

**ORGANOSİLAN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  
DOĞAL ZEOLİTİN TERPENLERİN DİMERLEŞME  
REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİVİTESİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF  
ORGANOSILANE-MODIFIED NATURAL ZEOLITE IN  
DIMERIZATION REACTIONS OF TERPENES**

**BENSU ÖZYAĞCI**

**Prof. Dr. ABDÜLKERİM KARABAKAN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum tüm eserleri kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/07/2015

BENSU ÖZYAĞCI



## ÖZET

# ORGANOSİLAN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL ZEOLİTİN TERPENLERİN DİMERLEŞME REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİVİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

**Bensu ÖZYAĞCI**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN**

**Temmuz 2015, 75 sayfa**

Artan petrol fiyatları ve azalan fosil yakıt kaynakları, bu yakıtlara alternatif olabilecek yeni yakıtların üretilmesi konusundaki araştırma-geliştirme çalışmalarının hız kazanmasına neden olmuştur. Bu kapsamda akla gelen ilk alternatif biyodizeldir. Biyodizele ek olarak doğal kaynaklardan elde edilen terpen bileşiklerinin polimerik reçineler ve kil türü bazı malzemeler kullanılarak dimerleştirilmesi ve elde edilen dimerik maddelerin yakıt katkı maddesi olarak kullanılması da bir başka alternatiftir. Tez kapsamında yapılan çalışmanın ilk bölümünde, ülkemizde bol miktarda bulunan doğal zeolit Klinoptilolit, organosilan bileşikleri kullanılarak asidik aktif guruplar içerecek şekilde modifiye edilmiştir. İkinci bölümde ise, ilk kısımda elde edilen katalizörler; kamfen, pinen ve limonen gibi doğal terpen bileşiklerinin dimerleşme reaksiyonunda katalitik aktivitesi araştırılmış ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Zeolit, organosilan, terpen, dimerleşme, yakıt katkı maddesi.*

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES OF ORGANOSILANE-MODIFIED NATURAL ZEOLITE IN THE DIMERIZATION REACTIONS OF TERPENES

Bensu ÖZYAĞCI

Master's Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN

July 2015, 75 pages

The increment of petroleum prices, and the decrease in fossil fuel resources resulted with a rapid improvement of research and development studies for alternative fuel sources. For this concern, the first alternative fuel is biodiesel. In addition to biodiesel, dimerization of terpene compounds derived from natural resources by using polymer resins and clays and usage of the dimer products as fuel additives is another alternative. Within the scope of this thesis, firstly the natural zeolite Clinoptilolite, which is widely found in our country, is modified with organosilane compounds in order to obtain acidic active sites. Secondly, the catalysts developed in the first section of the thesis are used as catalysts for the dimerization reactions of natural terpene compounds such as camphene, pinene and limonene and their activities and optimum reaction conditions are determined.

**Keywords:** *Zeolite, organosilane, terpene, dimerization, fuel additive.*

## TEŞEKKÜR

Bana laboratuvarının kapılarını sonuna kadar açan, lisans dönemimden itibaren, bilimsel birikiminden faydalanmamın yanı sıra, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim ve yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN'a minnettarım.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren Doç. Dr. Murat AKGÜL'e ve gerektiğinde yardımlarını esirgemeyen ve beraber paylaştığımız keyifli laboratuvar ortamı için Arş. Gör. Volkan ŐAHİN'e, bu süreç boyunca beni yalnız bırakmayan Arş. Gör. Burak TAVŐANLI ve Seda ÇINAR'a teşekkür ederim.

564 ve 1408 no.'lu projeler ile finansal olarak bu tezin tamamlanmasında desteği bulunan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne ayrıca teőekkürlerimi sunarım.

Son olarak, Şimdiye kadar verdiğim her kararın arkasında durarak benden desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama ve kardeşime çok teşekkür ederim.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|            |           |
|------------|-----------|
| <b>μ</b>   | Mikro     |
| <b>mL</b>  | Mililitre |
| <b>M</b>   | Molar     |
| <b>gal</b> | Galon     |
| <b>g</b>   | Gram      |

### Kısaltmalar

|              |   |
|--------------|---|
| <b>BET</b>   | Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı        |
| <b>BJH</b>   | Barrett-Joyner-Halenda                    |
| <b>BTU</b>   | British Termal Unit                       |
| <b>DTA</b>   | Diferansiyel Termal Analiz                |
| <b>EDXs</b>  | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi   |
| <b>FT-IR</b> | Fourier-Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi |
| <b>GC-MS</b> | Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi   |
| <b>JP-10</b> | Jet Propellant-10                         |
| <b>NMR</b>   | Nükleer Manyetik Rezonans                 |
| <b>TGA</b>   | Termogravimetrik Analiz                   |
| <b>XRD</b>   | X-Işını Kırınımı                          |

# İÇİNDEKİLER

|   |     |
|---|-----|
| ÖZET .....  | i   |
| ABSTRACT .....  | ii  |
| TEŞEKKÜR .....  | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....   | iv  |
| İÇİNDEKİLER.....  | v   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | vii |
| TABLolar DİZİNİ .....   | x   |
| 1. GİRİŞ.....   | 1   |
| 2. GENEL BİLGİLER .....   | 2   |
| 2.1. Gözenekli Malzemelerin Geliştirilmesi .....                            | 2   |
| 2.1.1. Doğal Zeolitlerden Sentetik Zeolitlere Geçiş Süreci .....            | 2   |
| 2.2. Zeolitler .....  | 3   |
| 2.2.1. Zeolitleri Oluşturan Birim Hücreler ve Örgü Yapısı .....             | 4   |
| 2.3. Zeolitlerin Modifikasyonu .....  | 7   |
| 2.3.1. Post-Modifikasyon Yöntemleri .....                                   | 7   |
| 2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....                                     | 10  |
| 2.5. Klinoptilolit .....  | 10  |
| 2.6. Biyokütle ve Biyo-Yakıtlar .....                                       | 12  |
| 2.6.1. Terpenler .....  | 15  |
| 2.6.2. Terpenlerden Yakıt Katkı Maddelerinin Katalitik Olarak Üretimi ..... | 19  |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....   | 20  |
| 3.1. Zeolit Örneği.....   | 20  |
| 3.1.1. Klinoptilolit Örneklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu .....    | 20  |
| 3.1.2. Zeolit Örneklerinin Modifikasyonu .....                              | 20  |
| 3.1.2.1. Zeolitin Dealüminasyonu .....                                      | 20  |
| 3.1.2.2. Zeolit Yüzeyine Organosilan Bileşiğinin Bağlanması.....            | 20  |
| 3.1.2.3. Merkapto (-SH) Fonksiyonel Gruplarının Oksidasyonu .....           | 20  |
| 3.1.3. Modifiye Edilmiş Klinoptilolit Örneklerinin Karakterizasyonu.....    | 21  |
| 3.2. Modifiye Edilmiş Klinoptilolitin Katalitik Uygulamaları .....          | 22  |
| 3.2.1. Katalitik Testler .....  | 22  |
| 3.2.1.1. Kamfenin Dimerleşme Reaksiyonu .....                               | 22  |



|   |    |
|---|----|
| 3.2.1.2. $\alpha$ -Pinenin Dimerleşme Reaksiyonu .....                    | 22 |
| 3.2.1.3. Limonenin Dimerleşme Reaksiyonu .....                            | 23 |
| 3.2.2. Reaksiyon Sonrası Ürünlerin Analizi .....                          | 23 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....  | 24 |
| 4.1.Modifiye Edilmiş Klinoptilolit'in Karakterizasyonu .....              | 24 |
| 4.1.1. X-Işını Kırınımı Analizi.....                                      | 24 |
| 4.1.2. Yüzey Alanı ve Por Büyüklüğü Analizi.....                          | 25 |
| 4.1.3. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi .....                    | 25 |
| 4.1.4. Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları ..... | 27 |
| 4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi.....                       | 28 |
| 4.1.6. <sup>27</sup> Al MAS Nükleer Manyetik Rezonans .....               | 29 |
| 4.2. Terpenlerin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonları .....                 | 30 |
| 4.2.1. Kamfenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu .....                     | 33 |
| 4.2.2. $\alpha$ -Pinenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu .....            | 37 |
| 4.2.3. Limonenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu.....                     | 42 |
| 5. SONUÇLAR .....   | 58 |
| 6. KAYNAKLAR.....   | 49 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 61 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1. Terpenlerin dimerleşme reaksiyonu ve yüksek yoğunluklu yakıt katkı maddelerinin eldesi. ....  | 1  |
| Şekil 2.1. Silisyum ve alüminyum atomlarının oksijen atomları ile çevrenmesi ile oluşan karakteristik zeolit yapısı .....  | 4  |
| Şekil 2.2. Zeolit örgü yapısı. ....  | 5  |
| Şekil 2.3. Zeolit yüzeyindeki Lewis ve Bronsted asit merkezleri .....  | 5  |
| Şekil 2.4. Zeolit kafes yapı birimleri ve bağlanmaları.....  | 6  |
| Şekil 2.5. Farklı bağlanmalar ile oluşan zeolit türleri.....   | 6  |
| Şekil 2.6. Klinoptilolit kristal örgü yapısı .....   | 11 |
| Şekil 2.7. İzopren molekül yapısı.....   | 15 |
| Şekil 2.8. (a) $\alpha$ -pinen, (b) kamfeneve (c) limonen molekül yapıları .....   | 16 |
| Şekil 2.9. $\alpha$ -pinenden elde edilen ürünlerin oluşum mekanizmalarının genelleştirilmiş gösterimi .....   | 17 |
| Şekil 2.10. JP-10 molekül yapısı .....   | 19 |
| Şekil 3.1. Zeolit modifikasyon aşamalarının şematik gösterimi. ....  | 21 |
| Şekil 4.1. Zeolit örneklerinin XRD deseni: (a) Modifiye edilmiş zeolit (A-CL- SO <sub>3</sub> H), (b) Doğal klinoptilolit (CL), (c) Dealümine edilmiş zeolit (A-CL).....   | 24 |
| Şekil 4.2. Zeolit örneklerinin IR spektrumları. (a) A-CL-SH, (b) A-CL, (c) A-CL-SO <sub>3</sub> H .....  | 26 |
| Şekil 4.3. Zeolit örneklerinin termal analiz sonuçları: (a) A-CL-SO <sub>3</sub> H, (b) Doğal zeolit (CL). ....  | 27 |
| Şekil 4.4. Organosilan bileşiği ile modifiye edilmiş klinoptilolit örneğine ait EDX spektrumu.....   | 28 |
| Şekil 4.5. <sup>27</sup> Al MAS NMR Spektrumu: (a) Doğal zeolit, (b) 500°C'de kalsine edilmiş zeolit örneği. ....  | 29 |
| Şekil 4.6. Katalitik dimerleşme reaksiyonuna ait örnek GC kromatogramı .....   | 30 |
| Şekil 4.7. Katalitik dimerleşme reaksiyonlarında elde edilen dimerlere ait GC kromatogramı ve kütle spektrumu .....  | 31 |
| Şekil 4.8. Katalitik dimerleşme reaksiyonlarına ait örnek dimer yapıları [135]. ....   | 32 |
| Şekil 4.9. (a) Kamfenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b) $\alpha$ -pinen, (c) trisiklen, (d) limonen (e) $\alpha$ -terpinen, (f) $\gamma$ -terpinen, (g) izoterpinolen, (h) terpinolen, (i) p-simen, (j) menten..... | 33 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.10. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki kamfen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.....   | 34 |
| Şekil 4.11. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin sıcaklıkla değişimi.....  | 34 |
| Şekil 4.12. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki kamfen dönüşümünün süre ile değişimi.....   | 35 |
| Şekil 4.13. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun süre ile değişimi.....   | 36 |
| Şekil 4.14. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun katalizör miktarı ile değişimi.....  | 36 |
| Şekil 4.15. (a) $\alpha$ -pinenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b) kamfen, (c) trisiklen, (d) limonen (e) $\alpha$ -terpinen, (f) $\gamma$ -terpinen, (g) izoterpinolen, (h) terpinolen, (i) p-simen, (j) menten..... | 37 |
| Şekil 4.16. $\alpha$ -pinenin dimerleşme reaksiyonunda $\alpha$ -pinen dönüşümünün sıcaklıkla olan değişimi.....  | 38 |
| Şekil 4.17. $\alpha$ -pinenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin sıcaklıkla değişimi.....   | 39 |
| Şekil 4.18. $\alpha$ -pinen dimerleşme reaksiyonundaki $\alpha$ -pinen dönüşümünün süre ile değişimi.....   | 40 |
| Şekil 4.19. $\alpha$ -pinen dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun süre ile değişimi.....  | 40 |
| Şekil 4.20. $\alpha$ -pinen dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun katalizör miktarı ile değişimi.....   | 41 |
| Şekil 4.21. (a) Limonenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b) $\alpha$ -terpinen, (c) $\gamma$ -terpinen, (d) izoterpinolen, (e) terpinolen, (f) p-simen, (g) menten.....  | 42 |
| Şekil 4.22. Limonenin dimerleşme reaksiyonundaki limonen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.....   | 43 |
| Şekil 4.23. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda dimer veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.....  | 43 |
| Şekil 4.24. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda limonen dönüşümünün süre ile değişimi.....   | 44 |
| Şekil 4.25. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda dimer oluşumunun süre ile değişimi.....  | 45 |
| Şekil 4.26. Limonenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin katalizör miktarı  |    |

|   |    |
|---|----|
| ile değişimi.....   | 45 |
| şekil 4.27. Dimerleşme reaksiyonlarında katalizörün tekrar kullanılabilirliğine bağlı olarak dimer veriminin değişimi. .... | 46 |

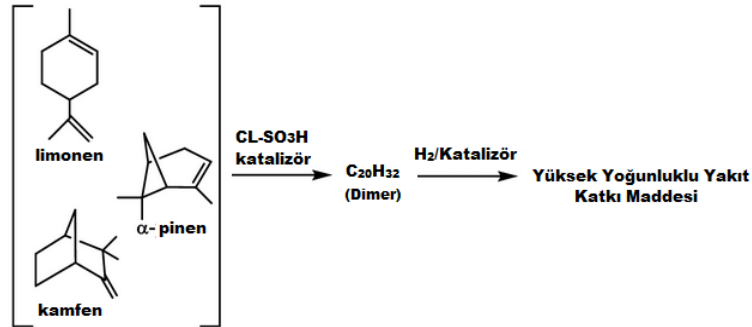
## TABLolar DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Tablo 2.1. Klinoptilolit'in kimyasal bileşenleri.....   | 11 |
| Tablo 2.2. Petrol ve alternatif yakıt kaynakları, ürünleri, avantajları ve<br>dezavantajları..... | 14 |
| Tablo 4.1. Zeolit örneklerinin fiziksel özellikleri.....  | 25 |

# 1. GİRİŞ

Merkapto grubu içeren organosilan bileşiği ile Klinoptilolit'in modifikasyonu, karakterizasyonu ve elde edilen modifiye zeolitlerin terpenlerin dimerleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin araştırılması sunulan çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Tez kapsamında ilk olarak doğal zeolit Klinoptilolit, literatürde yer alan sentetik zeolitlerin merkapto grubu içeren organosilan bileşikleriyle modifikasyonunda kullanılan yöntemlerle modifiye edilmiştir. İkinci adımda yüzeyinde merkapto grupları bulunan zeolit modifiye edilerek sülfonik asit grupları oluşturulmuştur. Hazırlanan bu katalizörler çeşitli analiz yöntemleri ile (XRD, FTIR, EDXs, <sup>27</sup>Al MAS NMR, BET) karakterize edilmiştir. Bu analizler sonucunda, modifiye zeolitlerin sahip oldukları fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Bu özellikler, katalitik testlerde elde edilen sonuçların yorumlanması sırasında sebep↔sonuç ilişkilerinin kurulmasında kullanılmıştır. Üçüncü adımda ise, hazırlanan modifiye zeolitler çeşitli terpenlerin dimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılarak katalitik aktiviteleri belirlenmiştir (Şekil 1.1).

Klinoptilolit, sahip olduğu üç boyutlu kanal sistemi, büyük gözenek boyutu ve yüksek Si/Al oranının sağladığı yüksek ısısal kararlılık nedeniyle, organik reaksiyonlarda reaksiyona giren moleküllerin kanallar içinde kolayca hareket ederek aktif merkezlerle etkileşmesi ve aynı şekilde oluşan ürünlerin kanallardan kolayca çıkabilmesini sağlamasının yanısıra, gerektiğinde reaksiyon sırasında yüksek sıcaklığa çıkılabilmesi gibi birçok gereksinime cevap verebilecek yapıdadır. Bu özelliklerinden dolayı, çalışma kapsamında ülkemizde bol miktarda bulunan ve ucuz olan doğal zeolit Klinoptilolit'in kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 1.1. Terpenlerin dimerleşme reaksiyonu ve yüksek yoğunluklu yakıt katkı maddelerinin eldesi.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Gözenekli Malzemelerin Geliştirilmesi

Doğal zeolitler ilk olarak 1756 yılında keşfedilmiştir. 19. Yüzyıl boyunca, doğal zeolitlerin mikrogözenekli yapısı, adsorpsiyon ve iyon değişimindeki kullanılabilirliği tam olarak anlaşılammıştır. 19. Yüzyılın sonuna doğru; doğal zeolitlerin jeotermal olarak oluşumu taklit edilerek, düşük Si/Al oranlı zeolitlerin hidrotermal olarak sentezlenmesinin ardından, 20. ve 21. Yüzyıllarda zeolit endüstrisinde hızlı bir gelişme kaydedilmiştir.

#### 2.1.1. Doğal Zeolitlerden Sentetik Zeolitlere Geçiş Süreci

İlk mikrogözenekli alüminosilikat, doğal zeolit *stilbit*, 1756 yılında İsveçli mineralojist Cronstedt tarafından keşfedilmiştir [1]. 1777'den 1800'lü yıllara kadar çeşitli zeolit minerallerine ait adsorpsiyon özellikleri, tersinir katyon değişimi ve dehidrasyon özellikleri tanımlanmıştır. 1862 yılında, St. Clarie Deville tarafından ilk hidrotermal zeolit (*levynit*) sentez yöntemi geliştirilmiştir [2].

1896'da Friedel, dehidrate zeolitlerin süngerimsi bir yapıda olduğu ve alkol, benzen ve kloroform gibi sıvıları emdiği düşüncesini öne sürmüştür [3]. 1909 yılında Grandjean, dehidrate *şabazit*'in amonyak, hava, hidrojen ve bazı diğer molekülleri adsorplayabildiğini gözlemlemiştir [4]. İlk moleküler elek etkisi, 1925 yılında Weigel ve Steinhoff tarafından bildirilmiştir [5]. Yapılan çalışmada, şabazit kristalleri su, metil alkol, etil alkol ve formik asidi kolaylıkla adsorplarken, aynı etki aseton, eter ve benzende görülmemiştir.

1927'de Leonard ilk defa X-ışını kırınımını mineral sentezinde kullanmıştır [6]. Taylor ve Pauling ilk defa zeolit minerallerinin tek-kristal (single-crystal) yapılarını tanımlamışlardır. Böylelikle 1930'lu yılların ortasında gelindiğinde literatürde zeolit minerallerine ait iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerin yanı sıra birçok zeolit sentez yöntemleri geliştirilmiştir [7, 8].

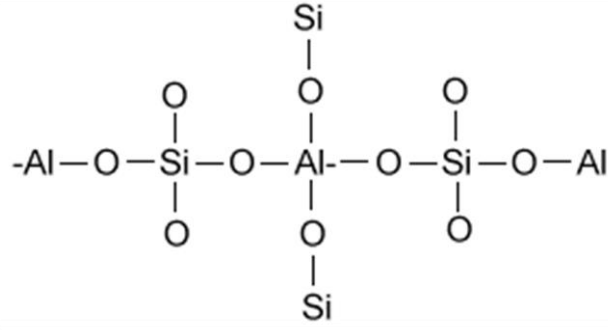
Doğal zeolit kaynakları endüstrideki büyük talep açığını kapatamayacağından, doğal zeolitler yerine sentetik zeolitlerin kullanımı bir gereklilik haline gelmiştir. 1940'lı yılların sonuna gelindiğinde, bilim insanları sentetik zeolitlerin büyük miktarlarda üretimi için araştırmalara başlamışlardır. İlk olarak düşük-silika zeolitler sentezlenmiştir. Düşük-sıcaklık hidrotermal tekniklerin uygulanması ile zeolitlerin endüstriyel olarak üretimi kolaylaştırılmıştır. 1954 yılının sonunda, Zeolit Y, Zeolit A ve Zeolit X endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır [9]. Bunun ardından, Amerika Birleşik Devletleri'nde Linde, UCC, Mobil ve Exxon gibi şirketler, doğal zeolitlerin oluşum basamaklarını sentez yöntemi olarak referans almış ve orta Si/Al oranlı (Si/Al = 2-5) bir dizi zeolit (NaY, mordenit, Zeolit L, eriyonit, şabazit, klinoptilolit vb.) sentezlemişlerdir. Üretilen bu zeolitler, gaz saflaştırma ve ayırma, petrol rafinerileri ve petrokimya, iyon değişimi gibi birçok alanda uygulanmaya başlanmıştır. Endüstrinin ihtiyacına uygun olarak üretilen yüksek-silika zeolitler, Zeolit Beta ve ZSM-5, 1967-1969 yıllarında Mobil Oil tarafından geliştirilmiştir [10].

1980'lerden günümüze kadar moleküler elekler için pek çok yeni bileşen ve yapılar keşfedilmiştir. Öncelikli olarak, yüksek-silika ZSM-5'in sentezi ve uygulamaları olmak üzere yeni yüksek-silika zeolit türleri sentezlenmiştir. Bunlara ek olarak, örneğin alüminofosfat tabanlı moleküler elek ailesi (SAPO, MeAPO, MeAPSO, EIAPSO ve EIAPSO) gibi zeolit tabanlı birçok farklı malzeme geliştirilmiştir [11-18].

## **2.2. Zeolitler**

Zeolitler, hem doğada bulunan hem de sentetik olarak üretilebilen, mikrogözenekli, kristal yapıya sahip alüminosilikat iskeleti olan oksit yapılarıdır. Zeolitler, dört oksijen atomunun silisyum veya alüminyum atomunu çevrelemesiyle oluşan tetrahedrallerin oksijen köprüleri ile bağlanması sonucu oluşan kovalent karakterli örgü yapılarıdır (Şekil 2.1).





Şekil 2.1. Silisyum ve alüminyum atomlarının oksijen atomları ile çevrenmesi ile oluşan karakteristik zeolit yapısı.

