

**MODİFİYE DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT)
KULLANILARAK HAZIRLANAN HETEROJEN
KATALİZÖRLERİN α -PİNEN İZOMERİZASYON
REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITIES OF
HETEROGENEOUS CATALYSTS PREPARED BY USING
MODIFIED NATURAL ZEOLITE-CLINOPTILOLITE IN α -
PINENE ISOMERIZATION REACTION**

İREM AKDOĞAN

PROF. DR. ABDÜLKERİM KARABAKAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

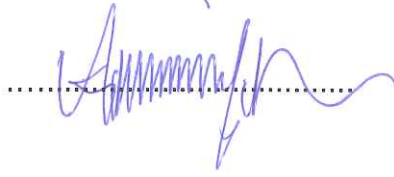
2018

İREM AKDOĞAN'ın hazırladığı “**Modifiye Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Kullanılarak Hazırlanan Heterojen Katalizörlerin α -Pinen İzomerizasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ
Başkan



Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN
Danışman Üye



Prof. Dr. Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ
Üye



Prof. Dr. Bülent DÜZ
Üye



Prof. Dr. Ahmet Nedim AY
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 11.06.2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

12 / 06 / 2018


(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

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 eserlerin tümünün 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.

28/05/2018

İREM AKDOĞAN

ÖZET

MODİFİYE DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT) KULLANILARAK HAZIRLANAN HETEROJEN KATALİZÖRLERİN α -PİNEN İZOMERİZASYON REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

İrem AKDOĞAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN

Mayıs 2018, 72 sayfa

Bu çalışmada Balıkesir, Bigadiç yöresinden temin edilen doğal zeolit klinoptilolitin, farklı konsantrasyonlarda HCl asit çözeltisi ile muamele edilmesi ve asetilaseton ortamında Fe^{3+} metal katyonu yüklenmesi ile iki farklı türü hazırlandı. Hazırlanan bu katalizörlerin, α -pinen izomerizasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. α -Pinen izomerizasyon reaksiyonu ana ürünlerinin kamfen ve limonen olduğu belirlendi. Kamfen kozmetik ürünler, akrilatlar, terpen-fenol reçineleri ve diğer türevlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda parfüm ve ilaç endüstrisinde önemli bir yere sahip kamforun sentezinde kullanılan önemli bir ara üründür. Limonen ise diğer tek halkalı terpenlere, dimerik ve polimerik ürünlere dönüştürülebilen bir bileşiktir. Ayrıca kozmetik, gıda ve ilaç sanayinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ana ürünlerin yanı sıra α -pinen izomerizasyon reaksiyonunda trisilen, bornilen gibi bi-, tri-siklik ürünler ve α -, γ - terpinen, terpinolen ve p-simen gibi monosiklik ürünler de oluşmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında klinoptilolit, geri soğutucu altında farklı süre ve sıcaklıklarda, farklı konsantrasyonlarda HCl asit ile etkileştirilerek dealumine edildi. Modifiye edilen bu katalizörlerin α -pinen izomerizasyon reaksiyonundaki katalitik davranışı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör oranı gibi parametreler

değiştirilerek incelendi. Kamfen oluşum miktarı, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstermiştir fakat artan asit konsantrasyonuyla doğrusal bir artış göstermemiştir. En yüksek kamfen miktarı, 0.1M HCl asit ile muamele edilen klinoptilolit varlığında 150°C sıcaklık ve 8 saat reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Daha sonra belirlenen bu optimal koşullarda, α -pinen/katalizör oranının ürün dağılımına etkisi incelendi. Artan oran ile birlikte oluşan kamfen yüzdesinde artış görüldü.

Asitle muamele işlemi sonucunda, klinoptilolitin kamfene seçiciliği artarken, yüksek dönüşümlerde limonenin sekonder ürünlere izomerleşmesi nedeniyle limonene seçicilik azalır.

Zeolitlere metal yüklemesiyle oluşturulan katalizörler, kimya endüstrisinde birçok üretim sürecinde başarıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci aşamasında, doğal zeolit (klinoptilolit), farklı miktarlarda Fe^{3+} iyonu içeren asetil aseton çözeltileri ile 12 saat boyunca muamele edilerek Fe^{3+} yüklemesi yapıldı. Elde edilen katalizörler, ilk aşamada olduğu gibi optimum kamfen miktarını elde etmek için sıcaklık, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi farklı parametrelerde incelendi. En yüksek kamfen miktarı, % 5 Fe^{3+} iyonu yüklü klinoptilolit varlığında 150°C sıcaklıkta ve 8 saat reaksiyon koşullarında elde edildi. Çalışmada kullanılan zeolit örnekleri BET, XRD, TGA, FTIR, piridin adsorpsiyonu ve UV-Vis yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: katalizör, izomerizasyon; doğal zeolit; klinoptilolit; α -pinen

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITIES OF HETEROGENEOUS CATALYSTS PREPARED BY USING MODIFIED NATURAL ZEOLITE-CLINOPTILOLITE IN α -PINENE ISOMERIZATION REACTION

İrem AKDOĞAN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Abdulkerim KARABAKAN

May 2018, 72 pages

In this study, the catalytic properties of acid-treated and Fe^{3+} -loaded clinoptilolites, which was taken from Bigadic (Balıkesir, Turkey), were investigated in the liquid-phase isomerization of α -pinene. In the isomerization reaction of α -pinene, main products were camphene and limonene while tricyclene, terpinolene, p-cymene, α - and γ - terpinene were also formed. Camphene is used in the production of fragrance materials, acrylates, terpene-phenol resins and other derivatives. Camphene is also an important intermediate for the synthesis of camphor which finds use in fragrance and pharmaceutical industry.

In the first step of this study, clinoptilolite was dealuminated with aqueous solutions of HCl at different concentrations under reflux in different time and temperature. Catalytic activities of prepared catalysts were tested in the isomerization reaction of α -pinene.

Formation of camphene increases with increasing of the reaction time and temperature. However, there is no linear increasing with increasing acid concentration. Highest amount of camphene is obtained with 0.1 M HCl acid treated-clinoptilolite at 150°C for 8 hours. After determining the optimum conditions, the effect of the α -pinene/catalyst ratio on product distribution was

tested. The increment in the percentage of the camphene formation was observed with increasing ratio of α -pinene/catalyst.

Acid treatment improved the selectivity to camphene while decreasing the selectivity to limonene, probably forcing limonene to secondary reactions at high conversions.

Fe^{3+} -loaded clinoptilolite catalysts are successfully used in many production process in chemical industry. Therefore, in the second step of the study, natural zeolite was treated for 12 hours with acetylaceton solutions of Fe^{3+} ion at different concentrations. Iron contents on the exchanged zeolites increased gradually with the increment of Fe^{3+} concentration in the ion-exchange reaction mixture.

Synthesized catalysts are tested by changing the parameters such as temperature, time and α -pinene/catalyst ratio to obtain highest camphene yield. As a result of tests, maximum camphene formation was obtained with % 5 Fe^{3+} -loaded zeolite at 150°C for 8 hours.

Zeolite samples used in this study characterized with using the BET, XRD, TGA, FT-IR, piridine adsorption and UV-Vis methods.

Key words: catalyst, isomerization, natural zeolite, clinoptilolite, α -pinene

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince, bana araştırma olanağı sağlayan ve çalışmamın her safhasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve deneysel çalışmalarımda gerekli bütün imkanları sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN'a,

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini benden esirgemeyen Dr. Murat Akgül'e, zeolit numunelerin karakterizasyonu için ölçümlerde yardımcı olan Anorganik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine, yüksek lisans öğrencilerine ve cihaz kullanma konusunda destek ve yardımlarını esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı hocalarına,

Ayrıca maddi ve özellikle manevi desteklerini benden esirgemeyen anneme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi 5638 no'lu hızlı destek projesi ile desteklenmiştir.

İrem AKDOĞAN

ANKARA, Mayıs 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER	ix
TABLolar	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Zeolitlerin Tarihçesi	3
2.2 Dünyada ve Türkiye’de Zeolit	3
2.3 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri	4
2.4 Zeolitlerin Doğada Bulunuş Şekilleri.....	11
2.5 Doğal Zeolit Klinoptiolilitin Özellikleri	12
2.6 Kristal Yapıdaki Katyon ve Hidroksil Grupları	14
2.7 Zeolitlerin Modifikasyonu	15
2.8 Zeolitlerin Kullanım Alanları	18
2.8.1 Adsorplama Özellikleri.....	19
2.8.2 İyon Değişirici Özellikleri.....	19
2.8.3 Katalizör Özellikleri	20
2.9 Doğal zeolitlerin diğer uygulamaları	21
2.10 α -pinen izomerizasyonun reaksiyon mekanizması	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
3.1 Materyal ve metot.....	23
3.1.1 Deneysel işlemler	23
3.1.2 Kullanılan kimyasallar	23
3.2 Kullanılan katalizörler	23
3.2.1 Katalizörün hazırlanması	24
3.2.1.1 Asit modifikasyonu (Dealuminasyon)	24
3.2.1.2 Katyon değişim yöntemi	25
3.2.1.2.1 İyon değişim kapasitesi	27

4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	28
4.1 Katalizörlerin karakterizasyonu.....	28
5. SONUÇLAR VE YORUM	29
5.1 X- ışınları difraksiyonu(XRD) incelemeleri	30
5.2 BET yüzey alanı sonuçları.....	32
5.3 Termogravimetrik analiz(DTA/TGA)	34
5.4 FT-IR spektrumları	38
5.4.1 Asitle muamele edilen klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları.....	38
5.4.2 Fe ³⁺ yüklü klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları	40
5.4.3 Piridin adsorplanan asitle muamele edilmiş klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları.....	41
5.4.4 Piridin adsorplanmış Fe ³⁺ yüklü klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları	43
5.5 Katalitik testler	44
5.5.1 Doğal klinoptilolit ile yapılan testler.....	44
5.5.2 Asitle muamele edilen klinoptilolit ile yapılan katalitik testler	46
5.5.2.1 Reaksiyon parametrelerinin α-pinenin izomerlere dönüşümüne etkisi....	46
5.5.2.2 Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	47
5.5.2.3 Asit konsantrasyonunun izomer dağılımına etkisi.....	48
5.5.2.4 Reaksiyon sıcaklığının izomer dağılımına etkisi	49
5.5.2.5 Reaksiyon süresinin izomer dağılımına etkisi.....	50
5.5.2.6 α-pinen/katalizör oranının izomer dağılımına etkisi	50
5.5.2.7 Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	51
5.5.3 Asetil aseton ortamında Fe ³⁺ yüklenmiş katalizörler ile yapılan katalitik testler	53
5.5.3.1 Reaksiyon parametrelerinin α-pinenin izomerlere dönüşümüne etkisi....	53
5.5.3.2 Reaksiyon sıcaklığının α-pinen dönüşümü üzerine etkisi	54
5.5.3.3 Katalizörün yeniden kullanılabilirliği	55
5.5.3.4 Reaksiyon sıcaklığının izomer dağılımına etkisi	55
5.5.3.5 Yüklenen Fe ³⁺ yüzdesinin izomer dağılımına etkisi....	59
5.5.3.6 Reaksiyon süresinin izomer dağılımına etkisi.....	59
5.5.3.7 α-pinen / katalizör oranının izomer dağılımına etkisi	60
5.5.3.8 Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	61

KAYNAKLAR
EKLER DİZİNİ
ÖZGEÇMİŞ



ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1.	Zeolit İskelet Oluşumu	5
Şekil 2.2.	Zeolitın örgü yapısının oluşum süreci.....	6
Şekil 2.3.	Yük dengesizliği sodyum ve kalsiyum iyonları tarafından dengelenen zeolit iskeletleri	7
Şekil 2.4.	Zeolitlerin ikincil yapı üniteleri (SBU).....	9
Şekil 2.5.	Klinoptilolit yapısı	12
Şekil 2.6.	Klinoptilolit 8 üyeli ve 10 üyeli pencere yapıları	13
Şekil 2.7.	Katyon büyüklüğündeki değişime bağlı olarak pencere boyutunun değişmesi	14
Şekil 2.8.	Zeolit içerisinde Hidroksil Grup Oluşumunun Şematik Gösterimi ...	15
Şekil 2.9.	Yüksek sıcaklıkta dehidrasyon işlemi.....	15
Şekil 2.10.	Asit merkezlerinin oluşumu	17
Şekil 2.11.	Dealuminasyon işlemi	18
Şekil 2.12.	α -Pinen izomerizasyon reaksiyon mekanizması	22
Şekil 3.1.	Zeolit yapısındaki katalitik katyonların yerine NH^{4+} yerleştirilmesi sonucunda zeolit yüzeyinde meydana gelen değişim.....	25
Şekil 3.2.	Demir(III)-Asetilaseton kompleksinin yapısı	26
Şekil 5.1.	Reaksiyon ürün karışımındaki terpenlerin yapısal formülleri.....	29
Şekil 5.2.	Doğal zeolit ve asitle muamele edilmiş klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri	30
Şekil 5.3.	Doğal zeolit ile Fe^{3+} yüklü klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri	31
Şekil 5.4.	Doğal ve demir(III) iyonu yüklü zeolitlerin (A) TGA, (B) DTA analiz sonuçları	34
Şekil 5.5.	Doğal ve asitle muamele edilmiş zeolitlerin (A) TGA, (B) DTA analiz sonuçları	36
Şekil 5.6.	Doğal ve HCl asit ile muamele edilmiş klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları	38
Şekil 5.7.	Doğal, NH^{4+} yüklü ve Fe^{3+} yüklü klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları	40
Şekil 5.8.	Piridin adsorplanmış doğal ve asitle modifiye edilmiş zeolitlerin FT-IR spektrumları	41

Şekil 5.9.	Piridin adsorplanmış doğal ve Fe^{3+} yüklü zeolitlerin FT-IR spektrumları	43
Şekil 5.10.	Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi	44
Şekil 5.11.	α -pinen/ katalizör oranının ürün dağılımına etkisi	45
Şekil 5.12.	Reaksiyon parametrelerinin α -pinen dönüşümüne etkisi.....	46
Şekil 5.13.	Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	47
Şekil 5.14.	Asit konsantrasyonun % izomer dağılımına etkisi	48
Şekil 5.15.	Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi	49
Şekil 5.16	Reaksiyon süresinin % izomer dağılımına etkisi	50
Şekil 5.17.	α -pinen/ katalizör oranının % izomer dağılımına etkisi.....	51
Şekil 5.18.	Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	52
Şekil 5.19.	Reaksiyon parametrelerinin α -pinenin dönüşümüne etkisi.....	53
Şekil 5.20.	Reaksiyon sıcaklığının α -pinen dönüşümüne etkisi	54
Şekil 5.21.	Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	55
Şekil 5.22.	Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (%5 Fe^{3+} zeolit)56	
Şekil 5.23.	Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (% 1.45 Fe^{3+} -zeolit)	57
Şekil 5.24.	Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (% 0.41 Fe^{3+} -zeolit)	57
Şekil 5.25.	Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi(% 0.23 Fe^{3+} -zeolit)	58
Şekil 5.26.	Yüklenen Fe^{3+} miktarının % izomer dağılımına etkisi	59
Şekil 5.27.	Reaksiyon süresinin % izomer dağılımına etkisi	60
Şekil 5.28.	α -pinen/katalizör oranının % izomer dağılımına etkisi (% 5 Fe^{3+} -zeolit)	61
Şekil 5.29.	Katalizörün tekrar kullanılabilirliği(%5 Fe^{3+} - zeolit).....	62
Şekil 5.30.	Katalitik reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin GC/MS spektrumu...	63

TABLÖLAR

Sayfa

Tablo 2.1.	Yörelere göre Türkiye’deki Doğal Zeolit Mineralleri.....	4
Tablo 2.2.	İkincil yapı birimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılması	10
Tablo 2.3.	Zeolitlerin kataliz kullanımları	20
Tablo 3.1.	Doğal klinoptilolit kimyasal bileşimi	24
Tablo 3.2.	Demir(III) iyonu yükleme kapasitesi	27
Tablo 5.1.	Asitle muamele edilerek hazırlanmış zeolit örneklerinin BET yüzey alanları	33
Tablo 5.2.	Fe ³⁺ yüklü zeolit örneklerinin BET yüzey alanları	34

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

mL Mililitre

M Molar

g Gram

µm Mikrometre

Kısaltmalar

BET Brunauer – Emmett – Teller Yüzey Alanı

DTA Diferansiyel Termal Analiz

TGA Termogravimetrik Analiz

FTIR Fourier Transformed Infrared Spektroskopisi

GC-MS Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi

XRD X-ışını Kırınımı

UV-vis UV-görünür bölge Spektrofotometre

1. GİRİŞ

Monoterpenler ilaç, gıda ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan maddelerdir [1]. α -Pinen, terpen hidrokarbonları arasında doğal kaynaklardan elde edilebilen ve en bol bulunanıdır. α -Pinen, asit katalizörlüğünde iki mekanizma üzerinden farklı izomerlerine dönüşebilir; 1) α -Pinen halkanın yeniden düzenlenmesi ile bornilen, trisilen, kamfen gibi ikili ve üçlü halkalı izomere dönüşmesi, 2) limonen, terpinolen ve p-simen gibi tek halkalı izomerleri oluşturmalarıdır; [2,3]. Reaksiyon mekanizmasında, α -pinenin ikili bağına hidrojen katılması ile bir tersiyer karbokasyon oluşur ve ardından bu karbokasyon yeniden düzenleme ile bornilen, trisilen, kamfen, α -fensen, limonen, terpinolen gibi izomerleri oluşmaktadır. α -Pinen izomerlerinden kamfen, kozmetik ürünlerinin, akrilatların, terpen-fenol reçineleri ve diğer türevlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra kamfor sentezinde kullanılan önemli bir bileşiktir. Kamfor, plastik, film, cila, patlayıcı ve ilaç üretiminde kullanılan aromatik kristalin bir maddedir. Limonen ise diğer tek halkalı terpenlere, dimerik ve polimerik ürünlere dönüştürülebilen bir bileşiktir. Ayrıca kozmetik, gıda ve ilaç sanayisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Kamfen ticari olarak asit katalizörü varlığında α -pinenin geri soğutucu altında izomerleşmesi ile elde edilmektedir. Titanyum oksit, kil, zeolit, aktif karbon, reçine ve heteropoliasit katalizör destek maddeleri ile desteklenmiş katalizörler kamfen üretiminde kullanılmıştır [5,6]. α -Pinen'den kamfen ve limonenin endüstriyel boyutta üretimi asitle muamele edilmiş TiO_2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir [7]. Kamfen üretiminde olduğu gibi birçok kimyasalın üretimi stokiometrik oranda mineral asitler, bazlar ya da metal tuzları gibi homojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu durumda da oluşan fazla miktardaki korozif ve zehirli atıklar ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu sorunlar, endüstriyel kullanıma daha uygun çevre dostu katalizörlere olan gereksinimi arttırmaktadır [8]. Zeolitler, birçok organik reaksiyonda aktif ve seçimli katalizör olarak kullanılabilen homojen katalizörlerin alternatifi olabilecek maddelerdir. Zeolitler kullanılarak bazı reaksiyonlar yüksek verim ve seçimlilikle gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyon sonrası katalizörün süzme ile reaksiyon ortamından ayrılması ve geri kazanımı mümkün olmaktadır. Geri kazanılan katalizör ise aktivitesinde ciddi bir kayıp olmadan defalarca kullanılabilirler. Zeolitler farklı gözenek ve kanal

sistemine sahip olup, bu boşluklarda su ya da zeolit örgüsünün negatif yükünü nötrale eden inorganik katyonlar yer almaktadırlar. Suyun yapıdan uzaklaşması ile zeolit içi boşluklara farklı yapılar yerleştirilerek katalitik özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu nedenle zeolitlerin örgü yapısını oluşturan elementlerin bileşimi değiştirilerek ya da iyon değişim mekanizması ile zeolit yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılabilmektedir [9].

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda HCl asitle muamele edilmiş ve asetil aseton ortamında geçiş metal katyonu (Fe^{3+}) yüklenmiş doğal zeolit klinoptilolitin α -pinen izomerizasyonundaki katalitik aktivitesi araştırılmıştır.



2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Zeolitlerin Tarihçesi

Zeolitler ilk kez İsveçli mineralog Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Isıtıldıklarında yapılarındaki suyun köpürerek çıkmasından dolayı Yunanca 'kaynayan taş' anlamına gelen 'zeolit' olarak adlandırılmışlardır [10]. Bugüne dek yapılan araştırmalar sonucu, doğada 40'tan fazla doğal zeolit minerali tespit edilmiştir. Ancak tespit edilen doğal zeolitlerden sadece yedi türü(mordenit, klinoptilolit, heulandit, şabazit, analsim, ferrierit ve filipsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunan zeolitler, geçmişte ender bulunan minareller arasında yer almasından dolayı endüstriyel boyutta üretimleri yapılamamıştır. Bu nedenle araştırmalar, zeolitin sentetik olarak üretimi yönüne kaymış ve Zeolit X, Y ve A en önemlileri olmak üzere 150'yi aşkın zeolit türü sentezlenmiştir [11]. Sentetik zeolitlerin üretim maliyetlerinin yüksek olması büyük miktarlarda üretilebilecek doğal zeolitlerin aranmalarını hızlandırmıştır. Ticari olarak kullanılabilecek ilk doğal zeolit yatakları 1958 yılında sedimanter kayalar içerisinde bulunmuştur [12].

2.2. Dünyada ve Türkiye'de Zeolit

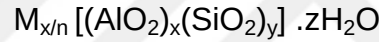
Zeolitlerin dünyadaki oluşumları 1950 yılından itibaren saptanmaya başlanmış ve Kuzey/Orta Amerika, Orta/Güney Afrika, Japonya, Rusya, Kore ve Bulgaristan gibi birçok kıtada yaygın olarak tespit edilmiştir. [13,14]. Zeolitlerin Türkiye'deki varlığı 1971 yılında belirlenmiştir. Ülkemizdeki zeolit oluşumları klinoptilolit, hölandit ve analsim minerallerinden oluşurken, diğer zeolit minerallerine daha az rastlanılmıştır. Ülkemizde özellikle Balıkesir Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerv bulunmaktadır [15]. Bugüne kadar yapılan kısıtlı gözlemlere göre Türkiye'nin toplam zeolit rezervi 50 milyar ton civarında olabileceği öngörülmektedir ve bu rezervin önemli bir kısmını klinoptilolit cevheri oluşturmaktadır [15]. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yörelere göre Türkiye’deki Doğal Zeolit Mineralleri

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş, Mallıhan, (Beypazarı, Mihaliççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir - Bigadiç	Klinoptilolit
Emel – Yukarı Yonca ağaç	Klinoptilolit
Kütahya - Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir - Urla	Klinoptilolit
Göğdes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

2.3. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitler, içinde alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, su moleküllerinin bulunduğu üç boyutlu mikro gözenekli kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlardır. Genel kimyasal formülleri aşağıdaki şekildedir;



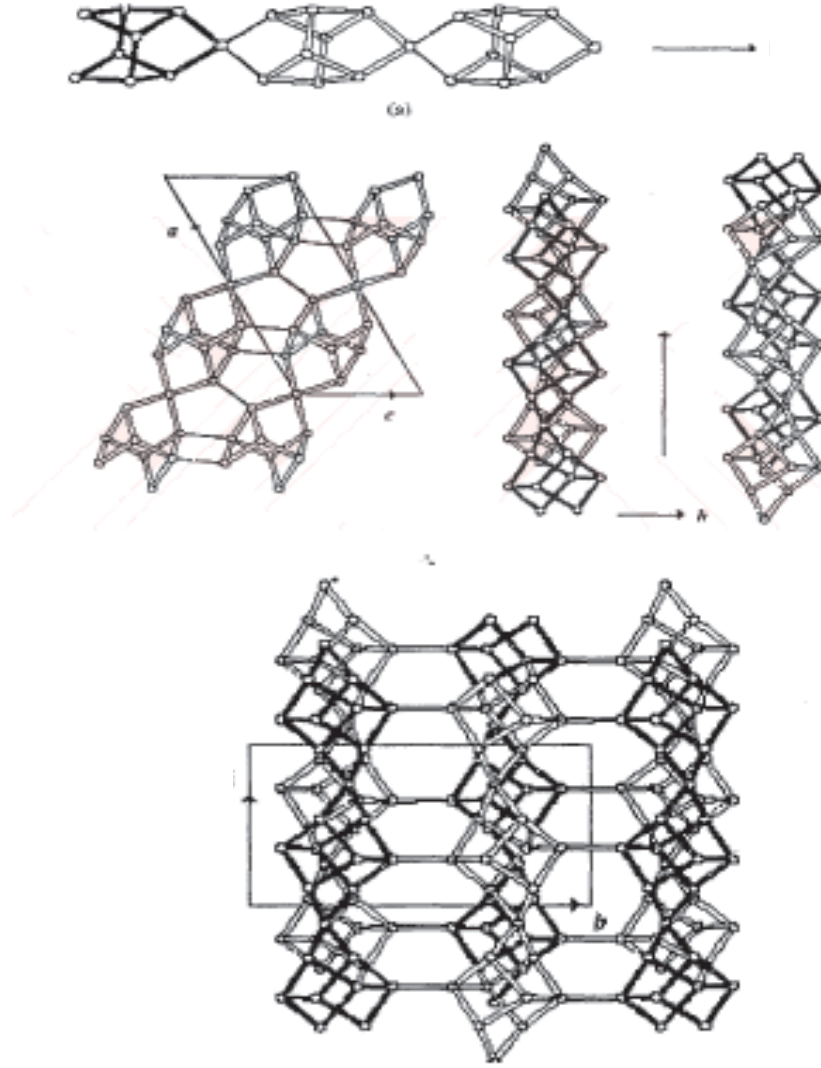
Burada;

M: tek değerlikli (Alkali metal) veya iki değerlikli bir katyondur (Toprak alkali metal)

n: katyon yükü

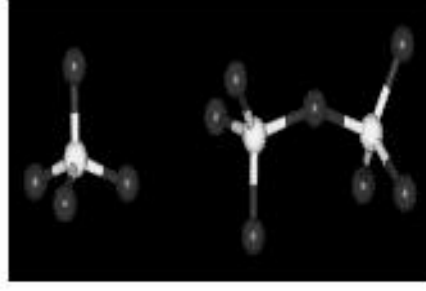
z: su moleküllerinin sayısı

SiO₂ / Al₂O₃ mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında, z/x oranı ise 1 ile 4 arasında değişir ve (x+y) birim hücredeki toplam tetrahedral sayısıdır [16]. Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi [SiO₄]⁴⁻ veya [AlO₄]⁵⁻ tetrahedralidir. Bu yapı birimlerinde, merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları ve köşelerde ise oksijen atomları bulunmaktadır. Tetrahedrallerin birleşmesi ile meydana gelen tek ve çift halkalı yapı üniteleri ve poliederler oluşmaktadır. Bu poliederlerle ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile mikro gözeneklere sahip zeolit kristal örgü yapısı ortaya çıkar [17]. Şekil 2.1’de zeolit iskelet oluşumu verilmiştir.

