

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER (FDM): DEKANDİOLİK
ASİT DİESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurşah ÇALIK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER (FDM): DEKANDİOLİK
ASİT DİESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nurşah ÇALIK
(506141040)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141040 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nurşah ÇALIK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YENİ ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER (FDM): DEKANDİOLİK ASİT DİESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hasancan OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 3 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 14 Haziran 2019



Babacığım'a,



ÖNSÖZ

Araştırmamın başlangıcından bitimine kadar her safhasında desteklerini esirgemeyerek düşünce ve önerilerini benimle paylaşan tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. A.Alper AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince beni yalnız bırakmayan ve her aşamada destek olan sevgili arkadaşlarım GÜNGÖR SARAÇ, GÜLYAREN BARUTÇU ve GİZEM TOPRAKÇI'ya teşekkür ederim.

Bu gün beni ben yapan ne varsa hepsini borçlu olduğum, sabır, anlayış ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, hayatımın şanslı olan biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Nurşah Çalık
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. TERMAL ENERJİ DEPOLAMA	5
2.1 Termal Enerji Depolama	5
2.1.1 Kimyasal depolama	7
2.1.2 Fiziksel depolama	9
2.1.2.1 Duyulur ısı depolama	9
2.1.2.2 Gizli ısı depolama	13
3. KATI-SIVI FDM	21
3.1 İnorganik Faz Değiştiren Malzemeler	21
3.1.1 Hidrat tuzları	21
3.1.2 Metaller-metal alaşımları	23
3.2 Organik Faz Değiştiren Malzemeler	24
3.2.1 Parafinler	24
3.2.2 Parafin olmayanlar	25
3.3 Ötektik Faz Değiştiren Malzemeler	27
3.3.1 Organik ötektikler	28
3.3.2 İnorganik ötektikler	28
3.4 Katı-Sıvı FDM'lerin Fiziksel, Teknik ve Ekonomik Gereklilikleri	29
4. YAĞ ASİDİ ESTERLERİ	31
4.1 Esterleşme ve Yağ Asidi Esterleri	31
4.2 Esterleşme Reaksiyonları	35
4.2.1 Katalizörsüz esterleşme	35
4.2.1.1 Vakum altında katalizörsüz esterleşme	36
4.2.2 Fischer esterleşmesi	37
4.2.3 Mitsunobu reaksiyonu	39
4.2.4 Açıl halojenürlerin reaksiyonu	40
4.2.5 Asit anhidritlerin reaksiyonu	41
4.2.6 Karboksilat tuzlarının reaksiyonu	41
4.2.7 Steglich esterifikasyonu	41
5. DENEYSEL BÖLÜM	43
5.1 Malzemeler ve Yöntem	43

5.2 Analiz Metodları.....	43
5.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi	43
5.2.2 GC-MS	43
5.2.3 C-H Elementel analiz	44
5.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	44
5.2.5 Termogravimetrik analiz (TGA)	44
5.3 Sentez	45
5.3.1 Yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin sentezi.....	45
5.3.2 Yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin karakterizasyonu.....	46
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
6.1 Yüksek Zincirli Yağ Asidi Esterlerin Sentezi	47
6.2 Yüksek Zincirli Yağ Asidi Esterlerinin Termal ve Kimyasal Karakterizasyonu	48
6.2.1 FT-IR analizi	48
6.2.2 GC-MS analizi.....	50
6.2.3 C-H elementel analizi.....	53
6.2.4 DSC analizi	54
6.2.4.1 Faz değişim malzemelerinin sıcaklıklarının ve entalpilerinin belirlenmesi	54
6.2.4.2 Yeni geliştirilen organik FDM'lerin spesifik ısı kapasitelerinin belirlenmesi	58
6.2.5 Yeni geliştirilen organik FDM'lerin termogravimetrik analizi.....	60
7. VARGILAR	63
KAYNAKLAR.....	65

KISALTMALAR

FDM	: Faz Değiştiren Malzeme
TES	: Termal Enerji Sistemi
IEA	: Uluslararası Enerji Birliği
TID	: Termal Isı Depolama
GWP	: Küresel Isınma Potansiyeli
ODP	: Ozon Tabakası İnceltme Potansiyeli
SPT	: Güneş Enerjisi Kulesi
PDC	: Parabolik anak Toplayıcı
CSP	: Güneş Enerjisi Sistemi
DEAD	: Dietilazodikarboksilat
RX	: Fonksiyonel Grup
ROH	: Alkol Grubu
HX	: Asit Grubu
DMAP	: Dimetilaminopiridin
DMF	: Dimetilformamit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
PEG	: Poli Etilen Glikol
HMDI	: Hekzametilen Diizosiyonat
PU	: Poliüretan
PUL	: Lineer Poliüretan
PUX	: Çapraz Bağlı Poliüretan
HDIB	: Heksametilen Diizosiyonat Biret
HNT	: Halosit Nanotüp
TDI	: Toluen Diizosiyonat
MDI	: 4,4'-Difenilmetan Diizosiyonat
IPDI	: İzoforon Diizosiyonat



SEMBOLLER

C_p	: Spesifik Isı
C_{ap}	: Ortalama Spesifik Isı
m	: Kütle
Q	: Isı
T_f	: Son Sıcaklık
T_i	: İlk Sıcaklık
T_m	: Erime Sıcaklığı
C_{sp}	: $T_i - T_m$ Arası Ortalama Spesifik Isı
C_{lp}	: $T_m - T_f$ Arası Ortalama Spesifik Isı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Isı depolama yöntemlerinin kıyaslanması(Alva, 2017).....	7
Çizelge 2.2 : Duyulur ısı malzemelerinin sahip olması gereken özellikler (Khare, 2013).	10
Çizelge 2.3 : Yaygın olarak kullanılan duyulur ısı malzemelerinin özellikleri.	11
Çizelge 2.4 : Farklı katı-katı FDM'lerin özelliklerinin kıyaslanması.....	17
Çizelge 2.5 : Poliüretan bazlı katı-katı FDM'lerin termal özellikleri.....	18
Çizelge 2.6 : Katı-katı FDM'lerin termal özellikleri.	19
Çizelge 3.1 : Hidrat tuzlarının erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma, 2009).	23
Çizelge 3.2 : Metal/metal alaşımlarının erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma, 2009).	24
Çizelge 3.3 : Parafinler ve özellikleri.	25
Çizelge 3.4 : Parafin olmayan organik FDM'ler ve özellikleri (Sharma, 2009).	26
Çizelge 3.5 : Organik-inorganik ötektik malzemeler ve özellikleri (Sharma, 2009). ..	28
Çizelge 4.1 : Gliserol esterlerinin termal özellikleri.....	32
Çizelge 4.2 : Bazı ticari esterlerin termal özellikleri.	32
Çizelge 4.3 : 1-tetradekanol(miristol alkol) esterlerinin termal özellikleri.	33
Çizelge 4.4 : 1-tetradekanol esterlerinin termal özellikleri.	34
Çizelge 4.5 : 1-hekzadekanol esterlerinin termal özellikleri.	34
Çizelge 4.6 : 1-oktadekanol esterlerinin termal özellikleri.....	35
Çizelge 4.7 : Katalizör varlığında yapılan deney sonuçları (Baykut ve Aydın, 1969).	36
Çizelge 5.1 : Sentezlenen yüksek zincirli esterler.	45
Çizelge 6.1 : Sentezde kullanılan asit-alkol ve esterlerin retensiyon zamanları.....	50
Çizelge 6.2 : Diesterlerin molekül ağırlıkları.	52
Çizelge 6.3 : Esterlerin elementel analiz sonucu ölçülen ve hesaplanan kütleli yüzde değerlerinin kıyaslanması.....	54
Çizelge 6.4 : Yüksek zincirli esterlerin (FDM) erime ve donma sıcaklıkları.....	55
Çizelge 6.5 : Yüksek zincirli esterlerin erime ve donma entalpileri.....	55
Çizelge 6.6 : Yüksek zincirli diesterlerin katı ve sıvı fazdaki spesifik ısı değerleri..	60
Çizelge 6.7 : Yüksek zincirli diesterlerin onset bozunma sıcaklıkları.....	61



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Yıllara ve ülkelere göre enerji tüketim değerlerinin dağılımı (Url-1).....	1
Şekil 2.1 : Termal enerji depolama yöntemleri (Anisur, 2013; Mohamed, 2017).....	6
Şekil 2.2 : Termokimyasal ısı depolama prensibi (Heier, 2013).	8
Şekil 2.3 : Enerji verimliliği sistemleri kullanılacak olan binalarda ihtiyaç duyulan yıllık enerjinin depolanması için gereken hacimlerin karşılaştırılması (6480 MJ) (Tatsidjodoung, 2013).	9
Şekil 2.4 : Faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması (Sharma, 2009).....	14
Şekil 2.5 : Isınan malzemenin sıcaklık-enerji diyagramı (Fleischer, 2015 ‘ten adapte edilmiştir).....	14
Şekil 2.6 : Su-FDM güneş kolektörü sistemi (Kürklü, 2002).....	15
Şekil 2.7 : Yarı kristal katı-katı FDM’lerin faz değişiminin şematik gösterimi (Fallahi, 2017).....	16
Şekil 3.1 : Ötektik karışımların ve karışımı oluşturan malzemelerin entalpi-sıcaklık grafiği (Mohammed, 2017).....	27
Şekil 3.2 : Bir malzemenin aşırı soğuma davranışı grafiği (Mehling ve Cabeza, 2008)	30
Şekil 4.1 : Ester genel yapısı (Url-2).	31
Şekil 4.2 : Propanol-hekzanolün alifatik karboksilik asitlerle esterleşme reaksiyonu (Magerramov, 1995).	35
Şekil 4.3 : Esterleşme aparatları (A): termometre, (B): termometre, (C): reaksiyon şişesi, (D): kurutma şişesi (Baykut ve Aydın, 1969).	37
Şekil 4.4 : Fischer esterleşme reaksiyon mekanizması (Otera ve Nishikido, 2009)..	38
Şekil 4.5 : Mitsunobu reaksiyon mekanizması (Otera ve Nishikido, 2009).....	39
Şekil 4.6 : Açıl halojenürler ile esterleşme reaksiyonu (Markley, 1961).	40
Şekil 4.7 : Asit anhidritlerin alkoller ile reaksiyonu (Markley, 1961).....	41
Şekil 4.8 : Karboksilat tuzlarının reaksiyonu (Markley, 1961).	41
Şekil 4.9 : Steglich esterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Lutjen, 2018).....	42
Şekil 5.1 : Reaksiyon kabı.	45
Şekil 5.2 : Deney düzeneği.	46
Şekil 6.1 : (a) dekandioik asit, (b) dekanol, (c) dodekanol ve (d) hegzadekanol’ün FT-IR spektrumları.	49
Şekil 6.2 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12 ve (c) 16-10-16 FT-IR spektrumları.	49
Şekil 6.3 : Dekandioik asit kromatogram grafiği.....	51
Şekil 6.4 : 1-dodekanol kromatogram grafiği.	51
Şekil 6.5 : 12-10-12 kromatogram grafiği.	52
Şekil 6.6 : Farklı FDM gruplarının sıcaklık-entalpi grafiği (Baetens, 2010).	56
Şekil 6.7 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 ısı akış grafikleri.	57
Şekil 6.8 : DSC spesifik ısı akış grafikleri (Url-3).	58
Şekil 6.9 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 spesifik ısı kapasitesi eğrileri..	59
Şekil 6.10 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 termal bozunma grafikleri.....	61



YENİ ORGANİK FAZ DEĞİŞİTİREN MALZEMELER (FDM): DEKANDİOİK ASİT DİESTERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Küresel enerji tüketim istatistiklerine göre, enerji tüketim değerleri sanayi devriminin gelişmesiyle birlikte artış göstermiş ve yaklaşık son 10 yılda yaşamın her alanında enerjiye duyulan ihtiyacın artmasıyla bu değerlerin artışı ivme kazanmıştır. Ev ısıtma-soğutma sistemlerinde, ev eşyalarında, kişisel elektronik aletlerde (bilgisayar, telefon, tablet vs.), tıbbi malzemelerde, endüstri uygulamalarında ve daha birçok alanda enerji gereksinimi söz konusudur. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır ve yapılan çalışmalar sonucu bu ihtiyacın daha da artacağı tahmin edilmektedir.

Artan enerji ihtiyacının karşılanması geleneksel olarak fosil yakıtlardan sağlansa da hem tükenebilir olmaları hem de sera gazı emisyonlarını arttırarak dünyayı küresel ısınmaya sürükledikleri için yenilenebilir enerji kaynakları son yıllarda potansiyel bir alternatif olarak dikkat çekmiştir. Enerji depolama teknolojileri de zaman ve mekandaki enerji arzı ile talebi arasındaki dengeyi kurarak enerji verimliliği sağlama avantajı sunan teknolojiler olarak karşımıza çıkmaktadır. Yeni enerji depolama tekniklerinin geliştirilmesi, çeşitli yenilenebilir enerjilerin enerji tasarrufu ve çevre koruma açısından kullanımı için en etkili çözümlerden biridir. Enerji depolama teknikleri olarak; mekanik, elektriksel, kimyasal ve termal enerji depolama yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak günümüzde malzemenin iç enerjisinde meydana gelen değişim ile enerji depolamanın sağlandığı, basit, verimli, çevreye zarar vermeyen termal enerji depolama teknolojileri üzerinde durulmakta ve bu konu üzerinde birçok araştırma yapılmaktadır.

Termal enerji depolama sistemleri; duyulur ısı, gizli ısı ve termokimyasal enerji depolama olmak üzere 3 farklı teknik ile depolama olanağı sağlamaktadır. Duyulur ısı sistemlerinde katı ya da sıvı malzemenin fazı değiştirilmeden sıcaklığı artırılıp azaltılarak enerjinin depolanması sağlanır. Termokimyasal depolama sistemlerinde, tersinir bir kimyasal reaksiyonda moleküler bağların kırılması ve yeniden biçimlendirilmesinde emilen ve salınan enerjinin depolanması sağlanır. Gizli ısı sistemlerinde ise katı-katı, katı-sıvı ya da sıvı-gaz fazları arasında faz geçişi sağlanarak sabit sıcaklıkta ısının emilimi ya da salınması sırasında enerji depolanması sağlanır. Gizli ısı sistemlerinde faz değiştiren malzeme (FDM) adıyla bilinen malzemeler enerji depolamak için kullanılır. Bu üç yöntem arasında faz değiştiren malzemeler ile enerji depolama yöntemi; yüksek enerji depolama yoğunluğu, malzemelerin ısısının stabil olması gibi uygulamada kolaylık sağlayacak birçok avantajı olması dolayısıyla gelecek vaaddettiği için son yıllarda üzerinde çok araştırma yapılan bir yöntemdir.

Artan enerji ihtiyaçlarına; çevresel olarak duyarlı ve verimliliği yüksek depolama alternatifleri geliştirebilmek amacıyla, sahip olduğu avantajlar göz önünde

bulundurularak bu yüksek lisans tezinde ‘organik faz değişim malzemeleri’ nin sentezi ve termal özelliklerinin araştırılması konusu çalışılmıştır.

Yapılan çalışmada, %99 saflıkta dekandioikası; %99 saflıkta 1-dekanol, %99 üzeri saflıkta 1-dodekanol ve %99 üzeri saflıkta 1-hekzadekanol alkolleri ile esterleşme reaksiyonuna sokulmuş ve 3 yeni yüksek zincirli diester elde edilmiştir. Sentez yöntemi olarak Baykut ve Aydın (1969) tarafından geliştirilen katalizörsüz ve vakum altında gerçekleşen esterleşme metodu kullanılmış ve analizler için de FT-IR, DSC, GC-MS, TGA ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen diesterlerin faz değişim sıcaklıkları 31°C ile 58°C arasında ve faz değişim entalpileri ise 189 kJ/kg ile 221 kJ/kg arasında elde edilmiştir. Bu entalpi değerleri, literatürde bu sıcaklık aralığında bulunan organik ve inorganik faz değişim malzemelerine kıyasla yüksek değer sunanlar arasında yer alır ve hatta birçok organik-inorganik malzemeden de yüksektir. Bu na ek olarak onset bozunma sıcaklıkları 364°C ile 399°C arasında elde edildiğinden yeni FDM’lerin termal dayanıklılıkları da yüksektir.



NOVEL ORGANIC PHASE CHANGE MATERIALS (PCM): SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DECANDIOIC ACID DIESTERS

SUMMARY

According to the global energy consumption statistics, energy consumption values increased with the industrial revolution. The increase in this value has gained momentum with the increasing energy needs in all areas of life in the last 10 years. There is a need for energy in household heating-cooling systems, household appliances, personal electronic devices (computers, telephones, tablets, etc.), medical equipments, industrial applications, transportation, defense industry and many more. With the increase of world's population, the need for energy is increasing day by day and it is estimated that it will continue to increase.

Renewable energy sources have attracted attention as a potential alternative in recent years because of traditional energy supplies like fossil fuels are nonrenewable and increased greenhouse gas emissions (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, fluorinated gases etc.) which cause global warming. In addition to the use of new renewable energy resources, energy efficiency has been a key factor for meet increasing energy needs. Energy storage technologies also provide the advantage of providing energy efficiency by establishing the balance between the energy supply and demand in time and space. The development of new energy storage techniques are one of the most effective solutions for the use of various renewable energies in terms of energy saving and environmental protection. Energy storage techniques include; mechanical, electrical, chemical and thermal energy storage. However, nowadays, researchers focused on simple, efficient and environmentally friendly thermal energy storage technologies that provide energy storage with the change in the internal energy of the material.

Thermal energy storage systems provide storage with 3 main techniques such as: sensible heat storage, latent heat storage and thermo-chemical energy storage. In sensible heat storage systems, energy stored with the temperature of the solid or liquid material is increased/decreased without any change of their phase. In thermo-chemical energy storage systems, energy stored by released and absorbed energy during molecular bond formation and breakage in reversible chemical reactions. In latent heat storage systems, energy is stored by the absorption or release of heat at constant temperature during phase transition between solid-solid, solid-liquid or liquid-gas phases. This methods have some advantages and disadvantages. At sensible heat storage systems, materials are not thermally stable when discharge status, specific heat of materials are low but materials thermally stable even high temperatures. At chemical storage systems, most of the materials are not chemically stable and can not be used many times because of decomposition behaviour but their storage density are high. At latent heat storage systems, materials have low thermal conductivity but they have really important advantages like high energy density, thermal stability of materials, easy to find, cheapness, environmentally friendly etc.

Phase change materials (PCM) are used in latent heat storage systems to store energy. When this three method compared energy storage with phase change materials had many advantages. That's why this method has been the subject of many researches in recent years.

Considering its advantages and developing environmentally friendly also efficient alternatives to increasing energy needs, this MSc research is consisted of the synthesis and thermal analyses of novel "organic phase change materials".

In this research, 3 new high chain diesters of decandioic acid(%99) obtained by esterification reaction with; 1-decanol(%99), 1-dodecanol(>%99) and 1-hexadecanol(>%99). All reactants supplied from Sigma Aldrich Company and all of them used without any purification method.

New PCM's have been synthesized according to the esterification method that developed by Baykut and Aydın(1969) from Marmara University. This method provide efficient reaction and easy to apply compare to other esterification methods. Reaction occurs under vacuum and without catalyst. The reaction was carried out with %15 mole excess alcohol against 1 mole of acid. After the reaction ends, all products crystalized 4 times with ethanol and 1 time with acetone for purification.

To be sure there is no alcohol or acid left in the system, FT-IR analyses performed in each 6-8 hours for every diester. When all reactants over and reaction completed, there were no alcohol or acid peak on FT-IR curves. As a result of this process, each ester synthesized approximately 3-4 days of the reaction.

Synthesized esters analysed with different analyse methods. For thermal analyses DSC and TGA techniques; for physical analyses; FT-IR, GC-MS and elemental analysis techniques have been used.

Result of the FT-IR graphs show that synthesized diesters are pure due to lack of alcohol or acid peak in the graphs. Alcohol peaks wavelenght between $3323,84-3335,02\text{ cm}^{-1}$, acid peak was $1687,87\text{ cm}^{-1}$ before the reaction completed. After reaction ends, for synthesized diester peaks wavelenght was obtained between $1721,64\text{ cm}^{-1}$ and $1731,97\text{ cm}^{-1}$.

Retention time was obtained between 4,507 min and 23,439 min. While the retention time was shorter in polar acid-alcohol structures, retention time increased in larger bonds of esters because of increasing apolarity. In addition to this, between three diesters; short chain diesters have less retention time than long chain diesters.

After elemental analyses, theoretical carbon mass percentage and calculated carbon mass percentage have nearly the same values. This close results proves again the purity of the synthesized ester products.

The temperature difference between the melting and freezing points was in the range of $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $2.09\text{ }^{\circ}\text{C}$. This showed that the phase change was homogeneous at $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating and cooling rate at which analyzes were performed.

Melting temperatures between $30,71-57,66\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the enthalpy values between $188,37\text{ kJ/kg}$ and $220,73\text{ kJ/kg}$ have been obtained. The enthalpy values of the esters with high carbon number were obtained less than the low ones. This entalphy values are among high value organic and inorganic phase change materials. Also in this temperature range, this values more than many of the organic-inorganic materials in literature.

Heat capacity of solid phase is obtain between 0,25-1,81 J/(g° C); liquid phase is obtain between 2,02-3,89 J/(g° C).

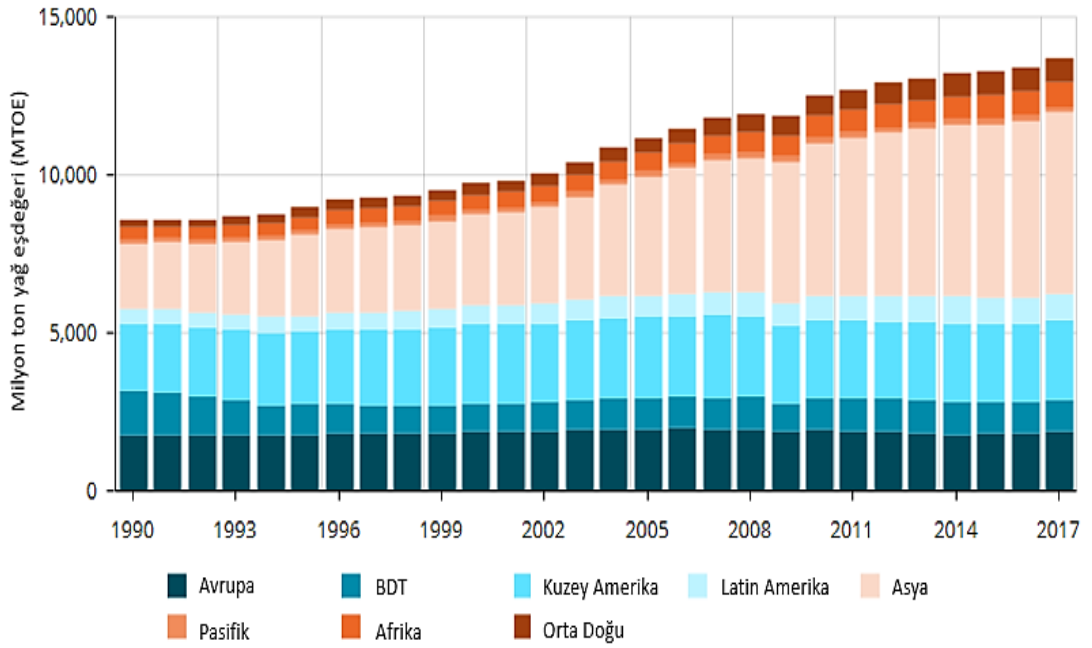
According to the results obtained, onset decomposition temperature values were higher than 363 ° C, 5% mass loss was higher than 326 ° C and 10% mass loss was higher than 341 ° C. These results show that the synthesized fatty acid diesters remain thermally stable up to high temperatures (up to about 230 ° C). Also it was concluded that the decomposition temperatures of diesters with high carbon number were higher.





1. GİRİŞ

Dünya genelinde meydana gelen hızlı ekonomik büyüme ciddi bir enerji ihtiyacı doğurmuş ve bu da beraberinde kesintisiz enerji tedarikini gerektirmiştir (Şekil 1.1’de enerji tüketim değerlerinin yıllara göre artışı gösterilmiştir). Ancak fosil yakıtlar başta olmak üzere geleneksel enerji kaynaklarının sürekli tedarik edilemeyeceği ve bu sebeple de fiyatlandırılması konuları belirsizdir. Bununla birlikte geleneksel enerji kaynakları sera gazı salınımlarını artırarak hava kirliliğinin artmasına ve dolayısıyla küresel ısınmanın artmasına neden olmaktadır.



Şekil 1.1 : Yıllara ve ülkelere göre enerji tüketim değerlerinin dağılımı (Url-1).

Günümüzde, iklim değişikliği ile ilgiler endişelerin artması ve çevresel zararlar, enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji sistemlerinden karşılanması konusunun gelişimini desteklemiştir (Saraswat, 2017).

Termal enerji depolama sistemleri, yenilenebilir enerji kaynaklarından maksimum düzeyde faydalanabilmeyi sağlayan bir depolama yöntemidir. TES; enerji verimliliği sağlayan, kurulumu için düşük maliyet gerektiren, çevreci bir yöntem olması dolayısıyla tercih edilen bir yöntemdir.

Kaliforniya’da yapılan bir araştırmaya göre, enerji tedarik sektörü ve yapı sektöründe TES kullanımını %20 seviyesine ulaştığında finansal olarak oldukça avantajlı olacağı ortaya çıkarılmıştır. Enerji tedarik sektörü için; enerji üretim ekipmanları maliyetlerinin düşeceği, finansal gerekliliklerin 1-2 milyon dolar oranında düşeceği, yapı sektörü için de; yıllık 1,5 milyon doların üzerinde bir enerji kazancı olacağı, mülk değerlerinin 5 milyon dolar civarında artacağı, finansmanın da 3-4 milyon seviyesinde artacağı sonucuna varılmıştır (Dincer ve Rosen, 2007).

2015-2019 Küresel Termal Enerji Depolama Pazarı raporunda, termal enerji depolamanın Avrupa, Ortadoğu ve Afrika’da 2019 yılına kadar 1.300 milyon ABD dolar gelir elde edeceği tahmini yer almaktadır. En büyük gelişimin ise Asya-Pasifik bölgesinde gerçekleşeceği düşünülmektedir (Safari, 2016).

Termal enerji kullanımını sağlayan tekniklerden biri de yüksek enerji verimliliği ve sürdürülebilirliği dolayısıyla faz değiştiren malzemelerin(FDM) uygulamasıdır. FDM’ler basit ekipmanları, küçük boyutları, esnek faz değişim sıcaklık aralıkları gibi avantajlara da sahiptir. Faz değiştiren malzemeler, sabit sıcaklıkta gerçekleştirdikleri faz geçişi sayesinde (genellikle erime ve kristallendirme) termal enerjiyi depolamak ya da serbest bırakmak üzere kullanılan malzemelerdir. Malzemelerde sıcaklık değişimi olmaksızın meydana gelen faz geçişi sırasında depolanan ya da salınan enerji gizli ısı olarak adlandırılır. Termal enerjiyi depolayabilmek için en etkili yöntemlerden biri de enerjinin gizli ısı ile depolanması yöntemidir (Lin, 2017; Farid, 2004; Anisur, 2013; Huang, 2017).