IUPAC tarafından zeolitler için tanımlanan genel gösterim aşağıdaki gibidir [19];

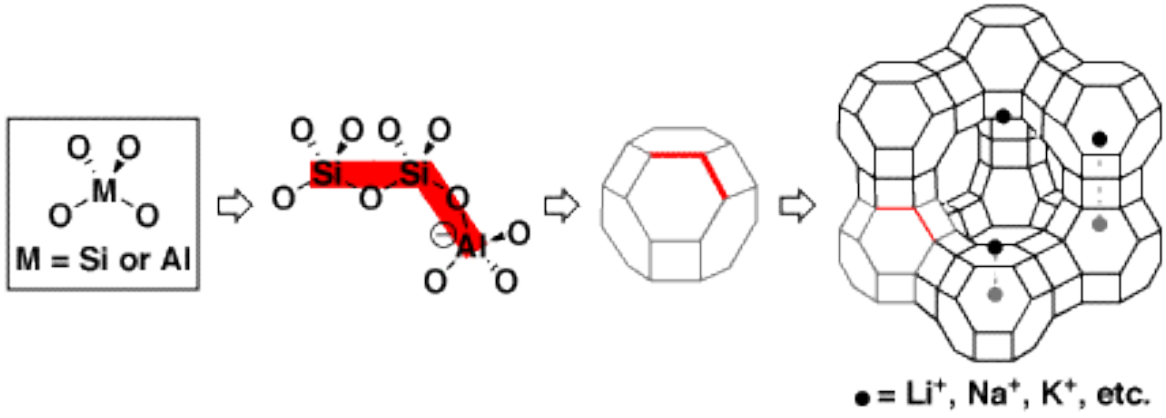


Burada, konuk türler düz çizgi,  $| |$ , içerisinde ve konak olan örgü yapısı köşeli parantez,  $[ ]$ , içerisinde gösterilmektedir.  $M$ , yük denkliliğini sağlayan katyon;  $x$ , birim hücrede bulunan Al atomu sayısı;  $y$ , adsorplanmış su molekülü sayısını;  $t$ , örgüye ait birim hücredeki toplam tetrahedral atom sayısını ( $Al + Si$ ); ve  $IZA$ , Uluslararası Zeolit Derneği (International Zeolite Association) tarafından örgüye verilen kodu belirtmektedir [20].

### 2.2.1. Zeolitleri Oluşturan Birim Hücreler ve Örgü Yapısı

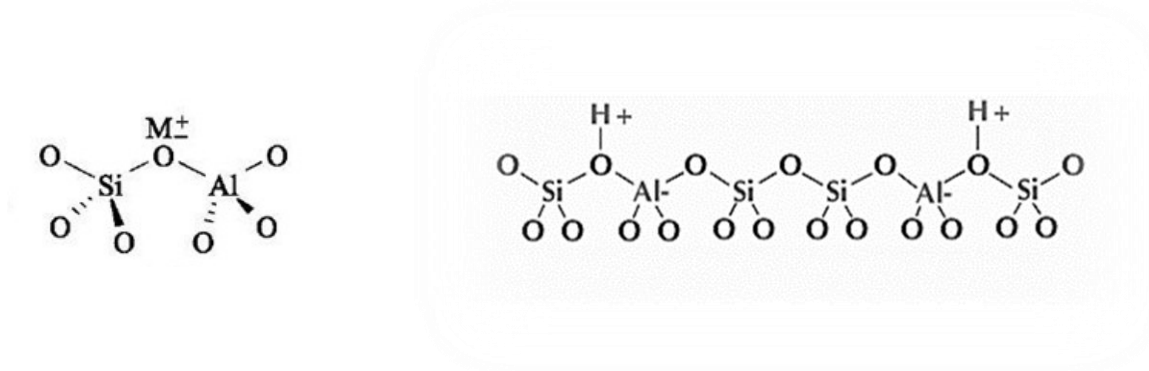
Zeolitler için en basit yapı birimleri  $TO_4$  tetrahedronu olup, burada merkezdeki T, Si, Al ve bazı durumlarda P, B, Ga, Be, Ge vb. atomları ifade etmektedir. Buradaki  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$  veya  $[PO_4]$  tetrahedra yapılar, zeolit iskeletini oluşturan en basit yapı birimleridir.

Alüminosilikat zeolitler  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  tetrahedralarından oluşmakla birlikte anyonik bir örgü oluşturmakta, bu negatif yük örgü dışı katyonlar tarafından dengelenmektedir. Bir alüminosilikat zeolitin basit formülü  $A_x n [ Si_{1-x} Al_x O_2 ] . m H_2 O$  olup;  $A$ ,  $n$  değerlikli bir metal katyonudur. Katyonlar ve adsorplanmış su molekülleri zeolit yapısındaki kanallar ve kafeslerde bulunmaktadır (Şekil 2.2).

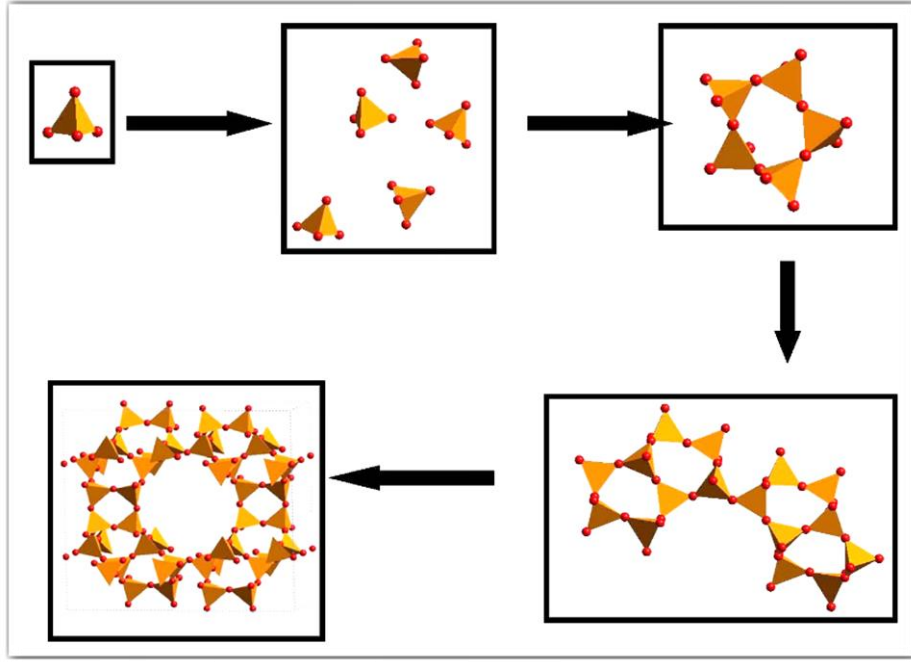


Şekil 2.2. Zeolit örgü yapısı

Yapıdaki negatif yük; metal iyonu tarafından denkleştirildiğinde Lewis asit merkezi, proton tarafından denkleştirildiği durumda Bronsted asit merkezi olarak davranmaktadır (Şekil 2.3). Sahip oldukları üç boyutlu yapı, kanal ya da kafes yapısı gösteren boşluklara sahiptir. Bu boşluklar su molekülleri ve örgü dışı katyonlar tarafından doldurulmaktadır. Yapıdaki kanallar, iyonik ya da moleküler yapıların içlerinde hareket etmelerine izin verecek derecede büyüktür. Bu özellikleri sayesinde bazı zeolitler içinde buldukları çözeltideki iyonlarla kendi yapılarındaki örgü dışı katyonları yer değiştirmekte ya da buldukları ortamlarda moleküler elek görevi görebilmektedirler [21].

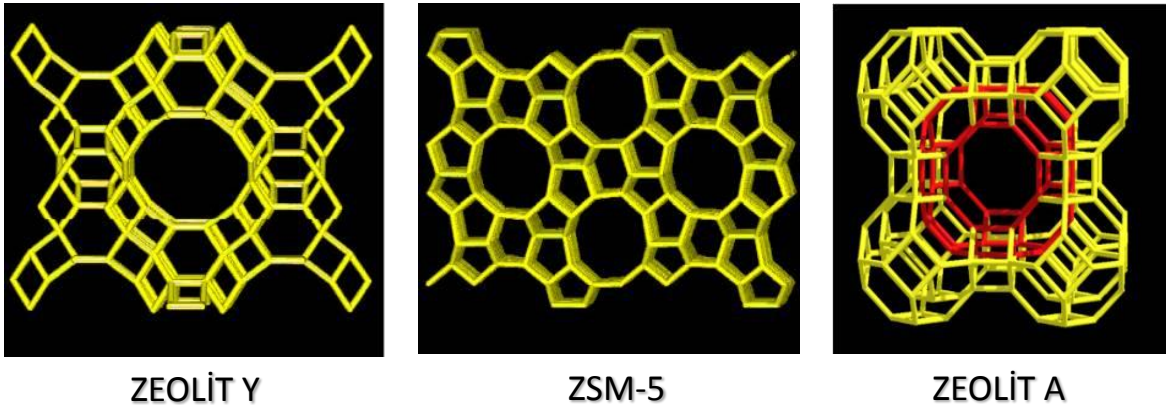


Şekil 2.3. Zeolit yüzeyindeki Lewis ve Bronsted asit merkezleri.



Şekil 2.4. Zeolit kafes yapı birimleri ve bağlanmaları.

Farklı zeolit iskeletleri aynı kafes yapı birimleri içermesine rağmen, farklı bağlanmalar yardımıyla farklı iskelet türleri oluşturabilir (Şekil 2.4). Böylelikle zeolitler, sahip oldukları kanal ve gözenek sistemleri sayesinde katalitik reaksiyonlarda seçiciliğin belirlenmesinde de etkili olmaktadır. Gözenek hacimleri ve kanal boyutları seçiciliğe sebep olurken, aynı zamanda reaktantların aktif bölgelere ulaşımını, geçiş-hali yapılarının oluşumunu ve oluşan ürünlerin zeolit dışına çıkışını da etkilemektedir [22, 23] (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Farklı bağlanmalar ile oluşan zeolit türleri

### 2.3. Zeolitlerin Modifikasyonu

Zeolitlerin davranışlarının belirlenmesinde kanal yapılarının boyutlarına ek olarak kimyasal bileşimleri de belirleyici etkiye sahiptir. Zeolit yapısının bir takım yöntemlerle modifiye edilerek farklı fizikokimyasal özelliklere sahip zeolitlerin üretilmesi mümkündür [24]. Si/Al oranları hem sentez sırasında hem de sentez sonrası uygun işlemlerle ayarlanabilir [25]. Yapılan modifikasyonlar arasında en çok bilinen yöntem dealüminasyon, yani yapıdaki Al atomlarının uzaklaştırılması işlemidir [21, 26]. Dealüminasyon toplam asidik merkezlerin sayısını azaltırken, yük dağılımı azaldığından kalan asidik bölgelerin asitlik kuvvetlerinin artmasına neden olur. Ayrıca, iyon değiştirme kapasitesini azaltırken ısı kararlılığının artmasını sağlar ve aynı zamanda yapının daha hidrofobik olmasına neden olur [27, 28]. Dealüminasyonun, zeolitlerin katalitik aktivitelerini pozitif yönde etkilediği, yapılan birçok çalışmada gözlenmiştir [29, 30].

Kullanılan bir diğer modifikasyon yöntemi ise zeolitin bazik ortamda işleme tabi tutulmasıyla yapıdan Si atomlarının uzaklaşmasını sağlayan desilikasyondur. Bu işlem sırasında mezo gözenekler oluşur ve bu gözenekler zeolit içerisindeki moleküler hareketliliğin kolaylaşmasını sağlar [31]. Mezo gözeneklerin oluşumu sırasında yapının kristal örgüsü, mikro gözenekliliği ve asidik özellikleri korunur [32].

#### 2.3.1. Post-Modifikasyon Yöntemleri

Zeolitlerin yüzey özelliklerini değiştirmenin bir diğer yolu ise çeşitli organik fonksiyonel grupları zeolit yüzeyine kovalent bağ ile tutturaktır. Genellikle, katalizörün destek maddesi yüzeyinden ayrılmasını engellemek için, tutturma sırasında aktif merkez özelliğine sahip gruplar ile destek maddesi arasında kuvvetli etkileşimlerin oluşması istenir. Böylece, katalizör farklı şartlarda destek üzerindeki yerini muhafaza edebilir. Bu koşulu sağlamak için en iyi yöntem, aktif merkez özelliğine sahip grubu destek maddesine kovalent bağ ile bağlayarak heterojen hale getirmektir. Bu yöntem ek olarak, yüklü katalizör ile yüklü destek maddesi arasındaki elektrostatik etkileşim vasıtasıyla da heterojen katalizörler hazırlanabilirler. Ancak bu şekilde hazırlanan katalizörlerin yapılarını muhafaza edebilmeleri için kullandıkları reaksiyonlarda yük dengesinin bozulmaması gereklidir. Yük dengesinin bozulması durumunda, katalizörün destek maddesi üzerinden salınması ve böylece katalizörün verimliliğinin düşmesi söz konusu

olabilir. Bu nedenle, kovalent etkileşimle destekleme, heterojen katalizörlerin hazırlanmasında tercih sebebi olmaktadır [33]. Kovalent etkileşimle destekleme amacıyla, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> hidrokarbon zincirleri, etoksisilan bileşikleri gibi organokatalizörler ve çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılmıştır [34].

Organokatalizörler, 2000'li yılların başlarında büyük ilgi görmeye başlamasına rağmen, ilk örnekleri 1980'li yılların başlarında aldehitlerin katalitik olarak hidrojenasyonu ve poli(aminoasitler) ile Julia-Colona epoksidasyonu olarak literatürde yer almıştır [35-38]. 2000'li yıllardan itibaren farklı türlerde organokatalizörler geliştirilmiş ve önemli sentetik reaksiyonlarda kullanılmıştır [39-46]. Günümüz araştırmalarında; mevcut katalizörlerden verim ve seçicilik bakımından daha etkili ve desteklenmiş katalizör sistemlerinin geliştirilmesi; geliştirilen katalizörler ile çeşitli katalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Yeni organokatalitik reaksiyonların geliştirilmesi; bununla birlikte endüstride yaygın olarak kullanılan metal içeren mevcut ticari katalizörlerin yerine organokatalizörlerin ticarileştirilmesi amaçlanmaktadır [43-46].

Organokatalizörlerin yaygın olarak kullanılamamasında iki önemli faktör vardır: İlk faktör, reaksiyonlar için çok fazla miktarda katalizör ihtiyacıdır. Bazı durumlarda %30 mol oranına kadar katalizör kullanımı ile yüksek verim ve seçicilik ancak elde edilebilmektedir [47]. İkinci faktör ise, reaksiyon sonrası reaksiyon ortamından katalizörün ayrılması ve geri dönüşümü için gerekli maliyet ve zamandır. Mevcut çevre koruma stratejileri göz önünde bulundurulduğunda, bilinen önemli ticari reaksiyonların yeşil kimyaya uygun olarak geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu nedenden ötürü, organokatalizörler çeşitli destek malzemelerine immobilize edilmiştir.

İmmobilize katalizörler kolaylıkla geri kazanılabilir ve etkinliği azalmadan tekrar tekrar kullanılabilir. Organokatalizörler, polimerler, silika, nanopartiküller, perflorlanmış-reçineler ve iyonik sıvılar gibi çeşitli destek malzemelerine immobilize edilebilir. Desteklenmiş katalizörlerin reaksiyon sonrası ortamdan ayrıştırılması sadece basit bir süzme işlemi ile gerçekleştirilebilir ve tekrar kullanımı için

rejenerasyon işlemleri sadece uygun çözücü ile yıkama ve kurutma gerektirmektedir. Bu tür basit rejenerasyon yöntemi, desteklenmemiş organokatalizörler için uygulanmamaktadır. Böylelikle, organokatalizörlerin immobilizasyonu ile organokatalitik sistemler ve yeşil kimya stratejileri birleştirilerek; basit, düşük maliyetli ve çevre-dostu kimyasal prosesler geliştirilebilir [48].

Organokatalizörlerin immobilizasyonunda kullanılan inorganik destek malzemeleri genellikle büyük yüzey alanına sahip gözenekli yapılardır. En çok kullanılan destek, silika, alümina, alüminosilikatlar ve metal oksitleri gibi amorf oksit yapılardır. Gözenek yarıçapı, gözenek büyüklük dağılımı ve partikül boyutuna bağlı çeşitlilik gösteren, ticari olarak satılan veya sentezlenebilen pek çok sayıda malzeme bulunmaktadır. Diğer destek türleri; zeolitler, killeri ve nanopartiküller gibi mezogözenekli yapılardır [49].

Organokatalizörler içerisinde merkaptolar (-SH) aktif merkezlerine sahip organosilan bileşikleriyle amorf silika [50], ZSM-5 [51, 52], mezo-gözenekli silika [53-55] ve SBA-15 [56, 57] gibi yapıların sülfonik asit içeren modifikasyonları literatürde yer almaktadır. Yapılan bir çalışmada, SBA-15 üzerine 3-merkaptopropil trimetoksisilan bileşiğinin bağlanması ile yüzeyde merkaptolar (-SH) grupları oluşturulmuş, ardından bu yapı hidrojen peroksit ile muamele edilerek sülfonik asit (-SO<sub>3</sub>H) içeren aktif merkezler oluşturulmuştur. Hazırlanan bu katalizör ile gliserol ve asetik asidin esterleşme reaksiyonu katalitik olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin biyodizel katkı maddesi olarak kullanım alanına sahip olduğu belirlenmiştir [57].

Sülfonik asit aktif merkezlere sahip olan yapılar; etanolün dietil etere katalitik olarak dönüşümü [58], asetik asidin gliserol ile katalitik olarak esterleşmesi [59-61], aminlerin oda sıcaklığında *N*-Boc ile korunumu [62], biyodizel üretimi [63], β-glukosidaz immobilizasyonu [64], nanofiltrasyon membranları [65], etil asetoasetat'ın asetalizasyonu [66, 67], bisfenil'in benzoil klorür ile benzoilasyonu [65], anisol asetalizasyonu [67], Claisen-Schmidt kondenzasyonu [68, 69], epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan Bisfenol-A sentezi [70], ksilozun furfurala dehidrasyonu [71], 4-fenil-1,3-dioksan sentezi [72], tri-sübstitüye ve tetra-sübstitüye

imidazol sentezi [73] ve nitroalkollerin nitroolefinlere katalitik olarak dönüşümü [74] gibi reaksiyonlarda katalizör, membran ya da adsorban gibi pek çok işleve sahiptir.

#### **2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları**

Zeolitler oldukça yaygın ve çeşitli kullanım alanına sahiptirler. Bu uygulamalardan bazıları atık su arıtımı, gaz ayırma/zenginleştirme ve heterojen kataliz şeklinde sıralanabilir. Zeolitler sahip oldukları asidik özellik nedeniyle birçok farklı kimyasal reaksiyonda katalizör olarak kullanılmışlardır. Ayrıca, sahip oldukları kararlılık, yüksek yüzey alanı ve oldukça düzenli yapıları nedeniyle bazı katalizörler için de destek maddesi olarak kullanılabilirler [75].

- ▶ Atık su arıtımı
- ▶ Gaz ayrıştırma/zenginleştirme
- ▶ Katalizör
- ▶ Temizlik malzemeleri
- ▶ İnşaat sektörü- çimento, asfalt
- ▶ Tarım- toprak düzenleyici, su tutucu
- ▶ Hayvancılık- yem katkı maddesi

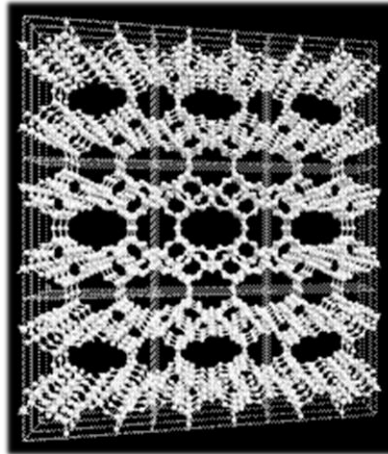
#### **2.5. Klinoptilolit**

Tez kapsamında kullanılan doğal zeolit, Klinoptilolit, Balıkesir Bigadiç yöresinden çıkarılmakta, yaklaşık 5.000.000.000 ton rezervi bulunmaktadır [76]. Klinoptilolit,  $(Na,K)_6Si_{30}Al_6O_{72}.nH_2O$  formülüne sahip olup, volkanik kökenli sedimenter kayalarda bulunmaktadır. Çok basit teknikler kullanılarak yüksek saflıkta elde edilmesi kolay olduğundan ticari olarak büyük ilgi görmektedir. Karakteristik klinoptilolit kayaları, %60-90 oranında klinoptilolit, geri kalan kısımda ise feldspar, kil ve kuartz içermektedir (Tablo 2.1). Zeolit çeşitleri arasında klinoptilolit en yüksek Si/Al oranına sahiptir (4.3-5.3 arasında) [77, 78]. Klinoptilolit düşük pH'lı ortamlara diğer zeolitlere oranla daha dayanıklıdır ve bunun yanında hava ortamında 700 °C'ye ulaşan ısısal kararlılığa sahiptir. Klinoptilolit, yapısında oldukça fazla açıklığa sahip olup, gözenek hacmi toplam hacmin %35'ini oluşturmaktadır [79, 80].

| Oksit Bileşeni                 | % (Ağırlıkça) |
|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 67.11         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.84         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.47          |
| MgO                            | 1.15          |
| CaO                            | 2.18          |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.38          |
| K <sub>2</sub> O               | 3.44          |

Tablo 2.1. Klinoptilolit'in kimyasal bileşenleri [81].

Klinoptilolit, kristal örgü içerisinde birbirleriyle bağlı iki farklı mikrogözenek sistemine sahiptir. Birincisi, (3.3 x 4.6 Å) ve (3.0 x 7.6 Å) boyutlarında A ve B tipi kanallar oluşturan sekiz ve onlu halkalara sahip sistemdir (Şekil 2.6). İkincisi, (2.6 x 4.7 Å) boyutlarında C-tipi kanallar oluşturan sekizli halkalara sahip sistemdir. Bu kanallar sayesinde, klinoptilolit moleküler elek görevi görebilmektedir. Etkin çapları kanalların içine girebilecek kadar küçük olan moleküller zeolitler tarafından kolayca adsorplanırlar. Bu koşulu sağlayamayan büyük moleküller ise sadece zeolitin dış yüzeyi ile etkileşirler [81]. Kanallar içerisine seçimli olarak adsorplanan yapılar, su molekülleri, değiştirilebilir katyonlar (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve Ca<sup>2+</sup>) veya H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gibi gazlardır [82].



Şekil 2.6. Klinoptilolit kristal örgü yapısı.



## 2.6. Biyokütle ve Biyo-Yakıtlar

Modern toplum son yüzyıl içerisinde benzeri olmayan bir gelişmişlik düzeyine ulaşmıştır. Ancak bu gelişme ile, fosil yakıtlar (kömür, doğal gaz, petrol vb.) dahil olmak üzere doğal kaynakların aşırı kullanımı sonucu, bugün Dünya'daki enerji tüketiminin %81'i karşılanmaktadır [83]. Fosil yakıtların oluşumu milyonlarca yıl alırken, günümüzde tüketim hızı, kaynakların yenilenme hızından onlarca kat fazladır. Buna ek olarak, küresel ısınma ve çevresel olayların sebebi olarak fosil yakıtların aşırı tüketimi gösterilmektedir [84].

Bugün petrole olan talep günlük yaklaşık olarak 84 milyon varil iken, 2035 yılında bu talebin 112 milyon varil/gün olması öngörülmektedir [83]. Petrolün çıkarılması zamanla zorlaşmakta, hatta bu konuda günümüzde ucuz ve ulaşılabilir kaynakların tükendiği konusunda bir görüş birliği vardır. Bunlara ek olarak; kaynakların mevcut durumu ve tüketim hızı göz önüne alındığında petrolün 40 yıl, doğal gazın 60 yıl ve kömürün 120 yıl içerisinde tamamen tükeneyeceği tahmin edilmektedir [85].