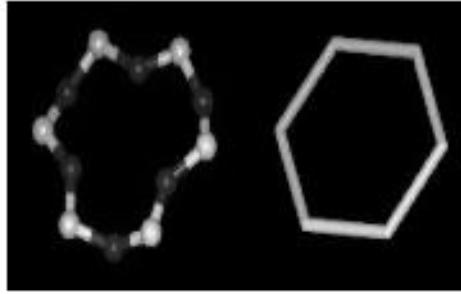


Şekil 2.1. Zeolit İskelet Oluşumu

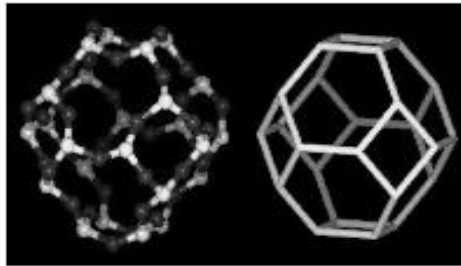
Şekil 2.2.(a).’da SiO_4 ve/veya AlO_4 ’lerden oluşan birincil yapı birimleri oksijen köprüleri ile bağlanarak [18] farklı sayıda ikincil yapı birimlerini oluşturmaktadır. Şekil 2.2.(b).’de oluşan ikincil örgü yapılar kendi aralarında birleşerek polihedralleri oluşturmaktadır (Şekil 2.2.(c)). Bu polihedraller ve ikincil yapı birimlerin üç boyutta ve farklı şekillerde birleşmesiyle zeolitın gözenek ve kanallarını içeren örgü yapısı oluşur [12]. Yapıdaki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve gözeneklerde bulunurlar.



(a)



(b)

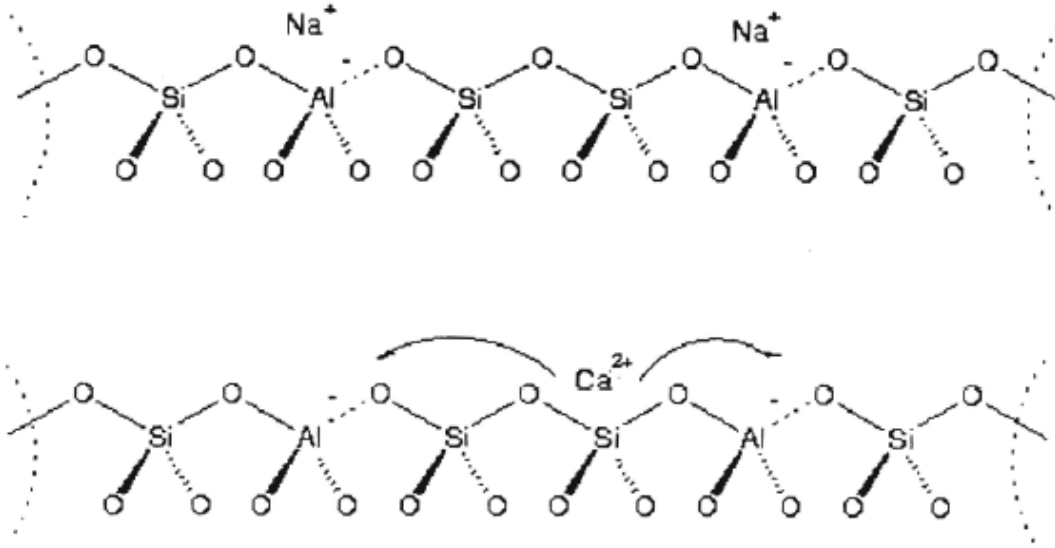


(c)

Şekil 2.2. Zeolitin örgü yapısının oluşum süreci

Zeolitin örgü yapısını oluşturan bu dörtyüzlülerin hepsi silisyum atomu içerseydi, SiO_4 grubu elektriksel olarak nötr olurdu ve bu durum kristal örgünün nötr olmasını sağlardı. Zeolitte bu nötrlük sağlansaydı iyon değişim özelliği olmayacaktı. Ancak genellikle zeolitin temel yapı birimi olan dörtyüzlülerdeki Si^{4+}

iyonunun yerini üç bağ yapabilen Al^{3+} iyonunun alması, alüminyumun silisyumdan daha düşük koordinasyon kabiliyetine sahip olması nedeniyle yapıda yük dengesizliğine sebep olur. Bu durumda toplam yük nötralitesini sağlamak için bir yük dengeleyici katyona ihtiyaç olur. Yapıdaki Alüminyum atomlarının sayısı arttıkça yük dengesinin sağlanabilmesi için bu katyonların sayısı da artacaktır. Bu nedenle, zeolit in örgü yapısında bulunan katyonların sayısı, yapıda bulunan $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrallerin sayısına bağlıdır. Bu katyonlar sodyum, potasyum, lityum gibi alkali ya da magnezyum, kalsiyum, baryum, stronsiyum gibi toprak alkali metallerin iyonlarıdır. Şekil 2.3’de yük dengesizliğinin sodyum ve kalsiyum tarafından dengelenmesi görülmektedir.



Şekil 2.3. Yük dengesizliği sodyum ve kalsiyum iyonları tarafından dengelenen zeolit iskeletleri

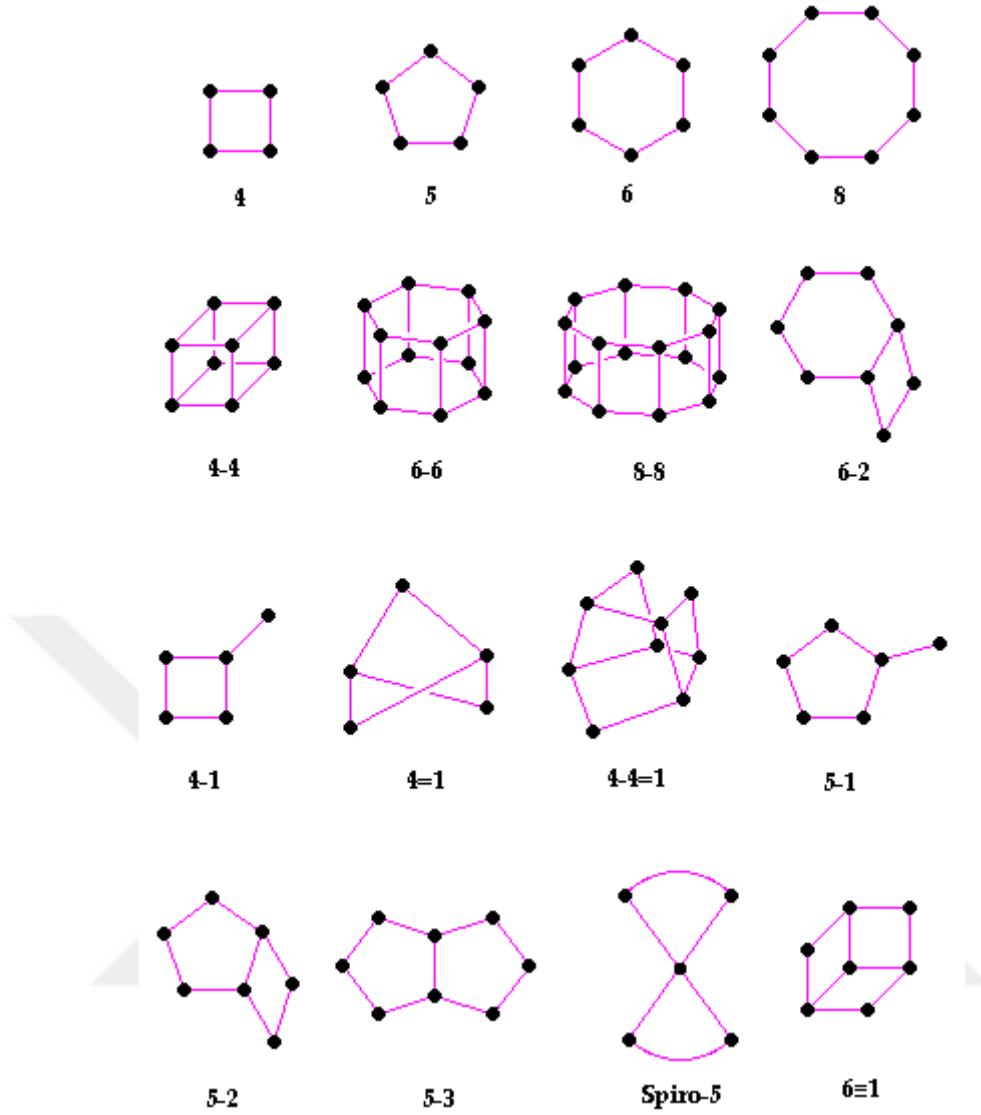
Bu katyonlar iyonik olduklarından yapıya kovalent olarak bağlanmazlar, büyüklüklerine, yüklerine ve hidrasyon derecelerine göre iskelet içinde değişik bölgeleri işgal ederler [19]. Bu nedenle, bu katyonların temasta olduğu çözeltideki iyonlarla kolayca yer değiştirmesi, zeolitlerin iyon değiştirici karakterini oluşturmaktadır [20].

Zeolitlerin önemli karakteristik özelliklerinden biri, büyük oranda boşluk ve kanal içermesi ve bu boşluk ve kanallarda yer alan suyu yüksek sıcaklıklarda yapı bozulmadan kaybedebilmesidir [21]. Zeolit in yapısında bulunan suyun miktarı i) zeolit in yapısında bulunan kanalların ve boşlukların büyüklüğüne ii) yapıdaki katyonların yapısına ve sayısına bağlıdır [22, 23, 24]. Su moleküllerinin silikat

yapısına sıkı bağılı olduğu zeolitlerde, kristal yapıda herhangi bir değişiklik olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su düşük sıcaklıklarda yapıyı terk eder [25]. Dehidrasyon adı verilen bu işlem ile zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve geniş bir yüzey alanına sahip olur. Bu özelliklerinden dolayı zeolitler “moleküler elek” olarak adlandırılırlar.

Çoğu zeolitte kristal yapı, Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki oksijen sayısı ile orantılıdır. Bunun yanı sıra pencerelerin büyüklüğü, pencere yakınındaki katyonların büyüklüklerine de bağlıdır [26]. Pencereler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerirler. Zeolit örgüsündeki boşluklar 3-13 Angstrom (10^{-10} m) arasında değişmektedir. Zeolitlerin kristal yapısındaki yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşlukların, toplam kristal hacime oranı %20 ile %50 arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin birçoğu ticari adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar [27].

Si ve Al dörtyüzlülerinin köşelerinden birbiri ile birleşmeleri ikincil yapı ünitelerinin oluşmasına neden olur [28]. Zeolitler 4'lü, 6'lı, 8'li 10 ve 12'li oksijen içeren boşluklar içermektedir. Zeolitlerdeki farklı ikincil yapı birimleri Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4. Zeolitlerin ikincil yapı üniteleri (SBU)

Zeolitlerin yapılarını sınıflandırmak ve tanımlamak için temel yapı birimi olan tetrahedralin dışında ikincil yapı ünitelerine göre sınıflandırılması kolaylık sağlamaktadır. Doğal ve sentetik zeolitlerin kristal yapılarının, ikincil yapı üniteleri bakımından tanımlanması ve sınıflandırılması D.W.Breck ve J.V.Smith tarafından önerilmiştir [12,30]. Zeolitlerin ikincil yapı birimlerin geometresi temeline dayanan 7 ayrı zeolit türünün sınıflandırılması Tablo 2.2’de görülmektedir:

Tablo 2.2. İkincil yapı birimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılması [31]

Grup No	Zeolit türü
1 (S4R – single 4-ring)	Analsim, Lamontit
2 (S6R – single 6-ring)	Erionit
3 (D4R – single 4-ring)	A, N-A, ZK-4
4 (D6R – single 6-ring)	Şabazit
5 (Kompleks T_5O_{10})	Natrolit, Mezelit
6 (Kompleks T_8O_{16})	Mordenit
7 (Kompleks $T_{10}O_{20}$)	Heulandit, Klinoptilolit



2.4. Zeolitlerin Doğada Bulunuş Şekilleri

Yapılan araştırmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit türü bulunmuş ve yapay zeolit sayısı 150'yi aşkın olarak bildirilmiştir [11]. En çok rastlanan doğal zeolit mineralleri:

Analim: $\text{Na}[(\text{AlSi}_2\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cam parlaklığında, renksiz, kristal biçimindedir. Kübik kristallenme gösterir. Magma taşları oyuklarında görülür. Kalsiyumca zengin analim türü dehidratasyona uğradığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar.

Filipsit: $(\text{Na}, \text{K})_{10}[(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64})] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, Ortorombik kristal yapıya sahiptir. Bazalt boşluklarında bulunur.

Şabazit: $(\text{Na}, \text{Ca})_2[(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hegzagonal kristal yapı gösterir.

Heulandit: $\text{Ca}[(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Monoklinik kristal sisteme sahip sedef parıltılıdır.

Klinoptilolit: $(\text{Na}_3\text{K}_3)[(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Mordenit: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Natrolit: $\text{Na}_2[(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ortorombik kristal yapı gösterir.

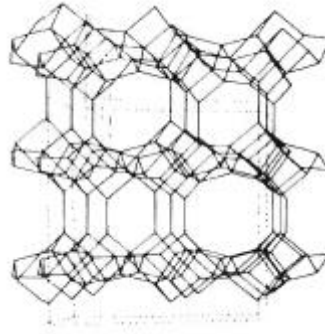
Ferrierit: $(\text{Na}, \text{K})_2 \text{Mg} (\text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [12].

2.5. Doğal Zeolit Klinoptilolitinin Özellikleri

Doğal zeolit mineralleri içerisinde özellikle klinoptilolit ayrı bir öneme sahiptir. Klinoptilolitler, volkanik sedimanter kayalarda diğer zeolitlere göre daha sık bulunmaktadır. Bu nedenle doğal zeolitin kullanıldığı alanların neredeyse hepsinde klinoptilolit minerali kullanılmaktadır. Ayrıca klinoptilolit elde edilebilirlik ve duyarlılık açısından en ekonomik zeolit türüdür [32].

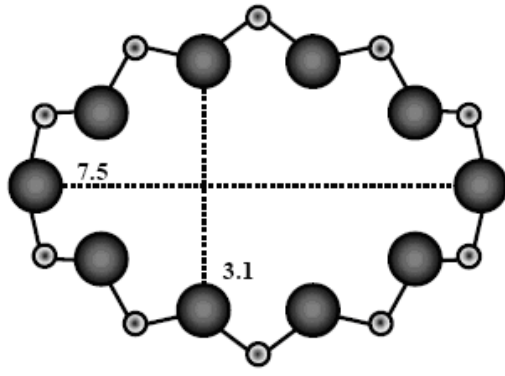
Klinoptilolitinin birim hücresi genellikle 72 oksijen atomu ve 24 su molekülü içerir [33]. Kimyasal formülü $(\text{Na}_3\text{K}_3) [(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ olan klinoptilolit zeoliti monoklinik kristal örgü yapısı göstermektedir.

Zeolit çeşitleri arasında klinoptilolit en yüksek Si/Al oranına sahiptir ve bu oran 4.3-5.3 arasında değişir [34,18]. İyon değişim kapasitesi 2,26-3,10, 10 meq g⁻¹ aralığındadır. Yapıdaki su %14 kadar olup kristal kafesin bozulduğu asit çözelti pH'ı 2'dir [35]. Şekil 2.5'de klinoptilolit yapısını görmekteyiz.

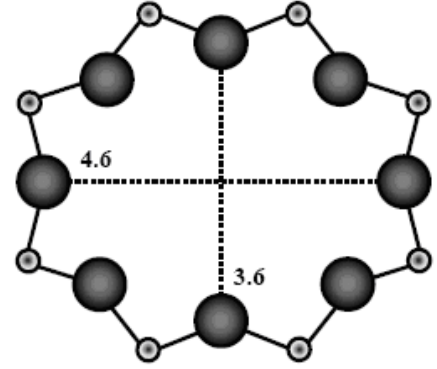


Şekil 2.5. Klinoptilolitinin yapısı

Klinoptilolit, kristal örgü içerisinde birbirleriyle bağlı iki farklı mikrogözenek sistemine sahiptir. Birincisi, 7.5 x 3.1 Å ve 4.6 x 3.6 Å boyutlarında A ve B tipi kanallar oluşturan on üyeli ve sekiz üyeli halkalara sahip sistemdir. İkincisi, (4.7 x 2.8 Å) boyutlarında C-tipi kanallar oluşturan sekizli halkalara sahip sistemdir. A-kanalı ve B-kanalı c eksenine paraleldir, C-kanalı ise a eksenine paraleldir [36,37]. 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 [38].



10 üyeli halka



8 üyeli halka

Şekil 2.6. Klinoptilolitin 8 üyeli ve 10 üyeli pencere yapıları [38]

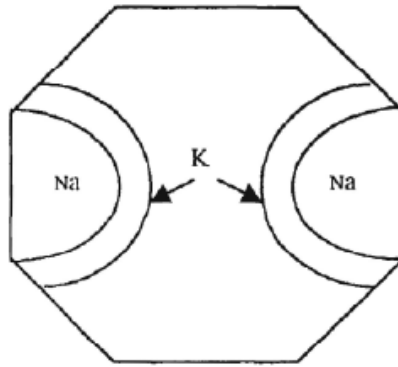
Zeolitlerde Si/Al oranı, zeolit in ısıya karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Klinoptilolit, silika bakımından zengin bir zeolit türü olduğundan ısıya karşı dayanıklıdır yani ısı kararlılığı daha yüksektir. Yüksek Si/Al oranı sayesinde klinoptilolit 700°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar kristal yapısını koruyabilmesinden dolayı endüstride geniş kullanım alanı bulmaktadır [39,40].

Klinoptilolitin 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 edip aktif merkezlerle etkileşmesi ve aynı şekilde oluşan ürünlerin kanallardan kolayca çıkabilmesinin yanı sıra gerektiğinde reaksiyon sırasında yüksek sıcaklığa çıkılabilmesi gibi birçok gereksinime cevap verebilecek yapıdadır. Ayrıca, klinoptilolit, dehidratasyon kararlılığı bakımından adsorbent olarak kullanım için uygun bir materyaldir [32].

2.6. Kristal Yapıdaki Katyon ve Hidroksil Grupları

Zeolit yapısında bulunan her bir $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrali, yapıya Al^{3+} iyonundan kaynaklanan eksi bir yük getirdiği için yapıda yük dengesizliğine neden olmaktadır. Bu negatif yük, proton veya toprak ya da toprak alkali katyonlar ile nötralize edilerek zeolit kristal örgü yapısında elektronötrallite sağlanmış olur.

Bu katyonlar kristal yapıya zayıf bağlandıkları için, bazı zeolitler temasta oldukları çözelti içindeki iyonlarla kendi yapılarındaki örgü dışı katyonları değiştirebilirler. Asidik bir çevreyle karşılaşıldığında asidik süreçte zeolit iskeleti değişmez fakat kation değişimi sonucunda kanallar ve gözenekler değişir ve bu değişiklikler klinoptilolit zeolitinde daha belirgindir [41]. Kation değişim yöntemi ile bir zeolit değişik katyonlar içeren türleri hazırlanabilir. Zeolitlerin içerdiği su ısıtılarak uzaklaştırıldığında sulu ortamda hareket edebilen katyonlar, zeolit gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma geçerler. Katyonların adsorplandığı aktif merkezler zeolit örgü yapısındaki pencerelere yakın ise pencerelerin boyutu küçülür [42]. Kation değişimi ile aynı zeolit değişik pencere boyutlarında, farklı moleküler elek özellikleri olan türleri hazırlanabilir [43].

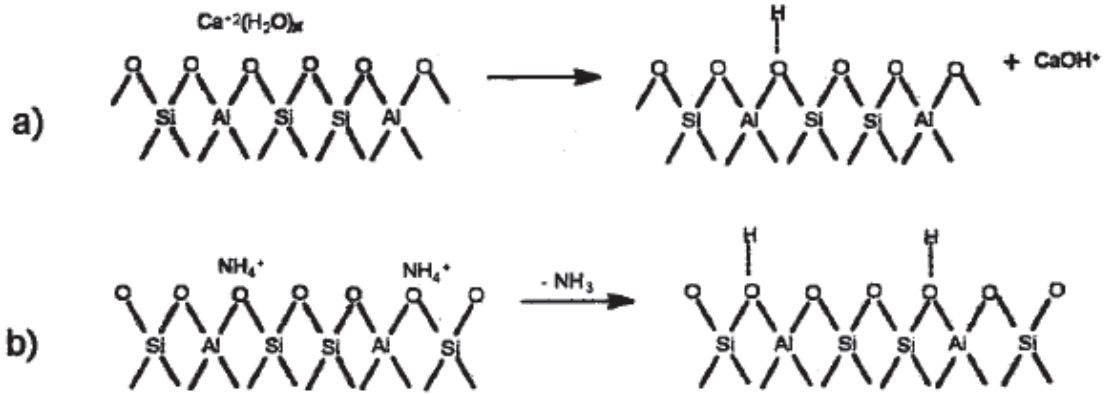


Şekil 2.7. Kation büyüklüğündeki değişime bağlı olarak pencere boyutunun değişmesi

Zeolit iskelet yapısındaki katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektriksel yük dağılımını etkilediği için kation değişim yolu ile zeolit adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri değiştirilebilir [43].

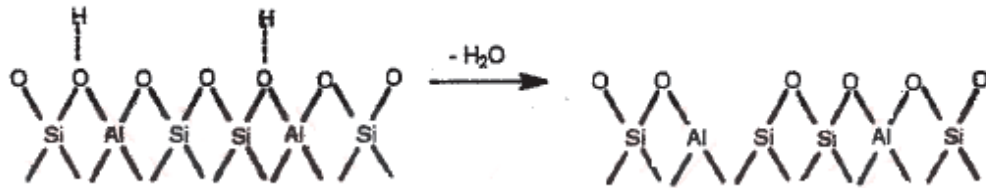
Kataliz reaksiyonları için hidrojen atomlarının uzaklaştırılması önemli bir parametredir. Zeolitlerin hidrojen formuna dönüştürülmesine yönelik iki temel yaklaşım geçerlidir. Bunların ilki, a) yapıdaki katyonların hidrolizidir, ikincisi ise b)

NH_4^+ yer değiştirmiş zeolitler için amonyum uzaklaştırma prosesidir (şekil 2.8) [12]. Bu iki süreç aşağıdaki şekildedir:



şekil 2.8. Zeolit içerisinde hidroksil grup oluşumunun şematik gösterimi

Daha yüksek sıcaklıklarda, dehidrasyon işlemi aşağıdaki gibidir;



şekil 2.9. Yüksek sıcaklıkta dehidrasyon işlemi

2.7. Zeolitlerin Modifikasyonu

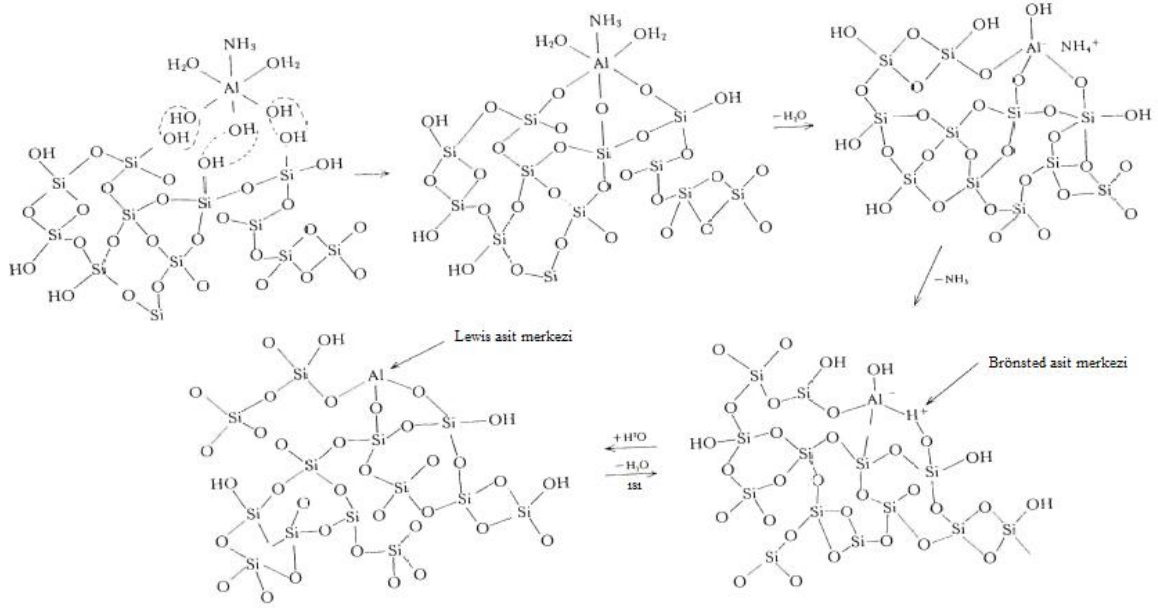
Doğal zeolitlerin özelliklerinin amaca bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve termal yöntemlerle değiştirilmesi işlemine “zeolitlerin modifikasyonu” denir. Zeolitlerin modifikasyonunda gözenekliliğinin arttırılması, yüzey asitliğinin arttırılması, ya da her ikisinin de gerçekleştirilmesi amaçlanır. Böylece zeolit bir yandan moleküler elek özelliği iyileştirilirken diğer yandan katyon değişim kapasitesi arttırılabilir. Modifikasyon işlemleriyle, doğal zeolitlerin katalitik seçicilikleri arttırılabilir, evre kirliliği açısından, bazı ağır metal ve radyoaktif elementleri adsorplama kapasiteleri arttırılabilir aşağıdaki özellikler kazandırılabilir ve çeşitli metallere karşı seçici hale getirilebilir [44,45].

