

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN POTANSİYEL FAZ
DEĞİŞTİRİCİ MADDELERİN ETKİN SENTEZ
YÖNTEMLERİ**

Kaan KIRAYLAR



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN POTANSİYEL FAZ DEĞİŞTİRİCİ
MADDELERİN ETKİN SENTEZ YÖNTEMLERİ**

Kaan KIRAYLAR
0000-0003-1018-3472

Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Kaan KIRAYLAR tarafından hazırlanan "YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN POTANSİYEL FAZ DEĞİŞTİRİCİ MADDELERİN ETKİN SENTEZ YÖNTEMLERİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM

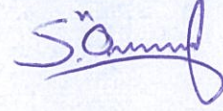
Başkan : Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM
0000-0002-2328-9754
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



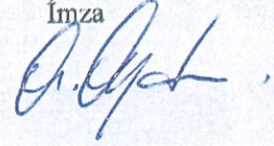
Üye : Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK
0000-0002-9396-1403
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN
0000-0002-5917-1061
İstanbul Teknik Üniversitesi,
Kimya-Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.../....

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

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

27/07/2020

Kaan KIRAYLAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİLENEBİLİR KAYNAKLARDAN POTANSİYEL FAZ DEĞİŞTİRİCİ MADDELERİN ETKİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Kaan KIRAYLAR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM

Enerji son yıllarda önemi giderek artan bir konu olup, tüketimi ve üretimi arasındaki fark giderek artmaktadır. Çevre sorunlarına neden olan fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelim ile enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi enerji konusunda büyük avantajlar sunmaktadır. Verimli bir kaynak olan güneşten yararlanılarak oluşturulan termal enerji depolama sistemleri ile enerji verimliliği üzerinde büyük artışlar sağlanmaktadır. Isı enerjisinin depo edilip ihtiyaç anında kullanılmasını sağlayan Faz Değiştirici Maddeler (FDM) son yıllarda gerek akademik gerekse endüstriyel camianın büyük ilgisini çekmektedir. FDM'ler gıda, tekstil, inşaat, elektronik, sağlık ve daha birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Organik madde esaslı Katı-sıvı FDM'lerde yağ asidi esterleri en büyük ve ilgi çeken sınıfı oluşturmaktadır. Yeşil enerji başlığı altında kullanılan ve diğer sınıflara göre üstün özellikleri olan yağ asidi esterlerinin, yeşil kimyanın ilkelerine uygun olarak sentezlenmeleri de yeşil kimya-yeşil enerji arasındaki bağı güçlendirmektedir. Bu amaçla önemli FDM potansiyeli olduğu bilinen diesterlerin ve literatürde daha önce FDM özellikleri incelenmeyen tiya-vaks esterlerinin sentezleri yeşil kimyaya uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen yeni Brønsted asit karakterli iyonik sıvı katalizör kullanılarak, çözücüsüz ortamda yapılan esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları ile yüksek verimlerle ilgili esterler sentezlenmiştir. Ester verimlerini arttırmak amacıyla reaksiyon optimizasyon çalışmaları yapılmış ve esterler reaksiyon ortamından kristallendirme gibi basit bir yöntemle izole edilmiştir. Geliştirilen sentez proseslerinin ve katalizörün endüstriyel kullanıma uygunluğunun araştırılması amacıyla büyük ölçekli sentez, katalizör geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen bütün esterlerin kimyasal yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR ve FTIR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. FDM olarak ilk defa incelenen tiya-vaks esterlerinin termal analizlerinde, erime faz geçiş noktalarının 37 ile 62 °C arasında değiştiği ve erime entalpilerinin 170 kJ/kg değerinin üzerinde olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda aşırı soğuma davranışı göstermeyen tiya-vaks esterlerinin potansiyel FDM olarak uygun oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Faz Değiştirici Maddeler, Termal Enerji Depolama, Yenilenebilir Kaynaklar, Yeşil Kimya

2020, ix + 167 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECTIVE SYNTHESIS METHODS OF POTENTIAL PHASE CHANGE MATERIALS FROM RENEWABLE RESOURCES

Kaan KIRAYLAR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM

Energy has become an increasingly important issue in recent years, and the gap between consumption and production has been increasing. To reduce the dependency on fossil fuels causing environmental problems, the development of energy storage systems with the trend towards renewable energy sources offers excellent advantages in energy. Thermal energy storage systems created by making use of the sun, which is an efficient resource, provide considerable increases in energy efficiency. Phase Change Materials (PCM), which ensures that heat energy is stored and used when needed, has attracted significant interest from both the academic and the industrial community in recent years. PCMs are used in different areas of food, textile, construction, electronics, health, and many more. Fatty acid esters constitute the largest and most exciting class in organic-based solid-liquid PCMs. Synthesis of fatty acid esters, which are used under the green energy title and have superior properties compared to other courses, by the principles of green chemistry strengthens the link between green chemistry and green energy. For this purpose, synthesis of diesters known to have significant PCM potential and thia-wax esters whose PCM properties have not been previously studied in the literature has carried out by green chemistry. Using the new Brønsted acid character ionic liquid catalyst synthesized within the scope of the study, esterification and transesterification reactions in solvent-free medium and high-efficiency esters were synthesized. Reaction optimization studies carried out to increase ester yields and esters were isolated from the reaction medium by a simple method such as crystallization. Large-scale synthesis, catalyst recovery, and reusability studies conducted to investigate the synthesis processes developed and the suitability of the catalyst for industrial use. In this study, the chemical structures of all synthesized esters illuminated by spectroscopic methods such as ^1H NMR, ^{13}C NMR, and FTIR. In the thermal analysis of thia-wax esters, which examined for the first time as PCM, it found that the melting phase transition points ranged between 37 and 62 °C and the melting enthalpies were above 170 kJ/kg. In line with these results, it has concluded that thia-wax esters that do not show overcooling behavior are suitable as potential PCM.

Key words: Phase Change Material, Thermal Energy Storage, Renewable Resources, Green Chemistry

2020, ix + 167 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince her zaman beni destekleyen, bilgisini, tecrübesini, fikirlerini ve önerilerini her zaman benimle paylaşan, anlayış ve hoşgörüsünü her konuda gösteren birlikte çalışmaktan onur ve gurur duyduğum kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım ve çalışmalarım süresince bilgi ve birikimini her zaman benimle paylaşan ve desteğini her zaman hissettiğim kıymetli hocam Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK'e, çalışmamda bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ayrıca DSC analizi desteği ile tezime katkı sağlayan kıymetli hocam Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmam süresince 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile verdiği destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, her koşulda yanımda olan ve desteklerini her zaman hissettiğim bugünlere gelmemi sağlayan değerli aileme teşekkür ederim.

Kaan KIRAYLAR
27/07/2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Enerjinin Önemi.....	5
2.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları.....	5
2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	10
2.2. Enerji Depolama.....	13
2.2.1. Enerji depolamanın önemi.....	14
2.2.2. Enerji depolamanın amacı ve faydaları.....	15
2.3. Enerji Depolama Yöntemleri.....	15
2.3.1. Mekaniksel enerji depolama.....	16
2.3.2. Elektriksel enerji depolama.....	17
2.3.3. Kimyasal enerji depolama.....	17
2.3.4. Termal (ısı) enerji depolama.....	18
2.3.4.1. Termokimyasal ısı depolama.....	22
2.3.4.2. Duyulur ısı depolama.....	24
2.3.4.3. Gizli ısı depolama.....	30
2.4. Katı-Sıvı Faz Değiştirici Maddeler.....	34
2.4.1. Katı-sıvı faz değiştirici maddelerin özellikleri.....	35
2.4.2. Katı-sıvı faz değiştirici maddelerin sınıflandırılması.....	38
2.4.2.1. İnorganik faz değiştirici maddeler.....	39
2.4.2.2. Organik faz değiştirici maddeler.....	43
2.4.2.3. Ötektik faz değiştirici maddeler.....	51
2.4.3. Faz değiştirici maddelerin kapsüllenmesi.....	54
2.4.4. Faz değiştirici maddelerin pazarı.....	58
2.4.5. Faz değiştirici maddelerin kullanım alanları.....	59
2.5. Yağ Asidi Esterleri.....	63
2.5.1. Esterifikasyon reaksiyonları.....	65
2.5.1.1. Fischer esterifikasyon reaksiyonu.....	65
2.5.1.2. Mitsunobu reaksiyonu.....	66
2.5.1.3. Açıl halojenürlerden ester sentezi.....	68
2.5.1.4. Vakum altında katalizörsüz ester sentezi.....	69
2.5.1.5. Asit anhidritlerden ester sentezi.....	70
2.5.1.6. Karboksilik asit tuzlarından ester sentezi.....	70
2.5.2. Ester sentezinde katalizörün etkisi.....	71
2.6. İyonik Sıvılar.....	72
2.6.1. İyonik sıvı katalizli esterifikasyon reaksiyonları.....	76
2.6.2. İyonik sıvı katalizörlü ester sentezi üzerine literatürde yapılan çalışmalar.....	77
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	82
3.1. Reaktifler ve Kimyasallar.....	82
3.2. Çalışmada Kullanılan Analiz Yöntemleri ve Cihazlar.....	82

	Sayfa
3.2.1. İnce tabaka kromatografisi (TLC).....	82
3.2.2. Erime noktası tayin cihazı.....	82
3.2.3. Evaporatör.....	82
3.2.4. Analitik terazi.....	83
3.2.5. Kontak termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı.....	83
3.2.6. Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi (NMR).....	83
3.2.7. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR).....	83
3.2.8. Elementel analiz.....	84
3.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	84
3.3. Yöntem.....	84
3.3.1. Diesterlerin sentezi.....	84
3.3.1.1. Uzun zincirli diesterlerin genel esterifikasyon prosedürü.....	84
3.3.1.2. Uzun zincirli diesterlerin genel transesterifikasyon prosedürü.....	85
3.3.2. İyonik sıvı katalizör sentezi.....	85
3.3.3. Tiya-vaks esterlerinin genel transesterifikasyon prosedürü.....	85
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	87
4.1. Diesterlerin Sentez Çalışmaları.....	87
4.2. Diesterlerin Yapı Karakterizasyon Çalışmaları.....	93
4.3. İyonik Sıvı Katalizör Sentez Çalışmaları.....	102
4.4. Tiya-vaks Esterlerinin Sentezi.....	105
4.5. Tiya-vaks Esterlerinin Yapı Karakterizasyon Çalışmaları.....	118
4.6. Tiya-vaks Esterlerinin Termal Analizi.....	123
5. SONUÇ.....	127
KAYNAKLAR.....	131
EKLER.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	167

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

Δh_m	Erime ısısı ile kütle oranı
a_m	Erime fraksiyonu
C_{ap}	Ortalama özgül ısı
C_{lp}	T_m-T_f arasındaki ortalama özgül ısı
C_p	Özgül ısı
C_{sp}	T_i-T_m arasındaki ortalama özgül ısı
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
m	Kütle
mL	Mililitre
$^{\circ}C$	Santigrad derece
-OH	Hidroksit
pK_a	Asitlik sabiti
Q	Isı
R	Fonksiyonel grup
-SO ₃ H	Sülfonik asit
T_f	Son sıcaklık
T_i	İlk sıcaklık
T_m	Erime sıcaklığı
v_{max}	Kızılötesi gerilme frekansı
δ	Kimyasal kayma

Kısaltmalar

Açıklama

DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
eV	Elektronvolt
FDM	Faz Değiştirici Maddeler
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
GEPA	Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası
HOMO	Highest occupied molecular orbital
kcal	Kilokalori
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MeOH	Metanol
MW	Megawatt
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TED	Termal Enerji Depolama
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
TWh	Kilowatt saat

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Bölge bazında petrol rezerv miktarları ve ömürleri	6
Şekil 2.2. Küresel sera gazı emisyonları	8
Şekil 2.3. Dünyada yenilenebilir enerji üretimi	10
Şekil 2.4. Güneş enerjisi üretiminin dünya üzerindeki dağılımı	12
Şekil 2.5. Enerji depolama yöntemleri	16
Şekil 2.6. Termal enerji depolama sistemlerinin çalışma prensibi	18
Şekil 2.7. Termal (ısı) enerji depolama yöntemleri	20
Şekil 2.8. Termokimyasal ısı depolama çalışma prensibi	23
Şekil 2.9. Termal enerji depo sistemlerinde ısı depolama-hacim karşılaştırılması	23
Şekil 2.10. Gizli ve duyulur ısı depolama yöntemlerinin ısı-sıcaklık ilişkisi	31
Şekil 2.11. Faz değiştirici maddelerin sınıflandırılması	32
Şekil 2.12. Faz değiştirici maddelerin çalışma prensibi	35
Şekil 2.13. Katı-sıvı FDM'lerin sınıflandırılması	38
Şekil 2.14. Triaçilgliserollerden türetilen organik FDM'ler	51
Şekil 2.15. Ötektik karışımların entalpi-sıcaklık grafiği	53
Şekil 2.16. Kapsüllenmiş faz değiştirici madde	57
Şekil 2.17. Faz değiştirici maddelerin kullanım alanları	61
Şekil 2.18. Faz değiştirici maddelerin uygulama sıcaklıkları	62
Şekil 2.19. Fischer esterifikasyonu reaksiyon mekanizması	66
Şekil 2.20. Mitsunobu reaksiyonu mekanizması	67
Şekil 2.21. Açıl halojenürlerin esterifikasyon reaksiyon mekanizması	68
Şekil 2.22. Katalizörsüz ortamda esterifikasyon reaksiyonu	69
Şekil 2.23. Asit anhidrit kullanılarak ester sentezi	70
Şekil 2.24. Gümüş karboksilattan ester sentezi	70
Şekil 2.25. İyonik sıvı katyon ve anyonları	75
Şekil 2.26. İyonik sıvıların yapısı ve adlandırılması	75
Şekil 2.27. İyonik sıvı katalizörlüğünde esterifikasyon reaksiyonu mekanizması	77
Şekil 2.28. Brønsted asidi iyonik sıvı katalizli ester sentezi	78
Şekil 2.29. Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan iyonik sıvı katalizörler	79
Şekil 2.30. Sentezlenen iyonik sıvı katalizörler	81
Şekil 3.1. Sentezlerin gerçekleştirildiği reaksiyon düzeneği	86
Şekil 4.1. Yağ alkollerini ile sentezlenen diesterler	89
Şekil 4.2. Kolesterol ile sentezlenen diesterler	90
Şekil 4.3. İyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliği	93
Şekil 4.4. Dilauril sebasat (1a) FTIR spektrumu	94
Şekil 4.5. Dilauril sebasat (1a) ¹ H NMR spektrumu	94
Şekil 4.6. Dialuril sebasat (1a) ¹³ C NMR spektrumu	95
Şekil 4.7. Dikolesteril sebasat (2a) FTIR spektrumu	95
Şekil 4.8. Dikolesteril sebasat (2a) ¹ H NMR spektrumu	96
Şekil 4.9. Dikolesteril sebasat (2a) ¹³ C NMR spektrumu	96
Şekil 4.10. İyonik sıvı katalizörün sentezi	103
Şekil 4.11. Katalizörün hesaplanan moleküler özellikleri	103
Şekil 4.12. Katalizöre ait ¹ H NMR (a) ve ¹³ C NMR (b) spektrumları	104
Şekil 4.13. Trimiristin izolasyonu	105
Şekil 4.14. Model transesterifikasyon reaksiyonu	107
Şekil 4.15. Transesterifikasyon reaksiyonu ilerlemesinin ¹ H NMR ile takibi	108

	Sayfa
Şekil 4.16. Transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması	109
Şekil 4.17. Katalizör miktarının model reaksiyon üzerindeki etkisi	110
Şekil 4.18. Tiya-vaks esterlerinin sentez prosedürü	111
Şekil 4.19. Sentezde kullanılan maddelere ait HOMO-LUMO enerjileri.....	112
Şekil 4.20. Asit katalizörlüğünde alkiltiyo-etanolün bozunması	115
Şekil 4.21. Tiya-vaks esterleri (3i)'ye ait ¹ H NMR spektrumu.....	116
Şekil 4.22. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizörün tekrar kullanılabilirliği	118
Şekil 4.23. Tiya vaks esterlerinin (4a, 4b, 4c, 4d) sıcaklığa karşı ısı akış grafiği.....	124
Şekil 4.24. Tiya vaks esterlerinin (4e, 4f, 4g, 4h) sıcaklığa karşı ısı akış grafiği	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Sera gazı emisyon kaynaklarının dağılımı.....	9
Çizelge 2.2. Türkiye 2016 yılı toplam enerji arzında kaynakların payı.....	9
Çizelge 2.3. Termal enerji depolama yöntemlerinin kıyaslanması	21
Çizelge 2.4. Sık kullanılan duyulur ısı depolama maddelerinin özellikleri	27
Çizelge 2.5. Duyulur ısı depolamada kullanılan sıvıların termofiziksel özellikleri.....	28
Çizelge 2.6. Bazı katı-katı FDM'lerin termal özellikleri	33
Çizelge 2.7. Tuz hidratların erime noktaları ve gizli ısıları	41
Çizelge 2.8. Metal ve metal alaşımlarının erime noktaları ve gizli ısıları	43
Çizelge 2.9. Parafinlerin erime noktaları ve gizli ısı değerleri	45
Çizelge 2.10. Yağ asitlerinin erime noktaları ve gizli ısı değerleri.....	47
Çizelge 2.11. Mono ve diesterlerin erime noktaları ve gizli ısı değerleri	50
Çizelge 2.12. Bazı ötektik karışımların özellikleri.....	52
Çizelge 2.13. FDM türlerinin avantajları ve dezavantajları.....	54
Çizelge 2.14. Faz değiştirici maddelerin mikrokapsülasyon yöntemleri	56
Çizelge 2.15. Esterlerin formülü, isimlendirilmesi, tadı ve kokusu.....	63
Çizelge 2.16. Endüstride kullanılan esterler	64
Çizelge 4.1. Esterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu	91
Çizelge 4.2. Esterifikasyon ve transesterifikasyon ile sentezlenen diesterler	92
Çizelge 4.3. Ticari trimiristin fiyat listesi	106
Çizelge 4.4. Transesterifikasyon prosedürü ile sentezlenen tiya-vaks esterleri.....	113
Çizelge 4.5. Tiya-vaks esterlerinin DSC değerleri.....	125

1. GİRİŞ

Günümüzde meydana gelen hızlı ekonomik büyüme, nüfus artışı, gelişen teknoloji ve sanayi ile birlikte enerjiye duyulan ihtiyaç dünya genelinde sürekli olarak artış göstermektedir. Bu durum kronolojik olarak en eski uygarlıklardan beri devam ederek yeni enerji elde etme metotları geliştirilmeye çalışılmıştır. Eski uygarlıklarda bitkilerin yakılmasıyla elde edilen ısı ve ışık enerjisi gerekli olan enerji talebini uzun yıllar karşılamıştır. Ancak yıllar içerisinde gerçekleşen hızlı nüfus artışı ve gelişen sanayi ile birlikte enerji gereksinimi en üst seviyelere taşınmıştır. Bu gereksinim üretimde yeni tekniklerin geliştirilmesiyle en aza indirilmeye çalışılmıştır. Fakat 19. yüzyıl başlarında önce Avrupa’da başlayan daha sonra dünyaya yayılan Sanayi Devrimi ile birlikte buharlı makinelerin endüstriye katılımı gerçekleşmiş ve bu durum yeni bir enerji devrinin kapısını aralamıştır (Ağaçbiçer 2010).

Dünya genelinde enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fakat fosil yakıtların kullanımı birçok dezavantajı beraberinde getirmektedir. Yenilenebilir kaynak olmamaları, doğurduğu sosyal ve politik problemler, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri, maliyetlerinin çok yüksek olması ve gelecekte bilinen kaynaklarının tükenmesi gibi sorunlar bunlar arasında sayılabilir. Fosil yakıtların yanmasıyla CO_x, SO_x, NO_x gazları yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Bu gazların atmosferdeki artışının sonuçları olarak; asit yağmurlarının oluşumu, ozon tabakasının zarar görmesi ve sera etkisinin artması gibi birçok sorunla karşılaşmaktadır. Çevre sağlığının bu yanma ürünleriyle olumsuz etkilenmesinin yanı sıra ısıl kirlilik de ortaya çıkmaktadır. Küresel ısınmayı her türlü yanma sonucu açığa çıkan ısı tetiklemektedir. Bo Nordell, yanma işlemi ile birlikte meydana gelen tüm toksik gazların engellenebileceğini fakat ısıl kirliliğin doğurduğu küresel ısınmanın önüne geçilemeyeceğini ifade etmektedir (Nordell 2003). Bu sebeple günümüzde sürekli artış gösteren enerji arzı ve talebi arasındaki farkı en aza indirebilmek için; yakın zamanda tükenen fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden ötürü bunlara olan bağımlılığın azaltılması amacıyla çevreci, ucuz, güvenilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelim arttırılmalıdır.

Bu bağlamda yeşil enerji parolası altında yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelim, enerjiye olan ihtiyacın azaltılması bakımından en akılcı ve etkili çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarında tükenme kaygısı yaşanmaz ve bu kaynaklar devamlılık arz eder. Ancak bu kaynaklardan enerjinin elde edilmesi ile kullanılması arasında bir zaman farkı mevcuttur. Elde edilen enerjinin depo edilmesi yöntemi bu zaman farkının giderilmesi için en uygun yöntemdir. Sanayide kullanılan atık ısı enerjisinin depo edilmesi, tekrar kullanılabilirlik ve devamlılık açısından önemlidir. Ayrıca sınırlı zamanlarda enerji sağlayan güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir ve doğal kaynaklardan elde edilecek enerjinin depo edilmesi yoluyla enerji arzı ile talebi arasındaki zaman farkı en aza indirilerek performans artışı sağlanacaktır. Böylece enerjinin depo edilmesi yöntemi ek enerji kaynaklarına olan gereksinimi de ortadan kaldırmış olacaktır.

Enerjinin depolanması; mekanik, elektrik, kimyasal ve ısıl enerji olarak katagorize edilmektedir. Bu katagorilerden performans olarak en yüksek ve ekonomik açıdan en uygun olanı ısıl enerji başlığı altında yer alan Termal Enerji Depolama (TED) sistemleridir (Dinçer ve Rosen 2011). Yapılan çalışmalar TED sistemlerinin çevre dostu ve ekonomik olduğunu ortaya koymaktadır (Andersson 1994, 1997, He ve ark. 1998, Fieback ve Gutberlet 1998, Kabus ve ark. 2000, Paksoy ve ark. 2000, Snijders 2000, Wu ve ark. 2000). Termal enerjinin depo edildiği sistemlerde iki farklı yöntem mevcuttur. Bunlar duyulur ısı ve gizli ısı depolamadır. Duyulur ısı depolama yöntemi, maddede gerçekleşen sıcaklık değişimlerinden yararlanılarak meydana gelen ısının depolanmasıdır. Gizli ısı depolama yöntemi ise, maddenin faz değişimi sırasında ortama verdiği veya ortamdan aldığı ısının depolanmasıdır. Gizli ısı depolama yöntemi termal enerjinin depolanması için en etkili ve sık kullanılan yöntemdir (Anisur ve ark. 2013, Huang ve ark. 2017, Lin ve ark. 2018).

Gizli ısı depolama yöntemi diğer yöntemlere göre daha yüksek ısı depolama kapasitesine sahiptir. Ayrıca küçük sıcaklık değişimlerinde ısıyı yayma ve depolama yeteneklerine sahiptir. Faz Değiştirici Maddeler (FDM) gizli ısı depolama yönteminde kullanılan kimyasal malzemelerdir. FDM'ler erime noktasına ulaştığında ortamdan ısı alırken, donma noktasına geldiğinde ortamdan aldığı ısıyı yaymaktadır. Bu çalışma prensibi ile

birlikte FDM'ler kullanıldıkları alanlara göre sıcaklık dalgalanmalarını engelleyerek termal konforun sağlanmasında önemli rol oynamaktadır. Duyulur ısı depolama sistemleri uzun süreli, FDM kullanılarak gizli ısı depolama sistemleri kısa süreli enerji depolamalarında kullanılmaktadır (Abhat 1983, Hasnain 1998, Zalba ve ark. 2003, Farid ve ark. 2004).

FDM'ler için katı-katı ve katı-sıvı geçişleri, ısı enerjisinin depolanması için en uygun faz değişimleridir. Erime-donma sırasında ortaya çıkan gizli ısıdan katı-sıvı FDM'ler yararlanır. Örneğin sıcak yaz günlerinde içeceklerin soğuk tutulması amacıyla buz küplerinin kullanılması gibi, katı-sıvı FDM'ler buldukları ortamın sıcaklığını belirli bir seviyede tutmaya yardımcı olan kimyasal maddelerdir. Termal ve kimyasal kararlılıkları, yüksek ısı sığaları ve tersinir ısı alışverişlerine uygunlukları sayesinde çok farklı amaçlara yönelik uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, güneş enerjisinin termal kullanımından, gıda ya da tıbbi ürünlerin soğuk taşınmasına veya binalarda kurulu ısıtma ve soğutma yüklerinin azaltılmasından, yeşil bina kavramına uygun düşük enerji tüketen binaların tasarımı için bina yapı malzemelerinde kullanılmalarına kadar çok geniş bir yelpazede uygulama alanları bulunmaktadır. Bununla birlikte; birbirinden farklı kullanım alanlarına, farklı çalışma sıcaklıklarına, farklı ısı sığalarına sahip ve uygulamaların gerektirdiği koşullara uygun FDM'lerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneşten ısı enerjisinin depolanması ile güneş enerjisinin bol olduğu zamanlarda enerjinin tutulması ve güneşin olmadığı zamanlarda bu enerjinin kullanılması amaçlanmaktadır. Bu konuda gerçekleştirilen uygulama araştırmalarının yanı sıra verimli bir depolama sisteminin tasarlanabilmesindeki en önemli koşul, ısı enerjisini depolayabilecek uygun özelliklere sahip FDM'lerin ulaşılabilir olmasıdır (Aydın 2010).

Son yıllarda FDM sentezi üzerine yapılan çalışmalarda yağ asidi esterleri önemli bir paya sahiptir. Yeşil kimya ve yeşil enerji iş birliği ile birlikte yağ asitleri ve yağ asidi esterleri inorganik maddelere göre büyük avantajlar taşımaktadır. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki; yenilenebilir olmaları, kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları, toksik ve korozif olmamaları bu bağlamdaki en önemli özellikleridir. Ayrıca yağ asitleri doğal ürünlerden izole edildiği takdirde çok düşük maliyetlerle elde edilebilmektedir. Bu

sebeplerle yağ asitleri ve türevleri kimya endüstrisi için önemli yenilenebilir hammaddelerdir. Yapılan çalışmalar sonucu monoesterlerin, diesterlerin ve birçok yağ asidi esterlerinin önemli FDM özellikleri ortaya konulmuştur (Feldman ve ark. 1986, Suppes ve ark. 2003, Aydın ve Okutan 2011a,b, Aydın ve Aydın 2012, Aydın 2012, Parameshwaran ve ark. 2013, Floros ve Narine 2014, Raghunanan ve ark. 2016, Floros ve Narine 2016, Gallart-Sirvent ve ark. 2017).

Yağ asidi esterlerinin hazırlanması için uygun yöntemler geliştirmek de önemli bir amaçtır. Literatürde bunların hazırlanmasına yönelik bazı dezavantajları olan yöntemler bulunmaktadır (Mcgee ve ark. 1962, Kishore ve Shobha 1990, Knothe 2000, Floros ve Narine 2016). Reaksiyonda oluşan suyun azeotropik olarak uzaklaştırılması için toluen gibi aromatik toksik çözücülerin kullanılması, SOCl_2 gibi agresif reaktiflerin kullanımı, ürün saflaştırılmasındaki zor aşamalar bunlardan bazılarıdır. Öte yandan bazik ortamda gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında yan ürünlerin oluşumu ester verimini düşürmektedir. Bu belirtilen dezavantajlı yöntemler değerlendirildiğinde; yüksek vakum altında vaks-esteri hazırlama prosesine alternatif yöntem geliştirmek, çözücü sarfiyatının önüne geçmek ve daha çevreci sentezlerle yeşil kimyaya katkı sağlamak amaçlanmalıdır. Bu tez çalışmasında FDM potansiyeli yüksek olan diesterlerin sentezleri çözücüsüz ortamda iyonik sıvı katalizör varlığında esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları, FDM özellikleri bakımından ilk defa incelenecek olan tiya-vaks esterlerinin sentezleri çözücüsüz ortamda iyonik sıvı katalizör varlığında transesterifikasyon reaksiyonu üzerinden yeşil kimyaya uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan kapsamlı literatür taramasına göre, FDM amaçlı hazırlanmış mevcut vaks-esterleri arasında kükürtlü türevleri bulunmamaktadır. Tez kapsamında bu bileşikler ilk defa çalışılmış ve termal enerji depolama özellikleri ilk defa incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Enerjinin Önemi

Ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınması, toplumların yaşam standartlarının yükseltilerek refahın artırılması açısından enerji günümüzde büyük bir paya sahiptir. Güçlü misyona sahip olan bir ülke gelişimin her aşamasında enerji verimliliği çalışmaları ile birlikte ekonomik büyümeyi uzun vadede gerçekleştirebilir. Enerji kaynaklarına olan hakimiyet ve bu kaynakların doğru şekilde yönetilmesi, bir devletin büyük devletler arasında yerini alması ve dünya üzerinde söz sahibi olması anlamını taşımaktadır. Uzun bir süreç içerisinde yüksek ekonomik kalkınmanın anahtarı enerjiyi verimli ve doğru şekilde kullanan sağlam misyonlu bir ülkedir (Kalaiselvam ve Parameshwaran 2014). Enerjinin bu derece stratejik değer taşıdığı günümüzde ülkemizin sahip olduğu yerli enerji kaynaklarının en uygun şekilde değerlendirilmesi, işlenmesi ve kullanılması dışa bağımlılığın azaltılması açısından büyük katma değer oluşturacaktır.

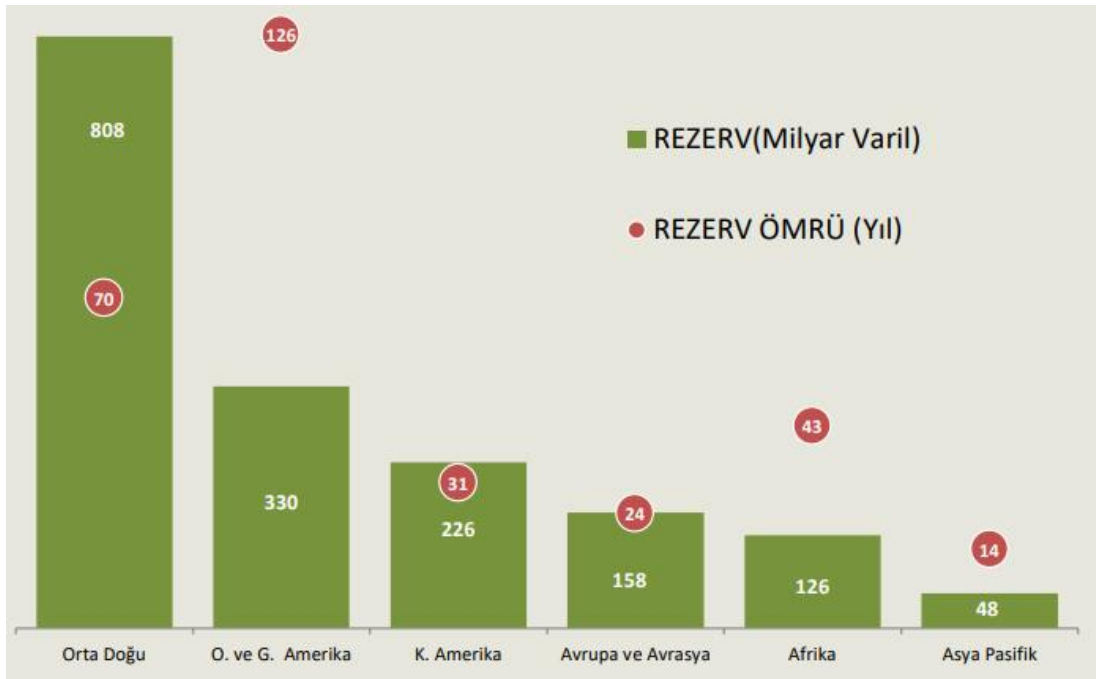
Sera gazı emisyonlarının etkisi ile ozon tabakasının ciddi zarar görmesi sonucu iklim değişikliği endişelerinin artması, enerji sistemlerinin randımanlı şekilde geliştirilmesi ve enerjinin etkin şekilde muhafaza edilmesine zemin oluşturmuştur. Bu durumun başlıca sebebi olan fosil yakıt veya birincil enerji kaynaklarının kullanımına bağlı olarak ortaya çıkan karbon emisyonunun azaltılması amaçlanmalıdır. Bu amaçla; daha temiz, ucuz, yenilenebilir, çevreye duyarlı ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan yönelim günden güne artmaktadır.

2.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları

Petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar dünyanın hala bağımlı olduğu yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Dünyada bu yakıtlardan sağlanan ve tüketilen toplam enerji bugünkü rakamlarla 14 trilyon watt'tır. Bu enerjiyi karşılamak için; %33 petrol, %25 kömür, %20 doğalgaz, %15 hidroelektrik ve biyoyakıtlar, %7 nükleer enerji ve %0,5 güneş ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaktadır (Kaku 2013). Sene 1973'ü gösterdiğinde petrol krizi ile birlikte petrolün, dünya ekonomisi üzerinde büyük bir rolünün olduğu

ortaya çıkmış ve bu kriz sonucu ekonominin tamamen petrol üzerine kurulmaması gerektiği anlaşılmıştır.

Dünya üzerinde söz sahibi olan büyük ülkeler 1973 petrol krizi ile rezervlerinin azalması sonucu; petrole olan bağımlılığın azaltılması, petrol kullanımı ile çevresel problemlerin ortaya çıkmasının engellenmesi ve petrol fiyatlarındaki artış ile ekonominin zarar görmesinin önüne geçilmesi amacıyla yeni enerji kaynaklarına yönelmeye başlamışlardır (Akova 2008). Diğer yandan petrolün tükenmesinin söz konusu edilemeyeceği fikri son zamanlarda artmaktadır. Fosil yakıtların bilinen kaynakları göz önüne alınarak 2006-2008 yılları arasında ortaya atılan fikirler; kömürün 230, doğalgazın 62, petrolün ise 40 yıl ömrünün kaldığı görüşleri savunulmaktaydı. Ancak 2018 yılında Türkiye Petrolleri tarafından hazırlanan “Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu”, dünya petrol rezervlerinin teknolojik faaliyetler ışığında sürekli bir artış gösterdiğini sunmaktadır. Bu raporda British Petrol verilerine de yer verilerek petrol rezervlerinin bölgelere dağılımı ve bilinen rezervlerin ömürleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Anonim 2019).