FDM’lerin sahip oldukları avantajlar pek çok farklı alanda kullanılabilmelerine olanak sağlar:

- Bina ısıtma sistemlerinde(güneş enerjisinini kullanarak),
- Savunma sanayisinde,
- Araç içi ısıtma sistemlerinde,
- Soğuk bölgelerdeki araçlarda ısının depolanarak motorun soğuk ortamda çalışmasını engelleyerek motor kirliliğini azaltmada ve toksik gaz salınımını azaltmada,
- Soğuk hava koşullarına uyum sağlamak için tekstil uygulamalarında,
- Elektronik cihazların fazla ısınmasının nlenmesinde (Alva, 2017; Lin, 2017).

Katı-sıvı FDM ‘ler yüksek kompaktlık, ve faz geçişi sırasında yaşadıkları küçük hacim değişimi sebebiyle geniş kullanım alanına sahip olan malzeme türüdür (Huang, 2017).

1.1 Tezin Amacı

Gelişen teknoloji, toplumların popülasyonundaki artış ve ülkelerin geliştirdiği ekonomik büyüme politikaları Dünya’da ihtiyaç duyulan enerji ihtiyacının sürekli olarak artmasına neden olmuştur. Mevcutta kullanılan kaynakların çoğunun tükenebilir kaynaklardan oluşması artan enerji ihtiyacını karşılamak konusunda yetersiz kalacak ve gelecekte enerji sıkıntısının çekilmesini kaçınılmaz hale getirecektir. Bu sebeple enerji verimliliği çalışmaları büyük önem taşımaktadır.

Yüksek miktarda ısının verimli bir şekilde depolanması konusunda uzun zamandır çalışmalar yapılmaktadır. Gizli ısı ile enerji depolama sistemleri; yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay uygulamaları ile gelecek vaadeden en önemli yöntemlerden biridir. Gizli ısı uygulamalarında, faz değiştiren malzeme (FDM) adı verilen malzemeler ile enerjinin depolanması sağlanılır.

Bu çalışmada ana konu, ‘yeni organik faz değiştiren malzeme’lerin sentezleri ve termal analizleri ile uygulanabilirliklerinin araştırılmasıdır.

Dekandioik asitin farklı alkollerle birlikte oluşturduğu yüksek zincirli yağ asidi esterleri sentezine Baykut ve Aydın’ın (1969) yaptığı çalışma baz alınarak karar verilmiştir. Literatürde yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin sentezine ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve dekandioik asit (sebakik asit) ile ilgili Aydın (2012)’in tetradekanol (miristol alkol) kullanarak yaptığı çalışma dışında veri bulunmamaktadır. Bu sebeple bu literatür çalışmasında tetradekanol ile ester sentezine yer verilmemiştir. Alkol olarak 1-dekanol, 1-dodekanol, 1-hekzadekanol; asit olarak da dekandioik asit kullanılarak toplamda 3 adet yeni organik faz değiştiren malzeme sentezlenmiş ve termal özellikleri araştırılmıştır.



2. TERMAL ENERJİ DEPOLAMA

2.1 Termal Enerji Depolama

İnsanoğlunu gezegendeki varlığını birbirinden farklı ve zorlu şartlara sahip alanlara doğru genişlettikçe termal enerji yönetimi ihtiyacı ortaya çıkmaya başlamıştır. Günümüzdeki modern yaşam tarzıyla birlikte termal enerjinin kullanılabilceği yeni uygulamaların ortaya çıkması da enerjiye ve dolayısıyla termal enerji depolamaya olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Kullanmakta olduğumuz ana enerji tüketim formları elektrik, ısı ve mekanik işlerden elde edilen enerjidir. Uluslararası Enerji Birliği (IEA)' nin 2014 yılında yayınladığı enerji istatistiklerinin yer aldığı rapora göre, dünyanın yıllık birincil enerji arzının 573 EJ, toplam son tüketim değerinin ise 394 EJ olacağı tahmin edilmiştir. Yani birincil enerji arzının son tüketime dönüşmesi sırasında enerjinin %31'i oranında kayıp yaşanılmaktadır.

Fosil yakıtların rezervlerinin sınırlı sayıda olması, yenilenebilir olmamaları, yandıklarında açığa çıkardıkları sera gazlarının küresel ısınmaya sebep olması gibi birçok olumsuz etken ve 1970'te yaşanan enerji krizi, çevreci yenilenebilir enerji kaynaklarına verilen önemi arttırmıştır. Termal enerji depolama, özellikleri birbirinden farklı olsa da tüm ana termal enerji kaynakları için enerji korunmasının sağlanmasında kilit role sahiptir (Alva, 2017).

Termal enerji depolama genel olarak; bir malzemenin ısıtılması, soğutulması, eritilmesi, katılaştırılması, buharlaştırılması ya da çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu enerjinin depolanması prensibine dayanır. Enerji verimliliğinin artırılması için kullanılan bir yöntemdir(Kenisarin, 2014).

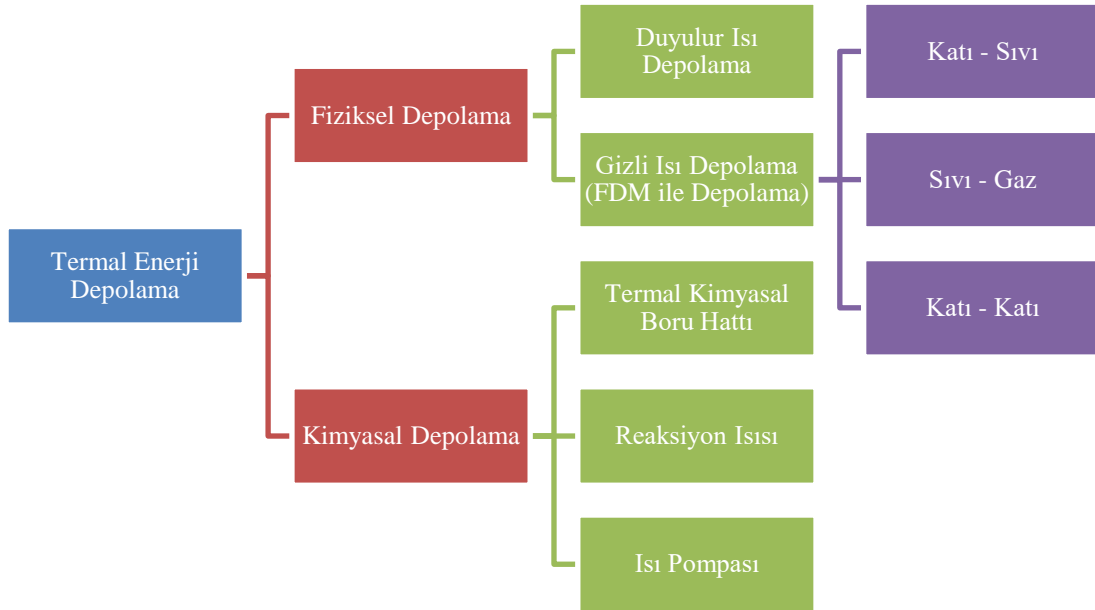
TES' in çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmasını kolaylaştıran avantajları aşağıdaki gibidir:

- Enerji tüketimini dolayısıyla enerji maliyetlerini azaltması,
- Kurulum ve bakım maliyetlerinin az olması,

- Küçük ekipman boyutu,
- Çalışma esnekliği sağlanması,
- Fosil yakıtların korunması ve daha verimli enerji kullanımını sağlaması,
- Havayı kirleten gazların emisyonlarının azaltılması (Örn: CO₂, CFC vb.),
- Efektif ve verimli ekipman kullanımını sağlaması (Dincer ve Rosen, 2007).

Termal enerji depolamanın ihtiyaca ve uygulama alanlarına göre farklılık gösteren çeşitli türleri bulunmaktadır. TES teknolojileri kullanıcılara uzun süreli kullanımlar ve kısa süreli kullanımlar için alternatifler sunmaktadır. Kısa süreli(gece-gündüz) olan kullanımlarda genellikle gizli ısı ile depolama yani faz değiştiren malzemeler kullanılırken, uzun süreli(yaz-kış) kullanımlarda ise daha çok duyulur ısı ile depolama yöntemleri kullanılmaktadır. Termokimyasal depolama yöntemleri de hem uzun süreli hem de kısa süreli kullanımlarda genellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen yöntemlerdir (Paksoy, 2003).

Termal enerji depolama yöntemleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Termal enerji depolama yöntemleri (Anisur, 2013; Mohamed, 2017).

Bu yöntemler enerji yoğunluğu (J/m^3) değerlerine göre düşükten yükseğe; duyulur ısı(katı, sıvı), gizli ısı ve kimyasal depolama şeklinde sıralanırlar. Ancak gelişim potansiyeli en yüksek olan ve teknolojik ilerlemenin en çok olduğu yöntemler duyulur ısı

ve gizli ısı yöntemleridir (N'Tsoukpoe, 2009). En çok araştırmanın ve uygulamanın yapıldığı yöntemler de dolayısıyla bu iki yöntemdir. Duyulur ısı ile depolama yönteminde malzemenin sıcaklığı değişim gösterirken, gizli ısı ile depolama yönteminde malzeme sıcaklığı sabit kalır.

Duyulur ısı ile, gizli ısı ile ve kimyasal enerji depolama için çeşitli olumsuz ve olumlu özellikler söz konusudur. Her üç yöntemin avantajlarının ve dezavantajlarının özeti Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

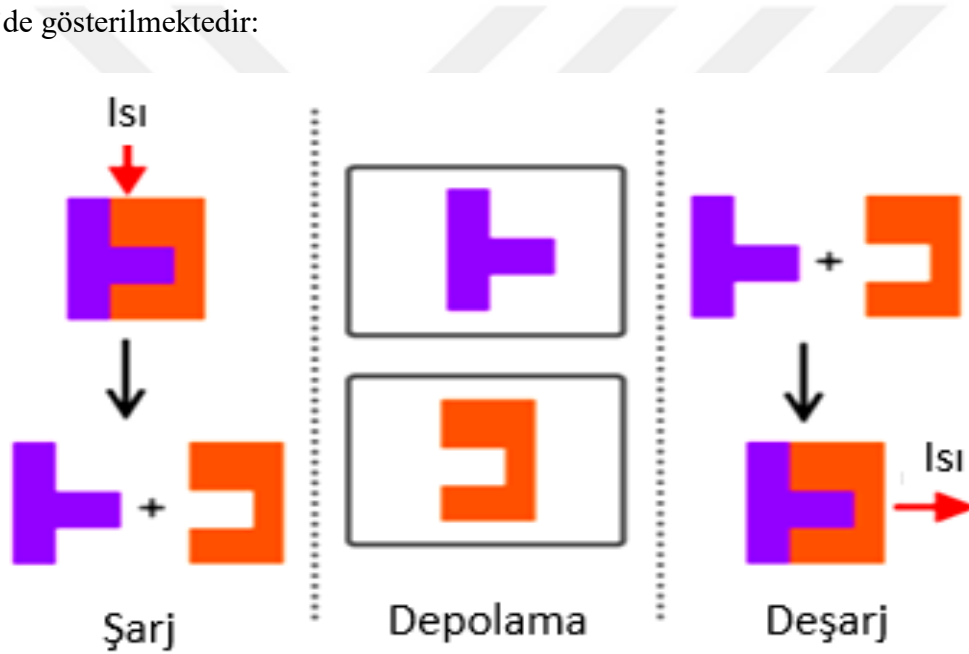
Çizelge 2.1 : Isı depolama yöntemlerinin kıyaslanması(Alva, 2017).

	Avantajlar	Dezavantajlar
Duyulur Isı ile Depolama	<ul style="list-style-type: none"> ○ Yüksek sıcaklıklarda bile termal olarak stabil olma ○ Sıvı metaller ve termal yağlar harici genellikle düşük maliyet gerektirme 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Deşarj işlemi sırasında sıcaklıklarının kararsız olması ○ Malzemelerin özgül ısısının gizli ısıya kıyasla oldukça küçük olması
Gizli Isı ile Depolama	<ul style="list-style-type: none"> ○ Enerji depolama yoğunluğunun büyük olması ○ Deşarj işlemi sırasında sıcaklığının kararlı olması 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Zayıf termal iletkenlik ○ Organik olan malzemelerin yanıcı özelliğe sahip olabilmesi ○ İnorganik olan malzemelerin korozif olabilmesi
Kimyasal Depolama	<ul style="list-style-type: none"> ○ Yüksek enerji depolama yoğunluğu 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Deşarj sırasında bozunma gerçekleşmesi ○ Dehidrasyon reaksiyonunun hızının yavaş olması

2.1.1 Kimyasal depolama

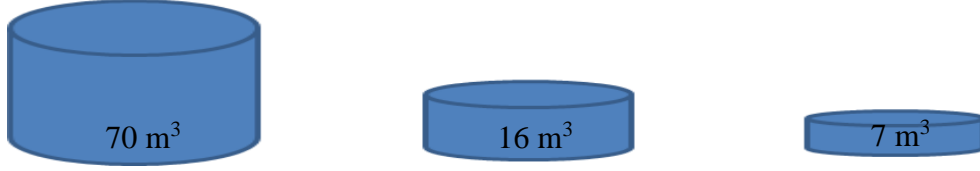
Termokimyasal ısı depolama (TID) yöntemleri hem sorpsiyon hem de kimyasal reaksiyonları kullanarak ısı üretmek ve verimli, ekonomik sistemler oluşturmak için kullanılır (Aydın, 2015). Termokimyasal ısı depolama açık ve kapalı olmak üzere iki farklı tipten oluşur. Bu iki yöntemi birbirinden ayıran, açık sistemlerde çevre ile hem ısı hem kütle transferi yapılması ancak kapalı sistemlerde sadece ısı değişimi yapılmasıdır.

Termokimyasal ısı depolama prosesi enerjiyi kimyasal bağlarında depolayabilmek için tersinir kimyasal reaksiyonları kullanır. Termal enerji(termokimyasal reaksiyonlar), elektrik enerjisi(elektrokimyasal reaksiyonlar) ve elektromanyetik radyasyon (fotokimyasal reaksiyonlar ve fotosentez) tarafından sağlanan enerji termokimyasal ısı depolama yöntemiyle depolanabilir. Bu proseste depolama malzemesine ısı verilir, verilen ısı endotermik reaksiyonun oluşmasına neden olur. Malzeme tarafından alınan ısı sonucu endotermik reaksiyon ile oluşan ürünler ayrı depolama birimlerine konur. Bu ürünler birbirinde ayrı kaldıkları sürece, ısı kaybı yaşanmadan uzun süreli ya da kısa süreli stabil olarak ısı saklanabilir. Isıya ihtiyaç duyulduğunda da bu iki ürün birleştirilir, ekzotermik reaksiyon oluşur ve ısı açığa çıkarılır. Termokimyasal ısı depolama sürecine ait bu döngü, şarj-depolama-açığa çıkarma adımları olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir:



Şekil 2.2 : Termokimyasal ısı depolama prensibi (Heier, 2013).

Termokimyasal ısı depolama yöntemi, diğer yöntemlere oranla termal enerji depolama yoğunluğu konusunda daha iyi sonuçlar vermektedir; benzer bir saklama hacmi esasına göre kıyaslandığında, bu yöntem duyulur ısıya göre yaklaşık 8-10 kat, gizli ısıya göre ise 2 kat daha fazla depolama yoğunluğuna (biriken toplam enerjinin hacim ya da kütleyle oranı) sahiptir. (N'Tsoukpo, 2009; Heier, 2013; Aydın, 2015; Krese, 2018) Yani termokimyasal yöntemle daha küçük hacimlerde daha çok ısı depolayabilmek mümkündür. Bu üç yöntemin depoladıkları ısıların hacimlerine göre kıyaslanması Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Duyulur Isı İle Depolama
(~100 MJ/m³)

Gizli Isı İle Depolama
(~300-500 MJ/m³)

Termokimyasal Isı Depolama
(~1000 MJ/m³)

Şekil 2.3 : Enerji verimliliği sistemleri kullanılacak olan binalarda ihtiyaç duyulan yıllık enerjinin depolanması için gereken hacimlerin karşılaştırılması (6480 MJ) (Tatsidjodoung, 2013).

Termokimyasal malzeme seçilirken bazı özelliklere dikkat edilmesi gerekir; toksik bir madde olmaması, malzeme maliyetlerinin düşük olması, enerji yoğunluğunun fazla olması, korozif olmaması, düşük uygulanma basıncı(vakuma gerek duyulmayacak kadar), sürdürülebilir olması, stabil olması, termal kondaktivite değerinin yüksek olması, ürünlerin birleşme eğiliminin yüksek olması, küresel ısınma potansiyelinin(GWP) düşük olması, ozon tabakasını inceltme potansiyelinin (ODP) düşük olması, rejenerasyon potansiyelinin yüksek olması, istenen sıcaklık koşullarında ısıyı açığa çıkarabiliyor olması bu özelliklerdendir. TID malzemelerinin yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip olmak, depolama sırasında termal kayıpların hemen hemen hiç olmaması, malzeme boyutlarının küçük olması gibi avantajları olmasına rağmen ısı ve kütle değişim hızlarının düşük olması ve yeniden kullanımlarının her malzeme için mümkün olmayışı gibi zayıf yanları da vardır. Magnezyum sülfat (MgSO₄.7H₂O), magnezyum klorür(MgCl₂), kalsiyum klorür (CaCl₂) gibi hidrat tuzları; demir (II) hidroksit (Fe(OH)₂), sodyum sülfat (Na₂S / H₂O) gibi maddeler sıklıkla kullanılan termokimyasal malzemelerdendir. Bunların dışında; Mg/MgH₂, NH₄HSO₄/(NH₃+SO₃), CoO, Ca(OH)₂ ve SO₃/SO₂ malzemeleri de yüksek tersinirlik özellikleri nedeniyle tercih edilen kimyasal depolama malzemelerindendir. (N'Tsoukpoe, 2014; Aydın, 2015; Rammelberg, 2016; Hawwash, 2017, Pelay, 2017).

2.1.2 Fiziksel depolama

2.1.2.1 Duyulur ısı depolama

Duyulur ısı depolama, malzemenin ısısında meydana gelen artış ile ısı depolama yöntemidir. Katı ya da sıvı çeşitli malzemeler ile uygulanabilen bu yöntemde

depolama süresi boyunca bir faz değişimi yaşanmaz. Duyulur ısı depolamada şarj-boşaltım işlemleri sırasında malzemeye ait ısı kapasitesi (C_p) ve sıcaklıktaki değişim parametreleri kullanılır, depolanacak ısı miktarını da; ısı kapasitesi, depo malzemesinin miktarı ve sıcaklıktaki değişim belirler (Sharma, 2009).

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT \quad (2.1)$$

$$Q = mC_{ap}(T_f - T_i) \quad (2.2)$$

Yukarıda yer alan (2.1) ve (2.2) numaralı denklemlerde; Q depolanan ısı miktarını (J), m ısı depolama aracının kütlesini (kg), C_p spesifik ısıyı (J / kg K), T_f son sıcaklığı (°C), T_i ilk sıcaklığı(°C), C_{ap} de T_f ve T_i arası ortalama spesifik ısıyı (J/kgK) göstermektedir.

Katı, sıvı formda olan çeşitli malzemeler bu yöntemde kullanılabilir. Etkili bir depolama yapılabilmesi için kullanılacak olan malzemelerin sahip olması gereken özellikler Çizelge 2.2 'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 : Duyulur ısı malzemelerinin sahip olması gereken özellikler (Khare, 2013).

Özellik	İstenilen Karakteristik Özellik
Termo-fiziksel	Yüksek enerji yoğunluğu (Birim kütle-hacim başına) Yüksek termal kondaktivite Yüksek ısı kapasitesi Yüksek yoğunluk
Kimyasal	Uzun süreli ısı döngü stabilitesi Uzun süreli kimyasal stabilite Toksik olmama Patlayıcı olmama Düşük korozyon potansiyeli
Ekonomik	Depolamanın yapılacağı konteynır malzemesi ile uyumluluk Ucuz fiyat Bolca bulunulabilme
Mekanik	Uygun şekillere dönüşümünün rahat yapılabilmesi Düşük termal genleşme katsayısı Mekanik stabilite Yüksek kırılma tokluğu Yüksek basınç gücü
Çevresel	Düşük enerji gereksinimi Düşük CO2 salınımı

Yüksek ısı iletkenlik değerine sahip olan bazı malzemeler depolama sisteminin maliyetini arttıran özelliklere sahip olsalar bile şarj ve deşarj süresinin azlığından dolayı tercih unsuru olabilmektedirler(Dinker, 2017). Bu nedenle çalışılacak alana göre kullanılacak olan malzemenin cinsi farklılık gösterebilmektedir. Kullanılan farklı duyulur ısı malzemeleri ve bu malzemelerin genel özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Su, yüksek ısı kapasitesi($4,184 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) toksik olmaması, kolay bulunabilmesi, ucuz olması, tüm formlarının ısı depolamada kullanılabilmesi, yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı oldukça uygun bir malzemedir; ancak yüksek buhar basıncı nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışılma durumu söz konusu olduğunda basınca dayanıklı ve yalıtımlı bir kap gerektirir (Dinker, 2017, González-Roubaud, 2017).

Termal yağlar yüksek ısı transfer özellikleri nedeniyle tercih edilen faz değiştiren malzemelerdir. Atmosferik basınç altında su 100°C 'ye kadar sıvı formda kalabilirken, termal yağların 250°C 'ye varan yüksek sıcaklıklarda sıvı formda kalabilmeleri suya göre üstün özelliklerindedir. Çalışma sıcaklıkları 12°C - 400°C arası olduğundan, denklem (2.2)'deki $(T_f - T_i)$ değeri daha yüksek olur ve bu sayede daha çok ısı depolayabilirler. Ayrıca buhar basıncı değerleri suya göre daha düşük olduğundan basınca dayanıklı kap gerektirmez ve sistem maliyetinin çok artmasına neden olmazlar. Ancak bu avantajlı özelliklerinin yanında çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. Termal yağ buharı hava ile karıştığında tehlike yaratır, çevresel risk taşır, suya göre daha pahalıdır ve ısı kapasiteleri suya oranla daha düşüktür($\sim 2 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Grafen, grafit ve metal oksit gibi nano katkı malzemeleriyle termal yağların ısı transfer özellikleri geliştirilebilmektedir (Alva, 2017; Wang, 2017).

Çizelge 2.3 : Yaygın olarak kullanılan duyulur ısı malzemelerinin özellikleri.

Malzeme	Çalışma Sıcaklık Aralığı($^\circ\text{C}$)	Yoğunluk (kg/m^3)	Isı Kapasitesi (J/kg K)	Referans
Hava	100-1000	0,441 (500°C)	1098 (500°C)	(Pelay, 2017)
Taş	20	2560	879	(Sharma, 2009)
Tuğla	20	1600	840	(Sharma, 2009)
Su	1000	1900-2300	880	(Sharma, 2009)
Motor Yağı	0-160	888	1880	(Sharma, 2009)
AlO_3	-	3960	800	(Khare, 2013)
Grafit	-	2230	710	(Khare, 2013)
Dökme Demir	-	7800	540	(Khare, 2013)

Eriyik tuzlar, ihmal edilebilecek değerde buhar basıncı, yüksek volumetrik ısı kapasitesi, yüksek kaynama noktası ve yüksek termal stabilite gibi uygun termofiziksel özelliklere sahiptir. Termal yağların üst çalışma limitleri olan 400°C üzerindeki sıcaklıklarda tercih edilirler, yaklaşık 565°C'ye kadar çalışabilirler. Güneş enerjisi kulesi(SPT) ve parabolik çanak toplayıcı (PDC) tipi yoğunlaştırılmış güneş enerjisi sistemlerinde(CSP) sıcaklık, termal yağların ulaşabildiği sıcaklıktan daha fazla olduğu için bu iki tip güneş enerjisi sisteminde malzeme olarak çoğunlukla eriyik tuzlar kullanılmaktadır. Kolay bulunmaları, ucuz olmaları, toksik olmamaları gibi avantajlarının yanında yüksek erime noktalarının(~200°C) olması en büyük dezavantajlarındandır. Bu dezavantaj, özellikleri geceleri bir ısı kaynağı yokken boru hattında donmalara neden olur. İki ya da daha fazla eriyik tuzun ötektik karışımları yapılarak ortam sıcaklığına yakın bir erime noktası ve yüksek kaynama noktası hedeflerine ulaşılması sağlanabilir (Alva, 2017).

Bazı sıvı metaller ve metal alaşımları ortam sıcaklığına yakın ya da düşük erime noktasına, yüksek kaynama noktasına ve sıfıra yakın bir buhar basıncına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı donma problemleri oluşturmaz ve maliyetli bir sistem gerektirmezler. Erime ve kaynama noktası arasındaki farkları da büyük olduğundan denklem (2.2)'deki $(T_f - T_i)$ değeri büyük olur bu da ısı depolama kapasitelerini artırır. Üstün ısı depolama yetenekleri dolayısıyla sıvı metaller Rusya'da nükleer reaktörler için soğutucu olarak kullanılmaktadır. Ancak metaller ve alaşımlarının pahalı olması ve korozyona meyilli olmaları gibi dezavantajları vardır (Benoit, 2016; Alva, 2017).

Taş, kum, çakıl gibi doğada var olan malzemeler de duyulur ısı depolama için uygun olan malzemelerdir. İçerdikleri mineral-safsızlıkları, jeolojik oluşum evreleri ve kökenlerine göre termal özellikleri değişiklik gösterse de kolay bulunabilme, yüksek ısı depolama kapasitesi, ekonomiklik, kimyasal stabilite, yüksek mekanik dayanıklılık, yanıcı olmama gibi özellikleri dolayısıyla uygun olan malzemelerdir.

Beton bloklar da kolay bulunabilme, ekonomik olma, mekanik dayanıklılık, yanıcı olmama, toksik olmama gibi özellikleri tercih edilen malzeme türüdür. Mekanik mukavemet gücü yüksek olduğundan içine konulması için ayrı bir konteynir gerektirmez, bu da sistem maliyetini düşürür.

Duyulur ısı depolama sistemlerinde kullanılan akışkanlara kıyasla hava; bol bulunan, en ucuz, yanıcı olmayan, toksik olmayan bir malzemedir(Alva, 2017; Tiskatine, 2017).

Son yıllarda çeşitli sistemler kurularak duyulur ısı ile ısı depolama üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

- Dökme demir, dökme çelik ve betonun kullanıldığı gömülü şarj tüpleriyle silindirik konfigürasyon çalışmasında; altı kanatçık ile yapılan denemelerde şarj süresinin %41,41; dört kanatçık ile yapılan denemelerde ise %35,48 azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca ısı aktaracak olan akışkanın akış hızı arttırıldığında demir ve dökme çelikte betona oranla şarj süresinin daha çok azaldığı tespit edilmiştir (Prasad ve Muthukumar, 2013).
- Grafit macunu-çimento kompozitinin kullanıldığı çalışmada kompozitte yer alan su miktarının azaltılması ve grafit miktarının arttırılmasıyla kompozitin termal özelliklerinin geliştiği, ancak malzeme dayanımının azaldığı tespit edilmiştir (Yuan, 2012).
- Yağ dolgulu çakıl yatak ile yapılan çalışmada ise deneysel veriler ve modelleme sonucu elde edilen değerler arasında hesaplanamayan kayıplardan dolayı büyük sapmalar gözlemlenmiştir (Mawire ve McPherson, 2009).