Zeolitlere uygulanan başlıca modifikasyon işlemleri; kalsinasyon, metal katyonları ile muamele, asit veya baz ile muamele, kızgın buhar uygulaması (steaming), çeşitli tuz bileşikleriyle ve şelatlaştırıcılarla muameledir.

İyon değişimi ve dealüminasyon, zeolitler için yaygın olarak kullanılan modifikasyon yöntemleridir.

Zeolitin iyon değişim kapasitesi, bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeridir. Zeolitlerin iyon değişim kapasitelerileri kimyasal bileşimlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Yapıdaki aluminyum atomlarının sayısının artmasıyla yük dengesini sağlayan katyonların sayısı artacaktır ve sonuç olarak su absorplayabilecek bölgelerin miktarı da (hidrofiliklik) artacaktır. Si/Al oranı küçükse zeolit kuvvetlice hidrofilik, Si/Al oranı büyükse zeolit kuvvetlice hidrofobiktir. Zeolitlerin türüne, kafesteki yük yoğunluğuna, iyon boyutu ve şekline, iyon değerliğine bağlı olarak değişik iyonlara karşı farklı seçicilik gösterirler. [12].

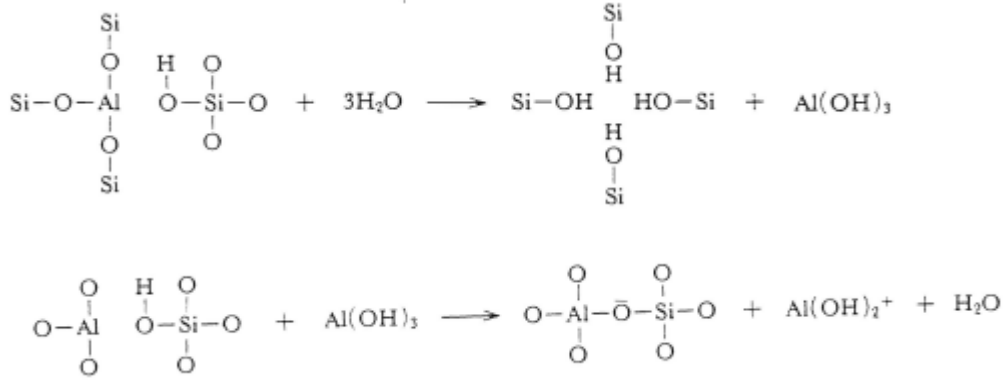
Zeolitlerin kristal örgü yapısında kuvvetli aktif merkezlerin oluşturulması için kullanılan ikinci yöntem ise dealüminasyon işlemidir (Şekil 2.11). Doğal zeolitlerde Si/Al oranı zeolitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Zeolitlerin Si/Al oranı, ağ örgü yapısından aluminyum uzaklaştırarak değiştirilebilir. Aluminyum bakımından zengin (yani Si/Al oranı düşük) zeolitlerin, asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır [46]. Çünkü dörtyüzlülerde bulunan Al atomlarının yerleri, su buharına, suya ve aside karşı zayıftır. Si/Al oranı arttıkça termal kararlılık arttığı için zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle dealüminasyon işleminde zeolitin H^+ formunun elde edilmesi amacıyla bazı zeolitlerde aluminyum atomlarının bir kısmı HCl, HNO_3 gibi mineral asitlerle veya etilendiamintetraasetikasit (H_4EDTA), silikon tetraklorür, florasilikatlar, organik asitler ve asetil aseton gibi aluminyum ile sağlam kompleksler oluşturan maddelerle yapıdan uzaklaştırılabilir. Şekil 2.11'de asit merkezlerinin oluşumu görülmektedir. Uzun süreli asitle muameleler, istenmeyen etkilere (yüksek dealüminasyon, yapı bozunması) neden olabilir. Bu zararları önlemek için zeolitler asitle muameleden önce alkali çözeltiler ile muamele edilerek yeniden alumine edilir [47].



Şekil 2.10. Asit merkezlerinin oluşumu

Bazı zeolitlerde kristal yapılarının çok sert olmasından dolayı kristal yapının mikrogözeneklerinde bulunan alüminyum atomlarının uzaklaştırılabilmesi için dealüminasyon işleminden önce, NH_4^+ iyonu ile zeolit yapısındaki yük dengeleyici katyonlar yer değiştirilir ve sonrasında termal işlemle (ısıtılarak) NH_3 uzaklaştırılır. Deaminasyon adı verilen bu işlemle katyon bakımından yoksun molekül elekleri hazırlanabilir. Bunlar 1000°C 'nin üstündeki sıcaklıklara bile dayanıklı olup petrokimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilirler [44].

Aynı yöntemlerle Klinoptilolit yapısındaki alüminyum sayısı azaltılabilir fakat fazla oranda alüminyum uzaklaştırılmasının kristal yapıda bazı değişikliklere sebep olduğu gözlenmiştir. Zeolitlerde yapıdaki alüminyum atomlarının uzaklaştırılması sonucu zeolit kristal örgü yapısındaki amorf kısmın arttığı ve buna bağlı olarak da yüzey alanının arttığı gözlenmiştir [48, 49]. Dealüminasyon süreci aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [50]:



Şekil 2.11. Dealuminasyon işlemi

Zeolitlerin asitle aktive edildikten sonra adsorpsiyon özelliklerinde iyileşme olduğu ve özellikle atmosfer kirletici gazların giderilmesinde daha etkin rol oynadığı gözlenmiştir [43]. Ayrıca asitle muamele sonucu Si/Al oranının artmasıyla etkin gözenek boyutu değişen zeolit, bazı moleküllerin adsorpsiyonunda seçicilik özelliği kazanmaktadır. Gözenek boyutunun değiştirilmesinde kullanılan asidin türü ve derişimi önemlidir [51].

Zeolitlerin modifikasyonunda kullanılan diğer bir yol baz ile muamele edilmesidir. Baz ile modifikasyonda SiO_2 miktarı önemli derecede azalır ve Al_2O_3 miktarı artar. Zeolitteki alüminyum miktarının artması sonucu baz modifikasyonu katyon tutma kapasitesini arttırmaktadır. Uygulanan baz çözelti derişimi arttıkça, katyon tutma kapasitesinin arttığı fakat belli bir sınır değerden sonra yüksek baz konsantrasyonun zeolitin yapısı ve fiziksel özelliklerinde değişime sebep olduğu gözlenmiştir. Yeniden alüminasyon yalnızca yapı içinde uygun ve yeterli Si yüzeyleri varsa gerçekleşebilir [44].

2.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler iyon değiştirme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek özelliği, silis içeriği, mikrogözenek yapısı, dehidratasyon özelliği gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde iyon derişimi, filtrasyon, koku giderimi, kimyasal elek, su yumuşatma ve gaz absorpsiyonu endüstride birçok kullanım alanına sahiptirler [52]. Özellikle, zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, adsorplayıcı olarak kullanılabilmeleri ve silis bileşimine sahip olmaları çevre analitik kimyasında uygulama alanı bulmalarına olanak sağlamıştır [51].

2.8.1. Adsorplama Özellikleri

Zeolitler tek tip pencere yapıları sayesinde bir gaz karışımı içerisindeki pencerelerden geçebilecek büyüklükteki molekülleri adsorplar, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler bu özellikleri sayesinde gaz moleküllerini ayırmada kullanılmaktadır.

Zeolitlerin, kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektriksel alan nedeniyle polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Yapıdaki alüminyum atomlarının sayısının artmasıyla yük dengesini sağlayan bu katyonların sayısı da artacaktır ve sonuç olarak su absorplayabilecek bölgelerin miktarı da (hidrofiliklik) artacaktır. Si/Al oranı küçükse zeolit kuvvetlice hidrofilik, Si/Al oranı büyükse zeolit kuvvetlice hidrofobiktir [52]. Su-organik bileşik karışımlarından, organik bileşenlerin (etanol gibi) ayrılmasında kullanılırlar [46].

Zeolitlerin düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasiteleri sayesinde gazlar ve sıvılar içinde düşük konsantrasyonlu bazı safsızlıkların arıtılmasında kullanılmaktadır. Zeolitlerin adsorplama kapasiteleri, diğer adsorblayıcılara kıyasla sıcaklıkla daha az değişmekte ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmaktadırlar. Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂, SO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar vermektedir [43].

2.8.2. İyon Değiştirici Özellikleri

Deterjanlarda fosfat kullanımı çevre kirliliğine neden olduğu için bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle sentetik zeolitler, deterjanlarda katkı maddesi olarak fosfatların yerine ve su yumuşatma uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu uygulamada en sık kullanılan yapay zeolitler A ve X'dir.

Klinoptilolit zeolitlerinin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği üstün seçicilikleri sayesinde atık suların arıtılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır [43]. Bunun yanı sıra, çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular da doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilir.

2.8.3. Katalizör Özellikleri

1960'lı yıllardan beri zeolitler Rusya, Amerika ve Kanada gibi dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin zeolit katalizörleri, petrol rafinelerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının nedenleri iyon değişim yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık gibi özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olmaları, sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmasıdır [53].

Zeolitlerin diğer heterojen katalizörlere göre yüksek aktiviteye sahip olmasının nedenleri, gözenekli yapısı, iç alan genişliği, moleküler elek, yüksek asidik özellikleri ve yüksek ısı kararlılıklarıdır.

Zeolitler, Brönsted ve Lewis asit özelliği göstermelerinden dolayı parafinlerin parçalanması, izomerleşmesi ve alkilleme gibi reaksiyonlarında karbokatyon ara ürünlerin oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir.

Moleküler elek özelliklerinden dolayı zeolitlerin katalitik etkinlikleri diğer katalizörlere göre üstünlük göstermektedir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller, katalitik etkinlik gösterebilen yerlere ulaşabilmektedir, böylece zeolitler molekül boyutu ve şekline göre seçicilik gösterirler [43]. Zeolitlerin katalizör uygulamaları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo: 2.3. Zeolitlerin Kataliz Kullanımları

Hidrokarbon Dönüşümü	Seçimli şekillenme
Alkilleme	Dehidratasyon
Kraking Hidrokraking İzomerleşme Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon	Metanolden Benzin Eldesi Organik Kataliz İnorganik H ₂ S Oksidasyonu
Hidroalkilleme	NO ₂ İndirgenmesi
Metanlaşma	CO Oksidasyonu H ₂ O + O ₂ + H ₂ Dönüşümü

Zeolit katalizörlerin en önemli endüstriyel uygulaması petrol arıtımında akışkan yataklı katalitik parçalama(kraking) prosesidir. Tüm katalitik kraking proseslerinde kullanılan katalizörlerin yaklaşık % 90'ı zeolit katalizörleridir. Zeolit katalizörlerin ikinci büyük kullanım alanı hidrokraking prosesidir ve bu alanda kullanılan katalizörlerin yaklaşık %50'si zeolit içermektedir. Petrol sanayide kullanılan diğer zeolit katalizör ZSM-5 olup günümüzde en çok ilgi gören katalizörlerdendir [54].

Katalitik reaksiyonlar, genellikle kristalin katalizörlerinin gözeneklerindeki katalitik aktif merkezlerde gerçekleşmektedir. Bu sebeple katalizör olarak kullanılacak zeolitin gözenek boyutları, reaktantların içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır.

2.9. Doğal Zeolitlerin Diğer Uygulamaları

Doğal zeolitler, tarımda gübre katkı maddesi, toprak düzenleyicisi olarak ve toprak kirliliğinin kontrolünde kullanılmaktadır [43].

Doğal zeolitler, özellikle klinoptilolit, sağlık sektöründe ilaç üretiminde ve florür içeren diş macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hayvanlardaki yüzeysel yaraların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için kullanılmaktadır.

Zeolitlerin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği seçicilikleri sayesinde yemden yararlanmayı arttırmak ve sindirim yolu hastalıklarını önlemek için yem katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [43].

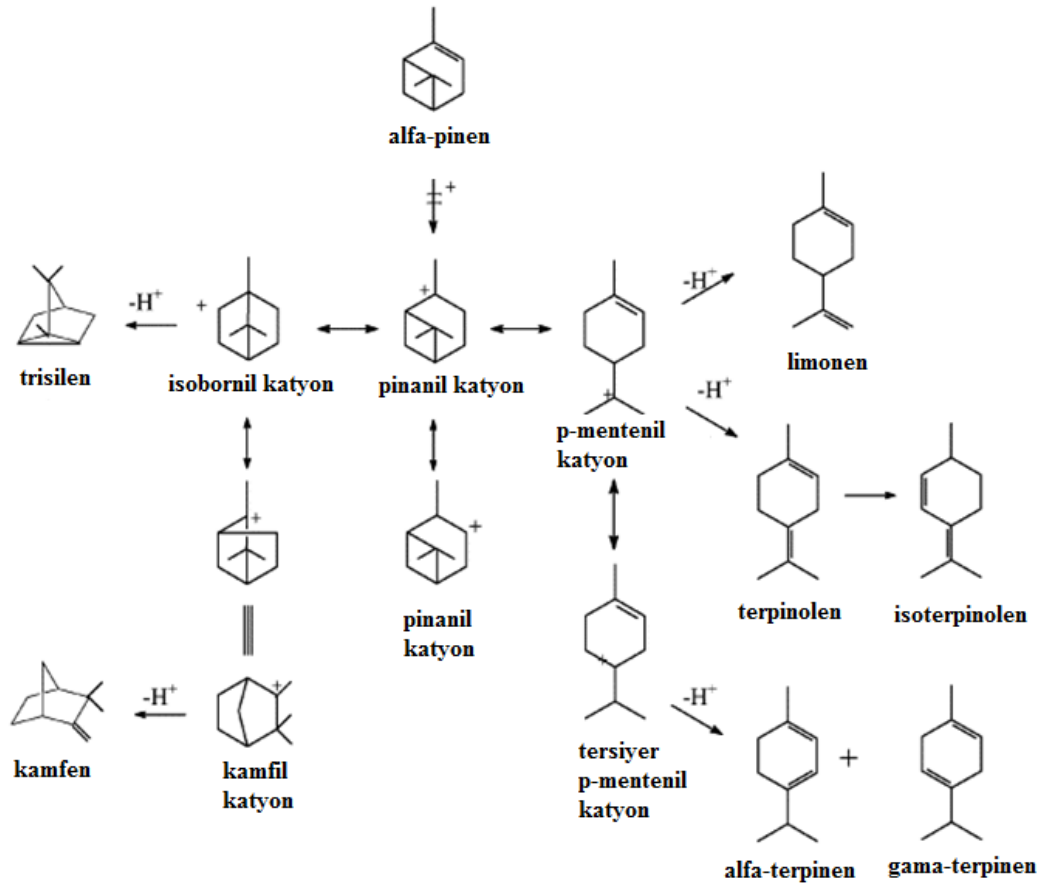
Yukarıda bahsedilen kullanım alanları dışında, zeolitler inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, kağıt üretiminde kağıt dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.10. α -Pinen İzomerizasyon Reaksiyon Mekanizması

α -Pinen, asit katalizörü varlığında iki farklı mekanizma izleyerek farklı izomerlerine dönüşebilir. Bu mekanizmaların ilkinde, α -pinen halkanın yeniden düzenlenmesi ile bornilen, trisilen, kamfen gibi iki ve üç halkalı izomerlere dönüşürken, ikinci mekanizma ise limonen, terpinolen, terpinen ve p-simen gibi tek halkalı izomerleri oluşturmaktadır [2, 3].

Reaksiyonun ilk basamağı pinanil katyonunun verilen çift bağın protonlanmasını içerir. İkinci basamağı ise izobornil ve p-mentenil katyonlarının oluşumuyla sonuçlanan (Wagner-Meerwein) reaksiyonu içerir. İzobornil katyonlarının yeniden düzenlenmeleri, kamfen ve diğer bi-trisiklik ürünleri vermektedir. p-Mentenil katyonları ise limonen, p-simen ve diğer monosiklik ürünlere dönüşür.

Reaksiyon mekanizması Şekil 2.12’de görülmektedir [55] :



Şekil 2.12. α -Pinen izomerizasyon reaksiyon mekanizması

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Balıkesir Bigadiç bölgesinden temin edilen doğal zeolit klinoptilolit, dealuminasyon ve katyon değişim yöntemleri ile modifiye edildi. Modifiye edilen zeolitler, sıvı fazda α -pinen izomerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılarak katalitik aktiviteleri incelendi.

3.1.1. Deneysel İşlemler

50 ml'lik balon içerisinde yağ banyosunda geri soğutucu kullanılarak, sıcaklık kontrolü manyetik karıştırıcı ile azot gazı akışında atmosferik basınçta α -pinen izomerizasyon tepkimesi gerçekleştirildi.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- HCl %37 w/w (Riedel da Haën, analitik saflıkta)
- Asetil aseton (Merck, analitik saflıkta)
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, analitik saflıkta)
- α -pinen (Sigma-aldrich, analitik saflıkta)
- Diklorometan (Merck, analitik saflıkta)
- Aseton (Merck, analitik saflıkta)

3.2. Kullanılan Katalizörler

Çalışmada yer alan katalizörler, doğal zeolit klinoptilolit kullanılarak hazırlandı. Doğal klinoptilolit, öğütölme sonrasında $<150\mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip olacak şekilde elenerek kullanıma hazır hale getirildi.

Doğal zeolitlerden klinoptilolitin tercih edilmesinin nedeni büyük gözenek boyutunun ve yüksek Si/Al oranının yanı sıra ülkemizde bol miktarda bulunduğundan, elde edilebilirlik ve maliyet açısından oldukça avantajlı olmasıdır. Klinoptilolitin yapısında, katalitik olarak aktif asidik merkezlerin oluşturulması için dealuminasyon ve katyon değişim gibi yöntemlerle modifikasyonlar yapıldı.

Tablo 3.1'de bu çalışmada kullanılan klinoptilolitin kimyasal bileşimi görülmektedir.

Tablo 3.1. Doğal klinoptilolit kimyasal bileşimi

Bileşenler	% bileşim
SiO ₂	64.99
Al ₂ O ₃	9.99
Fe ₂ O ₃	3.99
MgO	1.01
CaO	3.51
Na ₂ O	0.18
K ₂ O	1.95
H ₂ O	14.47

3.2.1. Katalizörün Hazırlanması

α - Pinen izomerizasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere, iki farklı yöntemle doğal zeolit modifiye edilerek katalizörler hazırlandı. Zeoliti modifiye etmek için kullanılan yöntemlerden ilki, HCl asit ile dealüminasyon işlemi, diğeri ise asetil aseton ortamında Fe³⁺ iyonu ile kation değişimidir.

3.2.1.1. Asit Modifikasyonu (Dealuminasyon)

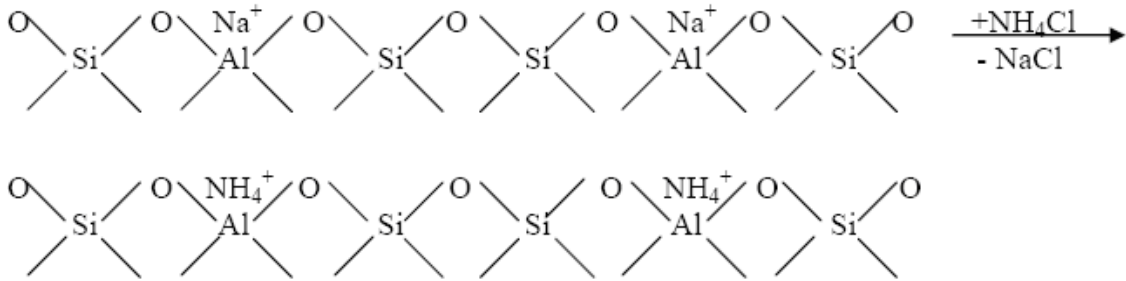
Klinoptilolit yüzey asitliğini değiştirmek için kullandığımız ilk yöntem zeolitin kristal yapısındaki alüminyum atomlarının bir kısmının yapıdan uzaklaştırılmasıdır, yani dealüminasyon işlemidir. Bu işlem ile hem zeolit yapısındaki Si/Al oranı, hem de zeolitin gözenekliliği değiştirilebilir. Dealuminasyon işlemi için 1.0 gr klinoptilolit, farklı konsantrasyonlarda (0.01M; 0.05M; 0.1M; 0.5M; 1.0M) 100 ml HCl asit çözeltisi ile geri soğutucu altında 4 saat muamele edildi. Dealuminasyon işleminden sonra klinoptilolit, süzüntü negatif klor testi verene kadar saf su ile yıkandı ve 120°C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Bu işlem sonunda elde edilen zeolitler, α -pinen izomerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılarak aktiviteleri incelendi. Farklı konsantrasyondaki HCl asit çözeltileri ile muamele edilmiş klinoptilolit katalizörler, kamfen verimini optimize etmek için sıcaklık, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi parametreler değiştirilerek incelendi. Optimum koşullar belirlendikten sonra modifiye edilen katalizörün yeniden kullanılabilirliği incelemek amacıyla aynı katalizör 4 defa kullanıldı. Her bir kullanımdan sonra ürün dağılımındaki değişiklik incelendi. Bu amaçla, 0.3 g klinoptilolit, 7.5 ml α -pinen ile 150°C sıcaklıkta 8 saat reaksiyon süresi ile 4 defa tepkimeye sokuldu. Organik safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla klinoptilolit, her bir

kullanım sonrası önce 100 ml diklorometan ile daha sonra 100 ml aseton ile yıkanarak 120°C sabit sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurutuldu.

Elde edilen sıvı ürünler, kantitatif olarak TR5MS kolonlu (60 m x 0.32 mm) ve 80 - 300°C (başlangıçta 220°C'e kadar 10°C/dak. ve 300°C'e kadar 20°C /dak. ısıtma hızı ile) sıcaklık aralığında Thermo DSQ II GC-MS cihazı ile analiz edildi. Taşıyıcı gaz olarak 0,8 ml/dak. akış hızında helyum kullanıldı.

3.2.1.2. Katyon Değişim Yöntemi

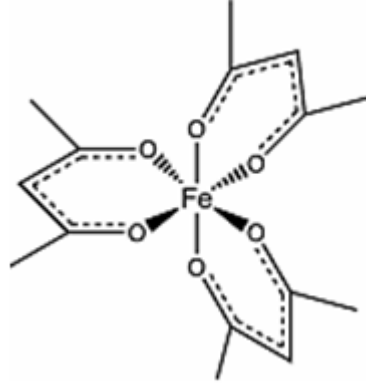
Doğal zeolit klinoptilolit yüzeyinde yeni asidik merkezler oluşturmak için kullanılan diğer bir yöntem ise klinoptilolit kristal yapısında bulunan Na^+ ve K^+ katyonlarının yerine iyon değişim yöntemiyle Fe^{3+} iyonunun yerleştirilmesidir. Yüklenen Fe^{3+} miktarını arttırmak için doğal zeolit, ilk olarak NH_4^+ yüklenmiş formuna dönüştürüldü daha sonra NH_4^+ katyonları, Fe^{3+} metal katyonları ile değiştirildi. Klinoptiloliti NH_4^+ formuna dönüştürmek için 20 g zeolit, 500 ml 0.1M NH_4Cl ile geri soğutucu altında 4 saat boyunca muamele edildi. Bu işlem sonucunda, zeolitin yüzeyinde meydana gelen değişim Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Zeolitin yapısındaki katyonların yerine NH_4^+ yerleştirilmesi sonucunda zeolit yüzeyinde meydana gelen değişim

Amonyum klorür çözeltisi ile etkileşimden sonra katalizörün yapısında kalabilecek Cl^- iyonlarını uzaklaştırmak için klinoptilolit, süzüntü negatif klor testi verene kadar distile su ile yıkandı. Daha sonra katalizör, 100°C sabit sıcaklıkta 48 saat etüvde kurutuldu. Sonraki aşamada, susuz ortamda Fe^{3+} iyonları klinoptilolite yüklendi. Bu işlem sırasında 5 g zeolit, farklı derişimlerde Fe^{3+} içeren asetil aseton çözeltileri ile 12 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak muamele edildi. Asetil aseton ile demir(III) iyonunun oluşturduğu kompleks Şekil 3.2'de görülmektedir. Karıştırma işleminden sonra demir(III) iyonu adsorplanmış klinoptilolit süzülerek çözeltilerden

ayrıldı. Asetilaseton ile yıkandıktan sonra 120°C'de 72 saat etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 3.2. Demir(III)-asetilaseton kompleksinin yapısı

Çalışma sırasında farklı miktarlarda Fe^{3+} yüklenmiş zeolitlerle, sıcaklık, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi parametreler değiştirilerek α -pinen izomerizasyon tepkimeleri gerçekleştirildi. Optimum koşullar belirlendikten sonra modifiye edilen katalizörün yeniden kullanılabilirliği incelemek amacıyla aynı katalizör 4 defa kullanıldı ve her bir kullanım sonrası ürün dağılımındaki değişiklik incelendi. Bu amaçla, 0.3 gr klinoptilolit, 7.5 ml α -pinen ile 150°C sıcaklıkta 8 saat süre boyunca 4 defa tepkimeye sokuldu. Her bir kullanım sonrası klinoptilolitten organik atıkları uzaklaştırmak amacıyla önce 100 ml diklorometan ile daha sonra 100 ml aseton ile yıkanarak 120°C sabit sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurutuldu.

