%)	1,05	18,37	89,19
Uçucu madde (%)	98,62	80,71	9,45
Sabit karbon (%)	0,28	0,92	0,31

Çizelge 2. LDPE ve C/LDPE atıklarının elementel analiz sonuçları (Ultimate analysis results of LDPE and C/LDPE wastes)

Bileşen	% Ağırlıkça	
	LDPE	C/LDPE
C	75,69	65,68
H	11,25	10,23
O ^a	11,06	5,16
N	<0,001	0,56
S	<0,001	<0,001

^a: Nem ve kül miktarı da dikkate alınarak farktan hesaplanmıştır.



Şekil 3. TGA-dTGA eğrileri (a) LDPE 5 °C/dk, (b) LDPE 10 °C/dk, (c) LDPE 20 °C/dk, (d) C/LDPE 5 °C/dk, (e) C/LDPE 10 °C/dk, (f) C/LDPE 20 °C/dk (TGA-dTGA curves)

3.2 Piroлиз Sonuçları (Pyrolysis Results)

Atık LDPE ve C/LDPE pirolizi çalışmaları öncelikle üç farklı sıcaklık (400-600-800 °C) ve üç farklı ısıtma hızında (5-10-20 °C/dk) gerçekleştirilmiştir. Tüm koşullarda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelgeden C ve H dağılımlarının sıcaklık ve ısıtma hızı ile önemli derecede değişmediği açık olarak görülmektedir. Bu nedenle sonraki analizlerde orta sıcaklık olarak 600 °C ve yüksek ısıtma hızı (20 °C/dk) seçilmiştir. 10 g LDPE ve C/LDPE atığın 600 °C ve 20 °C/dk ısıtma hızı ile piroliz edilmesi sonucunda sırasıyla %37,1 ve %46,5 sıvı ürün elde edilmiştir. Yine 10 g atıktan zeolit katalizörlüğünde pirolizi ile LDPE ve C/LDPE için sırasıyla %36,4 ve %26,8 sıvı ürün elde edilmiştir. Elde edilen verim sonuçlarına göre sıvı ürün verimi azalmış ancak toplam bozunma artmıştır. Zeolitlerin, PE için yüksek çatlama

aktivitesine sahip olması temel olarak hafif bileşikler (C_{12}) içeren sıvı ürün veriminin düşük olmasına yol açar ve hafif hidrokarbon sıvılar için iyi katalitik aktivite gaz üründe artışa sebep olur [13-23]. LDPE'nin katalizörsüz piroliz sonucunda toplam bozunma %95,38 iken zeolit ilave edildiğinde %98,95'e artmış, C/LDPE'de ise katalizörsüz %94,18 katalizörlü piroliz sonucunda %96,66 toplam dönüşüm elde edilmiştir. Shah vd., polietilen pirolizinde MgO, ZnO, CaC₂, SiO₂ ve Al₂O₃ katalizörleri kullandıkları çalışmada en yüksek sıvı ürün verimini CaC₂ katalizörlüğünde %69,73 sıvı ürün verimi ile 350 °C'de elde etmiştir. Bu katalizörle %98,76 oranında maksimum toplam dönüşüm sağlamıştır [24]. Li vd., LDPE'nin 500 °C sıcaklıkta pirolizi ile, temel ürün olarak gaz ve önemli miktarda vaks (ağırlıkça %37,5) elde etmiştir. Biochar katalizör varlığında ürünlerin dağılımı önemli oranda değişmiş gaz ürün verimi

ağırlıkça %18,3'ten %25,4'e artmış ve buna karşılık vaks verimi ağırlıkça %25,8'e düşmüştür [25].