Yüksek yoğunluklu hidrokarbon türevi yakıtların yenilenebilir kaynaklardan yüksek verimle üretimi 21. Yüzyılın öncelikli olarak çözülmesi gereken sorunlarından biridir [86]. Piyasada ağırlıklı olarak sükröz ve nişasta fermantasyonu ile elde edilen biyoetanol kullanılmaktadır. Bunun dışında trigliseritlerden elde edilen biyodizel (yağ asidi esterleri) kullanılmaktadır. [86, 87] Petrol ürünlerine alternatif olmak üzere üç jenerasyon halinde yakıtlar geliştirilmiştir [87].

İlk jenerasyona ait yakıtlar, bitkisel yağlar, mısır şurubu vb. gıda olarak da tüketilen maddelerden elde edilmiştir. Her ne kadar bu tür yakıtlar çevre dostu ve ekonomik açıdan avantajlı olsa da, gıda olarak da tüketildiğinden kısıtlı kaynaklara sahip olmaları nedeniyle bu tür yakıtların üretimi artık daha az tercih edilmektedir. Ayrıca, bu gruba dahil olan etanol türevi yakıtlar daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olduklarından tercih edilmemektedir.

İkinci jenerasyon olan hidrokarbon yakıtlar, yüksek yoğunlukta olmaları ve net ısı

değerlerinin, diğer yenilenebilir kaynaklardan elde edilen (biyodizel ve biyoetanol gibi) yakıtlardan daha yüksek olmasından dolayı çoğunlukla tercih edilmektedir [90]. Hidrokarbon türevi yüksek yoğunluklu yakıtlar, petrol ve petrol türevi yakıtlar ile yarışabilecek özelliklere sahiptir [89]. Bu tür yakıtları birinci jenerasyon biyo-yakıtlardan ayıran en büyük özellik, gıda olarak tüketimi olmayan linyoselüozik maddelerden elde edilmesidir. En önemli özellikleri gıda kaynaklarının yakıt üretiminde kullanılmaması olmak üzere, çevre dostu ve üretim maliyetlerinin azaltılması amacıyla üzerinde halen çalışılmakta olan ürünlerdir [86-89].

Son zamanlarda biyokütlenin, ekonomik değeri olmayan farklı kaynaklardan üretimi ilgi görmeye başlamıştır. Öncelikli olarak algi ve bunların yanında tarım veya orman bitkilerinin, ucuz ve atık kısımlarından (reçine, kauçuk, balmumu, terpen, terpenoid, steroid, alkaloid gibi) üçüncü nesil altında sınıflandırılan jet yakıtı vb. biyo-yakıtların elde edilmesidir [90, 91] (Tablo 2.2).

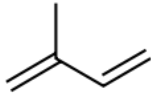
|                       | Petrol Rafinerisi                                    | Birinci Nesil  | İkinci Nesil                                 | Üçüncü Nesil  |
|-----------------------|--|--|--|---|
| <b>Hammadde</b>       | Ham Petrol   | Şeker, nişasta, bitkisel yağlar                          | Gıda-dışı, ucuz selülozik hammaddeler        | Algi, (aquatic) suda yaşayan biyokütle, tarımsal biyokütle                  |
| <b>Ürün</b>           | LPG, Dizel, Benzin, Kerosen, Jet-Yakıtı              | Biyodizel, Etanol  | Biyoyağ, linyoselülozik etanol               | Jet-yakıtı, biyodizel, biyoetanol   |
| <b>Dezavantajları</b> | Yenilenebilir değil, kaynaklarının tükenmekte olması | Tarım arazilerinin kullanımı, Gıda ürünlerinin kullanımı | Yüksek üretim maliyeti                       | Yüksek üretim maliyeti, yüksek enerjili ürünler                             |
| <b>Avantajları</b>    |  | Sürdürülebilir   | Gıda ürünleri ile rekabet etmeyen bol kaynak | Yüksek yağ içerikli ürünler, üretim için tarımsal arazilere ihtivaç yoktur. |

Tablo 2.2. Petrol ve alternatif yakıt kaynakları, ürünleri, avantajları ve dezavantajları.

### 2.6.1. Terpenler

Terpen terimi, “*çam reçines*” anlamına gelen *Turpentin*'den gelmektedir. Turpentin, içerisinde çeşitli hidrokarbonlar ve reçine asitleri içermektedir. Genel olarak izopren alt birimlerinden oluşan, bitki ve çiçek esanslarının ana bileşenini oluşturan tüm doğal bileşiklere terpen adı verilmektedir [92]. Dünyada üretimi tahminen 250.000 ila 265.000 ton arasında değişmekte olup, ülkemizde ise 40.000 ton civarında turpentin üretimi yapılmaktadır [93]. 2000 yılında alınan verilere göre bir fabrikanın ortalama yıllık turpentin üretimi 1 ton küspe başına 2-4 litre'dir [94].

Terpenlerin izopren (2-metil-1,3-bütadien) birimlerinden oluştuğu yapısal benzerlik ilk defa 1887'de 1910 Nobel Kimya ödüllü Otto Wallach tarafından tanımlanmıştır (Şekil 2.7). Wallach, terpen bileşiklerinin büyük çoğunluğunun, izopren birimlerinin “baş-kuyruk” kondenzasyonu ile oluştuğunu keşfetmiştir. Bu, “izopren kuralı” olarak da bilinmektedir [95].



Şekil 2.7. İzopren molekül yapısı

2-metil-1,3-bütadien (izopren) alt birimlerinin sayılarına bağlı olarak terpenler;

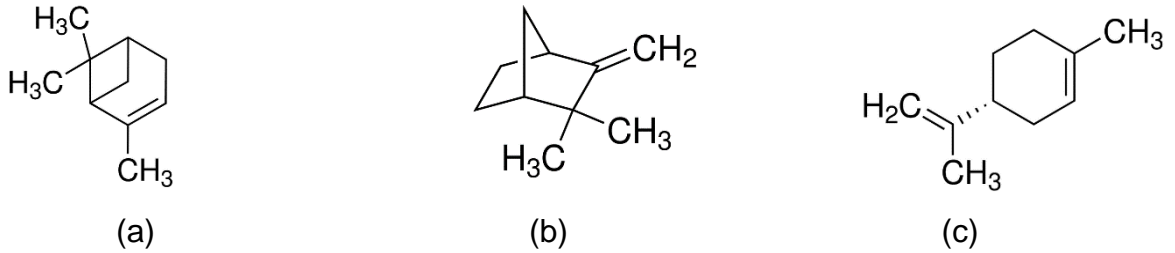
- Hemiterpenler (C<sub>5</sub>),
- Monoterpenler (C<sub>10</sub>),
- Seskiterpenler (C<sub>15</sub>),
- Diterpenler (C<sub>20</sub>),
- Sesterterpenler (C<sub>25</sub>),
- Triterpenler (C<sub>30</sub>),
- Tetraterpenler (C<sub>40</sub>) ve
- Politerpenler (C<sub>5</sub>)<sub>n</sub> (n>8)

olarak sınıflandırılmaktadır [89, 92].

Şimdiye kadar literatürde yaklaşık olarak 30,000 terpen türü bilinmektedir. Doğada terpenler çoğunlukla hidrokarbonlar, alkoller ve bunların glikozitleri, eterler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve esterler halinde bulunmaktadır.

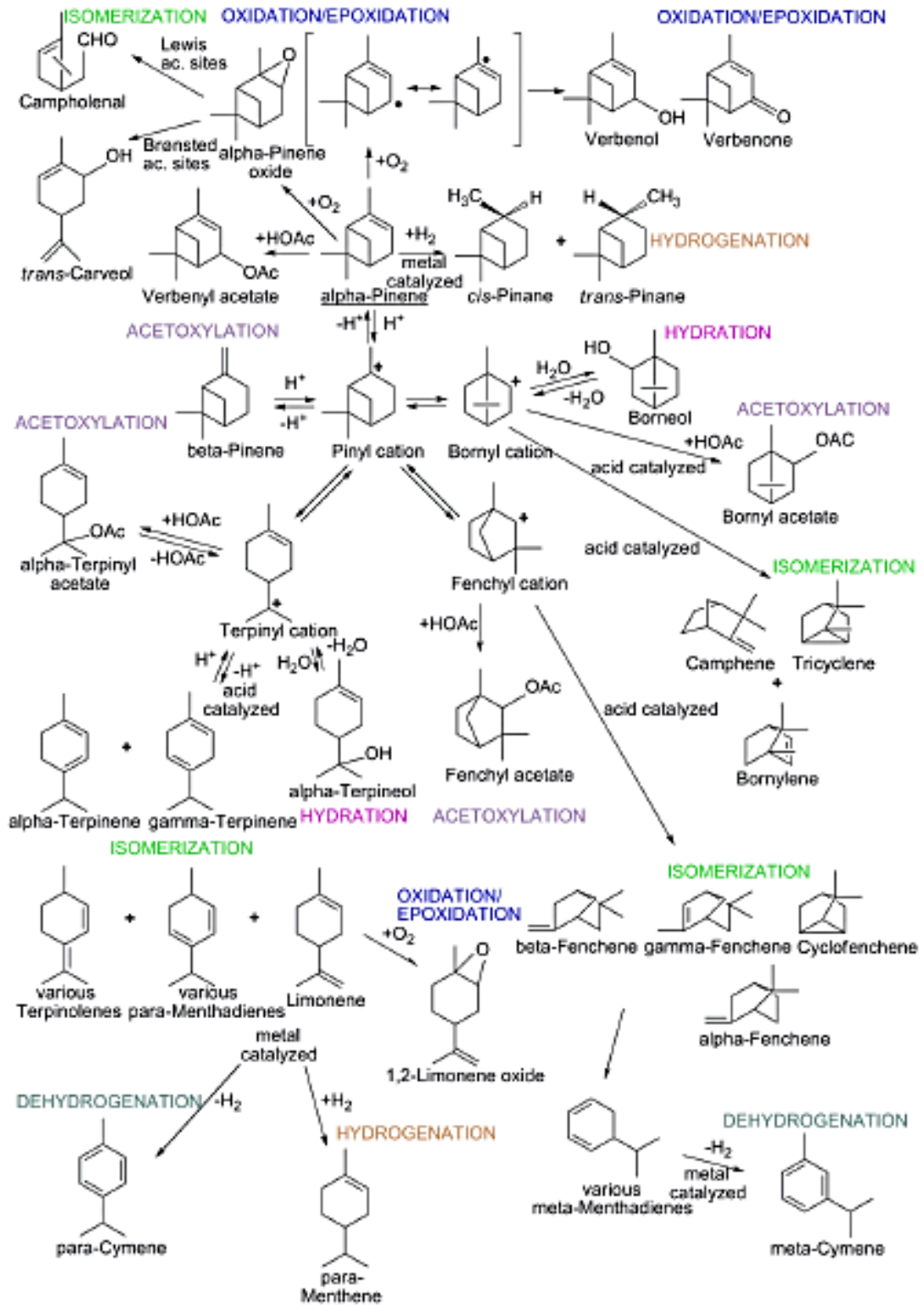
Kozalaklı ağaçlardan elde edilen reçineler ve turunçgillerden elde edilen esans yağları terpenlerin en önemli kaynaklarını oluşturmaktadır. Terpenler, endüstride ticari öneme sahip olan parfüm, insektisit, aroma, sentetik ilaç ara bileşenleri ve kiral yapı birimleri gibi daha değerli bileşiklere dönüştürülebilir.

Tez kapsamında kullanılan terpenler, birer monoterpen olup bunlar  $\alpha$ -pinen (2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]hept-2-en), kamfen (2,2-dimetil-3-metilen-bisiklo[2.2.1]heptan) ve limonen (1-metil-4-(1-metiletenil)-sikloheksen)'dir.  $C_{10}H_{16}$  kapalı formülüne sahip bu doğal bileşiklerden sadece limonen monosiklik olup, kamfen ve  $\alpha$ -pinen bisiklik yapıya sahiptir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. (a)  $\alpha$ -pinen, (b) kamfen ve (c) limonen molekül yapıları.

Literatürde terpenlerin katalitik dönüşümlerine ait pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu dönüşümler; izomerizasyon [96, 97], hidrasyon [98, 99], asetoksilasyon [100, 101], hidrojenasyon [102, 103], oksidasyon [104], yeniden düzenlenme [105] gibi reaksiyonlardır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9.  $\alpha$ -pinen'den elde edilen ürünlerin oluşum mekanizmalarının geliştirilmiş gösterimi [96-105].

Yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda (asetoksilasyon, dehidroizomerizasyon, dimerizasyon vb.) başlangıç basamağı pinen molekülünün tersinir olmayan izomerizasyonudur [106-111]. Reaksiyon sonucu monosiklik ( $\alpha$ - ve  $\gamma$ -terpinen, limonen, terpinolen vb.), bisiklik (kamfen) ve trisiklik (trisiklen) yapılar oluşmaktadır [112]. Özellikle kamfen ve limonen, bu ürünler arasındaki en değerli bileşiklerdir. Kamfen, parfüm ve cila solventi olarak kullanılmaktadır [107]. Bunlara ek olarak kamfen, insektisit, plastik ve patlayıcılarda kullanılan kamfor bileşiğinin öncül molekülüdür [107, 113-115]. Kamfor sentezi genellikle  $TiO_2/H_2SO_4$  varlığında homojen katalitik olarak gerçekleştirilmektedir. Homojen proseslerin tümünde olduğu gibi bu süreç sırasında da ekipman korozyonu, çevre kirliliği ve ayırma zorluğu ortaya çıkmaktadır [107, 113, 120]. Limonen, kamfene kıyasla daha az değere sahip olmasına rağmen, farmasötik endüstrisinde, reçine sentezinde ve parfümeri endüstrisinde ilgi gören bir moleküldür [107, 116-118]. Portakal suyu üretimi, limonen için bir ek kaynak oluşturmaktadır [106, 119]. Diğer izomerizasyon ürünleri günümüzde yeterince değerli olarak görülmemekte, ancak kalorifik değerleri sayesinde yakıt olarak kullanılabilirler.

$\alpha$ -Pinen'in heterojen katalitik izomerizasyonu son yıllarda yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Fe-klinoptilolit ve  $Au/Al_2O_3$  katalizörleri ile kamfen verimi ağırlıkça sırasıyla %61 ve %66'ya kadar maksimize edilmiştir [106, 120]. Aynı reaksiyon ferrierit ile gerçekleştirilmiştir [113, 118]. Yapılan başka bir çalışmada  $AlCl_3/\gamma-Al_2O_3$  katalizörü varlığında kamfen ve limonen verimleri sırasıyla %41 ve %53 olarak elde edilmiştir [118]. Alsalm ve ark. tarafından yapılan çalışmada titania destekli heteropoli asit kullanılarak yaklaşık %50 kamfen verimine ulaşılmıştır. Yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda yan ürün olarak limonen elde edilmiştir.

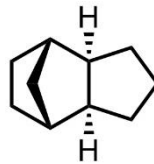
Terpenlerin dimerleşme tepkimesi özgün bir konu olup şimdiye kadar iki çalışma grubu tarafından araştırılmıştır [108, 121]. Elde edilen dimer molekülleri genellikle reaktant olefine ait iki birimden oluşmaktadır [122]. Elde edilen sonuçlara göre, monomerik substratın yoğunluğu ile ürünün volumetrik yanma ısı artmaktadır. Bu sebepten ötürü dimerik ürünler, askeri jet yakıtlarına ikame olarak kullanım alanına sahiptir [123].

### 2.6.2. Terpenlerden Yakıt Katkı Maddelerinin Katalitik Olarak Üretimi

Terpenlerin dimerleşme reaksiyonları katalitik olarak Nafion SAC-13 reçineler ve Montmorillonit K-10 kil katalizörleri varlığında incelenmiştir [88, 108, 123]. Bu çalışmalarda  $\alpha$ -pinen, kamfen, limonen [89] ve  $\beta$ -pinen [88, 108] dimerleşme reaksiyonları katalitik olarak incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışmalarda kullanılan katalizörlerin özelliği, yüzeylerinde sülfonik asit (-SO<sub>3</sub>H) aktif merkezleri bulundurmalarıdır. Reaksiyon sonucu elde edilen dimerlerin TiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında hidrojenasyonu gerçekleştirilerek, elde edilen yakıt katkı malzemelerinin özellikleri incelenmiştir [124].

Terpenlerden elde edilen dimerik ürünler; seyreltici, çözücü, kaplama bileşeni, adhesiv, vernik ve mürekkep bileşeni, parfüm ve yüksek kaynama noktalı yağlama yağı gibi, yakıt katkı maddesi dışında pek çok kullanım alanlarına sahiptir [125-128]. Günümüzde petrol ve petrol türevi yakıtlara duyulan ihtiyacın artması nedeniyle; özellikle jet yakıtı ve motorin gibi çeşitli kullanım alanlarına sahip olan terpen dimerlerinin ekonomik açıdan faydalı olacağı öngörüldüğünden, yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanımının araştırılması öncelikli hedef olmuştur.

Elde edilen yakıt katkı maddelerinin yoğunlukları yaklaşık olarak; kamfen dimerleri için 0.941 g/cm<sup>3</sup>,  $\alpha$ -pinen dimerleri için 0.935 g/cm<sup>3</sup>, limonen için 0.914 g/cm<sup>3</sup> ve net yanma ısıları kamfen için 142.013 BTU/gal,  $\alpha$ -pinen için 141.054 BTU/gal ve limonen için 137.423 BTU/gal olup, yaygın kullanım alanına sahip olan yoğunluğu 0.94 g/cm<sup>3</sup> ve net yanma ısı 142 x 10<sup>3</sup> BTU/gal değerlerine sahip bir jet yakıtı olan JP-10'a çok yakın değerlerdir [108, 123, 124] (Şekil 2.10).



**JP-10**

Şekil 2.10. JP-10 molekül yapısı.



## 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Zeolit Örneği

#### 3.1.1. Klinoptilolit Örneklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Zeolit örnekleri belirli bir partikül boyutunda ( $<150\mu$ ) öğütülmüş, içerisindeki inorganik ve organik safsızlıkların uzaklaştırılması için önce su daha sonra etanol ile yıkanmıştır. Yıkanan zeolit örnekleri  $100^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş ve  $500^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat kalsine edilmiştir. Tüm zeolit örneklerinin gözenek yapısı ve yüzey alanı ölçümleri,  $-196^{\circ}\text{C}$ 'de azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu ölçümleri ile Quantachrome NOVA 2200 yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1.2. Zeolit Örneklerinin Modifikasyonu

Her bir modifikasyon yöntemi sonunda belirtilen kısaltmalar, tez metni boyunca bu yöntem ile elde edilen katıları ifade etmektedir.

##### 3.1.2.1. Zeolit Dealüminasyonu

1.0 g klinoptilolit, 100 mL 1 M HCl çözeltisi ile geri soğutucu altında  $100^{\circ}\text{C}$ 'de manyetik karıştırıcı kullanılarak etkileştirilmiştir. Elde edilen katı süzülerek ayrıldıktan sonra, saf su ile yıkanıp  $100^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra katı  $500^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. (A-CL)

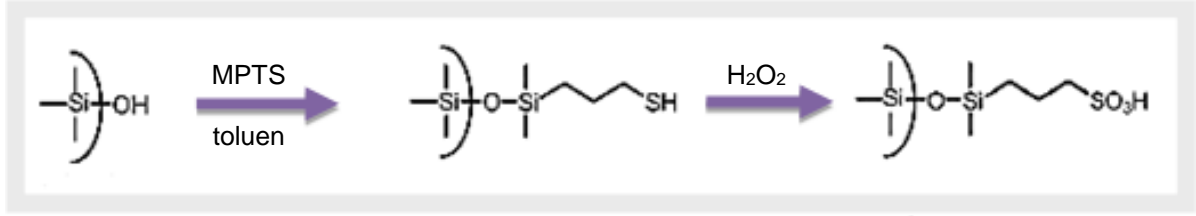
##### 3.1.2.2. Zeolit Yüzeyine Organosilan Bileşiğinin Bağlanması

1.0 g dealümine edilmiş klinoptilolit (A-CL) ve 1 mL 3-merkaptopropil trimetoksisilan (Aldrich), 2 mL tolüen çözücüsü varlığında  $60^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat boyunca geri soğutucu altında etkileştirilmiştir. Elde edilen katı süzülerek ayrıldıktan sonra zeolit yüzeyine bağlanmayan organosilan bileşiklerinin uzaklaştırılması için katı tolüen ile yıkanmış ve  $100^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde kurutulmuştur. (A-CL-SH)

##### 3.1.2.3. Merkaptto (-SH) Fonksiyonel Gruplarının Oksidasyonu

1 g modifiye edilmiş klinoptilolit (A-CL-SH), 40 mL %50'lik (v/v)  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisi ile 24

saat boyunca oda sıcaklığında etkileştirilmiştir. Elde edilen katı süzülerek ayrıldıktan sonra distile edilmiş su ile yıkanmıştır ve 100°C'de etüvde kurutulmuştur (**A-CL-SO<sub>3</sub>H**) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Zeolit modifikasyon aşamalarının şematik gösterimi.

### 3.1.3. Modifiye Edilmiş Klinoptilolit Örneklerinin Karakterizasyonu

Birinci kısımda hazırlanan modifiye zeolitlerin doğal zeolite kıyasla yapılarında meydana gelen değişikliklerin (hem fiziksel hemde kimyasal) nicel ve nitel olarak tespit edilebilmesi için aşağıdaki analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır;

- EDXs*: Zeolit örneklerinin kimyasal bileşimi belirlenerek modifikasyon işlemlerinin elementel bileşim üzerindeki etkisi belirlenmiştir.
- FT-IR*: Modifiye zeolitlerin yapıları FTIR yöntemi ile incelenerek yapıda bulunan kimyasal etkileşimler sonucu oluşan değişiklikler belirlenmiştir. Bu amaçla, FTIR spektrumunun eldesi için 4 mg zeolit örneği 80 mg KBr ile karıştırılarak havanda öğütülmüş ve hidrolik preste 600 kg/cm<sup>2</sup> basınçta 5 dakika bekletilerek ince bir tablet haline getirilmiştir. Hazırlanan tabletin 4000-400cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında spektrumu alınmıştır.
- BET*: Modifiye zeolitlerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri BET/BJH yöntemi ile -196 °C'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyonu verileri kullanılarak hesaplanmıştır.
- TGA/DTA*: Termal analiz yöntemleri kullanılarak hazırlanan zeolit örneklerinin ısıl davranışları belirlenmiştir. Buradan elde edilen verilerle, örneklerin artan sıcaklıkla yapılarında meydana gelen değişiklikler hem ağırlık değişimi hem de kalorimetrik değişim şeklinde araştırılmıştır. Bu analiz sırasında, yaklaşık 10 mg zeolit örneği platin kapsül içerisinde α-alümina

referansı varlığında oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızı ile hava ortamında ısıtılmıştır.