Elde edilen sıvı ürünler kantitatif olarak TR5MS kolonlu (60 m x 0.32 mm) ve 80 - 300°C (başlangıçta 220°C'ye kadar 10°C /dak., 300°C'ye kadar 20°C /dak ısıtma hızlı) sıcaklık aralığında Thermo DSQ II GC-MS cihazı ile analiz edildi. Taşıyıcı gaz olarak 0,8 ml/dak. akış hızında helyum kullanıldı.

3.2.1.2.1. İyon Değişim Kapasitesi

Farklı miktarlarda demir(III) iyonu içeren asetil aseton çözeltileri ile klinoptilolit muamelesi sırasında zeolite yüklenen Fe^{3+} miktarını belirlemek için UV-Vis spektrofotometre kullanıldı. Bu işlem sırasında, 8-164 ppm aralığında Fe^{3+} -asetil aseton çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Daha sonra adsorpsiyon öncesi ve sonrasında çözeltideki Fe^{3+} derişimi arasındaki farktan zeolite yüklenen demir miktarı belirlendi.

Tablo 3.2. Demir(III) iyonu yükleme kapasitesi

Kullanılan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı (g)	Fe^{3+} (%)
2 gr Fe^{3+}	% 5
0.6 gr Fe^{3+}	% 1.45
0.3 gr Fe^{3+}	% 0.41
0.1 gr Fe^{3+}	% 0.23

4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

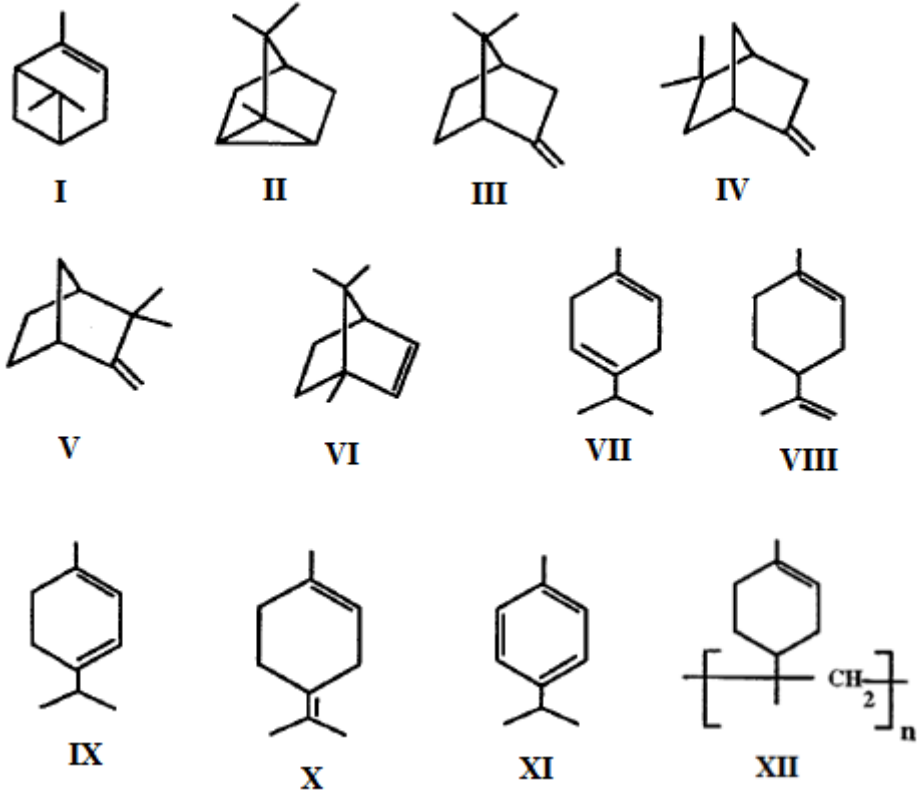
4.1. Katalizörlerin karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan zeolit örneklerinin karakterizasyonu, toz-XRD (X-ışınları kırınımı), UV/Vis spektrofotometre (ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometre), FTIR (Fourier Transformed Infrared spektroskopi, piridin adsorpsiyon, BET, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve DTA-TGA (Diferansiyel Termal analiz - Termal gravimetrik analiz) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanları ve ortalama gözenek yarıçapı değerlerini belirlemek için örnekler 12 saat yüksek vakum altında 200°C'de degaz edildikten sonra 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile Quantachrome Quadrasorb SI6 cihazında analiz edildi. Zeolitlerin kristalinitesini belirlemek için Ni filtreye sahip Rigaku DMAX-2200 PC difraktometresinde Cu-K α ışınması ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) kullanılarak $2\theta= 0-50^\circ$ aralığında ölçümler gerçekleştirildi. Zeolit demir(III) iyonu değişim kapasitesini belirlemek için PG cihazları UV/VIS spektrometre T80+ cihazı kullanıldı. Modifiye edilen zeolit örneklerinin FT-IR spektrumları, KBr pelet tekniği(4 mg kataliz/100 mg KBr) kullanılarak oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta Perkin Elmer Spektrum One cihazı ile alındı. Katalizörlerin asitliklerini belirlemek için piridin adsorpsiyonu yapıldı. Bu amaçla, ölçümlerden önce bir hafta boyunca kuru örnekler üzerine piridin adsorbe edildi. Piridin adsorplanmış örneklerin FT-IR spektrumları da KBr pelet tekniği (4 mg kataliz/100 mg KBr) kullanılarak oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta Perkin Elmer Spektrum One cihazı ile alındı. Hazırlanan katalizörlerin ısısal davranışları, TGA/ DTA teknikleri kullanılarak incelendi. Analizler, Shimadzu DTG-60H TGA/DTA cihazı ile 10°C/dak. ısıtma hızı ile hava (10 ml/dk) ortamında gerçekleştirildi.

5. SONUÇLAR ve YORUM

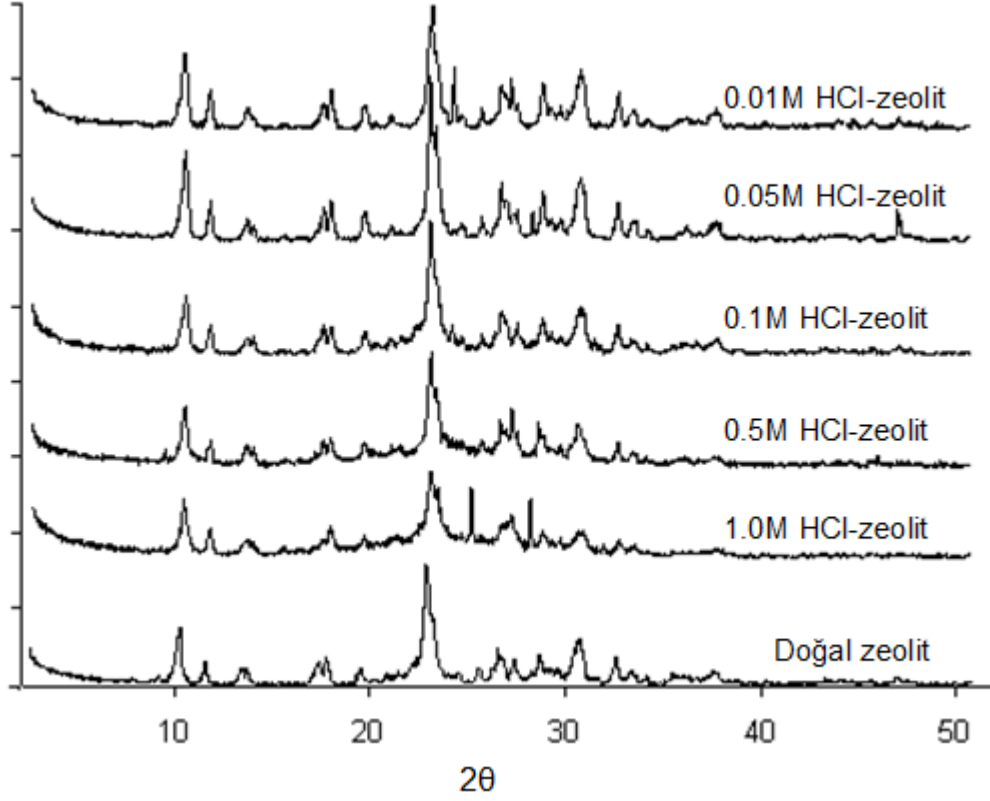
α -Pinen izomerizasyon reaksiyonunda, kamfen ve limonen ana ürün olarak oluşurken p-simen, trisilen gibi bi- ve trisiklik terpenler ile terpinolen, α - ve γ -terpinen gibi monosiklik terpenler de oluşmaktadır. Şekil 5.1, reaksiyon sırasında oluşabilecek mono, bi- ve trisiklik terpenlerin yapılarını göstermektedir;



Şekil 5.1. Reaksiyon ürün karışımındaki terpenlerin yapısal formülleri; I, α -pinen; II, trisilen; III, β -fençen; IV, α -fençen; V, kamfen; VI, bornilen; VII, γ -terpinen; VIII, limonen; IX, α -terpinen; X, terpinolen; XI, p-simen; XII, polimerler

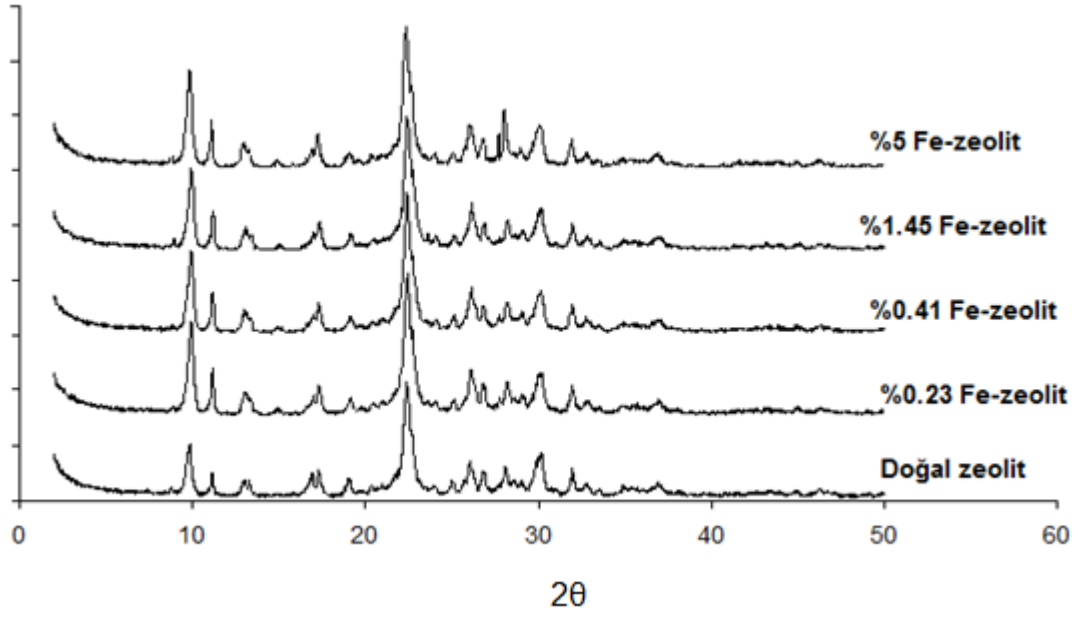
5.1. X-ışınları Difraksiyonu (XRD) İncelemeleri

Çalışmada kullanılan zeolit örneklerin kristaliniteleri toz-XRD analizi ile belirlendi. Elde edilen kırınım desenleri Şekil 5.2’de gösterilmektedir:



Şekil 5.2. Doğal zeolit ve asitle muamele edilmiş klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri

$2\theta = 10.0^\circ$, 22.5° ve 30.38° ’de gözlenen pikler klinoptilolit için karakteristiktir. Artan asit konsantrasyonu ile 22.5° ve 30.38° ’deki piklerin şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı ve $2\theta = 22.5^\circ$ ’deki pikte doğal zeolite kıyasla daha yüksek 2θ değerine doğru hafif bir kayma olduğu gözlemlendi. Artan asit konsantrasyonu ile azalan pik şiddetleri, yapıdan Al atomlarının uzaklaştırılmasından dolayı zeolitin örgü yapısının bozularak kristalinitenin azaldığını göstermektedir.



Şekil 5.3. Doğal zeolit ve Fe^{3+} yüklü klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 5.3'e bakıldığında, demir iyonu yüklü klinoptilolit kristalinitesinin doğal zeolit ile benzer olmasından dolayı zeolitin kristal yapısının katyon değişimi ile fazla değişmediğini söyleyebiliriz. Bu durum demir iyonunun yük dengeleyici katyonlar ile zeolit iskeletini etkilemeden yer değiştirmesiyle açıklanabilir [56]. Farklı yüzdelerde Fe^{3+} yüklü klinoptilolitlerde 9.98° 'deki pik şiddetinde doğal zeolite kıyasla bir artış gözlenmektedir. Fe^{3+} yüklü zeolitlerde piklerin yayvanlaşmaması, kırınım deseninin korunduğunu ve demir iyonunun zeolitin kristal yapısını değiştirmeden zeolite yüklendiğini göstermektedir.

5.2. BET Yüzey Alanı Sonuçları

Hazırlanmış katalizörlerin yüzey özellikleri Quantachrome SI 6 cihazı ile belirlendi. Doğal, asitle muamele edilmiş ve demir iyonu yüklü zeolitlerin belirlenen BET yüzey alanları Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de görülmektedir.

Tablo 5.1. Asitle muamele edilerek hazırlanmış zeolit örneklerinin BET yüzey alanları

Zeolit örnekleri	BET yüzey alanı (m ² /g)
Doğal zeolit	21.1
0.01M HCl ile muamele	17.2
0.05M HCl ile muamele	35.2
0.1M HCl ile muamele	41.6
0.5M HCl ile muamele	54.3
1.0M HCl ile muamele	176.8

Asitle ile etkileştirilen örneklerde, BET yüzey alanlarının artan asit konsantrasyonu ile artış gösterdiği gözlemlendi (Tablo 5.1). 0.01-1.0 M derişimlerdeki HCl çözeltileri ile muamele edilen klinoptilolitlerde Al atomunun azalmasına bağlı olarak kısmi yüzey amorflaşması meydana geldiği için yüzey alanında bir artış olduğu gözlemlendi [57]. Asitle muamele sonucu zeolitin yüzey alanının artması, klinoptilolitte yeni mezogözeneklerin oluşumunun, örgünün amorf kısmının artması, yapının genişlemesi ve rahatlamasının bir göstergesidir. Çünkü dealuminasyon, zeolitin porozitesini arttırabilmektedir. Bu artış, kanallarda mevcut olan amorf materyalin kristal yapıya dönüşmesi ve ikincil mezo gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir [58]. Bunun yanı sıra, büyük yük dengeleyici katyonların küçük hacimli protonlarla (H⁺) yer değiştirmesiyle doğal klinoptilolitteki büyük katyonların neden olduğu sterik engelleme azalmıştır [59].

Tablo 5.2. Fe³⁺ yüklü zeolit örneklerinin BET yüzey alanları

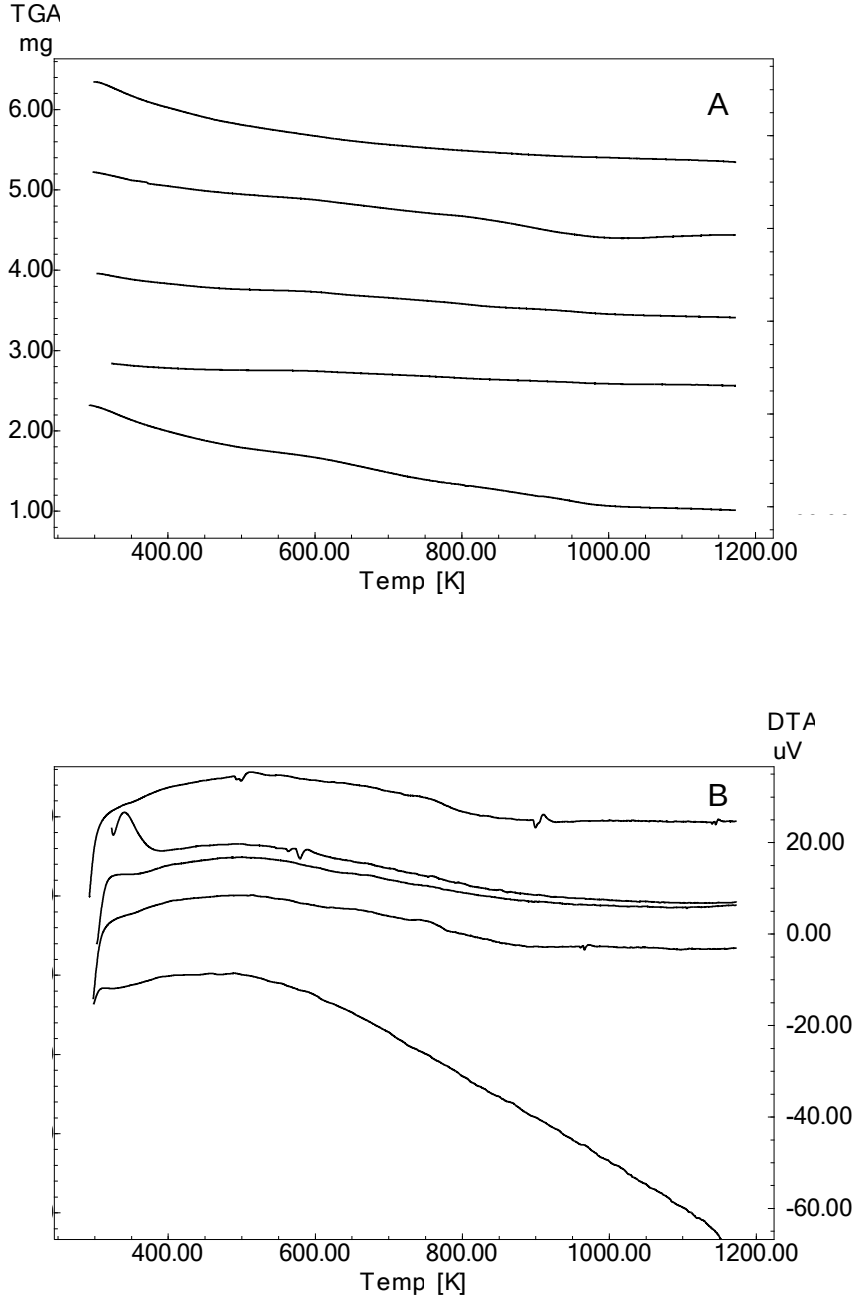
Zeolit örnekleri	BET yüzey alanı (m²/g)	Ortalama gözenek yarıçapı (Å)
Doğal zeolit	21.1	16.29
% 5 Fe ³⁺ -zeolit	35.7	18.68
% 1.45 Fe ³⁺ -zeolit	33.5	16.18
% 0.41 Fe ³⁺ -zeolit	33.8	16.21
% 0.23 Fe ³⁺ -zeolit	34.8	16.29

Fe(III) iyonu yüklü zeolit örneklerinin yüzey alanları, doğal zeolite kıyasla artış gösterirken, ortalama gözenek yarıçapında belirgin bir değişiklik gözlenmedi (Tablo 5.2).

Asetilasetonun kompleks oluşturarak yapıdan Al atomlarını sökmesi dealuminasyona ve yüzey alanında artışa neden olabilir [57].

5.3. Termogravimetrik Analiz (DTA/TGA)

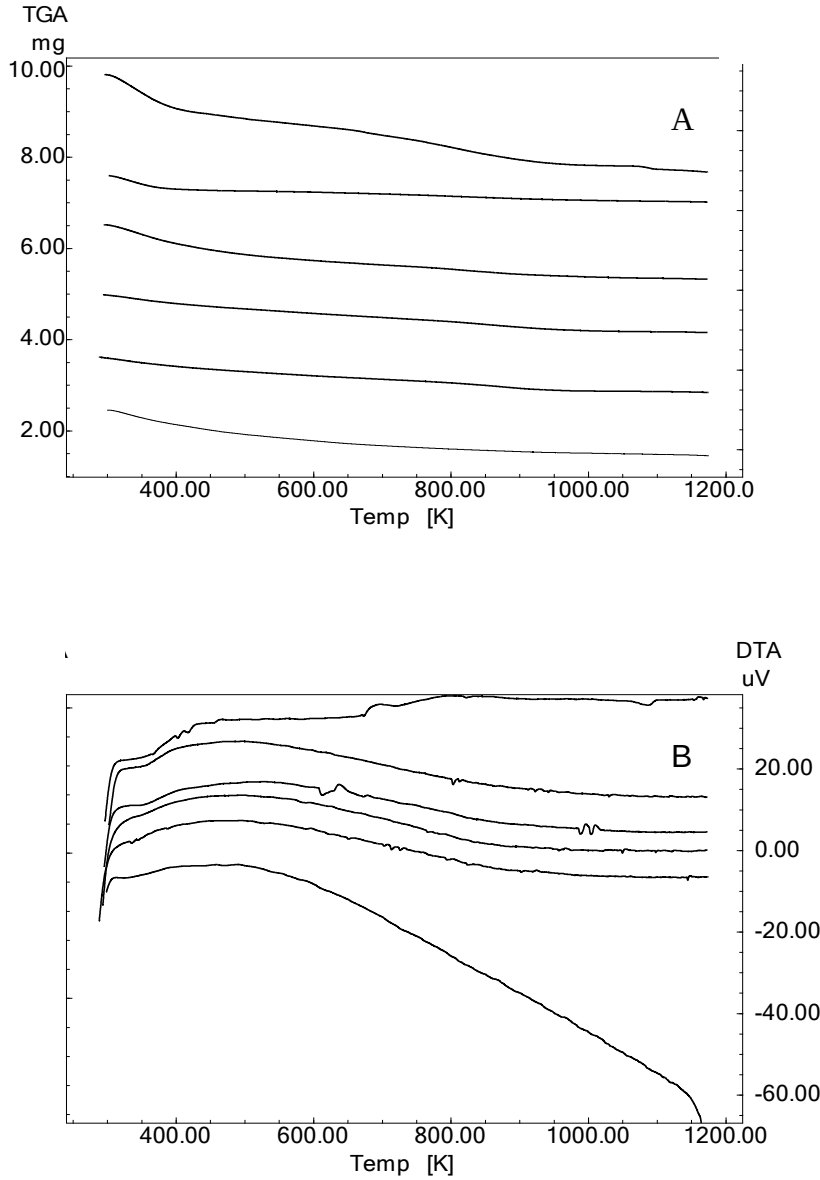
Termogravimetrik analiz, klinoptilolitın ısı davranışını incelemek amacıyla yapıldı. Doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolit örneklerinin DTA/TGA eğrileri aşağıda verilmektedir:



Şekil 5.4. Doğal ve demir(III) iyonu yüklü zeolitlerin (A) TGA, (B) DTA analiz sonuçları (aşağıdan yukarıya doğal zeolit, % 5, % 1.45, % 0.23, % 0.14)

Doğal ve Fe^{3+} iyonu yüklü klinoptilolit termal analiz sonuçlarını incelediğimizde tüm klinoptilolit örneklerinin DTA/TGA termogramlarında, 293-473K sıcaklık aralığındaki kütle kaybı, yapıya fiziksel olarak tutunan suyun uzaklaşması sonucu olmuştur (Şekil 5.4). Daha yüksek sıcaklıklarda (473-623K) ise zeolit gözenek yapısına adsorplanmış, zeolit yüzeyi ile etkileşime giren ve safsızlık kabul edilen düşük molekül ağırlıklı yapılar ile zeolit mikrogözeneklerine giren H_2O molekülleri yapıdan uzaklaşmaktadır. 623K'den sonraki endotermik bölge ise kondenzasyon ile hidroksil gruplarının kaybıyla ilişkilidir.





Şekil 5.5. Doğal ve asitle muamele edilmiş zeolitlerin (A) TGA, (B) DTA analiz sonuçları (yukarıdan aşağıya 1.0M HCl, 0.5M HCl, 0.1M HCl, 0.05M HCl, 0.01M HCl, Doğal zeolit)

Doğal ve asitle etkileştirilen zeolitlerin DTA eğrilerinin genel yapıları birbirinden farklıdır. Doğal klinoptilolitin termal özelliklerinin çoğu asitle muamele sonucu kaybolmaktadır (Şekil 5.5). DTA eğrilerine bakıldığında, asitle muamele işleminin doğal klinoptilolitte endotermik olan 600-1200 K aralığını daha ekzotermik hale getirdiği gözlenmiştir. Asitle muamelede yük dengeleyici katyonların (Na^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+}) daha küçük iyonik yarıçapa sahip H^+ ile yer değiştirmesiyle klinoptilolit yapısı kararsızlaşır. Ayrıca, zeolit yapısında bulunan büyük hacimli katyonların (Na^+ ,

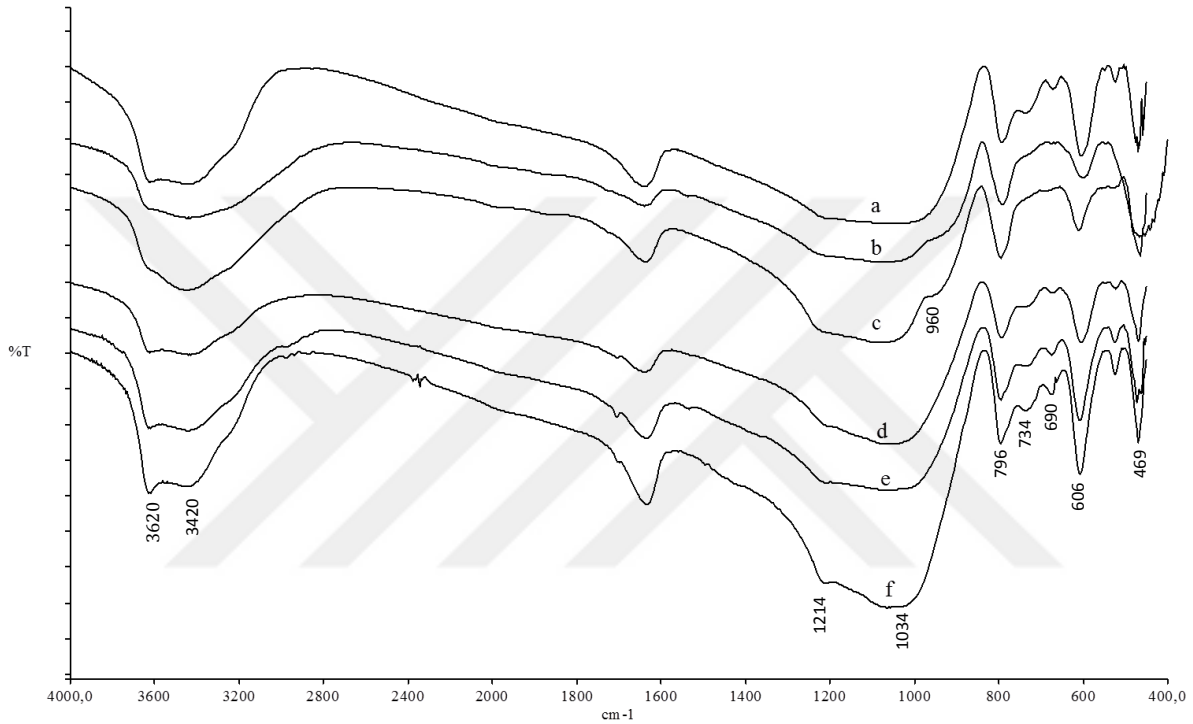
Mg²⁺ ve Ca²⁺) asitle muamele ile yapıdan uzaklaştırılmasıyla daha fazla miktarda su zeolitın mikrogözeneklerinde birikir [60]. Bu nedenle, doğal klinoptilolit örneğine kıyasla asitle muamele edilmiş klinoptilolit örneklerinde daha yüksek kütle kaybı gözlenmektedir.



