

**ÖZET****ATIK POLİOLEFİNLERİN İLERİ DÜZEYDE SAFLAŞTIRILMASI YÖNTEMİ**

Mevcut buluş, karışımdan bir veya daha fazla polimeri seçici olarak çözmek için farklı sıcaklıklarda bir veya daha fazla çözücü kullanarak, çok sayıda polimer içeren atıklardan saf poliolefin polimerlerinin seçici olarak ekstrakte edilmesi ve geri kazanılması için bir yöntem sağlamaktadır. Mevcut buluş, genel olarak, bitkisel yağda çözmek suretiyle karışık atıklardan atık poliolefinlerin ekstraksiyonu, her filtredeki gözenek boyutlarının kademeli olarak azaltılması yoluyla sıralı filtreler kullanılarak poliolefinlerin ileri düzeyde saflaştırılması ve seçilen ve/veya saflaştırılan poliolefinlerin bitkisel yağ ile karışabilen bir sıvı içinde çöktürülmesi olmak üzere temelde üç ana adımı içeren bir bitkisel yağ bazlı geri dönüştürme yöntemini sunmaktadır. Mevcut buluş ayrıca, saflığı %99'dan daha yüksek olan poliolefin ürün(ler) sağlamaktadır.

## İSTEMLER

**1.** Atık malzemelerden poliolefinlerin geri kazanılması için bir yöntem olup, aşağıdaki adımları içerir:

- i. atık malzemenin bir bitkisel yağa karıştırılması ve çözünmüş poliolefin içeren bir karışım elde etmek için 120°C ila 200°C aralığında bir sıcaklıkta ısıtılması,
- ii. karışımın bir kaba filtre ile filtrelenmesi,
- iii. çözünmüş poliolefin içeren filtrelenmiş karışımın ikinci bir filtreden tekrar filtrelenerek saflaştırılması,
- iv. filtrelenmiş karışımın, başlangıç sıcaklığında, söz konusu bitkisel yağ ile karışabilen çözücü olmayan bir sıvı içerisine, çözücü olmayan maddenin kaynama noktasında veya bunun altında eklenmesi yoluyla saflaştırılmış poliolefinin çöktürülmesi,
- v. çöktürülen katı poliolefinin bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımından ayrılması,
- vi. ayrılan poliolefinin çözücü olmayan sıvı ile yıkanması ve inert atmosfer altında kurutulması.

**2.** İstem 1'e göre yöntem olup, ayrıca bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımının distilasyon yoluyla ayrıştırılması adımını içermekte olup, geri kazanılan çözücü olmayan sıvı bir distilasyon kolonundan geri alınır ve geri kazanılan bitkisel yağ söz konusu distilasyon düzeneğinin tabanından geri alınır.

**3.** İstem 1 veya 2'ye göre yöntem olup, ayrıca adım (iv) ile adım (vi) arasında, (iv') elde edilen poliolefinin, saflaştırılmış poliolefin çözeltisi 20°C ila 30°C aralığında bir sıcaklıkta çözücü olmayan sıvı içinde çöktürüldüğünde geri akış altında kaynamakta olan çözücü olmayan sıvı içinde yıkanması adımını içerir.

**4.** İstem 1 veya 2'ye göre yöntem olup, ayrıca adım (iv) ile adım (vi) arasında, (iv') elde edilen poliolefinin, saflaştırılmış poliolefin çözeltisi 22°C ila 27°C aralığında bir sıcaklıkta heptan içinde çökeldiğinde geri akış altında kaynayan heptan içinde yıkanması adımını içerir.

**5.** İstem 1'e göre yöntem olup, ayrıca adım (iii) ile adım (iv) arasında, (iii') filtrelenmiş karışımın bir adsorpsiyon kolonundan geçirilmesi adımını içerir.

**6.** İstem 5'e göre yöntem olup, burada adsorpsiyon kolonu bir aktif karbon kolonudur.

**7.** Önceki istemler 1 ila 6'dan herhangi birine göre yöntem olup, burada kaba filtre 5 ila 40 µm aralığında bir gözenek boyutuna sahiptir.

5

**8.** Önceki istemler 1 ila 7'den herhangi birine göre yöntem olup, burada ikinci filtre, 100 nm ila 450 nm aralığında bir gözenek boyutuna sahiptir.

**9.** Önceki istemler 1 ila 8'den herhangi birine göre yöntem olup, burada çözücü olmayan sıvıdan ayrılan poliolefin, 30°C ila 60°C aralığında bir sıcaklıkta kurutulur.

10

**10.** Önceki istemler 1 ila 9'dan herhangi birine göre yöntem olup, burada söz konusu bitkisel yağ kanola yağı, ayçiçeği yağı, zeytinyağı, Hindistan cevizi yağı, pamuk tohumu yağı, bunların iki veya daha fazlasının bir kombinasyonundan seçilir.

15

**11.** Önceki istemler 1 ila 10'dan herhangi birine göre yöntem olup, burada söz konusu poliolefin bir polipropilen, polietilen, bunların kopolimerleri veya bir kombinasyonudur.

**12.** Önceki istemler 1 ila 11'den herhangi birine göre yöntem olup, burada söz konusu çözücü olmayan sıvı, karbon atomu sayısı 5'e eşit olan bir alifatik veya siklik doymuş hidrokarbondur.

20

**13.** Önceki istemler 1 ila 11'den herhangi birine göre yöntem olup, burada söz konusu çözücü olmayan sıvı, karbon atomu sayısı 6'dan büyük olan bir alifatik veya siklik doymuş hidrokarbondur.

25

**14.** Önceki istemler 1 ila 11'den herhangi birine göre yöntem olup, burada alifatik veya siklik doymuş hidrokarbon, bir kiral karbon atomu ile birlikte yedi karbon atomu içerir.

**15.** Önceki istemler 1 ila 11'den herhangi birine göre yöntem olup, burada çözücü olmayan sıvı heptan, heksan veya sikloheksandır.

30

**16.** Önceki istemler 1 ila 15'ten herhangi birine göre yöntem olup, burada çöktürme adımında kullanılan bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı oranı 1:1'den (v/v) ve tercihen 1:3'ten (v/v) büyüktür.

5 **17.** Önceki istemler 1 ila 16'dan herhangi birine göre yöntem olup, burada bitkisel yağdaki atık malzeme konsantrasyonu ağırlıkça %5 ila %30 aralığındadır.

10 **18.** Önceki istemler 1 ila 17'den herhangi birine göre yöntem olup, burada polietilen ve polipropileni bir arada içeren atık karışımında, ilk önce polietileni seçici olarak çözmek ve karışımdan geri kazanmak için 140 ila 155°C aralığında bir sıcaklıkta ısıtma yapılır ve ardından geri kalan polipropileni çözmek ve geri kazanmak için bitkisel yağ içerisinde sıcaklık 185°C'ye çıkarılır.

15 **19.** Önceki istemlere göre geri kazanılan, saflığı %99'dan daha yüksek olan poliolefin ürün(ler).