2.1.2.2 Gizli ısı depolama

Gizli ısı depolama yöntemi; depolama yapılacak malzemenin katı-sıvı, sıvı-gaz ya da katı-katı halleri arasında faz değişimi yaşarken ısının absorbe edilmesine ya da salıverilmesi prensibine dayanır. Bu yöntem ile depolanan ısı aşağıda yer alan denklemler ile hesaplanılır (Sharma, 2009).

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \quad (2.3)$$

$$Q = m[C_{sp}(T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + C_{lp}(T_f - T_m)] \quad (2.4)$$

Yukarıda yer alan (2.3) ve (2.4) numaralı denklemlerde; Q depolanan ısı miktarını (J), m ısı depolama aracının kütlesini (kg), C_p spesifik ısıyı (J/kg K), T_f son sıcaklığı (°C), T_i ilk sıcaklığı(°C), T_m erime sıcaklığı(°C), a_m erime fraksiyonunu, Δh_m erime ısısının kütleye oranını (J/kg), C_{sp} T_i ve T_m arası ortalama spesifik ısıyı (kJ/kg K), C_{lp} T_m ve T_f arası ortalama spesifik ısıyı (J/kg K) göstermektedir (Sharma, 2009).

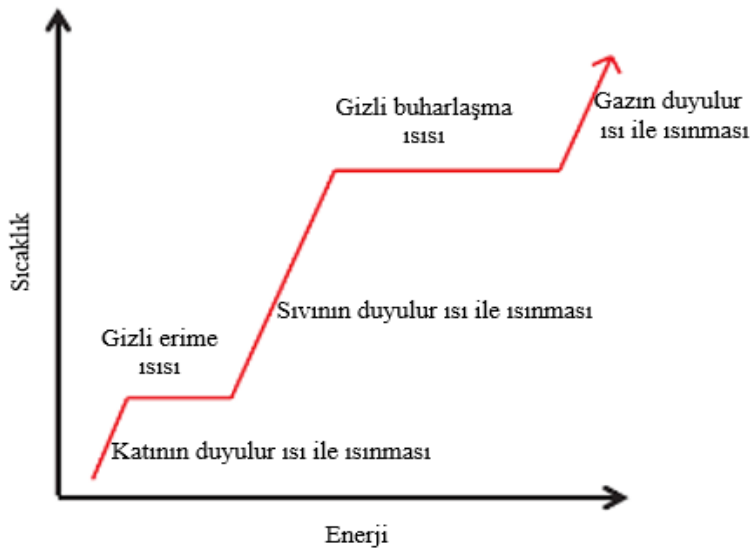
Faz değiştiren malzemelere ait sınıflandırma Şekil 2.4 'te gösterilmektedir.

Faz Değiştiren Malzeme	Organik	Parafinler
		Parafin Olmayanlar
	İnorganik	Metaller-Metal Alaşımları
		Hidrat Tuzları
	Ötektik	Organik-Organik
		İnorganik-İnorganik
		Organik-İnorganik

Şekil 2.4 : Faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması (Sharma, 2009).

Faz değiştiren malzemeler (FDM), gizli ısı ile depolama yönteminde kullanılan malzemelere verilen isimdir. FDM, hal değiştirdiği sırada termal enerji transferi gerçekleşir ve bu transfer sırasında sıcaklık değişimi, duyulur ısı transferinden farklı olarak neredeyse sabit kalır.

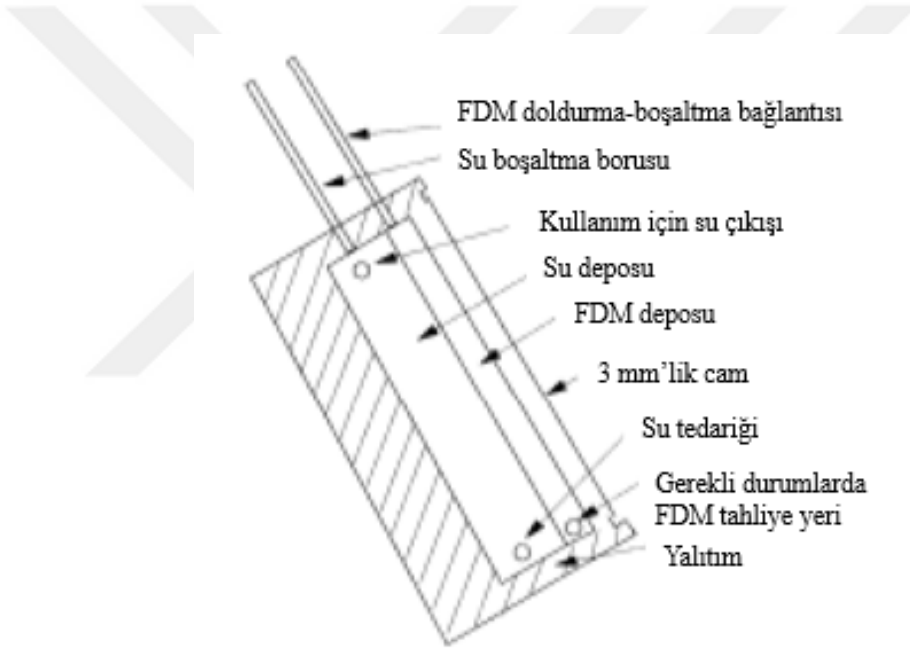
Şekil 2.5'ten görülebileceği gibi katıdan sıvıya faz geçişi gerçekleştiğinde gereken ısının enerjisi, sıvıdan gaz faza geçmek için gereken ısıdan azdır. Ancak; sıvıdan gaz faza geçişte özkütle değişiminin fazla olması, kazan ve kondenserlerin birçok yardımcı ekipman gerektirmesi gibi olumsuz koşullara sahip olduklarından dolayı sıvı-gaz FDM'ler, katı-sıvı FDM'lere göre tercih edilmezler (Fleischer, 2015).



Şekil 2.5 : Isınan malzemenin sıcaklık-enerji diyagramı (Fleischer, 2015 'ten adapte edilmiştir).

Gizli ısı depolama sistemi ısı kaynağının sıcaklığıyla ısıyı alan nesnenin sıcaklığı arasında çok az bir fark olduğunda bile duyulur ısı yöntemine oranla daha yüksek oranda enerjiyi depolama kapasitesine sahiptir. Bu sebeple özellikle güneş enerjisi sistemleri için oldukça uygun bir seçimdir (Mohamed, 2017).

Kürklü ve arkadaşları (2002), paraffin mumu kullanarak yeni bir su-FDM güneş kollektörü geliştirmişlerdir (Şekil 2.6'da gösterilmiştir). Bu kollektörün birleşik iki blümünün biri su ile, diğeri ise paraffin mumu ile doldurulmuştur. Yüksek güneş ışınımı olan bir gün için sonuçlar incelendiğinde su sıcaklığının 55°C'nin üzerinde, gece boyunca da 30°C'nin üzerinde seyrettiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu da Türkiye'de kullanımda olan sistemlere göre hem maliyet hem de verimlilik açısından uygun bir alternatif olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.6 : Su-FDM güneş kollektörü sistemi (Kürklü, 2002).

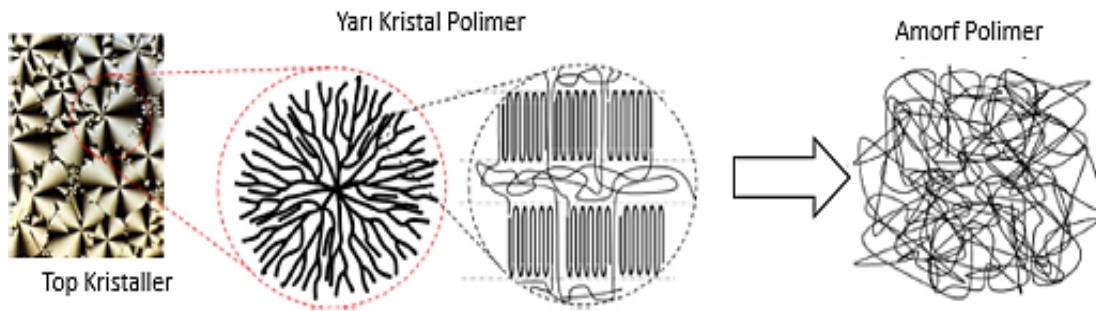
Sarı ve Biçer (2012) yaptıkları çalışmada galaktitol hekza miristat ve galaktitol hekza laurat esterlerini Fischer esterleşme reaksiyonu prensibine göre sentezlemiş ve esterleri diyatomit, perlit ve vermikülit gözenekli ağlarına emdirerek kompozit yapılar oluşturmuşlardır. Bu yeni FDM'lerin yapı malzemesi kompoziti olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Oluşturulan FDM'lere ait erime sıcaklıklarının 39-46°C arasında ve gizli ısı değerlerinin de 61-121 J/g arasında olduğunu ortaya koymuşlardır. Hazırlanan kompozitlerin, iyi enerji depolama özellikleri, ısıl güvenilirliği ve ısıl iletkenlikleri nedeniyle güneş alan ısıtma ve soğutma uygulamaları için umut verici FDM'ler olabileceği sonucuna varmışlardır.

Chalco-Sandoval ve arkadaşları (2015) da gıda süpersoğutma uygulamalarında kullanılmak üzere $-1,5^{\circ}\text{C}$ faz değişim sıcaklığına sahip, iki paraffin mumunun karışımından oluşan ve ağırlıkça %54 Rubitherm RT4, %46 Rubitherm RT-4 içeren FDM'yi; polikaprolakton, polistiren ve yüksek etkili polistiren matrisleriyle kapsüllemiştir. Sonuç olarak super soğutma uygulamalarında kullanılmak üzere polikaprolakton matrisinin daha yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Kissock ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, duvarlara ticari FDM'lerden biri olan %30'luk paraffin (K18) emdirilerek, FDM'li ve FDM'siz duvarların termal özellikleri 14 gün boyu kaydedilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu FDM'li olan kısımların FDM'siz olan kısımlara oranla sıcaklık değerinin 10°C daha az olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Katı-katı

Katı-katı FDM'ler kristal ya da yarı kristal fazdan ile başka amorf katı, kristal ya da yarı kristal faz arası tersinir faz geçişi ile ısının absorbe edilmesi ya da salınması prensibi ile çalışır. Katı-sıvı FDM'lerden farklı olarak belirli sıcaklık aralığında katı kütle özelliklerini tutarlar. Bu sebeple katı hal FDM'leri olarak da adlandırılırlar (Muntasell, 1991). Kristal yapıdaki katı-katı faz değiştiren polimer bir malzemenin, sırasıyla yarı kristal yapıya ve amorf yapıya faz değişimini görselleştiren şema, Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Yarı kristal katı-katı FDM'lerin faz değişiminin şematik gösterimi (Fallahi, 2017).

Katı-sıvı FDM'ler daha etkili bir depolama sağlayabilmek gibi birçok avantaja sahipken; korozif olabilmeleri, enkapsülasyon ihtiyacı duymaları gibi dezavantajları sebebiyle kullanılmadığında düşük hacim değişimi ve akmama avantajlarına sahip

katı-katı FDM'ler alternatif olarak kullanılabilirler. Özellikle akma problemi nedeniyle enkapsülasyon gerektiren sistem maliyetini arttırdıkları için güneş enerji sistemlerinde katı-sıvı FDM'ler yerine kullanılabilirler (Pielichowska ve Pielichowski, 2014; Bayon, 2019).

Katı-katı FDM'ler; polimerik, organik, organometalik ve inorganik olmak üzere dört ana malzeme tipinden oluşur. Organik ve polimerik olanlar yaygın kullanılan, kolay temin edilebilen, düşük maliyetli olduklarından ticari kullanıma uygun olan türlerdir. Organometalik olanlar daha karmaşık sentetik yapılar olduklarından kütle başına maliyetleri daha fazladır, bu yüzden ticari amaçlar için kullanıma çok uygun değildirler. İnorganik olanlar ise metalik alaşımlardan türetilirler, optimize edilerek kullanıldıklarında ek işlemler yapılacağından fazladan maliyete sebep olabilirler, bu sebeple her alanda kullanıma uygun değildirler.

Fallahi ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada polimerik, organik, inorganik ve organometalik malzemeleri çeşitli kimyasal, fiziksel ve termal özellikleri baz alarak kıyaslamış ve Çizelge 2.4'te yer alan sonuçlara ulaşmışlardır.

Çizelge 2.4 : Farklı katı-katı FDM'lerin özelliklerinin kıyaslanması.

Özellik	Polimerik	Organik	Organometalik	İnorganik
Dönüşüm Sıc.(°C)	11-65	25-190	32-160	680-988
Entalpi(J/g)	10-205	15-270	62-154	34-56
Termal İletkenlik	Zayıf	Zayıf	İyi	Çok İyi
Kimyasal-Termal Stabilite	İyi	İyi	İyi	Çok İyi
Hacim değişimi	Orta	Orta	Çok İyi	Çok İyi
Toksik Olmama	İyi	İyi	Zayıf	Çok İyi

Thibault (2019) yaptığı çalışmada farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikol (PEG), hekzametilen diizosiyonat (HMDI) ve gliserol (çapraz bağlı PU için) kullanarak katı-katı FDM olarak kullanılmak üzere lineer poliüretan (PUL) ve çapraz bağlı poliüretan (PUX) sentezlemiştir. Reaksiyonlar katalizör ya da solvent olmadan gerçekleştirilmiştir. Üretilen FDM'lerin gizli ısıları 79-108 J/g ve faz değişim sıcaklıkları da 22-50°C olarak elde edilmiştir. Yüksek moleküler ağırlıklı PEG'lerin ve uzun polimer zincirlerinin hem kristal boyutunu artırdığı hem gizli ısıyı artırdığı hem de faz değişim sıcaklığını artırdığı sonucuna varmıştır. Ayrıca PU katı-katı FDM'leri yaklaşık 290°C'de bozunduğu için termal olarak yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olduklarını ve geniş kullanım alanlarında kullanılabilirliklerini ortaya

koymuştur. Çapraz bağlı poliüretanların lineer poliüretanlara oranla çok küçük malzeme boyutlarına kadar küçültülebildiği için kompozit malzeme olarak kullanılabilirliği de çıkan sonuçlar arasındadır.

Zhou ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada poliüretan bazlı katı-katı faz değiştirme malzemeleri polietilen glikol (PEG) ve heksametilen diizosiyanat biüret (HDIB) kullanılarak sentezlenmiş ve haloysit nanotüplerin (HNT) bu sistem üzerindeki etkisi araştırılmıştır. HNT'ler HDIB ile sinerji içerisinde çapraz bağlanma maddesi olarak kullanılmıştır. HNT, sistemi PEG'in erime sıcaklığından (40°C) daha yüksek bir sıcaklıkta bile sızıntısı olmayan termal olarak kararlı bir sistem haline getirdiği ve sistemin gizli ısısını 86,8 J/g'dan 118,7 J/g'a arttırıcı özellikler geliştirdiği bulunmuştur.

Poliüretan bazlı bazı FDM'lerin erime sıcaklıkları ve entalpi değerleri Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Poliüretan bazlı katı-katı FDM'lerin termal özellikleri.

Poliol	İzosiyanat	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Referans
PEG 6000	2,4-TDI	67	125	(Cao ve Liu, 2007)
PEG 10000	MDI	59	153	(Su ve Liu, 2006)
PEG 1000	HMDI	19	109	(Alkan, 2012)
PEG 6000	IPDI	58	166	(Alkan, 2012)
PEG 6000	TDI	57	161	(Alkan, 2012)
PEG 10000	IPDI	59	169	(Alkan, 2012)
PEG 6000	MDI	56	137	(Xi, 2012)

Li ve arkadaşlarının (1999) yaptığı çalışmada bis(n-alkilamonyum)tetraklorometalat (II) $(n-C_nH_{2n+1}NH_3)_2MCl_4$ n=10, 12, 16 ve M=Cu, Zn, Hg, Mn, Co, Ni) sentezlenmiş ve DSC ve IR analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmesi sağlanmıştır. Analizler sonucu C_nMn , C_nCo , C_nZn , C_nCu potansiyel termal enerji depolama malzemesi olmak için uygun olarak belirlenirken, C_nNi , düşük termal stabilitesi nedeniyle; C_nCd ve C_nHg ise düşük gizli ısı değerleri nedeniyle termal enerji depolamada kullanılmaya uygun olmayan malzemeler olarak belirlenmiştir.

Katı-katı faz değiştiren malzemeler için sık kullanılan bazı malzemelerin termal özelliklerinin (erime sıcaklığı-erime entalpisi) yer aldığı tablo Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 : Katı-katı FDM'lerin termal özellikleri.

FDM	Erime Sıcaklığı(°C)	Erime Entalpisi(J/g)	Referans
C ₁₀ Mn	32,8	70,34	(Li, 1999)
C ₁₀ Cu	33,8-36,9	62,57	(Li, 1999)
C ₁₂ Co	60,7-88	92,89	(Li, 1999)
C ₁₂ Mn	54,1-56,4	80,8	(Li, 1999)
C ₁₆ Mn	73,1-91,0	104,5	(Li, 1999)
C ₁₆ Zn	99,1-160,5	137,5	(Li, 1999)
Pentagliserin	82,0	172,6	(Chandra, 2005; Feng, 2000)
Pentaeritritol	185,0-187,0	289,0-339,5	(Wang, 2000; Chandra, 2005; Yan ve Liang, 2008)
Neopentaglikol	42,0-44,0	110,4-119,1	(Feng, 2000; Chandra, 2005; Yan ve Liang, 2008)
Tris[hidroksimetil] aminometan	132,4-134,5	285,3-295,6	(Wang, 2000; Chandra, 2005; Yan ve Liang, 2008)

Sıvı-gaz

FDM uygulamalarında sıvı-gaz FDM'lerin kullanımı faz dönüşümlerinde büyük hacim değişimleri gerektirmektedir. Bu sebeple depolama sistemlerini karışık hale getirirler ve depolama problemleriyle karşılaşılır. Bu olumsuzluklar sıvı-gaz FDM'lerin kullanımını pratik olmayan bir hale getirdiği için kullanımları tercih edilmemektedir (Abhat, 1983). Bu sebeple sıvı-gaz FDM'lere ait literatür çalışması bulunmamaktadır.

Katı-sıvı

Termal enerji depolamada; su, hidrat tuzları, parafinler, hidrokarbonlar, polimerler ve metal alaşımlar gibi birçok farklı katı-sıvı FDM kullanılabilir. Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere çeşitli termal-kimyasal özelliklere sahip pek çok malzeme çeşidi bulunmaktadır. Katı-sıvı FDM'lere ait ayrıntılı bilgi; Bölüm 3'te anlatılmıştır.



3. KATI-SIVI FDM

Katı depolama malzemesi ısıya maruz kaldığında, faz değişimine ulaşılana kadar malzeme sıcaklığı yükselir. Faz değişim noktasına gelindiğinde katı kütle sabit sıcaklıkta faz değiştirerek erimeye başlar ve sıvı hale geçer. Bu işlemin gerçekleşebilmesi için gereken ısı miktarı gizli erime ısısı olarak adlandırılır (Mohamed, 2017).

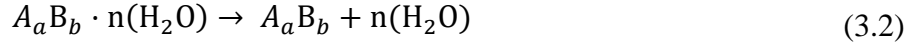
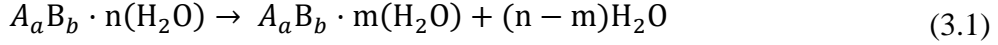
Hem erime hem de katılaşma prosesinde sıcaklığın neredeyse sabit kalıyor olması, yüksek ısı depolama yeteneğine sahip olmaları, faz geçişleri arasında küçük hacim değişimine uğramaları gibi avantajları nedeniyle birçok farklı alanda kullanıma uygundur.

3.1 İnorganik Faz Değiştiren Malzemeler

İnorganik FDM'ler yüksek ısı depolama kapasitesi, yüksek termal kondaktivite özellikleri nedeniyle kullanım avantajı sağlayan malzemelerdir. İnorganik faz değiştiren malzemeler; metallere-metal alaşımları ve hidrat tuzları olmak üzere iki farklı çeşide ayrılırlar.

3.1.1 Hidrat tuzları

Hidrat tuzları genel olarak $A_aB_b \cdot n$ (H_2O) olarak ifade edilebilen ve kristalleşme suyu içeren yapılardır. Formüldeki A_aB_b metal karbonat, nitrit, asetat, sülfat ya da kloridi ifade ederken, n ise yapının barındırdığı su molekülü sayısını ifade eder. Faz değişimi süresince hidrat tuzu, zayıf bir bağla bağlandığı su moleküllerinin bir kısmını ya da tamamını kaybedip suda çözündüğünde gizli ısı adsorbe edilir. Bu durumun tersi söz konusu olduğunda da gizli ısı salıverilir. Hidrat tuzlarının su molekülünü kaybetmesi durumu aşağıda yer alan (3.1) ve (3.2) numaralı denklemlerde gösterilmiştir. Denklem (3.1), su molekülünden tamamen ayrılmış hidrat tuzunu ifade ederken, denklem (3.2) ise, su molekülünün bir kısmını kaybetmiş olan hidrat tuzunu ifade etmektedir. (Mohamed, 2017).



Hidrat tuzları; ucuz olmaları, kolay bulunabilmeleri, uygun erime sıcaklığına sahip olmalarından dolayı potansiyel FDM olarak düşünülebilecek uygun özelliklere sahiptirler (Çizelge 3.1’de bazı hidrat tuzları örneklendirilmiştir). Ancak bunun yanında tercih edilmelerini zorlaştıracak birçok olumsuz özellikleri de mevcuttur. Bu özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- 1) Hidrat tuzları ile ilgili yaşanan en büyük problemlerden biri, hidrat kristallerinin erime noktasında hidrat ve su olarak parçalandığında açığa çıkan n mol suyun, bir mol susuz hidratı çözmek için yeterli olmaması durumunda aşırı doymuş çözelti oluşması ve katı tuz külesinin konteynır dibine çökmesidir. Tersinir işlem gerçekleşemez ve su, dipteki susuz hidratla birleşemez, onu çözemez. Bu sebeple her şarj-deşarj döngüsünde hidrat tuzu miktarı zamanla azalır (Sharma, 2009; Mohamed, 2017).
- 2) Hidrat tuzları için bir başka ana problem ise aşırı soğuma özellikleridir. Çoğu tuz hidratı, kristalleşme başlamadan önce sıvının aşırı soğumasına neden olan zayıf çekirdeklenme özelliklerine sahiptir. Aşırı soğuma nedeniyle belirlenmiş donma noktasında kristalleşme başlayamaz. Bu sorunun çözümü için, kristal oluşumunu başlatan çekirdeklenmeyi sağlayan çekirdeklenme ajanı sisteme eklenebilir (Rathod ve Banerjee, 2013; Mohamed, 2017).
- 3) Faz dönüşümü sırasında hacim değişime uğrayabilirler. Yapılan bazı çalışmalar bu hacim değişiminin %10’ lara çıkabildiğini gösterdiğinden FDM olarak seçilirken dikkatle araştırılması gereken özelliklerindedir (Kong, 2009; Kenisarin, 2010).
- 4) Düşük termal iletkenlik özelliklerine sahiptirler. Bu duruma çözüm olarak 2 farklı konsept mevcuttur. Birincisi; ısı transfer alanını genişletmek, diğeri ise yüksek termal kondaktiviteye sahip kompozit malzeme kullanılarak FDM’nin ısı özelliklerini geliştirmektir (Mohamed, 2017).

Hidrat tuzları erime davranışlarına göre; uyumlu, uyumsuz ve yarı uyumlu olmak üzere üç farklı tipte sınıflandırılabilirler:

- I. Uyumlu erime; hidrat kristalleri erime noktasında susuz hidrat ve su olarak parçalandığında, susuz hidratın hidrasyon suyunda tamamen çözünebildiği durumlardır.
- II. Uyumsuz erime; hidrat kristalleri erime noktasında susuz hidrat ve su olarak parçalandığında, susuz hidratın hidrasyon suyunda sadece kısmen çözünebildiği durumlardır.
- III. Yarı uyumlu erime; erime süreci boyunca katı ve sıvı fazların farklı kompozisyonlarda dengede olduğu durumdur. Hidrat tuzunun, su kaybederek daha az hidrasyon suyu içeren hidrat tuzuna (susuz tuz) dönüşümü söz konusudur (Sharma, 2009; Pielichowska ve Pielichowski, 2014).

Çizelge 3.1: Hidrat tuzlarının erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma, 2009).

Malzeme	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
$\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	29,8	174
$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,0	296
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30,0	189
$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	33,0	173
$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,0	105
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,0	223
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40,7	170
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,0	153
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	64,3	273
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	72,0	155

3.1.2 Metaller-metal alaşımları

Düşük erime ısıları metaller ve ötektik metaller bu sınıfa girmektedir. Birim ağırlık başına düşen füzyon ısıları miktarlarının azlığı, metal ve metal alaşımlarının FDM olarak kullanılmasını sınırlandırmıştır. Ancak hidrat tuzlarının sahip olduğu olumsuz özellikler nedeniyle; metaller ve metalik alaşımlar, FDM uygulamaları için aday olarak düşünülebilmektedir.

Diğer FDM'lere kıyasla metalik FDM'ler yüksek termal iletkenlik değerleri nedeniyle dolgu malzemesi ya da iletkenlik artırıcı malzeme gerektirmez ve ekstra maliyete sebep olmazlar. Düşük spesifik ısı, düşük buhar basıncı, hacim başına düşen yüksek füzyon ısıları, yüksek termal stabilite ve çevrim performansı özelliklerine sahiptirler (Liu, 2012; Mohamed, 2017).

Birchenall ve Riechman (1980) ötektik metal alaşımları üzerine yaptıkları çalışmada; Al, Cu, Mg, Si ve Zn'nin ikili- üçlü alaşım kombinasyonlarından Si ve Al bakımından zengin olan alaşımların kütle ve hacim bazında en iyi ısı depolama yoğunluğuna sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Yıllar sonra Khare ve arkadaşları (2012) da benzer metallere yaptıkları çalışmalarda %88 Al ve %12 Si içeren alaşımın çevresel açıdan da en uygun olan ve en az CO₂ salınımı yaratan alaşım olduğunu kanıtlamışlardır.

Literatürde yer alan bazı metalik FDM'lere ait erime noktası ve gizli ısı değerleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2: Metal/metal alaşımlarının erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma, 2009).

Malzeme	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
Galyum	30,0	80,3
Bi-Cd Ötektik Karışımı	61,0	25,0
Bi-Pb-Sn-Cd Alaşımı(Cerrobend)	70,0	32,6
Bi-Pb-In Ötektik Karışımı	70,0	29,0
Bi-Pb Ötektik Karışımı	125	-

3.2 Organik Faz Değiştiren Malzemeler

Organik FDM'ler faz ayrımı olmadan (uyumlu erime ile) tekrar tekrar eriyip donabilme özelliğine sahiptir. Çok az miktarda aşırı soğuyarak ya da hiç aşırı soğuma gerçekleşmeden kristallenebilirler ve genelde korozif değildirler. Parafinler ve paraffin olmayanlar olmak üzere iki farklı çeşide ayrılırlar (Sharma, 2009).