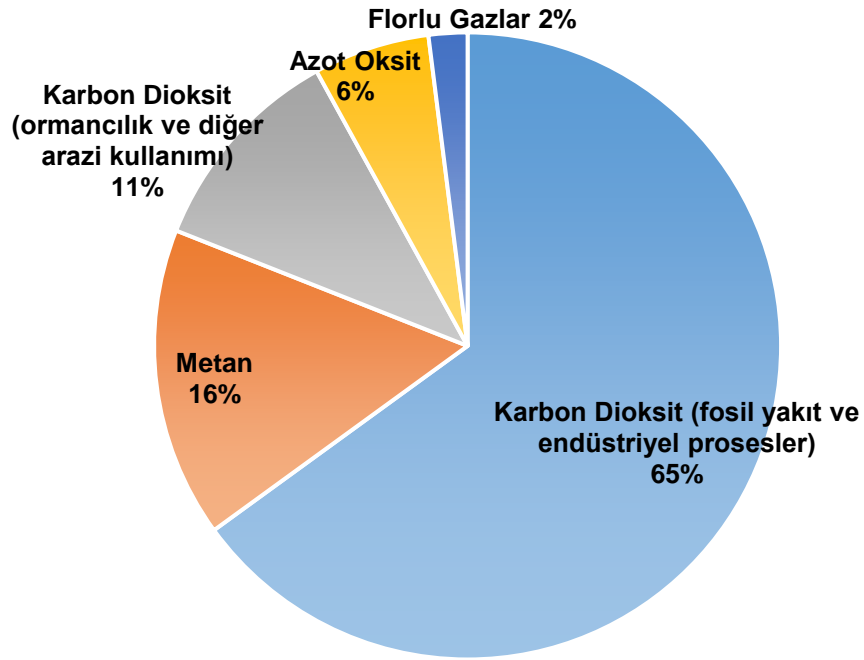
Şekil 2.1. Bölge bazında petrol rezerv miktarları ve ömürleri (Anonim 2019)

Michio Kaku, Geleceğin Fiziği adlı kitabında her zaman yeni kuyuların bulunarak petrol rezervlerinin bitmesinin söz konusu olmadığını belirtmiştir. Ancak yeni kuyularda, petrol çıkarma ve rafinasyon işlemlerinin yüksek maliyet gerektirdiğinin altını çizmiştir. Kanada’da katranı çok geniş kum havzaları bulunduğunu ve bu havzaların dünyanın petrole olan gereksinimini büyük ölçüde karşılayabilecek potansiyelde olduğunu belirtmiştir. Ancak petrolün çıkarılması ve rafinasyon işlemlerinin çok yüksek maliyet gerektirdiğini eklemiştir. Benzer şekilde Amerika Birleşik Devletleri büyük kömür rezervlerine sahiptir. Ancak yasalar gereği kömürün yakılması sonucu ortaya çıkan, çevre ve insan sağlığını tehdit eden partikül ve gazların kontrol altına alınması gerekmektedir. Bu maddelerin tümünün kontrol altına alınması yüksek maliyet ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple bilim insanları fosil yakıtlara alternatif yeni enerji kaynakları üzerine araştırmalar yapmaktadır. Fakat önümüzdeki yıllar içerisinde direkt olarak fosil yakıtların yerini alabilecek bir enerji kaynağının olmadığı, bir enerji türünün diğerine üstün olamayacağı ve farklı enerjilerin birbirlerine empoze edilerek kullanılması yolunun dünyanın enerji ihtiyacı için daha önemli olduğunu belirtmektedir (Kaku 2013).

Doğalgaz, Çin’de tuz üretimi için kullanılan en eski zamanlardan beri bilinen bir enerji kaynağıdır. Doğalgazın ilk olarak büyük ölçekte uygulaması, yeryüzüne yakın mesafelerden elde edilip borular aracılığıyla taşınarak şehirlerin aydınlatılması olmuştur ve bundan sonraki ilk sanayi uygulaması tuz üretimidir. Teknolojideki gelişmeler ve şehirlerdeki büyüme ile birlikte evlerin ısıtılması, ocakların ve fırınların çalıştırılması, evlerde sıcak suyun elde edilmesi gibi amaçlarla doğalgaz kullanılmıştır. Doğalgazın günümüz itibari ile biçilen ömrü 66 yıldır. Fakat gelişen teknoloji ve mali tablo ile birlikte doğalgazda da petrol gibi yeni kaynak arayışları hız kazanmaktadır. Önceleri yeryüzüne yakın yerlerden elde edilen doğalgazın, günümüz teknolojisi ile daha derin yerlerden arama çalışmaları yapılabilmektedir. Ayrıca mevcut kaynakların verimliliği de arttırılmaktadır. Bu sebeplerden ötürü doğalgazın da yakın zamanda ömrü tükenmeyecek gibi gözükmektedir (Coşkuner 2018).

Fosil yakıtlardan önemli bir enerji kaynağı olarak görülen kömürün de dünya üzerinde enerji üretimine olan katkısı giderek artış göstermektedir. Avrupa’da 18. ve 19. yüzyılda gerçekleşen Sanayi Devrimi sonucu buharlı makinelerin endüstri ve ulaşımda

kullanılması ile makineler için yegane enerji kaynağı olarak kullanılan kömür, dünya ekonomisindeki yerini almıştır. Geçen yıllar içerisinde dünyada artan nüfusa bağlı şehircilik ile birlikte elektrik ve ısınma ihtiyacının karşılanması için kömür de önemli bir role bürünmüştür. Enerji üretimi için kömür en uygun kaynak iken 20. yüzyıl başlarından sonra yerini petrole bırakmıştır. 20'nci yüzyıl ortalarında artık enerji üretiminin büyük bir kısmını petrol üstlenmiştir. Fakat 1973 petrol krizi ile birlikte petrol kaynakları sınırlı olan ülkeler petrole olan bağımlılıklarını azaltmak amacıyla geniş olan kömür rezervlerini kullanarak kömür üretimlerini arttırmışlardır. Bugün de termik santrallerde üretilen elektrik enerjisi kömürden elde edilmektedir. Diğer fosil yakıtlara göre ekonomik olan kömürün çevreye olan olumsuz etkilerinden ötürü kullanım alanı kısıtlıdır (Anonim 2018).



Şekil 2.2. Küresel sera gazı emisyonları (Anonim 2010)

20'nci yüzyıl sonları itibariyle gündeme gelen ve hala günümüzde etkisini gösteren iklim değişiklikleri, küresel ısınma, ozon tabakasının zarar görmesi gibi konular fosil yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıktığı, fosil yakıtların kullanılması ile atmosfere yayılan sera gazı emisyonlarının insan ve çevre sağlığını tehdit ettiği bilim insanları tarafından tekrar tekrar ortaya konulmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) 2010 verilerine ait küresel sera gazı emisyonları Şekil 2.2'de, küresel sera gazı

emisyon kaynaklarının dağılımı Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bu veriler ışığında fosil yakıtların neden olduğu çevre tahribatı, yeşil ve sürdürülebilir enerji kavramını gündeme getirmiştir. Artık günümüzde yenilenebilir, temiz, çevreye duyarlı ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve geliştirilmesi sürekli olarak artış göstermektedir.

Çizelge 2.1. Sera gazı emisyon kaynaklarının dağılımı (Anonim 2010)

Sektör	Yüzde Oranı (%)
Elektrik ve Isı Üretimi	25
Endüstri	21
Tarım, Ormancılık ve Diğer Araziler	24
Taşımacılık	14
Binalar	6
Diğer Enerji	10

Türkiye gibi artan nüfus ve büyüyen endüstriye sahip olan ülkelerde üretilen enerji miktarı ihtiyaç duyulan enerjiyi karşılayamamaktadır. İhtiyaç duyulan bu enerjinin fosil yakıtlardan karşılanması durumunda dışa olan bağımlılık ve ithalat günden güne artmaktadır. 2018 yılına ait Türkiye’nin birincil enerji arzında kaynakların payı Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Çizelgeye göre enerji üretimi için fosil yakıtlara olan bağımlılık net bir şekilde görülmektedir. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynakları bakımından zengin olan ülkemizde fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılarak yeşil enerjiye yapılacak yatırımlar ile birlikte büyük katma değer oluşturulacaktır.

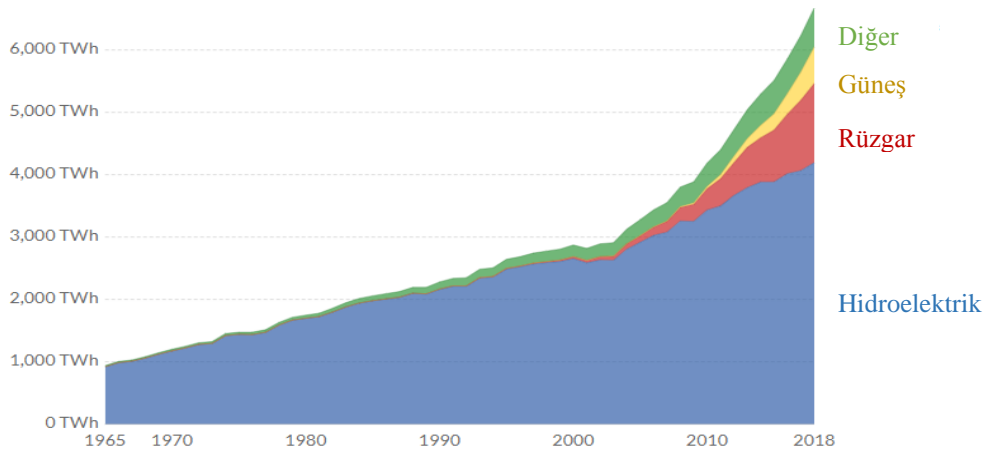
Çizelge 2.2. Türkiye 2016 yılı toplam enerji arzında kaynakların payı (Anonim 2018)

Enerji Kaynağı	Yüzde Oranı (%)
Petrol	31
Doğalgaz	28
Kömür	28
Jeotermal, Rüzgar, Güneş	6
Hidrolik	4
Biyoenerji, Atık ve Diğer Kaynaklar	3

2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji, süreklilik arz ederek düzenli enerji akışının sağlanmasıyla doğal kaynaklardan elde edilen enerji türüdür. Yenilenebilir enerji kaynakları ise, enerji kaynağının tükenmesinden daha hızlı kendini yenileyebilen doğal kaynaklardır. Diğer bir ifade ile, enerji kaynağından elde edilen enerjiyle aynı oranda ve hızlı bir şekilde kendini yenileyebilen kaynaklar olarak tanımlanır. Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgar, hidrolik, biyokütle, hidrojen, nükleer, güneş enerjisi olarak sınıflara ayrılmaktadır. Çizelge 2.2’de belirtildiği üzere Türkiye’de enerji kaynağı olarak %84 oranında fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Benzer şekilde dünyada da enerji kaynağı olarak %87 oranında fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Geri kalan %13 oranında yenilenebilir enerji kaynakları ile dünyanın enerji ihtiyacı karşılanmaktadır (Güntürkün ve Şahin 2008).

Mevcut fosil yakıtların tükenme kaygısı, yeni fosil yakıt kaynak araştırmaları için gerekli maliyetlerin yüksek olması, çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı günümüzde çok daha değerli hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları çok farklı alanlarda çeşitli biçimlerde kullanılmaktadır. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynakları alternatif enerji kaynakları olarak da geçmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları için en güncel araştırma konuları kurulum maliyetlerinin düşürülmesi, verimliliklerinin yükseltilmesi ve bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depo edilmesidir (Akova 2008).



Şekil 2.3. Dünyada yenilenebilir enerji üretimi (Rithie ve Roser 2020)

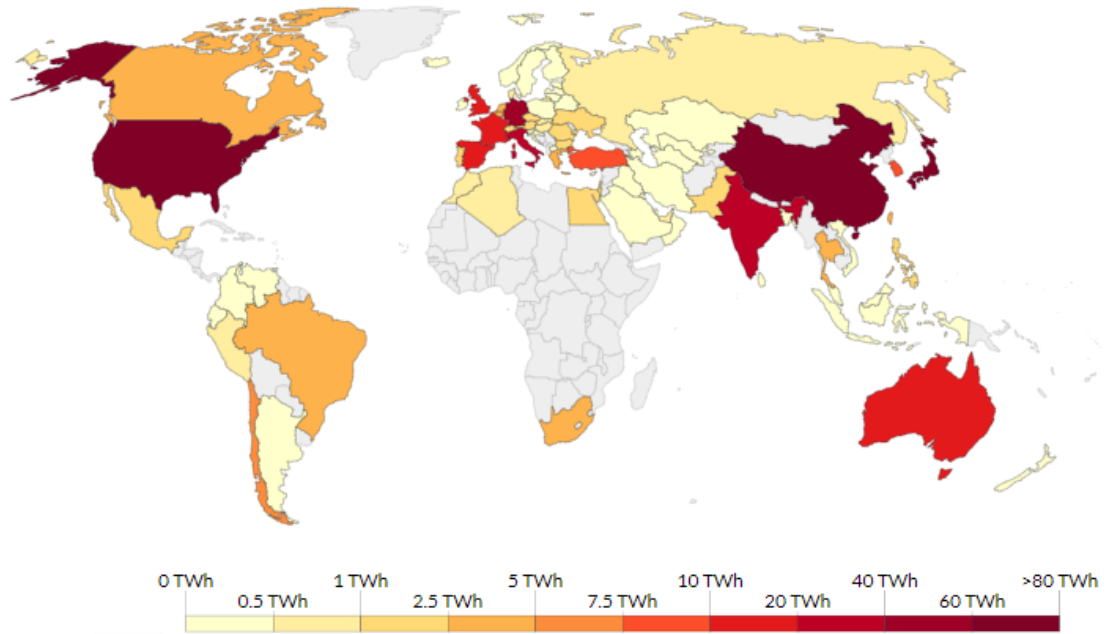
Şekil 2.3'te dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin dağılımı verilmiştir. Dağılıma göre son 20 yılda dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarına olan eğilimin arttığı gözlemlenmektedir. Bu dağılımdan hareketle 2010-2018 yılları arasında en büyük artışı güneş enerjisi gerçekleştirmiştir. Günümüzde diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla güneş enerjisinin kullanımı, depolanması ve uygulanması en güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Güneş Enerjisi

Güneş, dünyaya ısı ve ışık yayarak canlılığın devamı için ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlayan galaksideki en büyük yıldızdır. Güneş enerjisinin etkisi ve şekil değiştirmesiyle birçok önemli enerji kaynağı beslenmektedir. Bunlar; denizlerde dalgaların, rüzgarların, fosil yakıtların, biyokütlenin oluşumu ve su döngüsünün sağlanarak nehir hareketlerinin meydana gelmesi olarak sıralanabilir. Bu sayede güneş enerjisinin birçok yenilenebilir enerji kaynağının meydana gelmesinde başrol oynamasının yanı sıra, ısınma ve elektrik üretimi gibi amaçlarla da doğrudan kullanımı bulunmaktadır (Varınca ve Gönüllü 2006). Tüm enerji kaynaklarının güneşten beslenmesi ve güneş enerjisinin doğrudan kullanımı, güneşi en önemli yenilenebilir enerji kaynağı kılmaktadır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları hakkında yapılan çalışmalara bakıldığında, petrolün yerine geçebilecek potansiyelde bulunan enerji kaynağı güneş olarak öne çıkmaktadır. Öte yandan yüzlerce yıl önce fosil yakıtlar güneş enerjisi tarafından dönüşüme uğrayarak bugünkü halini almıştır.

Türkiye'nin jeopolitik konumu itibarıyla güneş enerjisi potansiyeli oldukça fazladır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından oluşturulan, Türkiye Güneş Enerji Potansiyeli Atlası (GEPA) verilerine göre; Türkiye'nin yıllık toplam güneşlenme süresi 2741 saat (günlük ortalama 7,5 saat), yıllık toplam elde edilen güneş enerjisi 1527 kWh/m²yıl (günlük ortalama 4,18 kWh/m²gün) olarak bulunmuştur (Anonim 2020). Ülkemizle karşılaştırıldığında güneş enerjisi potansiyeli daha düşük olan ülkelerin yapmış olduğu yatırımlar dikkat çekicidir. Örnek olarak, 42000 MW güneş enerjisi kurulu gücüne sahip olan Almanya dünyanın en büyük güneş enerjisi ile elektrik üreten ülkelerinden biridir.

Ne yazık ki güneş enerjisi potansiyelinin yüksek olduğu ülkemizde bu enerjinin kullanımı gereken düzeyde değildir. Türkiye'nin elektrik enerjisi kurulu gücü Ocak 2019 sonu itibariyle 88894 MW olarak bilinmektedir. Bu toplam güç içerisinde güneş enerjisinin katkısı 5180,2 MW ile %5,8 kadardır (Anonim 2019). Türkiye güneş enerjisi ile kullanım suyunun ısıtılması konusunda dünyada öncü olan ülkelerdendir. Fakat ülkemizde güneş enerjisinden kullanım suyunun ısıtılması dışında mimari ya da farklı alanlarda güneş enerjisi uygulamalarına rastlamak oldukça zordur.



Şekil 2.4. Güneş enerjisi üretiminin dünya üzerindeki dağılımı (Rithie ve Roser 2020)

Türkiye'nin güneş enerjisi bakımından diğer ülkelere oranla oldukça avantajlı olduğu net bir şekilde görülmektedir. Şekil 2.4'te ülkeler bazında güneş enerjisi üretimi verilmiştir. Güneşlenme süresi ülkemize göre daha düşük olan ülkelerin güneş enerjisi üretimine yaptıkları yatırım açık bir şekilde görülmektedir. Buradan hareketle güneşlenme süresi ile kurulu güç arasındaki farkın giderilmesi ve güneş enerjisi potansiyelinin daha etkin bir şekilde uygulamaya geçirilmesi gerekmektedir. Güneş enerjisi konusunda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları takip edilerek yaşamın her alanında bu enerjiden faydalanılmalıdır. Bu şekilde ülke ekonomisinde önemli bir cari açık kalemi olan enerji giderleri minimum seviyelere indirilebilir (Alan ve Tuna 2013).

2.2. Enerji Depolama

Termodinamiğin enerjinin korunum yasasına göre enerji yoktan var edilemez, var edilen enerji yok edilemez ancak bir formdan diğerine dönüştürülebilir. Bu durum bir sistemde yer alan toplam enerji miktarının korunduğunu veya sabit kaldığını gösterir. Böylece enerjinin bir noktada depolanması ile gerektiği zaman başka amaçlar için deşarj edilebileceği konusunun temeli oluşmuştur (Kalaiselvam ve Parameshwaran 2014). Verimli ve düşük maliyetli enerji depolama sistemleri geliştirmek yeni enerji kaynakları keşfetmek kadar önemli bir konudur. Son yıllarda yenilenebilir kaynaklar üzerinden enerji depolama yöntemlerinin araştırma ve geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır. Bu şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelimin artması sağlanırken, diğer taraftan güneş gibi belirli zamanlarda enerji sağlayan kaynakların performansı arttırılmaktadır. Enerji verimliliği arttırma ve enerjinin etkin şekilde kullanılması konularında enerji depo sistemleri önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek verim ile enerji korunumu sağlanarak enerji maliyetleri düşürülmektedir (Esgel 2014).

Enerjinin yeterli şekilde tedarik edilememesi ve son kullanım değerlendirmeleri olmadan enerji depolama sistemlerinin uygun şekilde kullanılması mümkün değildir. Farklı sektörlerdeki uygulamalarda enerji depolama sistemlerinin oluşturulması, birbirine koordine şekilde çalışan sistemlerle mümkün kılınır. Bu şekilde kurulacak olan sistemlerde enerji depolama büyük avantajları beraberinde getirir. Enerji depolama sistemleri; enerji tüketiminin azaltılması, enerji masraflarının düşürülmesi, çalışma esnekliğinin sağlanması, bakım ve yatırım masraflarının azaltılması ve hava kalitesinin arttırılması gibi önemli konularda büyük avantajlar sağlar. Bu sebeple karmaşık olan enerji depolama sistemleri sürekli bir araştırma ve geliştirme konusudur. Ancak yapılan geliştirmeler sınırlı kalmakta ve beklenen seviyelere ulaşamamaktadır (Dinçer ve Rosen 2011).

2.2.1. Enerji depolamanın önemi

Enerjinin korunumu, enerji arzı ile talebi arasındaki zaman farkının giderilmesi için enerji depolama sistemlerinde oldukça önemli rol oynar. Dünyadaki enerji ihtiyacı; petrol, doğalgaz ve kömür gibi yenilenemez fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Günümüzde enerjiye duyulan gereksinim günden güne artmakta ve bu durum fosil yakıtların kullanımını da arttırmaktadır. Fosil yakıtların bilinen kaynaklarındaki tükenme kaygısı ve yeni kaynak araştırmaları için yüksek maliyetlerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Bahsi geçen durumlarla birlikte yakın gelecekte enerji üretimi ve tüketimi dengesinin büyük zarara uğrayacağı öngörülmektedir (Hadjipaschalis ve ark. 2009). Ülkemiz için de artan nüfus ve gelişen endüstriden kaynaklanan enerji talebi, kısıtlı olan kaynaklardan ötürü karşılanamamaktadır. Bu sebeple ülkemizde bulunan enerji kaynaklarını daha etkili ve verimli bir şekilde kullanmak ve bu sayede katma değer yaratmak son derece önemlidir.

Dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ciddi bir artış göstermektedir. Doğa ve iklim koşullarının verimli olması bu kaynakların etkin bir şekilde çalışması için öncelikli koşuldur. Üretilen enerjinin senelik, aylık, günlük olarak farklılık göstermesi yenilenebilir enerji kaynaklarının doğa şartlarına bağlı olmasının sonucudur. Bununla birlikte sanayide, kamuda, ticarete ve konutlarda duyulan enerji ihtiyacı mevsimlik hatta anlık olarak farklılık göstermektedir. Örneğin, kışın güneş enerjisinin en az olduğu durumda güneş enerjisi uygulamaları için depolamaya duyulan ihtiyaç maksimum seviyededir. Bu durumla birlikte enerjiye ihtiyaç duyulan zaman aralığı ile enerjinin temin edilmesi arasında bir zaman farkı doğar. Bu sebeple enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için yenilenebilir kaynaklar üzerinden enerji depo sistemleri büyük önem taşır. Temel prensip, enerji ihtiyacı anında yenilenebilir enerji kaynakları üzerinden temini gerçekleştirilemeyen enerjinin, bu kaynaklardan daha önce depo edilmiş olan enerjiyle ihtiyacın karşılanmasıdır (Kalaiselvam ve Parameshwaran 2014).

2.2.2. Enerji depolamanın amacı ve faydaları

Enerji depolamanın amacı, sanayi ve endüstride enerji kullanımına bağlı olarak oluşan atık ısıyı veya belirli zaman aralıklarında enerji veren yenilenebilir kaynakların enerjisinin depolanması ve bu sayede enerji arz-talebi arasındaki farkın kapanmasıdır.

Enerji depolamanın faydaları ise şu şekilde sayılabilir:

- Enerji sistemlerinin daha verimli çalışması,
- Enerji dalgalanmaları veya güç kesintileri durumunda enerjinin beslenmesi,
- Enerji maliyetlerinin ve tüketiminin düşürülmesi,
- Uzun ömürlü ve sürdürülebilir olması,
- Yenilenebilir enerji kaynaklarından kesinti olmaksızın yararlanılması,
- Dışa bağımlılığın azaltılarak yerli kaynaklar kullanılması,
- Fosil yakıtların kullanımının azaltılması ile çevreye ve insan sağlığına olan zararın önüne geçilmesi,
- Fosil yakıt kullanımına bağlı sera gazlarının ve küresel ısınmanın önüne geçilmesi,
- Enerji konusunda dışa bağımlı olan ülkemiz için enerji tasarrufu sağlanması ve ülke ekonomisine katkı sağlanmasıdır (Sarı 2011, Kalaiselvam ve Parameshwaran 2014).

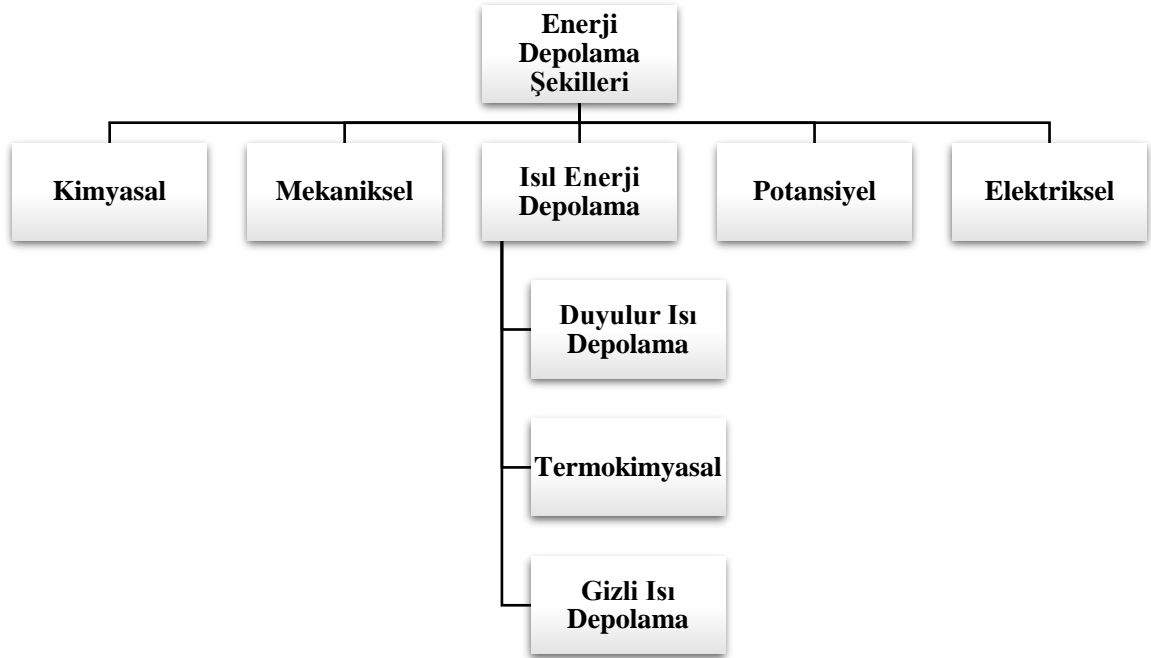
2.3. Enerji Depolama Yöntemleri

İhtiyaç duyulduğu anda kullanılmak üzere enerjinin saklanması depolama ile mümkün kılınabilir. İnsanlar tarafından oluşturulan veya doğada kendiliğinden gerçekleşen tüm süreçler enerji depolamanın bir parçasıdır. Doğada kendiliğinden gerçekleşen büyük veya küçük ölçekte enerji bulunan birçok enerji depolama yöntemi vardır. Örnek olarak, hayvanlar ve asalaklar için enerji deposu olan biyokütle doğada kendiliğinden oluşumludur.

Enerji depolama sistemlerinde aranan özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olması
- Şarj ve deşarj durumlarında yüksek verim elde edilmesi
- Şarj ve deşarj durumlarında kapasite kaybına uğramaması
- Uzun ömürlü olması
- Düşük maliyetli olması
- En düşük hacimde ve ağırlıkta enerjiyi depo edebilmesidir (Yılmaz Yiğit 2019).

Enerjinin çok farklı şekillerde depolama yöntemleri mevcuttur. Başlıca enerji depolama yöntemleri Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Enerji depolama yöntemleri (Sarı 2011)

2.3.1. Mekaniksel enerji depolama

Mekaniksel enerji depolama 3 grup altında incelenmektedir. Bunlar; hidrolik enerji depolama sistemleri, sıkıştırılmış hava ile enerji depolama sistemleri ve volan ile enerji depolama sistemleridir.

Büyük ölçekte enerji depolamada sıkıştırılmış hava ve hidrolik enerji depolama yöntemleri kullanılmaktadır. Orta ölçekte enerji depolamada ise volan ile enerji depolama sistemleri daha uygundur. Güç üretiminin fazla olduğu durumda enerji depolama işlemi gerçekleştirilir ve güç üretiminin düşük olduğu durumlarda depo edilen enerji sisteme ilave edilir. Sıkıştırılmış gazlardaki enerji, elastik özelliğe sahip bir maddenin sıkıştırma ve gerdirme işlemleri sırasında oluşan enerji, durağan ve belirli bir yüksekliğe sahip maddenin potansiyel enerjisi ve hareket halinde olan bir maddenin kinetik enerjisi mekaniksel enerji olarak depo edilebilir (Esgel 2014).

2.3.2. Elektriksel enerji depolama

Elektriksel enerjinin depolanması yöntemi için bataryalar kullanılmaktadır. Elektriksel enerjinin depolanması, bataryanın doğru akım devresine bağlanıp şarj edilmesi ile mümkün olur. Bataryanın deşarj durumunda depo edilen kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülerek enerji ihtiyacı karşılanır. Böylece bataryalarda ihtiyaç fazlası güçler depolanarak ihtiyaç anında tekrar kullanılabilir. Elektriksel enerji depolamaya fotovoltaiik paneller örnek olarak verilebilir. Fotovoltaiik paneller ile güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülerek, elektrik enerjisinin depolanması sağlanmaktadır. Rüzgar türbinlerinin kullanılması ile elektrik enerjisinin depolanması bu yöntemle başka bir örnektir (Aydın 2013).

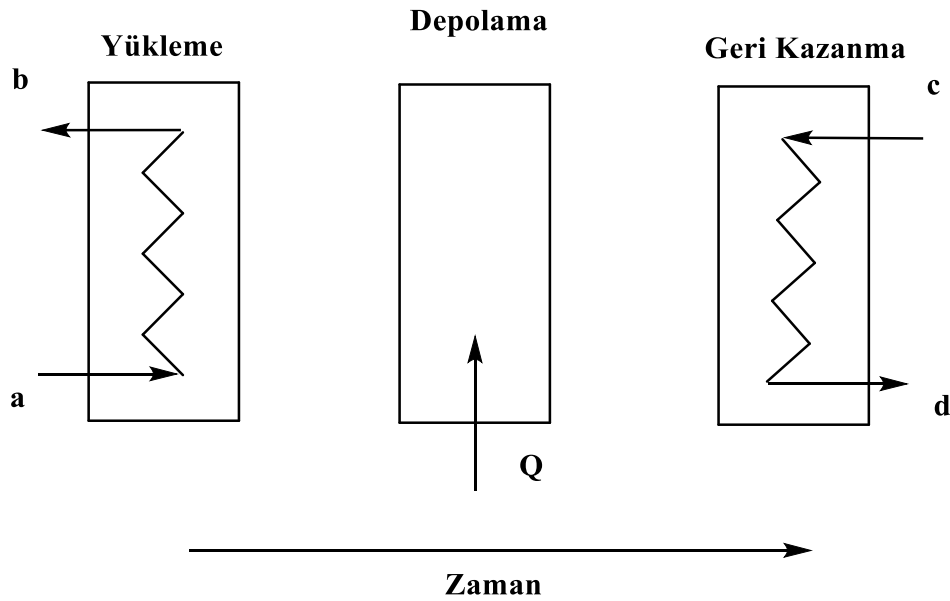
2.3.3. Kimyasal enerji depolama

Doğal oluşumlu veya kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen bileşiklerin bağlarında depolanan kimyasal enerji, ekzotermik tepkimeler ile açığa çıkarılarak kullanılır. Tek başına ya da birden fazla kimyasal bileşikten meydana gelen, bir formdan diğerine geçerken enerji depolayan veya depo ettiği enerjiyi açığa çıkaran sistemlerdir. Bu sistemi oluşturmak için katalizör kullanımı gerekebilir. Kimyasal enerji depolama sistemlerinde en sık olarak amonyak ve hidrojen kullanılmaktadır. Örnek olarak, hidrojen gazının elde edilmesi için suyun elektrolizi ile enerjinin depo edilmesi mümkündür. İhtiyaç anında yakıt pillerinde veya ısı sistemlerinde hidrojen gazı kullanılarak depo edilen enerji açığa çıkarılmış olur (Esgel 2014).

2.3.4. Termal (ısı) enerji depolama

Sistemlerin iş yapabilme kapasitesine sahip olması enerjiye bağlıdır. Maddeyi meydana getiren atom veya moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına termal (ısı) enerji denir. Termal enerji bu atom veya moleküllerin titreşimi ile ortaya çıkar. Ortam ile sistem arasındaki sıcaklık farkından yararlanılarak ısı akışının sağlanması, termal enerjinin transfer edilmesini sağlar. Sistemin enerjisinin azalması çevreye karşı iş yapıldığı, sistemin enerjisinin artması çevreden iş aldığı anlamını taşımaktadır. Buna göre; sistemin enerjisinin azalması çevreye ısı yayması, sistemin enerjisinin artması çevreden ısı alması demektir (Sarıkaya 2000, Yılmaz 2008).

Termal enerji depolama yönteminin çalışma prensibi; enerji akışının depolama sistemine verilmesi, elde edilen enerjinin depo edilmesi ve gerek duyulduğu takdirde depo edilen enerjinin deşarj yoluyla sisteme aktarılması ilkelerine dayanmaktadır. Başka bir tanımla; maddenin ısıtılıp, eritilip, buharlaştırılması veya soğutulup, donması yoluyla ortaya çıkan enerjinin depo edilmesidir. Bir kimyasal tepkime ile meydana gelen enerjinin depo edilmesi de termal enerji depo sistemlerinin araştırma konusudur. Termal enerji kaynaklarının korunumu için termal enerji depo sistemleri büyük öneme sahiptir. Bu sayede enerji verimliliği artırılmış olur (Kenisarın 2014, Alva ve ark. 2017).

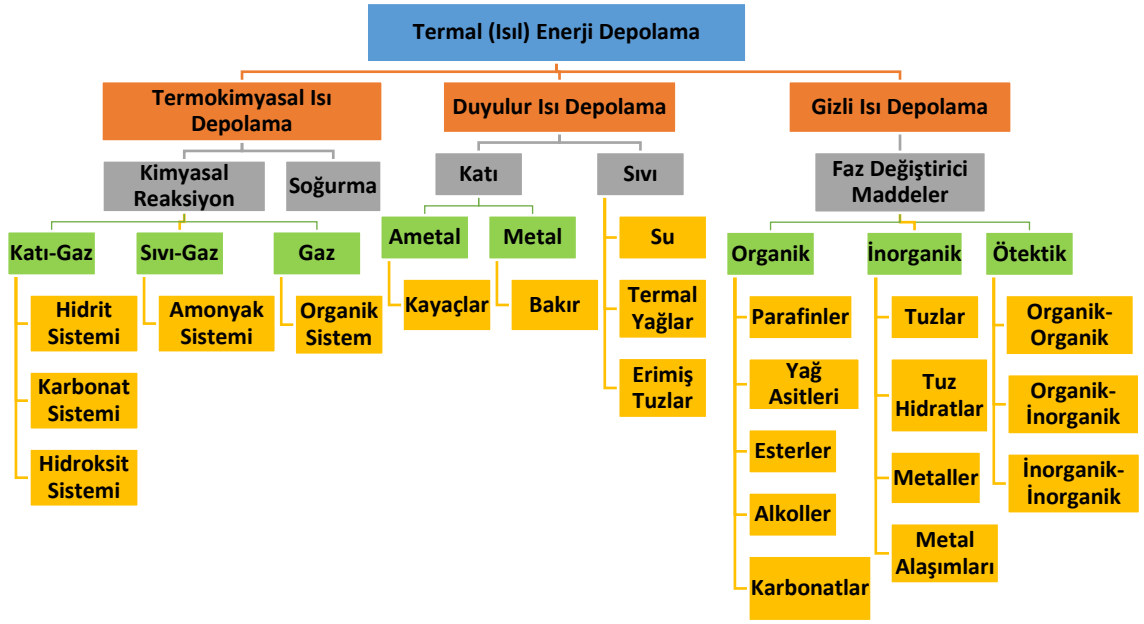


Şekil 2.6. Termal enerji depolama sistemlerinin çalışma prensibi (Acar 2014)

Yenilenebilir enerji kaynaklarının ve atık ısının aktif olarak kullanılması için termal enerji depolama sistemleri büyük avantajlar sağlamaktadır. Bunlar;

- Termal enerjinin kısa ve uzun süreli depo edilmesi ile enerji verimliliğinin sağlanması
- Elektrik enerjisine olan ihtiyacın azaltılması ve fazla güç talebinin önüne geçilmesi
- Enerji tüketiminin önüne geçilerek maliyetlerin düşürülmesi
- Diğer sistemlere göre kurulum ve bakım maliyetleri daha düşük olduğundan ucuz olması
- Sistemde kullanılan materyallerin boyutunun küçük olması ile çalışma esnekliğinin kazandırılması
- Fosil yakıt kullanımının azaltılması ile sera gazı emisyonlarının önüne geçilmesi,
- Yararlanılan enerji kaynaklarının daha verimli hale getirilmesidir (Dinçer ve Rosen 2011).