**20.** Önceki istemlere göre geri kazanılan, çözücü olmayan sıvı içeriği %1'den daha düşük olan poliolefin ürün(ler).

## TARİFNAME

### ATIK POLİOLEFİNLERİN İLERİ DÜZEYDE SAFLAŞTIRILMASI YÖNTEMİ

#### 5 **Buluşun Teknik Alanı**

Mevcut buluş, polipropilen, polietilen, bunların kopolimerleri ve karışımlarını içerebilen atık ürünlerden poliolefinlerin geri dönüştürülmesine yönelik bir yöntem ile ilgilidir. Mevcut buluş, genel olarak, poliolefinlerin çözülmesi, eritme yoluyla çözülmesi, seçici olarak çözülmesi için bitkisel yağların ve bunların karışımlarının kullanılması ve bunların çok bileşenli plastik atıklardan veya plastik atık karışımlarından ekstraksiyonu ve geri kazanılması ile ilgilidir.

#### **Tekniğin Bilinen Durumu**

Artan çevresel endişeler ve döngüsel ekonominin artan önemi ile birlikte plastik geri dönüşümü ihtiyacı artmaktadır. Bu bağlamda, çözücü bazlı ekstraksiyon ile plastik geri dönüşümü, seçilen polimerlerin çok bileşenli/karışık plastik atıklardan ekstraksiyonunda başarılı olması ve geleneksel mekanik geri dönüştürme yöntemlerine kıyasla daha yüksek saflıkta geri dönüştürülmüş polimerler sağlaması nedeniyle diğer yöntemlere göre önem kazanmaktadır. Bu çözücü bazlı ekstraksiyon yöntemi genel olarak toplanan malzemenin bir çözücü içinde çözülmesini, safsızlıkların uzaklaştırılması için filtrelemeyi, geri dönüştürülmesi amaçlanan polimerin çöktürülmesini, geri kazanılan polimerin ayrılmasını, yıkanmasını ve kurutulmasını içerir.

Ancak çözücü bazlı ekstraksiyon prosesinde birçok problem ortaya çıkmaktadır. Plastikleri çözmek için kullanılan kimyasalların çoğu çevreye ve canlılara zararlıdır ve bu durum, bu geri dönüştürme yönteminin yaygın kullanımının önünde çok önemli bir engeldir. Kullanılan çözücülerin çoğu, yüksek karbon ayak izi ve yüksek maliyeti olan petrol bazlı çözücülerdir. Prosesin diğer bir dezavantajı, geri dönüştürülmüş polimerlerde az da olsa kalıntı çözücünün varlığının, elde edilen bu polimerlerin birçok uygulamada yeniden kullanımını sınırlandırması, bunun da değerinde ve fiyatında düşüğe yol açmasıdır.

Tekniğin bilinen durumuna ait JP2002003860A nolu patent başvurusu, atık plastikleri bitkisel yağ içinde eriterek yakıtı dönüştürmek için bir aparat ve yöntemi açıklamaktadır. Söz konusu patent başvurusuna göre, evsel atıklardan elde edilen plastik, suyunun ve

klorunun giderilmesi ve plastiğin kalorifik değerinin arttırılması amacıyla sofraya yağı, bitkisel yağ ve mineral yağ gibi yağlar içerisinde çözülür.

5 Tekniğin bilinen durumuna ait bir başka belge olan WO9909092A1 nolu patent başvurusu, lastikler ve PVC kaplı metal ürünler gibi polimerik ürünlerin yeniden işlenmesine yönelik bir yöntemi açıklamaktadır. İlgili yöntem polimerik ürünün en az bir bitkisel yağ ile işleminden geçirilmesi ve polimerik ürün ile temas halinde olan bitkisel yağın, polimeri sıvılaştırmak için yeterli bir süre boyunca yüksek bir sıcaklığa tabi tutulması adımı içerir. Sıvılaştırılmış polimer daha sonra polimeri, metalleri ve 10 kanvas/kayış ürünlerini geri kazanmak için polimerik üründeki metallerden ve kanvas/kayış ürünlerinden ayrıştırılmaktadır.

Yukarıda bildirildiği üzere, literatürde bitkisel yağların plastik geri dönüşümünde kullanımına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır, ancak şimdiye kadar saf kalitede ve artılmış polimerler sağlayan ve geri dönüştürülmüş polimer yapısındaki kalıntı çözücünün 15 uzaklaştırılması için bir çözüm sunan herhangi bir yöntem bulunmamaktadır.

Daha çevre dostu, toksik olmayan, daha ekonomik ve daha çevreci çözümler kullanılması ve bu çözümlerin kullanıldığı plastik geri dönüştürme yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir.

### **Buluşun Amaçları**

20 Mevcut buluşun başlıca amacı, tekniğin bilinen durumundaki yukarıda bahsedilen eksikliklerin üstesinden gelmektir.

Buluşun bir diğer amacı, poliolefinleri çok bileşenli/karışık atıklardan ekstrakte edebilen ve bitkisel yağların çözücü olarak kullanılmasını sağlayan etkili bir geri dönüştürme 25 yöntemi geliştirmektir.

Mevcut buluşun bir başka amacı, bitkisel yağların, plastiklerin kimyasal ve/veya çözücü bazlı geri dönüşümü ve arıtılmasında halihazırda kullanılan çözümlere kıyasla daha ekonomik, yenilenebilir ve çevre dostu olan poliolefin çözümleri olarak kullanılmasına izin 30 veren bir yöntem sağlamaktır.

Mevcut buluşun başka bir amacı, çözücü olarak bitkisel yağlar ve çözücü olmayan sıvı (nonsolvent) olarak alkanlar kullanılarak çok bileşenli plastik atıktan veya plastik atık karışımından poliolefinlerin ekstrakte edilmesi için bir yöntem sağlamaktır.

- 5 Mevcut buluşun bir başka amacı, ekstrakte edilen poliolefindeki kalıntı yağ miktarını en aza indirmek için optimum çöktürme koşullarına sahip bir yöntem sağlamaktır.

Mevcut buluşun bir başka amacı, her poliolefin tipinin işlenebilirliği ve ayrıştırılabilirliği için optimum sıcaklığa sahip bir yöntem sağlamaktır.

10

Mevcut buluşun bir başka amacı, çözücü olarak bitkisel yağ ve çözücü olmayan sıvı olarak alkanlar kullanılarak kaplanmış poliolefin ambalaj filmlerinin (metalik, poli (vinil alkol), poli (viniliden klorür), vb. kaplanmış) geri dönüştürülmesi için bir yöntem sağlamaktır.

- 15 Mevcut buluşun bir başka amacı, halihazırda kullanılan çözücüleri, petrol bazlı dekalin, tetrakloroetilen, ksilen, toluen/petrol eter veya diğer çözücüleri çevreye zararsız bitkisel yağlarla değiştirmektir.

- 20 Mevcut buluşun diğer amaçları, ekteki şekillerden, aşağıdaki bölümde yer alan kısa açıklamalardan ve ekli istemlerden aşikar hale gelecektir.

### **Buluşun Kısa Açıklaması**

- Mevcut buluş, karışımdan bir veya daha fazla polimeri seçici olarak çözmek için farklı sıcaklıklarda bir veya daha fazla çözücü kullanarak, çok sayıda polimer içeren atıklardan saf poliolefin polimerlerin seçici olarak ekstrakte edilmesi ve geri kazanılması için bir yöntem sağlamaktadır. Mevcut buluş, genel olarak, temelde bitkisel yağda çözmek suretiyle karışık atıklardan atık poliolefinlerin ekstraksiyonu, her filtredeki gözenek boyutlarının kademeli olarak azaltılması yoluyla sıralı filtreler kullanılarak poliolefinlerin ileri düzeyde artırılması ve seçilen ve/veya artırılan poliolefinlerin bitkisel yağ ile karışabilen bir sıvı içinde çöktürülmesi olmak üzere üç ana adımı içeren bir bitkisel yağ bazlı geri dönüştürme yöntemini sunmaktadır.