- e) *XRD*: Modifikasyon işlemi sonucu zeolitin kristal özelliğinde herhangi bir değişiklik olup olmadığını belirlemek üzere bu yöntem kullanılmıştır. (Rigaku D/Max 2200 PC difraktometresi, CuK $\alpha$  ( $k=1.542\text{\AA}$ ))
- f) *<sup>27</sup>Al MAS NMR*: Yapılan modifikasyonlardan sonra zeolit örneklerinin sahip olduğu Al atomlarının yapı içerisindeki pozisyonlarını belirlemek amacı ile NMR tekniğinden faydalanılmıştır.

## **3.2. Modifiye Edilmiş Klinoptilolit Katalitik Uygulamaları**

### **3.2.1. Katalitik Testler**

#### **3.2.1.1. Kamfenin Dimerleşme Reaksiyonu**

Kamfenin dimerleşme reaksiyonu, çözücü kullanılmadan geri soğutucu altında ve reaksiyon ortamından N<sub>2</sub> gazı geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda genellikle 12.9 mmol kamfen ve 100°C'de etüvde kurutulmuş katalizör kullanılmıştır. Reaksiyona ait optimum süre, optimum sıcaklık, optimum katalizör/reaktant oranı ve katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik parametreleri araştırılmıştır. Katalizörün aktif olduğunu görmek için optimum koşullarda aynı reaksiyon katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.1.2. $\alpha$ -Pinenin Dimerleşme Reaksiyonu**

$\alpha$ -pinenin dimerleşme reaksiyonu, çözücü kullanılmadan geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince ortamdan N<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Reaksiyonlarda aksi belirtilmediği sürece 12,6 mmol  $\alpha$ -pinen ile 100 °C'de, etüvde kurutulmuş 0.250 g katalizör kullanılmıştır. Reaksiyona ait optimum sıcaklık, optimum süre, optimum katalizör/reaktant oranı ve katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik parametreleri araştırılmıştır. Katalizörün aktif olduğunu görmek için optimum koşullarda aynı reaksiyon katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.1.3. Limonenin Dimerleşme Reaksiyonu**

Limonenin dimerleşme reaksiyonu, çözücüsüz ortamda geri soğutucu altında ve N<sub>2</sub> gazı varlığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda aksi belirtilmediği sürece, 12,4 mmol limonen ile 100 °C'de kurutulmuş 0.250 g katalizör kullanılmıştır. Reaksiyona ait optimum süre, optimum sıcaklık, optimum katalizör/reaktant oranı ve katalizöre ait tekrar kullanılabilirlik parametreleri araştırılmıştır. Katalizörün aktif olduğunu görmek için optimum koşullarda aynı reaksiyon katalizör olmadan gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2. Reaksiyon Sonrası Ürünlerin Analizi**

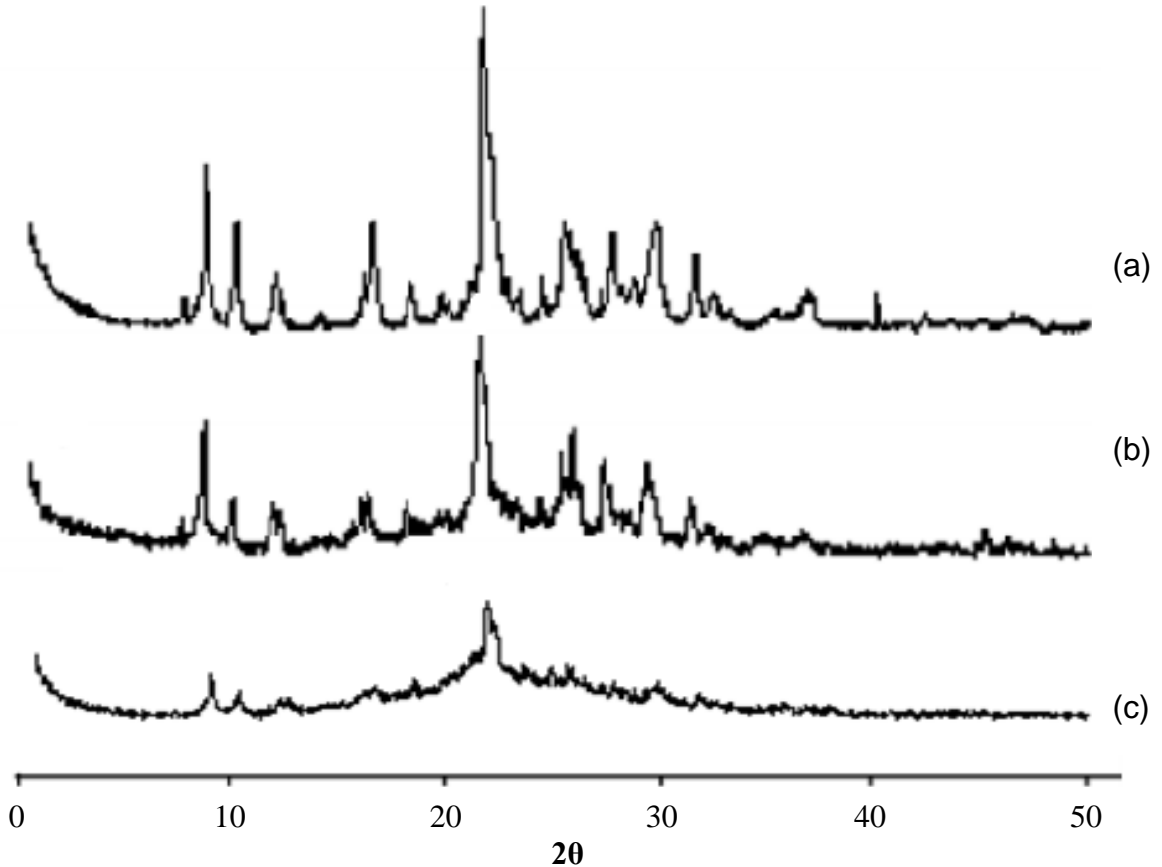
Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler gaz kromatografisi (Agilent 6890 GC-Restek RTX kolon-30 m) kullanılarak analiz edilmiştir. GC-MS sisteminin deneysel koşulları şu şekildedir: Kolon fırını ısıtma programı 3 dakika boyunca 40°C sıcaklıkta bekledikten sonra 10°C/dk hızında 350°C'ye kadar ısıtılmıştır. Kütle analizörü olarak Agilent 5973 marka kütle analizörü kullanılmıştır. Ürün dağılımlarına bağlı dönüşüm ve verim, kromatogramdaki her bir bileşene ait piklerin alanlarının integrasyonu alınarak bağıl yüzdeleri üzerinden hesaplanmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Modifiye Edilmiş Klinoptilolit'in Karakterizasyonu

#### 4.1.1. X-Işını Kırınımı Analizi

Doğal zeolitin XRD deseninde, klinoptilolit karakteristیک pikleri 10.06, 22.66 ve 30.38°'de görülmektedir. 1.0 M HCl ile muamele sonucunda kristal örgüde meydana gelen kırılmalar ve çökmeler nedeniyle klinoptilolit kristalinitesinde azalma meydana geldiği düşünülmektedir. Pik şiddetlerindeki azalma ve pikin yayvanlaşması, dealüminasyon sırasında zeolitin örgü yapısındaki yıkılmadan dolayı kristalinitenin azalması veya amorf yapının oluşması sonucu organosilan bileşiğın zeolit yüzeyine bağlanması ile amorf yapının oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Zeolit örneklerinin XRD deseni (a) Doğal klinoptilolit (CL), (b) Dealümine edilmiş zeolit (A-CL), (c) Modifiye edilmiş zeolit (A-CL-SO<sub>3</sub>H).

#### 4.1.2. Yüzey Alanı ve Por Büyüklüğü Analizi

1.0 M HCl ile muamele sonucu oluşan dealüminasyon işlemi sonucunda zeolitin örgü yapısındaki yıkımla beraber makro gözeneklerin bir kısmının mezo gözeneklere dönüşmesi ve mezo gözeneklerin bir kısmının mikro gözeneklere dönüşmesi ile yüzey alanı doğal zeolite oranla daha yüksek (50.7 m<sup>2</sup>/g) bir yapı elde edilmiştir. Buna ek olarak, asitle muamele sonucu toplam gözenek hacmi artarken, ortalama gözenek çapında yıkılmadan dolayı mezo gözeneklerin mikro gözeneklere dönüşmesi nedeniyle bir azalma gözlenmiştir [129, 130]. Bu değerlere bakılarak, uygulanan işlemler sonucunda zeolitin mikro gözenekliliğinin arttığı söylenebilir. Organosilan bileşiği ile modifikasyon sırasında ise ortalama gözenek çapındaki azalma, silan bileşiğinin gözeneklerin çeperlerinde ince bir film şeklinde adsorplanarak gözenek çapının azalmasına ya da gözenek duvarının kalınlaşmasına neden olduğu şeklinde açıklanabilir. Ayrıca yüzeylere bağlanan alkilsilan bileşiklerinin mikro gözeneklere ulaşımı engellediği ve adsorpsiyonu azalttığı söylenebilir (Tablo 4.1). Terpenlerin heterojen katalitik dimerleşme ve izomerleşme reaksiyonlarında, gözenek boyutları ve yüzey alanı büyük asidik mezogözenekli malzemeler kullanıldığından, zeolite bu özellikleri kazandırmak için önce dealüminasyon sonra sülfolama işlemi yapılmıştır.

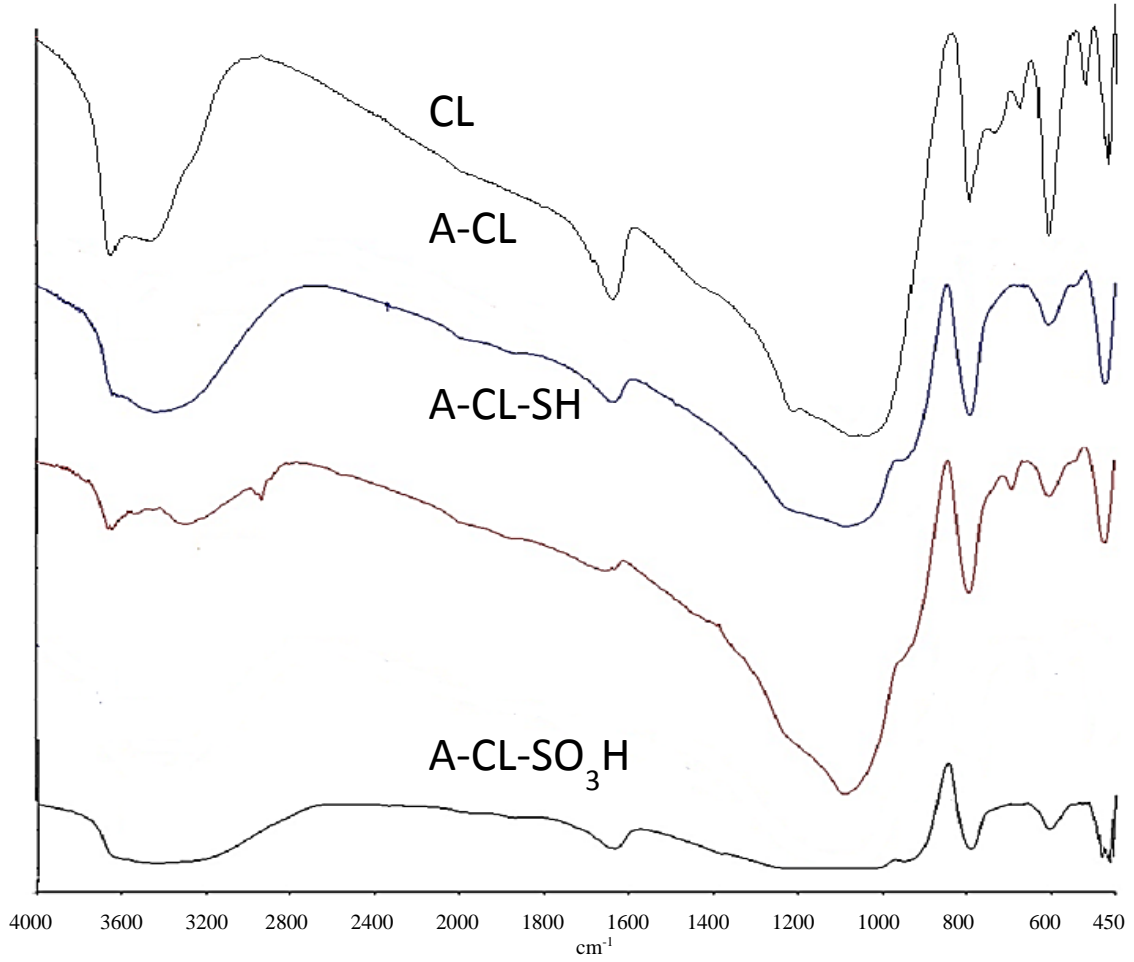
| Zeolit                 | Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Ortalama Gözenek Hacmi (cc/g) | Ortalama Gözenek Çapı (Å) |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| CL                     | 21.1                            | 0.063                         | 3.97                      |
| A-CL                   | 147.2                           | 0.181                         | 2.96                      |
| A-CL-SO <sub>3</sub> H | 50.7                            | 0.116                         | 2.90                      |

Tablo 4.1. Zeolit örneklerinin fiziksel özellikleri

#### 4.1.3. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi

IR spektrumlarında; 1034 cm<sup>-1</sup> (Si–O–Al asimetric gerilme), 469 cm<sup>-1</sup> ve 606 cm<sup>-1</sup>'de (Si-O-Si bükülme), 1207 cm<sup>-1</sup>'de (Si-O-Si asimetric gerilme) ve 796 cm<sup>-1</sup>'de (O-Si-O simetric gerilme) pikleri gözlenmiştir. Spektrumlarda, bunlara ek olarak Al-OH-Si (3615 cm<sup>-1</sup>) ve O-H...O (3450 cm<sup>-1</sup>) şeklinde iki farklı hidroksil grubu gözlenmiştir (Şekil 4.2). Ayrıca, yüzeye bağlanan alkilsilan gruplarına ait metilen pikleri 2800-

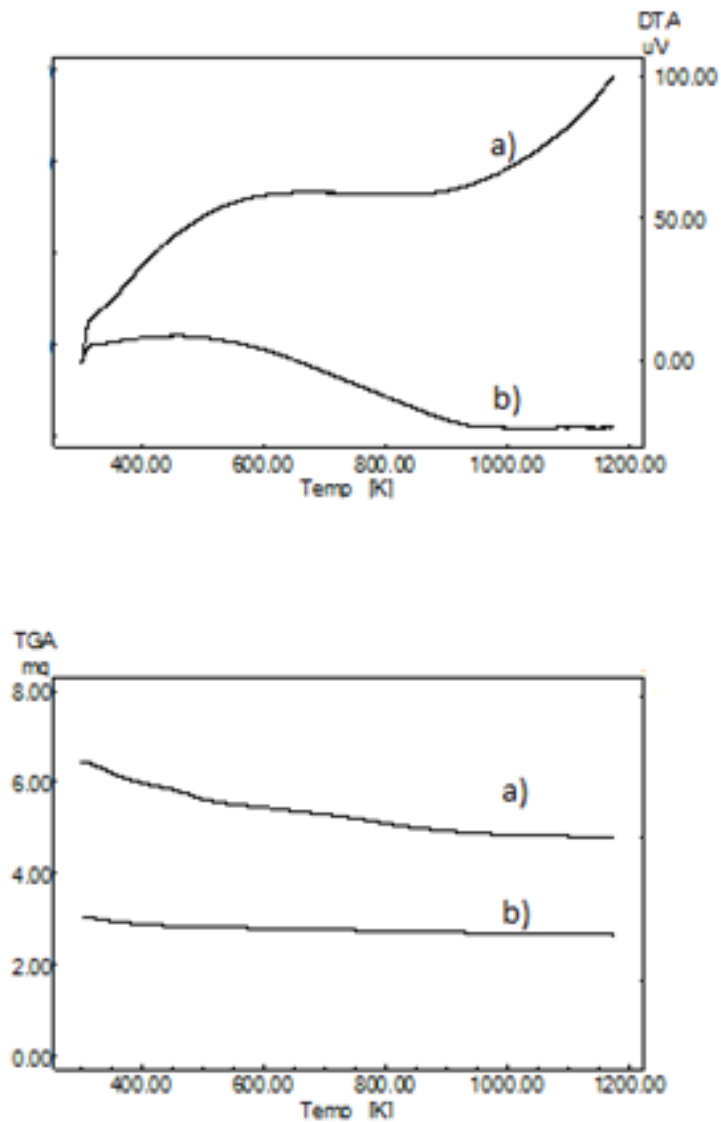
3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde genişlemeye neden olmuştur [52]. Modifikasyon aşamasında zeolit yapısına bağlanan organosilan bileşiğine ait alkil grubu gerilme bandı 2974  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve merkaptto (-SH) grubu gerilme piki 2550  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. İkinci aşamada merkaptto fonksiyonel gruplarının  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyonu sonucu elde edilen sülfolanmış katalizörün IR spektrumunda 2550  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen -SH gerilme pikleri gözlemlenmemesi, zeolit yüzeyine bağlanan tüm merkaptto fonksiyonel gruplarının oksidasyonu sonucunda sülfonik asit gruplarına dönüştüğünü göstermektedir. Yüzeyde sülfonik asit (- $\text{SO}_3\text{H}$ ) aktif merkezlerin oluştuğu 1050  $\text{cm}^{-1}$  S=O simetrik gerilme ve 650  $\text{cm}^{-1}$  S-O gerilme piklerinin oluşturduğu bant genişlemelerinden söylenebilir.



Şekil 4.2. Zeolit örneklerinin IR spektrumları

#### 4.1.4. Termogravimetrik Analiz / Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

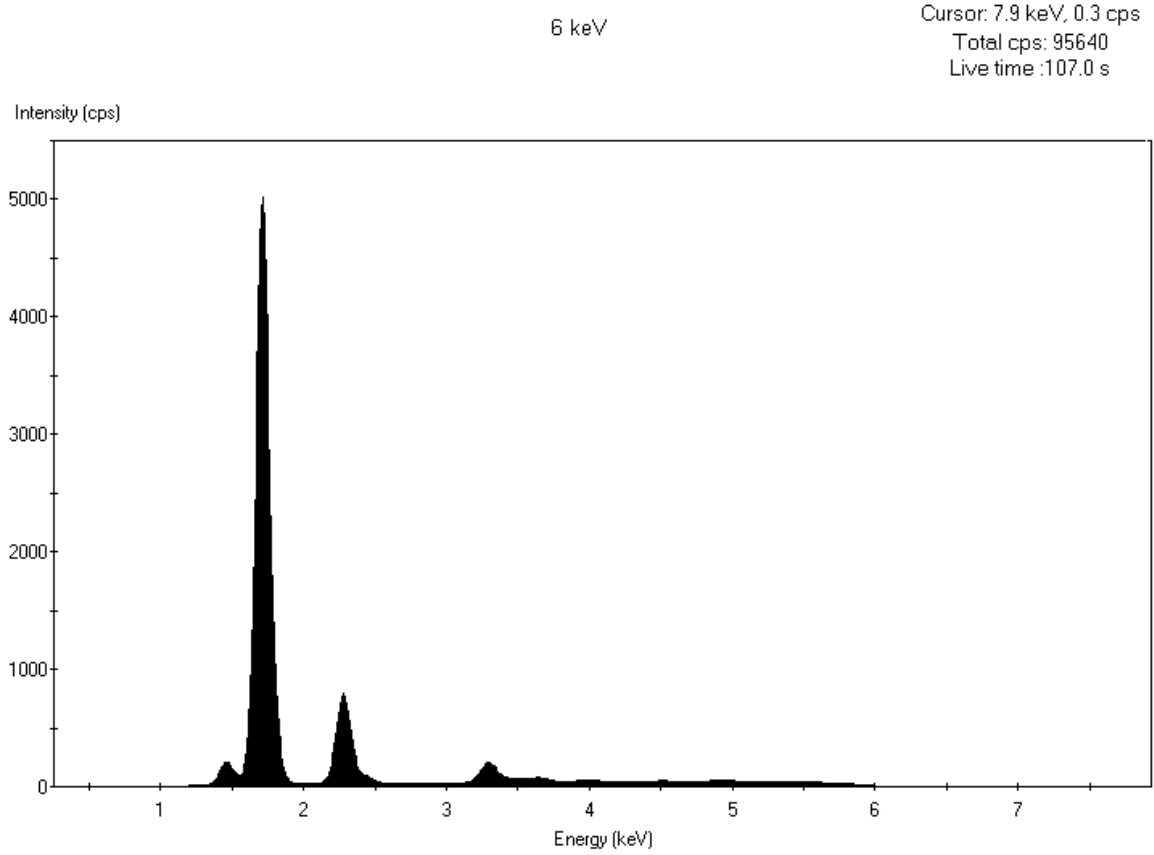
Şekil 4.3'te TGA eğrilerine bakıldığı zaman, 303-473 K aralığında gözlenen ağırlık kaybı fiziksel olarak yapıya tutunan suyun uzaklaşmasına ait iken, 473-673 K aralığında gözlenen ağırlık kaybı daha kuvvetli etkileşimlerle yapıdaki mikrogözeneklere giren su ve diğer uçucu bileşenlere aittir. 673 K'in üzerinde gözlenen endotermik bölge ise yüzeydeki hidroksil gruplarının kondenzasyonu nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. DTA eğrilerine bakıldığında ise, zeolit yüzeyine bağlanan  $-SO_3H$  gruplarının doğal zeolitte endotermik olan 600-1173 K aralığını ekzotermik hale getirdiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Zeolit örneklerinin termal analiz sonuçları: (a) A-CL-SO<sub>3</sub>H, (b) doğal zeolit.



#### 4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

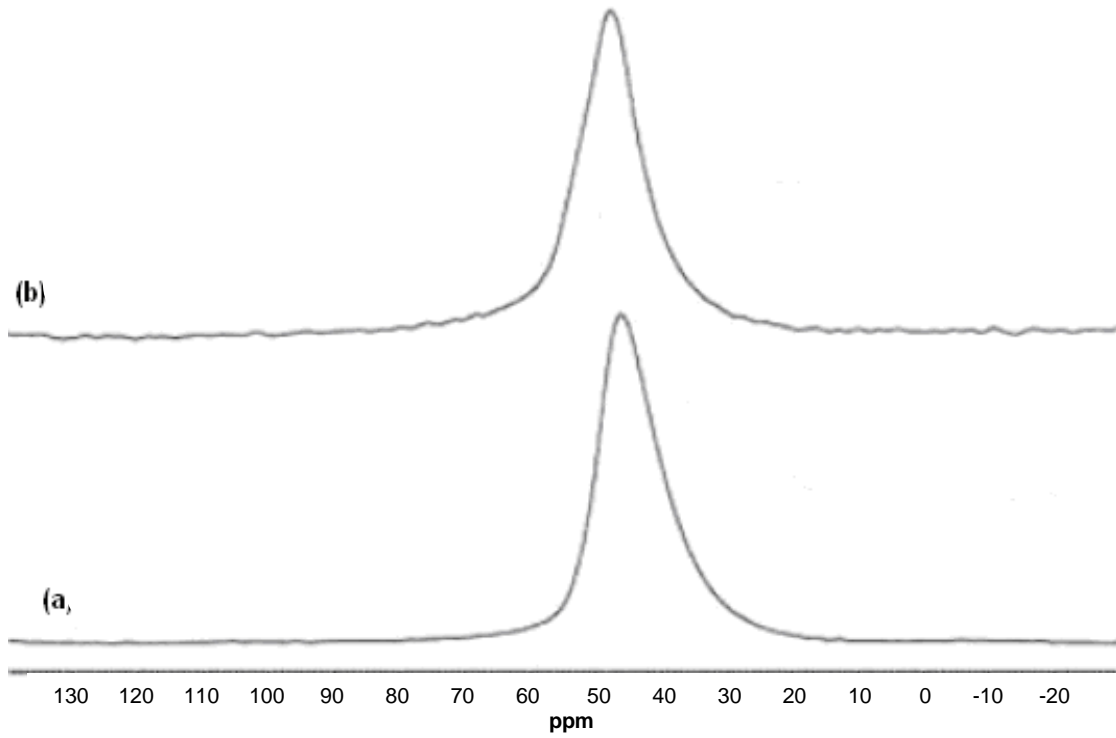


Şekil 4.4. Organosilan bileşiği ile modifiye edilmiş klinoptilolit örneğine ait EDX spektrumu.