3.3 Sıvı Ürünlerin ve Ticari Vaksların Özellikleri (Properties of Liquid Products and Commercial Waxes)

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin, ticari vakslarla karşılaştırıldığı elementel analiz sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir (Çizelge 4). Katkı maddesi olarak zeolit kullanılarak gerçekleştirilen piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, LDPE ve

C/LDPE'nin her ikisi için de C bileşen yüzdesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bağrı ve Williams, polietilen pirolizinde katalizörlerin varlığı sonucu karbon sayısı dağılımının daha düşük değerlere kaydığını görmüştür. Diğer çalışmalarda, poliolefinlerin termal ve katalitik pirolizinin alkan ve alken bileşikleri içeren yağlar ürettiğini ve ayrıca karbon sayılarında yüksekte düşük değerlere bir kayma gösterdiğini bulmuşlardır [26-29]. Bu da zeolit katalizöründe elde edilen sıvı ürünlerin karbon yüzdesinin daha düşük olmasını açıklamaktadır.

Çizelge 3. Sıvı ürünlere ait elementel analizi sonuçları (Elemental analysis results of liquid products)

		5 °C/dk			10 °C/dk			20 °C/dk		
		400 °C	600 °C	800 °C	400 °C	600 °C	800 °C	400 °C	600 °C	800 °C
LDPE	C	77,36	70,02	69,91	79,96	77,87	77,30	77,01	80,77	76,54
	H	12,32	11,59	11,82	12,48	12,41	12,80	12,20	12,85	12,35
	N	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	S	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C/LDPE	C	81,07	82,94	82,98	81,71	82,70	83,04	81,91	81,45	80,82
	H	12,12	12,26	12,35	12,62	12,60	12,38	12,47	12,46	12,37
	N	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	S	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Çizelge 4. Katalizörlü ve katalizörsüz sıvı ürünlerin ve ticari vaksların elementel analiz sonuçları (Elemental analysis results of catalyst and non-catalyst liquid products and commercial waxes)

Örnek	Bileşenler			
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
LDPE	80,77	12,85	<0,001	<0,001
LDPE + zeolit	69,87	10,69	<0,001	<0,001
C/LDPE	81,45	12,46	<0,001	<0,001
C/LDPE + zeolit	74,29	12,20	<0,001	<0,001
Ticari 'Heavy wax'	81,68	17,92	<0,001	<0,001
Ticari 'Bright wax'	83,42	16,39	<0,001	<0,001

Sıvı ürünlere ve ticari ürünlere ait GC-MS sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir. GC-MS sonuçlarına göre; LDPE ve C/LDPE atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerdeki alkan bileşenlerinin dağılımı benzerdir. Düşük molekül ağırlığa sahip alkanlar gaz ve sıvılar, yüksek molekül ağırlıklı alkanlar ise katılardır. Standart koşullar altında, CH₄ ila C₄H₁₀ alkanlar gaz halindedir;

C₅H₁₂'den C₁₇H₃₆'ya kadar sıvı ve C₁₈H₃₈'den sonra katılardır [30-31]. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz prosesi sonrasında elde edilen sıvı ürünlerin ve ticari vaksların düşük molekül ağırlıklı alkanların (C₁₀-C₁₇) ve yüksek molekül ağırlıklı alkanların (C₁₈-C₃₅) yüzde (%) değerleri Çizelge 5'te verilmiştir. Zeolit katalizöründe ise sıvı ürünlerdeki yüksek molekül ağırlıklı alkanların,

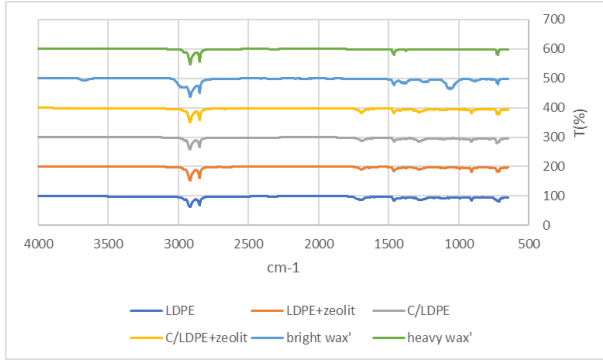
daha düşük molekül ağırlıklı alkanlara dönüştüğü ve özellikle bu durumun C/LDPE'de daha dikkat çekici olduğu görülmektedir.