3.2.1 Parafinler

Parafinler genellikle düz zincirli n-alkanların (C_nH_{2n+2}) birleşmesiyle oluşturulan yapılardır. Bu nedenle doymuş hidrakerbon ailesinin üyelerine benzer özellikler gösterirler. Dar bir sıcaklık aralığında dahi yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahiptirler. Parafindeki (CH₃)- zincirinin kristallenmesi ile yüksek miktarda gizli ısı açığa çıkar. Zincir uzunluğu arttıkça erime noktası da füzyon ısı da buna bağlı olarak artış gösterir (Sharma, 2009).

C₅-C₁₀ arası karbon sayısı içeren parafinler sıvı fazda, bu karbon sayılarının dışında karbon sayısına sahip olan parafinler ise paraffin mumu adı verilen katı fazda bulunurlar. Parafin mumları ticari olarak en sık kullanılan organik FDM grubudur (Garg, 1985).

Parafinler; kolay bulunabilen, çevreye zarar vermeyen, korozif olmadıkları için metal kaplarla birlikte kullanılabilen, inert, faz değişimlerinde küçük hacim değişikliği gösteren, 500°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kimyasal olarak stabil olan yapılardır

(Gong ve Mujumdar, 1996; Velraj, 1999; Sharma, 2009). Bazı parafinler ve özellikleri Çizelge 3.3'te listelenmiştir.

Çizelge 3.3: Parafinler ve özellikleri.

İçerdikleri Karbon Atomu Sayısı	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)	Referans
14	5,5	228,0	(Sharma, 2009)
15	10,0	205,0	(Sharma, 2009)
16	16,7	237,1	(Sharma, 2009)
17	21,7	213,0	(Sharma, 2009)
18	28,0	244,0	(Sharma, 2009)
19	32,0	222,0	(Sharma, 2009)
20	36,7	246,0	(Sharma, 2009)
21	40,2	200,0	(Sharma, 2009)
Eritritol	118,0	340,0	(Mehling ve Cabeza, 2008)
HDPE	100,0-150,0	200,0	(Mehling ve Cabeza, 2008)

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ticari parafinler, parafin mumları ve saf parafinlerin 1000-2000 erime-donma döngüsünden sonra bile stabil özelliklere sahip olduğu ve düzenli bir bozulma görülmediği gözlemlenmiştir (Akgün, 2007).

Bunun yanında; maliyetli olabilme, düşük ısıl iletkenlik değerine sahip olma, ve plastik konteynırlarla kullanılamama gibi olumsuz özellikleri de bulunmaktadır.

Düşük olan ısıl iletkenlik değerlerini arttırabilmek için geniş yüzey alanı gerektirirler. Geniş yüzey alanları da sıvı-katı fazları arasında faz değişimi yaşanırken şarj ve deşarj hızlarının azalmasına neden olur.

Plastik konteynırlar ile kullanımlarını gerektiren durumlarda, kimyasal olarak benzer yapıda bulduklarından dolayı sızıtı ya da polimerlerin yumuşaması riski ile karşılaşılır (Sharma, 2009; Pielichowska ve Pielichowski, 2014).

3.2.2 Parafin olmayanlar

Parafin olmayan organik FDM'ler özellik bakımından yüksek çeşitliliği bulunan ve bol bulunan FDM'lerdir. Bu organik malzemeler yağ asitleri, ester, alkol, glikol vb. malzemeleri içerirler. Çeşitlilikleri ve özellikleri nedeniyle FDM'ler içindeki en büyük gruptur (Sharma, 2009).

Genel olarak yüksek füzyon ısısı, yanıcı olmama, düşük termal iletkenlik, düşük alev alma noktası ve yüksek sıcaklıklarda stabil olmama gibi çeşitli özellikleri bulunmaktadır. Paraffin olmayan malzemelerin bazılarının özellikleri Çizelge 3.4'te örneklendirilmiştir.

Çizelge 3.4: Parafin olmayan organik FDM'ler ve özellikleri (Sharma, 2009).

Malzeme	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
Formik asit	7,8	247,0
Kaprilik asit	16,3	149,0
Gliserin	17,9	198,7
Fenol	41,0	120,0
Hipofosforik asit	55,0	213,0
Glikolik asit	63,0	109,0
Heptadekanon	41,0	201,2
Balmumu	61,8	177,0

Yağ asitleri, istenilen faz değişim sıcaklıklarında olmaları, yüksek füzyon ısısına sahip olmalarından dolayı paraffin olmayan malzemeler arasında en gelecek vaadeden gruptur. Bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilebildikleri için hem ilerde yakıt kaynaklarının tükenmesi söz konusu olduğunda tedarikte bir sıkıntı yaratmayacağından hem de kolay elde edilebilme özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir (Rathod ve Banerjee, 2013).

Abhat ve Malatidis (1981), 61,2°C erime noktasına sahip palmitik asit ve 43,5 °C erime noktasına sahip laurik asit ile yaptıkları çalışmada 120 termal döngü sonrasında çok az miktarda aşırı soğuma gözlemlenmiştir. Bu da yağ asitlerinin FDM olarak kullanılabilirliklerine dair kanıt olmuştur.

Sarı ve Kaygusuz (2003) da %90-95 saflıktaki endüstriyel yağ asitleriyle(stearik, palmitik, laurik, miristik asit) benzer bir çalışma yapmış ve 40-410-700-910 termal döngü sonrası malzemelerin termal özelliklerini analiz etmişlerdir. Analiz sonucunda 700 ve 910 döngü sonrası stearik ve laurik asitin termal özelliklerinde düşme gözlemlenmiş, ancak palmitik ve miristik asitin uzun dönemli güneş enerjisi sistemlerine uygun olabileceği sonucuna varmışlardır.

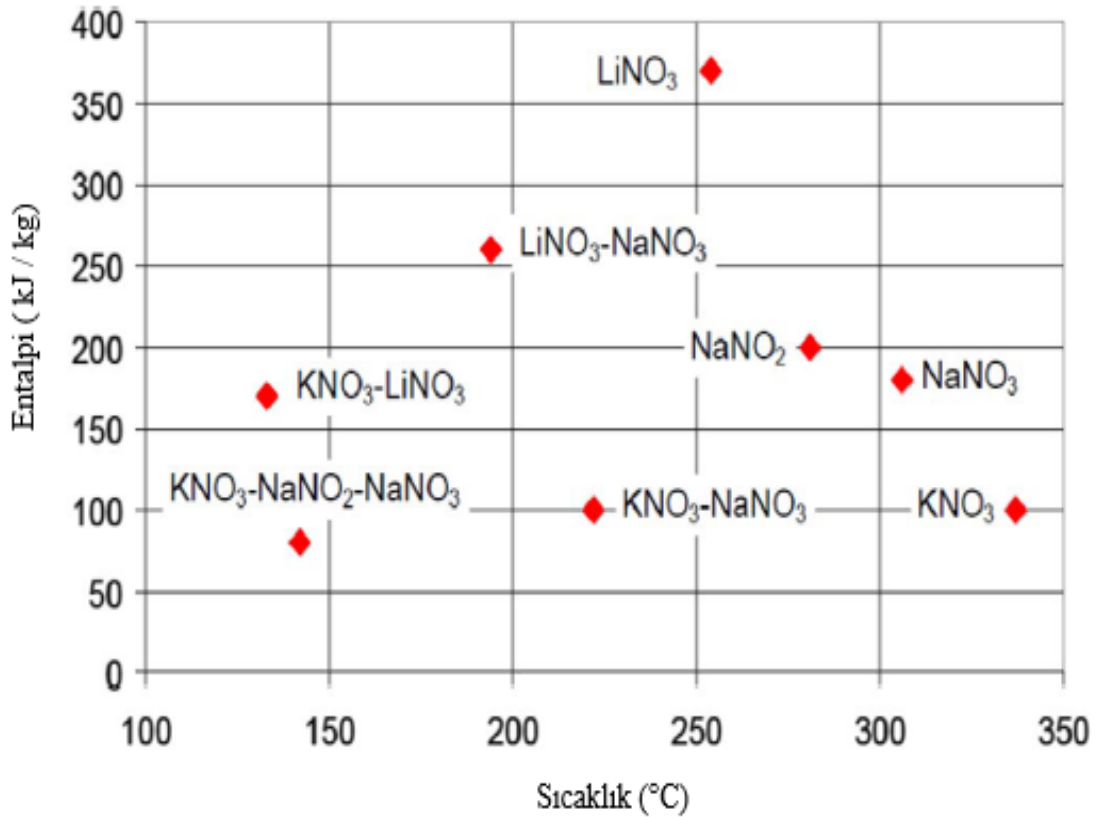
Bir diğer parafin olmayan malzeme grubunda yer alan yağ asidi esterleri, parafin bazlı FDM'ler ve yağ asidi bazlı FDM'ler ile kıyaslandığında, birim kütle başına daha fazla enerji depolama kapasitesine, daha az kokuya ve asidik fonksiyonel gruplar olmadığından daha az aşındırıcıdır (Pielichowska ve Pielichowski, 2014).

3.3 Ötektik Faz Değişiren Malzemeler

Ötektik malzemeler, her biri uyumlu erime özelliğine sahip olan (faz ayrımına uğramayan) ve eş zamanlı donma-erime özelliği gösteren iki ya da daha fazla komponentin bir araya gelmesi ile oluşturulan malzemelerdir (Sharma, 2009). Tek bir malzeme gibi hareket ederler. Çizelge 3.5’te bazı ötektik malzemeler ve özellikleri yer almaktadır.

Ötektik karışımlar, kendini oluşturan malzemelerin minimum erime kombinasyonunda oluşturulurlar. Şekil 3.1’deki grafikten bazı ötektik malzemeler için bu durum izlenilebilir.

Termal enerji depolama sistemleri için istenilen erime sıcaklığında ötektik karışım hazırlamak mümkündür. Ancak termal enerji uygulamalarında bu malzemelerin kullanımını yeni olduğundan termo-fiziksel özellikleriyle ilgili limitli bilgi bulunmaktadır. Uzun zaman önce çalışılan bazı kaynaklara ait termal stabilite bilgisi bulunmaktadır. Yeni ötektiklerin uygulanabilirliği ile ilgili araştırma yapılmalıdır (Rathod ve Banerjee, 2013).



Şekil 3.1 : Ötektik karışımların ve karışımı oluşturan malzemelerin entalpi-sıcaklık grafiği (Mohammed, 2017)

Çizelge 3.5: Organik-inorganik ötektik malzemeler ve özellikleri (Sharma, 2009).

Malzeme	Karışım Oranı (%)	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 + 55	14,7	140,0
Trietilolethan+su+üre	38,5 + 31,5 + 30	13,4	160,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58,7 + 41,3	59	132,2
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59 + 41	66	168,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	61,5 + 38,5	52	125,5
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	34 + 66	24	147,7
Naftalin+benzoik asit	67,1 + 32,9	67	123,4

3.3.1 Organik ötektikler

Organik bileşenlerin birleşmesiyle oluşan ötektik yapılar. Organik ötektikler ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları ve sonuçları şu şekildedir:

- Jotshi ve arkadaşları (1998), amonyum şapı/amonyum nitrat (erime noktası: 53°C, donma noktası: 48°C) ötektiğinin termal döngü sorası davranışlarını incelemiştir. 1100 termal döngü sonrasında entalpi değişiminin başlangıç değerinden sadece %5 daha az olduğu sonucuna varmışlardır.
- Dimaano ve Escoto (1998), molce %65 kaprik asit-%35 laurik asit ötektiği ile çalışmış ve 120 termal döngü sonrasında aşırı soğuma olmadığını, büyük bir hacim değişimi olmadığını ve malzemenin bozunmadığını ortaya koymuşlardır.
- Sari ve arkadaşları (2010) Fischer esterleşmesi ile oluşturdukları gliseroltrimiristat, gliseroltripalmitat ve gliseroltristearat yağ asidi esterlerini 1000 termal döngü sonunda gözlemlemiş, esterlerin kimyasal yapısında görülen herhangi bir bozulma olmadığı sonucuna varmıştır.

3.3.2 İnorganik ötektikler

İnorganik bileşenlerin birleşmesiyle oluşurlar. İnorganik ötektiklerin çoğu hidrat tuzlarından oluştuğu için tuz bazlı ötektik olarak da adlandırılırlar. İnorganik ötektikler ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları ve sonuçları şu şekildedir:

- Kimura ve Kai(1985), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (molce %80) + $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (molce %20); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ağırlıkça %93) + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ağırlıkça %5) +

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ağırlıkça %2); $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (ağırlıkça %96) + NH_4NO_3 (ağırlıkça %2) + NH_4Br (ağırlıkça %2); $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (ağırlıkça %96) + KNO_3 (ağırlıkça %2) + KBr (ağırlıkça %2) olmak üzere 4 adet örnek hazırlamışlardır. 1000 termal döngü sonrasında inorganik ötektiklerin hiçbirinin erime noktalarında ve gizli ısılarında ciddi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

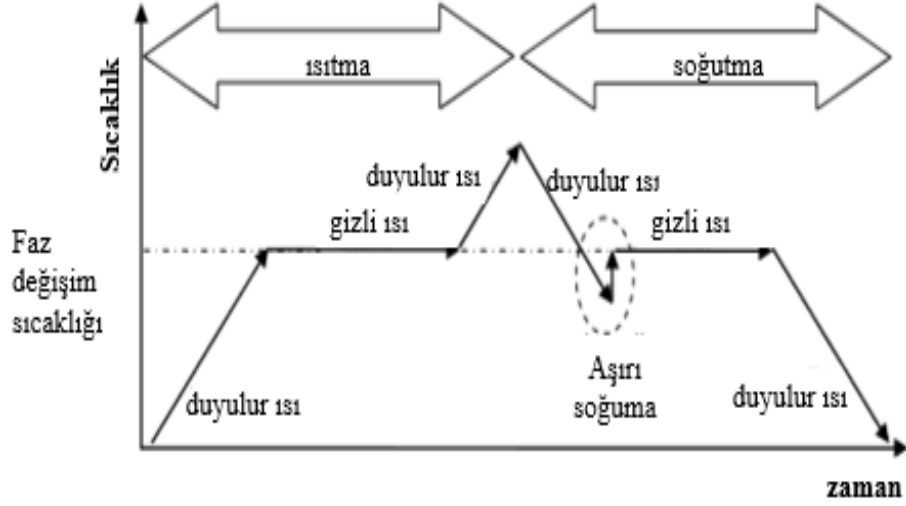
- Nagano ve arkadaşları (2004) magnezyum nitrat heksahidrat (ağırlıkça %93) ve magnezyum klorit heksahidrat (ağırlıkça %7) karışımı oluşturmuşlar ve 1000 termal döngü sonrası davranışlarını gözlemlenmiştir. Onlar da erime noktalarında ve gizli ısılarında ciddi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

3.4 Katı-Sıvı FDM'lerin Fiziksel, Teknik ve Ekonomik Gereklilikleri

Katı-sıvı faz değiştiren malzemelere ait en önemli iki beklenti uygun faz değişim sıcaklığına ve yüksek erime entalpisine sahip olmalarıdır. Ancak bunun dışında farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi için gerekli olan başka gereklilikleri de mevcuttur. Bu gereklilikler; fiziksel, teknik ve ekonomik gereklilikler olarak gruplandırılabilir.

- Fiziksel gereklilikler:
 - İstenilen sıcaklıklarda ısının depolandığından ya da salıverildiğinden emin olmak için uygun faz değişim sıcaklığı,
 - Yüksek faz değişim entalpsi,
 - Malzemenin birçok kez kullanılmasını kolaylaştırmak için döngü stabilitesi,
 - İyi termal iletkenlik özelliği.
 - Erimenin ve katılaşma prosesinin dar sıcaklık aralığında gerçekleştiğinden emin olmak için az miktarda aşırı soğuma,

Aşırı soğuma; bir malzeme katılaşmaya ve ısıyı serbest bırakmaya başlayana kadar erime sıcaklığının oldukça altında bir sıcaklığa ulaşılması gerektiğidir (Şekil 3.2'de bir malzemenin aşırı soğuma davranışını gösteren grafik bulunmaktadır). Bu sıcaklığa ulaşılmazsa, faz değiştiren malzeme hiç katılaşamaz ve sadece duyulur ısı depolar, gizli ısı depolayamaz.



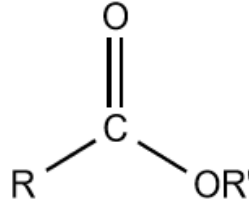
Şekil 3.2 : Bir malzemenin aşırı soğuma davranışı grafiği (Mehling ve Cabeza, 2008)

- Depolamanın yapısına bağlı olan teknik gereklilikler:
 - Mekanik olarak mukavemetli konteynır gereksinimini engellemek için düşük buhar basıncı ve düşük hacim değişimi,
 - Dış etkenlerden etkilenmenin en aza indirilmesi için kimyasal stabilite,
 - Konteynırın kullanım ömrünün kısalması için diğer malzemelerle uygunluk,
 - Yanıcı, toksik vb. malzeme olmama.
- Ekonomik gereklilikler:
 - Diğer termal enerji depolama yöntemlerinde kullanılan malzemelerle rekabet edebilmek için düşük maliyetli olma,
 - Ekonomik ve çevresel açıdan uyumlu olması için iyi çevrim özelliği gösterebilme ve tekrar tekrar kullanılabilme (Mehling ve Cabeza, 2008).

4. YAĞ ASİDİ ESTERLERİ

4.1 Esterleşme ve Yağ Asidi Esterleri

Esterler alkol ve karboksilik asitin birleşmesinden elde edilen yapılardır. Esterleşme reaksiyonunda, karboksilik asitin (R-COOH) içerdiği hidrojen, alkoldeki (R-OH) hidrojenle birleşerek su ve esteri oluşturur (Markley, 1961). Esterin genel yapısı Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 : Ester genel yapısı (Url-2).

Yağ asidi esterleri yenilenebilir kaynaklar olan bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilir. Bu da çevreye zarar vermeden ekolojik olarak ve kesintiye uğramadan yağ asidi üretebilmeyi mümkün kılar (Feldman, 1995).

Yağ asidi esterleri paraffin ve paraffin mumlarının aksine dar bir sıcaklık aralığında katı-sıvı geçişi gösteren malzemelerdir. Ya az miktarda aşırı soğumaya uğrarlar, ya da hiç aşırı soğuma göstermezler. Birçok inorganik tuz karışımına benzer olarak ötektik özellik gösterirler (Pielichowska ve Pielichowski, 2014).

Çoğu yağ asidi esterleri; termofiziksel özellikleri, ticari olarak rahatça bulunabilmeleri ve çevreye duyarlı olmaları özellikleri dolayısıyla plastik, kozmetik, tekstil vb. birçok endüstride kullanılan malzemelerdir (Karaipekli ve Sarı, 2011).

Sarı ve arkadaşları (2010) tarafından alkol olarak gliserol, asit olarak da miristik, palmitik ve stearik asit kullanılarak Fischer esterleşme reaksiyonuna göre ester sentezlenmiştir (Çizelge 4.1'de esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir). Yapılan termal ve kimyasal analizler sonucunda esterlerin erime sıcaklıkları 31-63°C arasında,

faz değişim entalpileri ise 149-185 J/g olarak belirlenmiştir. 1000 termal döngü sonrasında esterlerin yapısında herhangi bir bozulma gözlenmemiş, yüksek sıcaklıklara kadar termal olarak kararlı durumda kaldıkları tespit edilmiştir. Termal enerji depolamada FDM olarak kullanılacakları öngörülmüştür (Sari, 2010).

Çizelge 4.1 : Gliserol esterlerinin termal özellikleri.

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Referans
Gliserol trimiristat	31,96	154,3	(Sari, 2010)
Gliserol tripalmitat	58,50	185,9	(Sari, 2010)
Gliserol tristearat	63,45	149,4	(Sari, 2010)

Aydın(2013), BASF tarafından üretilen yağ asidi esteri bazlı ve kozmetik, kişisel bakım alanlarında kullanılan 3 adet ticari ürünün enerji depolama alanında kullanılabilirliğini araştırmak üzere termal özelliklerini ve karakterizasyonunu yapmıştır(Çizelge 4.2’de esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir). Ticari olarak Cutina EGMS, Cutina AGS ve Cutina CP olarak adlandırılan ürünler için DSC, TGA, GC-MS, FT-IR ve termal döngü analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda farklı bileşimlerdeki mono ve diesterlerden oluşan bu ürünlerin erime ve donma onset sıcaklıkları arasında 4°C’nin altında farklar tespit edilmiştir. Faz değişim sıcaklıkları 44-60°C arasında; faz değişim entalpileri ise 183-214 kJ/kg gözlemlenmiştir. 1000 termal döngü sonrası yapılan incelemelerde kimyasal olarak bozunma gözlemlenmemiştir. Diester bazlı olan Cutina AGS’nin, monoester bazlı olan Cutina EGMS’ye göre daha yüksek dayanıklılık gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak ise bu 3 ürünün düşük sıcaklıkta ısı transferi uygulamalarında kullanılacağı öngörülmüştür.

Çizelge 4.2 : Bazı ticari esterlerin termal özellikleri.

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Referans
Cutina EGMS	52,88	183,60	(Aydın, 2013)
Cutina AGS	59,65	213,08	(Aydın, 2013)
Cutina CP	44,72	203,50	(Aydın, 2013)

Aydın (2012) tarafından başka bir çalışmada ise 1-tetradekanol (miristil alkol), dekandioik asit, dodekandioik asit ve tetradekandioik asit kullanılarak yüksek zincirli

diester sentezi %95-97 oranında yüksek verim oranlarında gerçekleştirilmiştir. İlk defa vakum altında ve katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen bu işlem sonucu elde edilen diesterlerin faz değişim malzemesi olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır (Çizelge 4.3'te esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir).. Yapılan analizler sonucunda faz değişim sıcaklıkları 50-58°C arasında; faz değişim entalpileri ise 200-207 kJ/kg arasında elde edilmiştir. 1000 termal döngü sonrasında malzemelerin termal özelliklerinde %1'in altında değişim gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, miristol alkol ile oluşturulan yeni FDM'lerin düşük sıcaklıktaki faz değişim sistemlerinde uygulanabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.3 : 1-tetradekanol(miristol alkol) esterlerinin termal özellikleri.

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Referans
Ditetradesil-1,10- dekandioat	50,78	202,17	(Aydın, 2012)
Ditetradesil-1,12- dodekandioat	54,88	205,11	(Aydın, 2012)
Ditetradesil-1,14- tetradekandioat	57,36	207,07	(Aydın, 2012)

Aydın ve Okutan (2011) tarafından yapılan bir çalışmada 1-tetradekanol (miristol alkol) ; laurik asit, miristik asit, palmitik asit, stearik asit ve araşidik asit ile yüksek zincirli diester oluşturmak üzere katalizör olmadan reaksiyona sokulmuştur. (Çizelge 4.4'te esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir). Yapılan TGA, DSC, GC-MS ve termal döngü analizlerinden sonra yeni sentezlenen yüksek zincirli esterlerin faz değişim sıcaklıkları 38-50°C arasında, faz değişim entalpileri ise 201-222 kJ/kg arasında elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında miristol alkol ile oluşturulan yeni esterlerin düşük sıcaklıktaki faz değişim sistemleri için FDM olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

Aydın ve Okutan (2011) yaptıkları devam niteliği taşıyan ikinci çalışmalarında, tek sayıda karbon atomu bulunduran 1-tridekanoik, 1-pentadekanoik, 1-heptadekanoik ve 1- nonadekanoik asit kullanarak 1-tetradekanol(miristol alkol)'ün yüksek zincirli diesterlerini katalizörsüz olarak ve vakum altında sentezlemişlerdir (Çizelge 4.4'te esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir). Sentezlenen esterlerin davranışlarını inceleyebilmek için TGA, DSC, GC-MS ve termal döngü analizlerini yapmışlar ve erime noktalarının 40-50°C arasında olduğunu, entalpi değerlerinin ise 200 kJ/kg değerinin üzerinde olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Bu özellikler dikkate alındığında

yeni esterlerin güneş enerjisi sistemleri gibi düşük sıcaklıkta çalışan faz değişim sistemleri için kullanılabilecek alternatif bir malzeme olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.4 : 1-tetradekanol esterlerinin termal özellikleri.

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Referans
Tetradesil dodekanoat	38,05	207,90	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil tetradekanoat	41,60	210,43	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil heksadekananoat	48,03	213,85	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil oktadekananoat	49,58	221,80	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil eikosoanoat	52,84	201,34	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil tridekanoat	40,01	207,89	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil pentadekananoat	45,43	214,81	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesil heptadekananoat	46,68	217,19	(Aydın ve Okutan, 2011)
Tetradesilnonadekananoat	50,19	213,23	(Aydın ve Okutan, 2011)

Aydın A.A. ve Aydın A. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada; 1-heksadekanol(setil alkol) ile karbon sayısı 10 ile 20 arasında olan çift karbon atomu sayılı yağ asitleri kullanılarak yüksek zincirli yağ asidi esteri üretilmiştir (Çizelge 4.5'te esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir).. Bu çalışma, vakum varlığında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Esterlerin kimyasal ve termal davranışlarının belirlenebilmesi için DSC, GC-MS, TGA ve termal döngü analizleri yapılmıştır. Sentezlenen yüksek zincirli esterlerin erime sıcaklıkları 29-60°C arasında, entalpi değerleri ise 186-226 kJ/kg arasında elde edilmiştir. Bu sonuçlar setil alkol ile elde edilen esterleri düşük sıcaklıktaki faz değişim sistemleri için uygun birer malzeme haline getirmiştir. Ayrıca malzemelerin 150°C sıcaklık değerine kadar termal olarak stabil olması onları mikro veya makro kapsülleri ekzotermik faz ayrımı için uygun kılar.

Çizelge 4.5 : 1-heksadekanol esterlerinin termal özellikleri.

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Referans
Hekzadesil dekananoat	29,38	186,36	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)
Hekzadesil dodekanoat	38,24	195,53	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)
Hekzadesil tetradekanoat	49,44	225,23	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)
Hekzadesil heksadekananoat	51,21	217,44	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)
Hekzadesil oktadekananoat	54,63	214,21	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)
Hekzadesil eikosoanoat	59,32	226,47	(Aydın A.A. ve Aydın A., 2012)

Aydın (2013) tarafından yapılan başka bir çalışmada 1-oktadekanol(stearil alkol) karbon sayısı 12 ile 20 arasında olan çift karbon sayılı yağ asitleri ile birlikte ester sentezi reaksiyonuna sokulmuştur (Çizelge 4.6’da esterlerin termal özellikleri özetlenmiştir).. Bu reaksiyon vakum altında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Termo-fiziksel analizler için FT-IR ve termal/kimyasal diğer analizlerin yapılması için ise GC-MS, DSC ve termal döngü analizlerinden faydalanılmıştır. Stearil alkol ile yapılan esterlerin erime sıcaklıkları 42-65°C arasında ve entalpi değerleri de 186-226 kJ/kg değerleri arasında elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yeni esterlerin düşük sıcaklıktaki faz değişim sistemlerinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 4.6 : 1-oktadekanol esterlerinin termal özellikleri.