5.4. FT-IR Spektrumları

Hazırlanmış katalizör örneklerinin FT-IR analizleri, KBr pelet tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR 8201 model Spektrum One ile 450 - 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar aşağıda gösterilmektedir.

5.4.1. Asitle Muamele Edilen Klinoptilolit Örneklerinin FT-IR Spektrumları



Şekil 5.6. Doğal ve HCl asit ile muamele edilmiş klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları (a:Doğal zeolit, b: 1.0M HCl-zeolit, c: 0.5M HCl-zeolit, d:0.1M HCl-zeolit, e:0.05M HCl-zeolit, f: 0.01M HCl-zeolit)

Klinoptilolit için Si-O-Al asimetrik gerilme (1034cm^{-1}), Si-O bükülme (469 cm^{-1}), O-Si-O bükülme(606 cm^{-1}), Si-O asimetrik gerilme (1207 cm^{-1}) ve O-Si-O simetrik gerilme (796 cm^{-1}) ve 734 cm^{-1} 'de serbest SiO_4 'ün simetrik gerilmesine karşılık gelen karakteristik bantlardır [41, 61].

Şekil 5.6'ya bakıldığında, $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde AlO_4 tetrahedralın 4 veya 6 üyeli halka titreşiminden kaynaklanan 690 cm^{-1} 'de bandın şiddeti dealuminasyon nedeniyle artan asit konsantrasyonu ile birlikte azalmaktadır. Ayrıca artan asit konsantrasyonu ile birlikte 1214 cm^{-1} 'deki omzun, 730 cm^{-1} 'deki pik ile beraber kaybolması Si-O-Al bağının kopmasının bir göstergesidir. (b) ve (c)

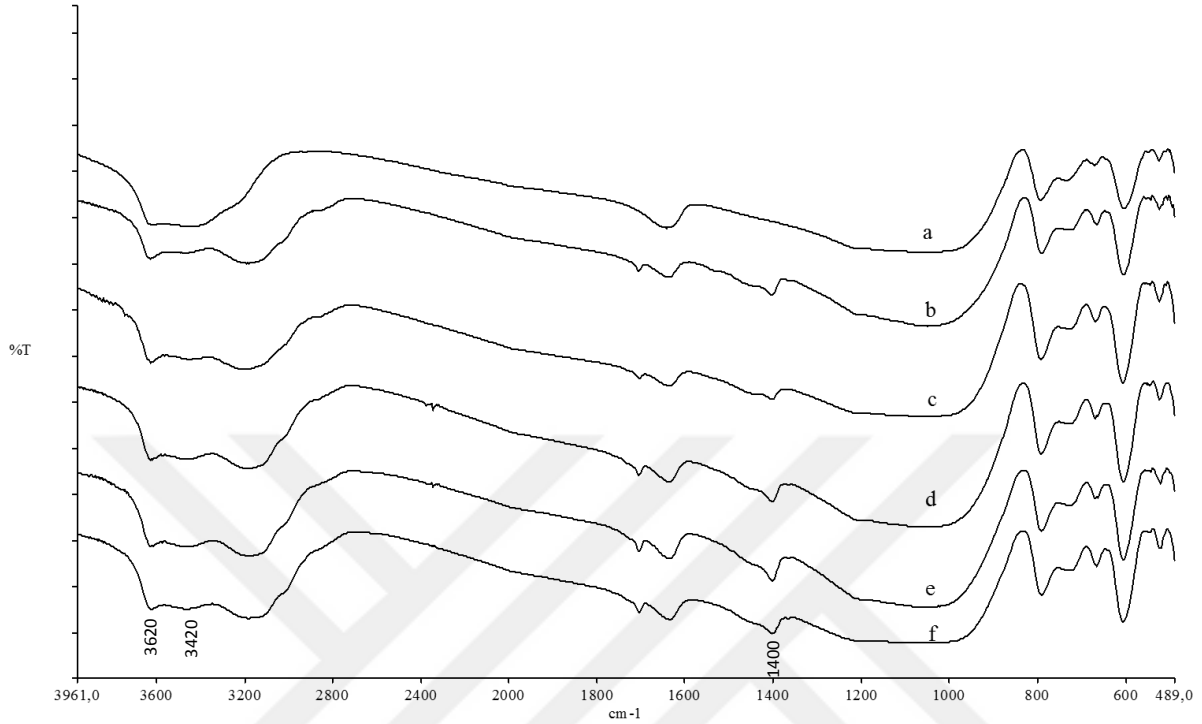
spektrumlarında 960 cm^{-1} 'de gözlenen omuz, yüksek asit konsantrasyonlarında tetrahedral yapıların bozunarak amorf yapının oluşmasından kaynaklanmaktadır [62].

Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda asitle muamele, 3620cm^{-1} 'de gözlenen köprü – OH fonksiyonel gruplarına ait pik şiddetinde azalma ile birlikte 3420cm^{-1} 'de gözlenen hidrojen bağlı –OH gruplarına ait pik şiddetlerinde artış, dealuminasyon ile zeolitin yapısında yeni Si-OH, Si-OH-Si hidroksil grupları oluştuğunun göstermektedir.



5.4.2. Fe³⁺ Yüklü Klinoptilolit Örneklerinin FT-IR Spektrumları

Fe³⁺ iyonu, NH₄⁺ iyonu yüklü ve doğal klinoptilolit örneklerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.7’de gösterilmektedir.



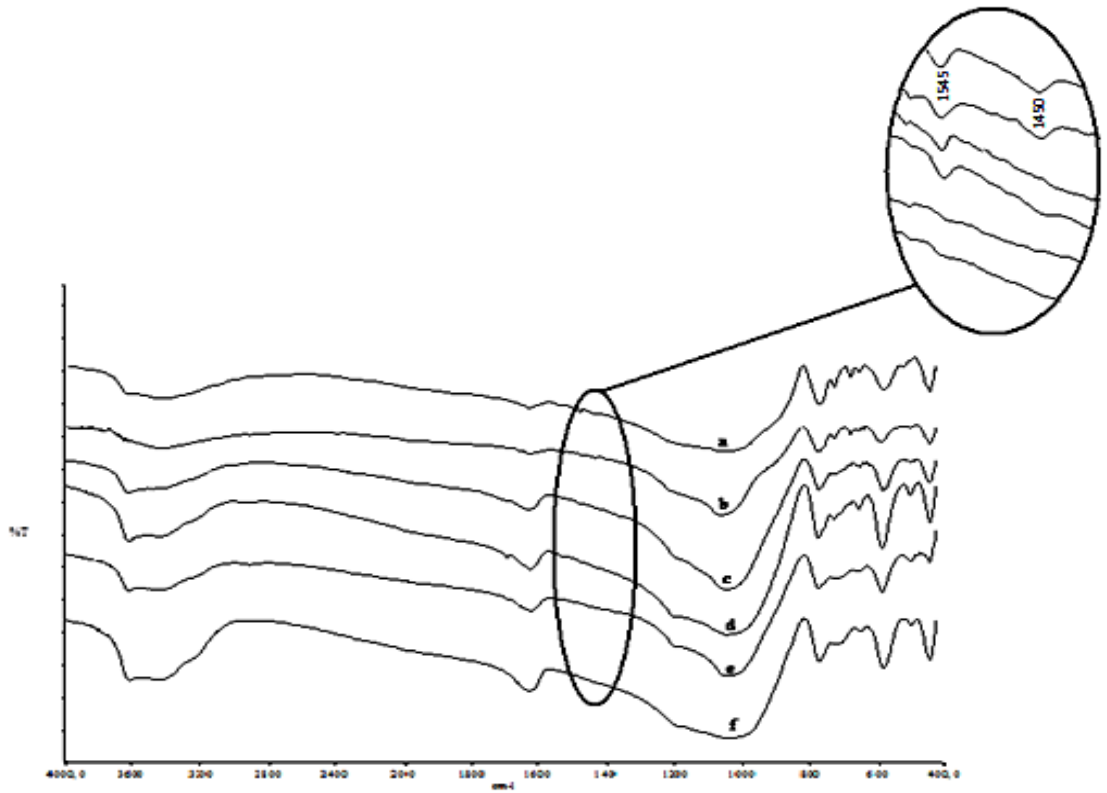
Şekil 5.7. Doğal, NH₄⁺ ve Fe³⁺ yüklü klinoptilolitin FT-IR spektrumları (a: Doğal zeolit, b: NH₄⁺ yüklü zeolit c: %5 Fe-zeolit, d: %1.45 Fe-zeolit, e: % 0.41Fe-zeolit, f: % 0.23 Fe-zeolit)

Şekil 5.7’ye bakıldığında, Fe³⁺ iyonu yüklenmiş klinoptilolit örneklerinde 1400 cm⁻¹’de gözlenen bant amonyumun deformasyon bandıdır [63]. Amonyumun yapıdan amonyak olarak uzaklaşmasını önlemek için hazırlanan katalizör örnekleri yüksek ısı ileme tabii tutulmamıştır. 1400 cm⁻¹’de gözlenen deformasyon bandı amonyum yapıdan uzaklaşmadığının bir göstergesidir. Zeolitin örgü yapısına yüklenen demir (III)-astilaseton kompleksindeki –CH₂ ve –CH₃ gruplarının bükülme pikleri de 1400 cm⁻¹’de gözlenen bant ile aynı bölgede çıkmaktadır. Tüm spektrumlar, biri hidrojen bağlı Si-OH gruplarına karşılık gelen 3620 cm⁻¹’de gözlenen bant ve diğeri de köprü silanol gruplarına (Si-OH-Al) karşılık gelen 3420 cm⁻¹’de gözlenen bant olmak üzere iki OH gerilme bandı gözlenmektedir [64]. NH₄⁺ yüklü ve Fe³⁺ yüklü örneklerin IR spektrumları arasında fazla bir fark gözlenmemiştir. Bu durum, iyon değişim işleminde yer değişiminin, OH grupları ile

değil çoğunlukla zeolit yapısında mevcut olan yük dengeleyici katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} veya Mg^{2+}) ile yapıldığını göstermektedir.

5.4.3. Piridin Adsorplanan Asitle Muamele Edilmiş Klinoptilolit Örneklerinin FT-IR Spektrumları

Asitle modifiye edilmiş katalizör örneklerinin asit merkezlerini belirlemek için piridin adsorpsiyonu sonrası örneklerin FTIR analizleri yapıldı. Piridin adsorpsiyonu, cam yüzeye homojen şekilde yayılmış az miktarlardaki zeolit örneklerinin bir hafta süresince kapalı bir sistemde piridin buharı muamelesiyle yapılmıştır.



Şekil 5.8. Piridin adsorplanmış doğal ve asitle modifiye edilmiş zeolitlerin FT-IR spektrumları (**a:** 1.0 M HCl-zeolit, **b:** 0.5 M HCl-zeolit, **c:** 0.1 M HCl-zeolit, **d:** 0.05M HCl-zeolit, **e:** 0.01M HCl-zeolit, **f:** Doğal zeolit)

Piridin, bu işlemde proton akseptör olarak kullanılmıştır. Yüzeydeki Lewis asit merkezlerine koordine kovalent bağlı piridin ile, Brönsted asit merkezlerine bağlı piridinyum iyonu IR spektrumunda farklı bölgelerde pik vermektedir. Bu farklılık sayesinde, katalizör yüzeyindeki asit merkezlerinin türleri arasındaki farkı görmemiz mümkün olabilmektedir [57].

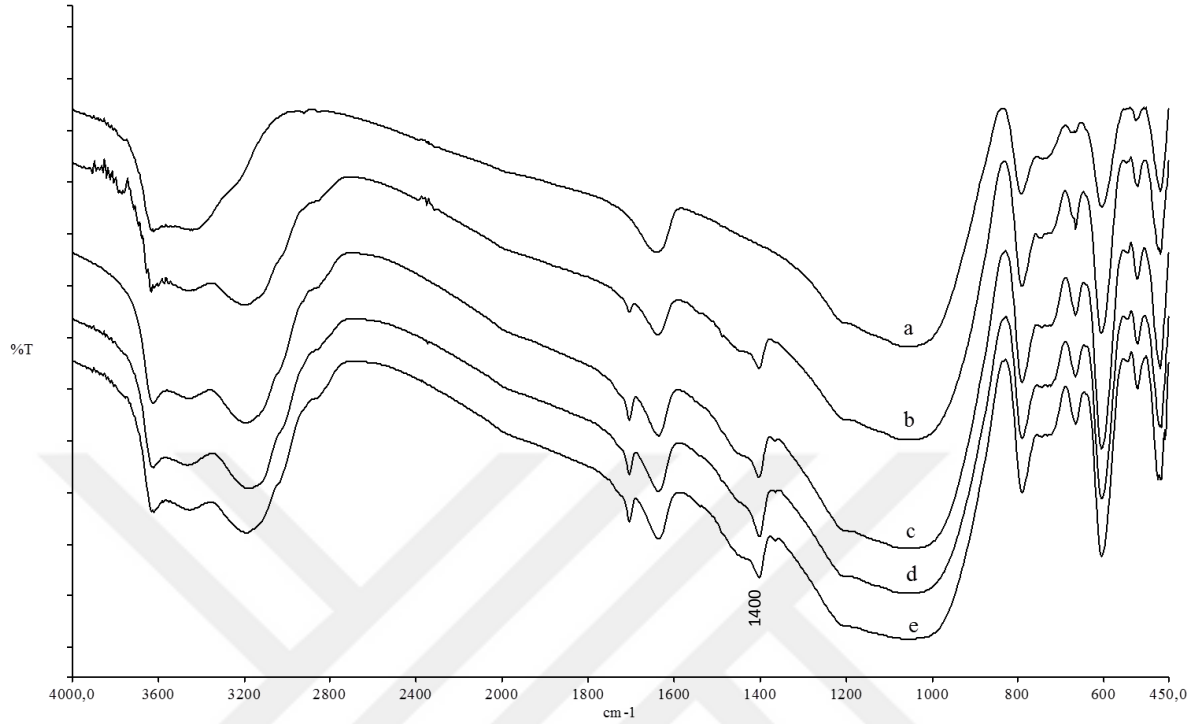
Asit merkezlerinin yoğunluğu, aşağıdaki bantların şiddeti (absorbans) ile değerlendirilir:

- Brönsted asit merkezlerine bağlı piridin, 1545 cm^{-1} 'deki,
- Lewis asit merkezlerine bağlı piridin, 1450 cm^{-1} 'deki FT-IR piki ile kendini göstermektedir.
- 1490 cm^{-1} 'de gözlenen IR bandı ise hem Brönsted asit merkezi hem de Lewis asit merkezleri ile etkileşen piridin moleküllerine aittir [2].

Şekil 5.8'e bakıldığında, asitle muamele sırasında kullanılan asit derişimi arttıkça zeolitin hidroksil bölgesine ait pikin şiddetindeki azalma, yapıda meydana gelen dealuminasyonun bir sonucudur. 690 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin azalması da yine yapıdan Al atomlarının uzaklaşarak Si-O-Al gruplarındaki azalmayı göstermektedir.

Düşük asit derişimlerinde, piridin'in Lewis ve Brönsted asit merkezlerine ait pikler gözlenmezken, artan asit konsantrasyonu ile birlikte önce Brönsted asit merkezlerine ait pikleri, daha yüksek asit konsantrasyonlarında ise hem Brönsted hem de Lewis asit merkezlerine ait pikler gözlenmektedir.

5.4.4. Piridin Adsorplanmış Fe^{3+} Yüklü Klinoptilolit Örneklerinin FT-IR Spektrumları



Şekil 5.9. Piridin adsorplanmış doğal ve Fe^{3+} yüklü zeolitlerin FT-IR spektrumları (a: Doğal zeolit, b; % 5 Fe-zeolit, c; %1.45 Fe-zeolit, d; % 0.41Fe-zeolit, e; % 0.23Fe-zeolit)

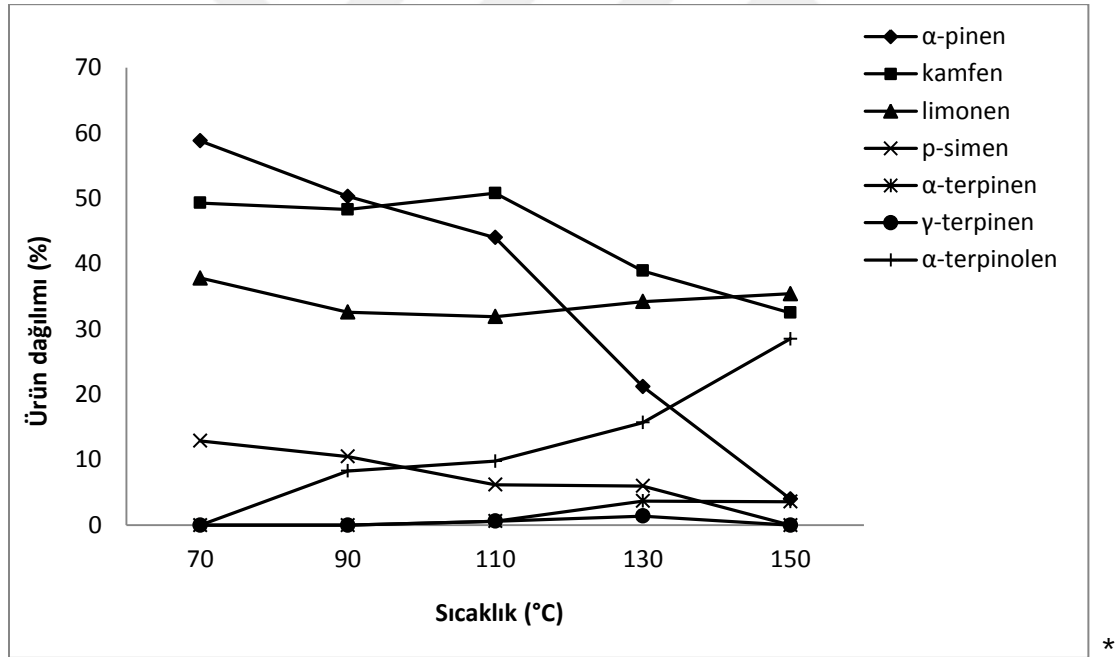
Piridin adsorplanmış demir (III) iyonu yüklü klinoptilolitinin FT-IR spektrumuna bakıldığında, piridin adsorplanmamış demir (III) iyonu yüklü klinoptilolitlerin FT-IR spektrumuna kıyasla çok belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. Bunun sebebi, Lewis ve Brönsted asit merkezlerini gösteren 1400-1600 cm^{-1} arasındaki bölgede amonyumun deformasyon bandının ve $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ bükülme bantlarının daha belirgin olması nedeniyle gözlemek istediğimiz bantları kapatmasıdır.

5.5. Katalitik Testler

5.5.1. Doğal Klinoptilolit ile Yapılan Testler

Klinoptilolit üç farklı kanal tipinden oluşmaktadır. A- kanalı (10 üyeli halkalar, 7.5 x 3.1 Å) ve B-kanalı (8 üyeli halkalar, 4.6 x 3.6 Å) birbirine ve c eksenine paralel iken C- kanalı (8 üyeli halkalar, 4.7 x 2.8 Å) A kanalı ve B kanalını keserek c ekseninde uzanır [37]. α -Pinen'in moleküler boyutu ise 6.8 x 6.9 Å'dır. Verilere bakıldığında, α -pinen'in moleküler boyutunun klinoptilolit'in gözenek boyutundan daha büyük olması nedeniyle α -pinenin, klinoptilolit'in mikrogözeneklerine ulaşamadığı için izomerizasyonun, mezogözenek duvarlardaki aktif merkezlerde meydana geldiği söylenebilir [65].

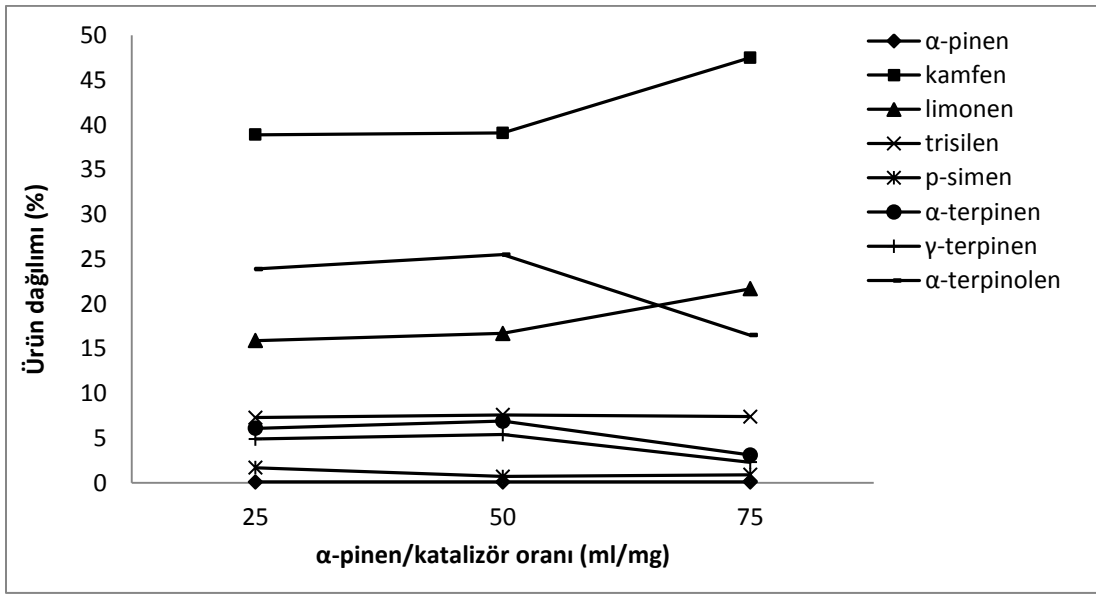
Optimum reaksiyon süresinde (8 saat) gerçekleştirilen α -pinen izomerizasyon reaksiyonunda, reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça ortamdaki α -pinen miktarı azalmaktadır. En yüksek α -pinen dönüşümü 150°C'de elde edildi. Şekil 5.10'a bakıldığında, en yüksek kamfen verimi 110°C reaksiyon sıcaklığında elde edildi. Bu sıcaklıktan sonra kamfen miktarı sıcaklık artışıyla birlikte azalmaktadır. Bi- ve tri-siklik terpenlere seçimlilik α -pinen dönüşümünden bağımsızken, monosiklik ürünlere seçimlilik seconder reaksiyonların oluşumundan dolayı dönüşüme bağlıdır [63]. Burada da

kamfen oluşumunun α -pinen dönüşümünden bağımsız olduğu açıkça görülebilmektedir. Doğal zeolit klinoptilolitin yüksek sıcaklıkta kamfene karşı seçiciliği azalmaktadır. Limonen miktarının, sıcaklıkla çok fazla değişim göstermemesi, limonenin ikincil reaksiyonlarının işlem görmemiş klinoptilolit varlığında daha yavaş oluşmasıyla açıklanabilir [5]. Diğer monosiklik terpenler arasında en yüksek dönüşüm miktarına sahip izomer α -terpinolendir. Doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolitler varlığında gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda, oluşan kamfen miktarları arasında büyük fark gözlenmedi.