Yüzeyi 3-merkaptopropil trimetoksisilan bileşiği ile modifiye edilmiş klinoptilolit örneğine ait Şekil 4.4'te görülen EDX spektrumunda Al=1.49 keV, Si=1.74 keV, S=2.30 keV, K=3.31 keV değerlerinde pikler gözlenmiştir.  $K_{\alpha}$ =2.30 keV değerindeki pik, katalizör yapısında kükürt olduğunu ve organosilan bileşiğinin zeolit yüzeyine bağlandığını göstermektedir [131, 132].

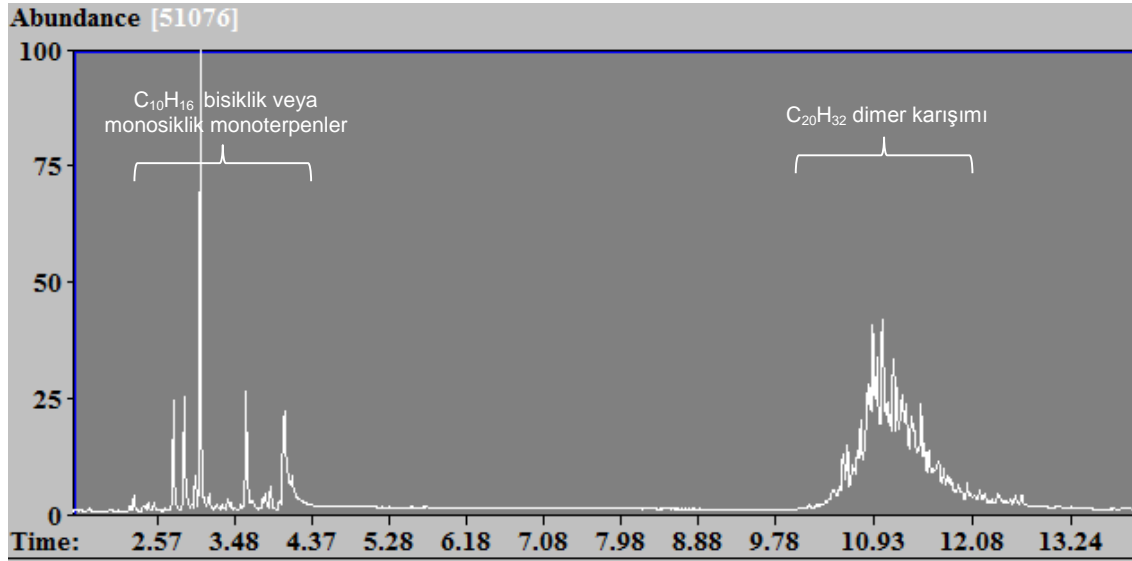
#### 4.1.6. $^{27}\text{Al}$ MAS Nükleer Manyetik Rezonans

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR analizine göre, doğal klinoptilolit ve kalsine edilmiş klinoptilolit örnekleri arasında farklılık gözlenmemiştir. Tüm zeolit örneklerinde  $\approx 47$  ppm'de tek bir  $^{27}\text{Al}$  sinyali gözlenmiştir. Bu sinyal katalizörün örgü yapısında Si atomlarına oksijen köprüleri kovalent bağlanmış tetrahedral Al atomlarına aittir.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektrumunda 0.0 ppm de her hangi bir pikin gözlenmemesi, hekza- ve penta-kordineli Al atomlarının bulunmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar, 500 °C'de kalsinasyonun Al atomlarının koordinasyonunu değiştirmedini göstermektedir (Şekil 4.5).



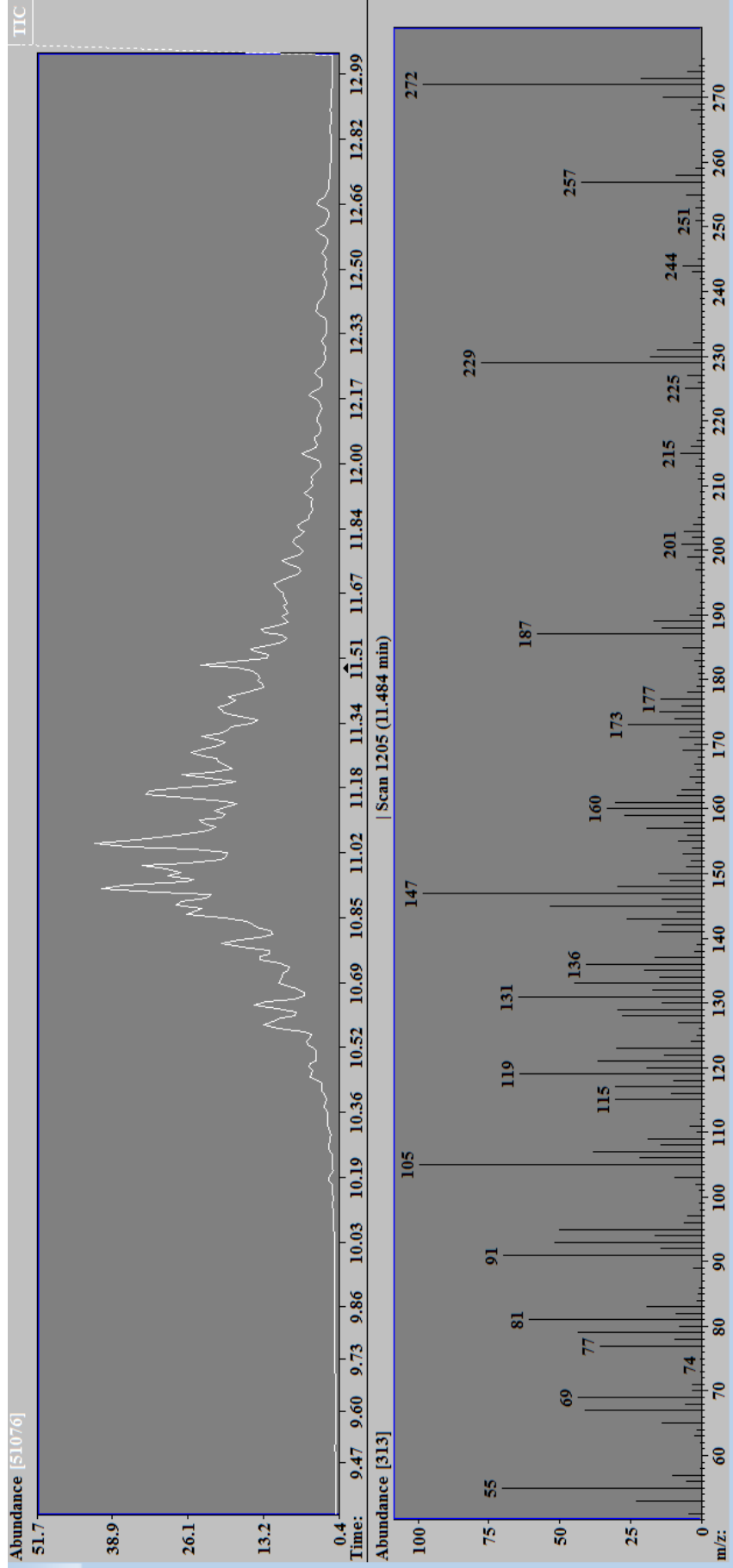
Şekil 4.5.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrumu: (a) Doğal zeolit (b) 500 °C'de kalsine edilmiş zeolit örneği.

## 4.2. Terpenlerin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonları

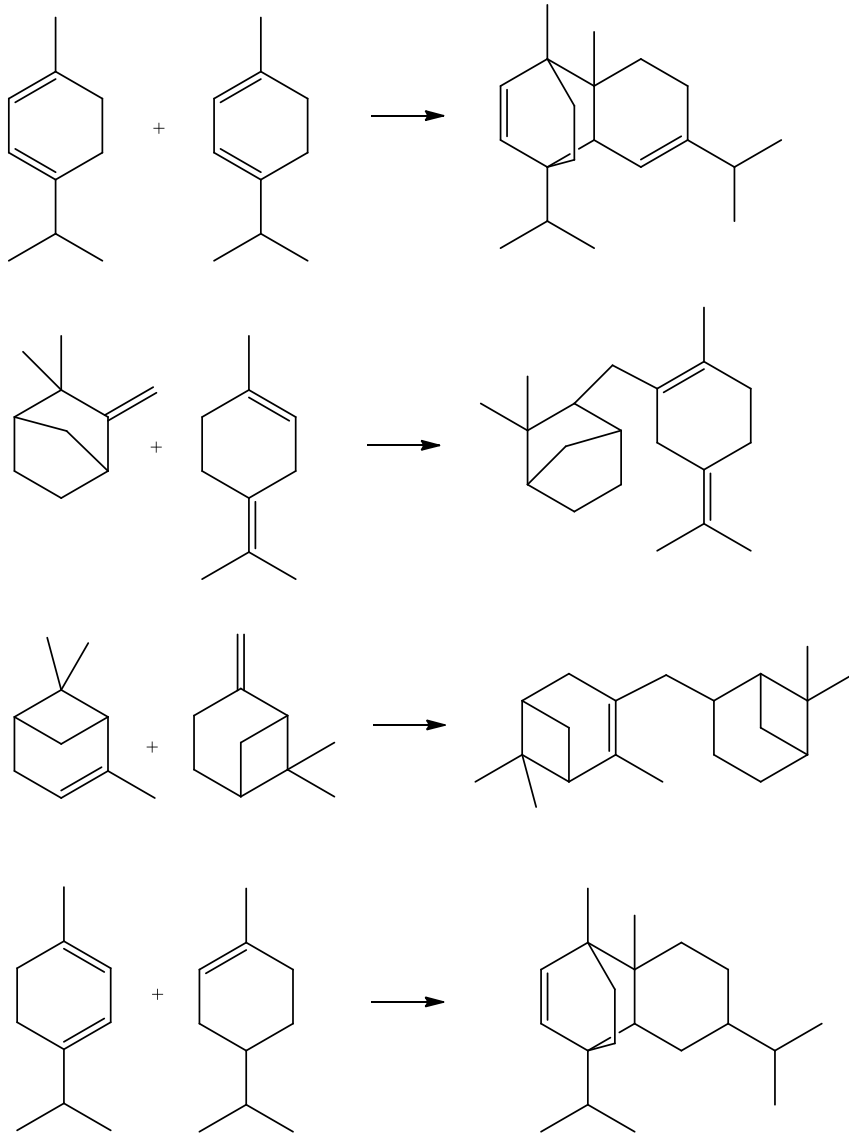


Şekil 4.6. Katalitik dimerleşme reaksiyonuna ait örnek GC kromatogramı.

Şekil 4.6'da dimerleşme reaksiyonuna ait örnek GC kromatogramı görülmektedir. Burada alıkonma süresi RT=2.00-4.50 dakika aralığında izomerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan ara ürünler görülmektedir. RT=9.80-13.00 aralığında ise izomer ara ürünlerin dimerleşmesi sonucu oluşan dimer ürün karışımı görülmektedir. İzomerlerin tamamında (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) kütle spektrumlarında ana molekül piki  $m/z=136$  olarak görülürken, dimerlere ait toplam kütle spektrumunda ana molekül piki  $m/z=272$ 'dir. Dimer ürünlerinin (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>) molekül kütlelerinin 272 g/mol olması iki izomerin dimerleşme reaksiyonuna uğradığını göstermektedir (Şekil 4.7, Şekil 4.8)

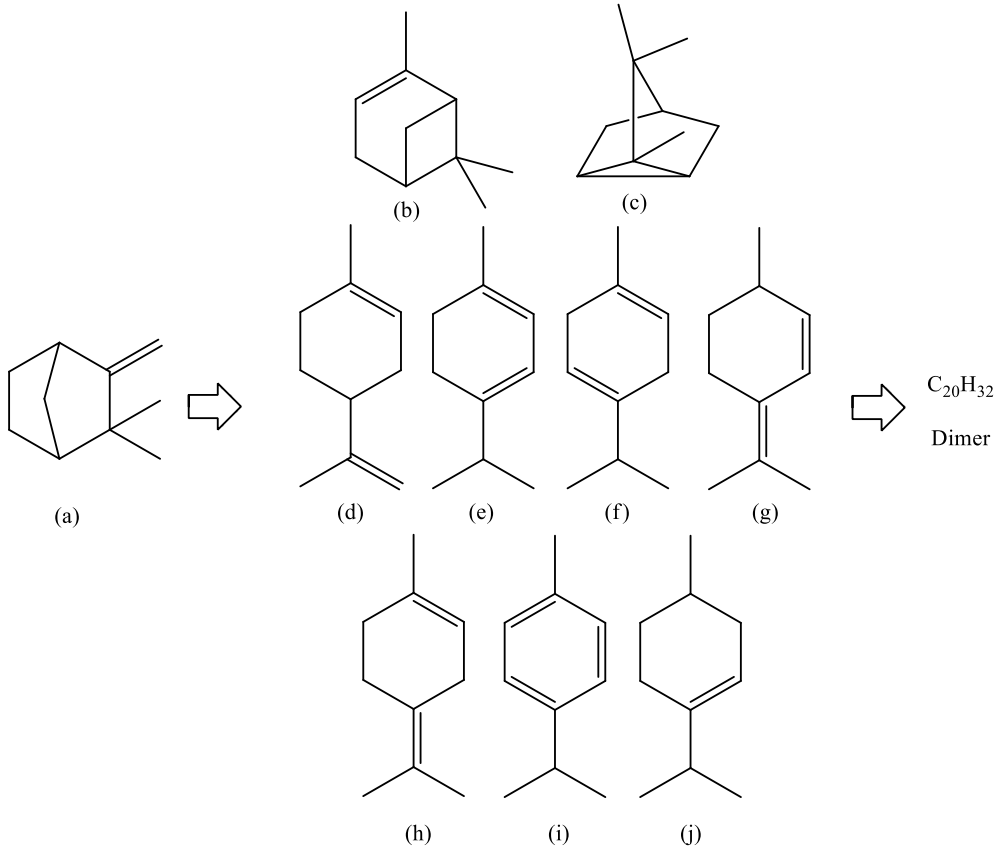


Şekil 4.7. Katalitik dimerleşme reaksiyonlarında elde edilen dimerlere ait GC kromatogramı ve kütle spektrumu.



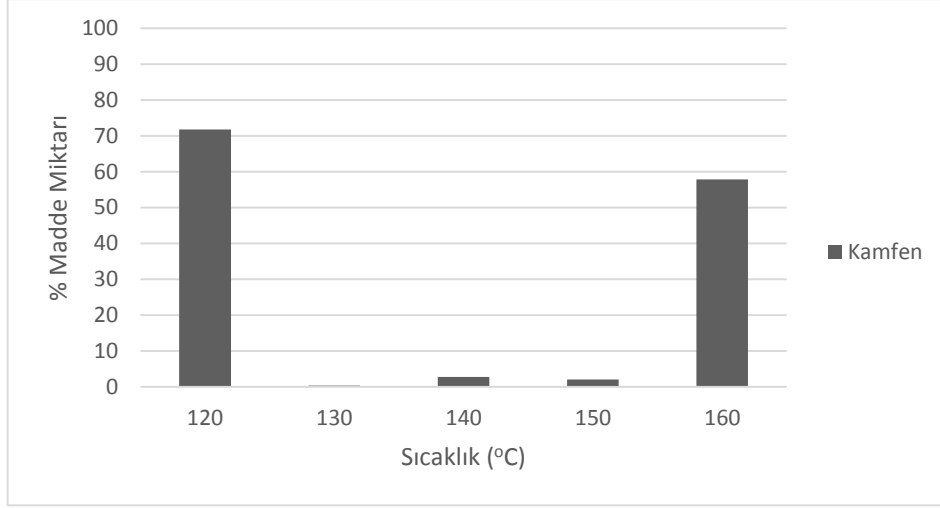
Şekil 4.8. Katalitik dimerleşme reaksiyonuna ait örnek dimer yapıları [135].

#### 4.2.1. Kamfenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu



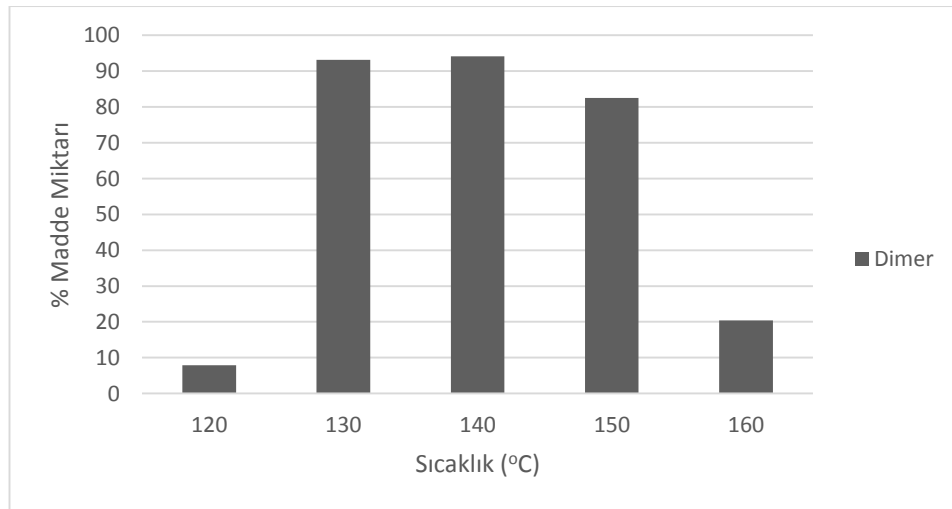
Şekil 4.9. (a) Kamfenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b)  $\alpha$ -pinen, (c) trisiklen, (d) limonen, (e)  $\alpha$ -terpinen, (f)  $\gamma$ -terpinen, (g) izoterpinolen, (h) terpinolen, (i) p-simen, (j) menten.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, dimerleşme reaksiyonunda ara ürün olarak kamfenin izomerlerinin oluştuğu düşünülmektedir. Kamfen öncelikle bisiklik bir molekül olan  $\alpha$ -pinen ve monosiklik bir molekül olan limonen yapılarına dönüşmektedir [133, 134]. Oluşan kamfenin bir kısmı tersinir bir reaksiyon ile trisiklene dönüşmekte ve limonenin bir kısmı da terpinolen ve terpinen yapılarına dönüşmektedir. Menten ve p-simen yapıları, terpinenlerin tersinir olmayan hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları ile oluşmaktadır [123]. Daha sonra ortamda bulunan kamfen, limonen, terpinen, terpinolen ve menten yapılarının homo- veya hetero-kenetlenmesi ile dimerleşme reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir.



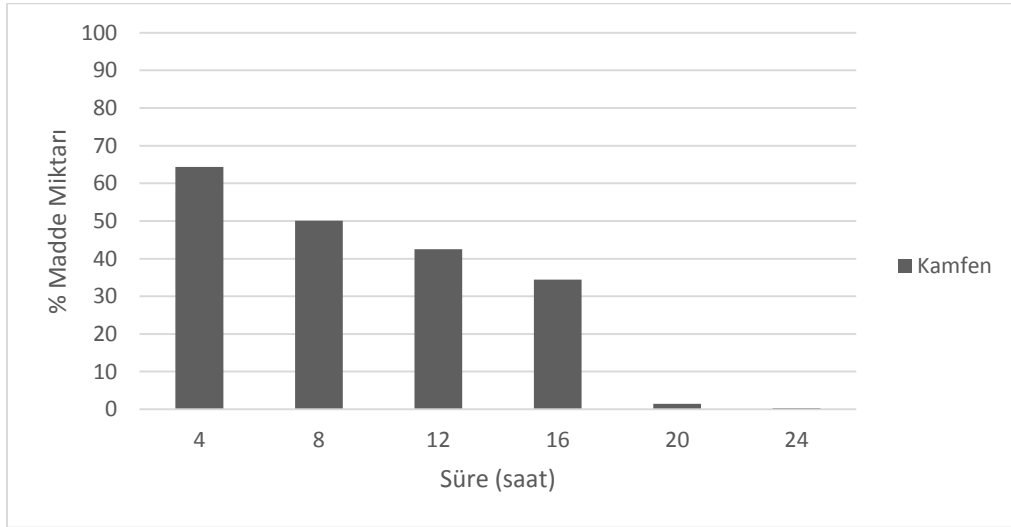
Şekil 4.10. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki kamfen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.

Çalışmanın ilk kısmında, kamfenin katalitik dimerleşme reaksiyonlarındaki yüzde dönüşümün kamfen/katalizör oranı sabit tutulduğunda, sıcaklıkla önce arttığı, daha sonra azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak, kamfenin izomerleşme reaksiyonunun tersinir ve ekzotermik bir reaksiyon olduğundan ve yüksek sıcaklıklarda tepkimenin ters yönde ilerlediği düşünülmektedir. Düşük sıcaklıklarda dönüşümün düşük olmasına ise izomerleşme veya dimerleşme reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için gerekli olan enerjinin sağlanamamasının nedeni olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.10) [135].



Şekil 4.11. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin sıcaklıkla değişimi.

Aynı şekilde kamfenin katalitik olarak dimerleşme reaksiyonunda (0.25 g katalizör / 2 mL kamfen, 24 saat) sıcaklığa bağlı olarak dimer verimi incelendiğinde, dönüşümle paralel olarak sıcaklık arttıkça dimer verimi artmış, ancak kamfenin kaynama noktasına (160°C) yaklaşıldığında verim azalmıştır. Kamfenin kaynama sıcaklığındaki katalitik reaksiyonunun tersinir olduğu göz önüne alındığında, sıcaklıkla dimerleşme denge reaksiyonunun reaktant lehine bozulmasının verimin azalmasına neden olduğu söylenebilir. Dimerleşme veriminin 120 °C'de düşük olmasının nedeni, dimerleşme aktivasyon enerjisinin, izomerleşme aktivasyon enerjisinden daha büyük olması olarak gösterilebilir. Ayrıca, heterojen katalitik sistemlerde, dimerleşme reaksiyonları sırasında  $\alpha$ -pinen molekülleri difüzyon kontrollü kütle transferi ile dimerleşme ürünü oluştururlar. Büyük moleküllerin difüzyonla transferi için gerekli aktivasyon enerjisinin büyük olması nedeniyle düşük sıcaklıklarda dimerleşme veriminin düşük olduğu söylenebilir [108]. Bu nedenlerden dolayı en uygun reaksiyon sıcaklığı hem dönüşümün (%99.7) hem de verimin (%93.1) en yüksek olduğu 130 °C olarak seçilmiştir (Şekil 4.11).