- 35 Poliolefinlerin atık karışımından ekstraksiyonu ve geri kazanılması için yöntem esas olarak (i) atık malzemenin bir bitkisel yağla karıştırılması, poliolefin tipine bağlı olarak belirli bir sıcaklıkta ısıtılarak karışık atıklardan poliolefinlerin seçici olarak ekstrakte edilmesi, (ii)

çözünmemiş maddelerin bir kaba filtreden filtrelenerek çözeltilen ayrılması, (iii) çözülmüş poliolefini içeren filtrelenmiş karışımın, başlangıç sıcaklığını korurken ince bir filtre ile daha filtrelenmesi ve diğer safsızlıklardan arındırılması, (iv) safsızlıklardan arındırılmış karışımın söz konusu bitkisel yağ ile karışabilen ve poliolefini bahse konu 5 çöktürme koşullarında çözmeyen bir sıvı içinde çöktürülmesi, (v) çöktürülmüş poliolefinin bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımından ayrıştırılması, (vi) geri kalan yağları uzaklaştırmak için çöktürülmüş poliolefinin iyice yıkanması, (vii) ayrılan poliolefinin kurutulması, (viii) bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımının distilasyon yoluyla ayrılması adımını içermekte olup, geri kazanılan çözücü olmayan sıvı bir distilasyon 10 kolonunun tepesinden geri alınmakta ve geri kazanılan bitkisel yağ söz konusu distilasyon kabından geri alınmaktadır.

Söz konusu geri dönüştürme yönteminin bir başka yönü, çözücü olarak bitkisel yağların kullanılmasıyla karışık malzemelerden yüksek saflıkta poliolefinler sağlanmasıdır. Bu 15 yöntem şu adımları içermektedir: çözücü olarak bitkisel yağlar kullanılarak plastik atık karışımlarındaki poliolefinlerin seçici olarak çözülmesi, her filtredeki gözenek boyutlarının kademeli olarak azaldığı sıralı filtreler kullanılarak poliolefinlerin ileri düzeyde saflaştırma işleminin gerçekleştirilmesi, filtrelenmiş ve saflaştırılmış çözeltilenin bitkisel yağı çözen ama poliolefini çözmeyen çözücü olmayan (non solvent) bir sıvı varlığında çöktürülmesi 20 yoluyla bitkisel yağın filtrelenmiş ve artılmış poliolefinlerden ayrılması, çökeltilerin ayrılması ve iyice yıkanması, geri dönüştürülmüş polimerlerin kurutulması.

Olası bir uygulamada, çöktürme adımında kullanılan bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı oranı 1:1'den (v/v) ve tercihen 1:3'ten (v/v) büyüktür.

25

Olası bir uygulamada, bitkisel yağdaki atık karışımı konsantrasyonu ağırlıkça %5 ila %30 aralığındadır.

Olası bir uygulamada, polietilen ve polipropileni bir arada içeren bir atık karışımı, ilk önce polietileni polipropilenden seçerek ayırmak için bitkisel yağ içerisinde 140 ila 155°C 30 aralığında bir sıcaklıkta ısıtılarak yukarıda bahsedilen adımlar uygulanmaktadır ve ardından geriye kalan polipropilen içeren filtrelenmemiş kısım, bir bitkisel yağ içerisine yeniden karıştırılmakta ve polipropileni yukarıda bahsedilen adımlara göre çözmek ve geri kazanmak için 185°C'ye kadar ısıtılarak tekrar işlem gerçekleştirilmektedir.

Olası bir uygulamada, saflığı %99'dan daha yüksek olan poliolefin ürün(ler), söz konusu yönteme göre geri kazanılır.

Olası bir uygulamada, %1'den daha düşük bir miktarda kalıntı çözücü içeren poliolefin ürün(ler), söz konusu yönteme göre geri kazanılır.

- 5 Olası bir uygulamada, çözücü olmayan sıvı içeriği %1'den daha düşük olan poliolefin ürün(ler), söz konusu yönteme göre geri kazanılır.

### **Şekillerin Kısa Açıklaması**

10 Şekil 1 ve 2, örnek 1'e göre kanola yağı, atık halı malzemesi, kaba filtre atığı, saf polipropilen ve geri dönüştürülmüş polipropilen polimerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 3 ve 4, örnek 2'ye göre saf polietilene kıyasla geri dönüştürülmüş polietilenin ve saf polipropilene kıyasla geri dönüştürülmüş polipropilenin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

15 Şekil 5, 6 ve 7, örnek 3'e göre 7°C, 24°C ve 98°C'de heptan içinde çöktürülen geri dönüştürülmüş polipropilenin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 8, örnek 4'e göre çözücü / çözücü olmayan (non solvent) sıvı oranları değiştirilerek 98°C'de heptan içinde çöktürülen, geri dönüştürülmüş polipropilenin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

20

### **Buluşun Ayrıntılı Açıklaması**

Bir atık malzemedeki poliolefinlerin geri kazanılması için bir yöntem olup, atık malzemenin bir bitkisel yağla karıştırılması ve çözünmüş poliolefin içeren bir karışım elde etmek için 120°C ila 200°C aralığında bir sıcaklıkta ısıtılması; karışımın bir kaba filtre ile filtrelenmesi; 25 çözünmüş poliolefin içeren filtrelenmiş karışımın ikinci bir filtreden tekrar filtrelenerek safsızlaştırılması; filtrelenmiş karışımın, başlangıç sıcaklığında, söz konusu bitkisel yağ ile karışabilen çözücü olmayan bir sıvı içerisine, çözücü olmayan sıvının kaynama noktasında veya bunun altında eklenmesi yoluyla saflaştırılmış poliolefinin çöktürülmesi; çöktürülen katı poliolefinin bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımından ayrılması; ayrılan 30 poliolefinin çözücü olmayan sıvı ile yıkanması ve inert atmosfer altında kurutulması adımı içerir.

Buluşun bir uygulamasına göre, yöntem ayrıca, bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı karışımının distilasyon yoluyla ayrıştırılması adımı içerir.

olmayan sıvı bir distilasyon kolonundan geri alınmakta ve geri kazanılan bitkisel yağ söz konusu distilasyon düzeneğinin tabanından geri alınmaktadır.

5 Buluşun bir uygulamasına göre, birinci kaba filtre 5 ila 40 µm aralığında bir gözenek boyutuna sahiptir. Buluşun bir uygulamasına göre, ikinci filtre 100 nm ila 450 nm aralığında bir gözenek boyutuna sahiptir.

10 Buluşun bir uygulamasına göre, yöntem ayrıca filtrelenmiş karışımın aktif karbon kolonu gibi bir adsorpsiyon kolonundan geçirilmesi adımını içerir.

15 Buluşun bir uygulamasına göre, iki aşamalı bir filtreleme sayesinde, elde edilen karışımındaki safsızlıklar uzaklaştırılır. Öncelikle, karışım içerisinde poliolefin olarak sınıflandırılmayan ve bitkisel yağda çözünmeyen maddeler varsa, bu çözünmeyen maddeler kaba filtreleme ile uzaklaştırılır. 5 mikron ve üzerinde bir ortalama gözenek boyutu, tercihen 37 mikron (400 mesh) kaba filtreleme için yeterlidir. Girdi malzemesinin çözünmüş kısmını içeren çözeltide kalan dolgu maddelerini, pigmentleri ve çeşitli katkı maddelerini uzaklaştırmak için, ortalama gözenek boyutu 1 mikron ve altında, tercihen 0.1 mikron olan bir filtre ikinci filtrelemede gereklidir.