LDPE ve C/LDPE atıklarının katalizörlü ve katalizörsüz pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 5'te gösterilmiştir. 2800-3000 cm^{-1} ve 1400-1500 cm^{-1} arasında görülen pikler C-H bağlarına karşılık gelmekte olup, alkanların varlığına işaret etmektedir. 1600-1700 cm^{-1} arasındaki pikler C = O bağlarına

karşılık gelip; ketonları, aldehitleri veya karboksilik asitleri temsil etmektedir. 1180-1360 cm^{-1} arasındaki pikler C-N bağının varlığını, yani aminlerin varlığını göstermektedir. 700-1000 cm^{-1} arasındaki pikler C = C bağlarını temsil eder ve alken ve aromatiklerin göstergesidir [32]. Sonuç olarak, LDPE ve C/LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumlarında belirgin farklar gözlenmemiş olup, her ikisinin de büyük ölçüde alkanlardan oluştuğu anlaşılmıştır.

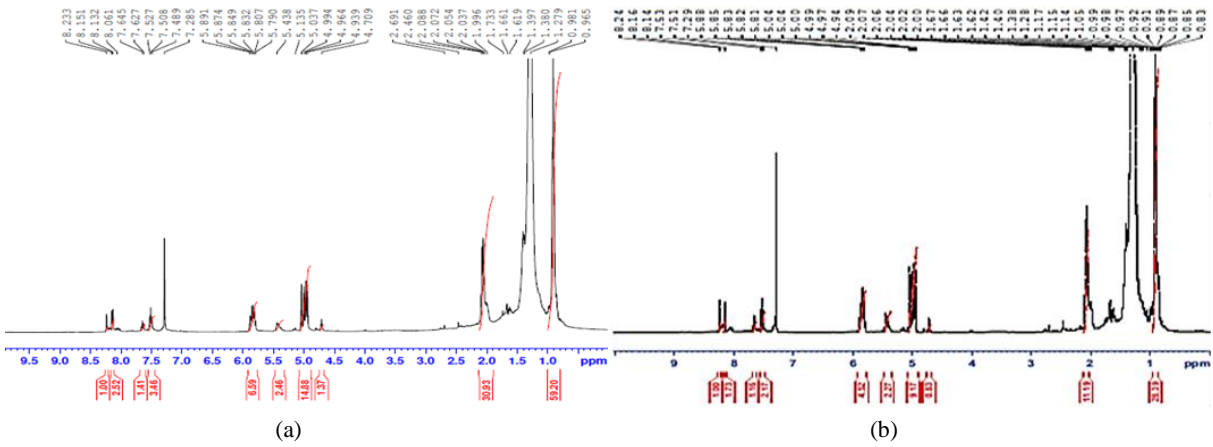
Çizelge 5. Sıvı ürünlere ve ticari vakslara ait GC-MS analiz sonuçları (GC-MS analysis results for liquid products and commercial waxes)