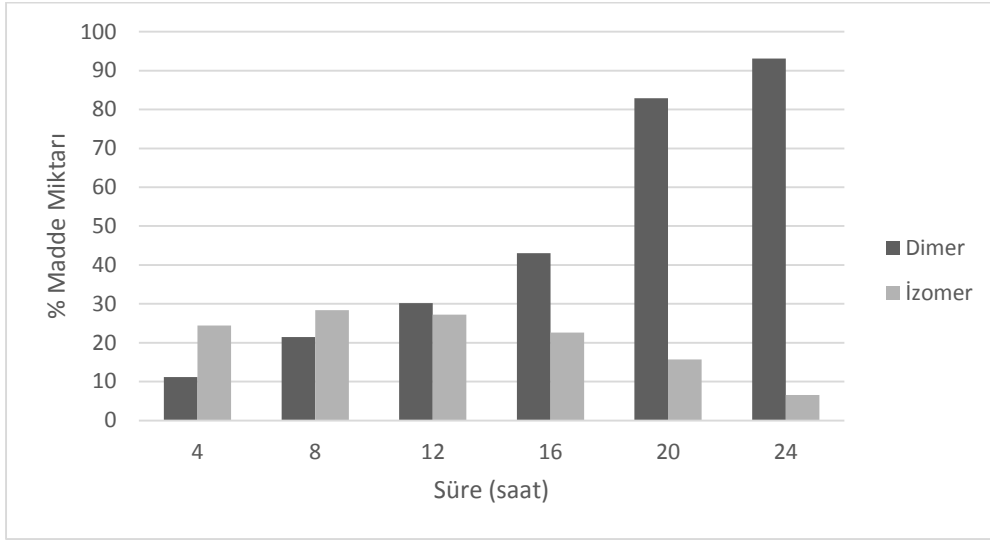


Şekil 4.12. Kamfen dimerleşme reaksiyonundaki kamfen dönüşümünün süre ile değişimi.

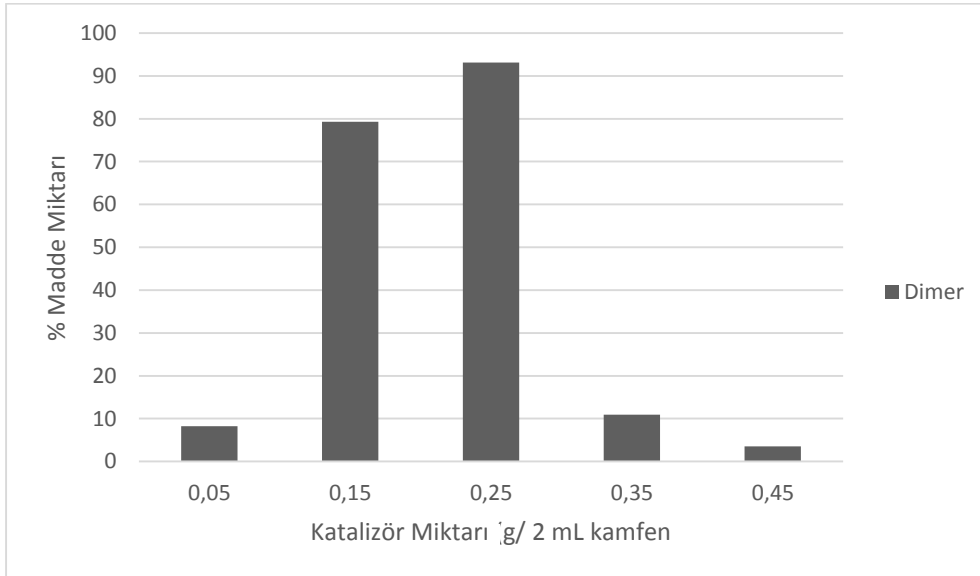
Reaktant miktarı (2 mL), katalizör miktarı (0.25 g) ve **sabit** sıcaklıkta (130°C) kamfenin dimerleşme reaksiyonlarında, % dönüşümün süre ile arttığı gözlenmiştir. Dimerleşme reaksiyonunda öncelikle monomer (kamfen) izomerizasyon reaksiyonu ile izomerik yapıya dönüşmektedir (Şekil 4.12). Daha sonra oluşan izomerler birbirleriyle etkileşerek dimerlere dönüşmektedir [135]. Ortamdaki izomer konsantrasyonu arttıkça, dimerleşme reaksiyon hızı artmaktadır. Reaksiyon süresi



arttıkça, oluşan izomer konsantrasyonuna bağlı olarak dimerleşme verimi artmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça dimerlere, dönüşen izomer miktarının artmasının, izomer konsantrasyonunun azalmasına neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.13). Bu verilere dayanarak optimum reaksiyon süresi, verimin %93.1 olduğu 24 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun süre ile değişimi.

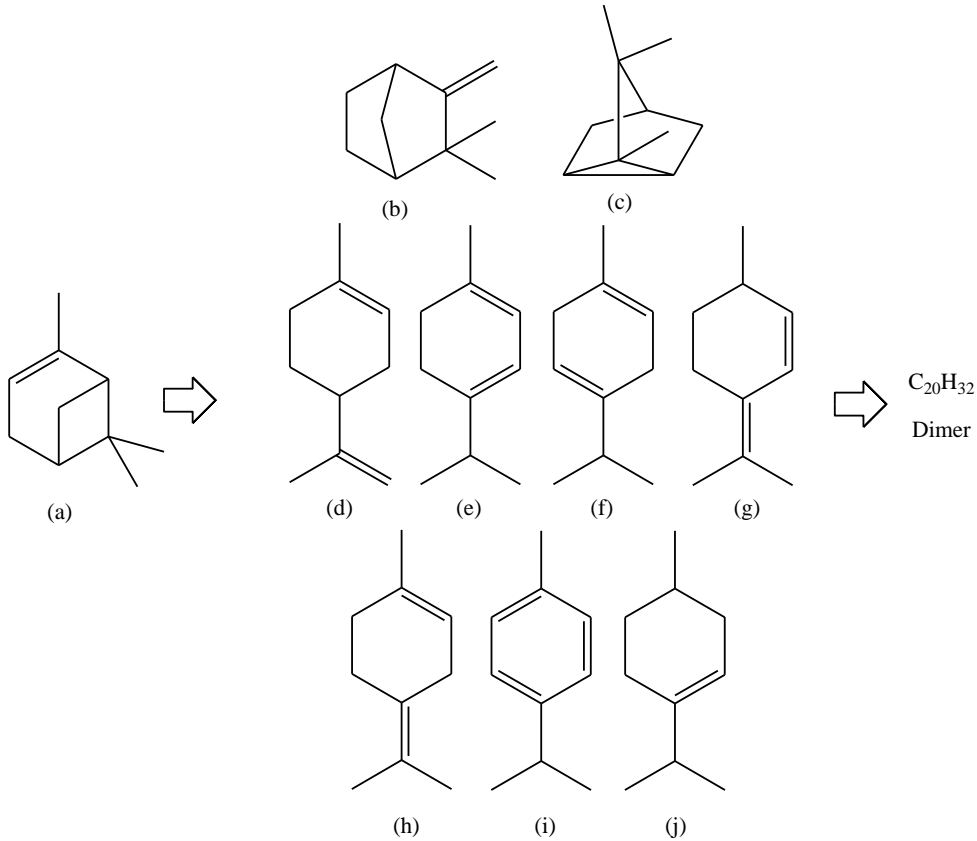


Şekil 4.14. Kamfenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun katalizör miktarı ile değişimi.

Katalizör miktarının katalitik aktiviteye olan etkisini incelemek amacıyla, reaktant

miktarı sabit tutularak (2 mL), farklı miktarlarda katalizör kullanılarak katalitik deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada en uygun katalizör / reaktant oranının 0.25 g katalizör / 2 mL kamfen olduğu belirlenmiştir. 0.05 g katalizör / 2 mL kamfen kullanıldığında, katalitik dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi için reaksiyon ortamında yeterli miktarda katalizörün bulunmamasının, dimerleşme reaksiyonunda yüzde verimin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Dimerleşme ve izomerleşme reaksiyonları, katalizörün Bronsted (-SO<sub>3</sub>H) asit merkezleri üzerinde, karbokasyon ara ürün üzerinden yürümektedir [135]. Katalitik aktif asit merkez sayısı arttıkça izomerleşme reaksiyon hızı ve ürün verimi artar. Katalizör miktarı az olduğunda, asit merkez sayısının az olması, reaksiyon veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bunun aksine, 0.35 g katalizör / 2 mL kamfen ve 0.45 g katalizör / 2 mL kamfen oranlarında ise, katalizör miktarının fazla olması nedeniyle katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere adsorplanmış reaktantların birbirleriyle etkileşiminin azalması, bu reaksiyonlarda yüzde verimin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.14).

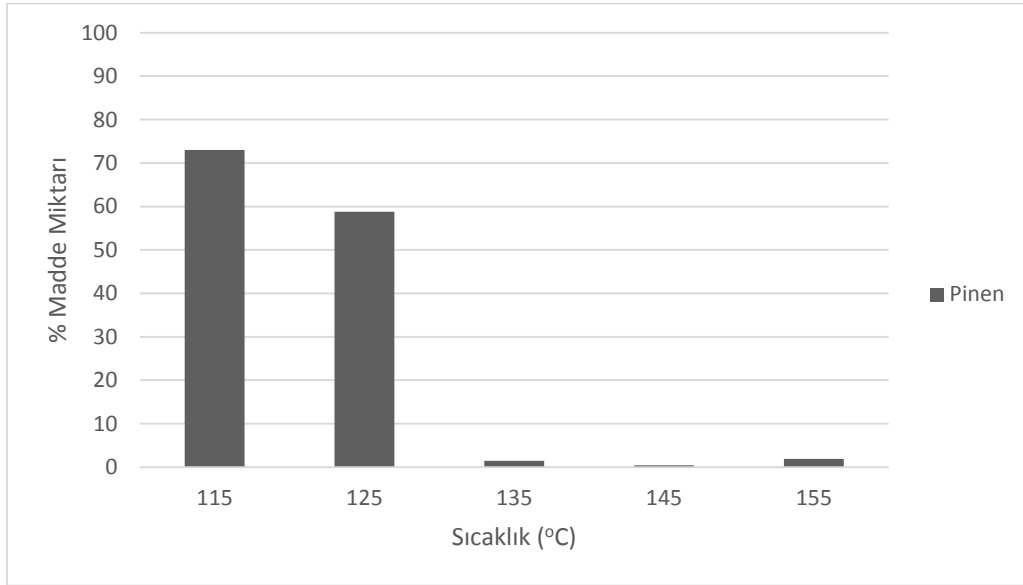
#### 4.2.2. α-Pinenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu



Şekil 4.15. (a) α-Pinenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b) kamfen,

(c) trisiklen, (d) limonen, (e)  $\alpha$ -terpinen, (f)  $\gamma$ -terpinen, (g) izoterpinolen, (h) terpinolen, (i) p-simen, (j) menten.

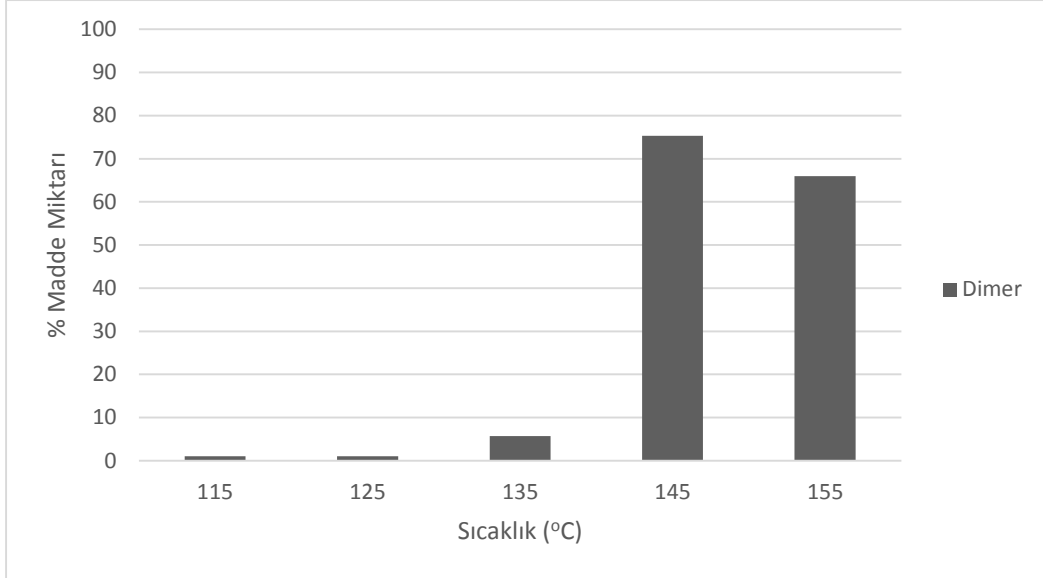
Şekil 4.15'te görüldüğü üzere,  $\alpha$ -pinen dimerleşme reaksiyonunda ara ürün olarak  $\alpha$ -pinen'in izomerlerinin oluştuğu düşünülmektedir.  $\alpha$ -pinen öncelikle bisiklik bir molekül olan kamfen ve monosiklik bir molekül olan limonen yapılarına dönüşmektedir [133, 134]. Oluşan kamfenin bir kısmı tersinir bir reaksiyon ile trisiklene dönüşmekte ve limonenin bir kısmı da terpinolen ve terpinen yapılarına dönüşmektedir. Menten ve p-simen yapıları, terpinenlerin tersinir olmayan hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları ile oluşmaktadır [123]. Daha sonra ortamda bulunan pinen, kamfen, limonen, terpinen, terpinolen ve menten yapılarının homo- veya hetero-kenetlenmesi (coupling) ile dimerleşme reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.16.  $\alpha$ -Pinenin dimerleşme reaksiyonunda  $\alpha$ -pinen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.

$\alpha$ -Pinenin katalitik dimerleşme reaksiyonuna ait optimum koşulların saptanabilmesi için 0.25 g katalizör / 2 mL  $\alpha$ -pinen ve t=24 saat koşullarında öncelikli olarak sıcaklık taraması gerçekleştirilmiştir. 135-155 °C aralığında  $\alpha$ -pinen dönüşümünün yüksek ve yaklaşık olarak aynı miktarlarda (%98.5, %99.6, %98.1) olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.16). Yüzde dönüşümün sıcaklıkla artması ve 135 °C'den sonra

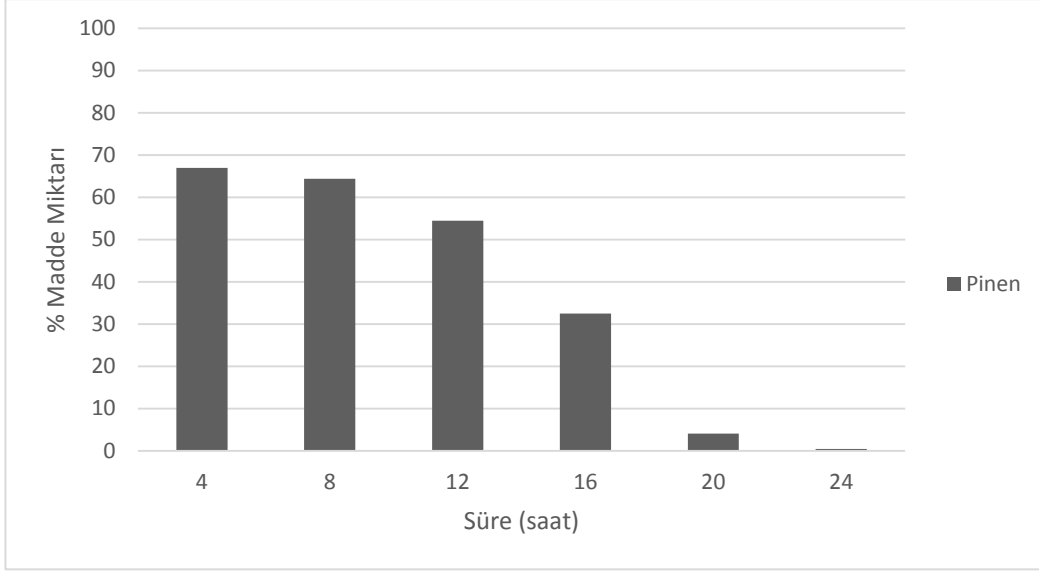
sabitlenmesi, dimerleşme reaksiyonunda reaktantların katalizörün aktif merkezlerine adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17.  $\alpha$ -Pinenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin sıcaklıkla değişimi.

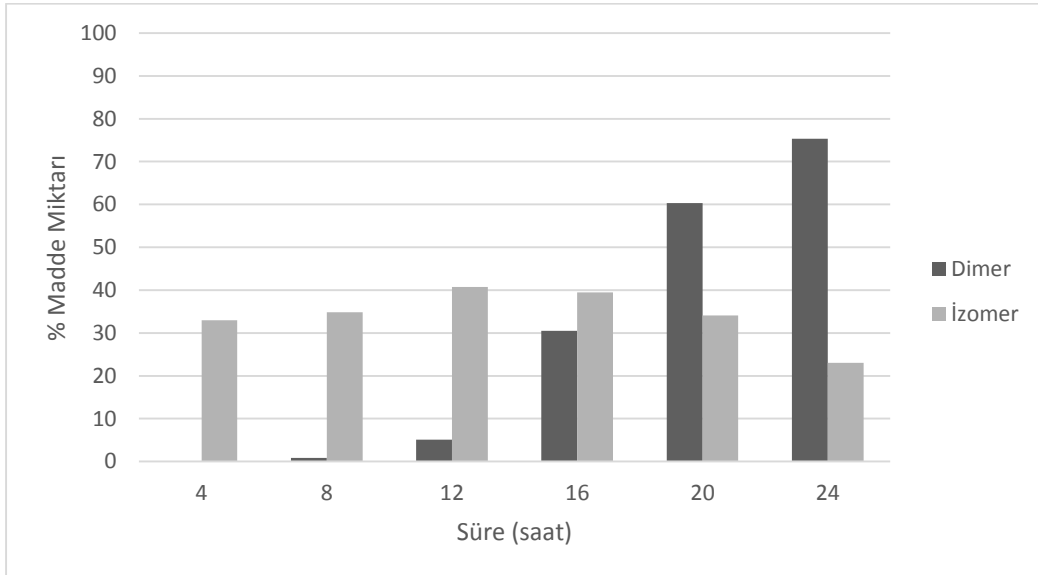
Şekil 4.17’de dimer veriminin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Burada dimerleşme reaksiyonunda  $\alpha$ -pinenin kaynama noktası olan 155 °C’ye yakın sıcaklıklarda yüksek verimle gerçekleştiği ve 145 °C’de dimer veriminin maksimum olduğu (%75.3) gözlenmiştir. 135 °C ve daha düşük sıcaklıklarda dimer veriminin düşük olduğu görülmektedir. Dimerleşme veriminin 135 °C ve daha düşük sıcaklıklarda düşük olmasının nedeni, dimerleşme aktivasyon enerjisinin, izomerleşme aktivasyon enerjisinden daha büyük olması olarak gösterilebilir. Hem  $\alpha$ -pinen dönüşümünün (%99.6) hem de dimer veriminin (%75.3) maksimum olduğu 145 °C,  $\alpha$ -pinenin katalitik dimerleşme reaksiyonu için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir (Şekil 4.17).

2 mL  $\alpha$ -pinen, 0.25 g katalizör kullanılarak 145°C’de gerçekleştirilen süre taraması deneylerinde,  $\alpha$ -pinen dönüşümünün süre ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.18). Artan dönüşüm yüzdesi ile ortamda dimerleşme reaksiyonuna girecek izomer yapıları oluşmuştur.



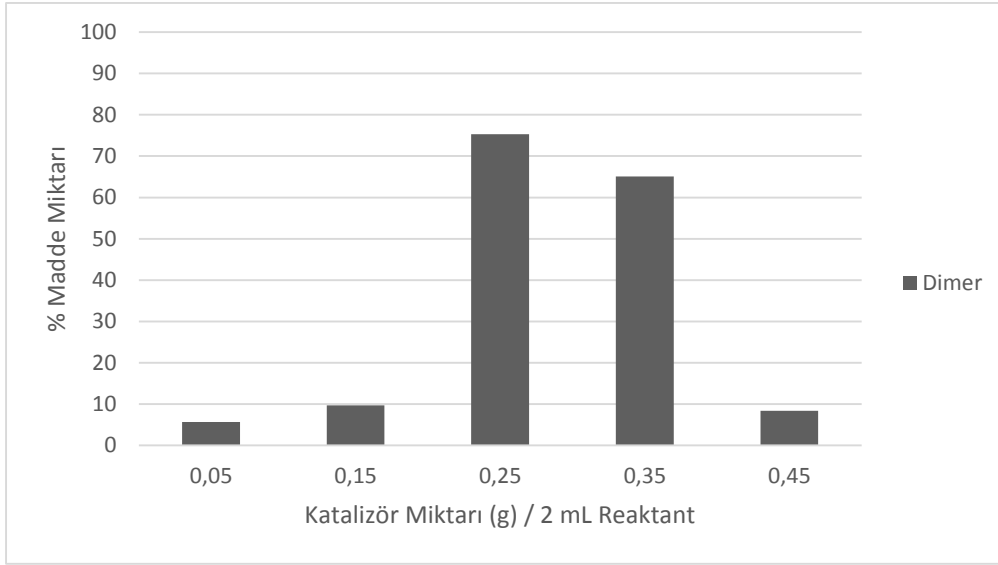
Şekil 4.18.  $\alpha$ -Pinen dimerleşme reaksiyonundaki  $\alpha$ -pinen dönüşümünün süre ile değişimi.

24 saat sonunda  $\alpha$ -pinen %99.5 oranında izomer ve dimer yapılarına dönüşmektedir. Artan süre ile izomer konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde artan  $\alpha$ -pinen dönüşümüne bağlı olarak süre ile dimer veriminin de arttığı görülmüştür (Şekil 4.19). Bu verilerden yararlanılarak optimum reaksiyon süresi 24 saat olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.19.  $\alpha$ -Pinen dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun süre ile değişimi.