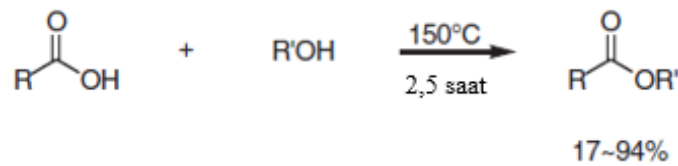
Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Referans
Oktadesil dodekanoat	42,21	201,03	(Aydın, 2013)
Oktadesil tetradekanoat	48,86	203,53	(Aydın, 2013)
Oktadesil heksadekanoat	57,34	219,74	(Aydın, 2013)
Oktadesil oktadekanoat	59,22	214,93	(Aydın, 2013)
Oktadesil eikosanoat	64,96	226,12	(Aydın, 2013)

4.2 Esterleşme Reaksiyonları

4.2.1 Katalizörsüz esterleşme

Alkollerle karboksilik asitlerin reaksiyonu genelde katalizör ile ya da asit altında yapılıyor olsa da katalizörsüz olarak uygulanması daha uygun bir yöntemdir. Ancak uygulamanın yapılabilmesi için yüksek sıcaklık ve basınç koşullarını gerektirir. Reaksiyonun verimi yüksek sıcaklar için daha yüksek olur.

Alkol olarak propanol ya da heksanolün; asit olarak da alifatik karboksilik asitlerin kullanıldığı esterleşme reaksiyonlarında sıcaklık 150°C’de iken düşükten yükseğe doğru artan bir verim elde edilebilirken, 85°C’de sadece %18’lik bir verim elde edilebilir (Şekil 4.2’de reaksiyon gösterilmiştir). Bu da katalizörsüz reaksiyonun ortam koşullarından ne kadar çok etkilenebildiğinin göstergesidir.



Şekil 4.2 : Propanol-heksanolün alifatik karboksilik asitlerle esterleşme reaksiyonu (Magerramov, 1995).

Doğru koşullar sağlandığında katalizörsüz reaksiyon ideal bir yöntemdir, ancak şartlarını doğru şekilde bir araya getirmeyi gerektirir. Her reaktan için uygun bir yöntem olmadığından dolayı bazı asitlerin ve alkollerin doğrudan esterlenmesi son derece zor veya imkansızdır ve reaksiyonun tamamlanması için dolaylı yöntemler kullanılır. Ancak çevresel açıdan uygun bir yöntem olduğundan teknolojik olarak geliştirilmelidir (Magerramov, 1995; Otera ve Nishikido, 2009).

4.2.1.1 Vakum altında katalizörsüz esterleşme

Vakum altında katalizörsüz esterleşme reaksiyonu ilk olarak 1969'da Baykut ve Aydın tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu esterleşme yöntemi geleneksel katalizörlü ve katalizörsüz olarak yapılan esterleşme reaksiyonlarına göre oldukça farklılık göstermektedir.

Baykut ve Aydın yaptıkları çalışmanın başlangıcında önce $TiOSO_4$, H_2SO_4 , $Fe(SO_4)_3$ ve sülfosalisilik asidi katalizör olarak kullanarak reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarında 3 farklı asit / alkol oranında (1:1, 1:1.2, 1:1.5) denemeler yapmışlardır. Bu denemelerden elde ettikleri sonuçlar Çizelge 4.7'de gösterilmektedir. Sonuçlara göre en yüksek verimi sülfosalisilik asiti katalizör olarak kullandıkları denemede yakalamış ve %67,4 oranında bir verim elde etmişlerdir.

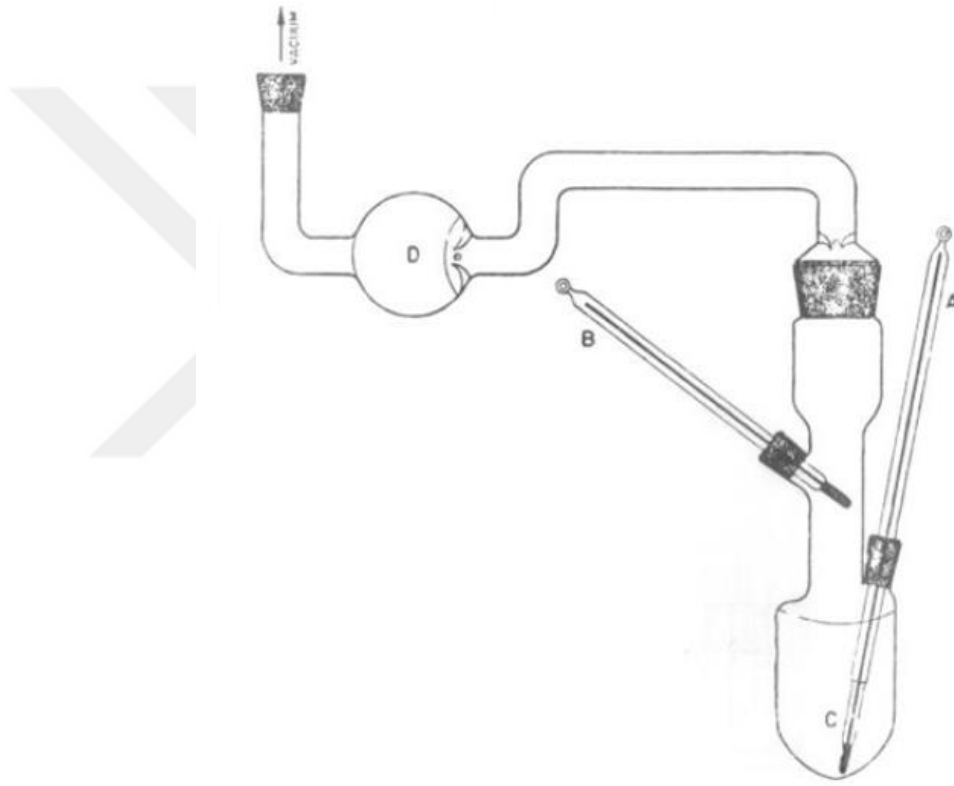
Çizelge 4.7 : Katalizör varlığında yapılan deney sonuçları (Baykut ve Aydın, 1969).

Katalizör	Asit / Alkol		
	1:1	1:1.2	1:1.5
$TiOSO_4$	57.6	57.9	61.2
H_2SO_4	57.0	57.5	64.8
$Fe(SO_4)_3$	54.4	56.4	64.2
Sülfosalisilik Asit	52.4	53.2	67.4

Miristol-miristat, pamlitat ya da stearat gibi homolog seriye sahip olan yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin katalizörsüz ortamda düşük basınçta %94'lere varan yüksek verimlerle sentezlenebileceğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu yöntem ile karbon sayısı 13-20 arasında olan saf doymuş alkoller ve karbon sayısı 10-20 arasında doymuş yağ asidi kullanarak yaptıkları esterleşme reaksiyonunda, 71 adedi 1969'a kadar elde edilmemiş olan 84 adet ester sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Esterleşmenin yapıldığı aparat Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Reaksiyon prosedürüne göre, molce eşit yağ asidi ve alkol yuvarlak tabanlı şişeye (C) yerleştirilir. Sistemde yer alan iki adet termometreden biri (A), karışım sıcaklığını ölçebilmek için şişe içine

yerleştirilir; diğeri ise (B), vakum altında asit ya da alkolün distile olmasını engellemek adına gaz fazın sıcaklığını ölçebilmek için şişenin boyun kısmına yerleştirilir. Esterleşme reaksiyonu sırasında oluşabilecek suyu tutabilmek için, reaksiyon şişesinin boyun kısmının ileri bölgesinde yer alan ikinci şişeye (D) kuru kalsiyum klorit konulur. Yukarı kısımda yer alan kol vakum pompasına bağlanır. Yağ asidi ya da alkolün distile olmaması için karışımın sıcaklığı, her iki komponentin erime sıcaklığının üzerinde tutulur. Vakum, yarım saatin sonrasında sistemden ayrılır. Reaksiyon şişesinde oluşan ürün kristalizasyon ile birkaç kez saflaştırılarak nihai ürün elde edilir(Baykut ve Aydın, 1969)



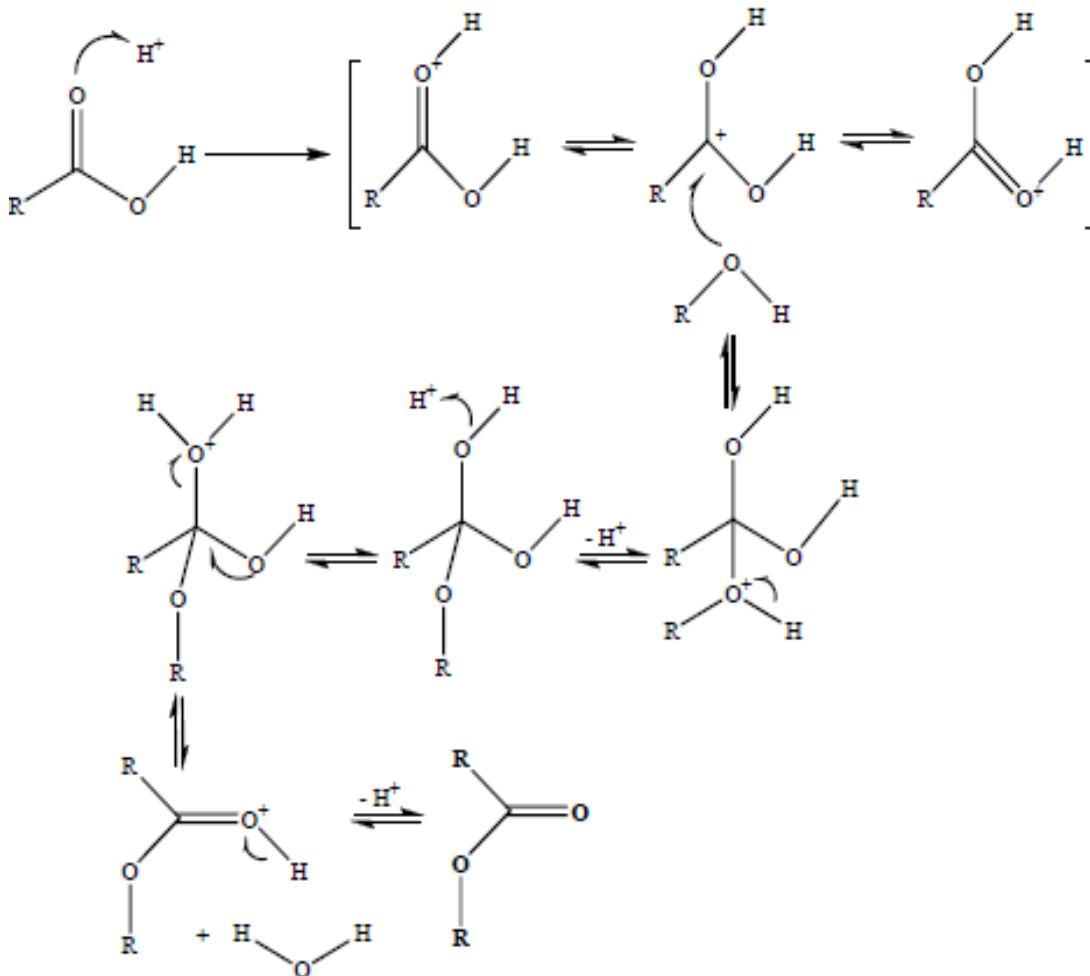
Şekil 4.3 : Esterleşme aparatları (A): termometre, (B): termometre, (C): reaksiyon şişesi, (D): kurutma şişesi (Baykut ve Aydın, 1969).

4.2.2 Fischer esterleşmesi

Diğeri esterleşme reaksiyonlarının aksine, Fischer esterleşmesi bir denge reaksiyonudur. Bu dengenin ester tarafına kaydırılması için reaksiyonlarda alkol ya da asit fazlası kullanılır. Asitlerin çoğu bu reaksiyon için uygundur, ancak kullanılan alkoller genellikle birincil ya da ikincil alkil grupları olurlar (Fischer ve Speier, 1895; Dyke, 2001; Abuilawi, 2010).

Fischer esterleşmesinde Bronsted ya da Lewis asitleri katalizör olarak kullanılabilir. Başlıca Bronsted asitlerine örnek olarak; HCl, HBr, H₂SO₄, NaHSO₄, ClSO₃H, NH₂SO₃H, H₃PO₄, HBF₄ verilebilir. BCl₃, F₃C₆H₂B(OH)₂, AlCl₃, ZnO, FeCl₃ ise Lewis asitlerine örnektir (Blossey, 1973; Ishihara, 1996; Sharma, 1999; Dyke, 2001; Otera ve Nishikido, 2009).

Fischer esterleşmesi, nükleofilik açıl substitusyon örneği olan, karbonil grubunun elektrofilliğine ve alkolün nükleofilikliğine bağlı olan bir reaksiyondur. Alkoldeki OH- grubundaki H⁺ iyonunun, karboksilik asitte yer alan açıl grubuyla(R-CO) yer değiştirmesi sonucu ürün olarak ester ve suyun oluştuğu reaksiyondur. Saf esterler su içinde hidrolize olacağından katalizörsüz reaksiyonlarda yüksek verimler elde edilmesi beklenilmez. Bu sebeple Fischer esterleşmesi tercih edilir. Ayrıca reaksiyon mekanizması da oldukça basittir. Reaksiyonun mekanizması Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



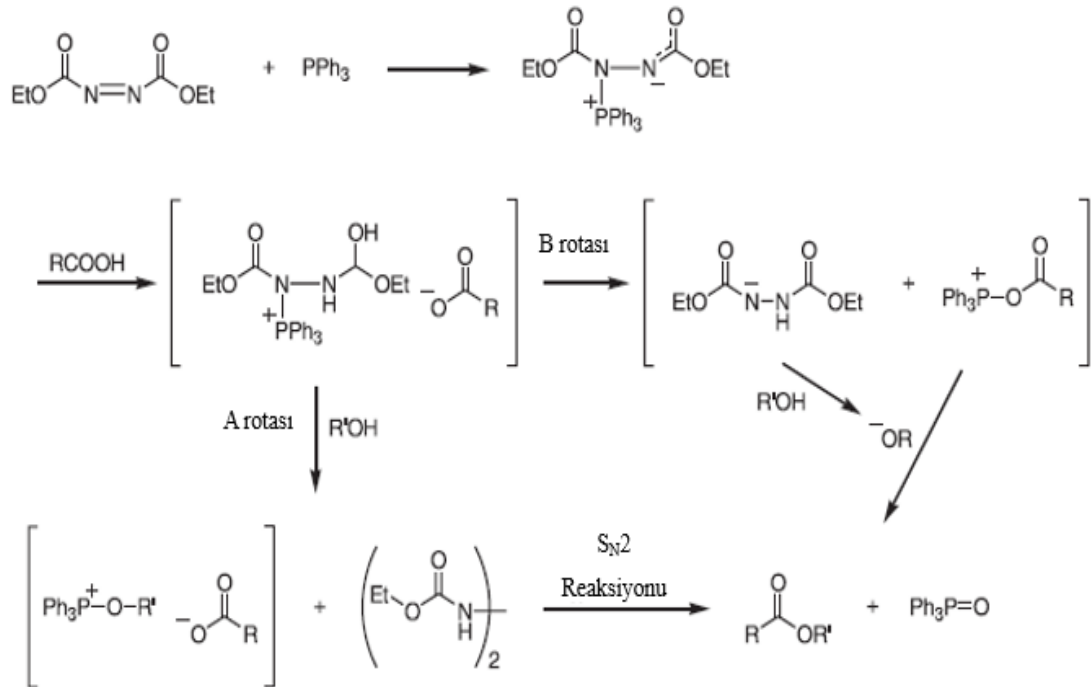
Şekil 4.4 : Fischer esterleşme reaksiyon mekanizması (Otera ve Nishikido, 2009).

4.2.3 Mitsunobu reaksiyonu

Mitsunobu reaksiyonu; birincil ya da ikincil alkollerin (ROH) zayıf bir asitle (HX) bir araya geldiklerinde yardımcı reaktifler yardımıyla çeşitli fonksiyonel gruplara (RX) dönüşümünü sağlayan organik bir reaksiyondur. Dietilazodikarboksilat (DEAD) ve trifenil fosfin (Ph_3P) kullanılan yardımcı reaktiflerdir. Burada DEAD ve Ph_3P 'ün kullanılma amacı, alkolü iyi bir ayrılan grup haline dönüştürmektir. Reaksiyon, nötr koşullar altında ve genellikle 0°C ile oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Sitokiyometrik miktardan daha fazla reaktif kullanılmasını gerektirmesine rağmen oldukça popüler bir reaksiyondur. 1967'de Oyo Mitsunobu tarafından geliştirildiği için 'Mitsunobu reaksiyonu' ismini almıştır.

Reaksiyon Ph_3P ' nin DEAD'e eklenmesi ve dipolar iyon (zwitterion) oluşumuyla başlar. Oluşan dipolar iyon karboksilik asit ile birleşerek fosfonyum karboksilat oluşturur. Oluşan bu ara maddenin alkol ile reaksiyonu anahtar ara madde olan alkoksifosfonyum tuzunu oluşturur. Alkoksifosfonyum tuzu da karboksilat iyonuna nükleofilik atak yaparak ($\text{S}_{\text{N}}2$ saldırısı) istenen esterin elde edilmesini sağlar (A rotası). Reaksiyonun genel mekanizması Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Reaksiyondaki yüksek stereoselektivite, $\text{S}_{\text{N}}2$ adımında alkoksikarbon merkezindeki tam inversiyondan kaynaklanmaktadır.



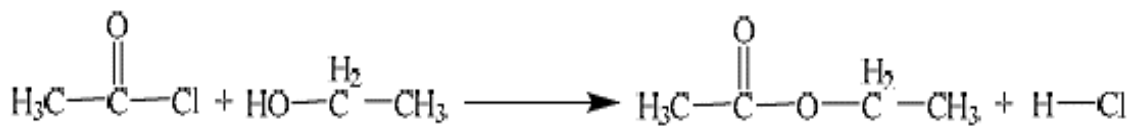
Şekil 4.5 : Mitsunobu reaksiyon mekanizması (Otera ve Nishikido, 2009).

Ester oluşumu için alternatif bir yol daha mevcuttur (B rotası). Karboksilik asitin DEAD'e eklenmesinden sonra, açiloksifosfonyum tuzu oluşur. Alkol ve hidrazin iyonları arasındaki etkileşme ile alkoksit iyonu açilfosfonyum tuzuna saldırıda bulunur. Birincil- ikincil diollerin kullanılmasıyla birincil pozisyonda neredeyse seçici esterifikasyon ikincil olana tercih edilebilir. Seçicilik, fosfor atomuna bağlı üç hacimli fenil grubunun sterik engellemesi ile açıklanmaktadır (Mitsunobu, 1967; Hughes, 1988; Hughes ve Reamer, 1996; Otera ve Nishikido, 2009; Fletcher, 2015).

Mitsunobu reaksiyonunun sıklıkla karşılaşılan en büyük dezavantajı, istenen ürünün bir yan ürün olarak üretilen trifenilfosfin oksitten ayrıştırma prosesinin zorluğudur. Bu problemin çözümü için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Önerilen çözümlerden biri; çapraz bağlı polistiren, çapraz bağlı olmayan polistiren veya PEG bağlı reaktif üzerinde polimer destekli trifenil fosfin kullanımınıdır. Polimer destekli bir reaktifi filtrasyon ile ayırmak kolay olsa bile multigram sentezi için ölçek büyütülmesi gerekmektedir. Diğer alternatif ise, reaksiyon bittiğinde diğer ürünlerden ayrılması kolay olacak şekilde trifenilfosfin replasmanının tasarımıdır. Bu konu ile ilgili Jenkins ve arkadaşları difenil fosfin kullanımını önermişlerdir. Ancak bu iki alternatifin de kendine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur (Bernard ve Ford, 1983; Charette, 2000; Sieber, 1999; Camp ve Jenkins, 1988; Yoakim, 2003).

4.2.4 Açıl halojenürlerin reaksiyonu

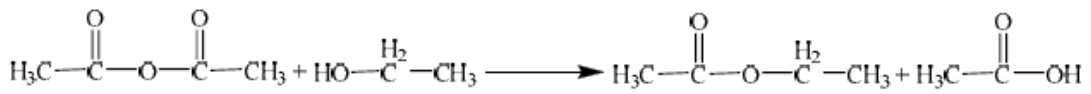
Karboksilik asit halojeni (açıl halojenür) ile alkol veya fenolün birleşmesiyle oluşan esterleşme reaksiyonudur (Şekil 4.6'da gösterilmektedir). Açıl halojenür yüksek aktiviteye sahip olduğundan dolayı reaksiyon hızlıdır ve genellikle düşük sıcaklıkta meydana gelir. Düşük saflıktaki ürünler ve yüksek oranda yan ürünler içerdiğinden dolayı kontrolü zordur. Asitlikten dolayı oluşan yan reaksiyonları önlemek için nükleofilik olmayan zayıf baz çeşitleri kullanılarak hidrojen halojenür etkisiz hale getirilebilir (Markley, 1961).



Şekil 4.6 : Açıl halojenürler ile esterleşme reaksiyonu (Markley, 1961).

4.2.5 Asit anhidritlerin reaksiyonu

Asit anhidritlerin alkollerle esterleşme reaksiyonu genellikle aminlerle gerçekleştirilir; ancak asitlerle de reaksiyon gerçekleştirilebilir. Eğer mümkün ise, reaksiyonun herhangi bir katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmesi daha makul bir durumdur. Reaksiyon en yüksek verimliliği alkol asit anhidrit içinde ısıtıldığında verir. Ancak bu method her mole alkol için 2 mol asit gerektirdiğinden çok verimli değildir. Genel olarak düşük molekül ağırlıklı asitlerde ya da çok yüksek maliyetli alkollerde bu yöntem kullanılmaktadır (Markley, 1961; Otera ve Nishikido, 2009). Şekil 4.7’de reaksiyon gösterilmektedir.



Şekil 4.7 : Asit anhidritlerin alkoller ile reaksiyonu (Markley, 1961).

4.2.6 Karboksilat tuzlarının reaksiyonu

Karboksilat tuzlarının reaksiyonu tersinir olmadığından tamamlanma eğilimindedir. Reaksiyonda alkil kloritlerin kullanıldığı durumlarda reaksiyonu katalize etmek için iyodür tuzları sisteme ilave edilebilir. Zor durumda kalındığında gümüş karboksilat kullanılabilir. Çünkü gümüş iyonu halojenürü harekete geçirir ve reaksiyon hızını arttırıcı etkide bulunur (Markley, 1961). Reaksiyon Şekil 4.8’ de gösterilmektedir.

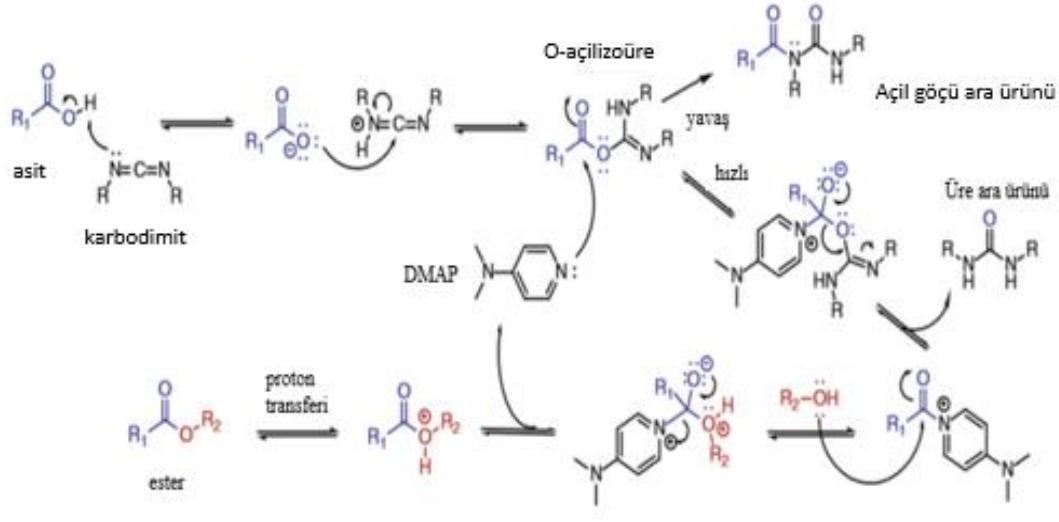


Şekil 4.8 : Karboksilat tuzlarının reaksiyonu (Markley, 1961).

4.2.7 Steglich esterifikasyonu

Steglich esterifikasyonunda ester oluşturabilmek için karbodimit ile birlikte N-(dimetil amino) piridin (DMAP) kullanılır. Reaksiyonda önce asit, O-açilizoüre ara ürününü oluşturmak üzere karbodimit tarafından (genellikle N,N'-disiklohekzilkarbodimit) aktive edilir. Daha sonra N-(dimetil amino) piridin (DMAP) katalizör olarak sisteme eklenir. DMAP fazlasının kullanıldığı durumlarda oluşan ara ürün, DMAP’ın yeniden

üretilmesi ve esterin oluşturulması için alkolle reaksiyona girer (Reaksiyon mekanizması Şekil 4.9'da gösterilmiştir). Karbodimit kenetlenme reaksiyonları genellikle bir azot atmosferi altında susuz klorlanmış çözücüler veya dimetilformamit (DMF) içerisinde gerçekleştirilir. Bu çözücü sistemleri çevre ve insan sağlığı için tehlikelidir ve yeşil kimya çözücü seçim kılavuzlarında "istenmeyen" olarak değerlendirilmiştir (Höfle, 1978; Neises ve Steglich, 1978; Williams ve İbrahim, 1981; Tsvetkova, 2006; Wang, 2010; Byrne, 2016; Lutjen, 2018).



Şekil 4.9 : Steglich esterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Lutjen, 2018).

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Malzemeler ve Yöntem

Bu çalışmada 10 karbonlu diasitin, 10, 12 ve 16 karbonlu alkollerle reaksiyonu çalışılmıştır. 14 karbonlu alkol daha önce Aydın (2012) tarafından sentezlendiği için çalışılmamıştır. Dekandioik asit (sebakik asit, %99, Sigma-Aldrich) ve 1-dekanol (%99, Sigma-Aldrich), 1-dodekanol (\geq %99, Sigma Aldrich), 1-hekzadekanol (\geq %99, Sigma-Aldrich) alkolleri kullanılarak yüksek zincirli dikarboksilik asit diesterleri sentezlenmiştir. Sentezlenen diesterler 4 kez ethanol, 1 kez de aseton ile kristallendirilerek safsızlıklarından ayrılmıştır. Sentez, Baykut ve Aydın (1969)'da belirtilen prosedüre uygun olarak, katalizör kullanılmadan ve vakum altında gerçekleştirilmiştir. Sentezin tamamlandığından emin olmak amacıyla belirli saat aralıklarında elde edilen ürüne ait FT-IR analizleri yapılarak alkol ve asit pikleri takip edilmiştir. Analiz sonuçlarında alkol ve asit pikleri görülmediğinde nihai ürün elde edilmiştir. Sentezde kullanılan tüm reaktifler ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

5.2 Analiz Metodları

5.2.1 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Sentezlenen FDM'lere ait FT-IR spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 4000 - 380 cm^{-1} arasında evrensel ATR aksesuarı ile birlikte Perkin Elmer FT-IR Spektrumu 100 spektrometresinde kaydedilmiştir.

5.2.2 GC-MS

GC-MS analizleri, Agilent 7890A GC sistemi ve 3 eksenli dedektöre sahip Agilent 5975 C inert XL EI /CI MSD ile Agilent HP- 5MS PAH'ın polar olmayan kılcal GC kolonun kullanılmasıyla sabit fazda gerçekleştirilmiştir (30 m \times 0,25 mm, 0,25 μm film). Örnek çözeltiler tetrahidrofüranda hazırlanmıştır.