20 Buluşun bir uygulamasına göre, yöntem ayrıca elde edilen poliolefinin, adım (iv) ile adım (vi) arasında 20°C ila 30°C aralığında bir sıcaklıkta heptan içinde çöktürüldüğünde geri akış altında kaynayan çözücü olmayan sıvı (non solvent) içinde yıkanması adımını içerir.

25 Buluşun bir başka uygulamasına göre, yöntem ayrıca elde edilen poliolefinin, adım (iv) ile adım (vi) arasında 22°C ila 37°C aralığında bir sıcaklıkta heptan içinde çöktürüldüğünde geri akış altında kaynayan heptan içinde yıkanması adımını içerir.

30 Buluşun bir uygulamasına göre, girdi atık malzeme tercihen en az %30 poliolefin olmak üzere poliolefinler içeren herhangi bir organik ve inorganik karışım olabilir. Buluşun bir yapılandırmasına göre, söz konusu poliolefin bir polipropilen veya polietilen, bunların kopolimeri veya kombinasyonudur.

Buluşun bir uygulamasına göre, söz konusu bitkisel yağ, üç yağ asidinin gliserole eklenmesiyle oluşturulan bir ester olan bir trigliserit formudur. Soya fasulyesi yağı, üzüm

çekirdeği yağı ve kakao yağı, tohumlardan elde edilen yağların örnekleridir. Zeytinyağı, palmiye yağı ve pirinç kepeği yağı, meyvelerin diğer kısımlarından elde edilen yağların örnekleridir. Buluşun bir başka yönünde söz konusu bitkisel yağ; kanola yağı, ayçiçeği yağı, pamuk tohumu yağı, mısır, zeytin, yer fıstığı ve Hindistan cevizi yağı veya bunların 5 iki veya daha fazlasının bir kombinasyonunu içeren listeden seçilebilir.

Söz konusu buluşa göre, çözdürme ve poliolefin ekstraksiyon sıcaklıkları sadece polietilen tipi poliolefin içeren atıklar için 140°C ve üzeri, tercihen 155°C'dir ve sadece polipropilen tipi poliolefin içeren atıklar için 170°C ve üzeri, tercihen 185°C'dir. Aynı atık karışımı içinde 10 polietilen ve polipropilen tipi poliolefinlerin bir kombinasyonu olması durumunda, önce polietilenin 155°C'de ekstraksiyonu, ardından geri kalan polipropilenin 185°C'de ekstraksiyonu yapılır.

Olası bir uygulamada, çözücü olmayan sıvı bir alkandır ve tercihen karbon atomu sayısı 6 ila 9'a eşit olan bir alifatik veya siklik doymuş hidrokarbondur. Alternatif olarak, söz 15 konusu çözücü olmayan sıvı, karbon atomu sayısı 6'dan yüksek olan bir alifatik veya siklik doymuş hidrokarbondur. Bir başka örnek yapılandırmada, alifatik veya siklik doymuş hidrokarbon, bir kiral karbon atomu ile birlikte yedi karbon atomu içerir. Tercih edilen bir yapılandırmada, çözücü olmayan sıvı heptan, heksan veya sikloheksandır.

Söz konusu buluşa göre, çöktürme adımında kullanılan bitkisel yağ/çözücü olmayan sıvı 20 oranı 1:1'den (v/v) ve tercihen 1:3'ten (v/v) büyüktür. Söz konusu yapılandırmaya göre, poliolefin içeren atık karışımı, geri dönüşüm çözücüsü içinde ağırlıkça %5 ila %30 aralığında bir konsantrasyondadır.

Söz konusu buluşa göre, geri kazanılacak poliolefinin çöktürülmesi, sıcak çözeltinin çözücü olmayan sıvı içerisine çözücü olmayan sıvının kaynama noktası sıcaklığında veya 25 bunun biraz altında damlatılması yoluyla gerçekleştirilir. Örneğin, çözücü olmayan sıvı olarak heptan kullanılırsa, çöktürme sıcaklığı 98°C veya altında olacaktır. Çöktürme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde, geri kazanılan poliolefin içinde hapsolan kalıntı çözücü miktarı artar.

30 Buluşun bir yapılandırmasına göre, poliolefinler çöktürme işleminden sonra oluşan karışımdan ayrıldığında, poliolefin parçacıklarının içinde ve yüzeyinde bir miktar çözücü kalabilir ve uzaklaştırılması için bunlar çözücü olmayan sıvı (non solvent) ile yıkanabilir ve iyice durulanabilir.

Söz konusu buluşa göre, kurutma prosesi ortamdan oksijeni uzaklaştırarak oksidasyon riskini azaltmak ve çözücü olmayan sıvının daha iyi şekilde uzaklaştırılmasını sağlamak için, inert atmosfer altında, isteğe bağlı olarak ısı ve/veya vakum altında gerçekleştirilir.

- 5 Örnek 1: Atık halıdan yüksek saflıkta polipropilenin ekstraksiyonu ve geri kazanılması.
- Pamuk, yün, jüt, PAN, PET, PU ve SBR içeren bir atık halı küçük parçalara ayrılmıştır. Söz konusu atık halıda polipropilenin geri dönüşüm prosesi bir çözdürme adımını, sıcak kaba filtreleme ve ardından sıcak ince filtrelemeyi, çöktürme adımını, çöktürülen polipropilenin ayrılması, iyice yıkanması ve kurutulması işlemlerini içerir.
- 10 Çözdürme adımında, kanola yağı içerisine ön işlemden geçirilmiş besleme stoğu malzemesinin gerekli bir miktarı yerleştirilmiştir. Karışım, geri akış altında 2 saat boyunca 185°C'de bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Filtreleme adımında, safsızlıkların (sırasıyla çözünmemiş kaba maddeler ve pigmentler) uzaklaştırılması için iki aşamalı filtreleme uygulanmıştır. Çözünmemiş kaba maddeleri uzaklaştırmak için kaba filtre
- 15 olarak gözenek boyutu 37 µm olan paslanmaz çelik bir elek kullanılmıştır. Sıcak ince filtreleme için 14,6 cm<sup>2</sup> aktif filtreleme alanına sahip bir filtreleme hücresi kullanılmıştır. Filtreleme hücresi esnek bir ısıtma bandı ile sarılmış ve filtrelemeden önce 190°C'ye ısıtılmıştır. Filtreleme hücresindeki pigmentlerin uzaklaştırılması için gözenek boyutu 0,2 µm olan bir PTFE membran kullanılmıştır. Çözelti, çöktürme için doğrudan heptan içine
- 20 filtrelenmiştir. Pigmentler, sıcak filtreleme sırasında PTFE membranı tarafından tutulmuş ve pigmentlerden arındırılmış polipropilen polimeri heptan içinde çöktürülmüştür. Çöktürme için, kanola yağının çözücü olmayan sıvıya oranı 1:3 v/v olarak seçilmiştir. Atık halı/kanola çözeltisi membrandan 98°C'de heptan içerisine filtrelenmiştir. Bundan sonra, geri kazanılan polipropilenin çözücü/çözücü olmayan sıvı (non solvent) karışımdan
- 25 ayrılması gerçekleştirilmiştir. Çöken polipropilen taneleri, kanola ve heptan karışımından izole edilmiştir. Daha sonra, elde edilen geri dönüştürülmüş polipropilen polimer iyice yıkanmış ve ardından 50°C'de bir fırında vakum altında (50 mbar) 5 saat kurutulmuştur. Çözücü/çözücü olmayan sıvı karışımının ayrılması için, prosesin sonunda çözücü/çözücü olmayan sıvı karışımı yeniden kullanılmak üzere döner bir buharlaştırıcı ile ayrılmış ve
- 30 prosesin çözücü geri kazanımı açısından etkinliği değerlendirilmiştir. Çözdürme prosesinde kullanılan kanola yağı miktarı 88,76 ml, geri kazanılan kanola yağı miktarı 87,04 ml ve geri kazanım verimi %98,06'dır. Çöktürme prosesinde kullanılan heptan miktarı 577,49 ml, geri kazanılan heptan miktarı 421,13 ml ve geri kazanım verimi