Alkan adı	Bileşik formülü	LDPE	LDPE+ Zeolit	C/LDPE	C/LDPE +Zeolit	Ticari 'Heavy wax'	Ticari 'Bright wax'
		%					
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,19	2,25	1,02	-	-	4,28
n-Undecane	C ₁₁ H ₂₄	-	-	1,67	-	-	4,16
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	0,23	-	2,06	0,51	0,05	4,09
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	-	8,52	2,3	5,94	0,04	3,86
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0,28	0,03	2,37	13,45	0,05	-
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	1,19	13,12	3,16	19,48	0,05	3,87
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	2,54	0,09	2,89	-	0,06	4,16
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	3,65	13,69	3,11	21,5	0,06	4,09
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	4,52	0,15	3,38	-	0,06	4,06
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	4,72	0,09	3,45	-	0,09	4,28
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,77	0,36	3,5	-	0,21	-
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	4,94	-	3,76	-	0,53	-
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	4,7	0,03	3,78	-	1	5,16
n-Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	4,4	8,91	3,77	-	1,48	5,38
n-Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	4,31	1,87	3,89	-	2,14	5,47
n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	4,02	1,54	4,45	-	2,56	5,68
n-Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	3,75	11,71	3,68	10,55	3,34	6,15
n-Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	3,65	10,94	4,5	8,8	4,42	4,71
n-Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	3,55	10,16	3,82	7,82	5,67	6,78
n-Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	3,6	-	4,15	-	7,35	7,39
n-Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	6,5	4,3	6,24	2,88	9,77	7,85
n-Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	7,13	3,34	6,71	3,25	13,28	-
n-Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	6,52	3,71	5,84	3,04	13,03	-
n-Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	6,56	2,09	5,72	1,4	12,76	-
n-Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	7,29	1,69	5,5	1,01	12,05	-
n-Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	6,98	1,41	5,27	0,37	9,94	8,58
Düşük molekül ağırlıklı alkanlar		8,08	37,85	21,96	60,88	0,37	32,57
Yüksek molekül ağırlıklı alkanlar		91,91	62,15	78,03	39,12	99,62	67,43

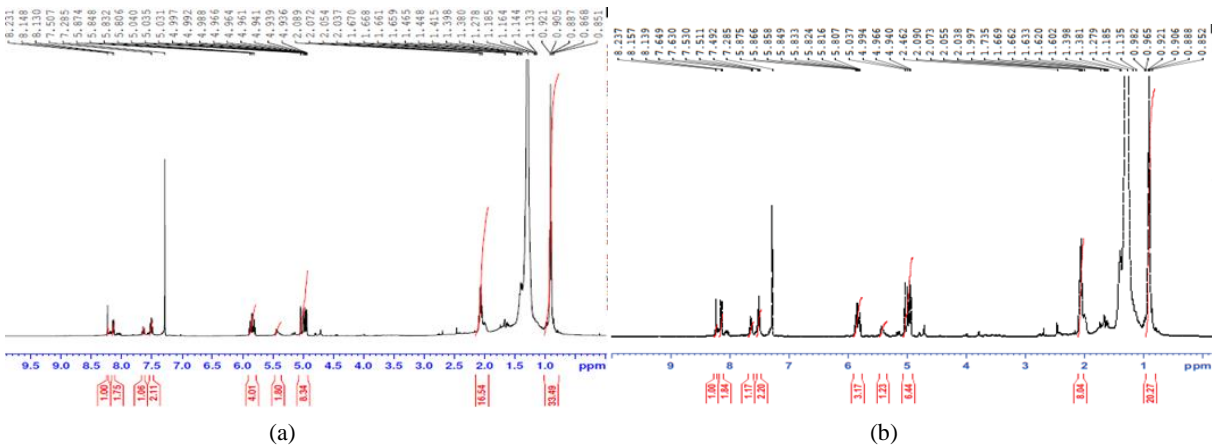


Şekil 5. Sıvı ürünlere ve ticari vakslara ait FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of liquid products and commercial waxes)