Analizler Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

5.2.3 C-H Elementel analiz

Sentezlenen yüksek zincirli diesterlerin element analizi, numunelerin karbon(C), hidrojen(H₂) içeriklerini analiz etmek üzere Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde Thermo Finigan Flash EA1112 model cihazı ile yapılmıştır. Cihaz 900°C'de çalışan, manuel olarak Cu ve CuO₂ doldurularak hazırlanan quartz kolonuyla, sistemden akan helyum gazı ve yakma sırasında kullandığı oksijen gazıyla çalışmaktadır.

5.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

FDM 'lerin termal analizi için TA Instruments Q200 DSC kullanılmıştır. Ölçümler inert azot atmosferi altında 50 ml / dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. Entalpinin tüm DSC termal analizleri, 5°C / dk ısıtma ve soğutma hızında; spesifik ısı kapasitesi için yapılan tüm DSC analizleri ise 2°C / dk ısıtma hızında 'modulated DSC' modunda gerçekleştirilmiştir.

DSC cihazının ısı akış kalibrasyonu ve sıcaklık kalibrasyonu indiyum referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Spesifik ısı analizleri için de safir referans olarak kullanılmıştır. Analizler süresince tzero kap ve hermetik lidler kullanılmıştır.

Gizli erime-donma ısıları, erime-donma sıcaklıkları, termal performansta yer alan değişkenlikler, katı ve sıvı faza özgü ısı değerleri İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yer alan DSC cihazında yapılan analizler ile belirlenmiştir.

Yapılan analizler, ASTM standart test yöntemine göre E 792-06 ve D 2766-95 atama numaralarıyla yapılmıştır. Sırasıyla füzyon-donma entalpilerinin ve katı-sıvıların spesifik ısılarının belirlenmesini açıklamaktadır. Bu araştırmada yer alan DSC entalpi ve erime-donma sıcaklığı sonuçları, 4 ondalık basamakla verilmiş ve dengenin belirsizliğini en aza indirmek için en az 3 bireysel analizin sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

5.2.5 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz için NETZSCH STA 449F3 cihazı kullanılmıştır. Analizler, inert azot gazı ortamında 20 ml/dk akış ve 10°C/dk ısıtma hızında Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Ağırlık kalibrasyonu, bilinen standart kütleyle sahip referans ağırlık kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve sıcaklık kalibrasyonu, cihazın otomatik sensör kalibrasyonu başlatılarak yapılmıştır.

Analizler BS EN ISO 11358: 1997'de verilen genel ilkelere göre yapılmıştır. Bu araştırmada sunulan her bir TGA sonucu, 2 ayrı analiz sonucuna göre hesaplanmıştır. Cihaz, altı basamaklı yerleşik bir dengeye sahiptir.

5.3 Sentez

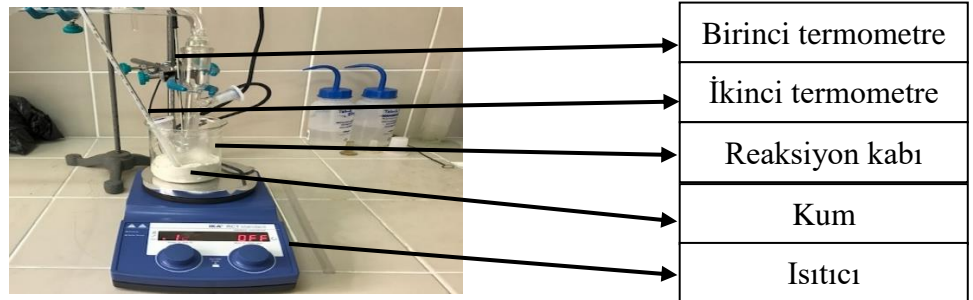
5.3.1 Yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin sentezi

Dekandioik asit ve 10, 12, 16 karbonlu alkoller kullanılarak elde edilen yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin esterleşmesi, Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Baykut ve Aydın'ın (1969) sentez yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu araştırma için 3 adet yüksek saflıkta yüksek zincirli yağ asidi esteri sentezlenmiştir. Sentezlenen esterlerin listesi Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Sentezlenen yüksek zincirli esterler.

Adlandırma	Temsil
Desil-1,10-dekandioat	10-10-10
Didesil-1,10-dekandioat	12-10-12
Dihekzadesil-1,10-dekandioat	16-10-16

Yağ asidi ve yağ asidinin molce %15 fazlası olacak şekilde alkol reaksiyon kabına konulmuş ve iki adet termometre reaksiyon kabına yerleştirilmiştir. Bu iki termometre, karışımın sıcaklığını ve kumun sıcaklığını gözlemlemek amacıyla yerleştirilmiştir. Alkol-asit karışımının sıcaklığı, yağlı asidin veya alkolün distile olmasını engellemek amacıyla, her iki komponentin de erime sıcaklığının üstünde tutulmuştur. Reaksiyon kabı cam bir aparat vasıtasıyla vakum pompasına bağlanmıştır. Deney düzeneği Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : Reaksiyon kabı.



Şekil 5.2 : Deney düzeneği.

3-4 gün devam eden reaksiyon sonucunda, vakum sistemden çıkartılmış ve oluşan yeni malzeme etanol yardımıyla reaksiyon kabından alınmıştır. Dört kez etanol, bir kez de aseton ile yapılan kristalleştirme işlemi sonrasında ester elde edilmiştir.

5.3.2 Yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin karakterizasyonu

Yüksek zincirli yağ asitleri yüksek saflıktaki (%98 ve üzeri) alkol ve asitlerden sentezlenmiştir. Yüksek saflıkta ester elde edebilmek için her bir ürün 4 kez etanol, 1 kez de aseton ile kristalize edilmiştir. Yeni ester ürününde alkol ya da yağ asidi safsızlıklarının olmadığından emin olabilmek için esterlere kristalizasyon sonrasında FT-IR analizi yapılmıştır. Esterin analiz sonucu hem asit hem de alkollerin sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve reaksiyona girmeden kalan reaktan olmadığından emin olunmuştur.

Esterlerin termal davranışlarının belirlenmesi için DSC ve TGA analizleri kullanılmıştır. Erime-donma sıcaklıklarının, erime-donma gizli ısılarının, katı ve sıvı fazdaki spesifik ısı değişimlerinin ve total entalpi değişimlerinin belirlenmesi için DSC cihazı kullanılmıştır. Esterlerin hangi sıcaklıklarda bozunmaya başladıklarının, %5-%10 kütle değişimlerinin olduğu sıcaklık değerlerinin, en hızlı bozunmanın gerçekleştiği yer olan onset sıcaklıklarının belirlenmesinde ise TGA cihazı kullanılmıştır.

Cihazların çalışma koşulları Bölüm 5.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Yüksek Zincirli Yağ Asidi Esterlerin Sentezi

Bu çalışmada Baykut ve Aydın'ın 1969'da yaptıkları çalışma seçilerek vakum altında ve katalizörsüz olarak yağ asidi esterlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin seçilmesinde geleneksel yöntemlere göre yüksek verimli olması, yapımının oldukça basit olması, elde edilen ürünlerin yüksek saflıkta olması ve nihai ürünü elde edebilmek için kristalizasyon dışında ekstra işlem gerektirmemesi etkili olmuştur.

Ester sentezlemede en sık kullanılan yöntemlerden biri olan Fischer esterleşmesi asit katalizör varlığında gerçekleştirilen bir reaksiyondur. Reaksiyon sonucu ürün olarak su ve ester elde edilir. Ancak saf esterler suda çözünme özelliklerine sahiptirler ve uygun asit katalizörünün kullanılmadığı ortamlarda suda çözünürler. Reaksiyon mekanizmasının her adımı tersinir denge reaksiyonlarından oluştuğu için tamamlanmama eğiliminde olması sebebiyle reaksiyon verimleri oldukça düşük oranlarda seyrederek ve dengenin kurulabilmesi reaksiyonlarda sürekli ileri ve geri akışlar yaşandığından dolayı reaksiyon süreleri uzar. Ayrıca her asit ile reaksiyonun mümkün olmaması ve alkollerden de birincil ve ikincil alkollerin kullanımına olanak sağlaması da reaksiyonun kısıtlayıcı özellikleri arasında yer alır.

Mitsunobu reaksiyonunun da fazla reaktif kullanılmasının gerekliliği ve elde edilen ürünlerin ayrıştırılmasının zorluğu gibi olumsuz özellikler mevcuttur.

Bir diğer esterleşme yöntemi olan açıl halojenürlerin reaksiyonunda elde edilen ürünlerin saflıkları düşüktür ve yan ürünler yüksek oranlarda elde edilir.

Asit anhidritlerden ester elde edilmesi yönteminde de her bir mol alkole karşılık iki mol asit gerekliliği ve düşük verim oranları gibi olumsuz özellikler mevcuttur (Otera ve Nishikido, 2009).

Bu çalışmada kullanılan sentez yönteminin asıl avantajı; %94'lere varan yüksek verim özellikleri ve kısa reaksiyon süresidir. Sentezde kullanılan reaktiflerin tamamı

reaksiyon şişesinde uygulama sıcaklığında sıvı halde olduklarından Baykut ve Aydın'ın yöntemiyle yapılan sentezde % 85 ve üzeri verim elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada, yüksek zincirli yağ asitlerini elde edebilmek amacıyla, asit olarak %99 saflıkta dekandioik asit; alkol olarak ise, %99 saflıkta 1-dekanol, %99 üzeri saflıkta 1-dodekanol ve %99 üzeri saflıkta 1-hekzadekanol kullanılmıştır. Reaksiyonda yağ asidinin ve alkolün distile olmaması için sıcaklık yaklaşık 120-140°C arasında tutulmuştur. 1 mol asite karşılık, molce %15 fazla alkol reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon katalizörsüz ve vakum altında gerçekleştirilmiştir. Prosesin vakum basıncı yaklaşık 740 mm-Hg olarak ayarlanmıştır. Esterifikasyon prosesi sonucunda elde edilen her bir ester etanol yardımıyla reaksiyon şişesinden alınmış ve kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kristalizasyon işlemi etanol (4 kez) ve aseton (1 kez) ile tamamlanarak saf yağ aside esteri elde edilmiştir.

6.2 Yüksek Zincirli Yağ Asidi Esterlerinin Termal ve Kimyasal Karakterizasyonu

6.2.1 FT-IR analizi

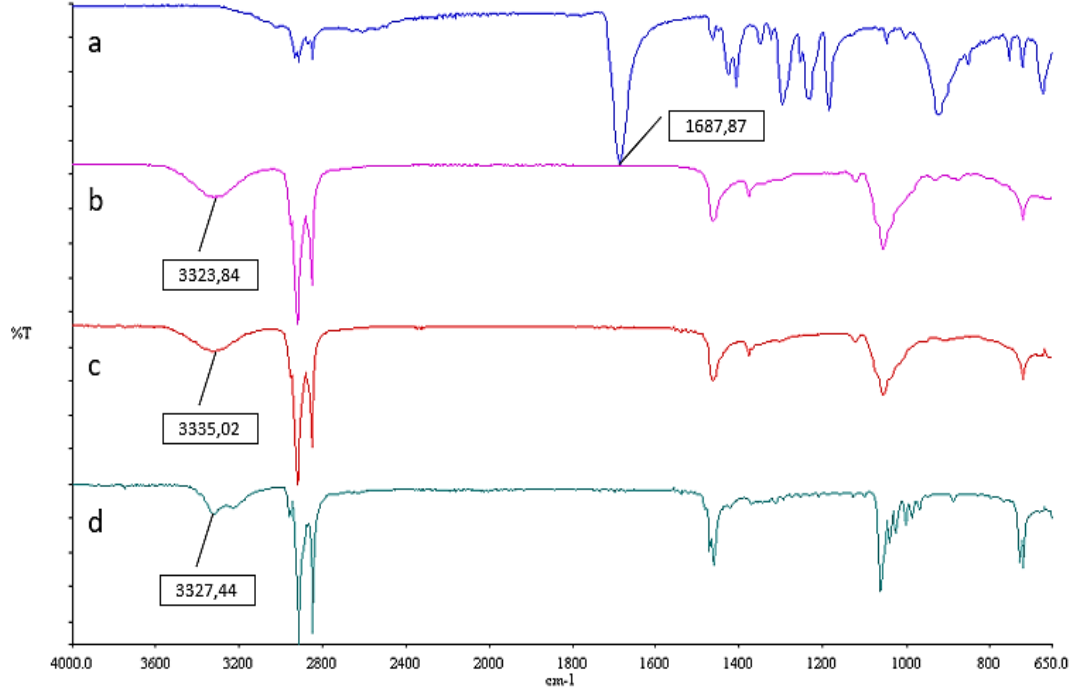
Esterlerin FT-IR spektrumu, belirli dalga boylarında farklı tepe noktaları gösterir. Bu tepe noktaları kolayca farkedilebilir. Elde edilen ürünün kompozisyonu da farklı dalga boylarında yer alan alkol ve yağ asidi pikleriyle yorumlanabilir.

Esterlerin reaktanlarından biri olan yağ asitlerinin oksijen-hidrojen gerilme titreşimleri 2500-2700 cm^{-1} dalga boyunda; bir diğer reaktan olan alkollerin gerilme titreşimleri ise 3230-2550 cm^{-1} dalga boyunda pik vermektedir. Doymuş yağ asitlerinde 1700-1725 cm^{-1} dalga boyunda görülen karbonil titreşimlerinin piki reaksiyona girmemiş yağ asidi ya da alkol ortamda kaldığında gözlenmektedir. Saf esterlerde bu piklerin olmaması gerekmektedir.

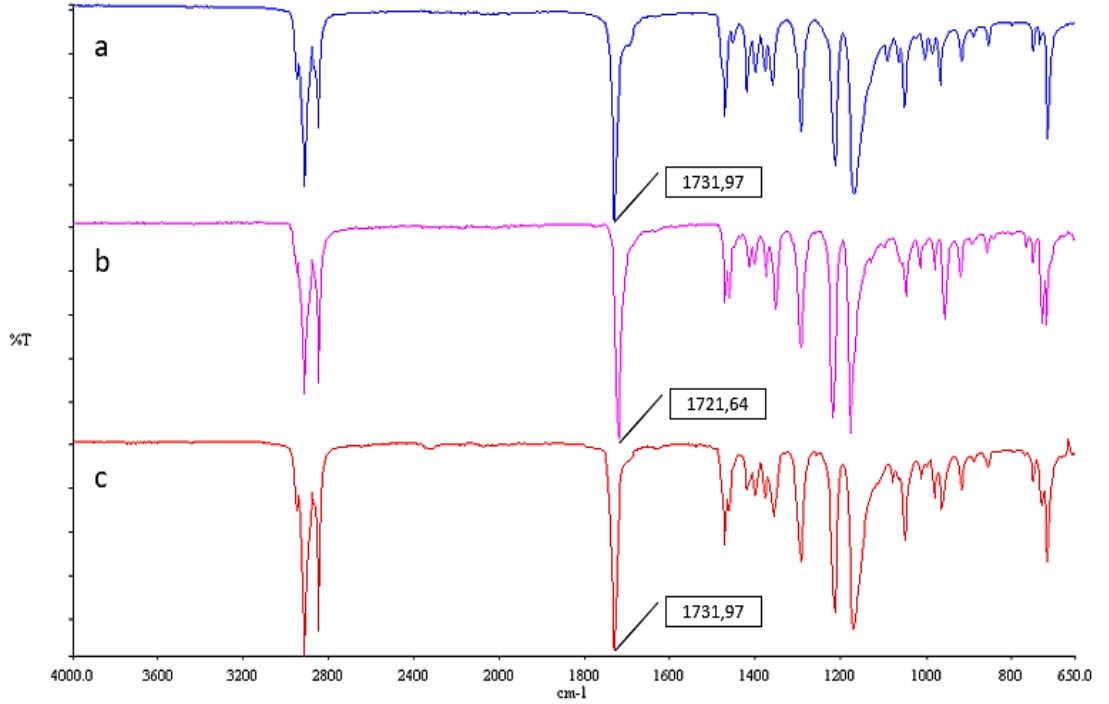
Yağ asidi esterleri de 1735 - 1750 cm^{-1} dalga boylarında doymuş ester bağının karbonil titreşimlerini vermektedir. Keskin karbon-hidrojen gerilme titreşimleri ise 3000 cm^{-1} dalga boyunun hemen altında görülmektedir(Dyer, 1965).

FT-IR spektrumları, evrensel ATR aksesuarı ile 4000 - 380 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır. Dekandioikasit, dekanol, dodekanol, hekzadekanol'ün FT-IR spektrumları Şekil 6.1'de gösterilmektedir. Sentezlenen yüksek zincirli yağ asidi esterleri olan 10-10-10 (Desil-1,10-dekandioat), 12-10-12 (Didesil-1,10-dekandioat) ve 16-10-16

(Dihekzadesil-1,10-dekandioat)'a ait FT-IR spektrumları da Şekil 6.2'de verilmiştir. Spektrum grafiklerinde alkol, asit ve esterlere ait önemli pik değerleri grafik üzerinde işaretlenerek gösterilmiştir.



Şekil 6.1 : (a) dekandioik asit, (b) dekanol, (c) dodekanol ve (d) hegzadekanol'ün FT-IR spektrumları.



Şekil 6.2 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12 ve (c) 16-10-16 FT-IR spektrumları.

Şekil 6.2 'den sentezlenen yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin olduğu grafikten görüldüğü üzere, aseton(1 kez) ve etanol(4 kez) ile toplamda 5 kez kristallendirilen esterlerin yüksek saflıkta elde edildiği sonucuna varılabilir. Yaklaşık olarak 1730 cm^{-1} dalga boylarında doymuş ester bağının karbonil titreşimleri grafikten görülebilir. Ayrıca Şekil 6.1 ile 6.2 birbiriyle kıyaslandığında; Şekil 6.1'de yer alan FT-IR spektrumunda alkol ve yağ asidinin karakteristik piklerinin, Şekil 6.2'deki ester sonuçlarının olduğu FT-IR spektrumunda bulunmadığı da rahatlıkla görülebilir. Bu da alkol ve yağ asitlerinin reaksiyon ortamında bulunmadığını, dolayısıyla da reaksiyon sonucu oluşan yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin saf olarak elde edildiğini gösterir.

6.2.2 GC-MS analizi

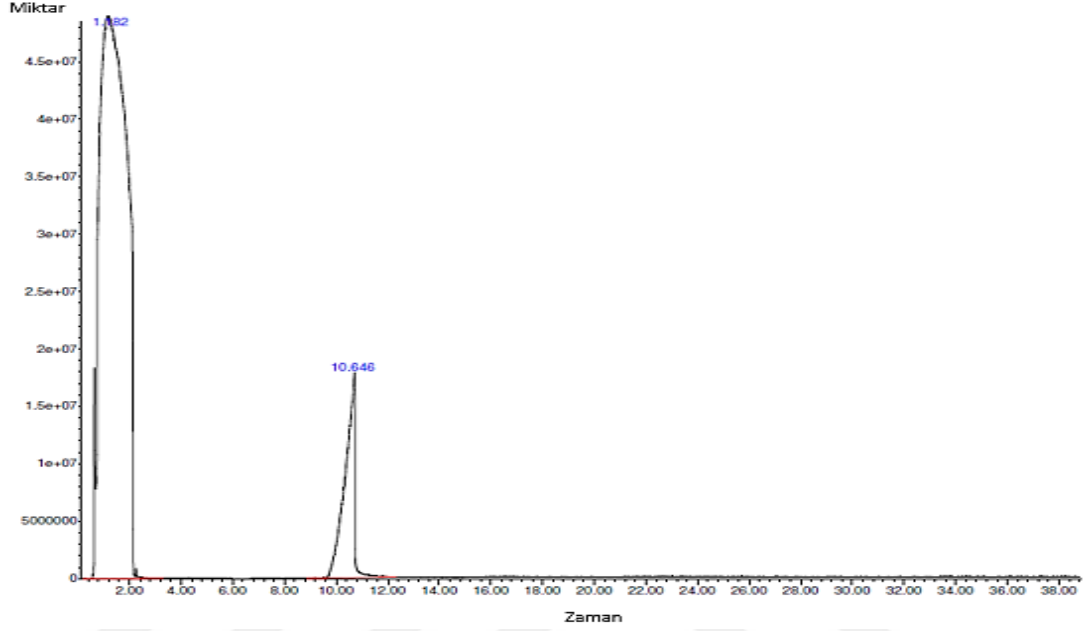
GC-MS analizleri, Agilent 7890A GC sistemi ve 3 eksenli dedektöre sahip Agilent 5975 C inert XL EI /CI MSD ile Agilent HP-5MS PAH'In polar olmayan kılcal GC kolonun kullanılmasıyla sabit fazda gerçekleştirilmiştir.(30 m \times 0,25 mm, 0,25 μm film). Örnek çözeltiler tetrahidrofüranda hazırlanmıştır.

GC'de en önemli parametrelerden biri retensiyon zamanıdır. Retensiyon zamanı, malzemenin GC kolonuna enjekte edilmesinden, bileşenlerine ayrılmasına kadar geçen sürede GC kolonunda kaldığı süreyi ifade eder. Bu zaman polar yapılarda kısa iken, apolar yapılarda daha uzundur. Çizelge 6.1'de sentezde kullanılan tüm reaktanların ve elde edilen esterlerin retensiyon zamanları verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği üzere polar olan asit ve alkol yapılarında retensiyon zamanı kısa iken, daha büyük yapıları olan esterlerde retensiyon zamanı da artış göstermiştir. Esterlerde de düşük karbon sayılı yani kısa zincirlere sahip olan ürünler daha az retensiyon zamanına sahipken, yüksek karbonlu uzun zincirli esterlerde apolarlık arttığı için retensiyon zamanı da buna paralel olarak artış göstermiştir.

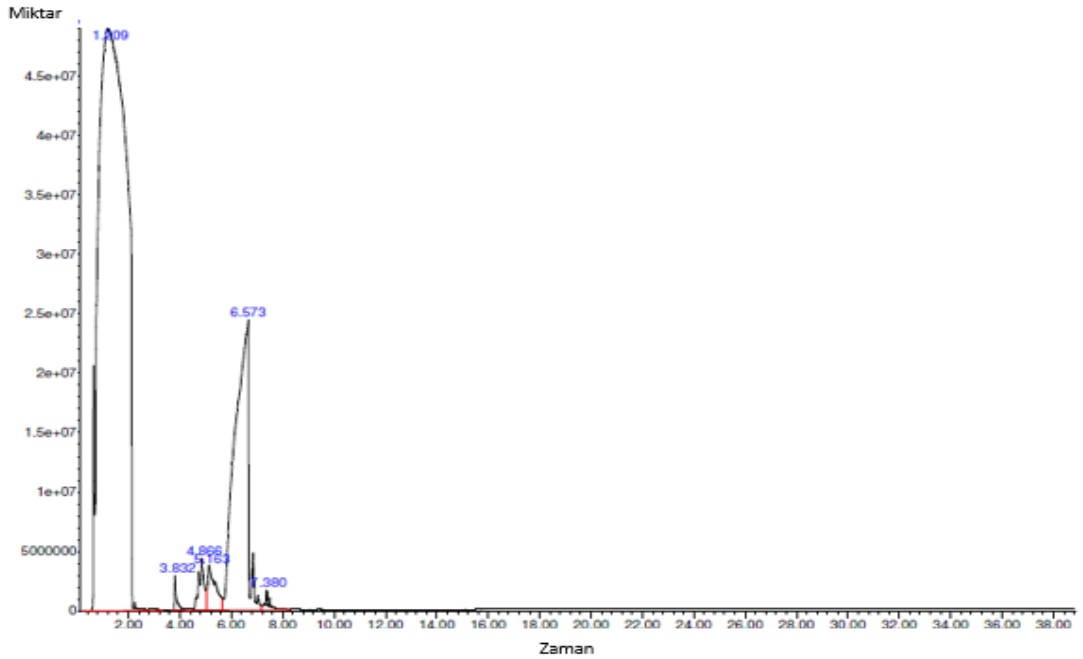
Çizelge 6.1 : Sentezde kullanılan asit-alkol ve esterlerin retensiyon zamanları.

Malzeme Türü	Malzeme Formülü	Retensiyon Zamanı (dk)
1-dekanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	4,507
1-dodekanol	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	6,573
1-hekzadekanol	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	9,794
Dekandioik Asit	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	10,646
10-10-10	$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4$	15,682
12-10-12	$\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{O}_4$	16,956
16-10-16	$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_4$	23,439

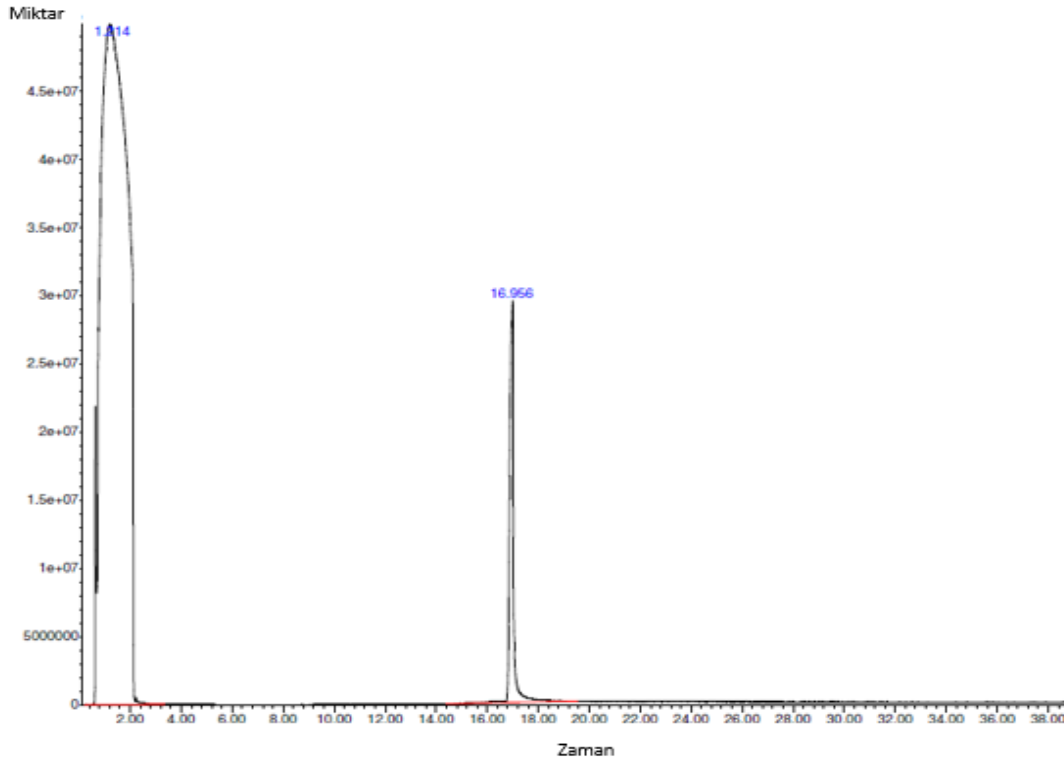
Şekil 6.3-6.4'te sırasıyla 12-10-12'yi oluşturan dekandioik asit ve 1-dodekanol'e ait kromatogram sonuçları; Şekil 6.5'te de 12-10-12'ye ait kromatogram sonuçları verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği üzere, esteri oluşturan alkol ve asitin retensiyon zamanı kısa, esterin ise yapısındaki apolarlık dolayısıyla retensiyon zamanı daha fazladır.