%78,12'dir. Atık içindeki polipropilen miktarı %80,75, geri kazanılan polipropilen miktarı %76,37 ve geri kazanım verimi %95'tir.

5 Çözücü olarak kanola yağı kullanılarak çözücü bazlı geri dönüşüm yoluyla elde edilen geri dönüştürülmüş polipropilenin, petrol bazlı ürünlerden yeni sentezlenmiş saf polipropilene benzer yapı ve bileşim gösterdiğini doğrulamak amacıyla kanola yağı, atık halı malzemesi, kaba filtre atığı, saf polipropilen ve geri dönüştürülmüş polipropilen polimerin analizi için bir FTIR spektrometre kullanılmıştır. Spektrumları elde etmek için 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  sinyal çözünürlüğüne sahip minimum 32 taramanın ortalaması alınmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları Şekil 1 ve Şekil 2'de sunulmuştur.

10 Saf polipropilen peletlerinin FTIR spektrumunda, 2950  $\text{cm}^{-1}$ , 2917  $\text{cm}^{-1}$ , 2866  $\text{cm}^{-1}$  ve 2838  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler C-H gerilmelerine atıfta bulunmuştur. 1376  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan güçlü pik,  $\text{CH}_3$  düzlem içi bükülmesine atıfta bulunurken, 1452  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tek yuvarlak pik, homopolimer polipropilende izole edilmiş  $-\text{CH}_2$ 'nin C-H asimetric deformasyon titreşimlerine karşılık gelmiştir. 1167  $\text{cm}^{-1}$ , 998  $\text{cm}^{-1}$ , 842  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, izotaktik  
15 polipropilen polimer için karakteristik titreşimlere atanabilir.

Halı atığının ve kaba filtre atığının kimyasal bileşiminin bu malzemelerin karışık yapısı nedeniyle tam olarak belirlenmesi mümkün olmamakla birlikte, pigmentlere, katkı maddelerine ve safsızlıklara atanan ve atık halı için 600 ile 1750  $\text{cm}^{-1}$  arasında  
20 gözlemlenen pikler geri dönüştürülmüş polipropilen polimerin spektrumunda kaybolmuş olup, bu da pigmentlerin ve katkı maddelerinin uygulanan sıralı filtreleme ile başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermiştir. Saf polipropilenin karakteristik pikleri esas olarak geri dönüştürülmüş polipropilenin FTIR spektrumunda gözlenmiştir. Ek olarak, geri dönüştürülmüş polipropilen polimerin FTIR spektrumu, geri dönüştürülmüş polipropilenin  
25 çözücünden (kanola yağı) arınmış olduğunu doğrulamıştır, çünkü esas olarak karbonil pikine karşılık gelen 1742  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik olmak üzere kanola yağının sinyalleri, geri dönüştürülmüş polipropilen polimerin spektrumunda gözlenmemiştir.

30 Örnek 2: Çözücü olarak kanola yağı ve çözücü olmayan sıvı (non solvent) olarak heptanın kullanıldığı polipropilen ve polietilen karışımından polimerlerin seçici olarak çözülmesi ve geri kazanılması.

Mevcut buluş, bir plastik karışımından hem polietilen hem de polipropilenin geri kazanılması için bir yöntem sağlamaktadır. Atık hem polietilen hem de polipropilen

içerdiğinden, polietilen öncelikle 155°C'de bitkisel yağ içinde çözünür ve çözünmeyen polipropilen filtrelendir. Yukarıda bahsedilen prosesler, çözünmüş polipropilenin geri kazanılması için kullanılmakta olup, burada söz konusu proses, her filtredeki gözenek boyutlarının kademeli olarak azaltılması yoluyla sıralı filtreler kullanılarak polietilenin ileri
   
5 düzeyde saflaştırılmasını, filtrelenen ve saflaştırılan çözeltilerin bitkisel yağ çözen heptan içine çöktürülmesi yoluyla bitkisel yağın filtrelenen ve saflaştırılan polietilenden ayrılmasını, çöktürülen ayrılması ve iyice yıkanmasını ve geri dönüştürülmüş polietilenin kurutulmasını içerir. Bundan sonra polietilen içermeyen kalıntı atık, polipropilenin geri kazanılması için 185°C'de ısıtılarak kanola yağında çözülür. Polipropilenin çözülmesini
   
10 takiben, polipropilen geri kazanım prosesi boyunca filtreleme, çöktürme, ayırma, yıkama ve kurutma prosedürleri gerçekleştirilir.

Polietilen ve polipropilen, kimyasal yapıları bakımından oldukça basit olup, sadece kovalent bağlarla bağlanmış karbon ve hidrojen atomlarından oluşur ve bu durum Şekil 3 ve Şekil 4'te görüldüğü gibi FTIR spektrumunda az sayıda sinyal ile sonuçlanır. Saf polietilenin FTIR spektrumunda, 2919 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup> ve 718 cm<sup>-1</sup>'de yer alan
   
15 karakteristik pikler gözlemlenir. 2919 ve 2850 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla -CH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik gerilmelerine atanır; 1464'teki pik ise -CH<sub>2</sub>'nin bükülme titreşimine ve 730 cm<sup>-1</sup> ise -CH<sub>2</sub> salınmasına karşılık gelir. Geri dönüştürülmüş polietilenin spektrumunda gözlemlenen pikler, saf polietilenin karakteristik pikleriyle aynı olmuştur, bu da uygulanan
   
20 geri dönüştürme prosesi ile elde edilen geri dönüştürülmüş polietilenin saf polietilen ile aynı olduğunu ve saf halde (polipropilen ve kullanılan bitkisel yağdan arındırılmış) olduğunu göstermiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'e atıfla, saf polipropilen peletlerinin FTIR spektrumunda, 2950 cm<sup>-1</sup>, 2917 cm<sup>-1</sup>, 2866 cm<sup>-1</sup> ve 2838 cm<sup>-1</sup>'deki pikler C-H gerilmelerine atıfta bulunmuştur. 1376 cm<sup>-1</sup>'de yer alan güçlü pik, CH<sub>3</sub> düzlem içi
   
25 bükülmesine atıfta bulunurken, 1452 cm<sup>-1</sup>'deki tek yuvarlak pik, homopolimer polipropilende izole edilmiş -CH<sub>2</sub>'nin C-H asimetrik deformasyon titreşimlerine karşılık gelmiştir. 1167 cm<sup>-1</sup>, 998 cm<sup>-1</sup>, 842 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, izotaktik polipropilen için karakteristik titreşimlere atanmıştır. Geri dönüştürülmüş polipropilenin spektrumunda gözlemlenen pikler, saf polipropilenin karakteristik pikleriyle aynı olmuştur, bu da uygulanan geri
   
30 dönüştürme prosesi ile elde edilen geri dönüştürülmüş polipropilenin saf polipropilen ile aynı olduğunu ve saf halde (polietilenden ve kullanılan bitkisel yağdan arındırılmış) olduğunu göstermiştir.