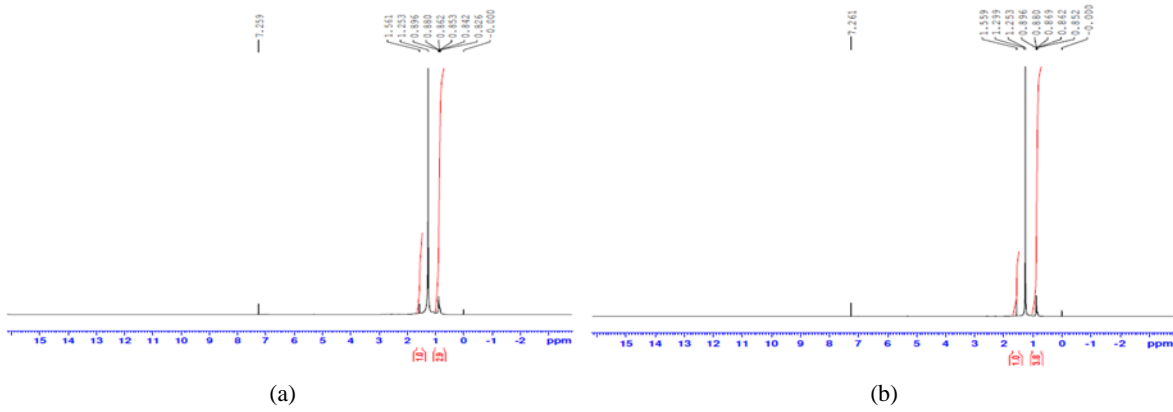
¹H-NMR sonuçlarına göre (Şekil 6-8, Çizelge 6), sıvı ürünlerin yapısının büyük kısmının alifatiklerden oluştuğu görülmüştür. ¹H-NMR spektrumlarında belirgin farklar gözlenmemiş olup, her ikisinin de büyük ölçüde alkanlardan oluştuğu anlaşılmıştır. Katalizör kullanımı ile, sıvı ürünlerin bileşimindeki aromatiklerin ve olefinlerin miktarında sadece %2’lik bir artış söz konusu olmuştur [33]. Ticari vaksların ise tamamının (%100) alifatiklerden oluştuğu görülmüştür.



Şekil 6. LDPE atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin H-NMR spektrumları; a) LDPE, b) LDPE + zeolit (The H-NMR spectrum of liquid products of LDPE and LDPE + zeolit)



Şekil 7. C/LDPE atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin H-NMR spektrumları a) C/LDPE b) C/LDPE + zeolit (The H-NMR spectrum of liquid products of C/LDPE and C/LDPE + zeolit)



Şekil 8. Ticari a) 'heavy wax' ve b) 'bright wax' $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of commercial heavy wax and bright wax)

Çizelge 6. Sıvı ürün ve ticari vakslara ait $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları ($^1\text{H-NMR}$ analysis results of liquid products obtained from pyrolysis of LDPE and C/LDPE wastes)

Hidrojen türü	Kimyasal kayma, ppm	%					
		20 °C/dk -600 °C				Ticari vaks	
		LDPE	LDPE + zeolit	C/LDPE	C/LDPE +zeolit	Bright wax	Heavy wax
Aromatikler	6,3 – 9	6,78	9,71	8,45	13,69	-	-
Fenolik (OH) ya da olefinik proton	4 – 6,3	20,43	26,89	21,19	23,89	-	-
Alken grubuna bağlı alifatik/aromatik bileşikler	1,8 – 3	24,98	17,92	23,60	17,73	-	-
Alifatikler (sadece alifatiklere bağlı)	0,4 – 1,8	47,81	45,47	47,78	44,69	100,00	100,00

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Son yıllarda plastik üretimindeki hızlı artış küresel atık problemini de beraberinde getirmektedir. Özellikle çorba, kahve, kurutulmuş meyveler vb. gibi gıda ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan C/LDPE gibi malzemeler atık haline geldiklerinde, farklı içerikleri nedeniyle geri dönüşüm proseslerini de zorlaştırmaktadır. Isıl dönüşüm proseslerinden biri olan pirolizin, plastik atıkların değerlendirilmesinde önem kazanmasının sebeplerinden birisi de piroliz ürünlerinin farklı şekillerde (sıvı-vaks, gaz ve katı ürünler gibi) kullanılabilirliği olan bir enerji dönüşüm teknolojisidir.