Termal enerji depolama sistemleri üç başlık altında incelenmektedir. Bunlar; duyulur ısı depolama, termokimyasal ısı depolama ve gizli ısı depolama sistemleridir. Bu depolama sistemlerini birbirinden ayıran temel fark birim hacimde depolanan enerjidir (Lane 1983, Sharma ve Sagara 2005, Sharma ve ark. 2009). Şekil 2.7’de termal (ısı) enerji yöntemleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Termal (ısı) enerji depolama yöntemleri (Nazir ve ark. 2019)

Termokimyasal, duyulur ve gizli ısı depolama sistemleri; kısa (gece-gündüz) veya uzun süreli (mevsimsel) soğutma ve ısıtma uygulamaları için kullanılmaktadır. Uzun süreli depolamanın temel prensibi, kış aylarında soğukun depo edilerek yaz aylarında serinletme amaçlı kullanılması veya yaz aylarında ısının depo edilerek kış aylarında ısıtma amaçlı kullanılmasıdır. Uzun süreli depolama sistemlerinde genel olarak yeraltı termal enerji depolama sistemleri kullanılır. Kısa süreli depolama için örnek olarak, gün içerisinde elektrik kullanımının ucuz olduğu zaman diliminde enerji depolanarak, pahalı olan zaman diliminde depolanan enerji kullanılır ve böylece maliyet düşürülerek enerji tasarrufu sağlanır. Uzun süreli depolama uygulamaları için duyulur ısı depolama, kısa süreli depolama uygulamaları için ise gizli ısı depolama önerilir. Termokimyasal depolama sistemleri ise hem uzun hem kısa süreli depolamalarda ve çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Üç termal enerji depolama sisteminin de avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar ve dezavantajlar Çizelge 2.3'te verilmiştir (Abhat 1983, Dikici 2004).

Çizelge 2.3. Termal enerji depolama yöntemlerinin kıyaslanması (Öztürk 2008, Alva ve ark. 2017)

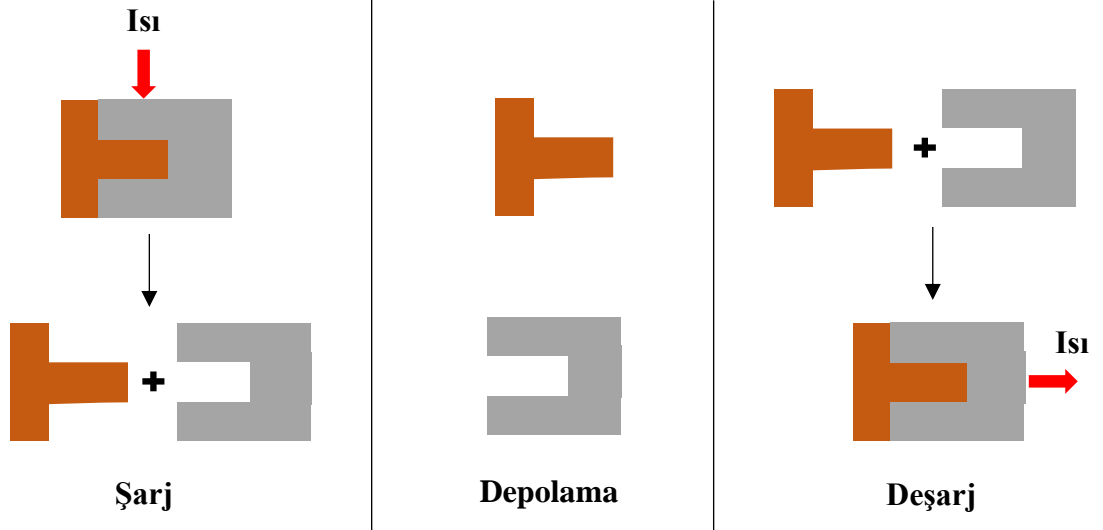
Termal Enerji Depolama Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Duyulur Isı Depolama	Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık Sıvı metaller ve termal yağlar dışında düşük maliyet Tasarımı kolay	Enerji salınımı esnasında sıcaklıkları kararsız Maddelerin özgül ısısının gizli ısıya göre düşük olması Enerji depolama kapasitesi düşük olması Çalışma sıcaklığı değişebilir
Gizli Isı Depolama	Enerji depolama yoğunluğu fazladır Enerji salınımı esnasında sıcaklıkları stabildir Enerji depolama kapasitesi yüksek sıcaklıklarda artar Çalışma sıcaklığı sabittir Kısa mesafelerde taşınabilirliği mümkündür	Termal iletkenlikleri düşüktür Bazı organik maddeler yanıcı özelliğe sahiptir Çoğu inorganik madde korozif özelliktedir Enerji depolama kapasitesi düşük sıcaklıklarda azdır
Termokimyasal Depolama	Enerji depolama yoğunlukları yüksektir Enerji depolama kapasitesi yüksektir	Enerji salınımı esnasında bozunma gerçekleşmesi Dehidrasyon reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesi Çalışma sıcaklığı değişebilir Yan tepkimeler çalışmayı sınırlandırabilir

Enerji yoğunluk değerleri en dk olan sistem duyulur ısı, en yüksek olan sistem termokimyasal depolamadır. Ancak ilerinde en fazla araştırma ve geliştirmeye açık olan sistemler duyulur ve gizli ısı depolama sistemleridir (N'Tsoukpoe ve ark. 2009). Duyulur ısı depolama sistemlerinde maddenin sıcaklığının değişiminden yararlanılırken, gizli ısı depolama sistemlerinde maddenin sıcaklığı değişmez. Termal enerji depolama sistemleri arasında gizli ısı depolama sistemleri için, yüksek ısı depolama kapasiteleri ve izotermal davranışları sebebiyle faz değiştirici maddeler kullanılarak kısa süreli depolama sağlanmaktadır (Dinçer ve Rosen 2011, Zalba ve ark. 2003, Sharma ve Sagara 2005).

2.3.4.1. Termokimyasal ısı depolama

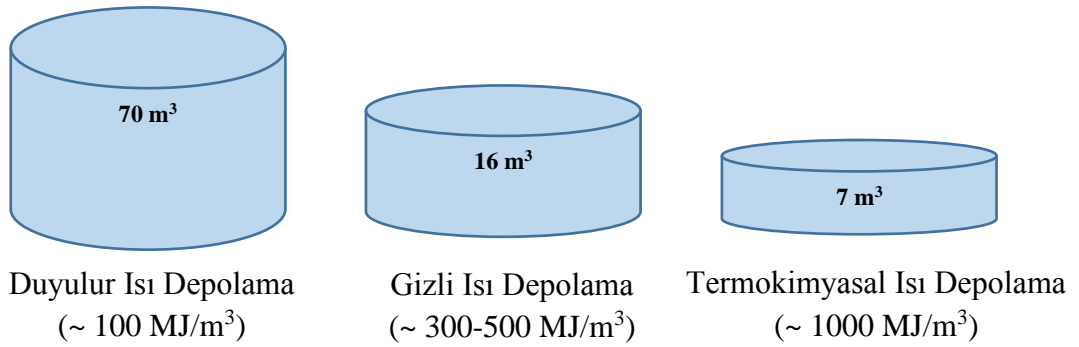
Soğurma veya kimyasal tepkimeler sonucu ısı üretilerek bu ısının depolanması yöntemine termokimyasal ısı depolama denir. Yani enerji depolama için tepkime ısısının kullanılması yöntemidir. Bu yöntem ile verimli ve maliyeti dşk sistemler oluşturulmaktadır (Aydın ve ark. 2015). Açık ve kapalı sistem olarak iki farklı termokimyasal depolama yöntemi mevcuttur. Kapalı sistemde evre ile sadece ısı transferi gerçekleşirken, açık sistemde evre ile ısı ve kütle transferi gerçekleşmektedir.

Enerjinin kimyasal bağlarda depo edilmesi amacıyla tersinir tepkimelerden yararlanmak termokimyasal ısı depolama yönteminin temellerinden biridir. Bu yöntemle; elektrik enerjisi (elektrokimyasal tepkimeler), elektromanyetik radyasyon enerjisi (fotosentez ve fotokimyasal tepkimeler) ve termal enerji (termokimyasal tepkimeler) depo edilebilir. Bu yöntemde depolama sistemine ısı verilerek endotermik tepkimenin gerçekleşmesi sağlanır. Sistemde yer alan ısı ile birlikte gerçekleşen endotermik tepkime sonucu oluşan ürünler ayrı bir depolama haznesine konulur. Elde edilen ürünler birbirlerinden farklı haznelerde bulunduğundan ısı kaybı olmaksızın uzun ya da kısa süreli olarak ısı saklanabilir. Isı gereksinimi olduğunda farklı haznelerdeki iki ürün birleştirilerek ekzotermik tepkime gerçekleştirilir ve ısı tekrar açığa çıkarılmış olur (Heier 2013). Bu sürece ait şarj etme, depolama ve ısıyı açığa çıkarma işlemleri Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Termokimyasal ısı depolama çalışma prensibi (Heier 2013)

Termokimyasal ısı depolama yöntemi, duyulur ve gizli ısı depolama yöntemlerine göre depolama yoğunluğu bakımından daha verimlidir. Benzer koşullarda ele alındığında duyulur ısı depolama yöntemine göre 8-10 kat, gizli ısı depolama yöntemine göre 2 kat daha fazla termal enerji depolama yoğunluğuna sahiptir (N'Tsoukpoe ve ark. 2009, Heier 2013, Aydın ve ark. 2015, Krese ve ark. 2018). Bu sayede termokimyasal ısı depolama yöntemi ile daha küçük hacimde daha fazla ısı depolanabilir. Bu üç ısı depolama yönteminin depo ettikleri ısının hacimlerine göre karşılaştırılması Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Termal enerji depo sistemlerinde ısı depolama-hacim karşılaştırılması (Tatsidjodoung ve ark. 2013)

Termokimyasal ısı depolama malzemesi seçilirken dikkat edilmesi gereken özellikler;

- Enerji yoğunluğunun yüksek olması
- Toksik ve korozif olmaması
- Malzeme fiyatının düşük olması
- Sürdürülebilir ve kararlı olması
- Uygulama basıncının düşük olması (vakum gerektirmeyecek kadar)
- Termal iletkenliğinin yüksek olması
- Ürünlerin tekrar tepkimeye girme eğilimlerinin fazla olması
- Küresel ısınma ve ozon tabakası inceltme potansiyellerinin düşük olması
- Kendini yenileyebilmesi ve istenen sıcaklıkta ısı açığa çıkarabilmesidir (Çalık 2019).

Termokimyasal ısı depolama sistemlerinin; enerji depolama yoğunluğunun yüksek olması, depolama esnasında termal kayıpların en az olması, kullanılan malzemelerin küçük boyutta olması gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Fakat bu avantajların yanında ısı ve kütle transfer hızının düşük olması ve her kullanılan malzeme için yeniden kullanılabilirliğin olmaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. En sık kullanılan termokimyasal malzemeler; sodyum sülfid ($\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$), demir (II) hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum klorür (CaCl_2) ve magnezyum klorür (MgCl_2) olarak sayılmaktadır (N'Tsoukpo ve ark. 2014, Aydın ve ark. 2015, Rammelberg ve ark. 2016, Hawwash ve ark. 2017, Pelay ve ark. 2017).

2.3.4.2. Duyulur ısı depolama

Sıcaklığın artırılması sonucu maddelerin ısısında meydana gelen artış ile katı veya sıvı maddelerle yapılan ısı depolama yöntemine duyulur ısı depolama yöntemi denir. Isının depo edilmesi ve geri kazanımı, duyulur ısı depolama sistemleri kullanılarak tekrar tekrar gerçekleştirilebilir. Fakat fazla depolama hacmi ihtiyacı söz konusu olduğunda duyulur ısı depolama yöntemi diğer yöntemlere göre en dezavantajlı yöntemdir. Bu yöntem ile katı veya sıvı çeşitli maddeler kullanılırken depolama prosesi süresince kullanılan maddede faz değişimi gerçekleşmez. Duyulur ısı depolama yönteminde şarj ve deşarj işlemlerinde maddeye ait ısı kapasitesi (C_p) ve sıcaklığa etki eden parametrelerden

yararlanılır. Bununla birlikte depo edilecek ısı miktarını; ısı sığası, depo işleminde kullanılan maddenin miktarı ve sıcaklıkta gerçekleşecek değişimler belirler (Lane 1983, Özonur 2004, Sharma ve ark. 2009). Depolanan ısı miktarının bulunabilmesi için aşağıdaki denklemlerden yararlanılır:

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

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

Yukarıda verilen (2.1) ve (2.2) denklemlerinde;

Q: Depo edilen ısı miktarı (J)

m: Isı depolama işleminin yapıldığı maddenin kütlesi (kg)

C_p: Sabit basınç altında özgül ısı (J/kg K)

T_f: Son sıcaklık (K)

T_i: İlk sıcaklık (K)

C_{ap}: Sabit basınç altında son ve ilk sıcaklık arasındaki ortalama özgül ısı (J/kg K)

Duyulur ısı depolama yönteminde katı veya sıvı çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Etkin bir depolama işlemi gerçekleştirilebilmesi için bu maddelerin sahip olması gereken kimyasal, mekanik, termofiziksel, çevresel ve ekonomik özellikler mevcuttur. Bu özellikler aşağıda özetlenmiştir.

Kimyasal özellikler;

- Uzun süreli kimyasal kararlılığa sahip olması
- Toksik, korozif ve patlayıcı olmaması
- Depolama işleminin gerçekleştirileceği ortamlarla uyumluluk sağlaması gerekmektedir.

Mekanik özellikler;

- Termal genişleme katsayısının düşük olması
- Mekanik olarak kararlı olması
- Kırılma tokluğunun yüksek olması
- Basınç gücünün yüksek olması gerekmektedir.

Termofiziksel özellikler;

- Enerji yoğunluğunun yüksek olması
- Termal iletkenliğinin yüksek olması
- Isı sığasının yüksek olması
- Yoğunluğunun fazla olması
- Isıl döngü kararlılığını uzun süreli olarak koruması gerekmektedir.

Çevresel özellikler;

- Enerji gereksinimlerinin az olması
- CO₂ emisyonunun düşük olması gerekmektedir.

Ekonomik özellikler;

- Maliyetlerinin düşük olması
- Kolay temin edilebilmesi
- Uygun şekillere dönüşümün gerçekleştirilebilmesi gerekmektedir (Khare ve ark. 2013).

Termal iletkenliği yüksek olan bazı maddeler duyulur ısı depolama sistemlerinin maliyetlerini arttırabilmektedir. Artan maliyete karşılık, şarj ve deşarj sürelerinin düşük olmasından ötürü yine de tercih edilmektedirler (Dinker ve ark. 2017). Bu sebeple kullanılacak olan maddenin türü çalışmanın gerçekleştirileceği ortama göre değişiklik göstermektedir. Yaygın olarak kullanılan farklı duyulur ısı depolama maddelerinin özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Sık kullanılan duyulur ısı depolama maddelerinin özellikleri (Sharma ve ark. 2009, Khare ve ark. 2013, Pelay ve ark. 2017)

Madde	Çalışma Sıcaklık Aralığı (°C)	Yoğunluk (kg/m³)	Isı Kapasitesi (J/kgK)
Hava	100-1000	0,441 (500 °C)	1098 (500 °C)
Taş	20	2560	879
Tuğla	20	1600	840
Su	1000	1900-2300	880
Motor Yağı	0-160	888	1880
Al ₂ O ₃	-	3960	800
Grafit	-	2230	710
Dökme Demir	-	7800	540

Isı sığasının yüksek olması ($4,184 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$), yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay temin edilebilmesi ve ucuz olması, toksik olmaması ve ısı depolama için tüm formlarının kullanılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı su, duyulur ısı depolama sistemleri için uygun bir maddedir. Fakat buhar basıncının fazla olmasından ötürü yüksek sıcaklıklarda çalışılacağı zaman bu basınca karşı dayanıklı ve yalıtılmış bir malzeme gerektirmektedir (Dinker ve ark. 2017, González-Roubaud ve ark. 2017).

Isı aktarma kapasitesi fazla olan termal yağlar bir diğer duyulur ısı depolama maddesidir. Termal yağlar atmosfer basıncı altında 250 °C 'ye kadar yüksek sıcaklıklarda sıvı halde kalabilmektedir. Su ise aynı koşullarda 100 °C 'ye kadar sıvı halde kalmaktadır. Bu durum termal yağların suya göre daha avantajlı olduğunun bir göstergesidir. Termal yağların çalışma sıcaklık aralığı $12\text{-}400 \text{ °C}$ 'dir. Bu sebeple son sıcaklık-ilk sıcaklık ($T_f\text{-}T_i$) değeri yüksek olduğundan daha fazla ısı depolama gerçekleştirebilir. Su ile karşılaştırıldığında buhar basıncı daha düşük olduğundan, buhar basıncına karşı dayanıklı bir malzeme gerektirmez ve daha ucuz sistemlerle çalışılmasına olanak sağlar. Termal yağların bu avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da mevcuttur. Termal yağların buharı hava ile temas ettiğinde çevre problemleri ortaya çıkmaktadır. Ayrıca suya göre maliyetleri daha fazla ve ısı sığaları suya göre daha azdır ($\sim 2 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$). Bu sebeple metal oksit, grafen ya da grafit kullanılarak termal yağların ısı değişim özellikleri artırılabilir.

Duyulur ısı depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan sıvıların termofiziksel özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir (Alva ve ark. 2017, Wang ve ark. 2017).

Nispeten yüksek buhar basıncına sahip, yüksek hacimlerde ısı depolama kapasitesi olan, kaynama noktası ve termal kararlılığı yüksek olan erimiş tuzlar da duyulur ısı depolama sistemlerinde önemli bir yere sahiptir. Termal yağlara göre daha yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar (400-565 °C). Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi sistemlerinde çalışılan sıcaklık, termal yağların çalışma sıcaklığından çok daha yüksek olduğu için bu sistemlerde erimiş tuzlar kullanılır. Erimiş tuzlar; toksik olmamaları, teminlerinin kolay olması ve ucuz olmaları gibi avantajlara sahiptirler. Ancak erime noktalarının yüksek olması (~ 200 °C) ile birlikte ısı kaynağının bulunmadığı zamanlarda sistemlerdeki boru hatlarında donmalara sebep olması en büyük dezavantajdır. Bu dezavantajı gidermek için sistemlerde kullanılmaya uygun sıcaklığa göre bir erime noktası belirlenerek iki ya da daha fazla erimiş tuzdan oluşan ötektik karışımlar hazırlanabilir (Alva ve ark. 2017).

Çizelge 2.5. Duyulur ısı depolamada kullanılan sıvıların termofiziksel özellikleri (Baştencilik ve ark. 1996)

Sıvı Madde	Yoğunluk (kg/m ³)	Özgül ısı (J/kgK)
Su	1000	4190
Caloria HT 43 ¹	-	2300
Dowterms A ¹	867	2200
Etilen glikol	1116	2382
Hitec ²	1680	1560
Draw ²	1733	1550
Lityum ³	510	4190
Sodyum ³	960	1300
Etanol	790	2400
Propanol	800	2500
Bütanol	809	2400

¹Madeni yağ. ²Erimiş tuz. ³Sıvı metal.

Birçok sıvı metal ve alaşım düşük buhar basıncı, düşük erime noktası ve yüksek kaynama noktasına sahiptir. Bu gibi özelliklerinden ötürü erimiş tuzlardaki gibi donma sorunu ile karşılaşmaz ve sistemde maliyetleri arttıracak düzenlemelere gerek duyulmaz. Termal

yağlarda olduğu gibi erime ve kaynama noktası arasındaki fark fazla olduğundan çalışma aralığı yüksektir. $T_f - T_i$ değeri yüksek olduğundan ısı depolama kapasiteleri yüksektir. Isı depolama kapasitelerinin bu derece yüksek olması sebebiyle nükleer reaktör sistemlerinde soğutucu olarak kullanımları mevcuttur. Depolama kapasitelerinin yüksek olması avantajının yanında, yüksek maliyet ve korozif olmaları gibi dezavantajları da vardır (Benoit ve ark. 2016, Alva ve ark. 2017).

Doğal maddelerden kum, taş ve çakıl da duyulur ısı depolama sistemlerinde kullanılmaktadır. Teminlerinin kolay olması, ucuz olmaları, kimyasal olarak kararlı olmaları, patlayıcı ve yanıcı olmamaları, dayanıklı olmaları ve ısı depolama kapasitelerinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı oldukça uygun ve avantajlı bir kullanıma sahiptirler. Bu avantajlarının yanı sıra mineralli içeriklerinden dolayı sahip oldukları safsızlıklar, termal özelliklerinin biçimlerine göre farklılık göstermesi ve oluşumlarının jeolojik faktörlere bağlı olması gibi dezavantajları da vardır.

Doğal oluşumlu bir diğer madde olan hava duyulur ısı depolama sistemlerinde kullanılan diğer maddelere kıyasla temini kolay, ucuz, yanıcı, toksik ve korozif olmayan bir diğer maddedir.

İnşaat sektörünün vazgeçilmez malzemeleri arasında yer alan türlü betonlar da dayanıklılık, ucuzluk, temin kolaylığı, yanıcı, patlayıcı ve korozif olamama gibi avantajları ile duyulur ısı depolama sistemlerinde sıkça kullanılır. Mekanik dirençlerinin fazla olmasından ötürü içine konulması amacıyla başka bir malzemeye gerek yoktur. Bu durum kurulacak sistemin daha ucuza mal edilmesini sağlar (Alva ve ark. 2017, Tiskatine ve ark. 2017).

Katı ve sıvı maddelerin beraber kullanılmasıyla duyulur ısı depolama sistemleri geliştirilip verimlilik artırılabilir. Örnek olarak, duyulur ısı depolamada kullanılan tankın içerisinde su ile doldurulup, etrafının da taşlar ile çevrelenmesi ile elde edilen bu ikili sistem katı ve sıvı maddelerden alınacak verimi artırabilir (Baştencilik ve ark. 1996).

2.3.4.3. Gizli ısı depolama

Isı depolama maddesinin katı-katı, katı-sıvı, sıvı-gaz veya katı-gaz hallerinde iç enerjisinin değişmesiyle, faz değişimi esnasında ortamdaki ısıyı absorbe etmesi veya ısıyı ortama geri vermesi esasına dayanan ısı depolama sistemine gizli ısı depolama denir. Maddenin iç enerjisindeki değişim faz değişimi ile son bulmuş olur. Duyulur ısı depolama yönteminden farklı olarak faz değişimi esnasında maddenin sıcaklığı sabit kalır. Gizli ısı depolama yöntemiyle depo edilen ısı miktarı aşağıda verilen denklemler ile bulunur (Sharma ve ark. 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 verilen (2.3) ve (2.4) denklemlerinde;

Q: Depo edilen ısı miktarı (J)

m: Isı depolama işleminin yapıldığı maddenin kütlesi (kg)

C_p : Sabit basınç altında özgül ısı (J/kgK)

T_f : Son sıcaklık (K)

T_i : İlk sıcaklık (K)

T_m : Erime sıcaklığı (K)

a_m : Erime fraksiyonu

Δh_m : Erime ısısının kütle ile oranı (J/kg)

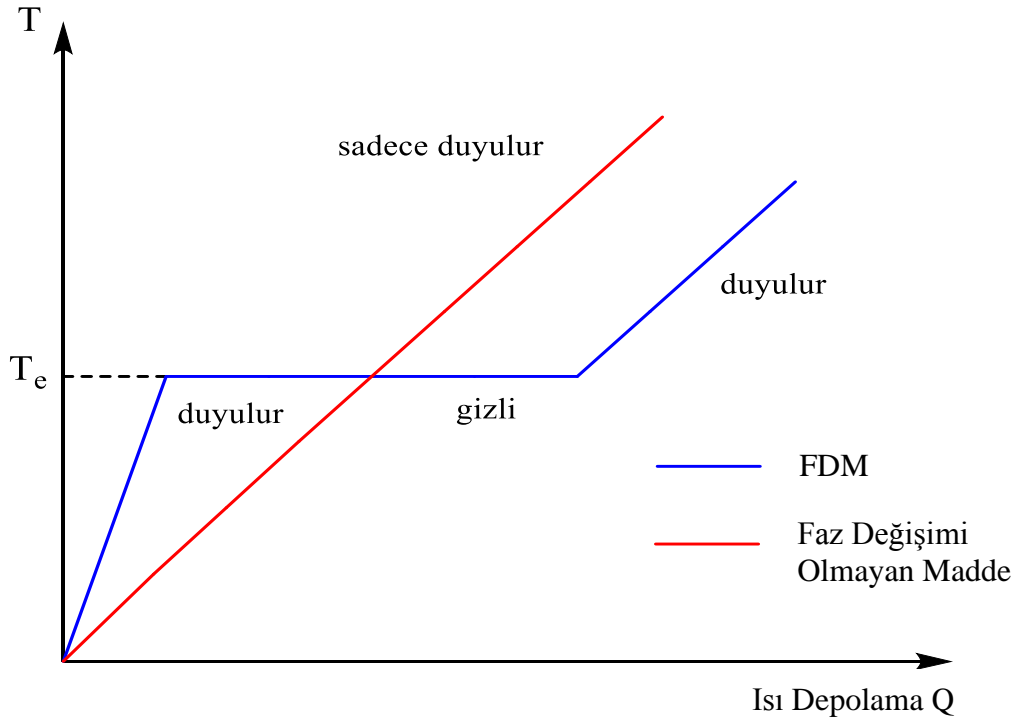
C_{sp} : Sabit basınç altında ilk sıcaklık (T_i) ile erime sıcaklığı (T_m) arasındaki ortalama özgül ısı (J/kgK)

C_{lp} : Sabit basınç altında erime sıcaklığı (T_m) ile son sıcaklık (T_f) arasındaki ortalama özgül ısı (J/kgK)

Gizli ısı depolama yöntemi güneş enerjisi sistemleri için duyulur ısı depolama yöntemine göre daha fazla kullanıma sahiptir. Çünkü ısı kaynağının sıcaklığı ile ısıyı absorbe eden maddenin sıcaklığı arasında çok küçük bir fark bulunmaktadır. Bu nedenle gizli ısı depolama, duyulur ısı depolama yöntemine göre daha fazla miktarda enerji depolama kapasitesine sahiptir (Mohamed ve ark. 2017).

Gizli ısı depolama sistemleri enerji tasarrufunun sağlanması amacıyla yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğundan ısıtma ve soğutma uygulamaları için oldukça uygundur. Gizli ısı depolama yönteminin temel olarak üç bileşeni vardır. Bu üç bileşen şu şekilde sıralanır:

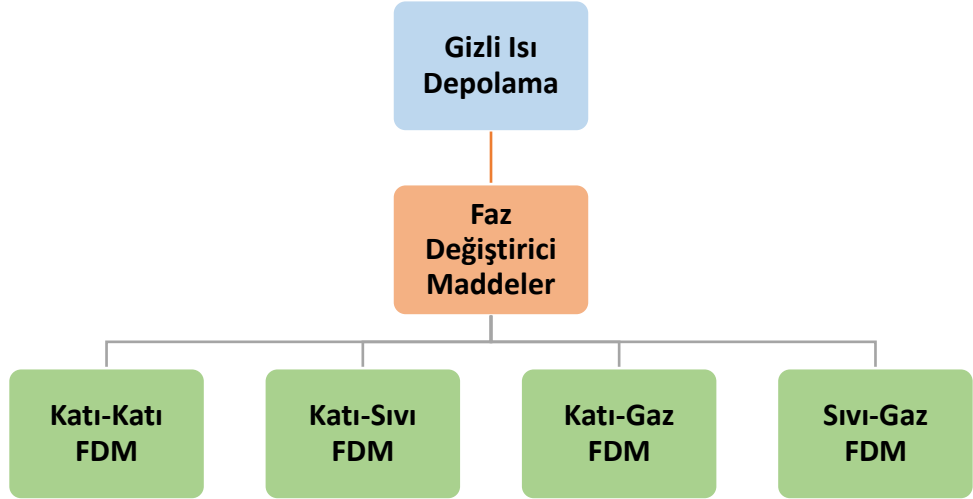
- Gizli ısı depolama sistemi için istenen uygun sıcaklık aralığında erime-donma özelliği gösteren kimyasal madde (Faz Değiştirici Madde)
- Kullanılacak olan faz değiştirici maddenin kapsüllemesi
- Isının kaynağından faz değiştirici maddeye ısı transferini, faz değiştirici maddeden de ortama ısı aktarılmasını sağlayacak ısı eşanjörünün geliştirilmesidir (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Zalba ve ark. 2003).



Şekil 2.10. Gizli ve duyulur ısı depolama yöntemlerinin ısı-sıcaklık ilişkisi (Sarı ve ark. 2005)

Gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılan özel kimyasal maddelere Faz Değiştirici Maddeler (FDM) denilir. FDM'lerde faz değişimi esnasında meydana gelen termal enerji gizli ısı şeklinde depo edilir. Bir katının bir diğer kristalli haline dönüşmesi esnasında (katı-katı) kristalleşme ısı depolanabilir. Faz değişimi esnasında depo edilen ısı, maddenin baştaki haline geri dönmesiyle tekrardan kazanılır. Katı-katı geçişlerde değişim

entalpisi az iken, sıvı-gaz ve katı-gaz faz değişim entalpileri, katı-katı ve katı-sıvılara göre daha fazladır. Ancak sıvı-gaz ve katı-gaz sistemleri faz değişimi esnasında basınçlı bir sistem gerektiren yüksek hacim değişikliklerinden dolayı kullanımları daha kısıtlıdır. Katı-sıvı faz geçişi sistemlerinde daha düşük gizli ısı bulunmasına karşın faz değişimi esnasında daha küçük hacim değişikliği meydana gelmektedir. Katı-sıvı faz geçişi sağlandığında ihtiyaç duyulan ısının enerjisi, sıvı-gaz faz geçişi için gerekli ısının enerjisinden daha azdır. Fakat sıvı-gaz faz geçişinde yoğunluk değişiminin çok olması ve bu işlem için gerekli ekipman sayısının fazla olması gibi koşullar düşünöldüğünde katı-sıvı FDM'ler sıvı-gaz FDM'lere göre daha fazla kullanıma sahiptir (Mehling ve Cabeza 2008, Fleischer 2015). Faz değiştirici maddelere ait sınıflandırma Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Faz değiştirici maddelerin sınıflandırılması (Nazir ve ark. 2019)

Etkili bir gizli ısı depolama işlemi için katı-katı FDM'lerin de katı-sıvı FDM'lere karşı avantajları bulunmaktadır. Katı-sıvı FDM'ler, korozif davranışları ve kullanımlarında kapsülasyon gerektirdiğinden bazı sistemler için dezavantaj oluşturabilmektedir. Katı-katı FDM'lerin düşük hacim değişikliğine sahip olması, akışkanlığının düşük olması ve kapsüllemeye ihtiyaç duyulmaması gibi avantajlarından yararlanılarak alternatif bir yöntem olarak katı-sıvı FDM'lerin yerine kullanılabilir (Pielichowska ve Pielichowski 2014, Bayon ve ark. 2019). Bazı katı-katı FDM'lerin termal özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı katı-katı FDM'lerin termal özellikleri (Li ve ark. 1999, Feng ve ark. 2000, Wang ve ark. 2000, Chandra ve ark. 2005, Yan ve Liang 2008)

Katı-Katı FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
C ₁₀ Mn	32,8	70,34
C ₁₀ Cu	33,8-36,9	62,57
C ₁₂ Mn	54,1-56,4	80,8
C ₁₆ Mn	73,1-91,0	104,5
C ₁₆ Zn	99,1-160,5	137,5
Pentagliserin	82,0	172,6
Pentaeritritol	185,0-187,0	289,0-339,5
Neopentaglikol	42,0-44,0	110,4-119,1
Tris(hidroksimetil)aminometan	132,4-134,5	285,3-295,6

Kürklü ve arkadaşları, parafin vaksı kullanarak FDM güneş kolektörü üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır. Geliştirilen kolektör birleşik olarak iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım su ile diğer kısım parafin vaksı kullanılarak hazırlanmıştır. Güneş enerjisinin yoğun olduğu bir zaman dilimi seçilerek yapılan çalışma incelendiğinde suyun sıcaklığının gündüz 55 °C'nin üstünde, gece ise 30 °C'nin üstünde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuca göre ülkemizde aktif olarak kullanılan sistemlere göre daha ucuz ve verimli bir sistemin geliştirildiği yorumu yapılmıştır (Kürklü ve ark. 2002).

Kissock ve arkadaşları FDM kullanımının binalardaki duvarların termal özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla, ticari %30'luk parafin vaksını duvarlara emdirmiş ve araştırma grubu iki hafta boyunca termal değişimleri kayıt altına almıştır. İki hafta sonunda FDM kullanılan binalardaki duvarların, FDM bulunmayan duvarlara kıyasla sıcaklık değerinin 10 °C daha az olduğu görülmüştür. Bu sayede FDM kullanımı ile ısı yalıtımında tasarruf sağlanabileceği belirtilmiştir (Kissock ve ark. 1998).

Sarı ve Biçer, Fischer esterifikasyonu ile galaktitol hekza laurat ve galaktitol hekza miristat maddelerini yüksek verimlerle sentezlemişlerdir. Bu esterleri perlit, vermikülit ve diatomit gözenekli maddelerine entegre ederek kompozit oluşturup, bu maddeleri FDM yapı malzemesi olarak incelemişlerdir. Oluşturulan kompozit FDM'lerin 39-46 °C

arasında eridiğini ve 61-121 J/g arasında gizli ısı değerlerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak bu kompozitlerin ısı enerjisi depolama özelliklerinin yüksek olduğunu ve yüksek termal iletkenlikleri sayesinde yapı malzemesi olarak ısıtma ve soğutma uygulamaları için rahatlıkla kullanılacaklarını belirtmişlerdir (Sarı ve Biçer 2012).