Örnek 3: Çözücü olmayan sıvının farklı sıcaklıklarında ekstrakte edilmiş polipropilenin
   
35 çöktürülmesi.

Saf polipropilen peletleri 185°C'de kanola yağı içinde %5 (w/v) oranında çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler, polipropileni çöktürmek için 7°C, 24°C ve 98°C'de heptan içine damlatılmıştır. Kanola yağı/heptan oranı söz konusu deneylerde 1:3 (v/v) olmuştur. Sıcak karışım kaynama noktasında heptan içine döküldüğünde, karışım ilk başta berrak ve şeffaf olmuştur. Ancak yavaş yavaş soğutulduğunda ve sıcaklık 80°C'ye yaklaştığında, polipropilen yavaş yavaş katılaşmaya başlayınca çözelti bulanıklaşmaya başlamıştır. Karışımın sıcaklığı yaklaşık 80°C'nin altına düştüğünde, bu bulanık durum daha belirgin hale gelmiştir. Ancak aynı sıcak çözelti 24°C'de heptan içerisine döküldüğünde, karışımın nihai sıcaklığı 65°C'yi aşmamış ve çözelti dökülür dökülmez çökme gözlenmiştir. Benzer şekilde, sıcak çözelti 7°C'de heptan içerisine döküldüğünde hemen çökme gözlenmiştir. Heptanın başlangıç sıcaklığı, ayrı çöktürme denemelerinde oda sıcaklığında veya daha düşük olduğunda, elde edilen polipropilen ürünleri, daha yüksek hapsolmuş kanola yağı içeriğine işaret eden sarımsı bir renge sahip olmuştur. Bu aynı zamanda Şekil 5, 6 ve 7'de görüldüğü gibi FTIR analizi ile de doğrulanmıştır. 1743 cm<sup>-1</sup>'deki pik, polimerde hapsolmuş kanola yağı varlığını gösterecek şekilde 7°C'de çöken geri dönüştürülmüş polipropilen polimerin spektrumunda görünürken, 24°C çöktürme sıcaklığında elde edilen polipropilen numunesinde azalmış ve 98°C çöktürme sıcaklığında elde edilen polipropilen numunesinde tamamen kaybolmuştur. Geri kazanılan polipropilen üründe kalan kalıntı çözücü (kanola yağı) miktarının, çöktürme öncesinde ısıtılmış heptan (98°C'ye kadar) kullanılarak gerçekleştirildiğinde meydana gelen yavaş katılaşma ve kristalleşme ile azaldığı sonucuna varılabilir. Bu, nihai polipropilen ürünündeki kalıntı çözücü azaltmak için önemli bir adımdır.

Örnek 4: Çözünmüş polipropilenin çeşitli çözücü – çözücü olmayan sıvı oranlarında çöktürülmesi.

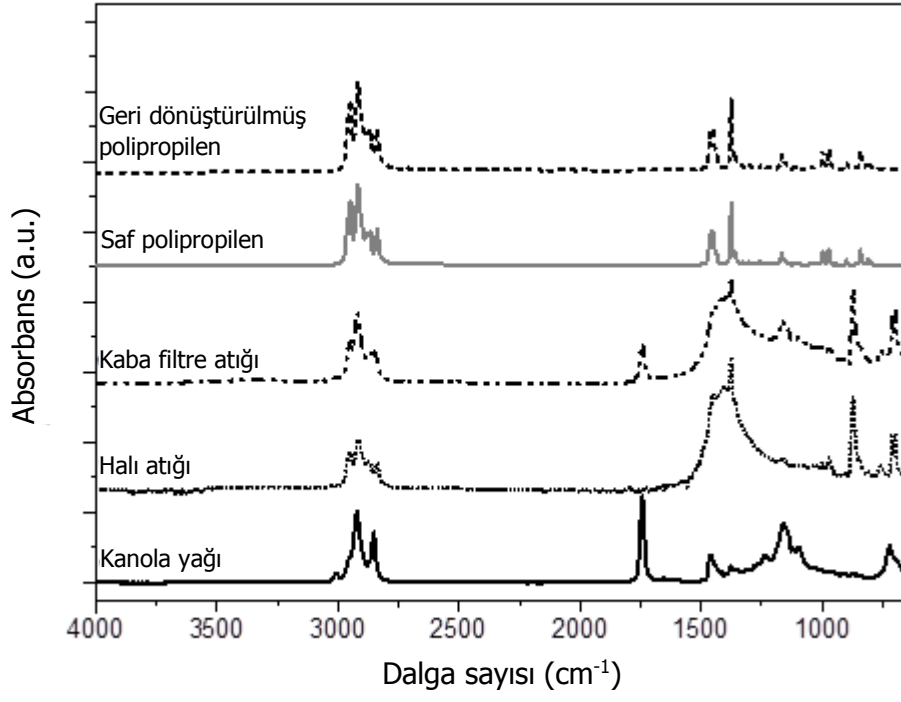
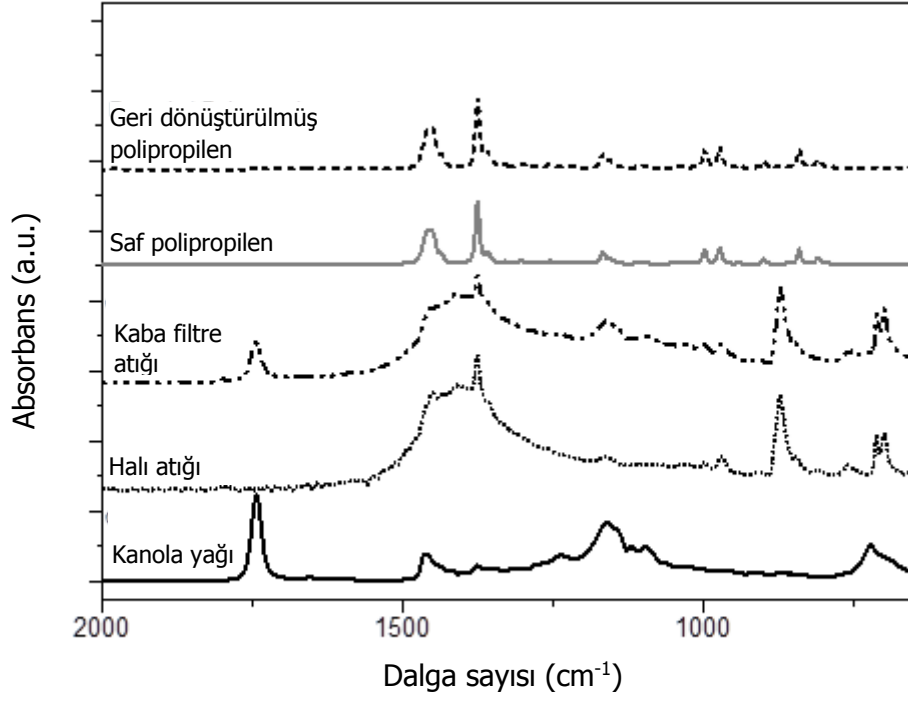
Saf polipropilen peletleri 185°C'de kanola yağı içerisinde %5 (w/v) oranında çözülmüştür. Çözücü-çözücü olmayan sıvı oranları 1:3, 1:5 ve 1:10 (v/v) olarak değiştirilerek gerçekleştirilen üç ayrı deneyde elde edilen çözeltiler 98°C'de heptan içine damlatılmıştır. Çözücü-çözücü olmayan sıvı oranları değiştirilerek elde edilen geri dönüştürülmüş polipropilen polimerlerin FTIR spektrumu, Şekil 8'de görüldüğü gibi hiçbir kalıntı kanola yağı belirtisi göstermemiştir (1743 cm<sup>-1</sup>'deki pik görünür değildir).