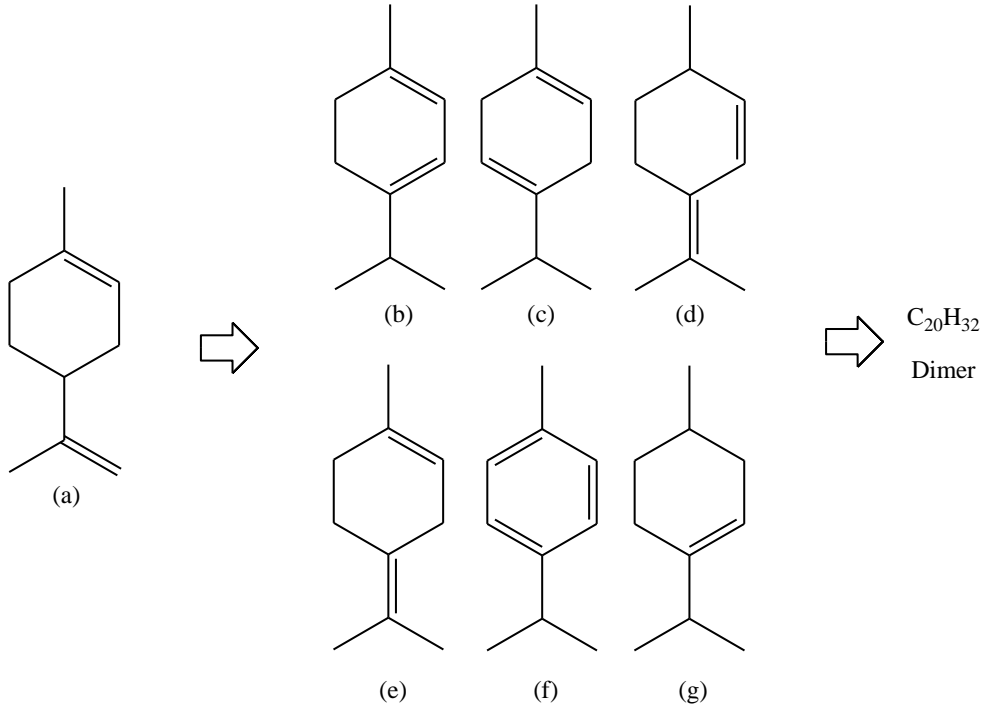
Heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör yüzeyindeki kütle transferi difüzyon kontrollü bir mekanizma üzerinden yürüdüğü için  $\alpha$ -pinen moleküllerinin difüzyonla dimerleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi izomerleşme reaksiyonlarına göre çok daha yüksek olduğundan, dimerleşme veriminin izomer veriminden daha düşük olduğu düşünülmektedir. Çünkü izomerleşme reaksiyonunda moleküller birbirleri ile etkileşmezken moleküllerde çift bağların yerleri değişmektedir. Bu nedenle aktivasyon enerjisi daha düşüktür (Şekil 4.19).



Şekil 4.20.  $\alpha$ -Pinen dimerleşme reaksiyonundaki dimer oluşumunun katalizör miktarı ile değişimi.

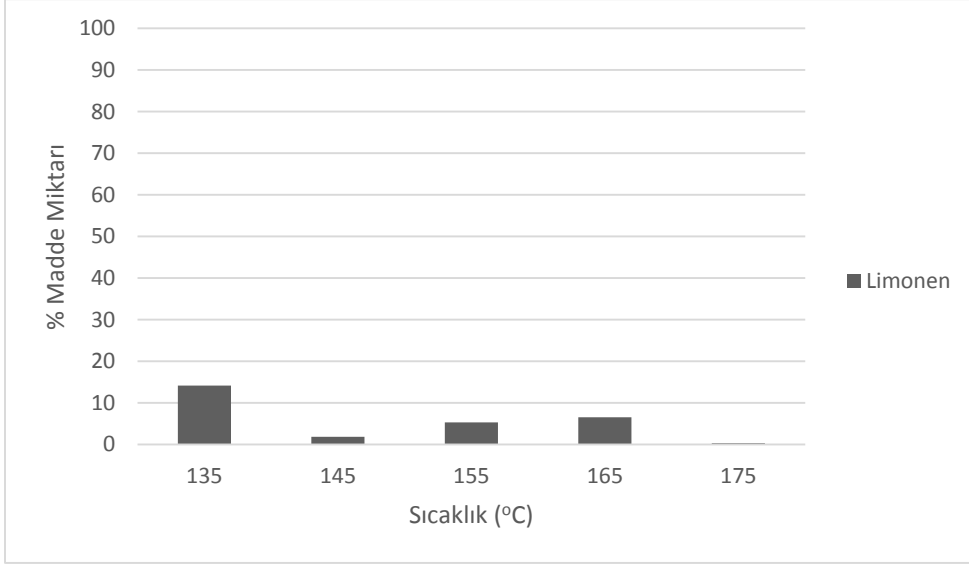
Sıcaklık süre ve reaktant miktarı sabit tutularak gerçekleştirilen deneylerde farklı katalizör miktarlarının dimer verimine olan etkisi incelendiğinde, 0.25 g katalizör / 2 mL  $\alpha$ -pinen oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek verim (%75.3) elde edilmiştir. Bunun aksine, 0.35 g katalizör / 2 mL  $\alpha$ -pinen ve 0.45 g katalizör / 2 mL  $\alpha$ -pinen oranlarında ise, katalizör miktarının fazla olması nedeniyle reaktantların birbirleriyle olan etkileşimi engellenmiş olduğundan, dimerleşme veriminin azaldığı söylenebilir [108]. Bunun tam tersi olarak 0.05 g katalizör/ 2 mL  $\alpha$ -pinen kullanıldığında, katalitik dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi için yeterli miktarda katalizörün ortamda bulunmamasının dimer verimini düşürdüğü düşünülmektedir (Şekil 4.20). Ayrıca katalizör miktarı az olduğunda reaktantların ulaşabileceği katalitik aktif merkez sayısı azalmasının, hem izomerleşme hem de dimerleşme reaksiyon veriminin azalmasına neden olduğu söylenebilir.

### 4.2.3. Limonenin Katalitik Dimerleşme Reaksiyonu



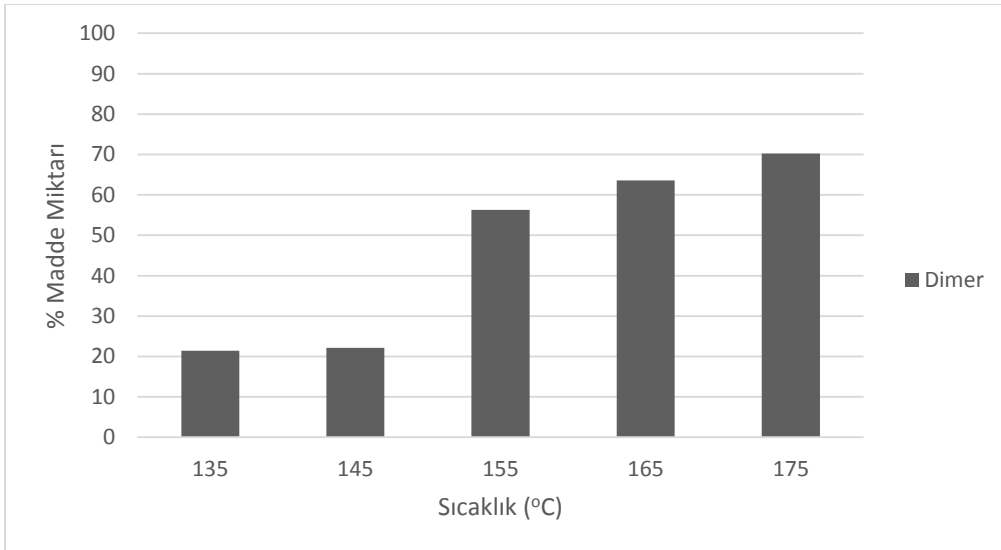
Şekil 4.21. (a) Limonenin dimerleşme reaksiyonunda oluşan ara ürünler: (b)  $\alpha$ -terpinen, (c)  $\gamma$ -terpinen, (d) izoterpinolen, (e) terpinolen, (f) p-simen, (g) menten.

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere, limonen dimerleşme reaksiyonunda ara ürün olarak limonenin izomerlerinin oluştuğu düşünülmektedir. Terpinolen ve terpinen yapılarına dönüşümün yanı sıra, menten ve p-simen yapıları, terpinenlerin tersinir olmayan hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonları ile oluşmaktadır [111]. Daha sonra ortamda bulunan terpinen, terpinolen ve menten yapılarının homo- veya hetero-kenetlenmesi (coupling) ile dimerleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir.



Şekil 4.22. Limonenin dimerleşme reaksiyonundaki limonen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.

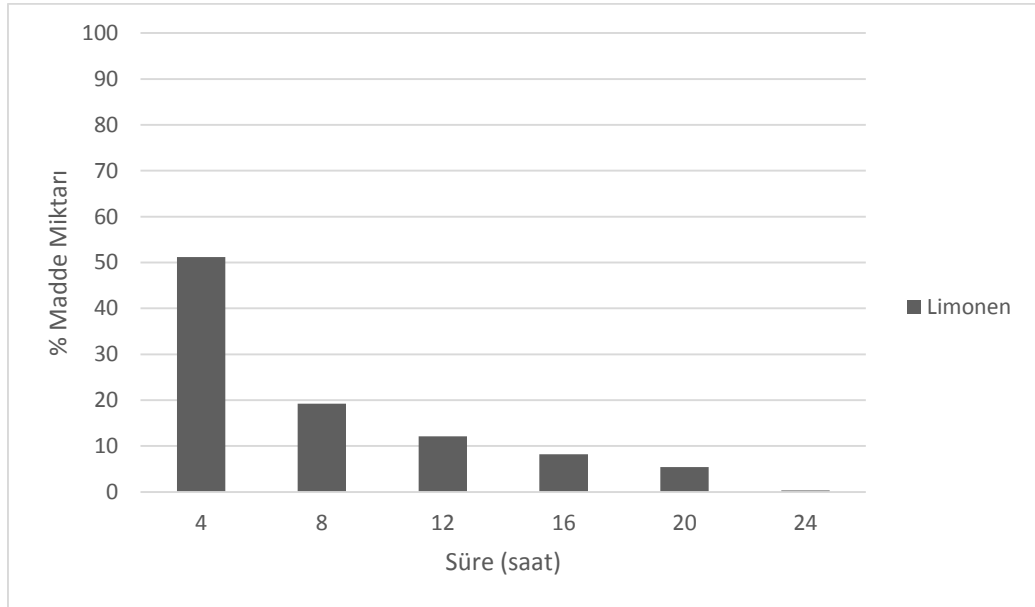
0.25 g katalizör / 2 mL limonen kullanılarak farklı sıcaklıklarda 24 saat boyunca gerçekleştirilen katalitik deneylerde, limonen dönüşümünün 145°C ve üzerindeki sıcaklıklarda %90'dan fazla olduğu görülmüştür. 135°C'de dönüşümün diğer sıcaklıklara göre daha düşük olmasına, limonen dönüşümü için gerekli ısısal enerjinin mevcut olmaması sebep olarak gösterilebilir (Şekil 4.22).



Şekil 4.23. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda dimer veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.



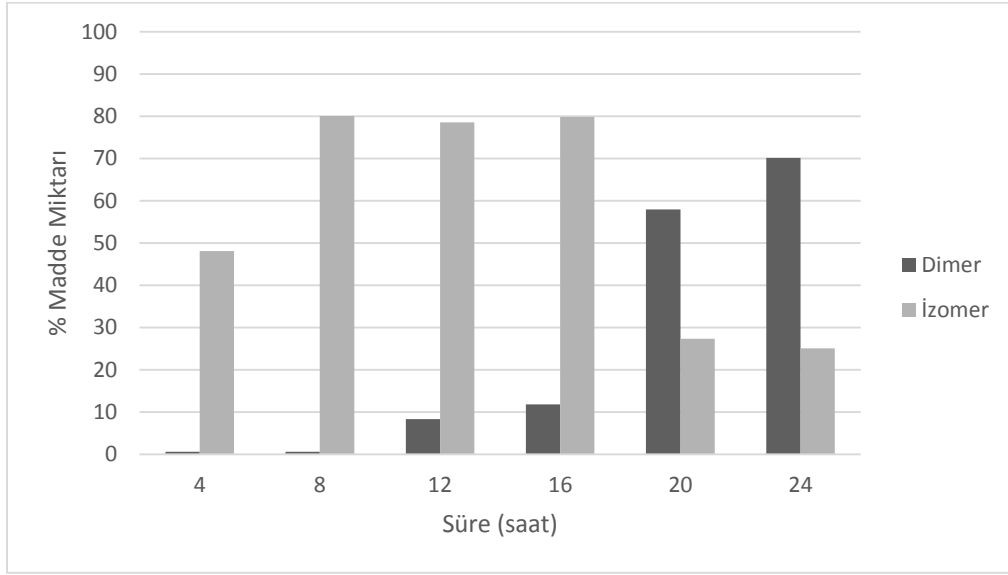
Aynı şekilde limonenin katalitik olarak dimerleşme reaksiyonunda (0.25 g katalizör / 2 mL limonen, 24 saat) sıcaklığa bağlı dimer verimi incelendiği zaman, Şekil 4.21'te görülen limonen dönüşümünden bağımsız olarak sıcaklığın artmasıyla dimer veriminde artış görülmüştür. 145 °C'de limonen dönüşümü %98.1 olmasına rağmen dimer verimi %22.1'dir. Bu durumda, dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin sağlanamadığı anlaşılmaktadır. Aynı şekilde 155 °C ve üzeri sıcaklıklarda dimer veriminin sıcaklıkla artmasıyla, dimerleşme için gerekli olan enerjinin artan sıcaklıkla beraber sağlandığı düşünülmektedir. Bu verilere dayanarak limonenin dimerleşme reaksiyonu için optimum sıcaklık, hem limonen dönüşümünün (%99,7) hem de dimer veriminin (%70.2) maksimum olduğu 175 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.23).



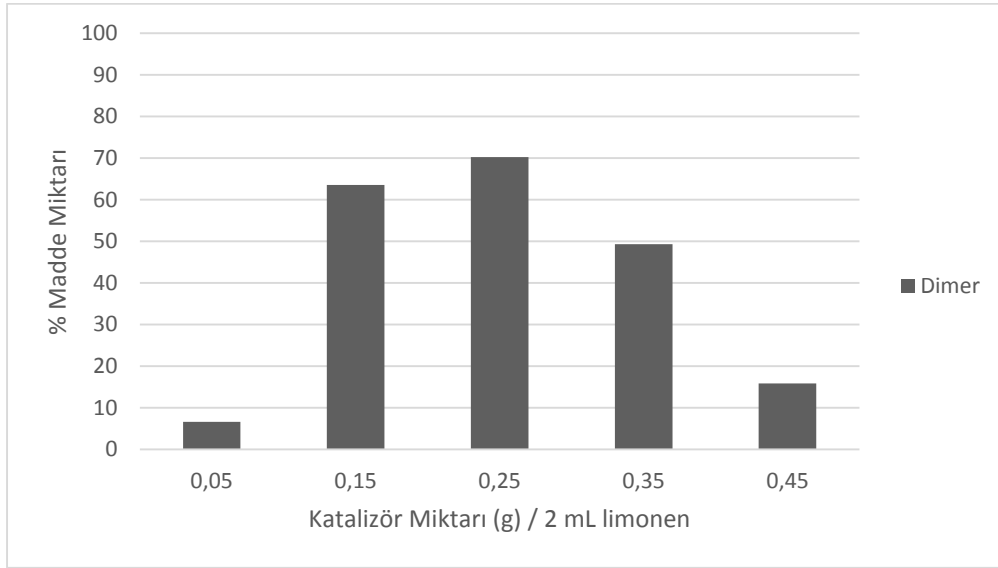
Şekil 4.24. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda limonen dönüşümünün süre ile değişimi.

2 mL limonen / 0.25 g katalizör ve 175 °C'de farklı sürelerde yapılan deneylerde, limonen dönüşümünün süre ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.24). Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, limonenin dimerleşme reaksiyonunda öncelikle monomer (limonen) izomerizasyon reaksiyonu ile izomerlerine dönüşürken, daha sonra bu izomer yapıları dimerleşme reaksiyonuna girdiği düşünülmektedir. Bu durum, reaksiyon süresi arttıkça izomer miktarının azalıp dimer miktarının artması ile açıklanabilir (Şekil 4.25). Limonen dönüşümü ve dimer verimi verileri göz önüne alınarak

optimum reaksiyon süresi dimer veriminin %70.2 olduğu 24 saat olarak belirlenmiştir.



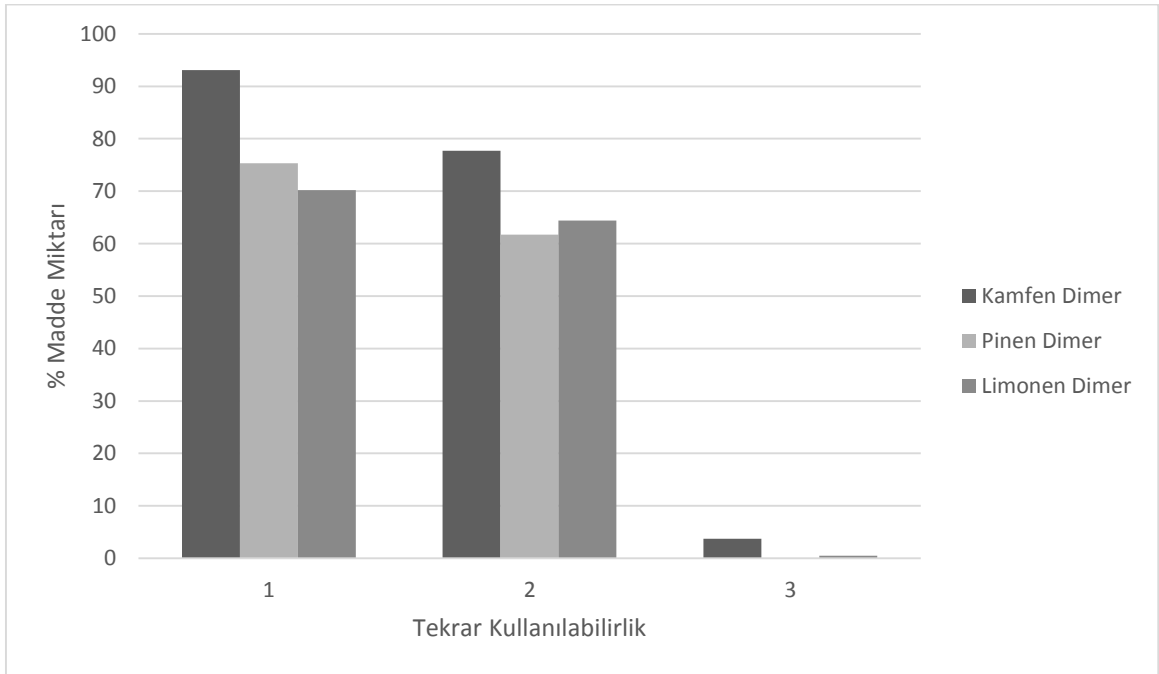
Şekil 4.25. Limonenin dimerleşme reaksiyonunda dimer oluşumunun süre ile değişimi.



Şekil 4.26. Limonenin dimerleşme reaksiyonundaki dimer veriminin katalizör miktarı ile değişimi.

Optimum sıcaklık (175 °C), optimum süre (24 saat) ve 2 mL reaktant kullanılarak farklı katalizör miktarlarının kullanılması ile yapılan denemelerde, katalizör miktarının katalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Burada en uygun katalizör / reaktant oranının 0.25 g katalizör / 2 mL limonen olduğu belirlenmiştir. Bu orandan

daha düşük miktarlarda katalizör kullanıldığında dimer veriminin düşük olması, reaksiyonun katalizlenmesi için ortamda yeterli miktarda katalizör olmaması ile açıklanabilir. Dimerleşme ve izomerleşme reaksiyonları, katalizörün Bronsted (-SO<sub>3</sub>H) asit merkezleri üzerinde, karbokatyon ara ürün üzerinden yürümektedir. Katalitik aktif asit merkez sayısı arttıkça izomerleşme reaksiyon hızı ve ürün verimi artar. Katalizör miktarı az olduğunda, asit merkez sayısının az olması, reaksiyon veriminin azalmasına neden olmaktadır. 0.35 g katalizör / 2 mL limonen ve 0.45 g katalizör / 2 mL limonen denemelerinde verimin düşük olmasına, dimerleşme reaksiyonu için etkileşime girecek izomerlerin katalizör yüzeyinde etkileşim mesafesinin artması sebep olarak gösterilebilir (Şekil 4.26).



Şekil 4.27. Dimerleşme reaksiyonlarında katalizörün tekrar kullanılabilirliğine bağlı olarak dimer verimlerinin değişimi.

130 °C'de (kamfen), 145 °C'de ( $\alpha$ -pinen) ve 175 °C'de (limonen) 24 saat boyunca 0.25 g katalizör / 2 mL reaktant koşullarında gerçekleştirilen deneylerde katalizörün tekrar kullanılabilirlik özelliği incelenmiştir. Her tekrar kullanım aşamasından önce katalizör aseton, etanol ve diklorometan ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Birinci ve ikinci çevrimde dimer verimleri yüksek olmasına rağmen üçüncü çevrimde verim, %95 gibi büyük bir oranda azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, zeolit kanal ve gözenek yapıları içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan büyük

moleküllerin reaksiyon sonunda zeolit gözeneklerinden dışarı çıkamaması sonucu aktif merkezlerin inhibe edilmesi ve gözeneklerin tıkanması ile açıklanabilir. Ayrıca gözeneklerin tıkanması ile gözeneklilik, yüzey alanı ve katalitik aktif merkez sayısının azalmasının, katalizörün tekrar kullanılabilirliğini engellediği düşünülmektedir (Şekil 4.27).