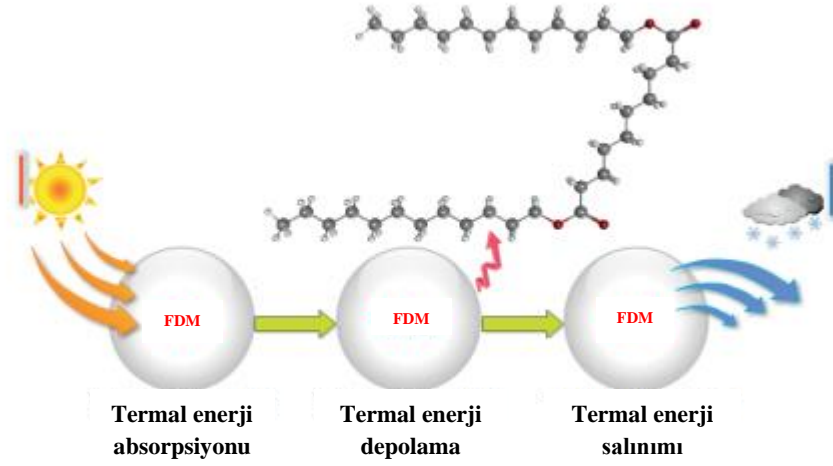
Katı-sıvı FDM'lerin yüksek ısı kapasiteleri, yüksek ısı depolama potansiyelleri, uygulama alanı genişlikleri, kullanılan maddelerin kimyasal ve termal özellikleri bakımından çeşitlilik göstermesi gibi avantajları mevcuttur. Termal enerjinin depolanması bakımından en güncel araştırma ve geliştirme konusuna sahip olan katı-sıvı FDM'lere ait detaylı bilgiler Başlık 2.4. altında verilmiştir.

2.4. Katı-Sıvı Faz Değiştirici Maddeler

Faz Değiştirici Maddeler kullanılarak termal enerjinin gizli ısı olarak depo edilmesi yöntemi en popüler ve ilgi çekici yöntemlerden biridir. FDM'nin sıcaklığının artırılması ile birlikte moleküller arasındaki etkileşimler ayrılır ve termal enerji bu endotermik proses süresince depo edilir. Faz geçiş sıcaklık aralığına varıldığında termal enerji FDM içerisinde depo edilir ve FDM'nin fiziksel hali tamamen değişene kadar maddenin sıcaklığı yine bu aralıkta seyrederek. FDM'de depo edilen termal enerji, ters faz geçişi olduğunda ortama geri verilir. Faz değişimi esnasında sıcaklık değiştirilmediğinden sınırlı bir sıcaklık aralığında büyük miktarda enerji depo edilebilir. Katı-katı, katı-sıvı, sıvı-gaz veya katı-gaz FDM'ler, her faz geçişinde enerjinin sabit bir sıcaklıkta depo edildiği kendine has faz geçiş sıcaklığına sahiptir. Ayrıca FDM'ler duyulur ısı depolama yöntemine göre birim hacim başına 5 ile 14 kat daha fazla ısı depo edebilirler (Sharma ve ark. 2009, Giro-Paloma ve ark. 2016).

Bölüm 2.3.4.3.'te de bahsedildiği gibi gizli ısı depolama yöntemleri arasında en popüler ve avantajlı yöntem katı-sıvı FDM'lerin kullanılmasıdır. Çünkü sıvı-gaz veya katı-gaz FDM'lerde termal enerji depolama sırasında gerçekleşen büyük hacim değişiklikleri kullanılabilirlik konusunda handikaplar yaratmaktadır. İstenilen herhangi bir sıcaklık aralığında yüksek füzyon ısısı ile faz geçişi sağlanabilen çok sayıda FDM mevcuttur. Katı halden sıvı hale geçen FDM ısı enerjisini absorplar ve depo eder, tam tersi durumda ise

depo ettiği ısı enerjisini ortama geri verir. Şekil 2.12’de katı-sıvı FDM’lerin çalışma prensibi gösterilmiştir. FDM’ler birçok farklı sektörde çeşitli endüstriyel alanlarda ısıtma ve soğutma uygulamaları amacıyla artmakta olan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için mükemmel bir potansiyele sahiptir (Ventola ve ark. 2002, Zalba ve ark. 2003).



Şekil 2.12. Faz değıştirici maddelerin çalışma prensibi (Yıldırım ve Kıraylar 2019)

2.4.1. Katı-sıvı faz değıştirici maddelerin özellikleri

Faz Değıştirici Maddeler uygulama alanına göre doğru şekilde seçilmelidir. Bunun için ise FDM’lerin özelliklerinin bilinmesi ve kullanılacak olan FDM’nin tüm sistemle uyum sağlaması için gerekli özellikleri taşınmalıdır. Bu özellikler arasında en önemli ikisi, yüksek gizli ısı entalpisine ve uygun bir faz geçiş sıcaklığına sahip olmasıdır. Bu özellikler dışında farklı kullanım alanları için birçok başlıkta FDM özellikleri bulunmaktadır. Bunlar; termodinamik, fiziksel, kinetik, kimyasal ve ekonomik özelliklerdir (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Termodinamik Özellikler

- Uygun bir faz geçiş sıcaklığının olması
- Gizli füzyon ısısının yüksek olması (füzyon entalpsi)
- Gizli ısı depolamanın ve ısı iletkenliğinin yüksek olması
- Özgül ısısının yüksek olması (ısı kapasitesi)
- Termal olarak kararlı olması

Yapılacak olan uygulamada çalışılacak sıcaklık ile kullanılan FDM'nin geçiş sıcaklık aralığı birbiri ile uyumlu olmalıdır. Aynı seviyede enerjinin üretilmesi amacıyla gerekli FDM kullanımının azaltılması için gizli füzyon ısısı yüksek olmalıdır. Gizli ısı depolama etkinliğinin artırılması için ısı kapasitesinin yüksek olması gerekmektedir. Enerjinin depo edilmesi ya da salınımı işlemlerinin daha kolay hale gelmesi ısıl iletkenliğin yüksek olması ile doğrudan orantılıdır (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Fiziksel Özellikler

- Faz değişimi ile birlikte hacim değişikliğinin az olması
- Yoğunluğunun yüksek olması
- Termal dönüşümler sonucu sabit depolama kapasitesi için uyumlu erime-donma göstermesi
- Buhar basıncının düşük olması
- İstenilen sıcaklık aralığında erimesi

Faz geçişi sırasında hacim değişikliğinin düşük olması FDM'yi bulduran malzemenin boyutunun azaltılması için önemlidir. FDM'nin katı ve sıvı fazları homojen olarak tamamen uyumlu erime göstermelidir. Uyumlu erime göstermediği durumda katı ve sıvı yoğunluklar arasındaki farklar FDM'nin kimyasal özelliklerinde değişimlere neden olur. Bu değişiklikler ile birlikte donma ve erime döngüleri arttıkça FDM'nin de depolama kapasitesi azalır (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Kinetik Özellikler

- Aşırı soğuma göstermemesi
- Çekirdeklenme oranının yüksek olması
- Kristalleşme hızının yüksek olması

FDM'de depo edilmiş enerjinin ortaya çıkarılması için donma işlemi sırasında kullanılan maddede aşırı soğuma davranışı görülmesi enerjinin deşarjını önleyebilir. Donmada meydana gelen 5 °C'ye kadar azalma FDM'den enerjinin tamamen deşarjına engel

olabilir. Düşük bir çekirdeklenme ve kristallenme oranı aşırı soğumayı arttıran sebepler arasındadır. Bu nedenle çekirdeklenme ve kristallenme oranının yüksek olması aşırı soğumayı azaltmaktadır (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Kimyasal Özellikler

- Uzun süre kararlı kalması
- Kimyasal bozunma göstermemesi
- Kullanılacak olan sistemle uyumluluk göstermesi
- Korozif olmaması
- Toksik olmaması
- Yanıcı ve patlayıcı olmaması

FDM'lerin ömrü, hidroliz, oksidasyon, kimyasal ayrışma veya sistem ile arasındaki etkileşimler sonucu azalma gösterebilir. Bu nedenle uzun süre kararlı olmaları ve bozunma göstermemeleri gerekmektedir. FDM ile kurulacak olan sistemin uzun ömürlü olabilmesi için, kullanılan FDM'nin sistemle uyumlu olması, toksik ve korozif olmaması gerekmektedir. Ayrıca güvenlik sebebiyle patlayıcı ve yanıcı özellikte bir FDM olmaması gerekmektedir (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Ekonomik Özellikler

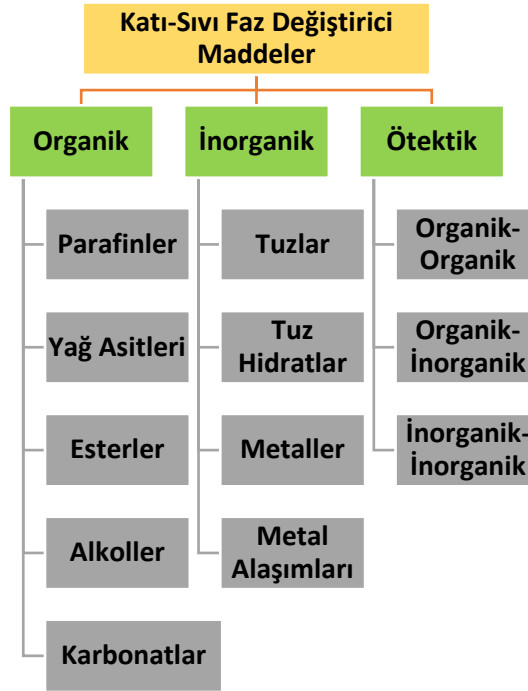
- Ucuz olması
- Temini kolay olması
- Geniş bir uygulama alanına sahip olması

Maliyeti düşük olan ve büyük uygulamalar için kullanılan FDM'ler oldukça önemlidir. Çevresel etkilerin önemli olduğu günümüzde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen FDM'lerin geliştirilmesi katma değer oluşturmaktadır (Abhat 1983, Dinçer ve Rosen 2011, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

2.4.2. Katı-sıvı faz değiştirici maddelerin sınıflandırılması

FDM'lerin sınıflandırılması uygulamaları için erime sıcaklıklarına göre yapılmaktadır. Erime sıcaklıkları 0 ile 150 °C arasında olan maddeler FDM olmaya adaydır. Erime sıcaklığı 15 °C'nin altında olan maddeler ısıtma uygulamalarında, erime sıcaklığı 90 °C'nin üstünde olan maddeler soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır. FDM araştırmalarının ve endüstriyel uygulamalarının çoğunluğu, pratik ve daha avantajlı olması sebebiyle 15 ile 90 °C sıcaklık aralığında yoğunlaşmıştır (Abhat 1983, Arjun ve Havayadana 2014).

Temel olarak kimyasal sınıflarına göre katı-sıvı FDM'ler inorganik, organik ve ötektikler olarak üç sınıfta incelenmektedir. Şekil 2.13'te kimyasal sınıflarına göre katı-sıvı FDM'ler verilmiştir.



Şekil 2.13. Katı-sıvı FDM'lerin sınıflandırılması (Nazir ve ark. 2019)

Gizli ısı depolama sistemlerine yönelik ilk çalışmalar inorganik FDM'ler üzerine yapılmıştır ve tuz hidratlar üzerine yoğunlaşılmıştır. İnorganik FDM'ler organiklere kıyasla birim kütle başına benzer erime entalpisine sahiptirler. Yoğunluklarının yüksek

olmasından ötürü birim hacimde daha yüksek erime entalpileri vardır ve aynı miktarda ısı yük için daha az hacim kaplarlar. İnorganik FDM'lerin en büyük dezavantajı korozif olmalarıdır. Birkaç termal döngüden sonra yapısında bulundurduğu kimyasal suyu kaybeder ve ısı depo ortamını asidik ve aşındırıcı yaparlar. Bazı metal FDM uygulamaları ciddi korozyona sebep olabilir (Farid ve ark. 2004, Ravikumar ve Srinivasan 2008).

Organik FDM'ler iyi erime özelliği gösterme, çekirdeklenme oranının yüksek olması ve korozif olmaması gibi özellikleriyle öne çıkan sınıftır. Kendiliğinden çekirdeklenme özelliği ile donma esnasında çok az ya da hiç aşırı soğuma göstermezler (Farid ve ark. 2004, Ravikumar ve Srinivasan 2008).

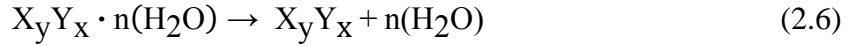
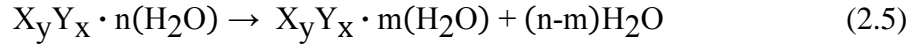
Ötektik karışımlar ise iki ya da daha fazla bileşimli organik-organik, inorganik-organik ya da inorganik-inorganik maddelerin belirli yüzdeler ile karıştırılmasıyla elde edilirler.

2.4.2.1. İnorganik faz değiştirici maddeler

İnorganik FDM'ler, gizli ısı depolama kapasitelerinin ve termal iletkenliklerinin yüksek olması gibi özellikleriyle kullanım avantajı sağlarlar. İnorganik FDM'ler iki tür altında incelenmektedir. Bunlar; tuz hidratlar ve metaller-metal alaşımlarıdır.

Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar yapısında kristal su içeren inorganik tuzlardır ve $X_yY_x \cdot n(H_2O)$ formülü ile gösterilirler. Burada n sayısı yapıda bulunan su molekülünün miktarını ifade eder. Formülde yer alan X metali, Y ise klorür, nitrat, sülfat, bromür, asetat, karbonat, hidroksit gibi anyonları ifade etmektedir. Oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Erime noktaları 15 ile 117 °C arasında olup, gizli ısıları 85 ile 330 kJ/kg arasında değişmektedir. Tuz hidratlar faz değişimi boyunca içerdikleri kristal suyun bir kısmını veya hepsini kaybedip suda çözünerek ısıyı gizli ısı olarak depo ederler. Bu durumun tersi, katılaşma prosesi gerçekleştiğinde depo edilen gizli ısı ortama salınır. Tuz hidratların kristal suyu kaybetmesi (2.5) ve (2.6) denklemleriyle ifade edilmiştir. Denklem (2.5)'te tuz hidrattan kristal suyun tamamen ayrılması, denklem (2.6)'da ise kristal suyunun bir kısmını kaybetmiş tuz hidrat verilmiştir (Lane 1983, Mohamed ve ark. 2017).



İncelenen en eski inorganik FDM'lerden biri, ağırlıkça %44 Na₂SO₄ ve %56 H₂O içeren Na₂SO₄ · 10H₂O formülüne sahip olan Glauber tuzudur. Erime sıcaklığı 32,4 °C ve gizli ısı 254 kJ/kg'dır. Yüksek gizli ısıya sahip olan Glauber tuzunun maliyeti de düşük olduğundan uygun bir FDM'dir. Ancak aşırı soğuma ve faz dönüşümünde gerçekleşen sorunlar nedeniyle sınırlı uygulama alanı bulunmaktadır (Telkes 1952, Biswas 1977).

Erime sıcaklıklarının kullanıma uygun olması, temininin kolay olması ve ucuz olması gibi özellikler tuz hidratları potansiyel FDM adayı olarak göstermektedir. Çizelge 2.7'de FDM özellikleri olan bazı tuz hidratlar özetlenmiştir. Fakat bu özelliklerinin yanında kullanımını sınırlandırarak, uygulama zorluğu yaratabilecek birçok dezavantajı da mevcuttur. Bu dezavantajlar aşağıdaki maddelerde özetlenmiştir:

- Kristal sularının erime noktasına ulaşıldığında hidrat olarak parçalanması ile birlikte ortaya çıkan n mol suyun bir mol tuzu çözebilmesinin mümkün olmadığı durumda aşırı doymuş bir çözeltinin oluşmasıdır. Bununla birlikte çözünmeyen tuz uygulama için kullanılan kabın dibine çöker ve tersinir işlem gerçekleşemez. Böylece dipte bulunan tuz suyun içinde çözünmediği için, ısının absorbe edilmesi ve salınımı işlemleri döngüsü boyunca tuz hidrat miktarı azalma gösterir. Ayrıca tuz hidratlar korozif davranışlarından ötürü yer aldıkları sisteme zarar verebilmektedir (Sharma ve ark. 2009, Mohamed ve ark. 2017).
- Tuz hidratların en büyük dezavantajlarından biri de aşırı soğuma davranışı göstermeleridir. Birçok tuz hidrat zayıf çekirdeklenme özelliğine sahip olduğundan kristalleşme işlemi başlamadan önce sıvı, aşırı soğuma davranışı gösterir. Donma noktasına gelindiğinde aşırı soğuma sebebiyle kristalleşme işlemi gerçekleşemez. Bu problemin ortadan kaldırılması amacıyla, çekirdeklenmeye yardımcı olan maddeler eklenerek kristalleşme işlemi başlatan çekirdeklenme beslenmiş olur (Rathod ve Banerjee 2013, Mohamed ve ark. 2017).

- Faz değişimi esnasında hacim değişikliğinin az olması katı-sıvı FDM'lerin önemli fiziksel özelliklerindedir. Yapılan alışmalar sonucunda tuz hidratların faz değişimi esnasında hacim değişikliği gösterebildiği görülmüştür. Bazı tuz hidratlardaki hacim %10'a kadar değişiklik göstermiştir (Kong ve ark. 2009, Kenisarin 2010).
- Tuz hidratların ısı iletkenlikleri düşük olduğundan iki farklı çözüm yöntemi uygulanmaktadır. İlki ısının iletkenlik alanının genişletilmesi, diğeri ise ısı iletkenliği yüksek olan bir kompozit kullanılarak tuz hidrat FDM'nin termal iletkenliğinin iyileştirilmesidir (Mohamed ve ark. 2017).

Çizelge 2.7. Tuz hidratların erime noktaları ve gizli ısıları (Sharma ve ark. 2009, Tözüm 2013)

Tuz Hidrat FDM	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
CaCl ₂ · 12H ₂ O	29,8	174
CaCl ₂ · 6H ₂ O	29,0	190
LiNO ₃ · 2H ₂ O	30,0	296
LiNO ₃ · 3H ₂ O	30,0	189
KFe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	33,0	173
FeBr ₃ · 6H ₂ O	21,0	105
FeCl ₃ · 6H ₂ O	37,0	223
CoSO ₄ · 7H ₂ O	40,7	170
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	47,0	153
NaOH · H ₂ O	64,3	273
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	72,0	155
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32,0	225
CaBr ₂ · 6H ₂ O	34,0	138
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	35,0	205
ZnSO ₄ · 6H ₂ O	36,0	147
Na ₂ SO ₄ · 5H ₂ O	43,0	209

Farklı erime davranışlarına sahip olan tuz hidratlar üç grupta incelenmektedir. Bunlar:

- Uyumlu Erime: Erime noktasında kristal su parçalandığında, tuzun tekrardan bu kristal su içerisinde tamamen çözüldüğü durumlardır.
- Uyumsuz Erime: Erime noktasında kristal su parçalandığında, tuzun kristal su içerisinde kısmen çözünerek doymuş çözeltinin oluşması ve tuzun dibe çökmesi durumudur.
- Yarı Uyumlu Erime: Erime süresince katı ve sıvı fazların dengeye sahip olduğu durumdur. Tuz hidratın kristal suyu kaybederek sadece tuz formuna dönüşmesidir (Sharma ve ark. 2009, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Metaller ve Metal Alaşımları

Metaller ve metal alaşımları düşük erime ısılarına sahip olduklarından FDM olarak kullanılmaktadır. Metallerin erime noktaları 30-125 °C arasında, gizli ısıları 25-91 kJ/kg arasında değişmektedir. Ancak füzyon ısılarının birim kütlede az olması nedeniyle kullanımları kısıtlıdır. Tuz hidratların sahip olduğu dezavantajlar sebebiyle metaller ve metal alaşımları geniş çaplı uygulamalarda FDM olarak değerlendirilebilmektedir. Metal FDM'ler diğer FDM'lere kıyasla ısı iletkenliklerinin yüksek olması sebebiyle herhangi bir dolgu maddesi veya iletkenliği arttırma amaçlı madde gerektirmeyerek kurulum maliyetlerini düşürmektedir. Isıl iletkenlik performanslarının iyi olmasının yanı sıra özgül ısılarının düşük olması, buhar basınçlarının düşük olması, birim hacimde füzyon ısılarının yüksek olması, termal kararlılıklarının yüksek olması ve termal dönüşüm performanslarının yüksek olması gibi özelliklere de sahiptir (Liu ve ark. 2012, Fleischer 2015, Mohamed ve ark. 2017).

Metal alaşımları üzerine yapılan çalışmalarda Zn, Si, Cu, Mg ve Al kullanılarak oluşturulan ikili ve üçlü alaşımlarda, Al ve Si oranı fazla olan alaşımların hacim ve kütle bakımından ısı depolama yoğunluğunun diğerlerine göre daha fazla olduğu ortaya konulmuştur. İçeriğinde %88 Al ve %12 Si bulunan alaşımın en az CO₂ salınımı yaptığı ve çevreyle daha uyumlu olduğu görülmüştür (Birchenall ve Riechman 1980, Khare ve ark. 2012).

Çizelge 2.8. Metal ve metal alaşımlarının erime noktaları ve gizli ısıları (Sharma ve ark. 2009)

Metal ve Alaşım FDM	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
Galyum	30,0	80,3
Bi-Cd alaşımı	61,0	25,0
Bi-Pd-Sn-Cd alaşımı	70,0	32,6
Bi-Pb-In alaşımı	70,0	29,0
Bi-Pb alaşımı	125,0	-

2.4.2.2. Organik faz değiştirici maddeler

Organik FDM'ler iki ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; parafinler ve parafin olmayan FDM'lerdir. Organik FDM'lerin bazı önemli özellikleri mevcuttur. Bu özellikler arasında; uyumlu şekilde erime gösterme, fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olma, faz ayrımı gerçekteşirmeden tekrar tekrar erime ve donma, aşırı soğuma davranışı göstermeme veya çok az miktarda aşırı soğumaya karşı kendiliğinden çekirdeklenme ve korozif olmama gibi özellikler dikkat çekmektedir. Organik FDM'lerle ilgili en güncel araştırma konuları yeni organik moleküllerin sentezi ve termal iletkenliğin arttırılması için yapılan kapsülasyon çalışmalarıdır (Regin ve ark. 2008, Sharma ve ark. 2009, Socaciu ve ark. 2014, Pereira da Cunha ve Eames 2016).

Parafinler

Parafinler, C_nH_{2n+2} formülü ile gösterilen ham petrolün rafine edilmesi sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan hidrofobik özellikli doymuş hidrokarbonlardır, diğer bir tanımla düz zincirli n-alkanlardır. Alkan zinciri dallanmış şekilde olan parafinlere izo-parafin denilmektedir. Tatsız, kokusuz ve toksik olmayan organik moleküllerdir. Ham petrolün rafine edilmesiyle farklı zincir uzunluğundaki hidrokarbonların karışımı olan ticari parafinler elde edilir. Sıcaklık aralıkları dar olmasına rağmen gizli ısı depolama kapasiteleri yüksektir. Parafinler, metil gruplarından oluşan zincirin kristallenmesi ile depo ettikleri gizli ısıyı büyük miktarda açığa çıkarırlar. Parafinlerde zincir uzunluğundaki artış erime noktalarının da artmasına yok açmaktadır. Buna paralel olarak

erime noktasındaki artış da füzyon ısılarını arttırmaktadır (Abhat 1983, Sharma ve Sagara 2005, Sharma ve ark. 2009).

Bir ile beş arası karbon sayısına sahip olan parafinler gaz, beş ile onbeş arası karbon sayısına sahip olan parafinler sıvı, onbeş ve üzeri karbon sayısına sahip parafinler parafin vaksı olarak adlandırılıp, katı halde bulunurlar. Ticari olarak 8-15 karbon sayılı olup en fazla tercih edilen organik FDM'ler parafin vakslarıdır. Parafinlerin erime noktaları -17 ile 135 °C arasında değişmektedir. Gizli ısıları ise 60-268 kJ/kg arasındadır. Maliyeti düşük, temini kolay ve kimyasal olarak kararlı olan parafinler çift sayılı karbona sahip olanlardır. Tuz hidratlara kıyasla maliyeti daha yüksek olan saf parafinlerin ısı iletkenlikleri de düşüktür (Garg ve ark. 1985, Sharma ve ark. 2004, Fleischer 2015).

Saf parafin vaksları; temininin kolay olması, korozif olmaması, çevreye zarar vermemesi, faz değişimi esnasında hacim değişikliklerinin küçük olması, gizli ısılarının yüksek olması, düşük buhar basıncına sahip olması, yoğunluklarının düşük olması, faz değişimlerinin hızlı olması ve kimyasal olarak kararlı olması gibi önemli özelliklere sahiptirler. Ancak ticari parafin vakslarının analizlerinde toluen ve trikloroetilen gibi toksik maddelere rastlanmıştır. Bu sebeple yenilenebilir, doğal, toksik ve korozif olmayan yeni nesil FDM olarak yağ asitleri ve türevlerinin araştırılmasında önemli rol oynamıştır. Bu özelliklerinin yanı sıra yanıcı olmaları, termal iletkenliklerinin düşük olması ve erime sıcaklıklarının sabit olmaması gibi dezavantajları kullanımlarını sınırlayabilmektedir (Gong ve Mujumdar 1996, Velraj ve ark. 1999, Sharma ve ark. 2009). Bazı parafinlerin erime noktaları ve gizli ısı değerleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Parafinlerin erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma ve ark. 2009)

Karbon Atomu Sayısı	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
14	5,5	228,0
15	10,0	205,0
16	16,7	237,1
17	21,7	213,0
18	28,0	244,0
19	32,0	222,0
20	36,7	246,0
21	40,2	200,0
22	44,0	249,0
23	47,5	232,0
24	50,6	255,0
25	49,4	238,0
26	56,3	256,0
27	58,8	236,0

Yapılan araştırmalar sonucu parafin vakslarının, ticari parafinlerin ve saf parafinlerin 1000-2000 termal dönüşümünden (erime-donma) sonra hala kararlı oldukları ve bir bozulma gözlemlenmediği ortaya konulmuştur. Ancak bu özelliklerinin yanı sıra; maliyetlerinin yüksek olması, plastik malzemelerle kullanılamama ve termal iletkenliklerinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Parafinlerde termal iletkenliğin arttırılabilmesi için yüzey alanının genişletilmesi gerekir. Fakat yüzey alanının genişletilmesi faz geçişleri esnasında ısının absorbe edilmesi ve salınımı işlemlerindeki hızın azalmasına sebep olur. Parafinler plastik malzemelerle benzer kimyasal yapıda olduklarından dolayı birlikte kullanılmaları sızmalara sebep olur (Sharma ve ark. 2009, Pielichowska ve Pielichowski 2014).

Parafin Olmayanlar

Parafin olmayan organik FDM'ler temini kolay, bol bulunan, yenilenebilir ve doğal ürünlerdir. Bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilirler. Bitkisel yağ kaynaklarından elde edilen organik FDM'ler içerisinde yağ asitleri, yağ asidi esterleri, yağ alkolleri, yağ karbonatları, ketonlar ve eterler sayılabilir. Hayvansal kaynaklardan elde edilen FDM'ler ise dikarboksilik asitler, yağ alkolleri, benzamid, stilben ve üre sayılabilir. Özellikle bitkisel yağ kaynaklı olan yağ asitleri ve esterler 6 ile 12 ay içerisinde biyobozunurluğa sahiptir. Yanıcı ve patlayıcı olmama, termal iletkenliğin düşük olması, füzyon ısısının yüksek olması, korozif olmama, uzun termal dönüşümler sonucu kimyasal olarak kararlı olma gibi farklı özelliklere sahiptir. Sahip oldukları özellikler ve çeşitlilikleri sebebiyle FDM'lerin en büyük sınıfını oluştururlar (Sharma ve ark. 2009, Kenisarın 2014, Nazir ve ark. 2019).

✓ Yağ Asitleri

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ formülü ile gösterilen yağ asitleri; uygulama için uygun faz değişim sıcaklıklarına sahip olmaları, çok az veya hiç aşırı soğuma davranışı göstermemeleri ve füzyon ısılarının yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı parafin olmayan organik FDM'ler içerisinde en dikkat çeken gruptur. Doğal ürün esaslı olup, bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edildiğinden temin konusunda sorun yaşanmaz, sürdürülebilir ve yenilenebilirdir. Tüm yağ asitlerinin yapılarında bir uçta metil grubu diğer uçta ise karboksil grubu mevcut olup bu grupları birbirine bağlayan uzun hidrokarbon zinciri bulunur. Yağ asitlerinin erime noktaları -7 ile 187 °C arasında değişmektedir. Isıl enerjinin depolanması amacıyla kullanılan yağ asitlerinin erime sıcaklıkları $30-70$ °C arasındadır. Gizli ısıları ise $125-250$ kJ/kg arasında değişmektedir. Düşük karbon sayısına sahip olan yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı, yüksek karbonlu yağ asitleri ise katı halde bulunurlar. Termal enerjinin depo edilmesi için tüm kriterlere sahip olan yağ asitleri, faz değişimi esnasında büyük hacim değişiklikleri göstermemektedir. Ayrıca korozif ve toksik değildirler (Rathod ve Banerjee 2013, Fleischer 2015, Karakuzu ve Coşkun 2015). FDM olarak incelenen bazı yağ asitlerinin erime noktaları ve gizli ısı değerleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki sınıfta incelenirler. Yapısında çift bağ içermeyen ve tamamen indirgenmiş bir hidrokarbon zincirine sahip olanlara doymuş yağ asitleri denir. Hidrokarbon zincirinde en az bir çift bağ içerenler ise doymamış yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Yapısında içerdiği karbon sayısı, içerdiği çift bağ sayısı, bu çift bağların konumu ve konfigürasyonu yağ asitlerinin fiziksel özelliklerini belirleyen faktörlerdir. Yağ asitlerinin erime noktaları, karbon sayılarının artması ile artarken içerdiği çift bağ sayısının artmasıyla azalmaktadır. Bu sebeple aynı karbon sayısına sahip olan doymuş yağ asitleri, doymamış yağ asitlerine göre erime noktaları daha yüksektir (Voet ve ark. 2013).

Çizelge 2.10. Yağ asitlerinin erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Sharma ve ark. 2009)

Yağ Asidi	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Değeri (kJ/kg)
Formik Asit	7,8	247
Asetik Asit	16,7	184
Kaprik Asit	36,0	152
Elaidik Asit	47,0	218
Laurik Asit	49,0	178
Miristik Asit	58,0	199
Palmitik Asit	55,0	163
Stearik Asit	69,4	199

Yağ asitleri termal enerjinin depolanması için gerekli olan termodinamik, kinetik, fiziksel, kimyasal çoğu özelliğe sahiptir. Düşük sıcaklıklarda yüksek gizli ısı depolama sistemleri için oldukça uygundur. Ayrıca kimyasal olarak kararlı, kendiliğinden çekirdeklenme özelliğine sahip, düşük maliyetli ve güvenlidirler. FDM olarak ilk çalışılan yağ asitleri olan palmitik ve laurik asidin bazı özellikleri incelenmiştir. Palmitik asidin erime noktası 61,2 °C, laurik asidin erime noktası 43,5 °C olarak verilen çalışmada 120 termal dönüşüm sonunda her iki maddenin de çok az miktarlarda aşırı soğuma gösterdiği ortaya konulmuştur. Bu durum yağ asitlerinin FDM olarak uygunluklarının ortaya konulmasındaki ilk kanıtlardan biri olarak gösterilmiştir (Abhat ve Malatidis 1981, Yılmaz 2008).

Sarı ve Kaygusuz, yağ asitlerinin FDM özelliklerinin ortaya konulmasıyla ilgili önemli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Saflıkları %90-95 aralığında değişen miristik, laurik, palmitik ve stearik asidin, sırasıyla 40-410-700-910 termal dönüşümü sonucunda özellikleri araştırılmıştır. Palmitik ve miristik asidin uzun süreli termal enerji depolama için uygun olduğu, stearik ve laurik asidin ise 700 ve 910 dönüşüm sonucu termal özelliklerinin azaldığı ortaya konulmuştur (Sarı ve Kaygusuz 2003).

✓ Yağ Alkolleri

Yağ alkolleri, karbon sayıları 8 ile 20 arasında değişen, düz zincire sahip birincil alkollerdir. 1928 yılının başlarında ilk defa endüstriyel boyutta üreilmeye başlanmıştır. Diğer sentetik yüksek karbonlu alkoller ile kombine edilerek çeşitli uygulamalarda kullanımları mevcuttur. Yağ alkollerinin düşük karbon sayılı üyeleri belirgin bir kokuya sahiptir. Karbon sayısının artmasıyla bu koku neredeyse yok olmaktadır. En sık kullanıma sahip olan yağ alkolleri arasında; oktil alkol (C₈), desil alkol (C₁₀), lauril alkol (C₁₂), miristil alkol (C₁₄), setil alkol (C₁₆), oleil alkol (C₁₈) sayılabilir (Mellan 1959).

Yağ alkollerinin termal enerjinin depo edilmesi için FDM olarak kullanımları uzun yıllardır araştırılmaktadır. Yapılan bir araştırmada, FDM'lerin kapsülasyonu için en sık kullanılan parafinlerin yerine n-dodekanol ve 1-tetradekanol kullanılarak ısıl performansları değerlendirilmiştir. Sonuçta parafinlere göre daha ucuz olan yağ alkolleri kullanılarak maliyet düşürülmüş ve daha yüksek ısı depolama kapasiteli mikrokapsüller oluşturulmuştur (Pielichowska ve Pielichowski 2014, Özkayalar 2019).

✓ Esterler

FDM sınıfları içinde en yeni grup olan yağ asidi esterleri, yağ asitlerinin alkollerle tepkimesi sonucu ortaya çıkan organik moleküllerdir. Diğer FDM'ler ile karşılaştırıldığında; birim kütlede daha fazla termal enerji depolama kapasitesine sahip olma, toksik ve korozyif olmama gibi özellikleriyle son dönemde en popüler araştırma konusudur. Dar bir sıcaklık aralığında faz geçişine sahip olan esterler, kendiliğinden çekirdeklenme özelliklerinden ötürü çok az ya da hiç aşırı soğuma davranışı göstermezler. Esterler kozmetik, tekstil ve polimer endüstrilerinde büyük miktarlarda

aktif olarak kullanıldıklarından ticari olarak temini mevcuttur. FDM olarak esterlerin yapı malzemeleri ile birlikte alçı taşı veya tuğlalar içerisine emdirilmesiyle kullanımı mümkündür. Organik FDM olarak parafin ve yağ asitleri ile karşılaştırıldığında birim kütlede daha yüksek termal enerji depolama kapasitesine sahiptirler. Ayrıca yağ asitlerine kıyasla kokusuz ve asidik fonksiyonel grup içermediklerinden korozif değildirler. (Nikolic ve ark. 2003, Aydın 2013, Pielichowska ve Pielichowski 2014). Bazı mono ve diesterlere ait termal özellikler Çizelge 2.11’de verilmiştir.

Kısa ve uzun zincirli diesterler de son yılların önemli araştırma konusu haline gelmiştir. Daha yüksek gizli ısı değerine ve erime noktasına sahip FDM’lerin oluşturulması için diesterler oldukça uygun moleküllerdir. Yenilenebilir triaçilgliserollerden sentezlenen diesterlerin, monoesterlere göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip olması, gizli ısı değerlerinin ve erime noktalarının daha yüksek olması, FDM olarak kullanımlarını ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca diesterler ticari parafinlere göre daha yüksek gizli ısı değerine de sahiptir (Floros 2015).