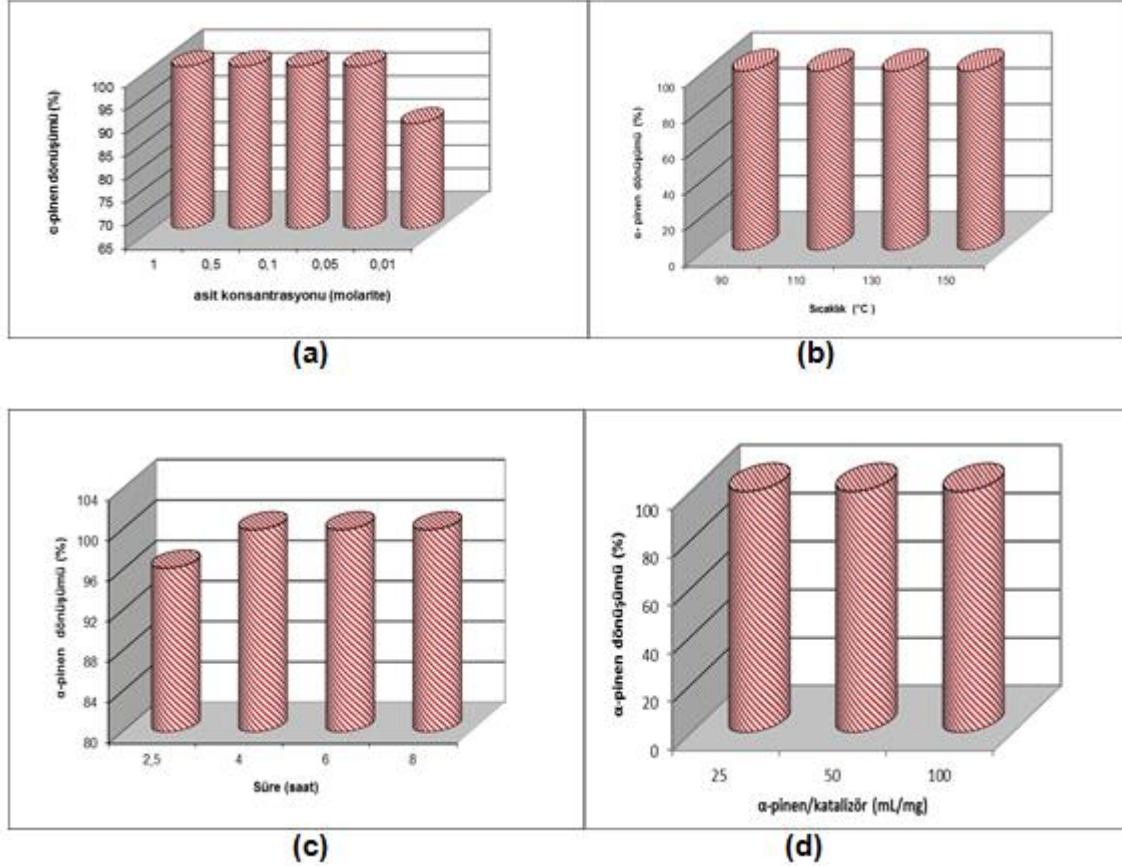
Şekil 5.11. α -pinen/katalizör oranının ürün dağılımına etkisi

Şekil 5.11'e göre, α -pinen/katalizör oranı arttıkça α -pinen dönüşümü çok değişmez iken (~%100) kamfen ve limonen miktarı artmaktadır. Diğer trisiklik terpen trisilen miktarı sabit kalırken diğer monosiklik terpenlerin miktarında çok belirgin olmayan bir azalma gözlemlendi.

5.5.2. Asitle Muamele Edilen Klinoptilolit İle Yapılan Katalitik Testler

Farklı konsantrasyonlarda HCl asit ile muamele edilmiş klinoptilolit varlığında yapılan deneylerde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, asit derişimi ve α -pinen/katalizör oranı gibi farklı parametreler değıştirilerek reaksiyon üzerindeki etkileri araştırıldı.

5.5.2.1. Reaksiyon Parametrelerinin α -Pinenin İzomerlere Dönüşümüne Etkisi

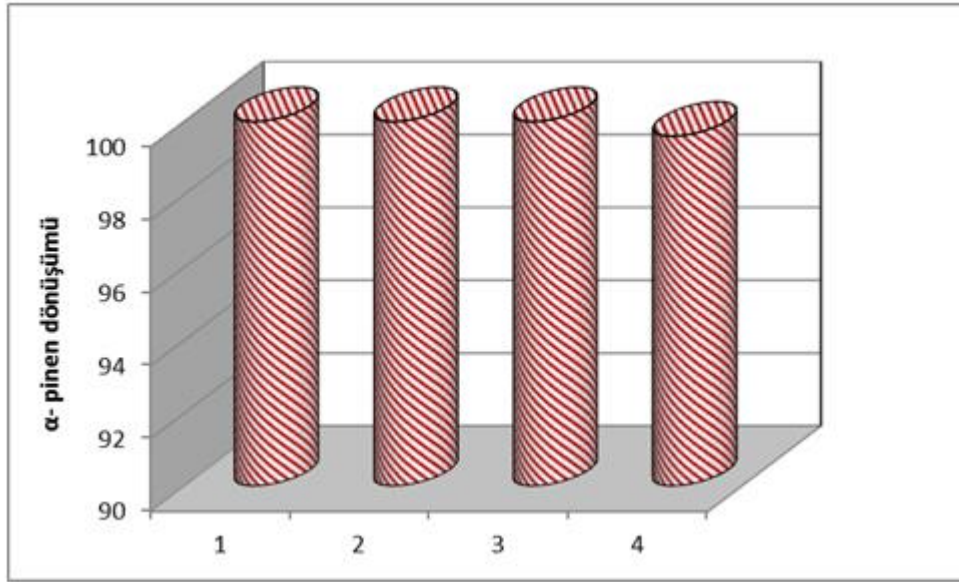


Şekil 5.12. Reaksiyon parametrelerinin α -pinen dönüşümüne etkisi

Asitle muamele edilmiş zeolit katalizörleri varlığında yapılan izomerizasyon reaksiyonunda, en yüksek α -pinen dönüşümü >0.05 M asit konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile muamele edilen klinoptilolit örneklerinde elde edildi. Artan asit konsantrasyonu ile α -pinenin tamamının dönüştüğü gözlemlendi (Şekil 5.12-a). Zeolitın yüzey alanının artmasıyla birlikte (Tablo 5.1) α -pinen'in daha fazla asidik merkezle etkileşmesi sonucunda dönüşümün arttığını söyleyebiliriz. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi farklı parametrelerin dönüşüme etkisi incelendi. α -pinenin $\sim$ % 100 dönüşümü için

90°C'nin yeterli olduğu gör÷lmektedir (Şekil 5.12-b). 2,5 saat reaksiyon süresinin sonunda, α -pinen dönüşümü %95'in üzerine çıkmakta ve artan reaksiyon süresiyle birlikte α -pinen tamamen tükenmektedir (Şekil 5.12-c). α -Pinen dönüşüm miktarının 2.5 saat içerisinde % 90'nın üzerine çıkması, katalizörün yüksek aktivitesinin bir göstergesidir. En son olarak, belirlenen optimum koşullarda (150°C, 8 saat, 0,1M HCl) α -pinen/katalizör oranının, α -pinen dönüşümüne etkisi incelendi. Şekil 5.12-d'ye bakıldığında α -pinen/katalizör oranındaki artışın α -pinen dönüşümünü fazla etkilemediği gör÷ldü.

5.5.2.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

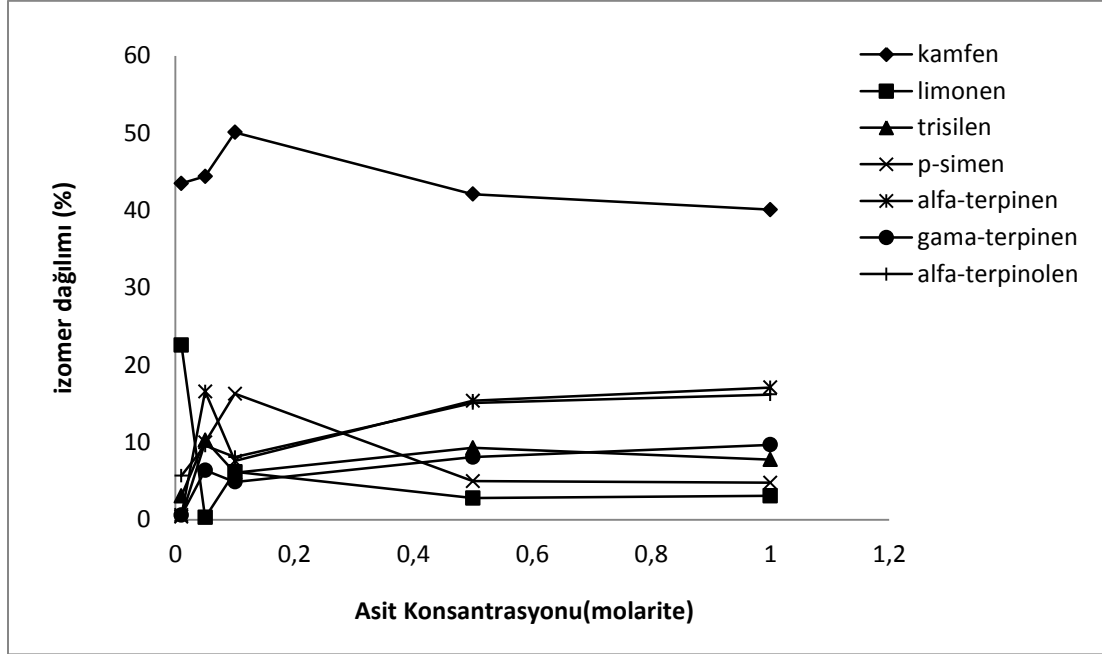


Şekil 5.13. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi

0,1M HCl asit ile muamele edilmiş klinoptilolitin belirlenmiş optimum koşullarda (150°C, 8 saat, 25/1) tekrar kullanılabilirliği incelendi. Şekil 5.13'e bakıldığında, ancak 3 kez kullanım sonrası α -pinen dönüşümünde çok az bir düşüş gözlenmiştir.

5.5.2.3. Asit Konsantrasyonunun İzomer Dağılımına Etkisi

Farklı derişimlerde HCl asit çözeltisi ile muamele edilen klinoptilolitlerin varlığında gerçekleştirilen α -pinen izomerizasyon reaksiyonlarında oluşan ürün dağılımına, kullanılan çözeltinin asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 5.14'de gösterilmektedir.

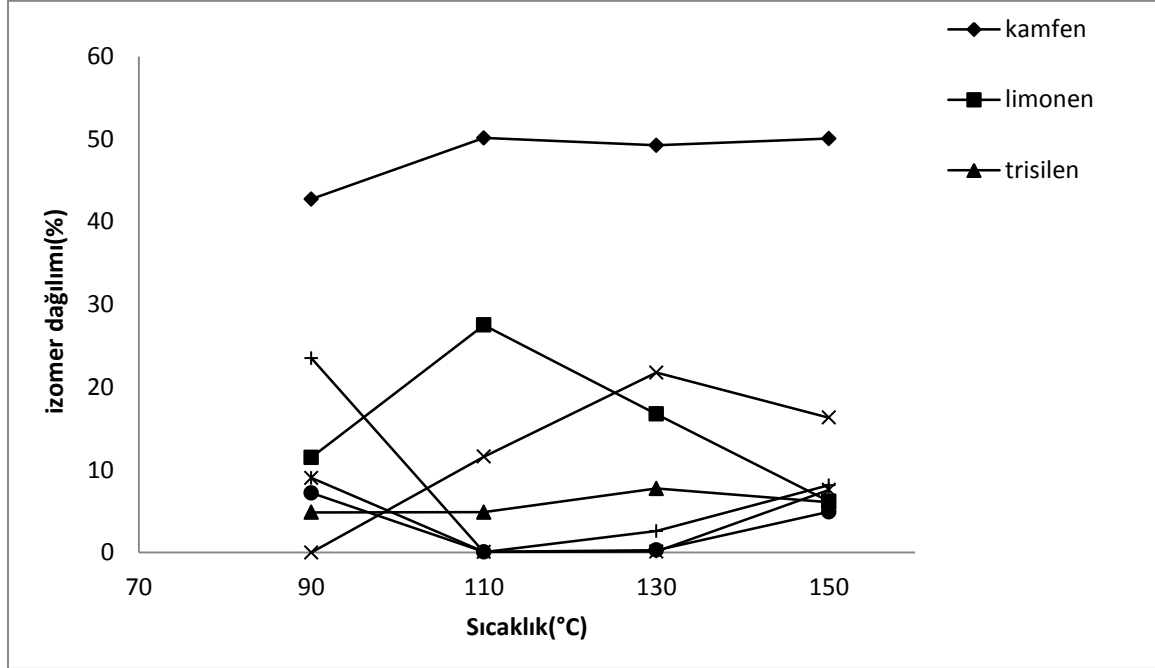


Şekil 5.14. Asit konsantrasyonunun % izomer dağılımına etkisi

En yüksek kamfen miktarı, 0,1M HCl asit ile muamele edilen zeolitle elde edildi. %80'in altında α -pinen dönüşümü gözlenen 0,01M HCl asitle muamale edilmiş klinoptilolit ile en yüksek limonen seçiciliği gözlenmiştir. Çünkü % 80'den daha az dönüşümlerde limonen terpinen, terpinolen ve p-simen gibi ikincil ürünlere dönüşemezken, %80'den daha yüksek α -pinen dönüşümlerinde limonen ikincil ürünlere (monoterpenler) izomerleşebilmektedir [5]. Dealuminasyon işlemi için kullanılan HCl asit çözeltisinin konsantrasyonu azaldıkça monosiklik ürünler arasında limonen ana ürün olarak oluşurken, çözeltinin asit konsantrasyonunun artması ile α -terpinen, monosiklik ürünler arasında baskın olmaktadır. Asit katalizör varlığında hem limonen hem de α -terpinen, tersiyer p-mentenil katyonun dehidrojenasyonu sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.12). Protonasyon oluşumu limonen için ekzosiklik, α -terpinen için de endosikliktir. Bu nedenle daha yüksek yüzey asitliğine sahip klinoptilolitlerde, α -terpinen monosiklik ürünler arasında belirgin hale gelmektedir [66].

5.5.2.4. Reaksiyon Sıcaklığının İzomer Dağılımına Etkisi

α -Pinen izomerizasyon reaksiyonu, reaksiyon sıcaklığının izomer dağılımı üzerine etkisini incelemek amacıyla, en yüksek kamfen yüzdesini elde ettiğimiz klinoptilolit (0.1M HCl) ile 70-150°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

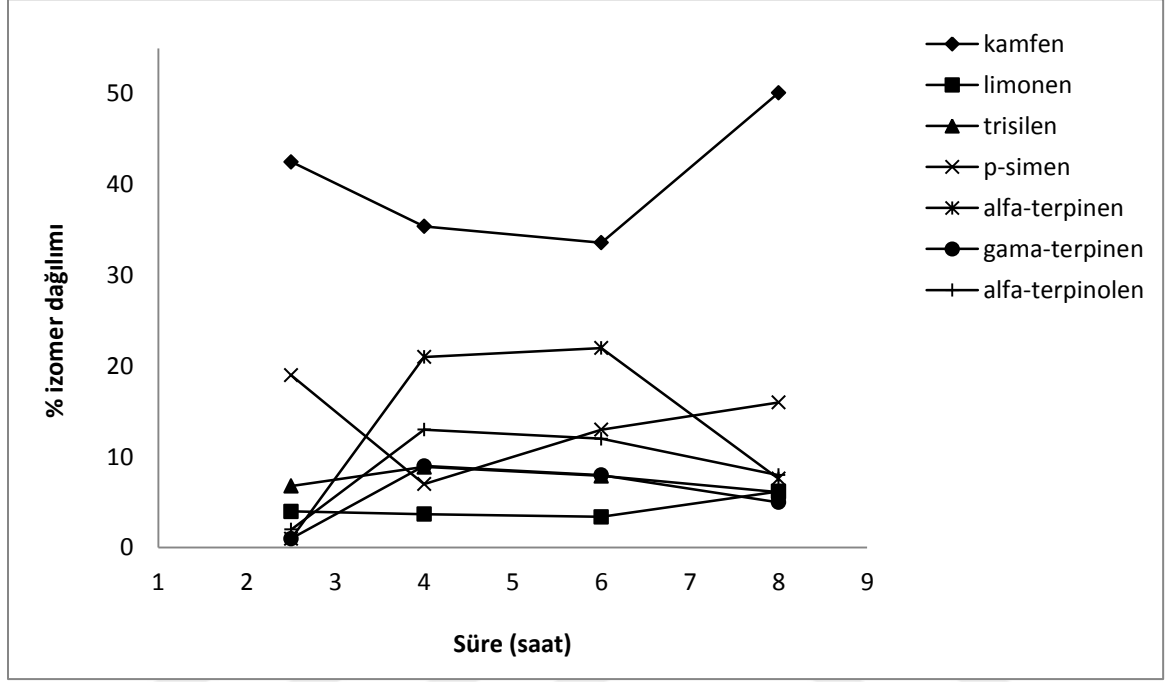


Şekil 5.15. Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi

Şekil: 5.15'e bakıldığında, kamfen seçimliliği 150°C'de en yüksek değeri olan % 50.1'e ulaşmakta ve artan sıcaklıkla birlikte fazla bir değişim göstermemektedir. Limonen seçimliliği ise 110°C sıcaklıkta % 27.5 olan en yüksek değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte azalmakta ve 150°C'de % 6.2 değerine düşmektedir. İzomerler arasında kamfen en kararlı olanıdır. Bu nedenle sıcaklık artışıyla birlikte herhangi bir bozunmaya uğramadığı için miktarı da değişmemektedir. Fakat reaksiyon sıcaklığı monosiklik ürünlerin seçimliliğini etkilemektedir. Daha düşük sıcaklıklarda monosiklik ürünlerin miktarları daha yüksektir. Monosiklik ürünlerden limonen, kamfene kıyasla daha kararsız bir izomerdir ve artan sıcaklıkla birlikte p-simen, terpinen ve terpinolen gibi diğer monosiklik ürünlere dönüşebilmektedir [67].

5.5.2.5. Reaksiyon Süresinin İzomer Dağılımına Etkisi

0.1 M HCl asitle muamele edilmiş klinoptilolit varlığında, artan reaksiyon süresi ile izomer dağılımının değişimi incelendi. Reaksiyon süresinin izomer dağılımı üzerine etkisi Şekil 5.16'de görülmektedir.

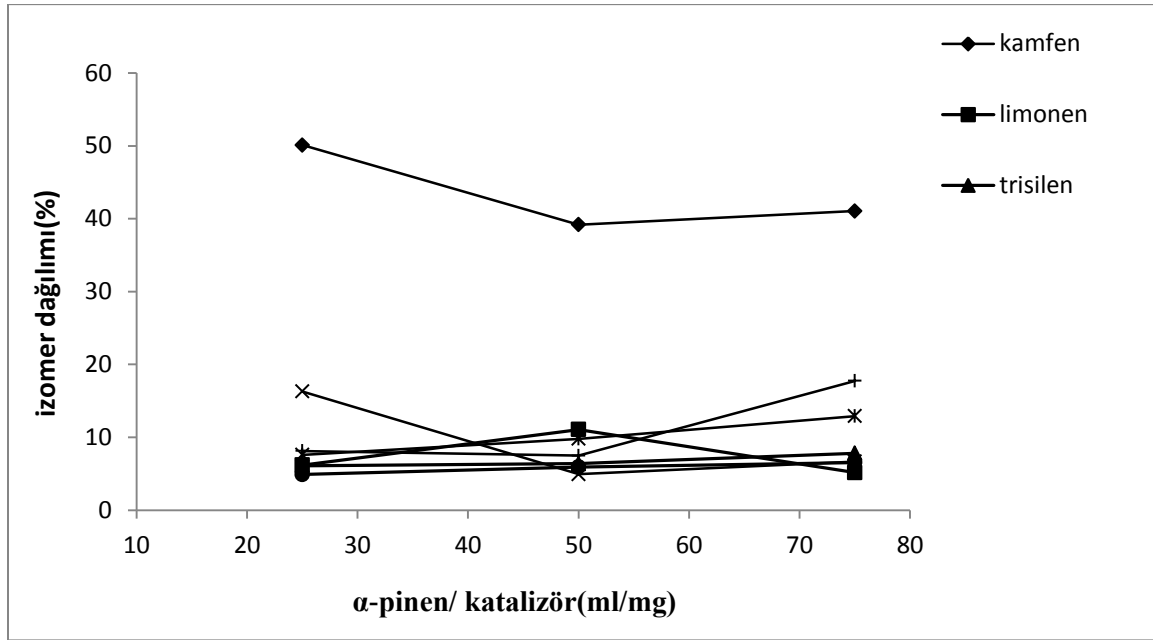


Şekil 5.16. Reaksiyon süresinin % izomer dağılımına etkisi

Etkileşim süresinin artması ile kamfene seçimlilik artmaktadır ve 8 saat sonunda kamfen miktarı en yüksek değerine (%50.1) ulaşmaktadır. Limonen ise artan süre ile fazla bir değişiklik göstermemektedir (Şekil 5.16).

5.5.2.6. α -pinen/katalizör oranının İzomer Dağılımına Etkisi

Optimum koşullar belirlendikten sonra (0.1M HCl, 150°C, 8 sa.), farklı α -pinen/katalizör oranının izomer dağılımı üzerine etkisi incelendi.

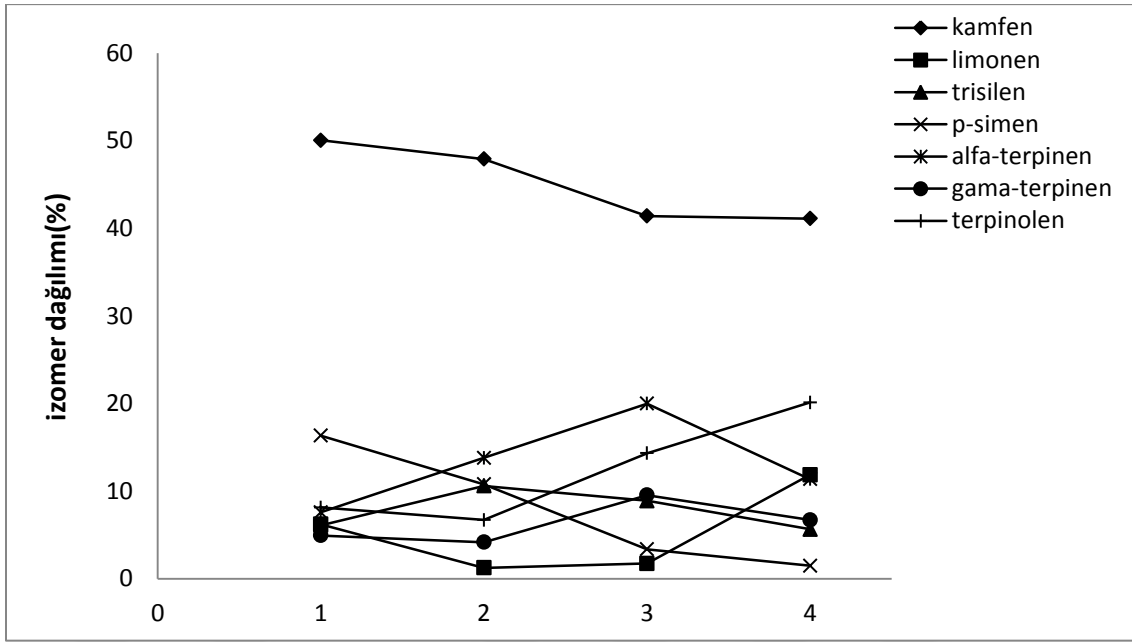


Şekil 5.17. α -pinen/katalizör oranının % izomer dağılımına etkisi

En yüksek kamfen miktarı 25ml/mg oranı ile elde edildi. Ortamdaki katalizör miktarının azalması ile birlikte kamfen miktarı azalmaktadır. Artan katalizör miktarı ile limonenin ikincil ürünlere dönüşmesi sonucu miktarı azalmaktadır. Artan oranla birlikte p-simen miktarında belirgin bir azalma gözlenirken α -terpinen ve α -terpinolen miktarlarında artış gözlenmiştir. Bu artışın nedeni, reaksiyon mekanizmasının α -terpinen ve α -terpinolen oluşumu yönüne kayması olabilir (Şekil 2.15).

5.5.2.7. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Bu bölümde yapılan testlerde 0.1M HCl asit ile muamele edilen klinoptilolit belirlenen optimum koşullarda (150°C, 8 saat, 25/1) tekrar kullanılabilirliği Şekil 5.18’de görülmektedir.



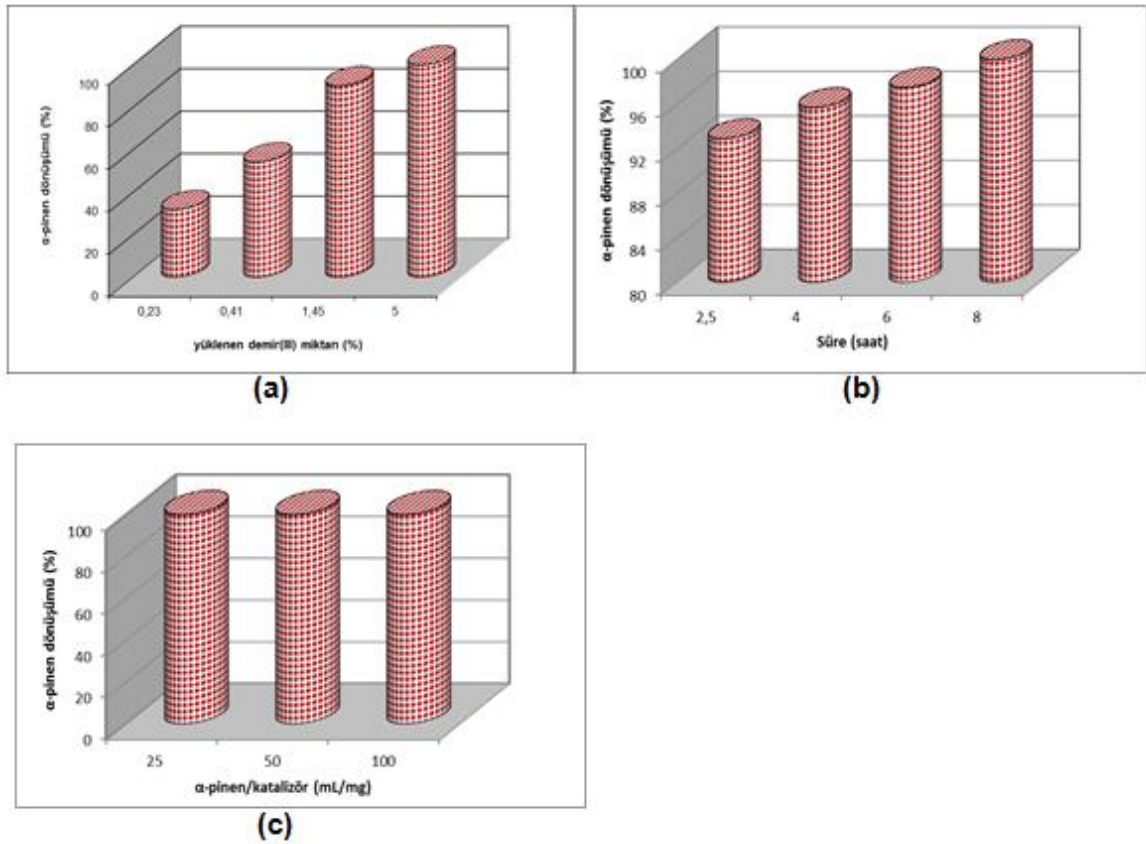
Şekil 5.18. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği (0.1 M HCl)

İlk kullanımda oluşan kamfen miktarı % 51.1 iken dördüncü kullanım sonrası elde edilen kamfen miktarı % 41.1'dir. Limonen miktarı ise % 10'luk bir artış göstermektedir. p-simen, α -, γ -terpinen ve α -terpinolen miktarlarında ise belirgin değişiklikler gözlenmiştir. Bunun nedeni her bir kullanım sonrası yapılan yıkamaya rağmen zeolit yapısında kalabilecek organik moleküllerdir. Adsorplanan ve yıkama ile uzaklaştırılamayan organik moleküllerin zeolit yapısındaki aktif merkezleri bloke etmesi katalizörün davranışının değişmesine neden olduğu söylenebilir [56].