Bu bağlamda çalışmada, LDPE ve C/LDPE atıkları 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında ve 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda piroliz edilmiş ve elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarından C ve H içeriğinin sıcaklık

ve ısıtma hızı ile önemli bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmiştir. LDPE ve C/LDPE atığın pirolizi sonucunda elde edilen ürün verimi sonuçlarına göre zeolit katalizörlüğünde sıvı ürün oranı azalmış ancak atıktaki toplam bozunma artmıştır. GC-MS sonuçlarına göre, hem LDPE ve C/LDPE sıvı ürünü hem de karşılaştırma için kullanılan ticari vakslar ağırlıklı olarak parafinlerle benzer olarak C_{25} ile C_{30} arasındaki hidrokarbonlardan oluşmaktadır. $^1\text{H-NMR}$ sonuçları incelendiğinde 0,4-1,8 ppm kimyasal kayma aralığında piklerin, önemli miktarda alifatik karbonun sadece alifatiklere bağlı olduğunu gösterdiği söylenebilir. Ancak, sıvı ürünün safsızlıklar (özellikle olefinler) içerdiği de görülmektedir. LDPE ve C/LDPE'den üretilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları arasında önemli bir fark olmamakla birlikte, safsızlığın bir göstergesi olarak uzun karbon zincirli olefinik grupların (yaklaşık 1691 cm^{-1}) varlığı $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarında da ortaya

konulmuştur. Bu tür olefinik ve aromatik bileşenlerden kaynaklanan safsızlıklar giderildiğinde, özellikle C/LDPE'nin pirolitik sıvı ürününün ağır vaksların yerine kullanılabilirliği görülmüştür. Sonuç olarak, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin ticari vaksların yerine kullanılabilirliği, geri dönüşümü zor olan ve atık miktarı her gün artan kompozit atıklar için döngüsel ekonomi yaklaşımı noktasında bir çözüm seçeneği olarak dikkat çekmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (117Y041 No'lu Proje) ve Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 1703F074 ve 19ADP167 numaralı projeler kapsamında desteklenmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

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

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Ece YAPICI: Deneysel çalışmalar ve makalenin yazımı.

Hasret AKGÜN: Deneysel çalışmalar ve makalenin yazımı.

Aysun ÖZKAN: Kavramsallaştırma.

Zerrin GÜNKAYA: Kavramsallaştırma.