Günümüze kadar çeşitli yenilenebilir hammaddelerden organik FDM’ler geliştirilmesine rağmen erime noktaları ve gizli ısı değerleri bakımından parafinlerle olan rekabet sürmektedir. Parafin vaksları ile aynı miktarda gizli ısı enerjisi depolamak için büyük miktarda bir organik FDM kütesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple erime sıcaklıklarının ve füzyon ısılarının çalışma koşullarına uygun olarak dizayn edilmesi ile parafinlere göre daha üstün özelliklere sahip yenilenebilir FDM’lerin sentezlenmesi oldukça önemlidir. Farklı zincir uzunluğu, fonksiyonel gruplar, simetri, zincir üzerindeki dallanmalar, erime sıcaklığı ve ısı depolama kapasitesi gibi özellikler göz önüne alınarak tasarlanacak olan organik moleküller, organik FDM’lerin termal enerjinin depolanması konusunda fark yaratması için önemli kriterlerdir.

Çizelge 2.11. Mono ve diesterlerin erime noktaları ve gizli ısı değerleri (Suppes ve ark. 2003, Li ve Ding 2007, Sharma ve ark. 2009)

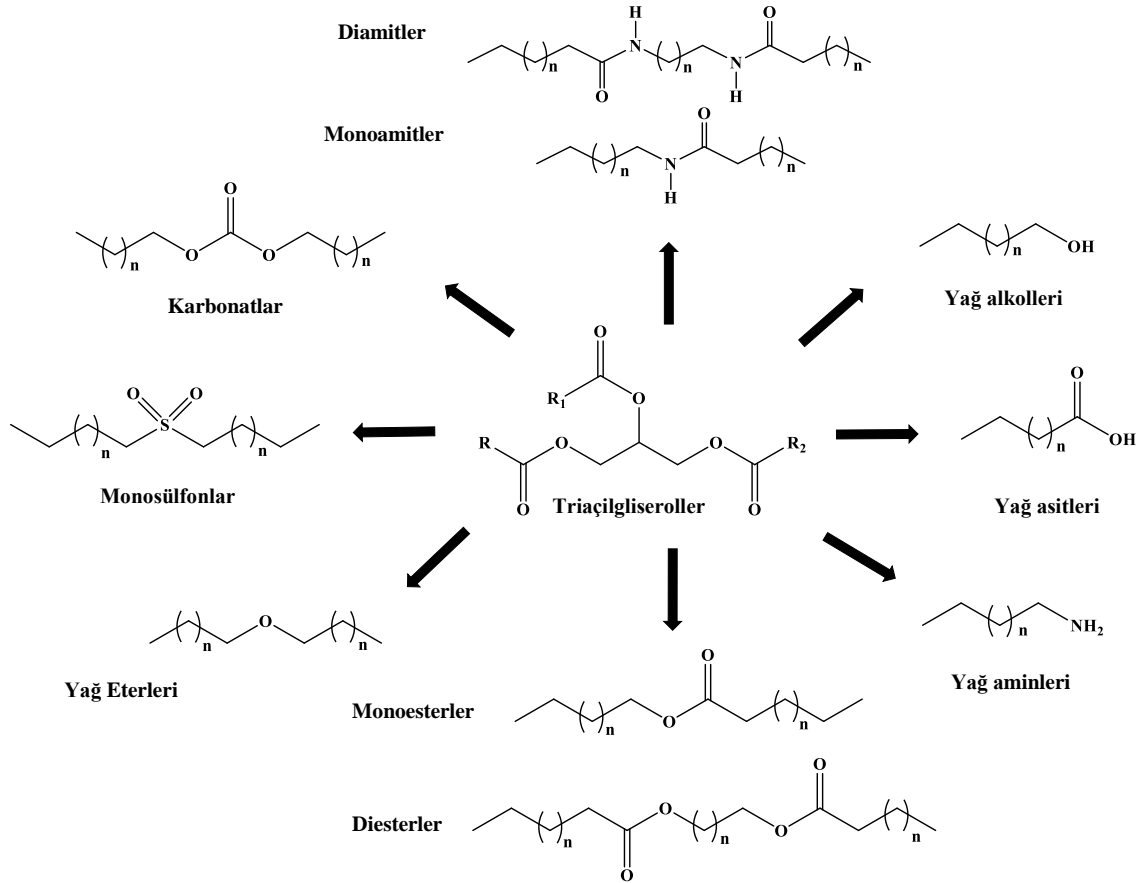
Ester	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı Miktarı (kJ/kg)
Metil palmitat	29	199
Metil stearat	38	208
Etil palmitat	23	182
Etil stearat	33	188
Metil oleat	-36	144
Etandiol distearat	56	189
Bütandiol distearat	46,5	181
Hekzandiol distearat	38,5	164
Oktandiol distearat	41,4	156
Dekandiol distearat	49,8	134
Trimiristin	33-57	201-213

✓ **Triaçilgliseroller**

Petrol kaynaklı FDM'ler ile rekabeti arttırarak potansiyel olarak onların yerini alabilecek doğal FDM'lerin araştırılması ve geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bunun için birçok termal enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirliği olan biyo kaynaklı FDM'lerin oluşturulması için yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklar arasında olan bitkisel yağların kullanılması dikkat çekmektedir. Bitkisel yağların ana bileşeni olan triaçilgliserollerin direkt FDM olarak kullanılması, gerekli niteliklere sahip olmadığından mümkün değildir. Triaçilgliseroller, gliserol zincirinde esterleşmiş üç yağ asidinden meydana gelmektedir. Bu sebeple aşırı soğuma davranışı göstererek erime ve donma işlemleri sırasında uyumsuz faz değişim özellikleri gösterirler. Triaçilgliserollerde hidrokarbon zincirlerinin kararlı yapıları ve ester fonksiyonel gruplarının çeşitlendirilmesi, yeni FDM'lerin bu kaynaklar üzerinden sentezlenmesine olanak sağlamaktadır.

Çeşitli moleküller kullanılarak esterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz, dekarboksilasyon, indirgeme, amidasyon, sülfonlama ve karbonatlama gibi kimyasal reaksiyonlar ile yeni FDM'lerin hazırlanması mümkündür (Xia ve Larock 2010, Kenar

2014, Zhang ve ark. 2017, Knothe ve ark. 2017). Bitkisel yağlar kullanılarak triaçilgliserollerden türetilen ve FDM olarak kullanılan bazı organik moleküller Şekil 2.14’te verilmiştir.



Şekil 2.14. Triaçilgliserollerden türetilen organik FDM’ler (Poopalam 2020)

2.4.2.3. Ötektik faz değiştirici maddeler

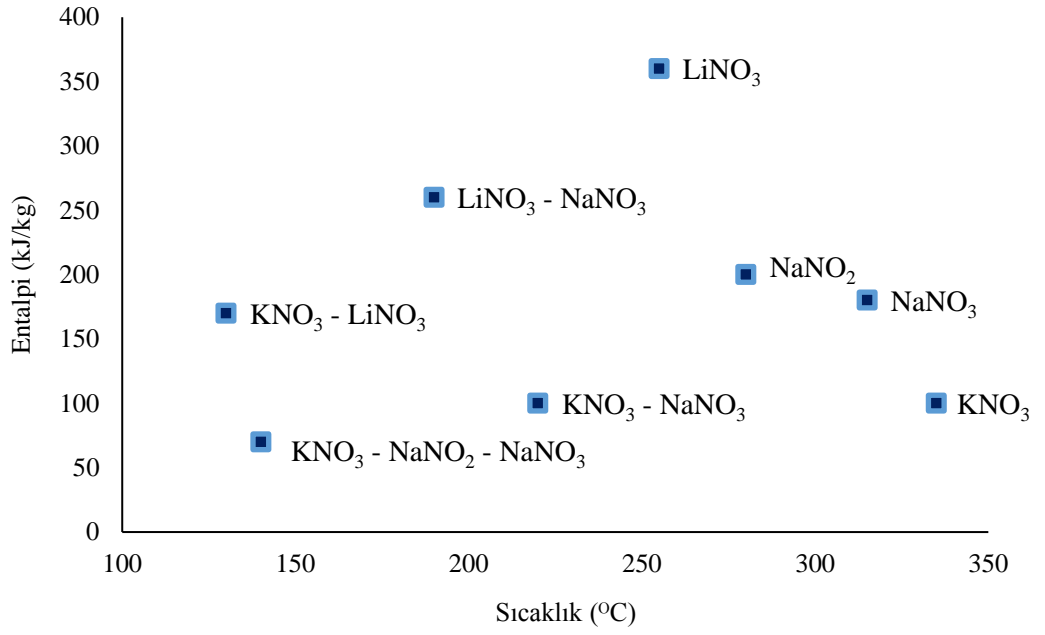
Ötektik karışımlar, faz ayrımına uğramadan birbiri ile uyumlu ve eş zamanlı erime-donma özelliği gösteren iki ya da daha fazla maddenin belirli oranlarda karışımıyla elde edilen maddelerdir. İki farklı madde karıştırıldıktan sonra tek bir madde gibi davranış gösterir. Termal enerjinin depo edilmesi için istenilen erime noktasına ve faz dönüşüm entalpisine sahip ötektik karışımlar hazırlanabilir. Organik-organik, inorganik-organik, inorganik-inorganik olmak üzere çok farklı kombinasyonlarla farklı özelliklere sahip ötektik karışımlar elde edilebilmektedir. Erime noktaları 0-75 °C, gizli ısıları ise 100-175 kJ/kg arasındadır. Ötektik karışımlar daha çok soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır

(Sharma ve ark. 2009, Giro-Paloma ve ark. 2016, Nazir ve ark. 2019). Çizelge 2.12’de bazı ötektik karışımlar ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.12. Bazı ötektik karışımların özellikleri (Sharma ve ark. 2009, Kenisarın 2010, Cabeza ve ark. 2011)

Ötektik Karışım	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
Trietiloletan + 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
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59 + 41	66	168,0
Naftalin + benzoik asit	67,1 + 32,9	67	123,4
Tetradekan + hegzadekan	91,67 + 8,33	1,7	156,2
Metil palmitat + metil stearat	65-90 + 35-10	22-25,5	120

Ötektik karışımlar kendisini oluşturan maddelerin en küçük erime sıcaklığına sahip haliyle meydana gelirler. Şekil 2.15’te bazı ötektik karışımlar için erime sıcaklığının oluşumu gözlenmektedir. Gizli ısı depolama işlemi için çalışılacak olan erime sıcaklığında ötektik karışım oluşturmak mümkündür. Saf FDM’lerle elde edilemeyen düşük faz değişim sıcaklıklarına ötektik FDM’ler ile ulaşılabilir. Bu sayede termal enerji depolama sistemlerinin çalışma sıcaklıklarının aralığı genişletilebilir. Ötektik FDM’ler ile yoğunluk, termal iletkenlik, kimyasal ve termal kararlılık artırılabilir. Ötektik FDM’lerin en büyük dezavantajı maliyetlerinin yüksek olmasıdır. İki ya da daha fazla maddenin karışımıyla oluşturulan ötektik karışımların FDM çalışmaları üzerinde pozitif sonuçlara ulaşıldığında, karışımı optimize etmek için bir dizi çalışmada bulunulması gerekmektedir. Ancak bu süreç oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. Farklı uygulamalar için yeni ötektik karışımların hazırlanma araştırmaları devam etmektedir (Lane 1983, Rathod ve Banerjee 2013).



Şekil 2.15. Ötektik karışımların entalpi-sıcaklık grafiği (Mohamed ve ark. 2017)

Organik ötektik karışımlara ait yapılan bir çalışmada, %35 laurik asit ve %65 kaprik asit kullanılarak hazırlanan ötektik karışımın 120 termal dönüşüm sonucu büyük bir hacim değişikliğinin olmadığı, kimyasal yapısının bozulmadığı ve aşırı soğuma göstermediği bildirilmiştir (Dimaano ve Escoto 1998). Bir diğer çalışmada ise gliseroltristearat, gliseroltripalmitat ve gliseroltrimiristat esterleri Fischer esterifikasyon yöntemine göre sentezlenmiş ve farklı oranlarda ötektik karışımlar elde edilmiştir. 1000 termal dönüşüm sonucu esterlerin yapısında herhangi bir bozulma olmadığı ortaya konulmuştur (Sarı ve ark. 2010).

İnorganik, organik ve ötektik FDM'lerin termal enerjinin gizli ısı olarak depo edilmesi amacıyla yapılan uygulama çalışmalarında birbirlerine göre üstünlükleri ve zayıflıkları mevcuttur. Çizelge 2.13'te FDM'lerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları özetlenmiştir.

Çizelge 2.13. FDM türlerinin avantajları ve dezavantajları (Socaciu ve ark. 2014, Mohamed ve ark. 2017)

FDM Çeşidi	Avantajları	Dezavantajları
İnorganik FDM'ler	Yüksek füzyon ısı	Aşırı soğuma
	Yüksek termal iletkenlik	Korozif
	Düşük hacim değişikliği	Faz ayrımı
	Ucuzluk ve temin kolaylığı	Kullanılan malzeme ile uyumsuzluk
	Yanmazlık	Uyumsuz erime
	Geniş sıcaklık aralığı	Düşük termal iletkenlik
	Kendiliğinden çekirdeklenme ile aşırı soğuma göstermeme	Orta faz değişim sıcaklığı
Organik FDM'ler	Oldukça yüksek gizli ısı	Yanıcı
	Eş zamanlı erime	Düşük gizli ısı kapasitesi
	Yüksek kimyasal ve termal kararlılık	
	Korozif olmama ve malzemelerle uyumluluk	
	Geri dönüştürülebilirlik	
	Keskin erime sıcaklığı	
Ötektik FDM'ler	Geniş sıcaklık aralığı	Aşırı soğuma Yüksek maliyet

2.4.3. Faz değiştirici maddelerin kapsüllenmesi

Kapsülasyon işlemi; katı maddelerin, sıvı damlalarının veya gaz moleküllerinin etrafının uygun malzemeler yardımı ile sarılarak bir kabuk içerisine hapsedilmesidir. Kapsülasyon işleminde kullanılan kapsüllere; membran, kabuk veya manto denilmektedir. Faz değiştirici maddelerin erime sonrası sıvı fazda gerçekleşen kayıpların azaltılması ve kullanılan FDM'nin ortam ile etkileşmesini engellemek amacıyla termal enerji depolama uygulamalarında kapsüllenmesi gerekmektedir. Ayrıca yüzey alanının genişletilmesi ile

birlikte kapsüllenen FDM'lerin termal iletkenliklerinde ciddi artışlar gözlemlenmektedir. Aynı zamanda bazı kullanım alanlarında FDM'lerin fiziksel kararlılıklarının arttığı da görülmüştür. Bu sebeple kapsülleme prosesi için doğru malzemelerin kullanımı önemlidir. Kapsüller kullanım alanına bağlı olarak FDM sistemlerine birçok yarar sağlamaktadır (Aydın 2010, Gümüş 2019). Bunlar:

- Korozyon direncinin artması
- Dayanıklılık ve esneklik kazanımı
- Termal kararlılığın artması
- Yüzey artışının sağlanması ile birlikte termal iletkenliğin artması
- FDM'nin çevre ile zararlı etkileşimlerden korunması
- Kimyasal kararlılığın korunması
- Kolay kullanım avantajıdır (Aydın 2010).

Kapsülasyon işleminde doğal ve sentetik polimerler kullanılmaktadır. Doğal polimer olarak; nişasta, selüloz, kitosan, pektin, arap zamkı, jelatin, kazein ve dekstran kullanılmaktadır. Sentetik polimer olarak; polietilenglikol, poliüretanlar, poliamidler, polistiren, polivinil alkol ve silikonlar kullanılmaktadır. Kapsülasyon işleminde kullanılan malzemeler boyutlarına göre üç sınıfta incelenmektedir. Bunlar; nanokapsüller, mikrokapsüller ve makrokapsüllerdir. Kullanılan kapsülün çapına göre türü de değişmektedir. Çapı 1 mikrometreden küçükse nanokapsül, 1 mikrometre-1 milimetre arasında ise mikrokapsül, 1 milimetreden büyükse makrokapsül olarak adlandırılmaktadır. FDM'lerin kapsüllemelerinde en sık kullanılan yöntem olarak mikrokapsülasyon işlemi ön plana çıkmaktadır (Shannaq ve Farid 2015).

Mikrokapsüller, kullanılan kapsüllerin türüne bağlı olarak tek çekirdekli, çok çekirdekli ve matris olarak üç farklı şekilde bulunmaktadır. Tek çekirdekli mikrokapsülde klasik membran-çekirdek modeli mevcuttur. Çok çekirdekli mikrokapsülde çekirdek farklı parçalara ayrılmaktadır. Matris mikrokapsülde ise çekirdek, etrafını saran bir membran yokmuş gibi eşit bir şekilde parçalara ayrılmaktadır (Shannaq ve Farid 2015).

Mikrokapsülasyon işlemleri; fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal olmak üzere üç farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlere ait metotlar Çizelge 2.14'te verilmiştir.

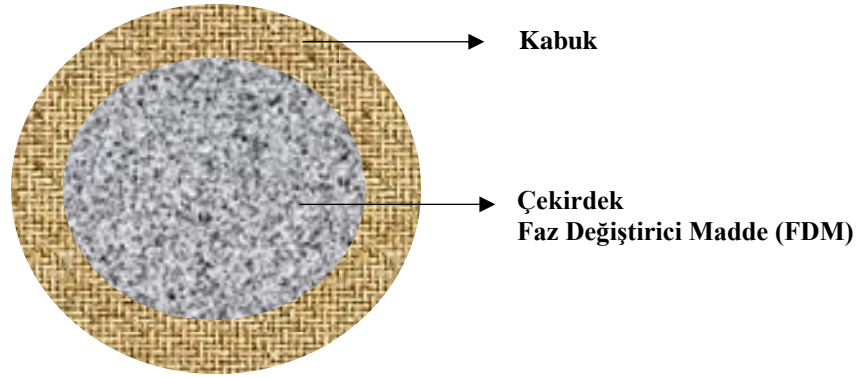
Çizelge 2.14. Faz değiştirici maddelerin mikrokapsülasyon yöntemleri (Jamekhorshid ve ark. 2014)

Kimyasal Yöntem	Fiziksel Yöntem	Fizikokimyasal Yöntem
Ara yüzey polimerizasyonu	Hava süspansiyonu kaplama	İyonik jelasyon
Süspansiyon polimerizasyonu	Santrifüjlü ekstrüzyon	Koaservasyon
Emülsiyon polimerizasyonu	Titreşim nozulu	Sol-jel
	Sprey kurutma	
	Çözücü buharlaştırma	

Mikroenkapsülasyona göre çok daha basit ve kolay bir işlem olan makroenkapsülasyonda FDM içeren panel, küre veya belirgin şekli olmayan küçük keseler kullanılmaktadır. Makrokapsüller ısı değiştiricilerde, güneş enerjisi uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmakta ve kullanım amacına yönelik farklı FDM'ler içerebilmektedirler. Ancak makroenkapsülasyonda kullanılan küreler gibi malzemelerin 5-15 cm çapta olması, mikrokapsüllere kıyasla düşük yüzey alanının olması ve kullanılan bazı FDM'lerin düşük ısıl iletkenlikleri nedeniyle etkin bir enerji depolama aracı olarak kullanılabilmeleri zordur. Büyük hacimli FDM'ler ile çok yüksek gizli ısı depolama kapasitesine ulaşılmasına rağmen, pratik uygulamalarda bu sistemlerin kullanılması kolay değildir. Bu sebeple FDM'lerin mikro/nano boyutta kapsüllenmesi bu maddelerin enerji depolama sistemlerinde daha etkin kullanılmasına imkan tanır. Ayrıca FDM'lerin kapsüllenmesi ile yüzey alanı/hacim oranı yükseltilip ısıl iletkenliği arttırılabilir (Farid ve ark. 2004, Al-Abidi ve ark. 2012).

Mikroenkapsülasyonda polimerik yapı içerisinde kapsüllenecek miktar genellikle önceden kestirilememekle birlikte literatür çalışmalarında FDM'lerin %85'e kadar kapsülleme oranlarında elde edilebildiği rapor edilmiştir. Mikroenkapsülasyon, küçük kapsüller vermek üzere homojen ya da heterojen matriks içine gömülmüş veya küçük partikül damlacıklarından oluşan bir tabaka ile çevrelenen proses olarak tanımlanır. Maddenin üç durumu da (katı, sıvı, gaz) mikrokapsüllenebilir. Kapsül kalınlığı ve boyutu kullanılan yöntemle göre değişiklik gösterir ve tanecik çapı, kabuk kalınlığı, ısıl iletkenlik, dayanıklılık ve maliyet başlıca değerlendirme faktörleridir (Zhao ve Zhang 2011).

Literatürde FDM mikroenkapsülasyonu için çeşitli yöntemler sunulmuştur. Bunlar; in situ polimerizasyon (Choi ve ark. 2001, Sarier ve Onder 2007, Fang ve ark. 2009), arayüz polimerizasyonu (Cho ve ark. 2002, Tseng ve ark. 2005), süspansiyon polimerizasyonu (Sanchez-Silva ve ark. 2010), kompleks sarma (Onder ve ark. 2008) ve faz ayırımıdır (Yang ve ark. 2009). Bu yöntemler arasında in situ polimerizasyon ve arayüz polimerizasyonu en çok kullanılan yöntemlerdir. In situ polimerizasyon, birbiri ile karışmayan iki sıvının yan yana getirilmesi ile gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu sonrası katı çökelti oluşturulmasına dayanmaktadır.



Şekil 2.16. Kapsüllenmiş faz değiştirici madde

Yeşil kimyaya uygun olarak sentezlenecek esterlerin yine yeşil kimyaya uygun olarak mikroenkapsülasyonu önemlidir. Bu anlamda seçilecek olan yöntemin çevre dostu olmasına özellikle dikkat edilmelidir. Literatürde uygulanan kompleks sarma yöntemlerinin doğal kaynaklı polimer yapılar kullanılarak mikroenkapsülasyon için uygun olduğu görülmüştür. Yağ asitlerinin kitosan-jelatin kullanılarak mikroenkapsülasyonu ve karakterizasyonunda, 70 kJ/kg değerinin üzerinde ısı depolama özelliği olan ve yağ asidi içeren kapsüllerin başarılı şekilde hazırlanabildiği rapor edilmiştir (Konuklu ve Paksoy 2015). Benzer şekilde uzun zincirli alkollerin de gum arabic-jelatin-gluteraldehit kullanılarak 55 kJ/kg değerinin üzerinde ısı depolama kapasitesi sağlayacak şekilde mikroenkapsüle edilebildiği literatürde belirtilmiştir (Wu ve ark. 2017). Ayrıca yağ asidi karışımlarının (Ozonur ve ark. 2006), parafinlerin (Hawlder ve ark. 2003, Onder ve ark. 2008), ticari FDM'lerin (Bayes-Garcia ve ark. 2010) de kompleks sarma yöntemiyle enkapsülasyonunu içeren çalışmalar bulunmaktadır.

2.4.4. Faz değiştirici maddelerin pazarı

Çevre dostu sistemlerle enerji tasarrufunun sağlanmaya çalışıldığı günümüzde bu sistemlere olan talebin artmasıyla birlikte global FDM pazarı da hızlı bir yükseliş göstermektedir. İnorganik FDM sınıfından tuz hidratlar hacimsel bakımdan, organik FDM sınıfından parafinler ise değer bakımından şu anki pazarın lideri konumundadır. Tuz hidratların aşırı soğuma problemi olduğundan bu ürünlere çekirdekleştirici yardımcı malzemeler eklenir ve malzeme kalınlaştırılır veya jelleştirilir. Saf parafinler oldukça pahalı olduğundan parafin ürünlerinde farklı alkanların karışımları satışa sunulmaktadır. Avrupa'daki ülkelerin enerji güvenliğine yapmakta oldukları yatırımlar FDM üreticileri için kazançlı bir pazar oluşturmaktadır. Bu nedenle küresel FDM pazarının %42,2'sini Avrupa karşılamaktadır. Küresel FDM üreticileri arasındaki rekabet 2007-2010 yılları arasında tavan yapmış olup, günümüzde de yeni ürünlerin araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Yapılarda soğutma ve ısıtma uygulamalarının dünya genelindeki ihtiyacının artmasıyla birlikte yapılan FDM çalışmaları da genellikle bu alanda seyretmektedir. Bu alanda yapılmış olan çalışmalar 2009 yılında FDM pazarına %22 oranında bir kar sağlamıştır. Bunun dışında tekstil endüstrisi için FDM'ler kullanılarak üretilen kar kıyafeti, pantolon, iç giyim, çorap, aksesuar, ayakkabı, günlük giyim, battaniye, yorgan, yastık kılıfı ve uyku tulumu gibi sayısız ürün geliştirilmiş ve termal konfor iyileştirilmeye çalışılmıştır. Yine farklı sektörlerde (otomotiv, tıp, savunma gibi) endüstriyel üretim proseslerinde FDM ile dizayn edilmiş çok farklı ürünler geliştirilmiştir. FDM üretimi konusunda sektöründe öncü olan firmalar arasında; Outlast Technologies (Amerika Birleşik Devletleri), Honeywell (Amerika Birleşik Devletleri), PCM Products (İngiltere) ve BASF (Almanya) sayılabilir. Outlast Technologies, PCM Products ve BASF firmaları ürünlerinin piyasaya hakimiyetini sağlamak için üniversitelerle iş birlikleri gerçekteştirerek yeni ürünlerin araştırma ve geliştirme çalışmalarını yürütmektedirler (Farid ve ark. 2004, Sarier ve Onder 2012, Ertunçay 2016).

Günümüzde FDM'ler termal enerji depolama sistemleri için vazgeçilemez materyallerdir. FDM pazarı 2017 yılında toplamda 847 milyon dolar olarak görülmüştür. 2023 yılına kadar ise yıllık %16,5 büyüme göstermesi beklenmektedir. Sadece 2018-2023 yılları arasındaki pazar payının 2,118 milyar dolar olması öngörülmektedir. Ayrıca FDM kullanımı ile tasarlanacak olan güneş enerji sistemli binaların inşaa edilmesi ile %3,4 oranında karbondioksit gazı emisyonu engellenmiş olacaktır (Anisur ve ark. 2013, Poopalam 2020).

Parafinlerin ve tuz hidratların hakim olduğu FDM pazarında, güvenli ve çevre dostu termal enerji depolama sistemleri için yenilenebilir kaynaklardan üretilen FDM'lerin talebi günden güne artmaktadır. Özellikle bitkisel yağ kaynaklı triaçilgliserol üzerinden çeşitlendirilen biyo kaynaklı FDM'lerin performans ve ekonomik açıdan ticaretine olan teşvik dikkat çekmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen organik FDM'lerin çalışma sıcaklığının arttırılması, enerji depolama ve salınımı ile birlikte diğer özelliklerinin iyileştirilmesi sonucu FDM pazarına yeni bir soluk gelmesi beklenmektedir (Yuan ve ark. 2014, Kenisarin 2014, Kenar 2014).

2.4.5. Faz değiştirici maddelerin kullanım alanları

Günümüzde FDM kullanılarak termal enerjinin gizli ısı olarak depolanması için yeni maddelerin araştırılması ve geliştirilmesi çalışmaları sürmektedir. Bunun yanında mevcut FDM'lerin termal enerji depolama sistemlerinde uygulamalarına yönelik kullanım alanlarının genişletilmesi amacıyla yapılan araştırmalar da hız kazanmaktadır.

Faz değiştirici maddelerin gıda, elektronik, tekstil, sağlık, yapı-inşaat ve diğer sektörlerde bilinen birçok uygulaması bulunmaktadır (Kenisarin ve Mahkamov 2007, Okçu 2011, Genç ve Alay Aksoy 2016). Bu uygulamalar aşağıda özetlenmiştir:

Gıda

- Sıcak gıda ürünlerinin muhafaza edilmesi ve taşınması
- Süt ve süt ürünlerinin soğuk tutulması
- Günlük ürünlerin soğuk muhafazası

Elektronik

- Elektrikli cihazların soğutulması ve termal korunumu
- Elektrikli ve içten yanmalı motorların soğutulması
- Uzay mekiklerinin termal sistemleri
- Otomobillerde termal konforun sağlanması

Tekstil

- Sıcak ve soğuk iklim kıyafetleri
- Çeşitli tekstil ürünlerinde vücut sıcaklığının korunması

Sağlık

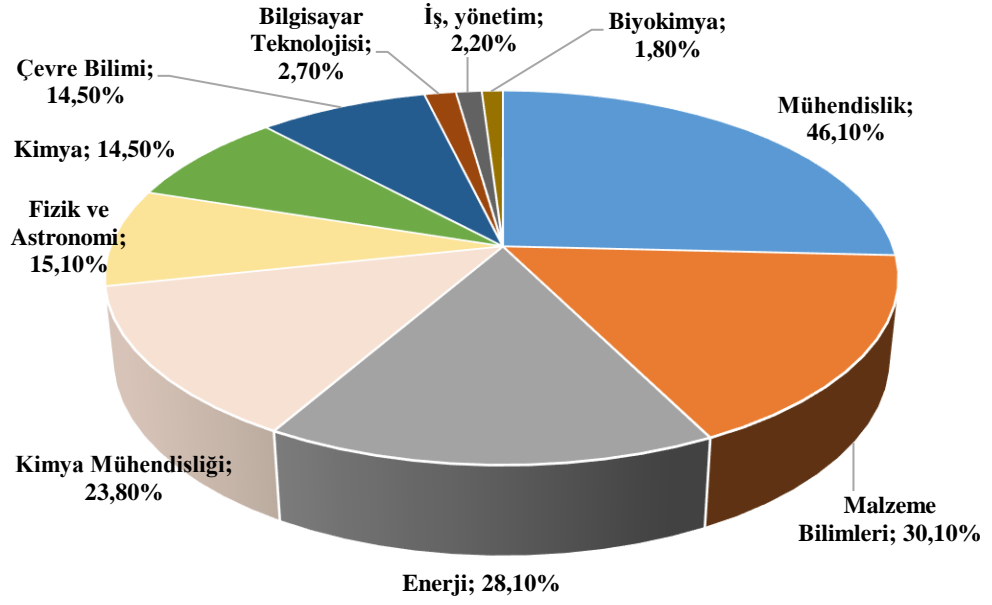
- İlaç, organ ve kan numunelerinin taşınması
- Sıcak ve soğuk terapilerde
- Ameliyat masalarında

Yapı-İnşaat

- Binaların ısıtılması ve soğutulması
- Binalarda pasif ısı depolama
- Isınma ve kullanma sıcak suyu temini
- Seraların iklimlendirilmesi
- Binalarda termal korunum için yalıtım sistemlerinde
- Güneş enerjisinin termal enerji olarak depolanmasında

Diğer

- Güneş enerjisi santrallerinde
- Tarımda solar yıkayıcı
- Atık ısının geri kazanılması
- Kimyasal tepkimelerde ekzotermik sıcaklık zirvelerinin düzenlenmesinde

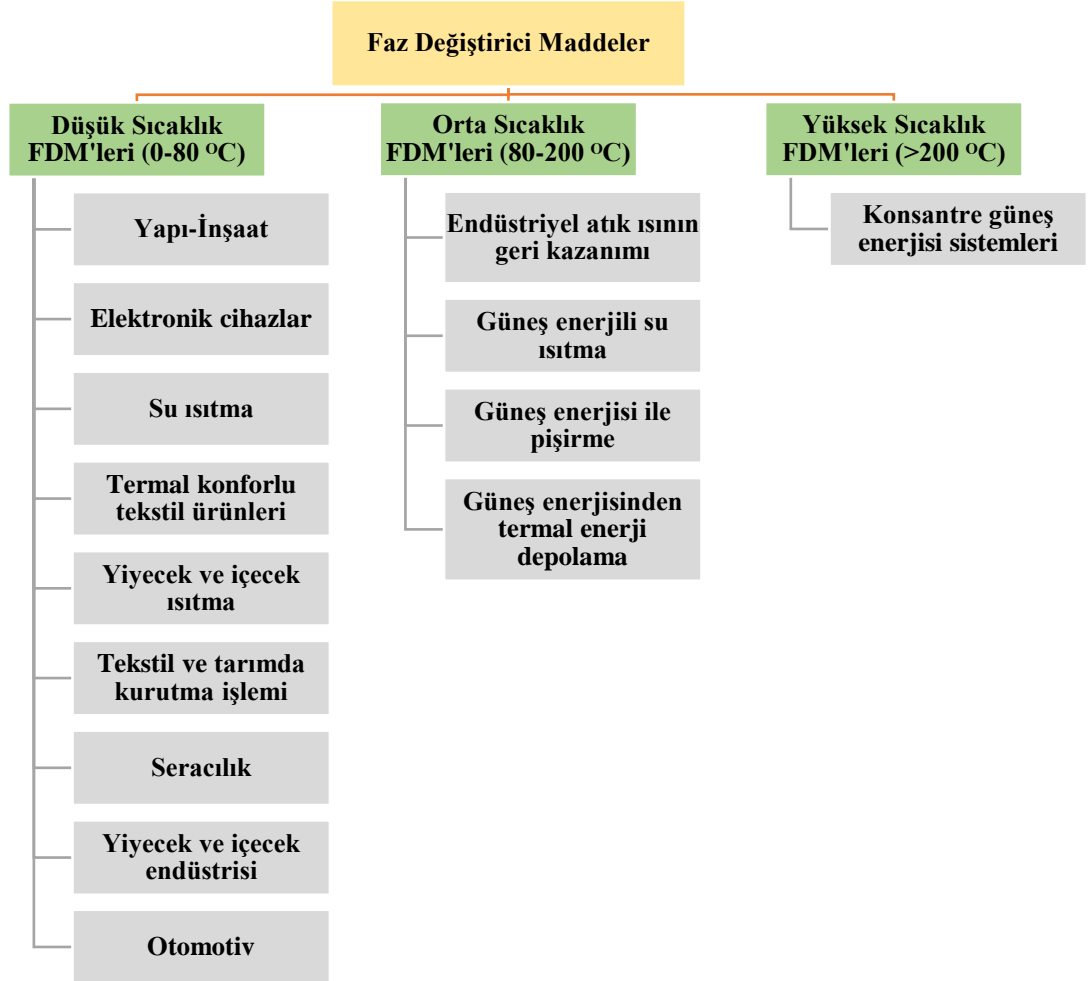


Şekil 2.17. Faz değiştirici maddelerin kullanım alanları (Genç ve Alay Aksoy 2016, Giro-Paloma ve ark. 2016)

Termal enerji depolama uygulamaları için uygun FDM'nin kullanımı, ilk olarak çalışılacak uygulamanın sıcaklığına dayanmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında tuz hidratlar kullanılırken, düşük sıcaklık uygulamalarında parafinler ve yağ asidi türevleri tercih edilmektedir. FDM'lerin uygulama sıcaklıklarına göre kullanım alanları Şekil 2.18'de özetlenmiştir. FDM seçimini kolaylaştırmak amacıyla uygulama sıcaklıkları üç grupta incelenmektedir.

- Düşük sıcaklık FDM'leri: 0-80 °C arasındaki sıcaklıklar için tüm evsel ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. Tekstilde, yapılarda, sağlık uygulamalarında, ilaç endüstrisinde, elektronik cihazların termal korunumunda ve araçlarda termal konforun sağlanması amacıyla kullanılırlar (Tyagi ve Buddhi 2007, Canik ve Alkan 2010, Kumar ve Shukla 2015).
- Orta sıcaklık FDM'leri: 80-200 °C arasında olan sıcaklıklarda güneş enerjisi depolamada ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. 80-90 °C arasında güneş enerjili su ısıtıcılarında, 80-200 °C arasında dizel motorlarda atık ısının geri kazanılmasında, 200 °C'de çimento sanayisinde kullanılmaktadır (Basecq ve ark. 2013, Kumar ve Shukla 2015, Bland ve ark. 2017).