5.5.3. Asetilaseton Ortamında Fe^{3+} Yüklenmiş Klinoptilolitler ile Yapılan Katalitik Testler

Farklı yüzdelerde Fe^{3+} yüklenmesiyle hazırlanan zeolitler, optimum koşulların belirlenmesi amacıyla reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi parametreler değiştirilerek α -pinen izomerleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS yöntemi ile analiz edildi.

5.5.3.1 Reaksiyon Parametrelerinin α -Pinenin İzomerlere Dönüşümüne Etkisi

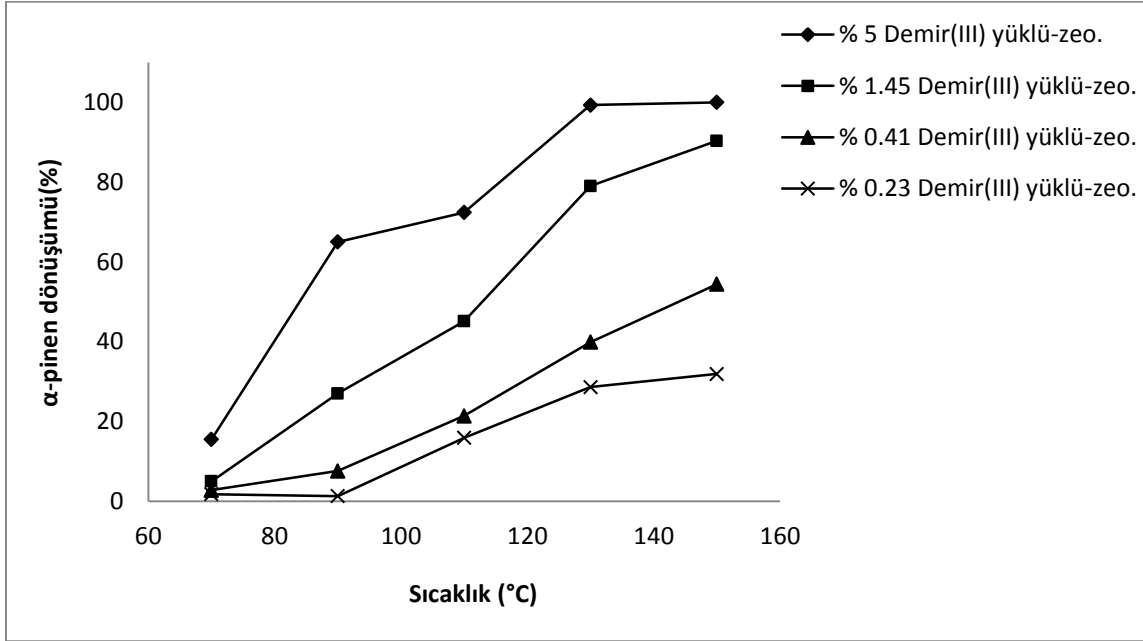


Şekil 5.19. Reaksiyon parametrelerinin α -pinen dönüşümüne etkisi

Elde edilen sonuçlar, demir(III) iyonu içeriği azaldıkça α -pinen dönüşümünün azaldığını göstermektedir. Buna göre en yüksek α -pinen dönüşümü % 5 Fe^{3+} yüklü klinoptilolit ile elde edilmiştir (Şekil 5.19-a). Reaksiyon süresi ile α -pinen dönüşümü lineer bir artış göstermektedir. 2.5 saatin sonunda, α -pinen dönüşüm miktarı %93'e ulaşmaktadır ve reaksiyon süresinin artmasıyla dönüşüm miktarı daha da artarak 8 saat sonunda ortamdaki α -pinen tamamen tükenmektedir (Şekil

5.19-b). % 5 Fe^{3+} yüklü katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 25-100 ml/mg aralığındaki α -pinen/ katalizör oranlarında α -pinenin tamamen izomerlerine dönüştüğü görülmüştür. Buna göre artan α -pinen/ katalizör oranının α -pinen dönüşümünü etkilemediğini söyleyebiliriz (Şekil 5.19-c).

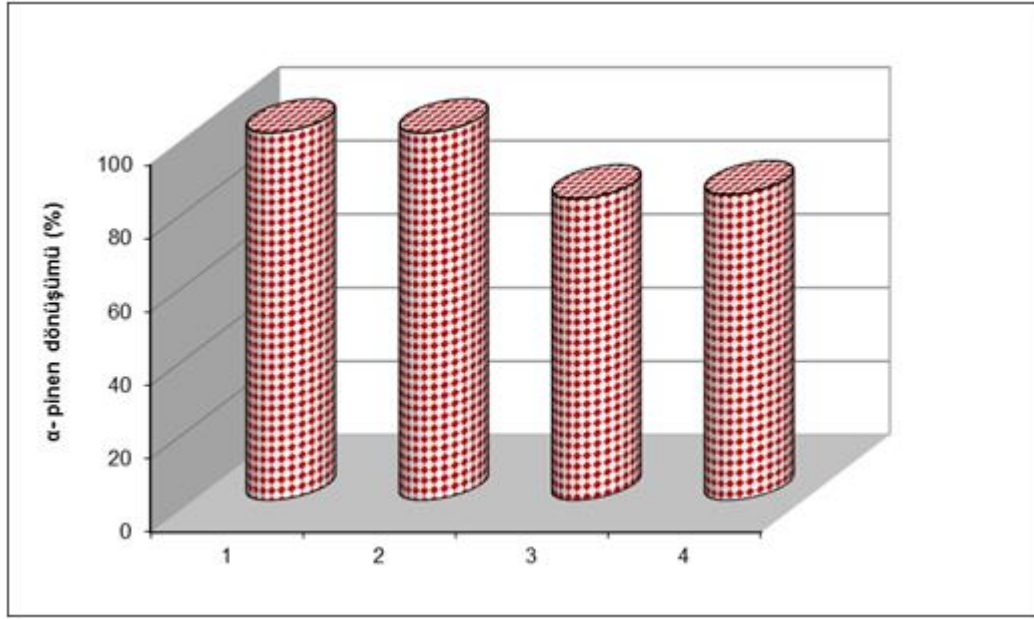
5.5.3.2. Reaksiyon Sıcaklığının α -pinen Dönüşümü Üzerine Etkisi



Şekil 5.20. Reaksiyon sıcaklığının α -pinen dönüşümüne etkisi

Şekil 5.20'ye bakıldığında, klinoptilolite yüklenen demir(III) iyonu miktarı ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça α -pinen dönüşümünün arttığı açıkça görülmektedir. Buna göre en yüksek α -pinen dönüşümü %5 Fe^{3+} yüklü klinoptilolit ile 150°C'de elde edilmiştir.

5.5.3.3. Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliği



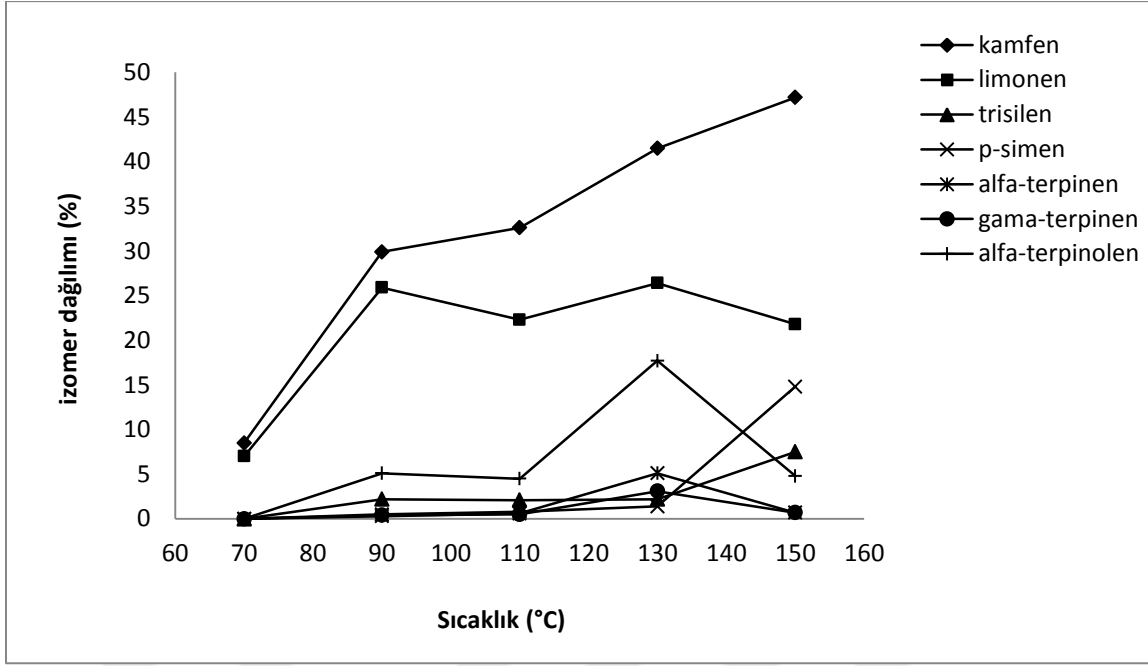
Şekil 5.21. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin incelenmesi

% 5 Fe^{3+} yüklü zeolit ile yapılan tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, ilk kullanım sonrası % 100 olan α -pinen dönüşümü, her bir kullanım sonrası azalarak % 80'e kadar düşmektedir. Bunun nedeni her bir kullanım sonrası yapılan yıkamaya rağmen zeolit yapısında kalabilecek organik moleküllerdir. Adsorplanan ve yıkama ile uzaklaştırılamayan organik moleküllerin zeolit yapısındaki aktif merkezleri bloke etmesi katalizörün davranışının değişmesine neden olduğu söylenebilir [56].

5.5.3.4. Reaksiyon Sıcaklığının İzomer Dağılımına Etkisi

Farklı miktarlarda demir(III) iyonu yüklü klinoptilolit varlığında gerçekleştirilen α -pinen izomerizasyon reaksiyonunda oluşan ürün dağılımına, reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendi.

%5 Fe^{3+} yüklü klinoptilolit katalizörü varlığında gerçekleştirilen izomerizasyon reaksiyonunda sıcaklığın ürün dağılımı üzerine etkisi Şekil 5.22'de görülmektedir.

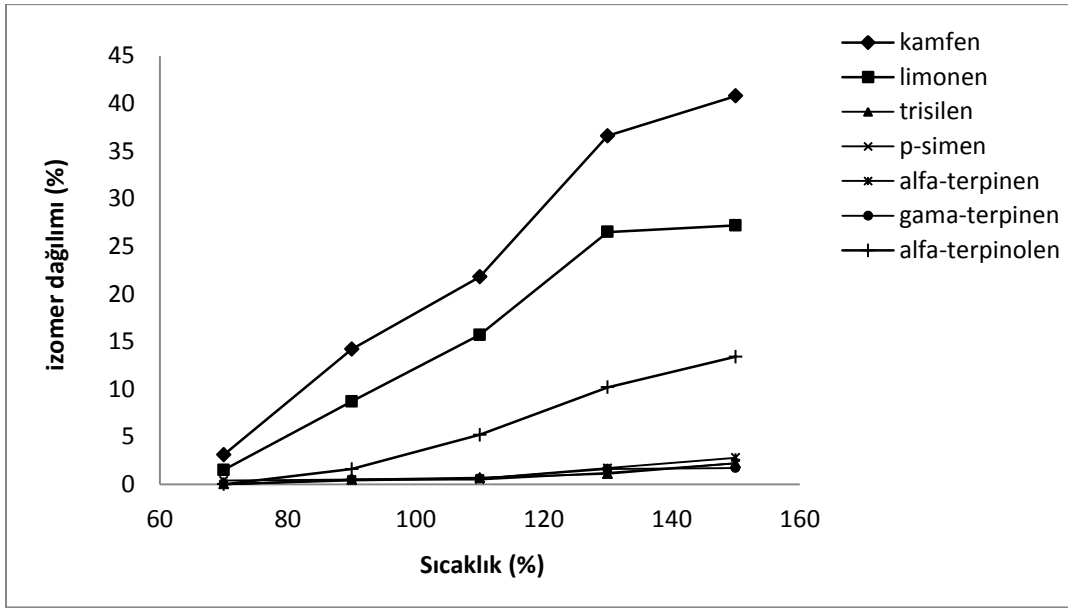


Şekil 5.22. Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (%5 Fe³⁺-zeolit)

Kamfen ve trisilene(bi-,trisiklik ürünlere) seçimlilik, çalışılan tüm katalizörlerde α -pinen dönüşümünden neredeyse bağımsız iken limonene seçimlilik, limonenin ikincil reaksiyonlarından dolayı α -pinen dönüşümüne bağlıdır [1,68]. Şekil 5.20'ye bakıldığında, α - pinen dönüşümünün, sıcaklık artışı ile arttığı görülmektedir. Sıcaklık sadece α -pinen dönüşümünü değil ürün dağılımını da etkileyen önemli bir parametredir. Kamfen seçimliliği de sıcaklığın artmasıyla birlikte artış göstererek 150°C sıcaklıkta % 47.1 olan en yüksek değerine ulaşmaktadır. Limonen seçimliliği ise % 80'in altındaki α -pinen dönüşümlerinde, artan dönüşüm ile artmaktadır. Fakat % 80'in üzerindeki dönüşümlerde limonen miktarı, limonenin ikincil ürünlere (özellikle terpinenler ve terpinolenler) izomerleşmesinden dolayı azalmaktadır.

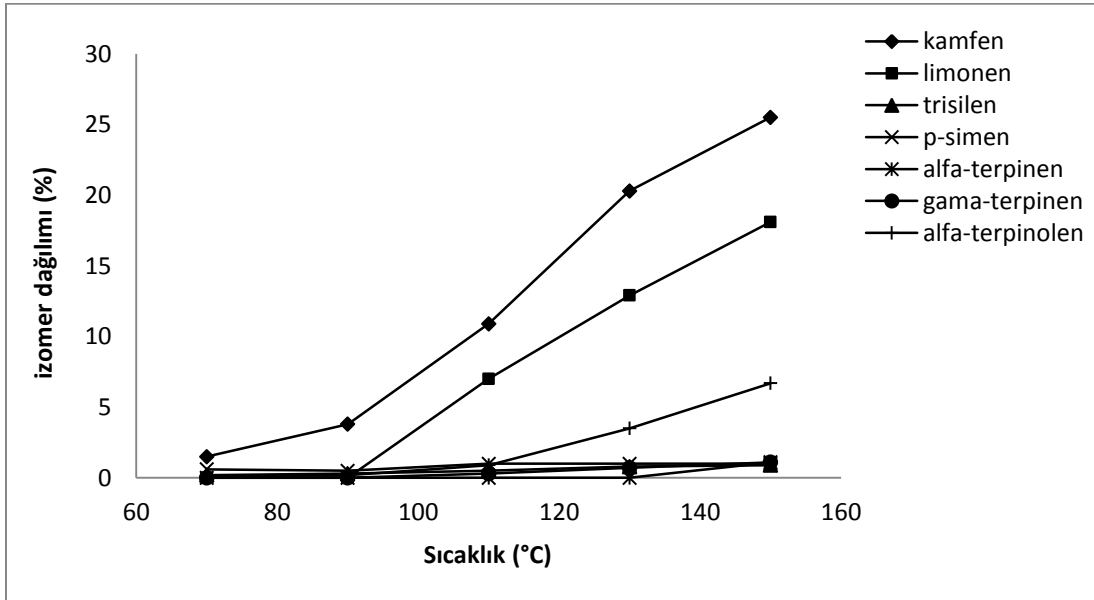
Ana ürünlerin(kamfen ve limonen) yanı sıra, p-simen yüzdesi 130°C'ye kadar sabit kalırken, daha sonra ani bir artış gösterir, α - , γ -terpinen ve terpinolen seçimlilikleri ise 130°C'ye kadar artarken daha sonra artan sıcaklıkla azalmaktadır.

α -Pinen tamamen tükendiğinde trisilen, kamfenin yavaş izomerizasyonu ile bir denge ürünü olarak oluşmaktadır [63].



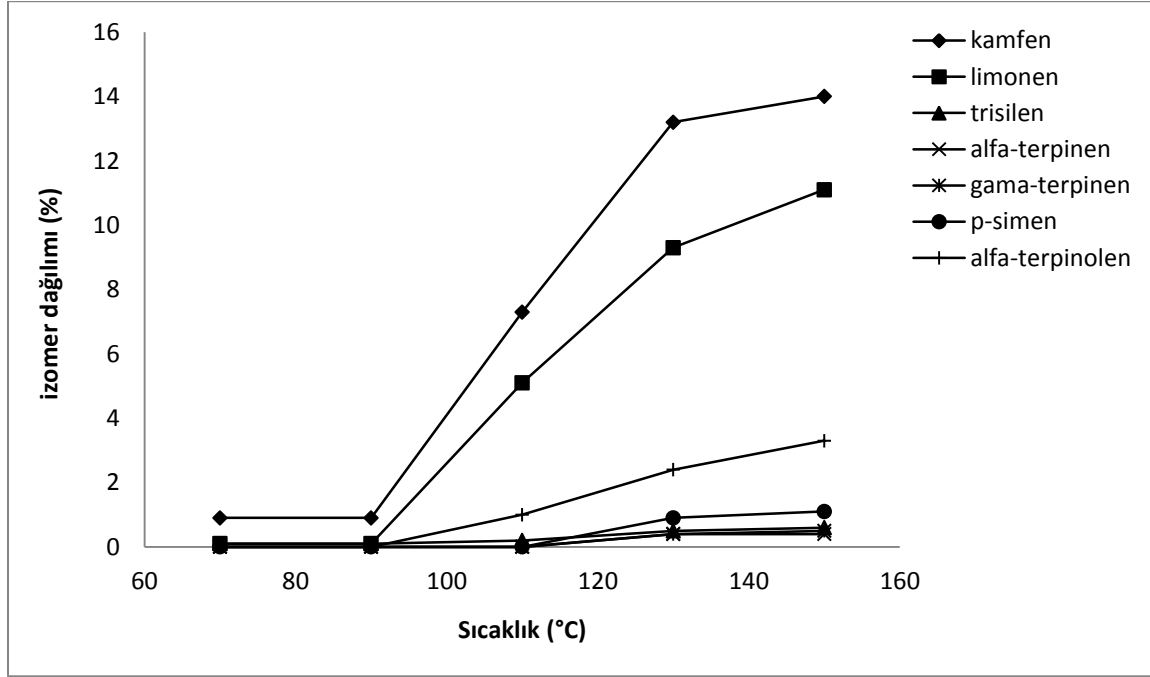
Şekil 5.23. Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (%1.45-Fe³⁺-zeolit)

% 1.45 Fe³⁺ yüklü klinoptilolit varlığında α -pinen izomerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde, artan sıcaklıkla birlikte α - pinen dönüşümü artmakta ve 150°C'de en yüksek değerine ulaşmaktadır (Şekil 5.20). Kamfen ve limonen miktarlarının da aynı şekilde artan sıcaklıkla birlikte artış gösterdikleri gözlenmiştir (Şekil 5.23).



Şekil 5.24. Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (% 0.41Fe³⁺ - zeolit)

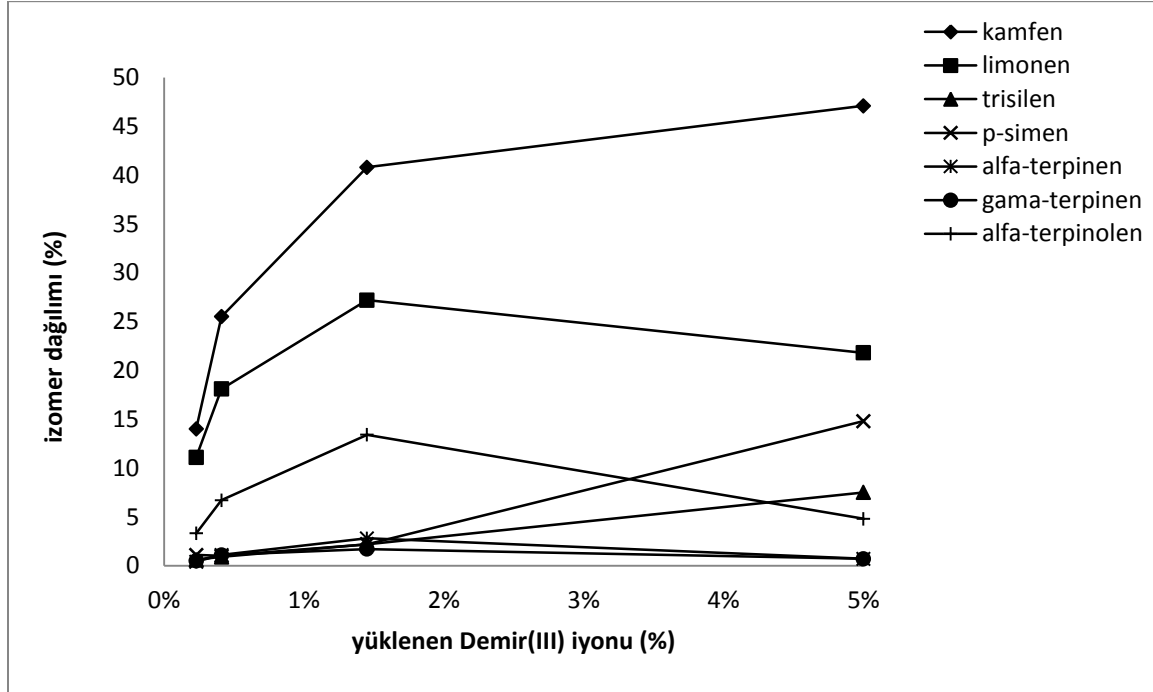
%0.41 Fe³⁺ yüklü klinoptilolit kullanıldığında, kamfen ve limonen miktarları artan sıcaklık ile artış gösterirken, 90°C'ye kadar çok az miktarda oluşan diğer trisiklik ve monosiklik izomerlerin miktarı artan sıcaklıkla birlikte az oranda artış göstermektedir.



Şekil 5.25. Reaksiyon sıcaklığının % izomer dağılımına etkisi (% 0,23 Fe³⁺-zeolit)

%0,23 Fe³⁺ yüklü klinoptilolit ile optimum reaksiyon sıcaklığında (150°C), kamfen verimi ~ % 14 gibi çok düşük bir değerde kalmıştır. Maksimum α-pinen dönüşümü % 32'dir. α-pinen dönüşümünün çok düşük olması nedeniyle limonen ikincil ürünlere dönüşemediği için limonen miktarı artan sıcaklıkla birlikte artarak 150°C'de en yüksek değerine (% 11) ulaşmaktadır. Diğer izomerlerin miktarları da % 0.41 Fe³⁺ iyonu yüklü katalizör ile elde edilen değerlerden düşüktür.

5.5.3.5. Yüklenen Fe^{3+} Yüzdesinin İzomer Dağılımına Etkisi

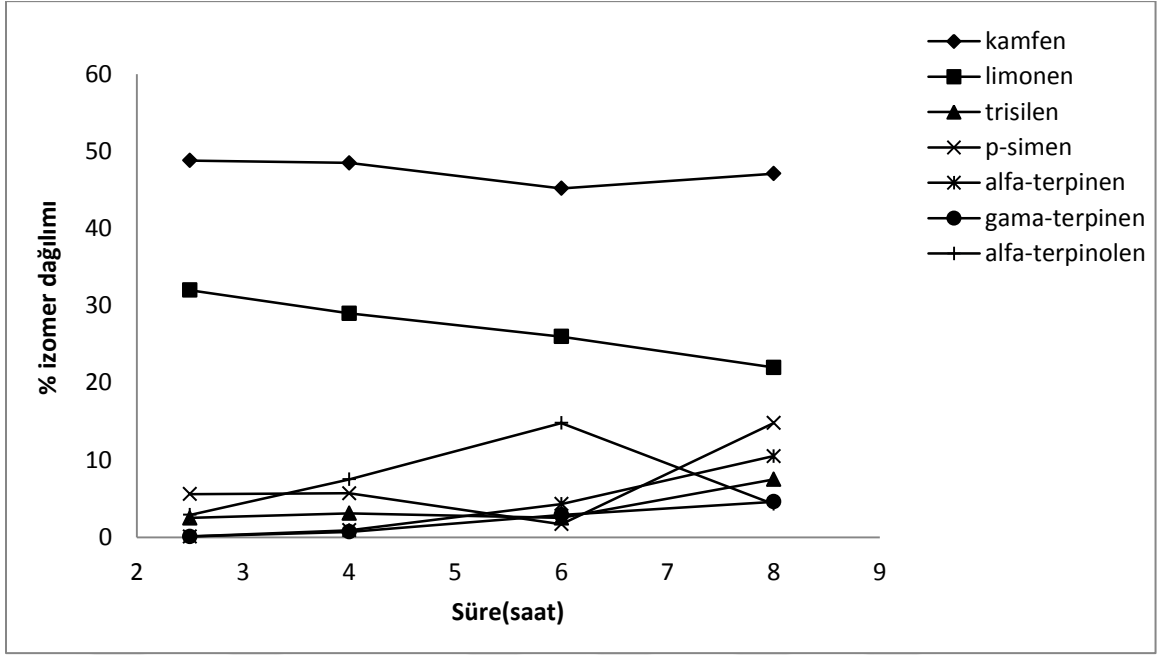


Şekil 5.26. Yüklenen Fe^{3+} miktarının % izomer dağılımına etkisi

Şekil 5.26'da, farklı yüzdelerde demir(III) iyonu yüklenmiş klinoptilolit örneklerinin, optimum sıcaklık ve sürede α -pinen izomerleşme reaksiyonundaki ürün dağılımı üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere kamfene seçimlilik, demir(III) iyonu yükleme yüzdesine bağlı olarak artmaktadır ve %5 Fe^{3+} ile en yüksek değerine (%47.2) ulaşmaktadır. Limonen miktarında ise ~ % 1.45 Fe değerinden sonra azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni, artan demir miktarı nedeniyle limonenin diğer izomerlere (p-simen, α -terpinen, γ -terpinen ve α -terpinolen) dönüşümünün artması şeklinde açıklanabilir.