Şekil 6.3 : Dekandioik asit kromatogram grafiği.



Şekil 6.4 : 1-dodekanol kromatogram grafiği.



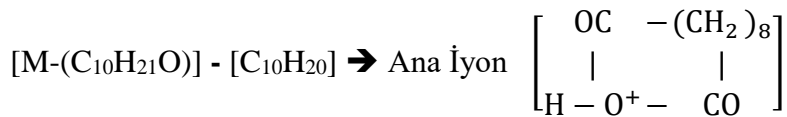
Şekil 6.5 : 12-10-12 kromatogram grafiği.

MS dataları dikarboksilik asit diesterlerinin fragmantasyon(parçalanma) modellerini açıkça göstermektedir. İlk iki fragmantasyon adımı dekandioik asitin 3 esteri için de , sırasıyla kullanılan alkollerin 1 –H iyonu eksiğiyle, 1 H₂O iyonu eksiği olan formlarına aittir. Ana iyon(parent ion), her ester için dikarboksilik asit anhidritinin protonlanmış halidir. Diesterlerin moleküler ağırlıkları Çizelge 6.7’de özetlenmiştir. Fragmantasyon adımları aşağıda verilmiştir:

Çizelge 6.2 : Diesterlerin molekül ağırlıkları.

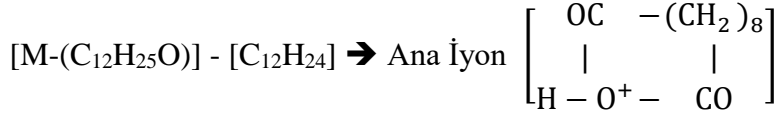
FDM	Moleküler Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)
Desil-1,10-dekandioat	C ₃₀ H ₅₈ O ₄	482,4
Didesil-1,10-dekandioat	C ₃₄ H ₆₆ O ₄	538,5
Diheksadesil-1,10-dekandioat	C ₄₂ H ₈₂ O ₄	560,6

Desil-1,10-dekandioat (C₃₀H₅₈O₄):



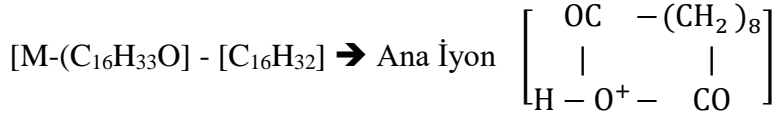
Kütle (70 eV): 482,4[M*]; 325,13; 185,2(100); 166,1; 143,2; 97,2; 55,1.

Didesil-1,10-dekandioat (C₃₄H₆₆O₄):



Kütle (70 eV): 538,5[M*]; 353,3; 185,2(100); 166,1; 143,2; 97,1; 57,1.

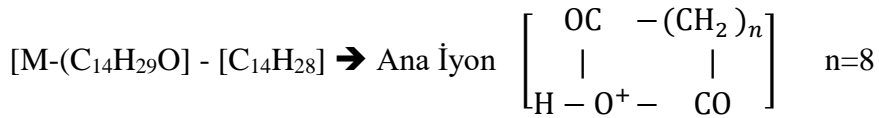
Diheksadesil-1,10-dekandioat (C₄₂H₈₂O₄):



Kütle (70 eV): 650,6[M*]; 409,4; 185,1(100); 165,1; 143,1; 97,1; 57,1.

Aydın (2012) dekandioik asit ve tetradekanol ile 14-10-14 diesterini sentezlediği çalışmasında elde ettiği ana iyon, bu çalışmadaki elde edilen ana iyon ile aynı olarak elde edilmiştir. Bu durum diester yapılarında kullanılan diasitlerin aynı olmasından (dekandioik asit) kaynaklanmaktadır. Ana iyonun yapıdan ayrılması sonrasında elde edilen fragmantasyonlar da bu çalışmada sentezlenen 10-10-10, 12-10-12 ve 16-10-16'ya yakın değerlerde elde edilmiştir. Bu da sistemden ana iyon ayrıldıktan sonra asitin kaldığı ve asitin parçalanmaya başladığını bu sebeple fragmantasyonların benzer elde edildiğini gösterir. Aydın (2012)'ın çalışmasına ait MS sonuçları aşağıdaki gibidir:

Ditetradesil-1,10-dekandioat (C₃₈H₇₄O₄):



Kütle (70 eV): 594,6[M*]; 381,3 (52); 339,3 (12); 185,1 (100); 166,1 (5); 143,1 (16); 97,1 (22); 83,1 (22).

6.2.3 C-H elementel analizi

Sentezlenen yüksek zincirli diesterlerin element analizi için Thermo Finigan Flash EA1112 model cihazı kullanılmıştır. Cihaz Cu ve CuO₂ içeren quartz kolona sahiptir ve 900°C'de çalışmaktadır. Analizler Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde

gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda numunelerin karbon (C), hidrojen (H₂) içerikleri analiz edilmiştir.

Sentezlenen her bir ester için elemental analiz verilerinden elde edilen ve hesaplanılarak bulunan kütleli yüzde değerleri Çizelge 6.3'te özetlenmiştir.

Analiz sonucu ulaşılan veriler ile hesaplama sonucu elde edilen teorik verilerin birbirine bu kadar yakın sonuçlarda olması, sentezlenen ester ürünlerinin saflığını tekrar kanıtlar niteliktedir.

Çizelge 6.3 : Esterlerin elemental analiz sonucu ölçülen ve hesaplanan kütleli yüzde değerlerinin kıyaslanması.

Kütleli Yüzde Değerleri	Desil-1,10- dekandioat (C ₃₀ H ₅₈ O ₄)	Didesil-1,10- dekandioat (C ₃₄ H ₆₆ O ₄)	Diheksadesil- 1,10-dekandioat (C ₄₂ H ₈₂ O ₄)
Ölçülen Karbon Kütleli (%)	75,394	76,314	77,981
Hesaplanan Karbon Kütleli (%)	74,635	75,779	77,477
Ölçülen Hidrojen Kütleli (%)	12,680	13,155	13,012
Hesaplanan Hidrojen Kütleli (%)	12,109	12,345	12,694

6.2.4 DSC analizi

6.2.4.1 Faz değişim malzemelerinin sıcaklıklarının ve entalpilerinin belirlenmesi

Elde edilen esterlerin termal analizinde TA Instruments Q200 DSC cihazı kullanılmıştır. Analizde faz değişim entalpisi ve sıcaklığı ASTM standartları test yöntemine göre E 793-06 atama numaralarıyla yapılmıştır. Ölçümler inert azot atmosferi altında 50 ml / dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. Entalpinin tüm DSC termal analizleri, 5°C / dk ısıtma ve soğutma hızında gerçekleştirilmiştir.

Erime-donma sıcaklıkları ve entalpiler ısı akış eğrisinin türevinin alınması yardımıyla bulunur. İlk olarak başlangıç ve bitiş noktaları türev üzerinde belirlenir ve orjinal grafik üzerinde işaretlenir. Sonra işaretlenen noktalar arasındaki eğrinin altında kalan alan bilgisayar programı tarafından hesaplanır ve bu değer kullanılan örneğin kütleli bölünür. Elde edilen sonuç, numunenin kütleli başına faz değişim entalpisini verir. Faz değişim sıcaklıkları esasen x eksenini ile faz değişiminin başladığı en büyük eğime sahip teğetin kesişim noktasını gösteren onset değerleridir.

Yeni sentezlenen yüksek zincirli esterlere ait erime-donma sıcaklıkları ve faz değişim entalpi değerleri Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.4 : Yüksek zincirli esterlerin (FDM) erime ve donma sıcaklıkları.

FDM	Erime Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)
10-10-10	30,71	30,05
12-10-12	41,87	39,78
16-10-16	57,66	56,35

Çizelge 6.5 : Yüksek zincirli esterlerin erime ve donma entalpileri.

FDM	Erime Entalpisi (kJ/kg)	±%95 Güven Aralığı	Donma Entalpisi (kJ/kg)	±%95 Güven Aralığı
10-10-10	188,37	±6,42	-186,37	±5,97
Relative SS (%)		1,85	1,74	
Standart Sapma		3,49	3,25	
12-10-12	201,10	±6,99	-199,90	±6,07
Relative SS (%)		1,89	1,65	
Standart Sapma		3,80	3,30	
16-10-16	220,73	±10,00	-220,77	±5,43
Relative SS (%)		2,47	1,34	
Standart Sapma		5,44	2,96	

Çizelge 6.4'te yer alan sonuçlardan erime ve donma noktaları incelendiğinde FDM'lerin aşırı soğuma göstermediği sonucuna varılmıştır. Sharma (2009)'nın çalışmasında da bahsettiği gibi FDM'lerin aşırı soğuma özelliği göstermemesi tercih edilir. Bu anlamda yeni üretilen FDM'lerin istenilen en önemli özelliklerden birine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 6.4'ten görülebileceği gibi erime ve donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı 0,6°C-2,09°C aralığında gerçekleşmiştir. Bu, analizlerde 5°C / dk ısıtma ve soğutma hızında faz değişiminin homojen gerçekleştiğini gösterir. Normalde ısı akışı daha yavaş sıcaklık değişimine sebep olacağı için, yeni faz değiştiren malzemeler uygulamada kullanıldığında daha düşük sıcaklık farkına sahip olacaktır. Bu da mühendislik uygulamalarında kullanılabilmesi için oldukça avantaj sağlayan bir özelliktir.

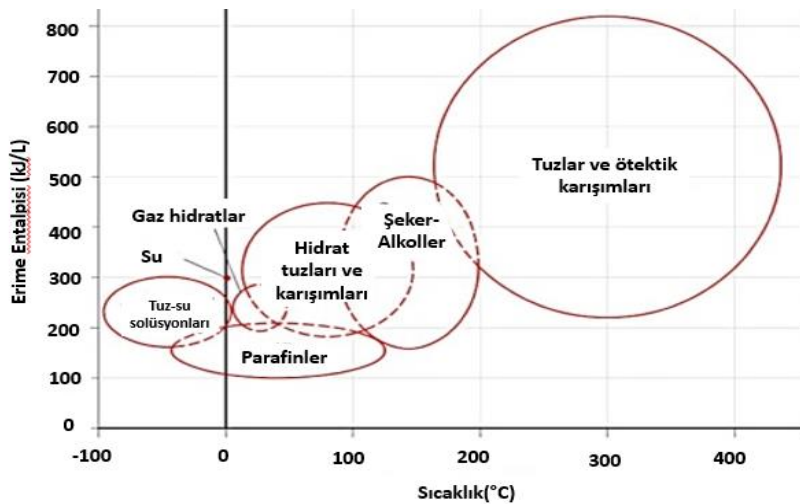
Yeni FDM'lerin aşırı soğuma göstermemesi, erime sıcaklığının 30,71-57,66°C arasında düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve entalpi değerlerinin 188,37 kJ/kg ile

220,73 kJ/kg arasında seyretmesi, bu FDM'lerin gelecek vaadeden birer malzeme olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.5'e bakıldığında, esterlerdeki alkolün karbon sayısı arttıkça esterlerin entalpi değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir.

Aydın (2012)'in yaptığı çalışmada sentezlediği 14-10-14 diesteri için; erime sıcaklığı 50,78°C, donma sıcaklığı 49,78°C, erime entalpisi 202,17 kJ/kg, donma entalpisi ise -202,22 olarak elde etmiştir. Tetradekanol ile elde edilen diesterlerin (14-10-14) erime-donma sıcaklıkları ile erime donma entalpisi değerlerinin, bu çalışmada elde edilen dodekanol ile sentezlenen diester (12-10-12) ile hegzadekanol ile sentezlenen diester (16-10-16) arasında olması beklenmektedir. Çizelge 6.4 ve 6.5'teki değerler göz önünde bulundurulduğunda Aydın (2012)'in 14-10-14 diesterinin sonuçlarının; bu çalışmada sentezlenen 12-10-12 ile 16-10-16 arasında olduğu görülebilmektedir. Bu da sentezlenmiş olan diesterlerin, literatürde yer alan sonuçlara paralel elde edildiğini göstermektedir.

Bölüm 3'te yer alan çizelgelerdeki sonuçlara kıyasla, 200 kJ/kg civarındaki entalpi değerlerinin, kullanılmakta olan birçok faz değiştiren malzemedan yüksek olduğu görülebilir. Literatürde düşük sıcaklıklarda bu entalpi değerlerine yakın değerler taşıyan organik FDM'lerin fazla bulunmaması, yeni sentezlenen FDM'leri değerli kılmıştır.

Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi bazı hidrat tuzları ve gaz hidratlar dışında 31-58°C aralığında olan FDM bulunmamaktadır. Ancak bu gruplar korozyon, aşırı soğuma gibi olumsuz özellikler taşıdıkları için, bu çalışmada sentezlenen FDM'ler tuz hidratlarına ve gaz hidratlara karşı organik birer alternatif oluşturmuşlardır.

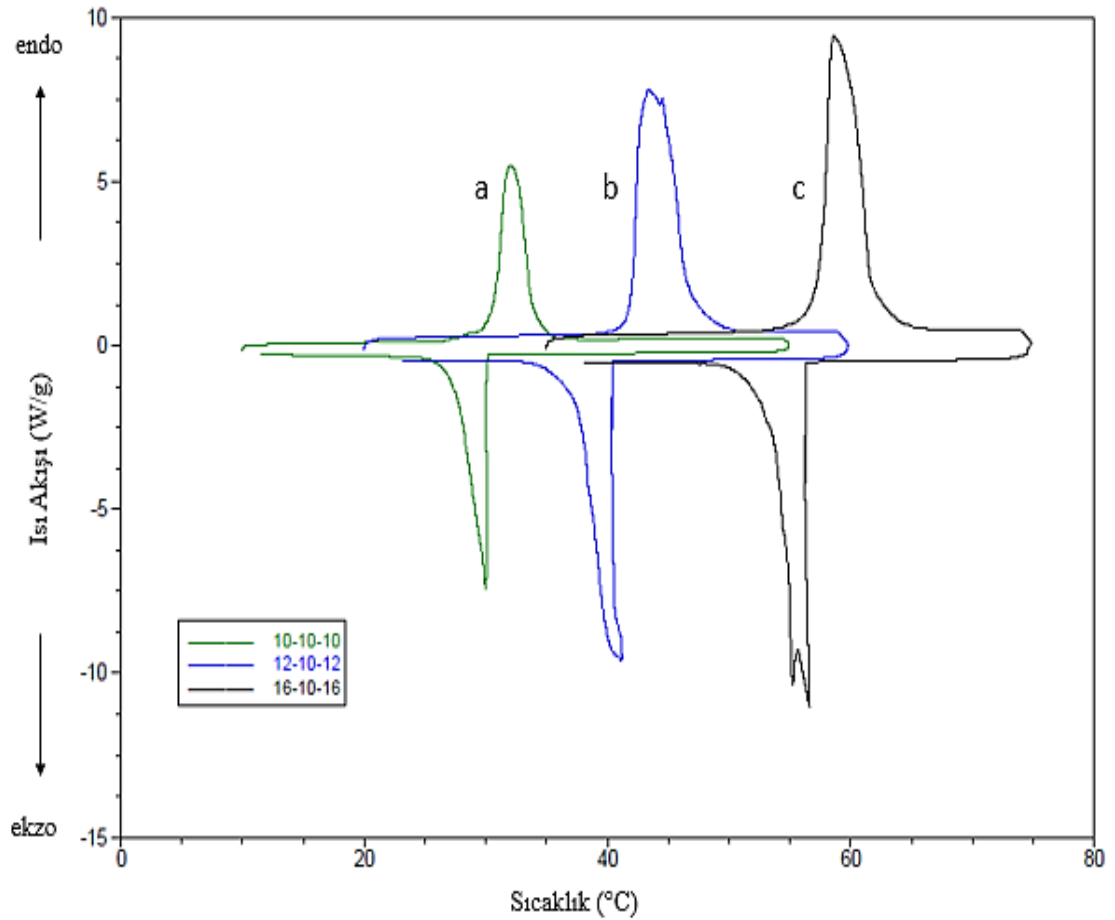


Şekil 6.6 : Farklı FDM gruplarının sıcaklık-entalpi grafiği (Baetens, 2010).

Parafinler aynı sıcaklık aralığında bulunabilmesine rağmen düşük entalpi değerlerine sahiptir. Bu nedenle parafinlere kıyasla yeni FDM'ler yüksek entalpi değerleriyle 31-58°C sıcaklık aralığında tercih edilebilir olmuşlardır.

Organik malzemelerin çoğu yaklaşık olarak 200°C ve üzeri sıcaklıklarda bozunmaya uğradıklarından inorganik ve ötektik malzemelere bu sıcaklık aralığında alternatif organik FDM bulmak mümkün olmayabilir. Ancak bu çalışmada sentezlenen FDM'lerin analiz sonuçları, düşük sıcaklıkta yapılacak uygulamalar için alternatif olarak kullanılacaklarını kanıtlar niteliktedir.

Şekil 6.7'deki ısı akış grafiklerinden de görülebileceği üzere sentezlenen FDM'ler DSC'de taranan sıcaklık aralığında keskin birer faz değişim piki vermişlerdir. Bu keskin pikler, malzemelerin saf olduğunu ve erime noktalarına ulaşmadan önce ikincil katı-katı faz değişimine uğramayacaklarını gösterir. Yani, ısının fazlası tanımlanan sıcaklık aralığında ortamdaki tek bir seferde absorbe edilir. Bu özellikler de FDM'lerin uygulamalarda kullanımı kolaylaştırır.



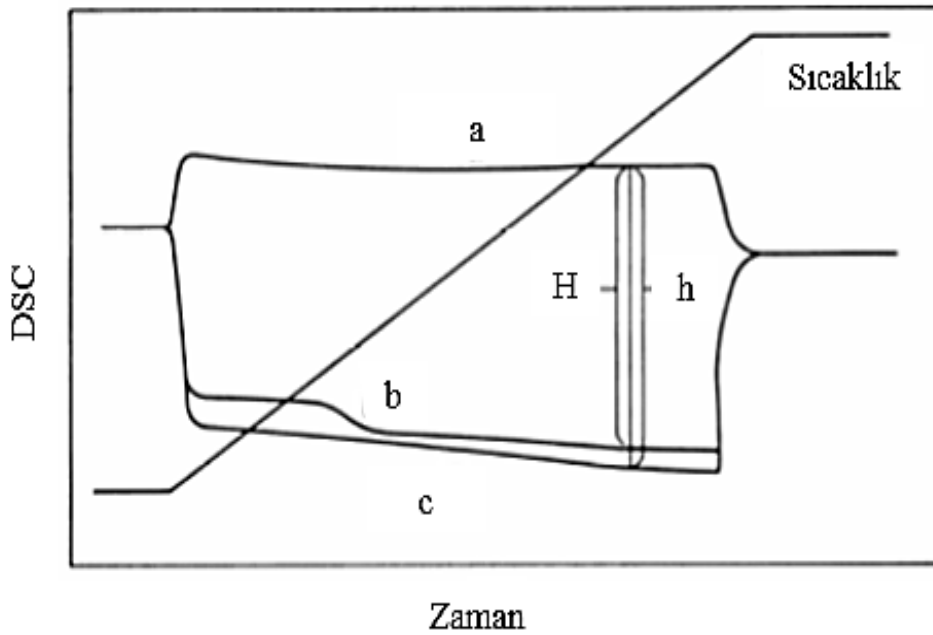
Şekil 6.7 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 ısı akış grafikleri.

6.2.4.2 Yeni geliştirilen organik FDM'lerin spesifik ısı kapasitelerinin belirlenmesi

Katı ve sıvı faza ait spesifik ısı kapasitelerinin belirlenmesi için analizler ASTM standardı test metoduna göre E 1269-05 atama numaraları ile yapılmıştır.

Ölçümler; inert azot atmosferinde 20 ml/dk akış hızında ve 2°C ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Çinko ve indiyum referansının yanı sıra safir de iç kalibrasyon için referans olarak kullanılmıştır. Her örnek için sonuçlar safir referansı ile doğrulandıktan sonra elde edilmiştir. Analiz 5°C ve 85°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir, sonuçlar ise 10°C ile 80°C aralığı için hesaplanmıştır.

Spesifik ısı kapasitesinin belirlenmesi, bazı farklı noktalar dışında entalpi analizlerine benzer şekilde gerçekleştirilir. Öncelikle DSC'nin bir haznesine boş diğer haznesi safir ile çalıştırılır. Isı akış eğrileri hem boş kroze için hem de safir referansı için elde edilir. Daha sonra safir referansı alınarak yerine numune malzemeler konulur ve sistem yeniden çalıştırılır. Elde edilen tüm ısı akış eğrileri tek bir grafikte gösterilir. Bu durumu açıklar nitelikteki grafik, Şekil 6.8' de gösterilmektedir.



Şekil 6.8 : DSC spesifik ısı akış grafikleri (Url-3).

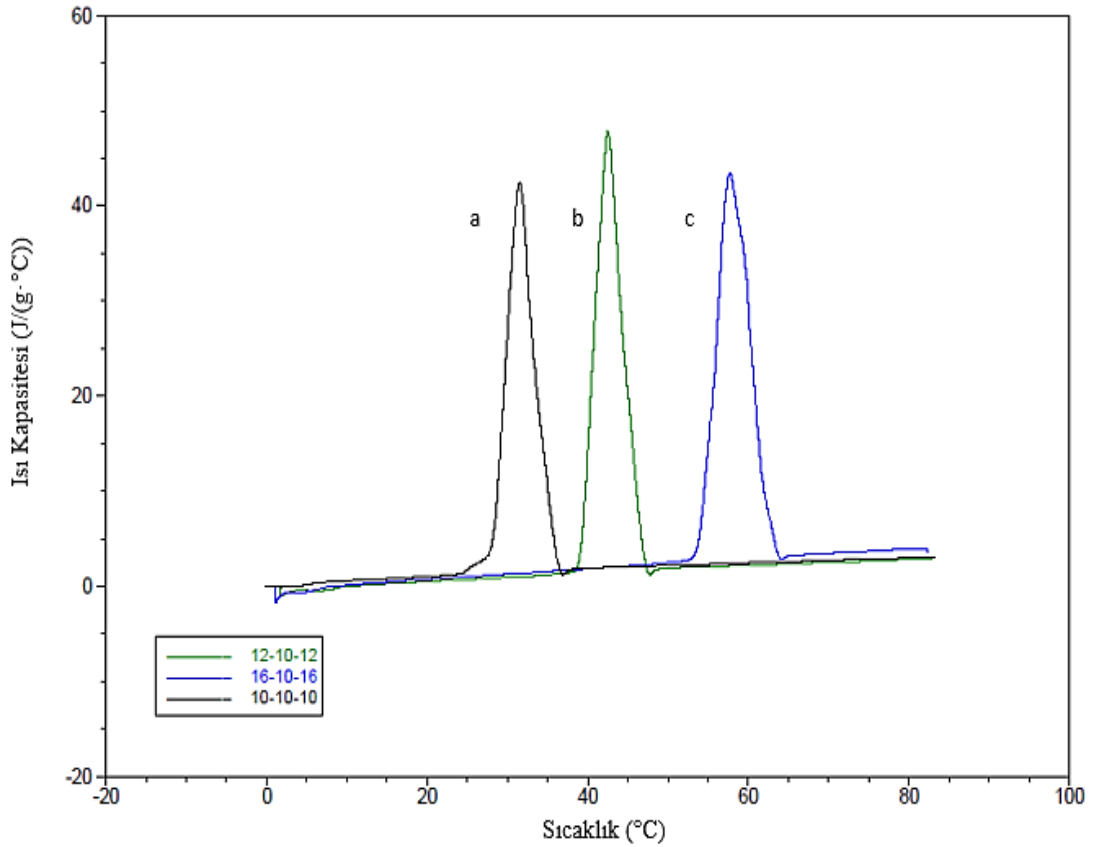
Şekil 6.8'deki ısı akış grafiğinde yer alan a, boş krozenin ısı akış eğrisini; b, örnek numunenin ısı akış eğrisini; c ise safir referansı ile çalıştırıldığında elde edilen ısı akış eğrisini göstermektedir. Numunenin spesifik ısı kapasitesi ile ısı akış eğrileri arasındaki ilişki eşitlik 6.1'de gösterilmektedir.

$$C_{ps} = \frac{H}{h} \cdot \frac{m_r}{m_s} \cdot C_{pr} \quad (6.1)$$

C_{ps} , numunenin spesifik ısı kapasitesini; C_{pr} , referansın spesifik ısını; m_s , numunenin kütlesini; m_r , referansın kütlesini; H , numune ile boş çalıştırıldığı durumdaki eğriler arasındaki mesafeyi; h ise referans ile boş çalıştırıldığı durumdaki eğriler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Url-3).

Spesifik ısı kapasitelerinin hesaplanması ile ilgili bir diğer önemli nokta da seçilen sıcaklık aralığında elde edilen spesifik ısı değerlerinin faz değişiminin gerçekleştiği sıcaklık aralığının tercihen 5-10°C altında ve üstünde seçilmesidir. Ayrıca, her bir analizin programında belirlenen izotermal aşama süresi, analizin başında ve sonunda cihazın ısı akış dengesine ulaşmasına izin verecek kadar uzun olmalıdır.

Sentezlenen diesterler için 10°C ile 80°C arasında faz değişiminin olmadığı sıcaklık değerlerinde spesifik ısı kapasiteleri belirlenmiş, ve bu değerler Çizelge 6.6'da özetlenmiştir. Diesterlere ait ısı kapasitelerini içeren grafik ise Şekil 6.9'da gösterilmiştir.



Şekil 6.9 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 spesifik ısı kapasitesi eğrileri.

Çizelge 6.6 : Yüksek zincirli diesterlerin katı ve sıvı fazdaki spesifik ısı değerleri.

FDM	Sıcaklık (°C)	Katı Faz (J/(g·°C))	Sıvı Faz (J/(g·°C))
10-10-10	15	0,76	-
	20	0,99	-
	50	-	2,16
	60	-	2,45
	70	-	2,74
	80	-	3,02
12-10-12	15	0,25	-
	20	0,50	-
	30	0,94	-
	55	-	2,04
	60	-	2,20
	70	-	2,52
16-10-16	80	-	2,83
	15	0,43	-
	20	0,73	-
	30	1,30	-
	40	1,81	-
	70	-	3,44
75	-	3,67	
80	-	3,89	

6.2.5 Yeni geliştirilen organik FDM'lerin termogravimetrik analizi

Termogravimetrik analiz, artan sıcaklık sonucu örneğin kütlesinde meydana gelen değişimlerin gözlemlenmesi prensibine göre çalışan analiz yöntemidir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki kütle değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür. Bu analiz malzemelerin bozunma sıcaklıkları ve bozunma karakterleri belirlenebilir.

FDM'lerin bozunma sıcaklıkları ve sıcaklıkla yapılarında meydana gelen bozunmaları belirlemek, üretilen malzemelerin hangi alanlarda kullanılabileceğini ortaya çıkarmak ve enkapsülasyon gerektirip gerektirmeyeceğine karar vermek açısından önem teşkil etmektedir. Örnek olarak, ısıyla termal davranışı değişen ya da bozunmaya uğrayan bir faz değiştiren malzeme ile farklı bir kompozit oluşturmak istenirse ve faz değiştiren malzeme, oluşum reaksiyonundaki sıcaklığı tolere edemeyecek bir malzeme ise, oluşturulan kompozit uygun termal özellikler gösteremez.