- Yüksek sıcaklık FDM'leri: 200 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda güneş enerjisi uygulamalarında kullanılmaktadır. 120-300 °C arasında güneş enerji santrallerinde termal enerjinin depo edilmesi amacıyla depolama tanklarında kullanılmaktadır (Tamme ve ark. 2008).



Şekil 2.18. Faz değiştirici maddelerin uygulama sıcaklıkları (Poopalam 2020)

2.5. Yağ Asidi Esterleri

Esterler genel olarak, karboksilik asitler (R-COOH) ile alkollerin (R-OH) tepkimesi sonucu meydana gelen hoş kokulu organik moleküllerdir. Karboksilik asitlerin yapısındaki -OH grubunun -OR formuna dönüşmesi ile elde edilirler. Esterler isimlendirilirken ilk önce kullanılan alkolden gelen R grubundaki alkil, daha sonra asitten gelen kısmın sonuna -oat getirilerek okunur. Esterlerin düşük karbon sayılı üyeleri hoş kokuludur. Doğada bulunan meyvelerin ve çiçeklerin hoş kokuları, yapılarında bulunan farklı esterlerden kaynaklanmaktadır. Muzun veya elmanın kokusunun ve tadının oluşumu; birçok aldehit, keton, alkol, karboksilik asit ve esterin karışımı ile mümkünken, sadece bir ester muzun veya elmanın tadını ve kokusunu oluşturabilmektedir. Bir tadın veya kokunun oluşturulması için birden fazla ester kullanılabilir veya farklı esterler aynı koku ve tadı verebilir. Doğada olduğu gibi endüstride de ester karışımları kullanılarak kozmetik ve parfümeride, ilaç sanayisinde ve gıdalarda tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Hart ve ark. 2008, El Hadi ve ark. 2013). En sık karşılaşılan esterlerin özellikleri Çizelge 2.15'te, endüstride kullanılan esterler Çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.15. Esterlerin formülü, isimlendirilmesi, tadı ve kokusu (Lalikoğlu 2015)

Esterin Formülü	Adı	IUPAC Adı	Tadı ve Kokusu
CH ₃ -CO ₂ -CH ₃	Etil format	Etil metanoat	Rom, çilek
CH ₃ -CO ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	n-Amil asetat	Pentil etanoat	Armut, muz
CH ₃ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	İzoamil asetat	3-metil etanoat	Armut, muz
CH ₃ -CO ₂ -CH ₂ (CH ₂) ₆ -CH ₃	n-Oktil etanoat	Oktil etanoat	Portakal
CH ₃ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	2-metilpropil propiyonat	İzobütil propanoat	Rom
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CO ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	n-Bütil bütirat	Bütil bütanoat	Ananas

Çizelge 2.16. Endüstride kullanılan esterler (Ekinci 2013)

Esterler	Kullanım Alanı
Benzil asetat	Parfümeri ve kozmetik
İzoamil asetat	Gıda sektöründe aroma verici
Tert-amil asetat	Parfümeri ve kozmetik
Oktil asetat	Gıda sektöründe tatlandırıcı
Metil asetat	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayisi
Etil asetat	Boya inceltici, çözücü ve ilaç sanayisi
İzobütil asetat	Boya sanayisi
Etil propiyonat	Gıda sektöründe tatlandırıcı ve esans
İzobütil propiyonat	Boya inceltici, parfümeri ve kozmetik, aroma verici
İzoamil propiyonat	Gıda sektöründe tatlandırıcı
Benzil propiyonat	Tütün ürünlerinde katkı maddesi, kozmetik ve deterjan sanayisi

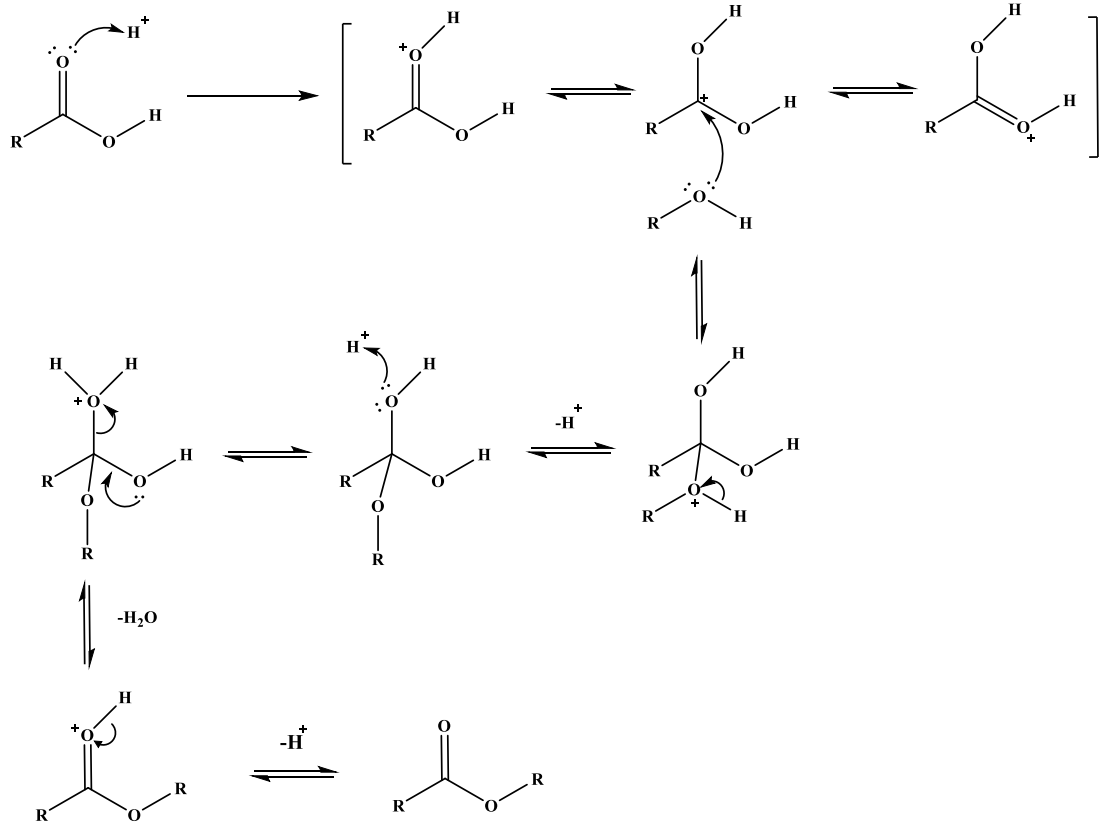
Çiçeklerin ve meyvelerin yapılarında bulunan ester miktarı az olduğundan doğal ürünlerden izole edilen esterler maliyeti arttırmaktadır. Ayrıca ayırma işlemlerinde güçlükler de yaşanmaktadır. Uzun zincirli yağ asitleri ile uzun zincirli alkollerin tepkimesi sonucu meydana gelen yağ asidi esterleri, doğada hayvansal ve bitkisel yağlarda farklı moleküllerle birlikte karışım halinde bulunmaktadır. Yağ asidi esterlerinin de doğal ürünlerden izole edilmesi pahalı bir yöntem olup, karışım halindeki moleküllerin ayırma işlemlerinde birçok zorlukla karşılaşmaktadır (Markley 1961, Feldman ve ark. 1995). Bu sebeple laboratuvar ortamında sentetik olarak üretilen esterlerin elde edilebilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler esterifikasyon reaksiyonları başlığı altında toplanmaktadır.

2.5.1. Esterifikasyon reaksiyonları

2.5.1.1. Fischer esterifikasyon reaksiyonu

Fischer esterifikasyon reaksiyonlarında, kuvvetli bir asit katalizörü varlığında karboksilik asitler ile alkollerin tepkimesi sonucu ester sentezi gerçekleşmektedir. Bu esterifikasyon yöntemi bir denge tepkimesi olup, ester veriminin artırılması ve dengenin ürünler yönüne kaydırılması için kullanılan karboksilik asit veya alkolün aşırısı kullanılmaktadır. Aşırı kullanılacak olan karboksilik asidi veya alkolü belirleyen parametre, temin kolaylığı ve fiyatı olarak öne çıkmaktadır. Kuvvetli bir asit katalizörü kullanıldığında tepkime süresi bir saat iken zayıf asit katalizörü kullanıldığında tepkime süresinde uzamalar olmaktadır. Tepkimeye giren karboksilik asitler için bir sınırlandırma getirilmezken, alkol olarak genellikle primer ve sekonder alkoller kullanılır (Fischer ve Speier 1895, Taylan 2005, Abuilaiwi ve ark. 2010).

Fischer esterifikasyonunun reaksiyon mekanizması bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Tepkimede kullanılan alkolün oksijen atomu üzerindeki elektron çifti nükleofil olarak davranırken, karboksilik asidin yapısında bulunan karbonil grubu asit katalizörü varlığında elektrofil kuvveti artırılarak tepkimede yer almaktadır. Kullanılan kuvvetli asit katalizörü, elektrofilin de kuvvetini artırarak tepkimenin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Tepkimede kuvvetli asit katalizör olarak genellikle HCl ve H₂SO₄ kullanılmaktadır. Nükleofilik saldırı sonucu gerçekleşen yer değiştirme tepkimesi ile birlikte ürün olarak ester ve su meydana gelmektedir. Kısa zincirli esterler su içerisinde hidroliz olmaktadır. Bu sebeple oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ve denge tepkimesinin girenler tarafına kayması engellenmelidir. Katalizörsüz gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonlarında esterlerin su ile hidrolizi daha yüksektir. Bu sebeple Fischer esterifikasyon reaksiyonu kullanılan kuvvetli asit katalizör sayesinde daha yüksek verimlerle ester sentezine olanak sağlar (Dyke ve Bryson 2001, Otera ve Nishikido 2009). Şekil 2.19'da Fischer esterifikasyon reaksiyonuna ait genel reaksiyon mekanizması verilmiştir.



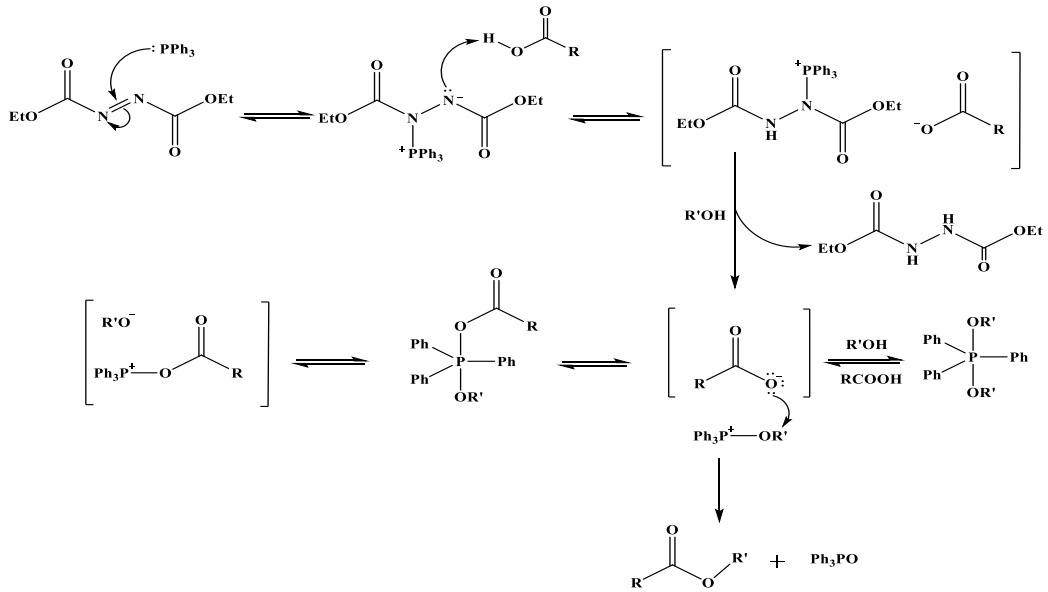
Şekil 2.19. Fischer esterifikasyonu reaksiyon mekanizması (Otera ve Nishikido 2009)

2.5.1.2. Mitsunobu reaksiyonu

Mitsunobu reaksiyonu; benzoik asit veya azidoik asit gibi zayıf bir HA asidi ile trifenil fosfin ve dietilazodikarboksilat yardımcı reaktifleri kullanılarak sterik engeli düşük primer veya sekonder alkollerin reaksiyonu sonucu ester sentezini gerçekleştiren organik reaksiyondur. Bu reaksiyon karboksilik asitlerden ester sentezinin gerçekleştirilmesi için alternatif bir yöntem sunmak amacıyla Oyo Mitsunobu tarafından 1967 yılında ortaya konulmuş ve onun ismini almış bir reaksiyondur. Reaksiyonda trifenil fosfin ve dietilazodikarboksilat gibi yardımcı reaktiflerin kullanılması ile birlikte tepkimede kullanılan primer veya sekonder alkolün iyi bir ayrılan grup haline gelmesi amaçlanmaktadır. Reaksiyon koşullarında asidik veya bazik ortam gerekmezken, normal şartlar altında veya oda sıcaklığında esterlerin sentezlenmesi mümkündür. Kullanılan alkolün ve asidin aksine aşırı miktarda yardımcı reaktif kullanımasına rağmen Mitsunobu

reaksiyonu güncelliğini korumaktadır (Mitsunobu ve Yamada 1967, Hughes 1996, Otera ve Nishikido 2009).

Mitsunobu reaksiyonu, Fischer esterifikasyon reaksiyonuna kıyasla reaksiyon mekanizması daha karmaşıktır. İlk olarak yardımcı reaktiflerden trifenil fosfin diğer bir yardımcı reaktif olan dietilazodikarboksilat ile tepkimeye sokularak zwitter iyon oluşumu sağlanır. Ana tepkenlerden olan karboksilik asit bu zwitter iyon ile tepkimeye girerek fosfonyum karboksilat ara ürününü meydana getirir. Fosfonyum karboksilat ara ürünü diğer bir ana tepken olan primer veya sekonder alkol ile tepkimeye girerek bir diğer ara ürün olan alkoksifosfonyumu meydana getirir. Karboksilat iyonu ile en son oluşan ara ürün alkoksifosfonyum arasında nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucu esterin sentezi gerçekleştirilmiş olur. Bir diğer yöntemde ise dietilazodikarboksilat yardımcı reaktifi karboksilik asit ile tepkimeye girerek açiloksifosfonyum ara ürününü meydana getirir. Hidrazin iyonu ve ana tepken alkolün tepkimeye girmesi ile alkoksit iyonu oluşur. Bu alkoksit iyonu ara ürün olan açiloksifosfonyum ile tepkimeye girerek ester sentezi gerçekleştirilmiş olur. Mitsunobu reaksiyonunda kullanılan alkolün çeşidi, hangi yol üzerinden giderek esterin sentezleneceği konusuna ışık tutmaktadır (Mitsunobu ve Yamada 1967, Hughes 1996, Otera ve Nishikido 2009). Şekil 2.20’de Mitsunobu reaksiyonunun mekanizması verilmiştir.

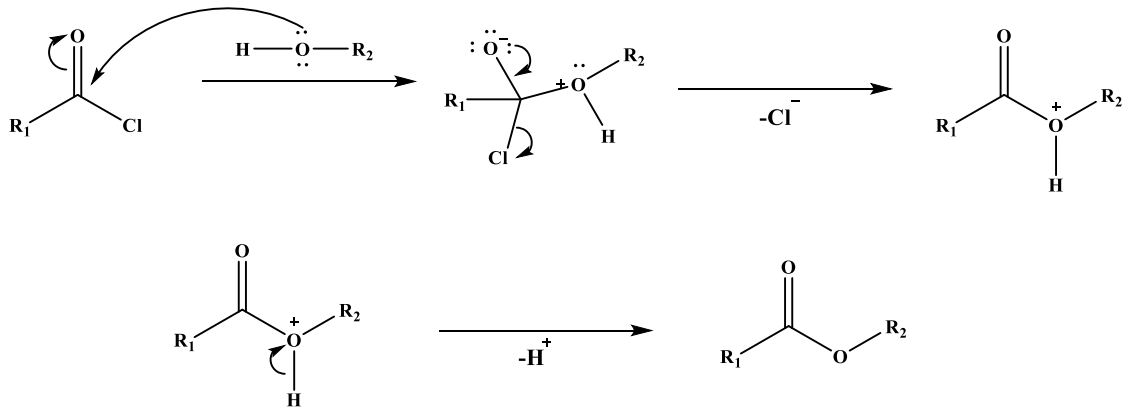


Şekil 2.20. Mitsunobu reaksiyonu mekanizması (Otera ve Nishikido 2009)

2.5.1.3. Açıl halojenürlerden ester sentezi

Açıl halojenürler, molekül yapısı olarak karboksilik asitlere benzemekle birlikte onları asitlerden ayıran özelliği karboksil karbonuna bağlı bir halojendir. Yapısında bulunan elektronegatifliği yüksek olan halojen atomu sayesinde yüksek reaktifliğe sahip olan açıl halojenürlerin alkoller ile tepkimesi sonucu ester sentezi gerçekleştirilir. (Ouellette ve Rawn 2014). Açıl halojenür kullanılarak yapılan ester sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 2.21’de verilmiştir.

Açıl halojenürlerin alkoller ile tepkimesi hızlı gerçekleşir ve yüksek sıcaklıklar gerektirmez. Bunun sebebi açıl halojenürlerin içerdiği elektronegatif halojen atomu ile yüksek reaktifliğe sahip olmasıdır. Tepkimenin hızlı gerçekleşmesi ve yüksek sıcaklıklar gerektirmemesi avantajlarına rağmen elde edilen esterin saflığı düşüktür. Ayrıca yan ürünlerin oluşumu fazla olduğundan reaksiyonun kontrol edilmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Yan ürün olarak oluşan HCl ve HBr gibi asitlerin yan reaksiyon vermesini engellemek amacıyla baz kullanılarak reaksiyon kontrol altına alınmaktadır (Markley 1961, Kirk-Othmer 1993, Ouellette ve Rawn 2014).

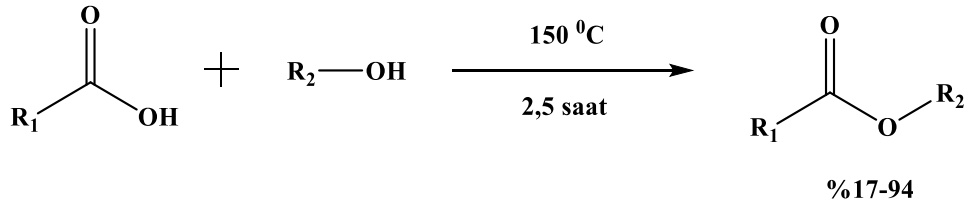


Şekil 2.21. Açıl halojenürlerin esterifikasyon reaksiyon mekanizması (Ouellette ve Rawn 2014)

2.5.1.4. Vakum altında katalizörsüz ester sentezi

Ester sentezi genellikle derişik bir asit ya da uygun bir katalizör kullanılarak karboksilik asitler ile alkollerin reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Bunun yanında katalizör kullanılmadan esterlerin sentezlenmesi mümkündür. Fakat katalizör kullanmadan esterlerin sentezlenebilmesi için reaksiyon koşullarında yüksek basınç ve sıcaklık uygulanması gerekir. Bu koşullar yerine getirildiğinde elde edilen esterlerin verimi de yüksek olur (Magerramov 1995).

Alifatik alkoller ve karboksilik asitler kullanılarak katalizör kullanılmadan yapılan ester sentezlerinde, 80 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ester verimi %17 civarında iken sıcaklık yükseltildikçe ester veriminin arttığı gözlemlenmektedir. Sıcaklığın 140 °C'nin üzerine çıkarıldığı reaksiyon koşullarında ester verimi %94'lere kadar ulaşmaktadır (Şekil 2.22). Uygun sıcaklık ve basınç sağlandığında katalizör kullanmadan esterlerin sentezleri mümkün olmakla birlikte reaksiyonda kullanılan enerji miktarları artmaktadır. Ayrıca her ester sentezlenmesine olanak sağlamayabilir. Bunun için farklı yöntemlerin kullanılması ve reaksiyon düzeneklerinin de buna göre geliştirilmesi gerekir (Magerramov 1995, Otera ve Nishikido 2009).

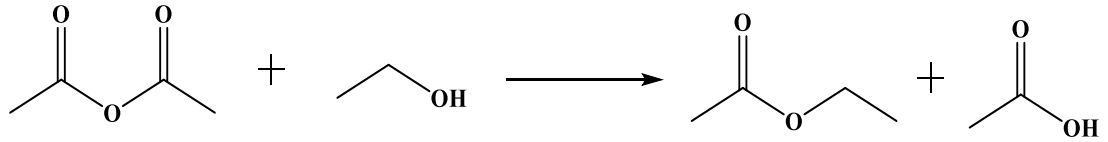


Şekil 2.22. Katalizörsüz ortamda esterifikasyon reaksiyonu (Magerramov 1995)

Uzun zincirli yağ asidi esterlerinin katalizörsüz ortamda ve vakum altında sentezi ilk defa 1969 yılında Baykut ve Aydın tarafından gerçekleştirilmiştir. Düşük basınç, yüksek sıcaklık ve vakum altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda %94'lere varan ester verimleri sağlanmıştır. Karbon sayıları 10-20 arasında değişen alifatik karboksilik asitler, karbon sayıları 12-20 arasında değişen alifatik alkoller ile reaksiyona alınarak ester sentezleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için kalsiyum klorür kullanılmıştır. Öte yandan sentezlenen ester saflaştırılması için birden fazla kristallendirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır (Baykut ve Aydın 1969).

2.5.1.5. Asit anhidritlerden ester sentezi

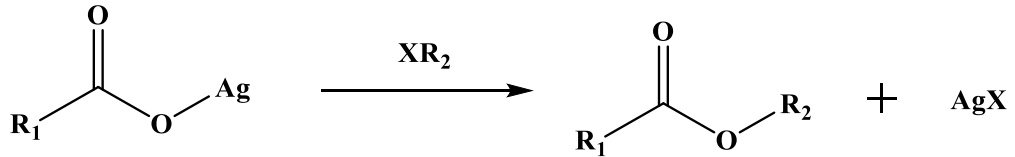
Amin ya da asit katalizörlüğünde asit anhidritlerin alkollerle tepkimesi sonucu ester sentezleri gerçekleştirilir (Şekil 2.23). Reaksiyon koşullarına ve sentezlenecek estere bağlı olarak katalizörsüz ortamda reaksiyonun gerçekleştirilmesi, ester verimini ve saflığını arttırmaktadır. Asit anhidrit ile alkolün yüksek sıcaklık altında verdiği reaksiyon maksimum ester verimini oluşturmaktadır. Diğer yöntemlere kıyasla ester verimi daha düşüktür. Çünkü reaksiyonda bir mol alkol için iki mol asit anhidrit kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle pahalı alkoller veya molekül ağırlığı düşük asitler kullanıldığında uygundur (Markley 1961, Otera ve Nishikido 2009).



Şekil 2.23. Asit anhidrit kullanılarak ester sentezi (Markley 1961)

2.5.1.6. Karboksilik asit tuzlarından ester sentezi

Karboksilat tuzlarının alkil halojenürler veya sülfatlar ile reaksiyonu sonucu ester sentezi gerçekleştirilebilir. Alkil halojenür olarak klorürlü moleküller kullanıldığında tepkimenin katalizlenmesi gerekmektedir. Bu durumda katalizör olarak iyodür tuzları tepkimeye dahil edilmektedir. Karboksilat tuzu olarak genellikle gümüş karboksilat kullanılır. Gümüş karboksilat tuzunun genel olarak kullanılmasının sebebi halojen ile gümüş iyonu arasındaki kuvvetli etkileşim sonucu tepkime hızının artmasıdır (Markley 1961, Kirk-Othmer 1993).



Şekil 2.24. Gümüş karboksilattan ester sentezi (Markley 1961)

2.5.2. Ester sentezinde katalizörün etkisi

Ester sentezi katalizörlü veya katalizörsüz ortamda gerçekleştirilmektedir. Genellikle esterifikasyon reaksiyonları tersinirdir ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen tepkimelerin hızı, katalizör kullanılan tepkimelerin hızına göre yavaştır. Esterifikasyon reaksiyonlarında tepkimenin hızını karboksilik asidin aktivitesi belirlemektedir. Karboksilik aside proton sunacak bir katalizörün varlığı tepkimenin hızını arttırmaktadır. Ester sentezi için kullanılan katalizörler üç sınıfta incelenmektedir. Bunlar; homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzimlerdir.

Homojen Katalizörler: Esterifikasyon reaksiyonlarında tepkimeye giren maddelerle aynı fazda yer alan katalizörlerdir. Örnek olarak; H_2SO_4 , HCl , HI , H_3PO_4 , p-toluen sülfonik asit verilebilir. Fakat bu mineral asitlerin katalizör olarak kullanılmasıyla birlikte; yan reaksiyonların meydana gelmesi, reaksiyon süresinin uzaması, sentezlenen ester saflaştırılmasının zahmetli ve maliyetli olması, korozif etkilerin görülmesi ve reaksiyon sonunda asidin nötr hale getirilmesi için baz kullanımı ile birlikte atık tuz oluşması gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır (Bankole 2011).

Heterojen Katalizörler: Esterifikasyon reaksiyonlarında tepkimeye giren maddelerle farklı fazda yer alan katalizörler olup, genellikle katıdır. Örnek olarak; zeolitler, iyon değiştirici reçineler ve heteropoliasitler verilebilir. Heterojen katalizörler; yapılarının kararsız olması, pahalı olmaları ve kullanıldığı esterifikasyon reaksiyonunda sürenin uzaması gibi dezavantajlara sahiptir (Bankole 2011).

Enzim Katalizörler: Protein yapılı katalizörler olup, canlı mikroorganizmalar tarafından üretilmektedirler. Enzim katalizörleri genellikle ilaç ve gıda endüstrisinde ihtiyaç duyulan esterlerin sentezlerinde kullanılmaktadır. Enzim katalizörlerinin maliyetleri yüksektir ve bunun yanında yüksek sıcaklıklarda ve çalışma aralığı dışındaki pH aralıklarında bozunma gösterirler. Büyük ölçekli uygulamalarda reaktörler için uygun olmayıp, laboratuvar ortamındaki çalışmalarda kullanılması daha uygundur (Lam ve ark. 2010).

Farklı tipte katalizörlerin kullanımı ile birçok ester sentez prosesi oluşturulabilmektedir. Fakat bu katalizörlerin sahip olduğu dezavantajların ortadan kaldırılması için yeni katalizörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Yeşil kimyanın gereklerine uygun ve sürdürülebilir prosesler oluşturmak için öncelikle katalizleme etkisi yüksek ve çevre dostu katalizörler geliştirilmesi için çalışmalar sürmektedir. Yeni prosesler oluşturulması için iyonik sıvı katalizörler kullanılması önemli avantajları da beraberinde getirmektedir (Yıldırım ve Kıraylar 2019).

2.6. İyonik Sıvılar

Endüstriyel ölçekte kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi konusunda çözücüler oldukça önem taşır. Farklı proseslerdeki çözücülerin fazla miktarda kullanılması ve uçuculuklarının yüksek olması ile birlikte bu çözücülerin yerine alternatif maddelerin geliştirilmesi ve kullanılması önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan klasik çözücülerin yerine katalitik etkiyi arttırarak reaksiyonlardaki verimliliği arttıracak yeni çözücülerin araştırma ve geliştirme faaliyetleri hızla sürmektedir (Capello ve ark. 2007, Hajipour ve Rafiee 2009).

Kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan atıkların en aza indirilmesini, toksik ve korozif çözücülerin kullanımının engellenmesini sağlayan bu çalışmalar yeşil kimyanın geliştirilmesine katkı sağlamaktadır (Ahluwalia 2009). Güvenli ve verimliliği arttıran çözücülerin kullanımı var olan proseslerin tekrardan tasarlanmasını gerektirmektedir. Ayrıca ilk defa 1976 senesinde insan ve çevre sağlığını yakından ilgilendiren ozon tabakasının incelenmesi konusu Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nda gündeme getirilmiştir. Uzun görüşmeler sonucu Eylül 1987 yılında Montreal Protokolü kabul edilmiştir. Protokole göre insan ve çevre sağlığı için üretimde önlemler alınması kararlaştırılmıştır (Anonim 2020). Buna göre uçucu, toksik ve korozif özellikte olabilecek organik çözücüler yerine 4 farklı yöntem kullanılarak sentez reaksiyonları gerçekleştirilebilir (Seddon 1997, Holbrey ve Seddon 1999). Bunlar:

- ❖ Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen sentezler
- ❖ Çözücü olarak suyun kullanıldığı sentezler
- ❖ Süperkritik akışkanlar kullanılarak gerçekleştirilen sentezler
- ❖ İyonik sıvılar kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerdir.

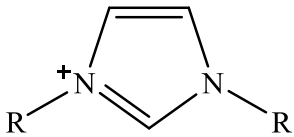
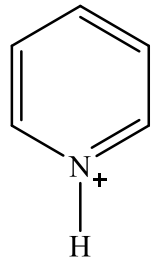
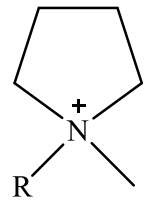
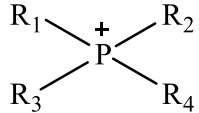
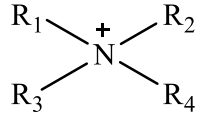
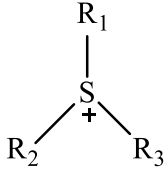
İyonlardan meydana gelen ve erime noktaları 100 °C'yi geçmeyen tuzlara iyonik sıvılar denilmektedir. Anorganik veya organik anyonların organik katyonlarla bir araya gelerek iyonik bağlarla birbirine bağlanması iyonik sıvıları oluşturmaktadır. Kullanılan organik katyonlar büyük moleküllerdir ve moleküller arası çekim kuvveti düşüktür. Bunlara örnek olarak fosfonyum veya amonyum tuzları ile heteroaromatik moleküller verilebilir (Bourbigou ve Magna 2002, Wilkes 2002).

İyonik sıvılar birçok kimyasal proseste fark yaratacak şekilde kullanılmalarını sağlayacak özelliklere sahiptir. İyonik sıvıların önemli özellikleri aşağıda özetlenmiştir:

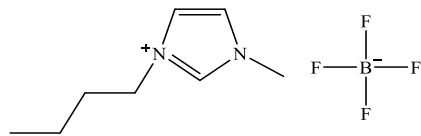
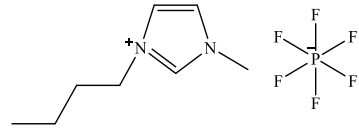
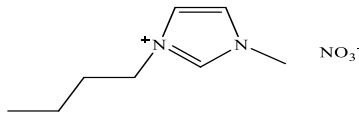
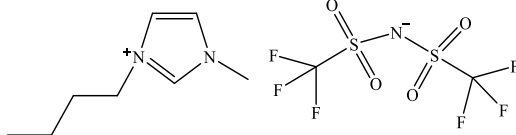
- Buhar basınçları düşüktür ve bu nedenle uçucu değildirler.
- Ateş ile doğrudan temaslarında bile yanma özellikleri yoktur. Bu sebeple klasik organik çözücülere göre güvenilir ve çevrecidirler.
- Kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanıldıklarında reaksiyon sonucu oluşan ürünler pahalı ayırma teknikleri kullanılmadan karışımdan rahatlıkla ayrılır.
- Yapılarında bulunan anyon ve katyonların türü istenildiği şekilde değiştirilerek farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırılır.
- Birçok organik çözücü ile homojen olarak karışmazlar. Bu sayede iki fazlı kromatografi işlemlerinde kullanılabilirler. Susuz polar iyonik sıvılar kullanılabileceği gibi hidrofobik özellikli iyonik sıvılar da ayırma işlemleri için kullanılabilir.
- Anorganik ve organik maddelerin çoğunu iyi bir şekilde çözerler.
- 400 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır ve bozunmazlar. Ancak anyonlarında hidrofilik özelliğin artması termal kararlılığın düşmesine neden olmaktadır.
- Reaksiyon bitiminde ortamdan kolaylıkla izole edilerek tekrar kullanılabilirliğe sahiptirler.
- Elektrik iletkenlikleri yüksektir. Bu sayede elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılabilirler. Düşük viskoziteye sahip iyonik sıvıların elektrik iletkenlikleri daha yüksektir.
- Gaz faza geçirilemezler. Bu sayede kimyasal reaksiyonlar sonucu zararlı gaz meydana getirmeyip, insan ve çevre sağlığını tehdit etmezler (Welton 1999, Aki ve ark. 2004, Ghandi 2014).

İlk sentezlenen iyonik sıvı etilamonyum nitrattır ([EtNH₃][NO₃]). Walden tarafından 1914 yılında sentezlenen etilamonyum nitratın erime noktası 12 °C'dir. Amonyum içerikli iyonik sıvıların elektrik iletkenliği kuvvetlidir. Erime noktalarının düşük olması ve yüksek viskoziteleri ile birlikte elektrokimyasal reaksiyonlarda rahatlıkla kullanılabilirler. Daha sonraları geliştirilen ve 20. yüzyılın ortalarına doğru yapılan iyonik sıvı çalışmaları problem çözmek üzerine yapılmıştır. Termal pillerde yüksek sıcaklıkla birlikte meydana gelen problemlerin giderilmesi amacıyla düşük erime noktalı N-alkil piridinyum katyonu ile AlCl₃ ve AlBr₃ bileşikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar ile elektrik iletkenliğinin artırılması ve erime sıcaklığının düşürülmesi amaçlanmaktadır. İyonik sıvı çalışmalarında 20. yüzyılın son çeyreğine girildiğinde Wilkes ve arkadaşları tarafından dialkil imidazolyum kloroalüminat molekülü sentezlenmiştir. Bu ve bunun türevi olan moleküller, uçuculuklarının düşük olması ve süper asit özellikleri göstermeleri sebebiyle etkili özelliklere sahiptir. Fakat molekül yapısındaki kloroalüminat iyonları su ile tepkime vererek HCl oluşturmaktadır. Bu durum sentezlenen iyonik sıvıyı suya ve havaya karşı kararsız hale getirmektedir. Karşılaşılan bu problem ile birlikte tetrafloroborat, hekzaflorofosfat, asetat, nitrat ve sülfatlı türevleri sentezlenmiştir (Welton 1999, Wilkes 2002, Aki ve ark. 2004, Sharma 2009).

İyonik sıvılarla ilgili bahsedilen bu geliştirmeler ve bundan sonra yapılmış olan geliştirmeler, insan ve çevre sağlığı açısından zararsız çözücüler üretilerek farklı uygulamalarda kullanılması üzerine gerçekleşmiştir. Yeni iyonik sıvıların sentezlenmesi için farklı katyon ve anyon grupları ile çalışılarak bunların sentezlenmeleri ve farklı reaksiyonlarda katalizör veya çözücü görevi üstlenmesi ile ilgili çalışmalar sürmektedir. İyonik sıvılar için en sık kullanılan anyon ve katyon grupları Şekil 2.25'de, en popüler kullanıma sahip iyonik sıvılar Şekil 2.26'da gösterilmiştir.