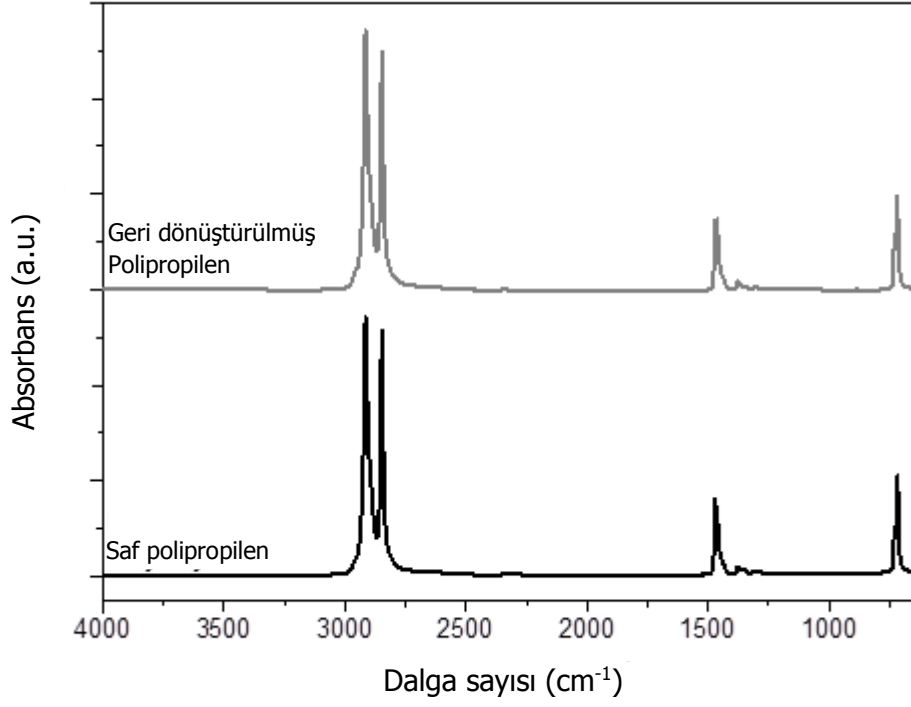
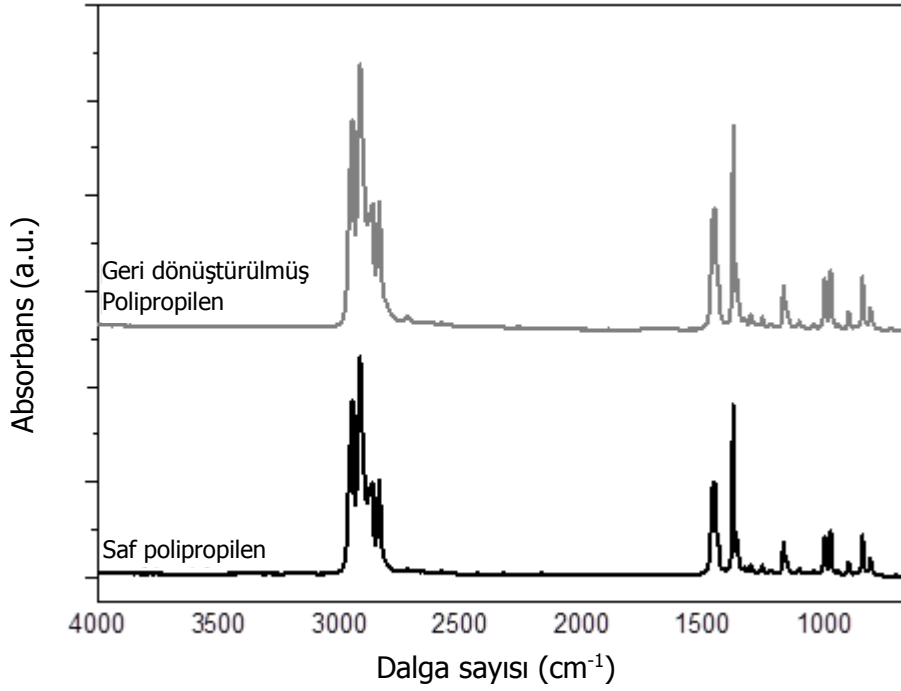
Örnek 5: Nihai polipropilenin geri akış altında kaynayan heptan içinde yıkanması.