Müfide BANAR: Makalenin kontrol ve gözden geçirimini.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., & Olazar, M., 'Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor', *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 94: 230-237, (2012).
- [2] Rodríguez, E., Palos, R., Gutiérrez, A., Trueba, D., Arandes, J. M., & Bilbao, J., 'Towards waste refinery: Co-feeding HDPE pyrolysis waxes with VGO into the catalytic cracking unit', *Energy Convers. Manage.*, 207, 112554, (2020).
- [3] Mukherjee, A., Ruj, B., Gupta, P., & Sadhukhan, A. K., 'A study on pyrolysis of plastic wastes for product recovery and analysis' Urban Mining and Sustainable Waste Management, Springer, Singapore, (2020).
- [4] PAGEV, Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2020/3 (2020).
- [5] Sogancioglu, M., Yel, E., & Ahmetli, G., 'Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars' *J. Cleaner Prod.*, 165, 369-381, (2017).
- [6] Muralisrinivasan Subramanian, N., 'Plastics waste management: processing and disposal' Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: *Smithers Rapra*, (2016).
- [7] Park, J. J., Park, K., Park, J. W., & Kim, D. C., 'Characteristics of LDPE pyrolysis', *Korean J. Chem. Eng.*, 19(4), 658, (2002).
- [8] Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Daud W., Aroua M.K., 'A Review On Pyrolysis Of Plastic Wastes', *Energy Convers. Manage.*, 115, 308-326, (2016).
- [9] Oliveux, G., Dandy, L. O., & Leeke, G. A., 'Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties' *Prog. Mater. Sci.*, 72, 61-99, (2015).
- [10] Dewangan, A., Pradhan, D., & Singh, R. K., 'Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product yield' *Fuel*, 185, 508-516, (2016).
- [11] Zattini, G., Leonardi, C., Mazzocchetti, L., Cavazzoni, M., Montanari, I., Tosi, C., ... & Giorgini, L., 'Pyrolysis of Low-Density Polyethylene' In International Conference on Sustainable Design and Manufacturing (pp. 480-490). *Springer, Cham*. (2017).
- [12] Papuga, S. V., Gvero, P. M., & Vukić, L. M., 'Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor' *Thermal science*, 20(2), 731-741, (2016).
- [13] Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Daud W., Aroua M.K., 'A Review On Pyrolysis Of Plastic Wastes', *Energy Convers. Manage.*, 115, 308-326, (2016).
- [14] Gao, F., 'Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels', Yayınlanmamış Doktora Tezi. Canterbury: University of Canterbury, *Chemical and Process Engineering*. (2010).
- [15] Shah, S. H., Khan, Z. M., Raja, I. A., Mahmood, Q., Bhatti, Z. A., Khan, J., ... & Wu, D., 'Low temperature conversion of plastic waste into light hydrocarbons' *J. Hazard. Mater.*, 179(1-3), 15-20, (2010).
- [16] Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S., 'Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review', *Process Saf. Environ. Prot.*, 102, 822-838, (2016).
- [17] Jia, X., Qin, C., Friedberger, T., Guan, Z., & Huang, Z., 'Efficient and selective degradation of polyethylenes into liquid fuels and waxes under mild conditions', *Sci. Adv.*, 2(6), e1501591, (2016).
- [18] Lasek, J., Hrycko, P., Wasielewski, R., Kopczyński, M., Bodora, K., Kaczmarzyk, G., & Adamczyk, M., 'Combustion of micro wax from polyethylene pyrolysis' *Combust. Sci. Technol.*, 190(7), 1246-1258, (2018).
- [19] Jixing, L. I., 'Study on the conversion technology of waste polyethylene plastic to polyethylene wax', *Energy sources*, 25(1), 77-82, (2003).
- [20] Urbaniak, W., Wasiak, W., & Fall, J., 'Waxes-products of thermal degradation of waste plastics-obtaining, capabilities, and application', *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 6, 71-78, (2007).
- [21] Dubdub, I., & Al-Yaari, M., 'Pyrolysis of low density polyethylene: kinetic study using TGA data and ANN prediction', *Polym.*, 12(4), 891, (2020).

- [22] Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., & Zheng, Z. 'Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS', *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 133, 185-197, (2018).
- [23] Miskolczi, N., Bartha, L., & Deák, G. 'Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks' *Polym. Degrad. Stab.*, 91(3), 517-526 (2006).
- [24] Shah, J., Jan, M. R., Mabood, F., & Jabeen, F. 'Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems' *Energy Convers. Manage.*, 51(12), 2791-2801, (2010).
- [25] Li, C., Zhang, C., Gholizadeh, M., & Hu, X. 'Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst' *J. Hazard. Mater.*, 399, 123075, (2020).
- [26] Bagri, R., & Williams, P. T. 'Catalytic pyrolysis of polyethylene' *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 63(1), 29-41, (2002).
- [27] Sharratt, P. N., Lin, Y. H., Garforth, A. A., & Dwyer, J. 'Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidized-bed reactor' *Ind. Eng. Chem. Results*, 36(12), 5118-5124, (1997).
- [28] Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., & Calles, J. A. 'Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: comparison with ZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃' *Energy Fuels*, 11, (1997).
- [29] Ding, W., Liang, J., & Anderson, L. L. 'Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste' *Fuel Process. Technol.*, 51(1-2), 47-62, (1997).
- [30] R. T. Morrison; R. N. 'Boyd Organic Chemistry', 6th ed, New Jersey: *P. H.*, (1992).
- [31] Sawyer, C. N. Çevre mühendisliği ve bilimi için kimya. *Nobel*, (2013).
- [32] Lee, M., Identifying an Unknown Compound by Infrared Spectroscopy. *Chemical Education Resources* (TECH 710), (1997).
- [33] Aguado, J., Serrano, D. P., & Escola, J. M. *Catalytic upgrading of plastic wastes*. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels, 73-110, (2006).