## 5. SONUÇLAR

- Doğal bileşikler olan kamfen,  $\alpha$ -pinen ve limonenin katalitik dimerleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için, doğal zeolit klinoptilolit modifiye edilerek etkin bir katalizör hazırlanmıştır.
- Klinoptilolit öncelikle dealüminasyon işlemine tabi tutulmuş, ardından yüzeyine 3-merkaptopropil trimetoksisilan bileşiği bağlanmıştır. Yüzeyde sülfonik asit merkezleri oluşturmak amacıyla organosilan bileşiği bağlanmış klinoptilolit  $H_2O_2$  ile muamele edilmiştir.
- Sülfonik asit aktif merkez içeren klinoptilolitin, kamfen,  $\alpha$ -pinen ve limonenin dimerleşme reaksiyonunda iyi bir katalitik performans gösterdiği görülmüştür. Katalitik sonuçların literatürde yapılan benzer türlerine göre çok daha etkili olduğu tespit edilmiştir.
- Kamfenin katalitik dimerleşme reaksiyonunda maksimum verimin (%93.1) elde edildiği optimum reaksiyon koşulları;  $130^\circ C$ , 24 saat ve 0.25 g katalizör/ 2 mL reaktanttir.
- $\alpha$ -pinenin katalitik dimerleşme reaksiyonunda maksimum verimin (%75.3) elde edildiği optimum reaksiyon koşulları;  $145^\circ C$ , 24 saat ve 0.25 g katalizör/ 2 mL reaktanttir.
- Limonenin katalitik dimerleşme reaksiyonunda maksimum verimin (%70.2) elde edildiği optimum reaksiyon koşulları;  $175^\circ C$ , 24 saat ve 0.25 g katalizör/ 2 mL reaktanttir.
- Tez kapsamında kullanılan katalizörün en iyi aktiflik gösterdiği reaksiyon, kamfenin dimerleşme reaksiyonu olup %93.1 dimer verimi elde edilmiştir.
- Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin ve bu katalizörlerin terpenlerin dimerleşme reaksiyonlarında kullanımı özgün bir çalışmadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Cronstedt, A.F., Observations and Descriptions: On an Unknown Mineral-species Called Zeolites, *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, Montreal, Kanada, **1993**.
- [2] de St. Claire-Deville, H., Reproduction de la levyne, *Comptes Rendus*, 54, 324–327, **1862**.
- [3] Friedel, G., New experiments on zeolites, *Bulletin de la Societe Française de Mineralogie et de Crystallographie*, 19 , 363 – 390, **1896**.
- [4] Grandjean, F., Optical study of the absorption of the heavy vapors by certain zeolites, *Comptes Rendus de L'academie des Sciences*, 149 , 866 – 868, **1910**.
- [5] Weigel, O. and Steinhoff , E., Adsorption of organic liquid vapors by chabazite, *Zeitschrift für Kristallographie*, 61 , 125 – 154, **1925**.
- [6] Leonard, R.J., The hydrothermal alteration of certain silicate minerals. *Economic Geology*, 22, 18 – 43, **1927**.
- [7] Taylor, W.H., The crystal structure of analcite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *Zeitschrift für Kristallographie*, 74, 1, **1930**.
- [8] Pauling, L., The structure of sodalite and helvite, *Zeitschrift für Kristallographie*, 74, 213, **1930**.
- [9] US Patent 4,310,440, **1982**.
- [10] U.S. Patent 3,702,886, **1972**.
- [11] Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., Alüminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *Journal of American Chemical Society*, 104, 1146 – 1147, **1982**.
- [12] Flanigen, E.M., Lok, B.M., Patton, R.L., Wilson, S.T., Alüminophosphate molecular sieves and the periodic table, in New Developments in Zeolite Science and Technology, *Proceedings of the 7th International Zeolite*

Conference, Tokyo, **1986**.

- [13] Derouane, E.G., Maistriau, L., Gabelica, Z., Tuel, A., Nagy, J.B., Von Ballmoos, R., Synthesis and characterization of the very large pore molecular sieve MCM – 9, *Applied Catalysis*, 51 , L13 – L20, **1989**.
- [14] Martens, J.A., Mertens, M., Grobet, P.J., Jacobs, P.A., Synthesis and characterization of silicon - rich SAPO - 5 , *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37, 97 – 105, **1988**.
- [15] Van Nordstrand, R.A., Santilli, D.S., Zones, S.I, An all - silica molecular sieve that is isostructural with aluminum phosphate (AlPO<sub>4</sub> - 5), *American Chemical Society*, 236 – 245, **1988**.
- [16] Bennett, J.M., Marcus, B.K., The crystal structures of several metal aluminum phosphate molecular sieves, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37, 269 – 279, **1988**.
- [17] Wilson, S.T., Phosphate – based molecular sieves: novel synthetic approaches to new structures and compositions, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 229 – 260, **2001**.
- [18] Wilson , S.T., Phosphate - based molecular sieves: new structures, synthetic approaches, and applications, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, 105 – 135, **2007**.
- [19] McCusker, L.B., Liebau, F., Engelhardt, G., Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, *Pure and Applied Chemistry*, 73, 381-394, **2003**.
- [20] Baerlocher, C., McCusker, L.B., Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Basim, Elsevier, **2007**.
- [21] Wise, W.S., Minerals, *Zeolites*, 591, **2005**.
- [22] Wright, P.A., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2001**.
- [23] Shah, R., Payne, M.C., Lee, M.H., and Gale, J.D., Understanding the catalytic behavior of zeolites: A first-principles study of the adsorption of methanol, *Science*, 271, 1395, **1996**.

- [24] Park, M., Komarneni, S., Occlusion of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in natural zeolites, *Zeolites*, 18, 171, **1997**.
- [25] Szostak, R., Chapter 5: Modified Zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, 153, **1991**.
- [26] Fleisch, T.H., Meyers, B.L., Ray, G.J., Hall, J.B., and Marshall, C.L., Hydrothermal dealumination of faujasites, *Journal of Catalysis*, 99, 117, **1986**.
- [27] Newsam, J.M., *Solid State Chemistry Compounds*, Clarendon Press, Oxford, 234, **1992**.
- [28] US Patent 3, 519, **1970**.
- [29] Shi, Z.C., Auroux, A., Ben Taarit, Y., Calorimetric study of the acidity of Y-zeolites treated with silicon tetrachloride, *Canadian Journal of Chemistry*, 66, 1013, **1988**.
- [30] Hollo, A., Hancsok, J., Kallo, D., Kinetics of hydroisomerization of  $\text{C}_5\text{-C}_7$  alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite, *Applied Catalysis*, 229, 93, **2000**.
- [31] Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminum as a Pore-Directing Agent, *Chemistry: A European Journal*, 11, 4983, **2005**.
- [32] Melián-Cabrera, I., Espinoza, S., Groen, J.C., Linden, B., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in  $\text{N}_2\text{O}$ , *Journal of Catalysis*, 238, 250, **2006**.
- [33] De Vos, D.E., Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.A., *Chiral Catalysts Immobilization and Recycling*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [34] Izquierdo-Barba, I. Martinez, A. Doadrio, A.L. Perez-Pariente, J. Vallet-Regi, M., Release evaluation of drugs from ordered three-dimensional silica structures, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 26, 365, **2005**.



- [35] Oku, J.I., Inoue, S., Asymmetric cyanohydrin synthesis catalysed by a synthetic cyclic dipeptide, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 229, **1981**.
- [36] Oku, J.I., Ito, N., Inoue, S., Asymmetric cyanohydrin synthesis catalyzed by synthetic dipeptides, 2, *Die Makromolekulare Chemie*, 183, 579, **1982**.
- [37] Julia, S., Guixer, J., Masana, J., Rocas, J., Colonna, S., Annuziata, R., Molinari, H.J., Synthetic enzymes. Part 2. Catalytic asymmetric epoxidation by means of polyamino-acids in a triphase system, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1317, **1982**.
- [38] Julia, S., Masana, J., Vega, C., "Synthetic Enzymes". Highly Stereoselective Epoxidation of Chalcone in a Triphasic Toluene-Water-Poly[(S)-alanine] System, *Angewandte Chemie International Edition*, 19, 929, **1980**.
- [39] List, B., Lerner, R.A., Barbas III, C.F., Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions, *Journal of American Chemical Society*, 122, 2395, **2000**.
- [40] List, B., Proline-catalyzed asymmetric reactions, *Tetrahedron*, 58, 5573, **2002**.
- [41] Ahrendt, K.A., Borths, C.J., MacMillan, D.W.C.J., New Strategies for Organic Catalysis: the First Highly Enantioselective Organocatalytic Diels-Alder Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 4243, **2000**.
- [42] Huang, Y., Unni, A.K., Thadani, A.N., Rawal, V.H., Hydrogen bonding: Single enantiomers from a chiral-alcohol catalyst, *Nature*, 424, 146, **2003**.
- [43] Berkessel A., Groger, H., *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [44] List, B., *Asymmetric Organocatalysis*, Springer, Verlag, **2010**.
- [45] List, B., Thematic issue on organocatalysts, *Chemical Reviews*, 107, 5413–588, **2007**.
- [46] R. Ciriminna, M. Pagliaro, Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives, *Organic Process Research & Development*, 14, 245, **2010**.

- [47] Welton, T., *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2459, **2004**.
- [48] Headley, A.D., Ni, B., *Aldrichimica Acta*, 40, 107, **2007**.
- [49] Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.A., *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [50] Cano-Serrano E., Blanco-Brieva G., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G., Acid-Functionalized Amorphous Silica by Chemical Grafting-Quantitative Oxidation of Thiol Groups, *Langmuir*, 19, 7621, **2003**.
- [51] Mitchell S., Bonilla A., Pérez-Ramírez, J., Preparation of organic-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolites by consecutive desilication and silanization, *Materials Chemistry and Physics*, 127, 278, **2011**.
- [52] Nur H., Kee G.L., Hamdan H., Mahlia T.M.I., Efendi J., Metselaar H.S.C, Organosulfonic acid functionalized zeolite ZSM-5 as temperature tolerant proton conducting material, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12513, **2012**.
- [53] Mbaraka I.K., Radu D.R., Lin V.S.Y., Shanks B.H., Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid, *Journal of Catalysis*, 219, 329, **2003**.
- [54] Shylesh S., Samuel P. P., Srilakshmi Ch., Parischa R., Singh A. P., Sulfonic acid functionalized mesoporous silicas and organosilicas: Synthesis, characterization and catalytic applications, *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, 274, 153, **2007**.
- [55] Miao S., Shanks B. H., Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporous silica, *Journal of Catalysis*, 279, 136, **2011**.
- [56] Machado J., Castanhiero J. E., Matos I., Ramos A. M., Vital J., Fonseca I.M., SBA-15 with sulfonic acid groups as a Green Catalyst for the acetoxylation of  $\alpha$ -pinene, *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 237, **2012**.
- [57] Trejda M., Stawicka K., Ziolk M., New catalysts for biodiesel additives production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 404, **2011**.
- [58] Vanoye L, Zanota M-L, Desgranges A, Favre-Reguillon A, De Bellefon C., Solvent effects in liquid-phase dehydration reaction of ethanol to diethylether

catalysed by sulfonic-acid catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 394, 276, **2011**.

- [59] Stawicka, K., Trejda, M., Ziolk, M., New phospho-silicate and niobophospho-silicate MCF materials modified with MPTMS – Structure, surface and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 88, **2013**.
- [60] Stawicka K, Trejda M, Ziolk M., The production of biofuels additives on sulfonated MCF materials modified with Nb and Ta-Towards efficient solid catalysts of esterification, *Applied Catalysis A: General*, 467, 325, **2013**.
- [61] Pérez-Pariente Jn, Díaz I, Mohino F, Sastre E., Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 254, 173, **2003**.
- [62] Atghia, S.V., Sarvi Beigbaghlou S., Nanocrystalline titania-based sulfonic acid (TiO<sub>2</sub>-Pr-SO<sub>3</sub>H) as a new, highly efficient and recycable solid acid catalyst for the N-Boc protection of amines at room temperature, *Journal of Organometallic Chemistry*, 745-746, 42, **2013**.
- [63] Usai, E.M., Sini, M.F., Meloni, D., Solinas, V., Salis, A., Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: Microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 54-62, **2013**.
- [64] Wei C, Lu Q, Ouyang J, Yong Q, Yu S., Immobilization of  $\beta$ -glucosidase on mercaptopropyl-functionalized mesoporous titanium dioxide, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 97, 303, **2013**.
- [65] Bauman M, Kořak A, Lobnik A, Petrić I, Luxbacher T., Nanofiltration membranes modified with alkoxysilanes: Surface characterization using zeta-potential, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 110, **2013**.
- [66] Chidambaram M, Curulla-Ferre D, Singh AP, Anderson BG., Synthesis and characterization of triflic acid-functionalized mesoporous Zr-TMS catalysts: heterogenization of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H over Zr-TMS and its catalytic activity, *Journal of Catalysis*, 220(2), 442, **2003**.
- [67] Shylesh S, Sharma S, Mirajkar SP, Singh AP., Silica functionalised sulphonic acid groups: synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization

and acetylation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 219, **2004**.

- [68] Shylesh, S., Samuel, P.P., Srilakshmi, C., Parischa, R., Singh, A.P., Sulfonic acid functionalized mesoporous silicas and organosilicas: Synthesis, characterization and catalytic applications, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, 153, **2007**.
- [69] Shylesh, S., Prinson, P. S., Parischa, A. P. Singh, *From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary 1899 of International Zeolite Conference*, 1899-1904, **2007**.
- [70] Das, D., Lee, J., Cheng, S., Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups, *Journal of Catalysis*, 223, 152, **2004**.
- [71] Dias, A., Pillinger, M., Valente, A., Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts, *Journal of Catalysis*, 229, 414, **2005**.
- [72] Sreevardhan Reddy, S., Raju, B., Siva Kumar, V., Padmasri, A.H., Narayanan, S., Rama Rao, K.S., Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 for selective synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane, *Catalysis Communications*, 8(3), 261, **2007**.
- [73] Mohammadi Ziarani, G., Badiei, A., Lashgari, N., Farahani, Z., Efficient one-pot synthesis of 2,4,5,-trisubstituted and 1,2,4,5,-tetrasubstituted imidazoles using SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H as a green nano catalyst, *Journal of Saudi Chemical Society*, *In press-Corrected Proof*, **2013**.
- [74] Sasidharan, M., Bhaumik, A., Selective conversion of nitroalcohols to nitroolefins over sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 material, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367, 1, **2013**.
- [75] van Bekkum H, Flanigen E. M., Jansen J. C., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 45, **1991**.
- [76] Çetinel G., *Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit*, MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdleri Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, **1993**.
- [77] Mumpton, F.A., *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, 3, **1978**.

- [78] Meier, W.M., Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Structures and Types*, Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA., **1978**.
- [79] Shurson, G.C., Ku, P.K., Miller, E.R., Yokoyama, M.T., Effects of Zeolite a of Clinoptilolite in Diets of Growing Swine, *Journal of Animal Science*, 59, 1536, **1984**.
- [80] Perraki, T., Orfanoudaki, A., Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area Thrace, Greece, *Applied Clay Science*, 25, 9, **2004**.
- [81] Mumpton, F.A., Fishman, P.H., The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture, *Journal of Animal Science*, 45, 1188, **1977**.
- [82] Cincotti, N., Lai, R. Orru, G., Sardinial natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chemical Engineering Journal*, 84, 275, **2001**.
- [83] EIA Annual Energy Review, **2011**.
- [84] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller, *IPCC, Climate change 2007: the physical science basis*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2007**.
- [85] BP Statistical review of World energy, **2009**.
- [86] Ragauskas A. J., Williams C. K., Davison B. H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C. A., Frederick Jr. W. J., Hallett J. P., Leak D. J., Liotta C. L., Mielenz J. R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T., The Path Forward for Biofuels and Biomaterials, *Science*, 311, 484, **2006**.
- [87] Naik S. N., Goud V. V., Rout P. K., Dalai A. K., Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 578, **2010**.
- [88] US Patent 20120205284, **2012**.
- [89] Huber G. W., Iborra S., Corma A., Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chemical Reviews*, 106,

4044, **2006**.

- [90] F. B. Metting, Biodiversity and application of microalgae, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 17, 477-489 **1996**.
- [91] Mikkola, H. J., Ahokas, J., Renewable energy from agro biomass, *Agronomy Research*, 1, 159, **2011**.
- [92] Breitmaier, E., *Terpenes: Importance, General Structure, and Biosynthesis, in Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [93] Gül S., *Türkiye’de üretilen gövde reçinesi terebentini ile sülfat terebentini bileşimlerinin tayini ve bileşenlerinin endüstriyel önemi olan başka bileşiklere dönüştürülmesi*, T.C. Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, İzmir, **1999**.
- [94] Ucar G., Balaban M., Atik C., Composition of Sulfate Turpentine From Turkey, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58, 292-293, **2000**.
- [95] Wallach, O., Zur Kenntniss der Terpene und der atherischen Oele, *Justus Lienigs Annalen der Chemie*, 281(1), 9990, **1895**.
- [96] Borocci, S.; Marotti, F. *Langmuir*, 17, 7198, **2001**.
- [97] Motherwell, W. B.; Bingham, M. J.; Pothier, J.; Six, Y., *Tetrahedron*, 60, 3231, **2004**.
- [98] Machado, J.; Castanheiro, J. E.; Matos, I.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Fonseca, I. M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 237, **2012**.
- [99] Vital, J.; Ramos, A. M.; Silva, I. F.; Valente, H.; Castanheiro, J. E. *Catalysis Today*, 56, 167, **2000**.
- [100] Takayanagi, H.; Nishino, S. *Journal of Chemical Ecology*, 8, 883, **1982**.
- [101] Gusevskaya, E.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Ferreira, V. M. S., *Applied Catalysis A: General*, 174, 177, **1998**.
- [102] Bogel-Lukasik, E.; Santosa, S.; Bogel-Lukasik, R.; da Ponte, M. N. *Journal of Supercritical Fluids*, 54, 210, **2010**.

- [103] Mokhov, V. M.; Popov, Yu. V.; Nebykov, D. N. *Russ. Journal of Gen. Chemistry*, 84, 622, **2014**.
- [104] Ajaikumar, S.; Ahlkvist, J.; Larsson, W.; Shchukarev, A.; Leino, A.-R.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P. *Applied Catalysis A: General*, 392, 11, **2011**.
- [105] Lajunen, M. K.; Myllykoski, M.; Asikkala, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198, 223, **2003**.
- [106] Akgul, M.; Ozyagci, B.; Karabakan, A., Evaluation of Fe- and Cr- containing clinoptilolite catalysts for the production of camphene from  $\alpha$ -pinene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 240, **2013**.
- [107] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Review*, 107, 2411, **2007**.
- [108] Meylemans, H.A.; Quintana, R.L.; Harvey, B.G., Efficient conversion of pure and mixed terpene feedstocks to high density fuels, *Fuel*, 97, 560, **2012**.
- [109] Roberge, D.M.; Buhl, D.; Niederer, J.P.M.; Hölderich, W.F., Catalytic aspects in the transformation of pinenes to p-cymene, *Applied Catalysis A: General*, 215, 111, **2001**.
- [110] Golets, M.; Ajaikumar, S.; Mohln, M.; Wärnå, J.; Rakesh, S.; Mikkola, J.-P.; Continuous production of the renewable p-cymene from  $\alpha$ -pinene, *Journal of Catalysis*, 307, 305, **2013**.
- [111] Grau, R.J.; Zgolicz, P.D.; Gutierrez, C.; Taher, H.A., Liquid phase hydrogenation, isomerization and dehydrogenation of limonene and derivatives with supported palladium catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 148, 203, **1999**.
- [112] Akpolat, O.; Gündüz, G.; Ozkan, F.; Besün, N., Isomerization of  $\alpha$ -pinene over calcined natural zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 265, 11, **2004**.
- [113] Rachwalik, R.; Hunger, M.; Sulikowski, B., Transformations of monoterpene hydrocarbons on ferrierite type zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 427, 98, **2012**.
- [114] Chimal-Valencia, O., Robau-Sanchez, A., Collins-Martinez, V., Aguilar-Elguezabal, A., Ion Exchange resins as catalyst for the isomerization of  $\alpha$ -

pinene to camphene, *Bioresource Technology*, 93, 119, **2004**.

- [115] Monteiro, J.L.F.; Veloso, C.O., Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals, *Topics in Catalysis*, 27, 169, **2004**.
- [116] Alsalmé, A.; Kozhevnikova, E.F.; Kozhevnikov I.V.,  $\alpha$ -pinene isomerisation over heteropoly acid catalysts in the gas-phase, *Applied Catalysis A: General*, 390, 219, **2010**.
- [117] Özkan, F.; Gündüz, G.; Akpolat, O.; Besün, N.; Murzin, D.Y., Isomerization of  $\alpha$ -pinene over ion-exchanged natural zeolites, *Chemical Engineering Journal*, 91, 257, **2003**.
- [118] Yihui, W.; Fuping, T.; Min, H.; Tianxi, C., Isomerization of  $\alpha$ -pinene over immobilized  $\text{AlCl}_3$  catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 1138, **2011**.
- [119] Kamitsou, M.; Panagiotou, G.D.; Triantafyllidis, K.S.; Bourikas, K.; Lycourghiotis, A.; Kordulis, C., Transformation of  $\alpha$ -limonene into p-cymene over oxide catalysts: A green chemistry approach, *Applied Catalysis A: General*, 474, 224, **2014**.
- [120] Simakova, I.L.; Solkina, Y.S.; Moroz, B.L.; Simakova, O.A.; Reshetnikov, S.I.; Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, V.I.; Parmon, V.N.; Murzin, D.Y., Selective vapour-phase  $\alpha$ -pinene isomerization to camphene over gold-on-alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 385, 136, **2010**.
- [121] Nie, G.; Zou, J.; Feng, R.; Zhang, X.; Wang, L., HPW/MCM-41 catalyzed isomerization and dimerization of pure pinene and crude turpentine, *Catalysis Today*, 234, 271, **2014**.
- [122] US Patent 035146, **2013**.
- [123] Harvey, B.G.; Wright, M.E.; Quintana, R.L., High-Density Renewable Fuels Based on the Selective Dimerization of Pinenes, *Energy&Fuels*, 24, 267, **2010**.
- [124] Meylemans H.A., Baldwin L.C., Harvey B.G., Low-temperature properties of Renewable High-Density Fuel Blends, *Energy&Fuels*, 27, 883, **2013**.
- [125] Patent: US4165301, **1979**.



- [126] Patent: US4922047, **1990**.
- [127] Patent: US5723709, **1998**.
- [128] Patent: US5762696, **1998**.
- [129] Sano, T., Yamashita, N., Iwami, Y., Takeda, K., Kamakani, Y., *Materials Chemistry and Physics*, **78**, **2002**.
- [130] Z. Qin, B. Shan, X. Gao, F. Lin, B. Wang, C. Xu, Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealuminum and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene, *Journal of Catalysis*, **278**, 266, **2011**.
- [131] Bearden, J. A., "X-Ray Wavelengths", *Reviews of Modern Physics*, **39**, **1967**.
- [132] Krause, M. O., Oliver, J. H., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **8**, 329, **1979**.
- [133] Yodav, M. K., Chudsama, C. D., Jasra, R. V., *Journal of Molecular Catalysis A: General*, **216**, **2004**.
- [134] Comelli, N.A., Ponzi, E.N., Ponzi, M.I.,  $\alpha$ -pinene isomerization to camphene: effect of thermal treatment on sulfated zirconia, *Chemical Engineering Journal*, **117**, 93, **2006**.
- [135] Zou, J.J., Chang, N., Zhang, X., Wang, L., Isomerization and Dimerization of Pinene using Al-Incorporated MCM-41 Mesoporous Materials, *ChemCatChem*, **4**, 1289, **2012**.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Bensu Özyağcı  
Doğum Yeri : Çankaya/Ankara  
Medeni Hali : Bekar  
E-posta : bensu@hacettepe.edu.tr

### Eğitim

Lise : TED Ankara Koleji Vakfı Özel Lisesi  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

### Yabancı Dil ve Düzeyi

- İngilizce – İleri Seviye
- Fransızca – Orta Seviye

### İş Deneyimi

-

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

- Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi Proje No: 564,  
*Araştırmacı:*  
“Organosilan ile Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Katalizörlerinin Terpenlerin Dimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması”  
Bütçesi: 12385.00 TL
- Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi Proje No: 1408,  
*Araştırmacı:*  
“Organosilan Bileşikleri ile Modifiye Edilen Doğal Zeolit Klinoptilolit’in Terpenlerin Dimerleşme Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi ve Tepkime Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin Yakıt Katkı Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması”  
Bütçesi: 170000.00 TL

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

2013 (30 Mayıs- 2 Haziran) IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat.  
M. Akgül, B. Özyağcı ve A. Karabakan,  
“Organosilan Bileşikleri ile Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit’in Kamfen’in Dimerleşme Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitesinin Araştırılması”

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

-