5.5.3.6. Reaksiyon Süresinin İzomer Dağılımına Etkisi

Şekil 5.27'de, %5 Fe^{3+} yüklü klinoptilolit ile optimum reaksiyon sıcaklığında (150°C), değişen reaksiyon süresinin ürün dağılımı üzerine etkisi gösterilmektedir.

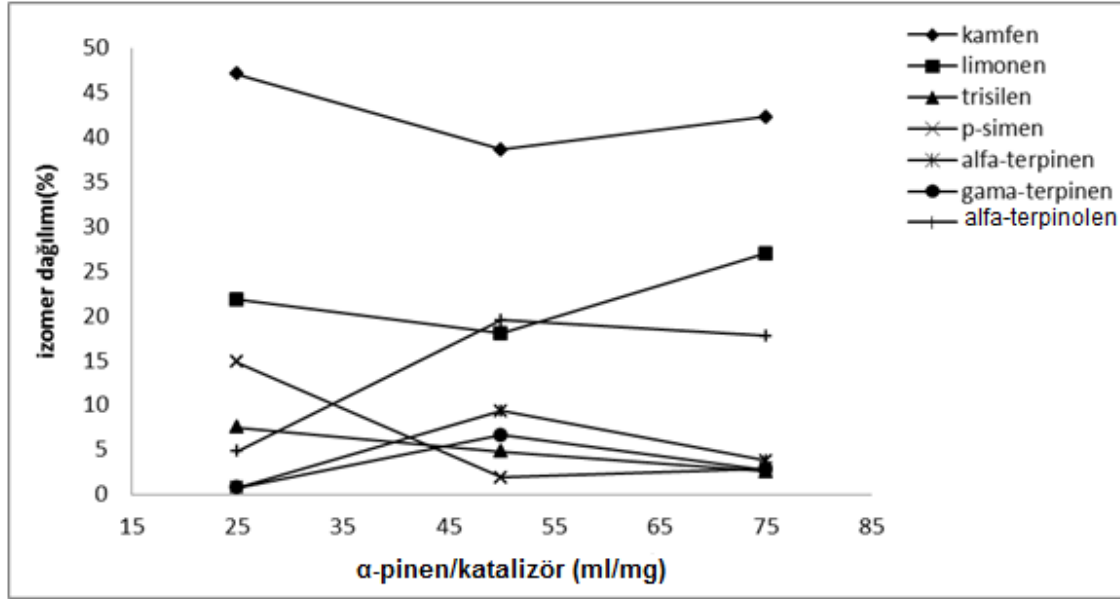


Şekil 5.27. Reaksiyon süresinin % izomer dağılımına etkisi

Artan etkileşim süresi ile kamfen miktarı belirgin bir değişim göstermemiştir. Reaksiyon süresi arttıkça, limonenin sekonder reaksiyonları nedeniyle limonen miktarı azalırken, dönüştüğü izomerlerin (α -terpinen ve p-simen) miktarları artmaktadır.

5.5.3.7. α -pinen/ katalizör Oranının İzomer Dağılımına Etkisi

α -Pinen dönüşümünün en yüksek olduğu %5 Fe-zeolit katalizör varlığında optimum sıcaklık ve reaksiyon süresinde (150°C, 8 saat) α -pinen/katalizör oranının, izomer dağılımı üzerindeki etkisi incelendi.

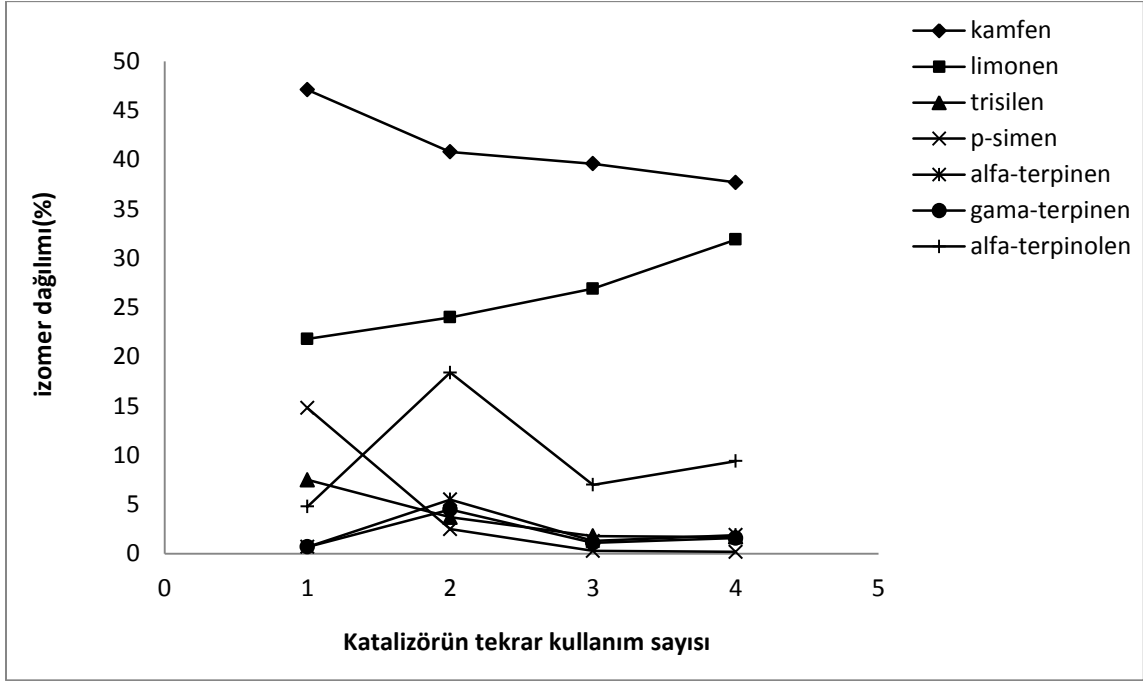


Şekil 5.28. α -pinen/katalizör oranının % izomer dağılımına etkisi (% 5 Fe^{3+} -zeolit)

Değişen α -pinen/katalizör oranı ile kamfen miktarında bir azalma gözlenmektedir. En yüksek kamfen miktarı 25/1 reaktant/katalizör oranında elde edildi. α -Pinen/katalizör oranı >50 olduğunda, katalizör miktarı azalınca limonene karşı seçiciliğin artması ve ikincil dönüşümlerin azalması sonucu limonen miktarında artış gözlenmektedir.

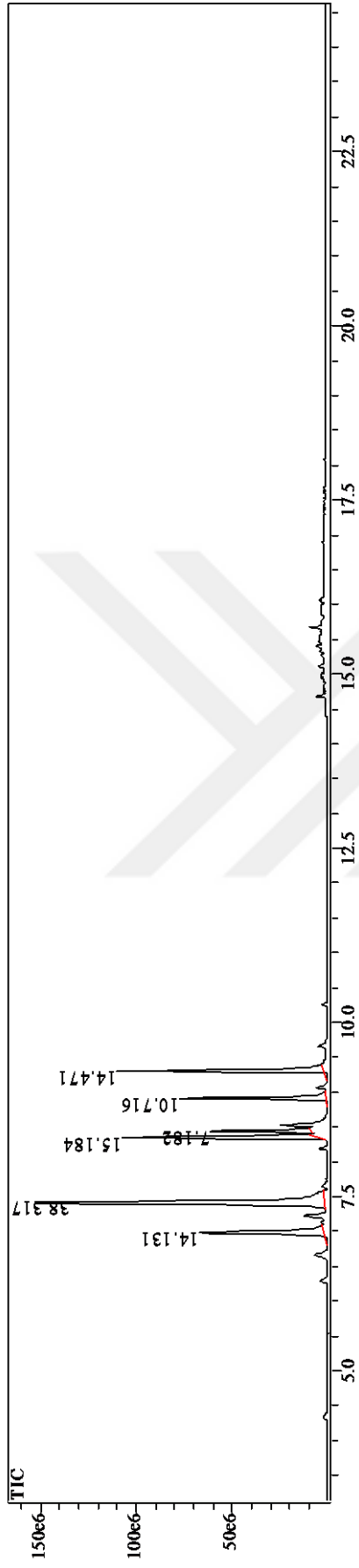
5.5.3.8. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Bu kısımda, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve α -pinen/katalizör oranı gibi farklı parametreler test edilerek optimum koşulları belirlenen % 5 Fe(III) yüklü katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelendi. Elde edilen verilerden oluşturulan grafik aşağıda verilmektedir.



Şekil 5.29. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği (%5 Fe³⁺ - zeolit)

Dördüncü kullanım sonunda, kamfen miktarında % 10'luk bir azalma gözlenmektedir. Monosiklik ürünlerden limonen miktarında artış gözlenirken p-simen miktarında daha belirgin olmak üzere tüm monoterpenlerin miktarında genel olarak bir azalma gözlenmektedir. Gözlenen bu azalma, zeolit katalizöründeki bazı organik materyallerin kümeleşmesi, aktif merkezlere ulaşabilirliği engelleyerek katalizörün davranışını etkilemektedir. Ürün dağılımındaki değişikliklere rağmen α -pinen dönüşümü (Şekil 5.21) ve kamfen seçiciliğine bakıldığında katalizörün tekrar kullanılabilir olduğunu söylenebilir.



Şekil 5.30 Katalitik reaksiyonlarda elde edilen ürünlere ait GC/MS kromatogramı

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada Balıkesir, Bigadiç'den temin edilen doğal zeolit klinoptilolit farklı konsantrasyonlarda HCl asit ile muamele edilerek ve asetilaseton ortamında Fe^{3+} metal katyonu yüklenerek iki farklı katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörler varlığında reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve α -pinen/katalizör oranı gibi parametreler değiştirilerek α -pinen izomerizasyon reaksiyonu boyunca katalizörlerin davranışları belirlenmiştir.

- Fe^{3+} iyonu yükleme ile hazırlanan katalizörlerin kristaliniteleri toz-XRD yöntemi ile incelendi ve modifikasyon sırasında katalizörlerin kristal yapılarının bozulmadığı görülmüştür. Asitle muamele edilen zeolitlerde ise modifikasyon sonucu zeolitlerin kristalinitelerinin azaldığı gözlenmiştir.
- BET analiz yöntemi ile katalizörlerin yüzey alanları hakkında bilgi edinilmiştir. Klinoptilolit HCl asit ile muamele edilmesi (dealuminasyon) sonucu yapıda mezogözenekler oluşmuş ve toplam yüzey alanı önemli miktarda artmıştır.
- Çalışmanın ilk bölümünde, en yüksek kamfen miktarı, 0.1M HCl asit ile muamele edilmiş klinoptilolit varlığında, 150°C reaksiyon sıcaklığında, 8 saat reaksiyon süresi ve 25/1 α -pinen/katalizör oranı ile elde edildi. Oluşan limonen miktarı, yüksek α -pinen dönüşümlerinde sekonder reaksiyonlar nedeniyle azalmaktadır.
- Optimum koşulları belirlenen katalizörün yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen verilere göre geri kazanılan katalizörün aktivitesinde ciddi bir kayıp olmadan tekrar kullanılabileceğini söyleyebiliriz.
- Çalışmanın ikinci bölümünde, en yüksek kamfen miktarı, % 5 Fe^{3+} yüklü zeolit varlığında 150°C reaksiyon sıcaklığında, 8 saat reaksiyon süresi ve 25/1 α -pinen/katalizör oranı ile elde edilmiştir.
- Optimum koşulları belirlenen klinoptilolit yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. İkinci kullanımda α -pinen dönüşümü azalmaya başlamaktadır. Kamfen oluşum miktarı yaklaşık %20'lik bir azalma gösterirken, limonen miktarının ikinci kullanımdan sonra arttığı gözlenmiştir. %80'nin altındaki α -pinen dönüşümlerinde, sekonder reaksiyonların olmaması nedeniyle yüksek limonen oluşumu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Lopez C.M., Machado F.J., Rodriguez K., Mondez B., Hasegawa M., Pekerar S., *Application of Catalysis A: Gen.* 173, 75, **1998.**
- [2] Severino A., Esculcas A., Rocha J., Vital J., Lobo L. S., Effect of Extra-lattice Aluminium Species on the Activity, Selectivity and Stability of Acid Zeolites in the Liquid Phase Isomerization of α -pinene, *Appl.Catal. A.* 142, 255-278, **1996.**
- [3] Severino A., Vital J., Lobo L.S., *Proc. XIV Symp. Iber. Catal.*2, p-603, **1992.**
- [4] Kirk-Othmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.22, 3rd Ed., Wiley, New York, p.709, **1983.**
- [5] Ünveren E., Gündüz G., Çakıcıoğlu Özkan F., Isomerization of α -pinene Over Acid Treated Natural Zeolite, *Chem. Eng. Comm.*, 192: 386-404, **2005.**
- [6] Rachwalik, R., Olejniczak, Z., Jiao, J., Huang, J., Hunger M., Sulikowski, B., Isomerization of α -pinene Over Dealuminated Ferrierite-type Zeolites. *Journal of Catalysis* 252 (2) 161-170, **2007.**
- [7] Gscheidmeier, M., Haberlein, H., Haberlein H.H., Haberlein, J., Haberlein M., Process for the Preparation of Camphene by Rearrangement of α -pinene. US Patent 5826202, **1998.**
- [8] Ecmier, M., Lee, A., Wilson, K., High Activity, Templated Mesoporous $\text{So}_4/\text{ZrO}_2/\text{HMS}$ Catalysts with Controlled Acid Site Density for α -pinene Isomerization, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (1-3), 301-310, **2005.**

- [9] Pashkova, V., Wloch, E., Mikolajczyk, A., Laniecki, M., Sulikowski, B., Derewinski, M., Composite SBA-15/MFI Type Materials: Preparation, Characterization and Catalytic Performance, *Catal Lett* 128:64-71, **2009**.
- [10] Cronsted, A.F., Vetensk K., *Acad.Handling*. 17, 120, **1756**.
- [11] Mumpton, F.A., Mineralogy and geology of Natural Zeolites, *Minerological Society of America Reviews in Mineralogy*, v.4, 225 p., **1986**.
- [12] Breck, D. W. , Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley and Sons, USA, 30 – 244, 529 – 592, **1974**.
- [13] Tsitsishvili, G.V., Andrisnikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. Natural Zeolites. Ellis Horwood, **1992**.
- [14] Dyer, A., Amini, S., Enamy, H & H.A. El-Naggar, *Cation Exchange in synthetic zeolite 1: The exchange of hydronium and ammonium ions by alkaline earth cations*, *Zeolites*, 13 281-290, **1993**.
- [15] Çetinel, G., *Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit*, MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdleri Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, **1993**.
- [16] Yörükoğulları, E., Zeolit Moleküler Elekler, Doktora Ders Notları, **1993**.
- [17] Yılgin M. ve Akkoca Bal D., Bigadiç Klinoptiloliti Tüfün Kimyası, Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Özelliklerine Farklı Asitlerin Etkilerinin İncelenmesi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Müh. Bil.Dergisi*, 20(1),175-184, **2008**.
- [18] Meier, W.M., Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Structures and Types*. Polycrystal Book Service, Pittsburgh PA., **1978**.
- [19] Turro, N.J., photochemistry of Organic Molecules in Microscopic Reactors, *Pure Appl. Chem.* 58, 1219-1228, **1986**.

- [20] Wise, W.S., MINERALS, Zeolites, 591, **2005**.
- [21] Breck D. W., Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & sons, New York, pp. 593-723, **1974**.
- [22] Kallo, D & Sherry, H., *Occurrence, properties and utilization of Natural Zeolites*, Budapest, Academia Kiado, **1988**.
- [23] Greek S.J. & Sing K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, pp, 195-247, **1982**
- [24] Weitkamp, J., Catalysis and Zeolites Fundamentals and Application, Springer-Verlag, NewYork, Ed: L. Puppe, **1999**.
- [25] ORHUN Ö., Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53, **1997**.
- [26] Gates, B.C., L. Zhou, P., Stable Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts, Methods for Making Them and Uses Thereof, U.S. Patent 5026673, June 25, **1991**.
- [27] Gottardi G. Galli E.; *Natural zeolites*, Springer, Berlin,**1985**.
- [28] Clifton, R.A., Natural and Synthetic Zeolites, US Bureau of Mines Information. Circular 9140, 21pp, **1987**.
- [30] Smith, J.V., Structural Classification of Zeolites, Mineral Soc. Am. Spec. Pap. 1, **1963**.
- [31] Chen, N.Y., Garwood, W.E. and Dawyer, F.G., Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Marcel Decker Inc., 282, United States of America, **1996**.

- [32] Merkle, A.B. & Slaughter, M., *The crystal structure of heulandite*, Amer. Mineral., 52, 273-276, **1967**.
- [33] Abusafa A., Yücel H., Removal of ¹³⁷Cs from Aqueous Solutions Using Different Cationic Forms of a Natural Zeolite: Clinoptilolite. Separation and Purification Technology, 28(2), 103-116, **2002**.
- [34] Mumpton F.A., Ormsby W.A. Morphology of Zeolites in Sedimentary Rocks By Scanning Electron Microscopy. pp. 113-307. Natural Zeolites, **1978**.
- [35] Ames, L.L., Jr., The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite. Amer. Mineral, 45, 689-700, **1960**.
- [36] Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H., Atlas of Zeolite Framework Types, 6th Revised edition, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [37] Ackley M.W., Giese R.F. ve Yang R.T., "Clinoptilolite: Untapped Potential For Kinetic Gas Separations", Zeolites, Vol.12, pp.780-788, **1992**.
- [38] Mumpton, F.A., Fishman, P.H., The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture. J. Anim. Sci., 45, 1188, **1977**.
- [39] Mumpton F.A. Clinoptilolite Redefined. American Mineralogist, 45(3-4), 351-369, **1960**.
- [40] Barrer, R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London and New York, 360 pp. 1982.
- [41] Korkuna, O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevska, T., Gunko V.M., Ryczkowski J., *Microporous Mesoporous Material* 87, 243-254, **2006**.
- [42] Tantekin-Ersolmaz, S.B., Senorkyan, L., Atalay, Ç., Erdem-Senatalar, A., "Effect of Zeolite Activation Conditions on the Gas Separation Properties

- of Zeolite Filled Silicon Rubber Membranes", Proceedings of the 1996 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Yokohama, Japan, August 18-23, **1996**.
- [43] Yücel, H. ve Çulfaz, A. Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları. *ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3, 1-28, **1984**.
- [44] Dyer, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 95, **1988**.
- [45] Semmens M.J., Martin W.P. The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite for Metal Ions. *Water Research*, 22(5), 537-542, **1988**.
- [46] Flanigen EM., Lok BM, Messina Ca., Patton RL., Gajek RT., Cannon TR., *J Am Chem Soc* 106:6092, **1984**.
- [47] Song, X.W., Li, Y., Gan, L., Wang, Z.P., Yu, J.H., Xu, R.R., Heteroatom-stabilized Chiral Framework of Aluminophosphate Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int.Ed.* 48, 314-317, **2009**.
- [48] Gates, B.C.,Knözinger, H., *Advances in Catalysis, Volume 45*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [49] Gates, B.C.,Knözinger, H., *Impact of Surface Science on Catalysis*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [50] Kerr G. T., *Adv. Chem. Ser.*, 121, 219, **1979**.
- [51] Sand L.B., Mumpton F.A. *Natural Zeolites: Occurance, Properties, and Use*, Pergamon Press, New York, **1976**.
- [52] Chon,H & Woo, S.I.(Eds). *Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Techonology*, Park, S.E., Elsevier Science, **1996**.

- [53] Gürel, O., *Moleküler eleklerde adsorpsiyonun termodinamiği*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü, Ankara, **1977**
- [54] Yücel, H. ve Çulfaz, A. Characterization of clinoptilolite in Western Anatolia, in Natural Zeolites '86: Occurrence, Properties, Use ed. by D.W. Ming, F.A. Mumpton p.99, (Intl. Comm. on Natural Zeolites, **1986**
- [55] Mukesh Kr. Yadav, Chintansinh D. Chudasama, Raksh V. Jasra Isomerization of α -pinene Using Modified Montmorillonite Clays, Journal of molecular catalysis A: Chemical 216, 51-59, **2004**.
- [56] Akgul M., Karabakan A., Ozyagci B., Evaluation of Fe- and Cr-containing Clinoptilolite Catalysts for the Production of Camphene from α -pinen, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 10, **2012**.
- [57] Misaelidas, P.Godelitsas, A., Link, F., Baumann, H., Application of the $\text{Al}(\text{py})^{28}\text{Si}$ Nuclear Reaction to the Characterization of the Near Surface Layers of Acid Treated HEU-type zeolite crystals. Microporous Materials. 6, 37-42, **1996**.
- [58] Viswanadham, N., Dixit, L., Gupta, J.K., Garg, M.O., Effect of Acidity and Porosity Changes of Dealuminated Mordenites on n-Hexane Isomerization, Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 258, 15-21, **2006**.
- [59] Akgul M., Karabakan A., Selective Synthesis of Monoolein with Clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials 131, 238-244, **2010**.
- [60] Kasture, M.W., Joshi, P. N., Soni, H. S., Joshi, V. V., Choudhari, A. L., Shiralkar, V. P., "Sorption Properties of the Natural, K and Partially Deammoniated (H/NH₄) Forms of Clinoptilolite", Adsorption Science and Technology, 16, 135-151, **1998**.

- [61] Goryaninov, S.V., Belitsky, I.A., Fursenko, B.A., et al. High Pressure Solid-state Phase Transformation in the Ana-type Minerals/ Int.Symp. and Exhib. on Natural Zeolites. Abstracts Sofia Zeolite Meetings'95, Sofia, June 18-25, P.45, **1995**.
- [62] Christidis, G.E., Eberl, D.E., Determination of Layer-Charge characteristics of smectites. Clays, Clays Miner 51: 644-655, **2003**.
- [63] Ozkan F., Gunduz G., Akpolat O., Besun N., Murzin D. Yu., Isomerization of α -pinene over Ion-exchanged Natural Zeolites, Chemical Engineering Journal 91, 257-269, **2003**.
- [64] Garcia- Basabe, Y., Rodriquez-Iznaga, I., Charles de Menorval, L., Llewellyn, P., MAurin, G., Lewis, D.W., Binions, R., Autie, M., Ruiz-Salvador, A.R., Stew-wise Dealumination of Natural Clinoptilolite: Structural and Physicochemical Characterization, Microporous and Mesaporous Materials 135, 187-196, **2010**.
- [65] Berenguer-Murcia A., Fletcher A.J., Garcia-Martinez J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Thomas K.M., Probe Molecule Kinetic Studies of Adsorption on MCM-41, Journal of Physical Chemistry B 107, 1012, **2003**.
- [66] Jasra, V. Raksh, Chudasama D. Chintansinh, Yadav Kr. Mukesh, Isomerization of α -pinene Using Modified Montmorillonite Clays, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 216, 51-59, **2004**.
- [67] Gunduz G., Akpolat O., Ozkan Fç, Besun N., *Isomerization of α -pinene over calcined natural zeolites*, Applied Catalysis A: General 265, 11-22, **2004**
- [68] Allahverdiev Ayaz I., Irandoust Said, and Dmitry Yu. Murziny, Isomerization of α -pinene Over Clinoptilolite, Journal of Catalysis 185, 352-362,**1999**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik bilgileri

Adı Soyadı : İrem AKDOĞAN

Doğum Yeri : İskenderun

Medeni Hali : Bekar

E-posta : irem.akdogan@gmail.com

Adresi : GOP-ANKARA

Eğitim

Lise :1996-2003 Demirçelik Anadolu Lisesi

Lisans : 2003- 2009 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü(ing)

Yabancı Dil : İngilizce, Almanca

İş Deneyimi:

05.2010 – 10.2012 Bio-Gen İlaç San. Tic. Ltd. Şti- Ruhsatlandırma Uzmanı

10.2012 – Bio-Gen İlaç San. Tic. Ltd. Şti – İş geliştirme Müdür Yardımcısı

Deneyim alanları:

Kimya, İlaç Endüstrisi

Tezden üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar:

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU**

**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA**

Tarih:11/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: Modifiye Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Kullanılarak Hazırlanan Heterojen Katalizörlerin α -pinen İzomerizasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 66 sayfalık kısmına ilişkin, 11/06/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

11.06.2018
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: İrem Akdoğan

Öğrenci No: N08224662

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Abdülkerim Karabakan

(Unvan, Ad Soyad, İmza)