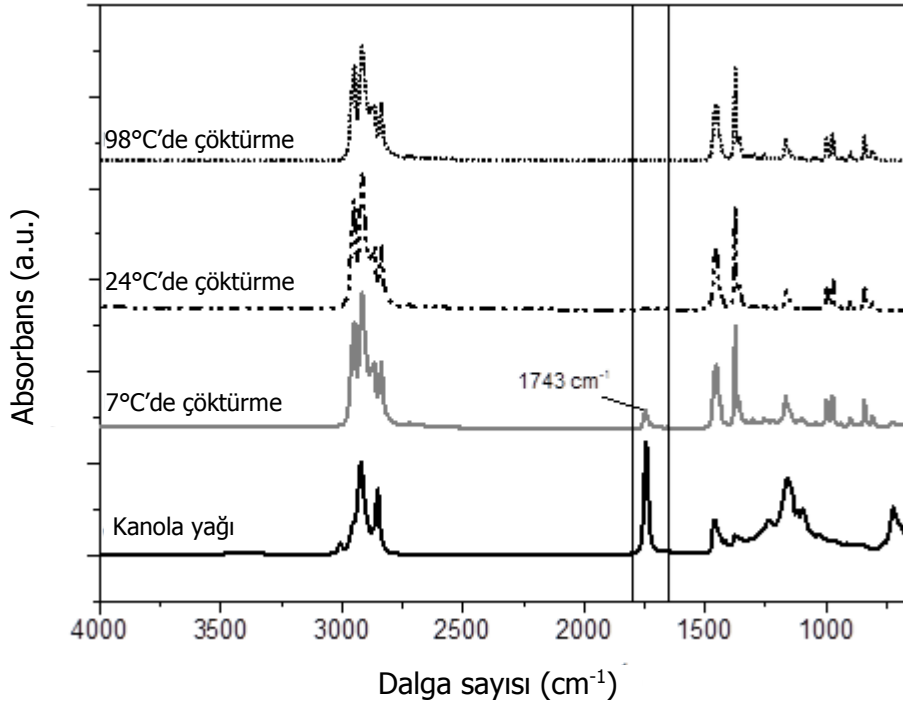
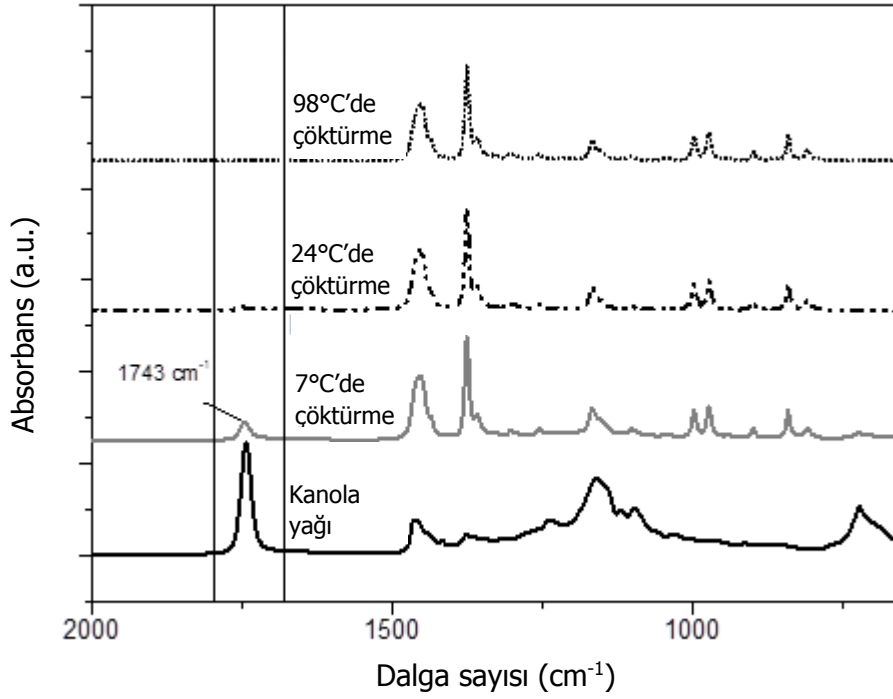
Saf polipropilen peletleri 185°C'de kanola yağı içerisinde %5 (w/v) oranında çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler, polipropileni çöktürmek için 24°C'de heptan içine damlatılmıştır. Nihai polipropilen, 2 saat boyunca geri akış altında kaynayan heptan içinde yıkanmıştır. Polipropilenin ilk halinin bu koşullar altında yıkanan polipropilenden daha sarımsı olduğu gözlenmiştir. Geri akış altında kaynayan heptan içinde yıkama, kalan kalıntı kanola yağını polipropilen polimerinden ekstrakte etmiş ve uzaklaştırmıştır.

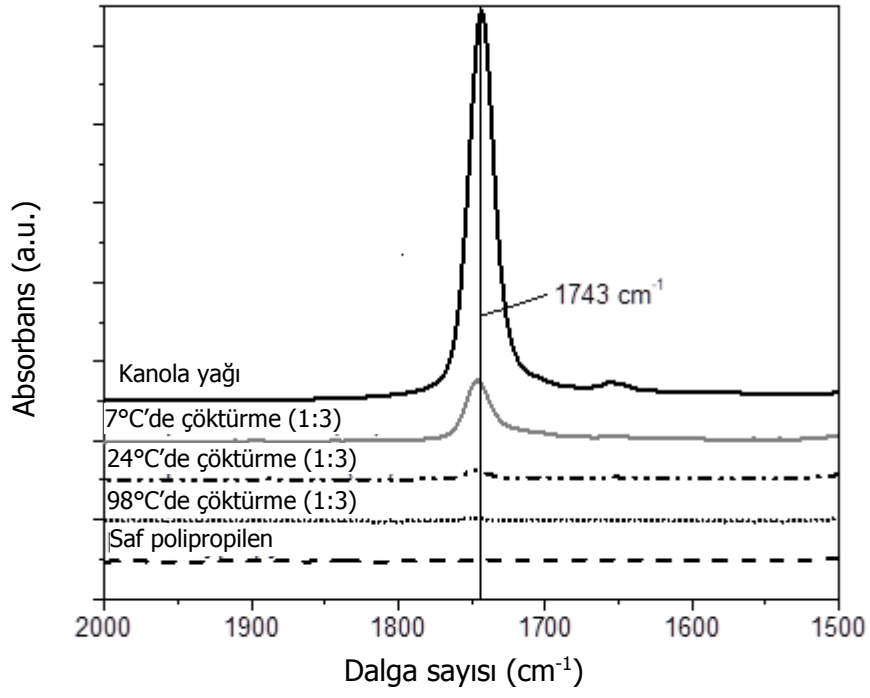
Bir yöntemi ve/veya bir çözücü-çözücü olmayan sıvı kombinasyonunu içeren koruma istenen buluş, aşağıdaki avantajları sağlamaktadır:

- 10 - Hızla azalan atık depolama alanlarının korunması
- fosil yakıtlara olan talebin azaltılması
- homojen olmayan plastik bazlı atıkların işlenmesi
- çevreye duyarlı olurken geri kazanım performansı sunması
- halı malzemelerinin geri kazanılması için ekonomik ve çevresel bir yol sağlanması
- 15 - bir polimerler karışımından çok sayıda polimerin ayrılması

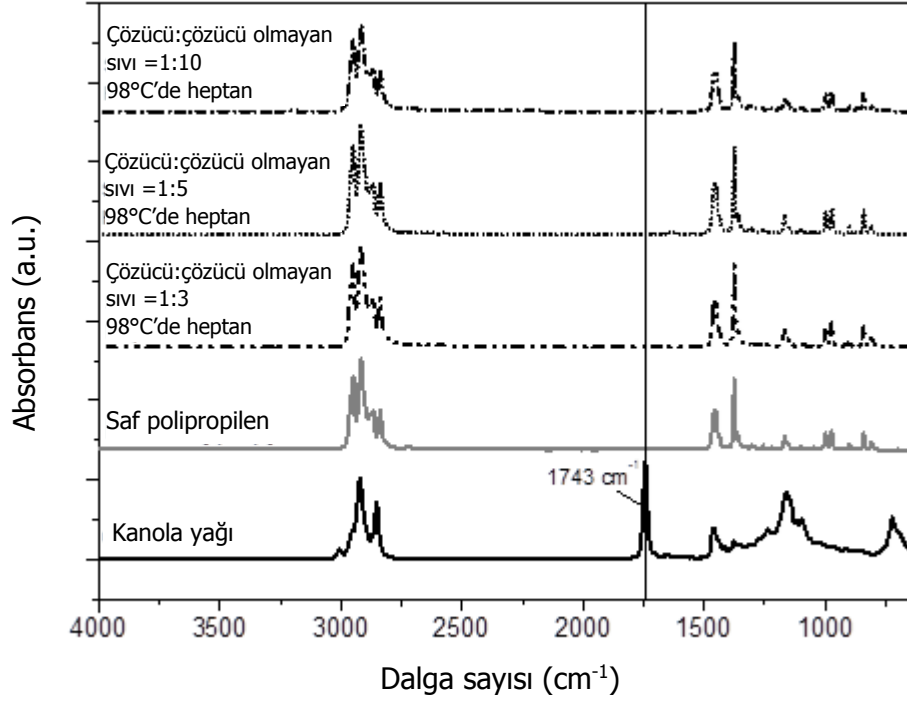
**ŞEKİL 1****ŞEKİL 2**

**ŞEKİL 3****ŞEKİL 4**

**ŞEKİL 5****ŞEKİL 6**



ŞEKİL 7



ŞEKİL 8