Onset değeri bozunmanın en hızlı gerçekleştiği yeri ifade eder ve TGA analizi sonucunda elde edilen grafiğinin türevinin alınması yardımıyla bulunur. Sonuç olarak bozunmanın başladığı yeri vermek yerine, daha anlaşılır olması ve farklı yorumlara göre bozunma sıcaklığı sonucunun değişmemesi için onset sıcaklığı tercih edilir.

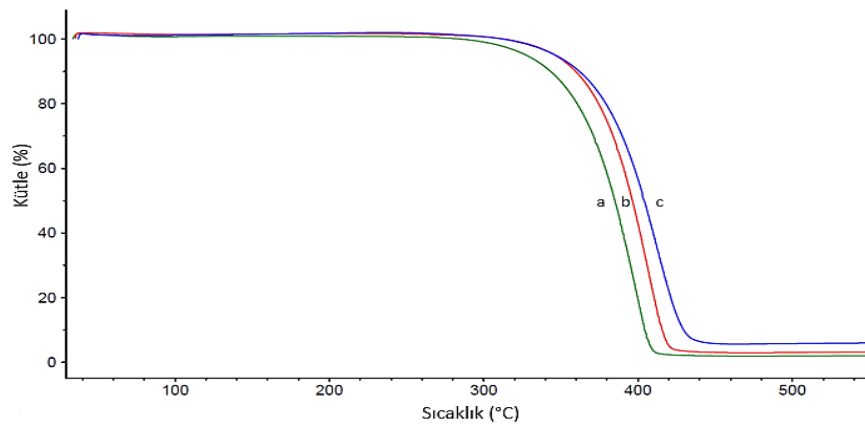
Grafik üzerinde bozunmanın başladığı nokta ve bozunmanın maksimum gerçekleşmiş olduğu nokta işaretlenir. İşaretlenen iki noktadan da teğetler çizilir ve çizilen teğetlerin kesişme noktası onset değerini verir.

Sentezlenen yüksek zincirli yağ asitlerine ait onset bozunma sıcaklıkları, % 5 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri ve % 10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri Çizelge 6.7’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre onset bozunma sıcaklık değerleri 363°C üzerinde, %5 kütle kaybı yaşanan sıcaklık değerleri 326°C üzerinde, %10 kütle kaybı yaşanan sıcaklık değerleri de 341°C üzerinde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar da sentezlenen yağ asidi diesterlerinin yüksek sıcaklıklara kadar (yaklaşık 230°C’ye kadar) termal olarak stabil kaldığını göstermektedir.

Çizelge 6.7 : Yüksek zincirli diesterlerin onset bozunma sıcaklıkları.

Yüksek Zincirli Diesterler	Onset Bozunma Sıcaklığı (°C)	%5 Kütle Kaybı Yaşanan Sıcaklık (°C)	%10 Kütle Kaybı Yaşanan Sıcaklık (°C)
10-10-10	363,45	326,95	341,92
12-10-12	374,95	346,96	359,45
16-10-16	398,25	346,94	361,93

Yüksek zincirli yağ asidi diesterlerinin onset bozunma sıcaklıkları karbon sayılarının artmasıyla artış göstermiştir. Bu da elde edilen esterlerin termal stabilite değerlerinin karbon sayısı arttıkça (çift karbon sayılarında) arttığını göstermektedir. Şekil 6.10’daki esterlerin termal bozunma eğrilerinin gösterildiği grafikler ve Çizelge 6.7’de yüksek zincirli diesterlere ait bozunma sıcaklık sonuçları göz önüne alındığında 16-10-16’nın 12-10-12’ye göre; 12-10-12’nin de 10-10-10’a göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 6.10 : (a) 10-10-10, (b) 12-10-12, (c) 16-10-16 termal bozunma grafikleri.



7. VARGILAR

Artan enerji ihtiyaçlarına; çevresel olarak duyarlı ve verimliliği yüksek depolama alternatifleri geliştirebilmek amacıyla, sahip olduğu avantajlar göz önünde bulundurularak bu yüksek lisans tezinde ‘organik faz değişim malzemeleri’ nin sentezi ve karakterizasyonu konusu çalışılmıştır.

Bu çalışmada termal enerji depolamada kullanılmak üzere 31°C ile 58°C arasında erime noktasına sahip dekandioik asitin yüksek zincirli yağ asidi esterleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Dekandioik asit ile; dekanol, dodekanol ve hegzadekanol kullanılarak 3 farklı yeni organik yüksek zincirli ester Baykut ve Aydın (1969) tarafından geliştirilen esterleşme reaksiyonuna uygun olarak vakum altında ve katalizör kullanılmadan sentezlenmiştir.

Literatürde düşük zincirli yağ asidi esterleri ile ilgili çalışmalar bulunmasına rağmen, yüksek zincirli yağ asidi esterlerinin incelenmesi üzerine yapılan oldukça az çalışma mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan dekandioik asit ile ilgili ise sadece tetradekanol ile yapılan esterleşme reaksiyonu bulunmaktadır, dekanol, dodekanol ve hegzadekanol ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Sentezlenen yüksek zincirli organik diesterlerin tamamı zgndr ve literatürde bulunan aynı sıcaklık aralığında bulunan organik-inorganik malzemelere kıyasla üstün termal özelliklere sahiptir.

Sigma-Aldrich’ten temin edilen yüksek saflıktaki tüm reaktanlar ile yapılan sentez işlemi sonucu elde edilen diesterler, 4’er kez etanol, 1’er kez de aseton ile işleme tabi tutularak saflaştırılmıştır. Nihai rnler FT-IR ile analiz edildiğinde reaksiyona girmemiş yağ asidi ya da alkol iermekleri, saf olarak elde edildikleri görülmüştür.

Sentezlenen yeni malzemelerin erime sıcaklıkları 31°C ile 58°C arasında ve faz değişim entalpileri ise 189 kJ/kg ile 221 kJ/kg arasında elde edilmiştir. Bu entalpi değerleri, literatürde bu sıcaklık aralığında bulunan organik ve inorganik faz değişim malzemelerine kıyasla yüksek değer sunanlar arasında yer alır ve hatta birçok organik-inorganik malzemedenden de yüksektir. DSC analizinden elde edilen ısı akış grafiklerinde keskin ve sadece birer pikin yer alması da malzemelerin tek adımda ısı absorbe ettiğini

ve ısı saldığını gösterir niteliktedir ki bu özellik malzemelerin termal yalıtım uygulamalarında ya da güneş enerjisi sistemlerinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Malzemelerin aşırı soğuma göstermiyor olması da bir diğer avantajlarıdır. Erime ve donma sıcaklıkları arasındaki sıcaklık farkının 0,6-2,09°C aralığında gerçekleşmesi, 5°C / dk ısıtma ve soğutma hızında faz değişiminin homojen olarak gerçekleştiğini gösterir.

Yeni sentezlenen malzemelerin erime sıcaklığı aralıkları (31-58°C) dikkate alındığında; gaz hidratlar, bazı inorganik tuzlar ve bazı parafinler dışında bu sıcaklık aralığında çalışan malzeme bulunmamaktadır. Ancak bu malzemelerin özellikleri kıyaslandığında parafinler elde edilen entalpi değerlerinin (189-220 kJ/kg) altında entalpi değerlerine sahiptirler. Tuz hidratlar ve gaz hidratlara kıyasla entalpi değerleri benzer elde edilebilse bile korozyon, aşırı soğuma, faz ayrımı vb. olumsuz özelliklere sahip olduklarından dolayı sentezlenen organik malzemeler bu malzemelere karşı güçlü birer alternatif oluşturmaktadırlar.

Spesifik ısı kapasitelerinin belirlenmesi bu çalışmada yapılan bir diğer analizdir. Spesifik ısı kapasitesinin termal enerji depolamada ciddi bir etkisi olmamasına rağmen, 10°C ile 80°C arasında elde edilen değerler de hem katı hem sıvı faz için belirlenmiştir (Katı faz için 0,25-1,81 J/(g·°C); sıvı faz için 2,04-3,89 J/(g·°C)).

Bozunma sıcaklıkları termal enerji depolama için önemli olan konulardan bir diğeridir. Sentezlenen malzemelere ait onset bozunma sıcaklıkları 364°C ile 399°C arasında elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da yeni FDM'lerin termal dayanıklılıklarının yüksek olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Bu çalışma için sentezlenmiş olan diesterler analizlere yetecek miktarda sentezlenmiş ve analizler gerçekleştirilmiştir. Ancak enkapsülasyon işlemi uygulanmamıştır. İleri analizlerin yapılması ve enkapsülasyon uygulamalarının yapılabilmesi için 10-10-10, 12-10-12 ve 16-10-16 diesterleri daha yüksek miktarlarda sentezlenip enkapsülasyon verimlilik çalışmaları yapıp literatüre eklenebilir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A.** (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar energy*, 30(4), 313-332.
- Abhat, A., & Malatidis, N. A.** (1981). Determination of properties of heat of fusion storage materials for low temperature applications. *New Energy Conservation Technologies and Their Commercialization*, 1, 847-8^o6.
- Abulaiwi, F. A., Laoui, T., Al-Harhi, M., & Atieh, M. A.** (2010). Modification and functionalization of multiwalled carbon nanotube (MWCNT) via fischer esterification. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35(1C), 37-48.
- Akgün, M., Aydın, O., & Kaygusuz, K.** (2007). Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM. *Energy Conversion and Management*, 48(2), 669-678.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö. F., & Kahraman, D.** (2012). Polyurethanes as solid–solid phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 86(6), 1761-1769.
- Alva, G., Lin, Y., & Fang, G.** (2017). An overview of thermal energy storage systems. *Energy*.
- Anisur, M. R., Mahfuz, M. H., Kibria, M. A., Saidur, R., Metselaar, I. H. S. C., & Mahlia, T. M. I.** (2013). Curbing global warming with phase change materials for energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 23-30.
- Aydın, A. A.** (2012). Diesters of high-chain dicarboxylic acids with 1-tetradecanol as novel organic phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104, 102-108.
- Aydın, A. A.** (2013). Fatty acid ester-based commercial products as potential new phase change materials (PCMs) for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108, 98-104.
- Aydın, A. A.** (2013). High-chain fatty acid esters of 1-octadecanol as novel organic phase change materials and mathematical correlations for estimating the thermal properties of higher fatty acid esters' homologous series. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 44-51.
- Aydın, A. A., & Aydın, A.** (2012). High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, 93-100.

- Aydın, A. A., & Okutan, H.** (2011). High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage—1. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10), 2752-2762.
- Aydın, A. A., & Okutan, H.** (2011). High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with odd carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage—2. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), 2417-2423.
- Aydın, D., Casey, S. P., & Riffat, S.** (2015). The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 356-367.
- Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A.** (2010). Phase change materials for building applications: a state-of-the-art review. *Energy and buildings*, 42(9), 1361-1368.
- Baykut, F., & Aydın, A.** (1969). The synthesis and physical properties of the homologous series of fatty acids' esters. *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul Ser. C*, 119-148.
- Bayon, A., Liu, M., Sergeev, D., Grigore, M., Bruno, F., & Müller, M.** (2019). Novel solid–solid phase-change cascade systems for high-temperature thermal energy storage. *Solar Energy*, 177, 274-283.
- Benoit, H., Spreafico, L., Gauthier, D., & Flamant, G.** (2016). Review of heat transfer fluids in tube-receivers used in concentrating solar thermal systems: Properties and heat transfer coefficients. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 298-315.
- Bernard, M., & Ford, W. T.** (1983). Wittig reagents bound to crosslinked polystyrenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 48(3), 326-332.
- Birchenall, C. E., & Riechman, A. F.** (1980). Heat storage in eutectic alloys. *Metallurgical transactions A*, 11(8), 1415-1420.
- Blossey, E. C., Turner, L. M., & Neckers, D. C.** (1973). Polymer protected reagents:(II) Esterifications with P-AlCl₃. *Tetrahedron Letters*, 14(21), 1823-1826.
- Byrne, F. P., Jin, S., Paggiola, G., Petchey, T. H., Clark, J. H., Farmer, T. J., ... & Sherwood, J.** (2016). Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustainable Chemical Processes*, 4(1), 7.
- Camp, D., & Jenkins, I. D.** (1988). The use of a phosphine containing a basic group in the Mitsunobu esterification reaction. *Australian Journal of Chemistry*, 41(12), 1835-1839.
- Cao, Q., & Liu, P.** (2007). Crystalline-amorphous phase transition of hyperbranched polyurethane phase change materials for energy storage. *Journal of materials science*, 42(14), 5661-5665.
- Chalco-Sandoval, W., Fabra, M. J., López-Rubio, A., & Lagaron, J. M.** (2015). Optimization of solvents for the encapsulation of a phase change material in polymeric matrices by electro-hydrodynamic processing of interest in temperature buffering food applications. *European Polymer Journal*, 72, 23-33.

- Chandra, D., Chellappa, R., & Chien, W. M.** (2005). Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2-4), 235-240.
- Charette, A. B., Boezio, A. A., & Janes, M. K.** (2000). Synthesis of a triphenylphosphine reagent on non-cross-linked polystyrene support: application to the Staudinger/aza-Wittig Reaction. *Organic letters*, 2(24), 3777-3779.
- Charette, A. B., Janes, M. K., & Boezio, A. A.** (2001). Mitsunobu reaction using triphenylphosphine linked to non-cross-linked polystyrene. *The Journal of organic chemistry*, 66(6), 2178-2180.
- Dimaano, M. N. R., & Escoto, A. D.** (1998). Preliminary assessment of a mixture of capric and lauric acids for low-temperature thermal energy storage. *Energy*, 23(5), 421-427.
- Dincer, I., & Rosen, M. A.** (2007). Energetic, exergetic, environmental and sustainability aspects of thermal energy storage systems. In *thermal energy storage for sustainable energy consumption* (pp. 23-46). Springer, Dordrecht.
- Dinker, A., Agarwal, M., & Agarwal, G. D.** (2017). Heat storage materials, geometry and applications: A review. *Journal of the Energy Institute*, 90(1), 1-11.
- Dyer, J. R.** (1965). Applications of absorption spectroscopy of organic compounds.
- Dyke, C. A., & Bryson, T. A.** (2001). Esterification of carboxylic acids with boron trichloride. *Tetrahedron Letters*, 42(24), 3959-3961.
- Fallahi, A., Guldentops, G., Tao, M., Granados-Focil, S., & Van Dessel, S.** (2017). Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties. *Applied Thermal Engineering*, 127, 1427-1441.
- Farid, M. M., Khudhair, A. M., Razack, S. A. K., & Al-Hallaj, S.** (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy conversion and management*, 45(9-10), 1597-1615.
- Feldman, D., Banu, D., & Hawes, D.** (1995). Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36(3), 311-322.
- Feng, B., Zhao, S., & Wang, G.** (2000). Transformation of *Cucumis sativus* by *A. rhizogenes* and regeneration of transformed hairy root. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science)*, 23(2), 171-174.
- Fischer, E., & Speier, A.** (1895). Darstellung der ester. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 28(3), 3252-3258.
- Fleischer, A. S.** (2015). *Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications*. Springer.
- Fletcher, S.** (2015). The Mitsunobu reaction in the 21 st century. *Organic Chemistry Frontiers*, 2(6), 739-752.
- Garg, H. P., Mullick, S. C., & Bhargava, A. K.** (1985). Solar thermal energy Storage, Reidel D. Publishing Company, Dordrecht.

- Gong, Z. X., & Mujumdar, A. S.** (1996). Enhancement of energy charge-discharge rates in composite slabs of different phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(4), 725-733.
- González-Roubaud, E., Pérez-Osorio, D., & Prieto, C.** (2017). Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: steam vs. molten salts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 133-148.
- Hawwash, A. A., Hassan, H., Ahmed, M., & Ookawara, S.** (2017). Long-term thermal energy storage using thermochemical materials. *Energy Procedia*, 141, 310-314.
- Heier, J.** (2013). *Energy Efficiency through Thermal Energy Storage: Possibilities for the Swedish Building Stock* (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology).
- Höfle, G., Steglich, W., & Vorbrüggen, H.** (1978). 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts.[New synthetic method (25)]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17(8), 569-583.
- Huang, X., Alva, G., Jia, Y., & Fang, G.** (2017). Morphological characterization and applications of phase change materials in thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 128-145.
- Hughes, D. L., & Reamer, R. A.** (1996). The effect of acid strength on the Mitsunobu esterification reaction: carboxyl vs hydroxyl reactivity. *The Journal of organic chemistry*, 61(9), 2967-2971.
- Hughes, D. L., Reamer, R. A., Bergan, J. J., & Grabowski, E. J. J.** (1988). A mechanistic study of the Mitsunobu esterification reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 110(19), 6487-6491.
- Ishihara, K., Ohara, S., & Yamamoto, H.** (1996). 3, 4, 5-Trifluorobenzenboronic acid as an extremely active amidation catalyst. *The Journal of organic chemistry*, 61(13), 4196-4197.
- Jotshi, C. K., Hsieh, C. K., Goswami, D. Y., Klausner, J. F., & Srinivasan, N.** (1998). Thermal storage in ammonium alum/ammonium nitrate eutectic for solar space heating applications. *Journal of solar energy engineering*, 120(1), 20-24.
- Karaipekli, A., & Sari, A.** (2011). Preparation and characterization of fatty acid ester/building material composites for thermal energy storage in buildings. *Energy and Buildings*, 43(8), 1952-1959.
- Kenisarin, M. M.** (2010). High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 14(3), 955-970.
- Kenisarin, M. M.** (2014). Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. *Solar Energy*, 107, 553-575.
- Khare, S., Dell'Amico, M., Knight, C., & McGarry, S.** (2012). Selection of materials for high temperature latent heat energy storage. *Solar energy materials and solar cells*, 107, 20-27.

- Khare, S., Dell'Amico, M., Knight, C., & McGarry, S.** (2013). Selection of materials for high temperature sensible energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115, 114-122.
- Kimura, H., & Kai, J.** (1985). Phase change stability of sodium acetate trihydrate and its mixtures. *Solar energy*, 35(6), 527-534.
- Kissock, J. K., Hannig, J. M., Whitney, T. I., & Drake, M. L.** (1998). Testing and simulation of phase change wallboard for thermal storage in buildings. *Solar Engineering*, 45-52.
- Kong, Q., Ma, J., & Che, C.** (2009). Theoretical and experimental study of volumetric change rate during phase change process. *International Journal of Energy Research*, 33(5), 513-525.
- Krese, G., Butala, V., & Stritih, U.** (2018). Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings. *Energy and Buildings*.
- Kürklü, A., Özmerzi, A., & Bilgin, S.** (2002). Thermal performance of a water-phase change material solar collector. *Renewable Energy*, 26(3), 391-399.
- Li, W., Zhang, D., Zhang, T., Wang, T., Ruan, D., Xing, D., & Li, H.** (1999). Study of solid–solid phase change of $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ for thermal energy storage. *Thermochimica acta*, 326(1-2), 183-186.
- Lin, Y., Jia, Y., Alva, G., & Fang, G.** (2017). Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Liu, M., Saman, W., & Bruno, F.** (2012). Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2118-2132.
- Lutjen, A. B., Quirk, M. A., Barbera, A. M., & Kolonko, E. M.** (2018). Synthesis of (E)-cinnamyl ester derivatives via a greener Steglich esterification. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 26(19), 5291-5298.
- Markley, K.**, 1961. *Fatty Acids Part 2*, Interscience Publishers, New York.
- Mawire, A., & McPherson, M.** (2009). Experimental and simulated temperature distribution of an oil-pebble bed thermal energy storage system with a variable heat source. *Applied Thermal Engineering*, 29(5-6), 1086-1095.
- Mehling, H., & Cabeza, L. F.** (2008). *Heat and cold storage with PCM* (Vol. 308). Berlin: Springer.
- Mitsunobu, O., & Yamada, M.** (1967). Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40(10), 2380-2382.
- Mitsunobu, O., Yamada, M., & Mukaiyama, T.** (1967). Preparation of esters of phosphoric acid by the reaction of trivalent phosphorus compounds with diethyl azodicarboxylate in the presence of alcohols. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40(4), 935-939.

- Mohamed, S. A., Al-Sulaiman, F. A., Ibrahim, N. I., Zahir, M. H., Al-Ahmed, A., Saidur, R., ... & Sahin, A. Z.** (2017). A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1072-1089.
- Muntasell, J., Barrio, M., Font, J., Lopez, D. O., Tamarit, J. L., Diarte, M. C., ... & Haget, Y.** (1991). Plastic crystals and their potential use in new technologies. *Journal of thermal analysis*, 37(10), 2395-2398.
- N'Tsoukpoe, K. E., Liu, H., Le Pierrès, N., & Luo, L.** (2009). A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2385-2396.
- N'Tsoukpoe, K. E., Schmidt, T., Rammelberg, H. U., Watts, B. A., & Ruck, W. K.** (2014). A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy*, 124, 1-16.
- Nagano, K., Ogawa, K., Mochida, T., Hayashi, K., & Ogoshi, H.** (2004). Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat. *Applied Thermal Engineering*, 24(2-3), 221-232.
- Neises, B., & Steglich, W.** (1978). Simple method for the esterification of carboxylic acids. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17(7), 522-524.
- Otera, J., & Nishikido, J.** (2009). *Esterification: methods, reactions, and applications*. John Wiley & Sons.
- Paksoy, H., Evliya, H., Turgut, B., Mazman, M., Konuklu, Y., Gök, Ö., ... & Şahan, N.** (2003). Alternatif enerji kaynaklarının termal enerji depolama ile değerlendirilmesi. *Enerji Kongresi, İstanbul*, 1-12.
- Pelay, U., Luo, L., Fan, Y., Stitou, D., & Rood, M.** (2017). Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 82-100.
- Pielichowska, K., & Pielichowski, K.** (2014). Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in materials science*, 65, 67-123.
- Prasad, L., & Muthukumar, P.** (2013). Design and optimization of lab-scale sensible heat storage prototype for solar thermal power plant application. *Solar Energy*, 97, 217-229.
- Rammelberg, H. U., Osterland, T., Priehs, B., Opel, O., & Ruck, W. K.** (2016). Thermochemical heat storage materials—Performance of mixed salt hydrates. *Solar Energy*, 136, 571-589.
- Rathod, M. K., & Banerjee, J.** (2013). Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 18, 246-258.
- Safari, A., Saidur, R., Sulaiman, F. A., Xu, Y., & Dong, J.** (2016). A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

- Saraswat, A., Bhattacharjee, R., Verma, A., Das, M. K., & Khandekar, S.** (2017). Investigation of diffusional transport of heat and its enhancement in phase-change thermal energy storage systems. *Applied Thermal Engineering*, *111*, 1611-1621.
- Sarı, A., & Biçer, A.** (2012). Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building material composites as novel form-stable PCMs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *101*, 114-122.
- Sarı, A., & Kaygusuz, K.** (2003). Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling. *Renewable Energy*, *28*(6), 939-948.
- Sarı, A., Biçer, A., Karaipekli, A., Alkan, C., & Karadag, A.** (2010). Synthesis, thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters with glycerol as novel solid-liquid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *94*(10), 1711-1715.
- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R., & Buddhi, D.** (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, *13*(2), 318-345.
- Sharma, G. V. M., Mahalingam, A. K., Nagarajan, M., Ilangoan, A., & Radhakrishna, P.** (1999). Facile acetylation of alcohols, ethers and ketals with catalytic FeCl₃ in AcOH. *Synlett*, *1999*(08), 1200-1202.
- Sieber, F., Wentworth, P., Toker, J. D., Wentworth, A. D., Metz, W. A., Reed, N. N., & Janda, K. D.** (1999). Development and application of a poly (ethylene glycol)-supported triarylphosphine reagent: Expanding the sphere of liquid-phase organic synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, *64*(14), 5188-5192.
- Su, J. C., & Liu, P. S.** (2006). A novel solid-solid phase change heat storage material with polyurethane block copolymer structure. *Energy Conversion and Management*, *47*(18-19), 3185-3191.
- Suppes, G. J., Goff, M. J., & Lopes, S.** (2003). Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chemical Engineering Science*, *58*(9), 1751-1763.
- Tatsidjodoung, P., Le Pierrès, N., & Luo, L.** (2013). A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *18*, 327-349.
- Thibault, H.** (2019). Cross-linked polyurethane as solid-solid phase change material for low temperature thermal energy storage. *Thermochimica Acta*.
- Tiskatine, R., Oaddi, R., El Cadi, R. A., Bazgaou, A., Bouirden, L., Aharoune, A., & Ihlal, A.** (2017). Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *169*, 245-257.
- Tsvetkova, B., Tencheva, J., & Peikov, P.** (2006). Esterification of 7-theophyllineacetic acid with diethylene glycol monomethyl ether. *Acta pharmaceutica*, *56*(2), 251-257.
- Url-1**<<https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>>, erişim tarihi 12.04.2019.

- Url-2**<https://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-310-laboratory-chemistry-fall-2017/labs/MIT5_310F17_Ester_Lab_F_17.pdf>, erişim tarihi 14.04.2019.
- Url-3**<https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_011e.pdf>, erişim tarihi 29.04.2019.
- Velraj, R. V. S. R., Seeniraj, R. V., Hafner, B., Faber, C., & Schwarzer, K.** (1999). Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar energy*, 65(3), 171-180.
- Wang, N., Xu, G., Li, S., & Zhang, X.** (2017). Thermal properties and solar collection characteristics of oil-based nanofluids with low graphene concentration. *Energy Procedia*, 105, 194-199.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., & Wang, C.** (2000). Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid–solid phase change material. *Energy conversion and management*, 41(2), 135-144.
- Wang, Z.** (2010). Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents “Voight Reaction”.
- Williams, A., & Ibrahim, I. T.** (1981). Carbodiimide chemistry: recent advances. *Chemical Reviews*, 81(6), 589-636.
- Xi, P., Duan, Y., Fei, P., Xia, L., Liu, R., & Cheng, B.** (2012). Synthesis and thermal energy storage properties of the polyurethane solid–solid phase change materials with a novel tetrahydroxy compound. *European Polymer Journal*, 48(7), 1295-1303.
- Yan, Q., & Liang, C.** (2008). The thermal storage performance of monobasic, binary and triatomic polyalcohols systems. *Solar Energy*, 82(7), 656-662.
- Yoakim, C., Guse, I., O’Meara, J. A., & Thavonekham, B.** (2003). Removable phosphine reagents for the Mitsunobu reaction. *Synlett*, 2003(04), 0473-0476.
- Yuan, H. W., Lu, C. H., Xu, Z. Z., Ni, Y. R., & Lan, X. H.** (2012). Mechanical and thermal properties of cement composite graphite for solar thermal storage materials. *Solar energy*, 86(11), 3227-3233.
- Zhou, Y., Sheng, D., Liu, X., Lin, C., Ji, F., Dong, L., ... & Yang, Y.** (2018). Synthesis and properties of crosslinking halloysite nanotubes/polyurethane-based solid-solid phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 84-93.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Nurşah ÇALIK
Doğum Tarihi ve Yeri : Zonguldak, 21.08.1992
E-posta : nursahcalik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lise : 2010, Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi
Lisans : 2015, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
2014, Wroclaw University of Technology(Erasmus)