Katyonlar:		
		
imidazolyum	piridinyum	pirolidyum
		
fosfonyum	amonyum	sülfonyum
Anyonlar:		
Klorür: Cl ⁻	Hekzaflorofosfat: PF ₆ ⁻	
Bromür: Br ⁻	Tetrafloroborat: BF ₄ ⁻	
Trifloroasetat: CF ₃ CO ₂ ⁻	Metilsülfat: CH ₃ OSO ₃ ⁻	

Şekil 2.25. İyonik sıvı katyon ve anyonları (Lalikoğlu 2015)

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa adı
1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim][BF ₄]
1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat		[bmim][PF ₆]
1-bütül-3-metilimidazolyum nitrat		[bmim][NO ₃]
1-bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid		[bmim][Tf ₂ N]

Şekil 2.26. İyonik sıvıların yapısı ve adlandırılması (Lalikoğlu 2015)

İyonik sıvılar sağladıkları birçok avantaj sebebiyle çoğu organik sentez reaksiyonlarında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Ester fonksiyonel grubunun oluşturulmasında katalizör olarak kullanılmaları buna örnek olarak verilebilir (Wilkes 2004, Bourbigou ve ark. 2010).

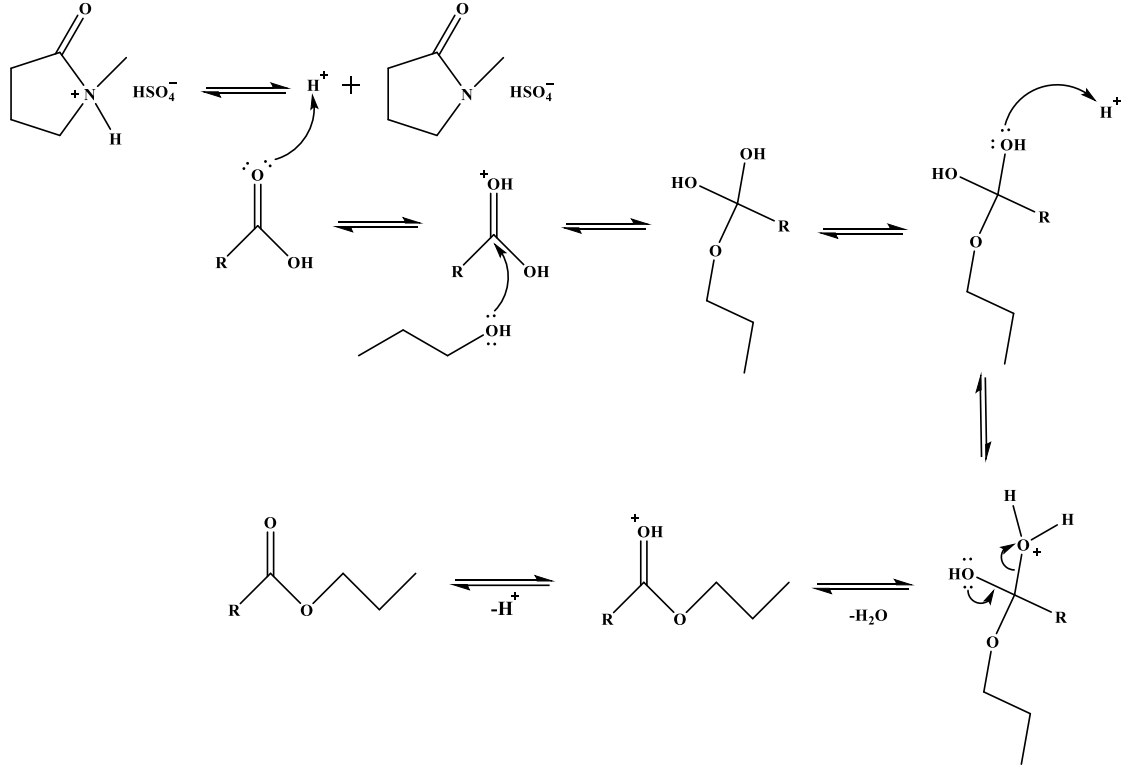
2.6.1. İyonik sıvı katalizli esterifikasyon reaksiyonları

Çevreci ve güvenilir bir çözücü sınıfı olan iyonik sıvılar erime noktası düşük olan organik tuzlardır. Bu maddeler birçok anorganik ve organik madde için çok iyi bir çözücüdürler, temin edilmeleri ve hazırlanmaları genellikle kolaydır, termal olarak kararlı ve düşük buhar basıncına sahip olduklarından organik sentez reaksiyonları için büyük avantajlar sağlayarak sentezlerde katalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilirler (Wasserscheid ve Welton 2002, Liu ve Xiao 2007).

İyonik sıvıların en önemli artısı katyon ve anyon gruplarının değiştirilmesiyle ya da bu gruplara bağlı olan alkil gruplarının sayısının artırılması veya azaltılmasıyla kimyasal ve fiziksel özelliklerinin ayarlanabilmesidir. Literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında, sentezlerde genel olarak imidazol türevi iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Ancak dikatyonik imidazol grupları içeren ve iki imidazol grubuna da bağlı sülfonik asit grubu içeren gemini tipi Brønsted asidi iyonik sıvıların ester sentezi için katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Gemini tipi dikatyonik iyonik sıvılar yüksek kimyasal kararlılıkları ile bilinmektedir (Anderson ve ark. 2005). Bu iyonik sıvılar üzerinden gerçekleştirilecek fonksiyonelleştirme çalışmaları ile daha üstün özellikli iyonik sıvılar elde edilebilir. Ayrıca organik sentez reaksiyonlarında fark yaratacak birçok avantaj sağlayacak katalitik etki gösterebilirler.

Ester sentezinde karboksilik asitlerin alkollerle olan tepkimesinde iyonik sıvılar katalizör olarak kullanılmaktadır. Esterifikasyon reaksiyonu sonucunda esterlerin yüksek verimlerle elde edilebilmesi için ortamda oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu reaksiyonlarda kullanılacak iyonik sıvı katalizör ile reaksiyonda oluşan su birleşir ve tersinir bir etki yaratmaz. Oluşan ester de basit ayırma yöntemleriyle yüksek saflık ve verimle kolayca elde edilebilir (Ganeshpure 2008, Yaacob ve ark. 2012, Yu ve ark. 2013, Chau ve ark. 2014).

Esterifikasyon reaksiyonları genel olarak asit katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlardır. Kullanılan asit katalizörün asitlik kuvvetinin fazla olması esterifikasyon reaksiyonundaki kataliz etkisinin de bir o kadar artması anlamına gelir. İyonik sıvı katalizörün esterifikasyon reaksiyonunda kullanılmasına ilişkin bir mekanizma Şekil 2.27’de verilmiştir.

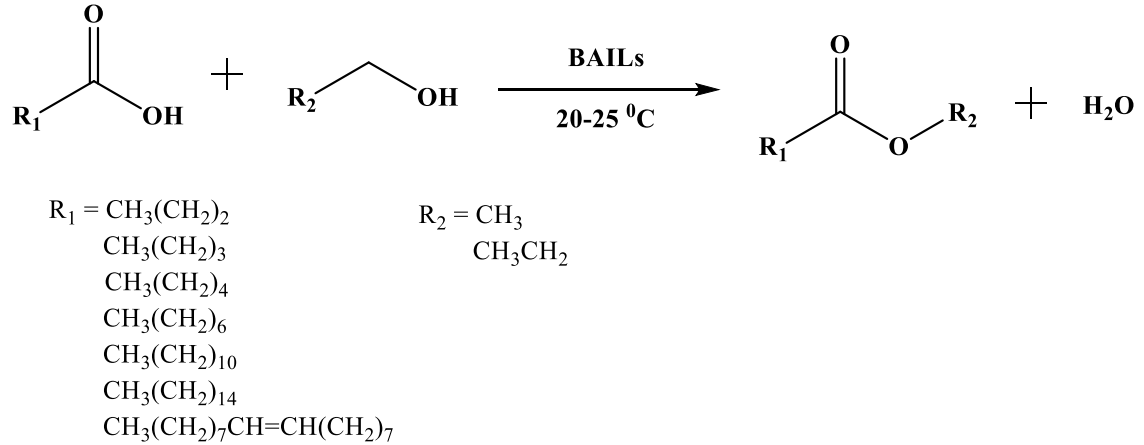


Şekil 2.27. İyonik sıvı katalizörlüğünde esterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Zhang ve ark. 2012)

2.6.2. İyonik sıvı katalizörlü ester sentezi üzerine literatürde yapılan çalışmalar

Li ve Eli, imidazolyum ve piridinyum katyonları ile sülfonik asit anyonunu kullanarak iki farklı Brønsted asidi iyonik sıvı katalizörlerini sentezleyip, esterifikasyon reaksiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Reaksiyonda uzun zincirli karboksilik asitler kullanılırken, alkol olarak metanol ve etanol kullanılmıştır. Reaksiyon optimizasyon çalışmalarında oda sıcaklığında 3 ile 4,5 saat arasında değişen sürelerde yapılan sentezler sonucu yüksek ester verimleri elde edilmiştir. Kullanılan iyonik sıvı katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve reaksiyon ortamından izole edilen katalizör, üç defa ester

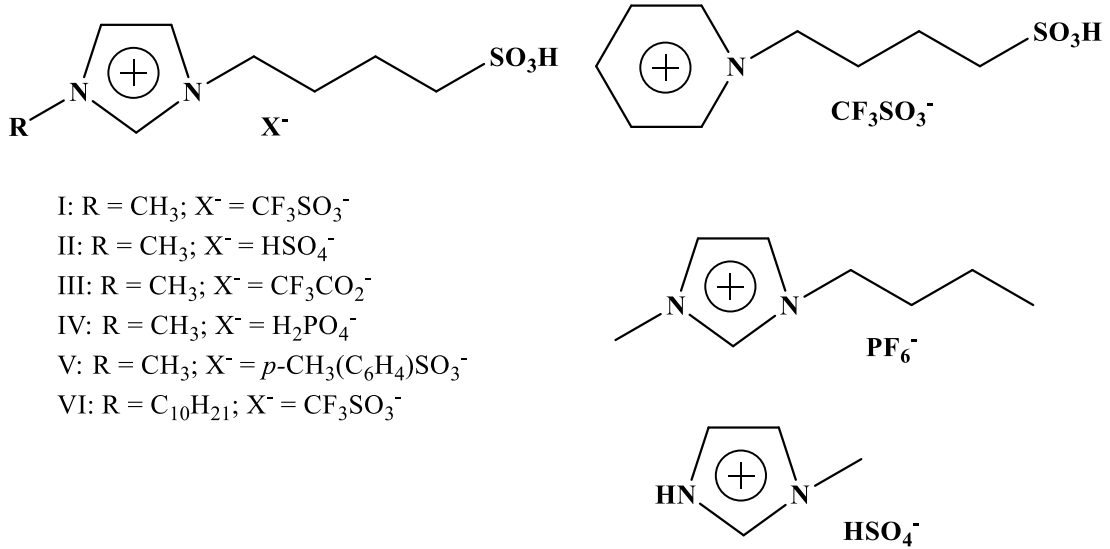
sentezi için kullanılabileceği belirtilmiştir. Ester verimlerine bakıldığında karboksilik asitlerde zincir uzunluğu arttıkça verimin düştüğü görülmüştür. Sentezlenen esterler için saflaştırma işlemlerine gerek duyulmadığı ve kolay bir şekilde reaksiyon karışımından izole edildikleri ifade edilmiştir (Li ve Eli 2008).



Şekil 2.28. Brønsted asidi iyonik sıvı katalizli ester sentezi (Li ve Eli 2008)

Naydenova ve arkadaşları, 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Hmim][HSO₄]), 1-etil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Emim][HSO₄]) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim][HSO₄]) iyonik sıvı katalizörlerinin esterifikasyon reaksiyonu üzerindeki katalitik etkilerini araştırmışlardır. Asetik asit ile etanol, 1-propanol ve 1-bütanol kullanılarak yapılan esterifikasyon reaksiyonlarında, kullanılan iyonik sıvı katalizörlerde alkil grubu sayısının azalması ve alkollerde zincir uzunluğunun artması iki fazlı sistemin oluşumunu kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. İki fazlı sistemin daha rahat oluştuğu reaksiyonlarda ester veriminin arttığı görülmüştür. Buna göre iyonik sıvı katalizör olarak ([Hmim][HSO₄]) ve alkol olarak 1-bütanolün kullanıldığı esterifikasyon reaksiyonunda en yüksek ester verimine ulaşılmıştır. Reaksiyon optimizasyon çalışmalarında en yüksek ester verimine, reaksiyon süresinin 24 saat olarak belirlendiği ve asetik asidin aşırısının kullanıldığı durumda ulaşılmıştır (Naydenova ve ark. 2009).

Zhao ve arkadaşları, uzun zincirli yağ asitleri ile metanolün esterifikasyon reaksiyonunda katalizörün etkisini incelemek amacıyla bir dizi iyonik sıvı katalizör kullanmışlardır. İyonik sıvı katalizör olarak piridinyum ve imidazolyum katyonları, HSO_3^- , HSO_4^- ve $p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ anyonları ile fonksiyonelleştirilerek Brønsted asitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan iyonik sıvı katalizörler ile birlikte gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları sonucunda, HSO_3^- anyonu ile hazırlanan iyonik sıvı katalizörlerin diğerlerine göre daha yüksek katalitik etki gösterdiği ortaya konulmuştur. Bu katalizörlerim dört defa tekrar kullanılabilirliğinin olduğu ve kullanılan katalizör miktarının arttıkça ester veriminin de arttığı ifade edilmiştir (Zhao ve ark. 2009).



Şekil 2.29. Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan iyonik sıvı katalizörler (Zhao ve ark. 2009)

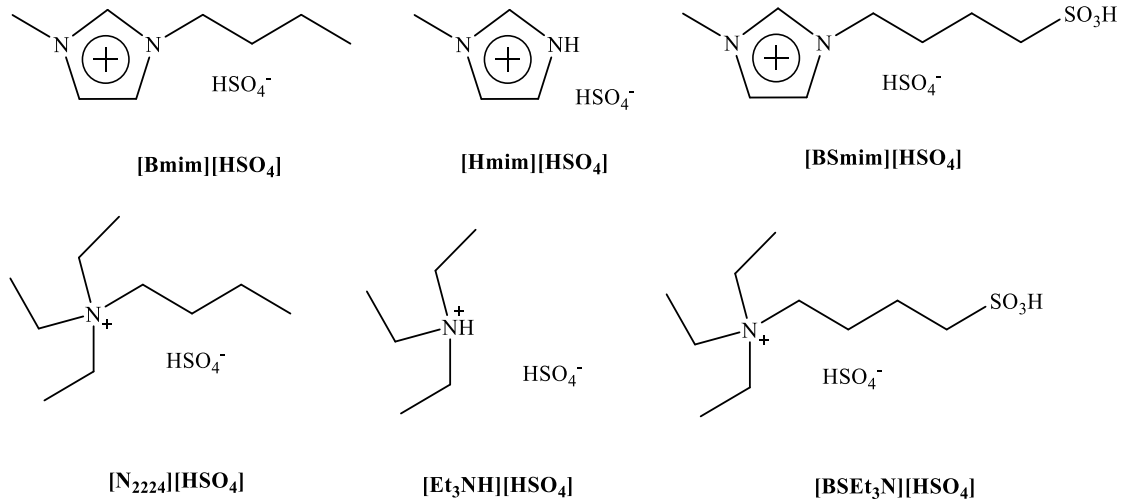
Zhou ve arkadaşları, 1-metilimidazolyum tetrafloroborat ($[\text{Hmim}][\text{BF}_4]$) ve 1-metil 2-pirolidonyum hidrojen sülfat ($[\text{Hnmp}][\text{HSO}_4]$) iyonik sıvı katalizörlerini sentezlemişlerdir. Asetik asit ile farklı zincir uzunluklarına sahip alkoller ve aromatik alkollerin esterifikasyon reaksiyonunda, sentezledikleri iyonik sıvıların ve sülfürik asidin katalitik etkilerini incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda ($[\text{Hnmp}][\text{HSO}_4]$) iyonik sıvı katalizörünün diğer katalizörlere göre katalitik etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Reaksiyon koşullarında sıcaklık artışıyla birlikte sentezlenen esterlerin veriminin arttığı görülmüştür. Alkol zincir uzunluğunun ester verimi üzerinde etkisi

olmadığı ve ([Hnm][HSO₄]) iyonik sıvı katalizörünün en düşük korozif etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir (Zhou ve ark. 2009).

Tao ve arkadaşları, piridinyum hidrojen sülfat ([Hpy][HSO₄]), bütiltrietilamonyum hidrojen sülfat ([N₂₂₂₄][HSO₄]), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Hmim][HSO₄]), N-trietilamonyum hidrojen sülfat ([Et₃NH][HSO₄]), 1-metilimidazolyum tetrafloroborat ([Hmim][BF₄]) ve N-(4-sülfonik asit) bütül trietilamonyum sülfat ([BSEt₃N][HSO₄]) Brønsted asidi iyonik sıvı katalizörlerinin esterifikasyon reaksiyonundaki etkilerini araştırmışlardır. Model reaksiyon olarak asetik asit ile n-bütanolün kullanıldığı ve n-bütül asetat esterinin sentezlendiği esterifikasyon reaksiyonu seçilerek 6 iyonik sıvı katalizör bu reaksiyonda kullanılmıştır. Yapılan sentezler sonucunda en verimli katalizörlerin ([Hpy][HSO₄]) ve ([Hmim][HSO₄]) olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte iyonik sıvı katalizörün hidrofilik karakterinin yüksek olduğu durumda, asetik asit ile n-bütanolün daha kolay etkileşime girdiği gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan iyonik sıvı katalizör ile daha kolay faz ayrımının gerçekleştiği ifade edilmiştir. Ancak aşırı asit kullanımı ile birlikte iki fazlı bir reaksiyon sisteminin oluşması zor iken, hidrofilik bir iyonik sıvı katalizörün kullanımı faz ayrımının daha rahat gerçekleşmesini sağlamaktadır (Tao ve ark. 2011).

Tao ve arkadaşları, piridinyum hidrojen sülfat ([Hpy][HSO₄] ve 2-metilpiridin hidrojen sülfat ([Hmpy][HSO₄]) iyonik sıvı katalizörlerini sentezleyip, esterifikasyon reaksiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunda karboksilik asit olarak asetik asit, alkol olarak metanol kullanılmıştır. İki iyonik sıvı ile gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonları sonucunda, piridinyum hidrojen sülfat iyonik sıvı katalizörünün kullanıldığı reaksiyonda ester veriminin, 2-metilpiridin hidrojen sülfat iyonik sıvı katalizörünün kullanıldığı reaksiyondaki ester verimine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak piridinyum hidrojen fosfat iyonik sıvısının asitlik kuvvetinin daha yüksek olduğu ve esterifikasyon reaksiyonunu daha iyi katalizlediği yorumu yapılmıştır. Ayrıca reaksiyona etki eden faktörler içerisinde katalizör miktarı, alkol ve karboksilik asidin mol oranları ve sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır (Tao ve ark. 2012).

Tao ve arkadaşları, farklı katyonlar kullanarak sülfonik asit grubu içeren altı Brønsted asidi iyonik sıvı katalizörü sentezlemişlerdir. Sentezlenen iyonik sıvı katalizörler Şekil 2.30'da verilmiştir. Bu altı iyonik sıvı katalizör salisilik asit ile izoamil alkolün esterifikasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Reaksiyon optimizasyon işlemlerinde katalizör miktarı, sıcaklık, asit ve alkolün mol oranları gibi faktörler incelenmiştir. Sentezlerde ([Bsmim][HSO₄]) ve ([BSEt₃N][HSO₄]) iyonik sıvı katalizörleri kullanıldıklarında, bu katalizörler kuvvetli asit özelliği gösterdiklerinden yüksek verimlerle esterler elde edilmiştir. 130 °C'de, 1:2 asit/alkol mol oranında ve kütlece %20 katalizör miktarı ile en yüksek ester verimine ulaşılmıştır. Yüksek verimlerle reaksiyonu gerçekleştiren iyonik sıvı katalizörlerin, altı kez tekrar kullanılabilirliğinin olduğu da ifade edilmiştir (Tao ve ark. 2014).



Şekil 2.30. Sentezlenen iyonik sıvı katalizörler (Tao ve ark. 2014)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Reaktifler ve Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan tüm çözücüler, reaktifler ve diğer kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, USA) temin edilmiştir. Kullanılan maddeler çalışmalar için uygun saflıkta olup, daha ileri bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Diesterlerin sentezinde kullanılan Brønsted asidi iyonik sıvı katalizör 1-hekzadesil-3-sülfo-1H-imidazol-3-iyum klorür [C₁₆ImSO₃H]Cl, literatürde bilinen yöntemle göre sentezlenmiştir (Yıldırım ve ark. 2019). Tiya-vaks esterlerinin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılan alkiltiyo-etanoller ve alkiltiyo-undekanoller literatürde bilinen yöntemlere göre sentezlenmiştir (Kocian ve ark. 1982, Boutevin ve ark. 1990, Mansueto ve ark. 2014, Kirres ve ark. 2017).

3.2. Çalışmada Kullanılan Analiz Yöntemleri ve Cihazlar

3.2.1. İnce tabaka kromatografisi (TLC)

Çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonların takibi, TLC plakaları ve iyon tankında görünürleştirme tekniği kullanılarak yapılmıştır. İnce tabaka kromatografisi için 60 F₂₅₄, Merck (Darmstadt, Germany) marka silika jel plakaları kullanılmıştır.

3.2.2. Erime noktası tayin cihazı

Çalışma kapsamında sentezleri gerçekleştirilen maddelerin erime noktaları BÜCHI B-540 (BÜCHI Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) markalı erime noktası tayin cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.3. Evaporatör

Gerçekleştirilen sentezlerde kullanılan çözücülerin reaksiyon karışımından uzaklaştırılması için Heidolph LABOROTA 4000-efficient (Schwabach, Germany) marka evaporatör kullanılmıştır.

3.2.4. Analitik terazi

Çalışma kapsamında kullanılan maddelerin hassas tartımı için METTLER TOLEDO AL204 (Ohio, USA) marka analitik terazi kullanılmıştır.

3.2.5. Kontak termometreli manyetik karıştırıcı ısıtıcı

Çalışmada gerçekleştirilen sentezler Heidolph MR Hei-Standard (Schwabach, Germany) marka ısıtıcı ile yapılmıştır.

3.2.6. Nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi (NMR)

Çalışmada sentezlenen diesterlerin yapı karakterizasyon işlemleri için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, Bruker Avance NEO 600 MHz (Santa Clara, California, USA) markalı cihaz ile alınmıştır. İç standart referans olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm, J değerleri Hertz olarak verilmiştir.

Çalışmada sentezlenen tiya-vaks esterlerinin ve iyonik sıvı katalizörün yapı karakterizasyon işlemleri için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, A600a Agilent DD2 600 MHz (Santa Clara, California, USA) markalı cihaz ile alınmıştır. Çözücü olarak kloroform- d (CDCl_3) kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm, J değerleri Hertz olarak verilmiştir.

3.2.7. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Çalışmada sentezlenen diesterlerin yapı karakterizasyon işlemleri için IR spektrumları $4000\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ arasında, PerkinElmer Spektrum 100 (Waltham, Massachusetts, USA) spektrometresiyle alınmıştır.

Çalışmada sentezlenen tiya-vaks esterlerinin ve iyonik sıvı katalizörün yapı karakterizasyon işlemleri için IR spektrumları $4000\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ arasında, Bruker Optics FTIR Platinum ATR (Massachusetts, USA) spektrometresiyle alınmıştır.

3.2.8. Elementel analiz

Çalışmada sentezlenen maddelerin elementel analizleri, LECO CHNS-932 (St. Joseph, MI, USA) markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen tiya-vaks esterlerinin FDM özelliklerinin ortaya konulması amacıyla termal analizleri TA Instrument Q200 DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler inert azot ortamında 50 mL/dak akış hızında ve 5 °C/dak soğutma ve ısıtma hızında yapılmıştır. Cihazın sıcaklık ve ısı akış kalibrasyonu yapılırken indiyum referans alınmıştır. Maddelerin erime ve donma sıcaklıklarına göre gizli ısı değerleri belirlenmiştir.

3.3. Yöntem

3.3.1. Diesterlerin sentezi

3.3.1.1. Uzun zincirli diesterlerin genel esterifikasyon prosedürü

Dikarboksilik asit ile uzun zincirli yağ alkolü veya kolesterol sırasıyla 1:2 mol oranında reaksiyon balonuna ilave edildi. İyonik sıvı katalizör [C₁₆ImSO₃H]Cl (Yıldırım ve ark. 2019) %2,5 mmol olarak reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyonun gerçekleştirileceği yağ banyosu ısıtıcı üzerinde termometre ile kontrolü sağlanarak 110 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon balonu geri soğutucuya bağlanarak yağ banyosu içerisinde 16 saat boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Bu sürenin sonunda TLC ile reaksiyon takibi yapılarak başlangıç maddelerinin bittiği gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde reaksiyon balonu oda sıcaklığına gelene dek soğutuldu. Elde edilen ürün, saflaştırma işlemi için THF/MeOH karışımı ile kristallendirildi. Elde edilen kristaller vakum altında süzülerek açık hava ortamında kurutuldu.

3.3.1.2. Uzun zincirli diesterlerin genel transesterifikasyon prosedürü

Dimetil ester ile yağ alkolü veya kolesterol sırasıyla 1:2 mol oranında reaksiyon balonuna ilave edildi. İyonik sıvı katalizör [$C_{16}ImSO_3H$]Cl (Yıldırım ve ark. 2019) %2,5 mmol olarak reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyonun gerçekleştirileceği yağ banyosu ısıtıcı üzerinde termometre ile kontrolü sağlanarak 110 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon balonu geri soğutucuya bağlanarak yağ banyosu içerisinde 16 saat boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Bu sürenin sonunda TLC ile reaksiyon takibi yapılarak başlangıç maddelerinin bittiği gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde reaksiyon balonu oda sıcaklığına gelene dek soğutuldu. Elde edilen ürün saflaştırma işlemi için THF/MeOH karışımı ile kristallendirildi. Elde edilen kristaller vakum altında süzülerek açık hava ortamında kurutuldu.

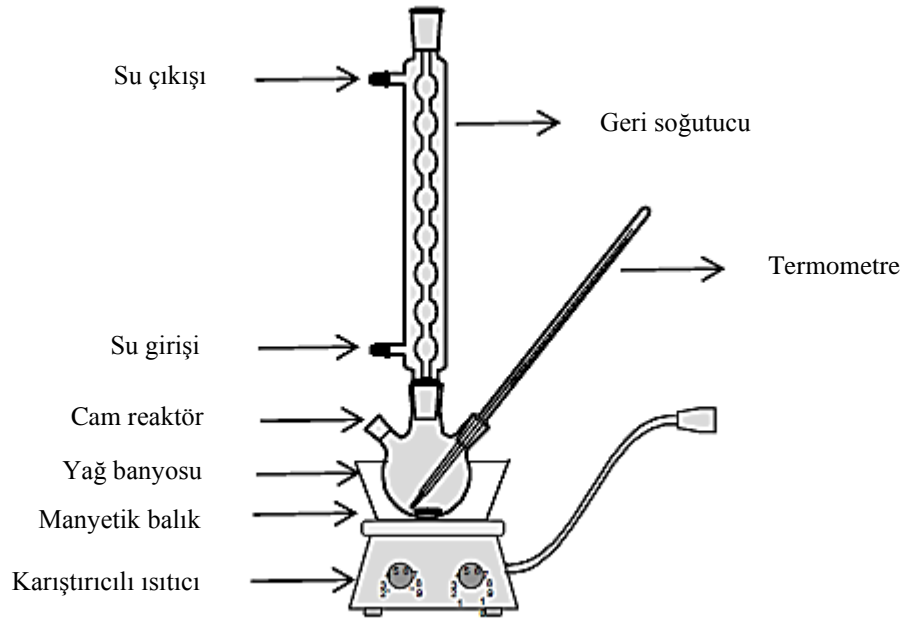
3.3.2. İyonik sıvı katalizör sentezi

İki boyunlu reaksiyon balonu içerisine 1,12-di(1*H*-imidazol-1-yl)dodekan (Xu ve ark. 2013) alınarak (1,70 gram, 5,62 mmol) 25 mL $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Karışım 0-5 °C'ye kadar soğutuldu. Farklı bir beher içerisinde $ClSO_3H$ (1,31 gram, 11,2 mmol) 10 mL $CHCl_3$ içerisinde çözüldü. Hazırlanan çözelti, reaksiyon balonunun yan boynundan 15 dakika boyunca karışıma damla damla eklendi. Elde edilen son karışım oda sıcaklığında 2-3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde kullanılan çözücü evaporatörde uçuruldu ve ham ürün turuncu renkli yağimsı sıvı olarak elde edildi. Ham ürün hekzan ile tekrarlı yıkamalar sonucu saflaştırılarak kantitatif verimle elde edildi.

3.3.3. Tiya-vaks esterlerinin genel transesterifikasyon prosedürü

Tiya-vaks esterlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılan alkiltiyo-etanoller ve alkiltiyo-undekanoller literatürde bilinen yöntemlere göre sentezlenmiştir (Kocian ve ark. 1982, Boutevin ve ark. 1990, Mansueto ve ark. 2014, Kirres ve ark. 2017). Trimiristin veya tristearin ile tiya alkol sırasıyla 1:3 mol oranında tek boyunlu reaksiyon balonu içerisine eklendi. Çalışmada sentezlenen iyonik sıvı katalizör molce %15 olarak reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyonun gerçekleştirileceği yağ banyosu ısıtıcı üzerinde termometre ile kontrolü sağlanarak 110 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon balonu geri soğutucuya bağlanarak yağ banyosu içerisinde 6 saat boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda TLC ile reaksiyon takibi yapılarak başlangıç maddelerinin bittiği gözlemlendi.

Reaksiyon bitiminde reaksiyon balonu oda sıcaklığına gelene dek soğutuldu. Elde edilen ürün saflaştırma işlemi için THF/MeOH karışımı ile kristallendirildi. Elde edilen kristaller vakum altında süzülerek açık hava ortamında kurutuldu. Elde edilen ürünlerin yüksek verimlerde ve spektroskopik analiz için yeterli saflıkta olduğu görüldü.



şekil 3.1. Sentezlerin gerçekleştirildiği reaksiyon dzenegđi

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Diesterlerin Sentez Çalışmaları

Faz değiştirici madde çalışmalarında son yıllardaki en önemli araştırma konusu yağ asidi esterleridir. Anorganik maddelere kıyasla büyük avantajlar sağlayan yağ asitleri ve yağ asidi esterleri, yeşil kimya ve yeşil enerji arasındaki bağı güçlendirmektedir. Kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları, toksik ve koroziv olmamaları, yenilenebilir ve sürdürülebilir olmaları yağ asidi esterlerinin bu bağlamdaki en önemli özellikleridir. Yağ asidi esterlerinin hammaddesi olan yağ asitleri doğal ürünlerden uygun yöntemle izole edildiğinde çok düşük maliyetlerle elde edilebilmektedir. Bu nedenle yağ asitleri ve yağ asidi esterleri kimya sanayisi için önemli yenilenebilir hammaddelerdir. Literatürde monoesterler, diesterler ve birçok yağ asidi esterlerinin önemli FDM özellikleri ortaya konulmuştur (Feldman ve ark. 1986, Suppes ve ark. 2003, Aydın ve Okutan 2011a,b, Aydın ve Aydın 2012, Aydın 2012, Parameshwaran ve ark. 2013, Floros ve Narine 2014, Raghunanan ve ark. 2016, Floros ve Narine 2016, Gallart-Sirvent ve ark. 2017). Çalışmalarda gerçekleştirilen bazı dezavantajlı ve olumsuz sonuçlar doğurabilecek esterifikasyon reaksiyonlarına kıyasla yeşil kimyanın ilkelerine uygun prosesler geliştirmek büyük önem arz etmektedir.

Esterifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi için çok farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında, katalizör kullanılarak yapılan kimyasal sentezler, enzimatik proseslerle yapılan sentezler ve katalizörsüz ortamda yapılan kimyasal sentezler yer almaktadır. Bu sentezler esterifikasyon reaksiyonu üzerinden gerçekleştirilebileceği gibi transesterifikasyon reaksiyonu üzerinden de gerçekleştirilmektedir.

Ester sentezi için sık olarak kullanılan metot Fischer esterifikasyon reaksiyonudur. Genellikle kuvvetli bir mineral asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak ester ve su oluşur. Fischer esterifikasyon reaksiyonu bir denge tepkimesidir. Esterler suda çözünme özelliğine sahiptir. Bu nedenle asit katalizörün reaksiyona uygun olarak seçilmediği durumda oluşan ester büyük oranda suda hidroliz olur. Bu durumda sentezlenen esterler düşük verimlerle elde edilmektedir. Fischer esterifikasyon reaksiyonunda, reaktiflerden sadece primer ve sekonder alkollerin uygun olması ve

istenilen her asidin bu reaksiyon için uygun olmaması bu yöntemin yaygın kullanımını sınırlamaktadır.

Mitsunobu reaksiyonu ile ester sentezinde kullanılan reaktiflerin sayıca fazla olması bu yöntemin bir dezavantajıdır. Ayrıca elde edilen esterin reaksiyon ortamından izole edilmesinin güç olması ve zahmetli teknikler gerektirmesi bu yöntem için sınırlamalar getirmektedir.

Açıl klorür üzerinden gerçekleştirilen ester sentezlerinde, sentezlenen esterlerin düşük saflıkta elde edilmesi, yan ürün oluşumunun fazla olması ve ayrıca açıl klorürlerin düşük kararlılığa sahip olmaları, toksik olmaları ve maliyetli olmaları bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır.

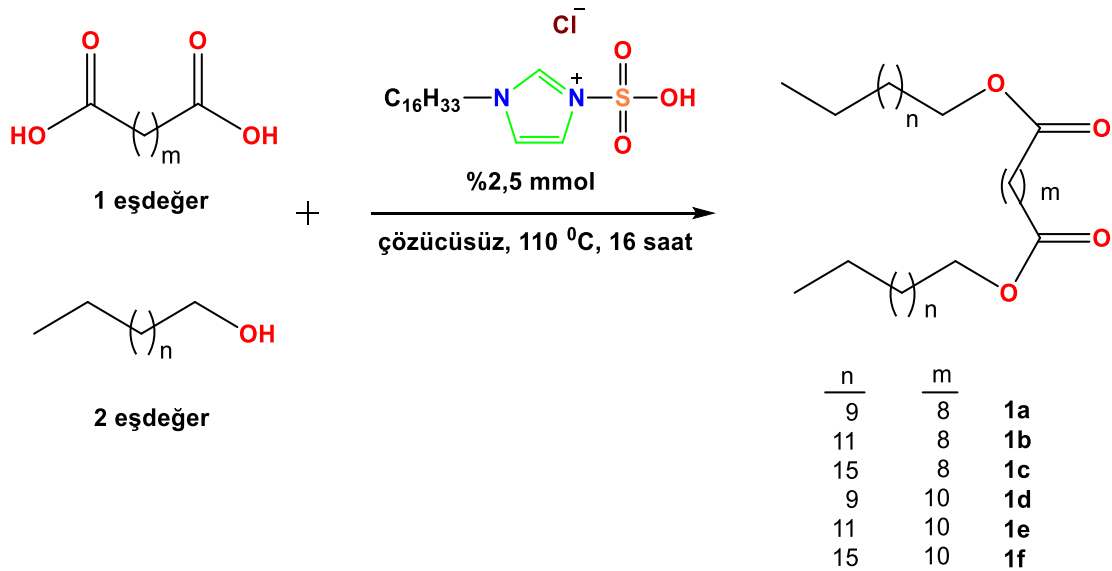
Asit anhidritler üzerinden gerçekleştirilen ester sentezlerinde, 1:2 mol oranında alkol/asit gerektirmesi ve sentezlenen esterin veriminin düşük olması gibi dezavantajlar bu yöntemi kısıtlamaktadır.

Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal proseslerde homojen ve heterojen katalizörler kullanılır. Asit ve alkol uygun bir katalizör ve çözücü beraberliğinde esterifikasyon reaksiyonuna alınarak ilgili ester hazırlanır. Katalizör kullanımı ile karboksilik asidin elektrofilik karakteri artırılarak esterifikasyon reaksiyonu hızlandırılmaktadır. Ancak katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonlarında, reaksiyon hızında düşüşler gözlenmektedir.

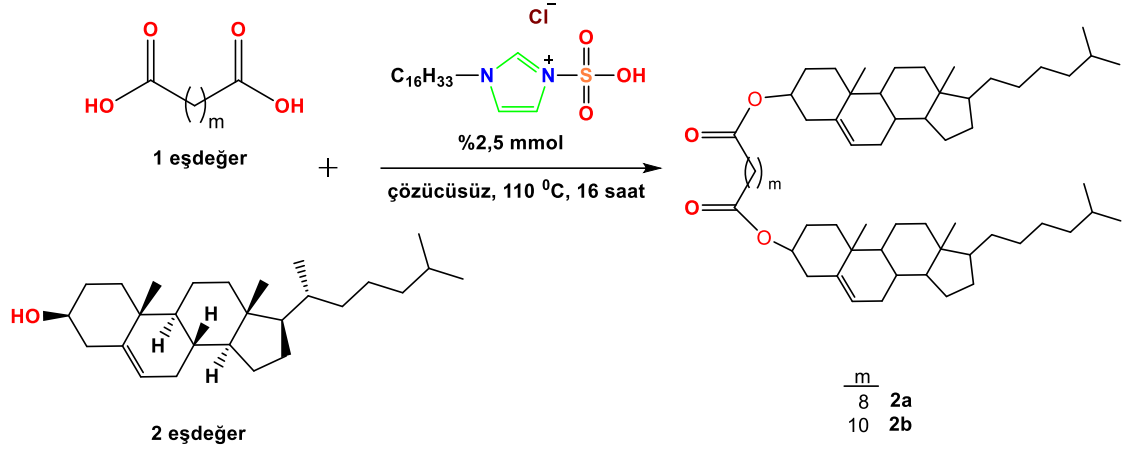
Yağ asidi esterlerinin hazırlanması için uygun yöntemler geliştirmek önemli bir amaçtır. Literatürde bunların hazırlanmasına yönelik bazı dezavantajları olan yöntemler bulunmaktadır. İnsan ve çevre sağlığını tehdit eden çözücü ve katalizörler kullanılması, yüksek ester verimi elde edilmesi için reaktiflerden birinin aşırısının kullanılması, elde edilen esterin yüksek saflıkta olmaması ve zahmetli saflaştırma teknikleri kullanılması sonucu verimin düşmesi, reaksiyonda oluşan suyun azeotropik olarak uzaklaştırılması için ksilen ve toluen gibi aromatik toksik çözücülerin kullanılması, SOCl_2 gibi agresif reaktiflerin kullanımı, reaksiyonda oluşan suyun uzaklaştırılması için Dean-Stark aparatı

gibi ek düzenekler kullanılması ve ürün saflaştırılmasındaki zor aşamalar bunlardan bazılarıdır. Öte yandan bazik ortamda gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında yan ürünlerin oluşumu ester verimini düşürmektedir (Mcgee ve ark. 1962, Kishore ve Shobha 1990, Knothe 2000, Floros ve Narine 2016). Belirtilen dezavantajlı yöntemler değerlendirildiğinde, çözücü sarfiyatının önüne geçmek ve daha çevreci sentez yöntemleri geliştirmek önemlidir. Bu nedenle klasik kimyasal esterifikasyon reaksiyonlarına kıyasla, daha çevreci ve pratik olan iyonik sıvı katalizli esterifikasyon reaksiyonlarının geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. İyonik sıvı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları yüksek ester verimi, yüksek ürün saflığı, düşük maliyeti ve yeşil kimyaya uygunluğu ile öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, kuvvetli FDM özelliği gösteren uzun zincirli dibazik karboksilik asit esterleri sentezlenmiştir. Uzun zincirli karboksilik asitler veya bunların dimetil esterleri ile yağ alkolleri veya kolesterol kullanılarak esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları üzerinden çözücüsüz ortamda iyonik sıvı katalizörü varlığında diesterlerin sentezlenmiştir. Uzun zincirli dibazik karboksilik asit esterlerinin sentezine ait reaksiyon şemaları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Yağ alkolleri ile sentezlenen diesterler



Şekil 4.2. Kolesterol ile sentezlenen diesterler

Diesterlerin sentezi için gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında katalizör olarak derişik sülfirik asit gibi agresif maddeler kullanılmamıştır. Ayrıca reaksiyonlarda yan ürün olarak oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek duyulmamıştır ve katalizör olarak kullanılan iyonik sıvı sayesinde yukarıda bahsedilen dezavantajlı durumlar söz konusu olmamıştır.

İyonik sıvılar organik sentezlerde katalizör olarak yaygın kullanıma sahiptir. $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu içeren iyonik sıvılar özellikle bu konuda öne çıkmaktadır (Sarma ve ark. 2017). Bu çalışmada kullanılan Brønsted asidi iyonik sıvı katalizör daha önce Yıldırım ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup, yapı karakterizasyon işlemleri yapılmıştır (Yıldırım ve ark. 2019). Reaksiyonlarda kullanılan iyonik sıvı katalizörün sudaki çözünürlüğü yüksektir. Bu katalizör reaksiyonlar sonucu büyük olasılıkla şöyle bir etki göstermektedir; reaksiyon sonucu oluşan su ve hidrofilik diğer moleküller iyonik sıvı katalizörün uzun zincirli alkil katyonuyla mikroemülsiyon oluşturmaktadır. Bu mikroemülsiyon damlalarının reaksiyon üzerindeki katalizleme yeteneğiyle, yağ asitleri veya yağ asidi metil esterleri ile yağ alkolü veya kolesterol arasındaki reaksiyonun yönü ürünler tarafına kaymaktadır.

Çizelge 4.1. Esterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu

Giriş	Katalizör Miktarı (%mmol)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)^a
1	5	16	110	81
2	5	24	110	81
3	2,5	16	110	83

^a THF/MeOH karışımı ile kristallendirildikten sonra elde edilen verim

Diesterlerin sentezi için gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonlarına ait yapılan optimizasyon çalışmaları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre Giriş 3’te verilen koşullar altında sentezlenen diesterin en yüksek verime sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresinin uzatılması diester verimini değiştirmezken, kullanılan iyonik sıvı katalizör miktarının yarıya indirilmesi sentezlenen diesterin veriminde az bir artışa sebep olmuştur. Belirlenen optimum reaksiyon koşullarına göre esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında, asit/alkol oranı molce 1:2, iyonik sıvı katalizör molce %2,5 oranında alınarak proses 110 °C’de 16 saat sürdürülmüştür. Reaksiyonun takibi TLC ile yapılarak 16 saatin sonunda başlangıç maddelerinin tamamının tükendiği gözlenmiştir. Son olarak elde edilen ham diesterler THF/MeOH karışımı ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları sonucu sentezlenen diesterlere ait verimler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Esterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenen diesterlerin verimleri, transesterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenen diesterlerin verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Her iki yöntemle de sentezlenen kolesterol esterleri yağ alkolü esterlerine göre düşük verimlerle elde edilmiştir. Bu durum kolesterol molekülünün sterik engelinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca kolesterol ile gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında oluşan renkli safsızlıkların giderilmesi için minimum miktarda toluen ile yıkama yapılmıştır.

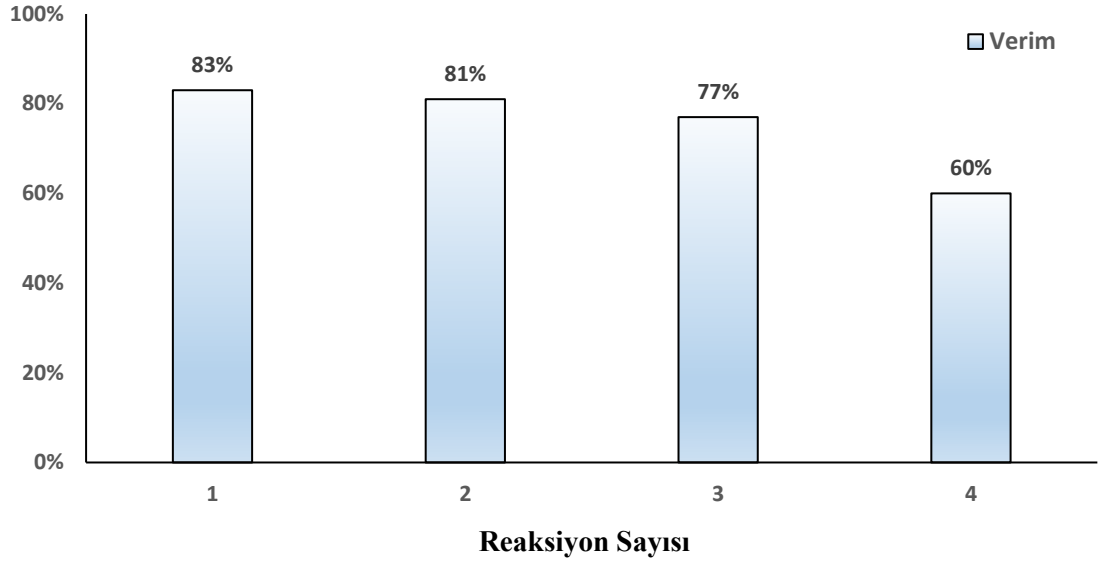
Çizelge 4.2. Esterifikasyon ve transesterifikasyon ile sentezlenen diesterler

Giriş	Diester	İsim	Verim (%) ^a (Esterifikasyon)	Verim (%) ^a (Transesterifikasyon)
1	1a	Dilauril sebasat	83	43
2	1b	Dimiristol sebasat	90	68
3	1c	Distearil sebasat	70	84
4	1d	Dilauril dodekandioat	81	53
5	1e	Dimiristol dodekandioat	88	64
6	1f	Distearil dodekandioat	99	94
7 ^b	2a	Dikolesteril sebasat	60	58
8 ^b	2b	Dikolesteril dodekandioat	56	51

^a THF/MeOH karışımı ile kristallendirildikten sonra elde edilen verim

^b Reaksiyonda az miktarda toluen ile yıkama yapıldı

Bir katalizörün organik sentez reaksiyonlarında tekrar kullanılabilirliğe sahip olması önemlidir. Ancak tekrar kullanılabilirliğin olmasına rağmen hedeflenen ürünün yüksek verimle elde edilememesi ve katalizörün reaksiyon karışımından kolaylıkla izole edilememesi gibi durumlar da söz konusudur. Bu çalışmadaki sentezlerde kullanılan Brønsted asidi iyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla, sebasik asit ve lauril alkol Çizelge 4.1 ve Giriş 3’te verilen optimum reaksiyon koşullarına göre esterifikasyon reaksiyonuna alınmıştır. Reaksiyon bitiminde sentezlenen dilauril sebasat THF/MeOH karışımı ile kristallendirilerek saflaştırılmış, %83 verimle elde edilmiştir. Daha sonra bu reaksiyonda kullanılan katalizörün geri kazanılması işlemine geçilmiştir. Saflaştırma işlemi sonucunda elde edilen süzüntü vakum altında deriştirilmiştir. Kalıntı dietil eter içerisinde çözülmüş ve yeterli miktarda hekzan kullanılarak katalizörün çökmesi sağlanmıştır. Geri kazanılan katalizör aynı reaksiyon koşulları ile bir sonraki esterifikasyon reaksiyonunda başka herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’te verilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen diesterler THF/MeOH karışımı ile kristallendirildikten sonra elde edilen verimlere göre katalizörün üç kullanım için uygun olduğu, üç kullanımdan sonra etkinliğinin düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.3. İyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliği

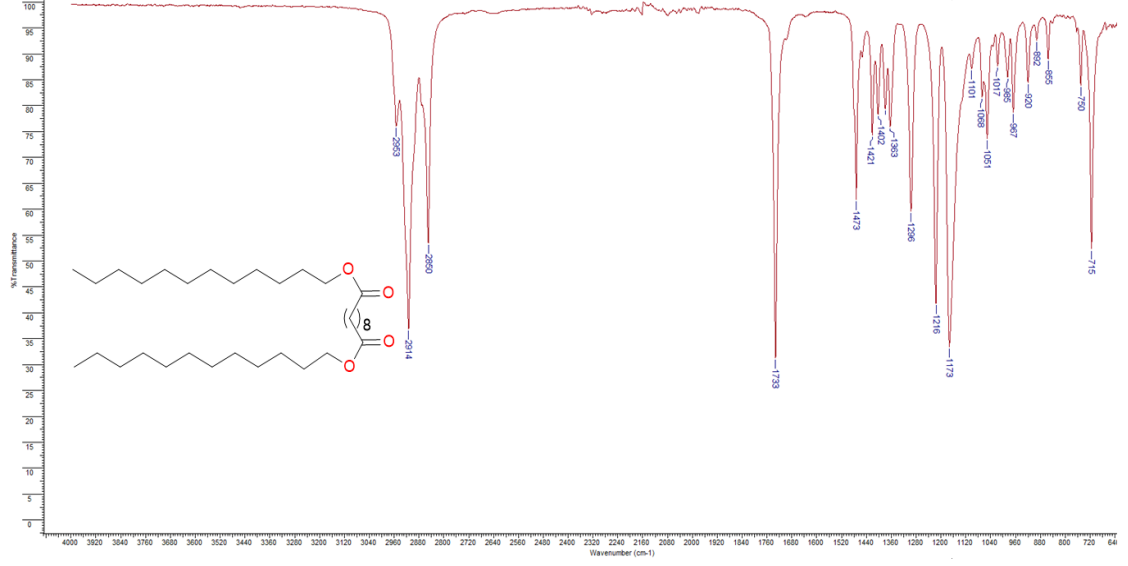
Son olarak geliştirilen bu yöntemin, diesterlerin büyük ölçekli sentezi için uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için 15 gram sebasik asit ile 27,6 gram lauril alkol, %2,5 mmol iyonik sıvı katalizör varlığında 110 °C’de 16 saat boyunca esterifikasyon reaksiyonuna alınmıştır. Sentezlenen dilauril sebasat diesteri %81 verimle 32,1 gram olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak geliştirilen bu prosedürün aynı zamanda büyük ölçekli sentezler için uygun olduğu anlaşılmıştır.

4.2. Diesterlerin Yapı Karakterizasyon Çalışmaları

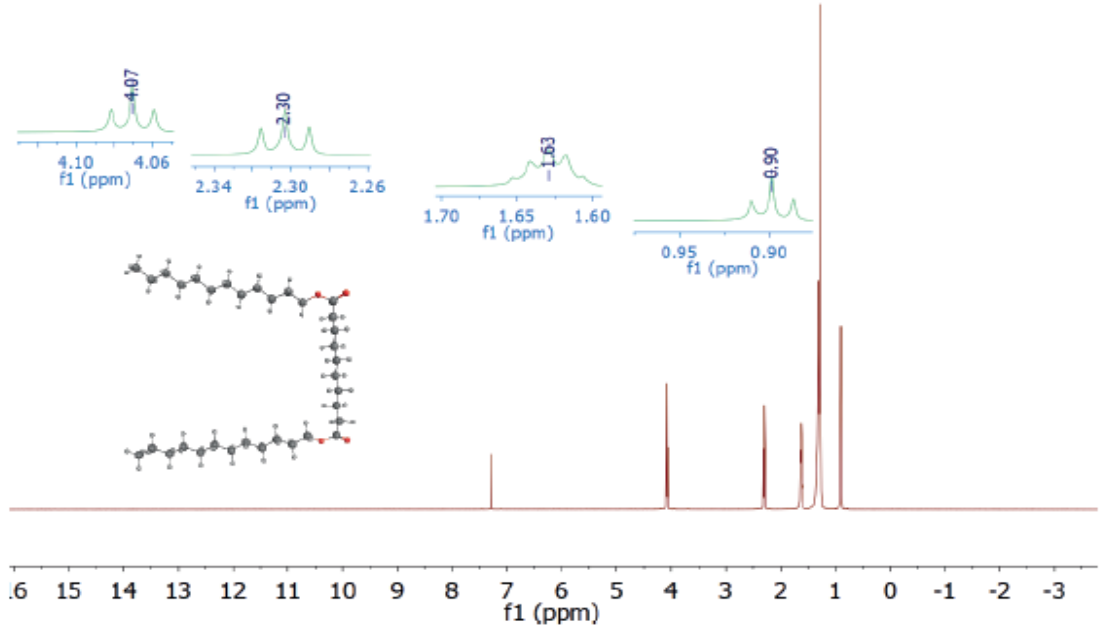
Sentezlenen diesterlerin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. THF/MeOH karışımı ile kristallendirilen diesterlerin spektroskopik saflıkta olduğu görülmüş ve yapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen uzun zincirli diesterlerden dilauril sebasatın (**1a**) IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4), esterin karakteristik karbonil fonksiyonel grubuna ait gerilme piki 1733 cm⁻¹’de görülmüştür. Bunun yanında ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5), δ 4,07 ppm’de 2xCH₂O protonları için triplet, δ 2,30 ppm’de 2xCH₂CO protonları için triplet, δ 1,61 ppm’de 2xCH₂CH₂O ve 2xCH₂CH₂CO protonları için bir quintet pik

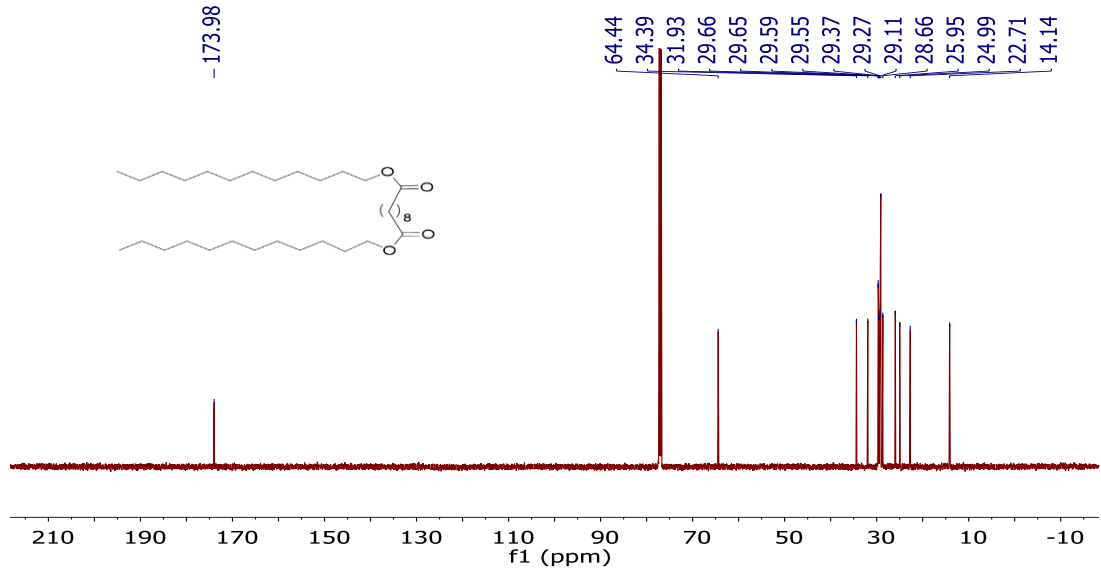
görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6), ester karbonil grubunun karbon atomuna ait olan δ 173,98 ppm'de karakteristik bir pik verdiği görülmüştür.



Şekil 4.4. Dilauril sebat (1a) FTIR spektrumu

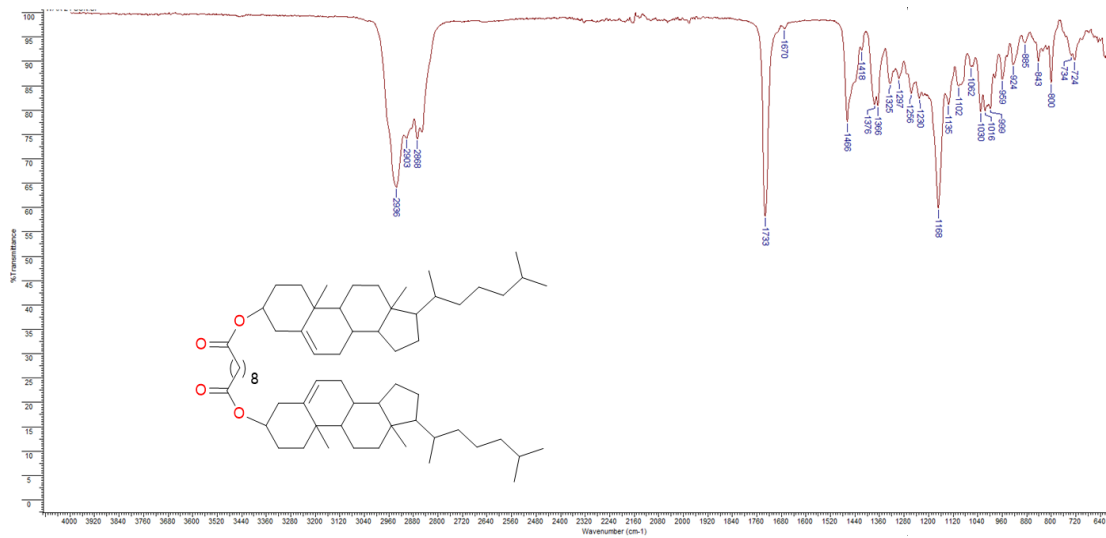


Şekil 4.5. Dilauril sebat (1a) ^1H NMR spektrumu

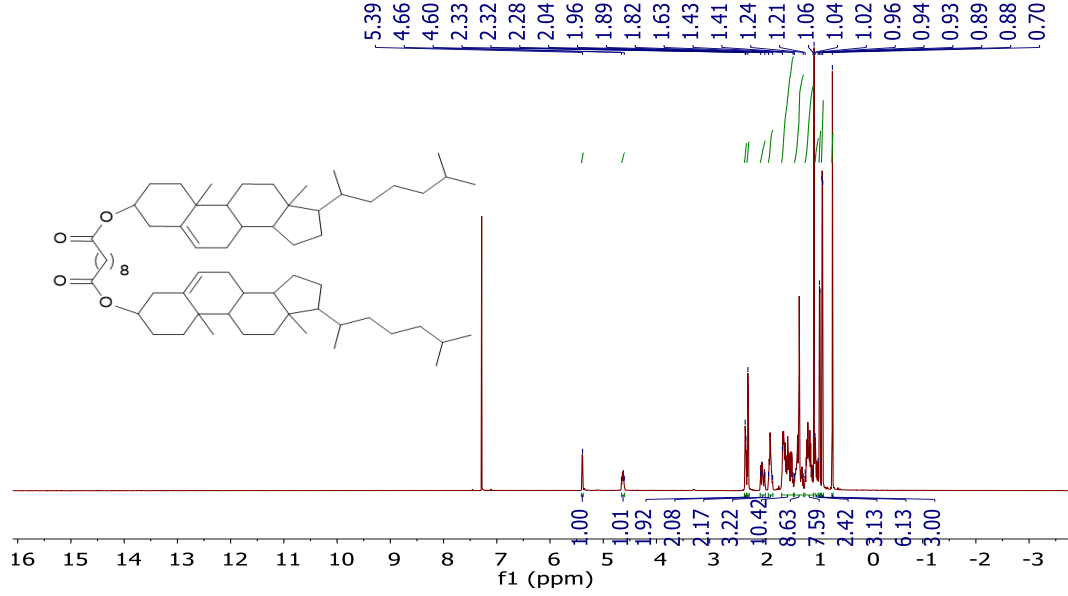


Şekil 4.6. Dialuril sebasat (**1a**) ^{13}C NMR spektrumu

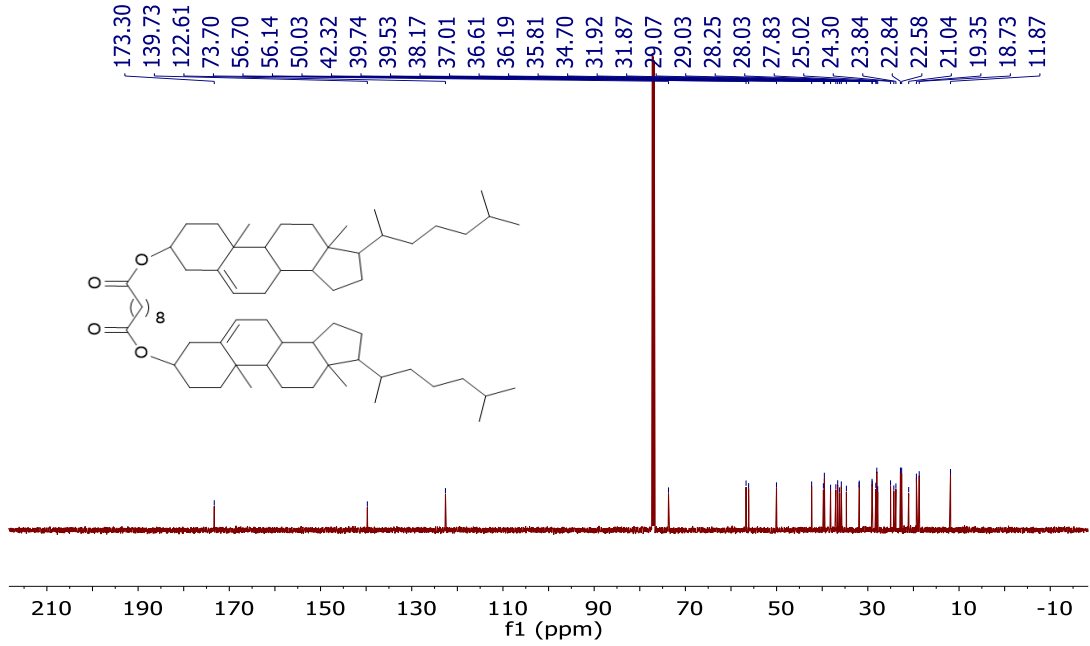
Dikolesteril sebasat (**2a**) için IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.7), 1733 cm^{-1} 'de ester karbonil grubuna ait karakteristik gerilme piki görülmüştür. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.8), δ 5,39 ppm'de kolesteril $\text{CH}=\text{}$ protonları için bir triplet, δ 4,66-4,60 ppm'de kolesteril CHO protonları için multipler, δ 2,30 ppm'de asit zincirindeki $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ protonları için triplet, δ 0,89 ppm'de kolesteril $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ protonları için dubletin dubleti şeklinde pikler görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.9), δ 173,30 ppm'de ester karbonil grubunun karbon atomuna ait karakteristik bir pik ve kolesteril olefinik karbon atomlarına ait pikler δ 139,73 ve 122,61 ppm'de görülmüştür.



Şekil 4.7. Dikolesteril sebasat (**2a**) FTIR spektrumu



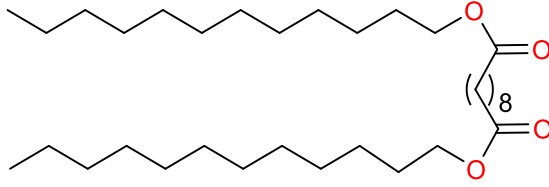
Şekil 4.8. Dikolesteril sebasat (2a) ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.9. Dikolesteril sebasat (2a) ¹³C NMR spektrumu

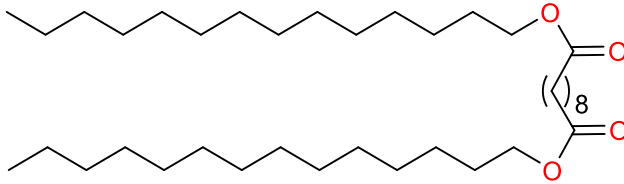
Sentezlenen tüm diesterlere ait yapı karakterizasyon çalışmaları başarı ile tamamlanmıştır. Diesterlere ait FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elementel analiz, erime noktası ve fiziksel özelliklerine ilişkin veriler aşağıda verilmiştir. Diesterlere ait spektrumlar ise EK-1’de verilmiştir.

Dilauril sebasat (1a)



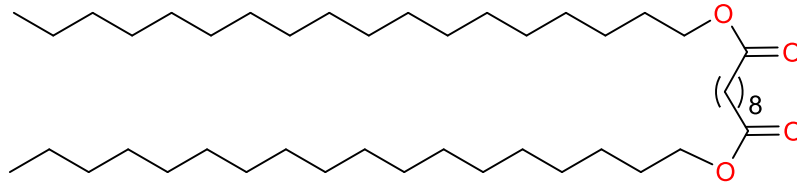
Beyaz kristal katı, erime noktası: 44-45 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2953, 2914, 2850, 1733, 1473, 1421, 1402, 1379, 1363, 1296, 1216, 1173, 1101, 1068, 1051, 1017, 985, 967, 920, 892, 855, 750, 715 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, 2x CH_2O), 2.30 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2x CH_2CO), 1.61 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.35-1.28 (*m*, 44H, 22x CH_2), 0.90 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 6H, 2x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.44, 34.39, 31.93, 29.66, 29.65, 29.59, 29.37, 29.27, 29.11, 28.66, 25.95, 24.99, 22.71, 14.14; $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{O}_4$ için hesaplanan(538.90): C 75.78, H 12.25. Bulunan: C 75.61, H 12.13.

Dimiristol sebasat (1b)



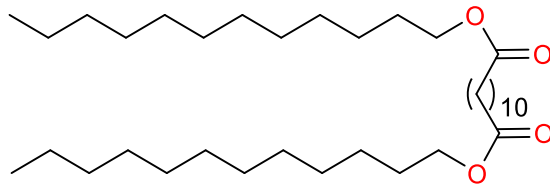
Beyaz kristal katı, erime noktası: 53-55 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2952, 2913, 2850, 1733, 1473, 1421, 1401, 1379, 1362, 1297, 1217, 1173, 1106, 1071, 1051, 989, 967, 919, 891, 855, 750, 715 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, 2x CH_2O), 2.30 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2x CH_2CO), 1.63 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.36-1.28 (*m*, 52H, 26x CH_2), 0.90 (*t*, $J = 6.9$ Hz, 6H, 2x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.44, 34.38, 31.94, 29.71, 29.69, 29.67, 29.60, 29.55, 29.38, 29.27, 29.11, 28.66, 25.95, 24.99, 22.71, 14.14; $\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{O}_4$ için hesaplanan (538.90): C 76.71, H 12.54. Bulunan: C 76.76, H 12.43.

Distearil sebasat (1c)



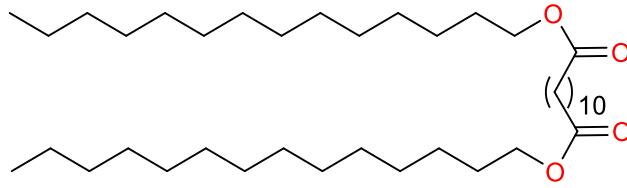
Beyaz kristal katı, erime noktası: 67-68,3 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2955, 2917, 2850, 1732, 1473, 1463, 1414, 1400, 1377, 1368, 1332, 1273, 1207, 1170, 1087, 1062, 1021, 999, 958, 920, 901, 794, 731, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{O}$), 2.31 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{CO}$), 1.63 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.35-1.27 (*m*, 68H, $34 \times \text{CH}_2$), 0.90 (*t*, $J = 7$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 174.02, 64.43, 34.42, 31.95, 29.72, 29.70, 29.68, 29.60, 29.55, 29.42, 29.38, 29.27, 29.17, 28.67, 25.95, 25.04, 22.71, 14.14; $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{O}_4$ için hesaplanan (707.22): C 78.12, H 12.83. Bulunan: C 78.07, H 12.79.

Dilauril dodekandioat (1d)



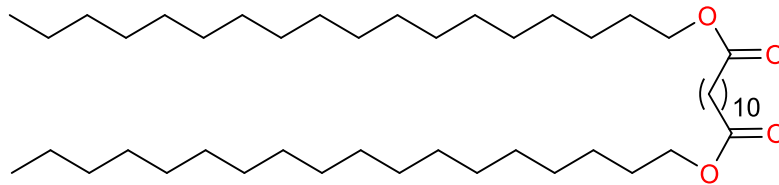
Beyaz kristal katı, erime noktası: 47,7-49,2 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2953, 2913, 2850, 1732, 1472, 1421, 1402, 1379, 1363, 1296, 1216, 1174, 1100, 1068, 1051, 1017, 985, 967, 920, 892, 855, 750, 715 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{O}$), 2.31 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2\text{CO}$), 1.63 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.36-1.28 (*m*, 48H, $24 \times \text{CH}_2$), 0.90 (*t*, $J = 7$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 174.03, 64.43, 34.42, 31.93, 29.67, 29.65, 29.59, 29.55, 29.42, 29.37, 29.27, 29.17, 28.67, 25.95, 25.04, 22.71, 14.14; $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$ için hesaplanan (566.95): C 76.27, H 12.45. Bulunan: C 76.31, H 12.49.

Dimiristol dodekandioat (1e)



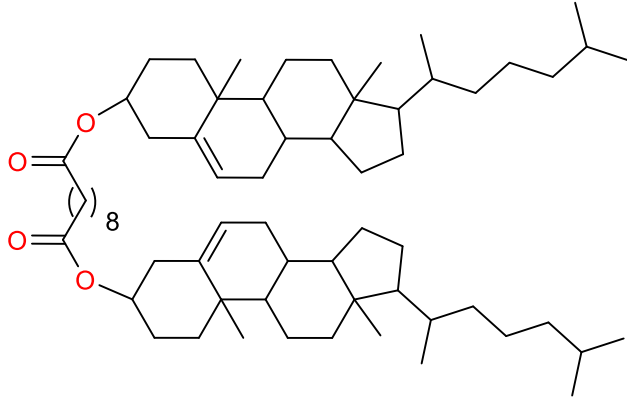
Beyaz kristal katı, erime noktası: 56-57 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2954, 2914, 2850, 1732, 1473, 1421, 1402, 1380, 1360, 1333, 1272, 1208, 1172, 1073, 1061, 1034, 999, 962, 923, 900, 795, 732, 715 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, 2x CH_2O), 2.30 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2x CH_2CO), 1.63 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.35-1.27 (*m*, 56H, 28x CH_2), 0.90 (*t*, $J = 7$ Hz, 6H, 2x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 174.01, 64.42, 34.42, 31.94, 29.71, 29.69, 29.67, 29.59, 29.55, 29.42, 29.38, 29.27, 29.17, 28.67, 25.95, 25.03, 22.71, 14.14; $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{O}_4$ için hesaplanan (623.06): C 77.11, H 12.62. Bulunan: C 77.07, H 12.59.

Distearil dodekandioat (1f)



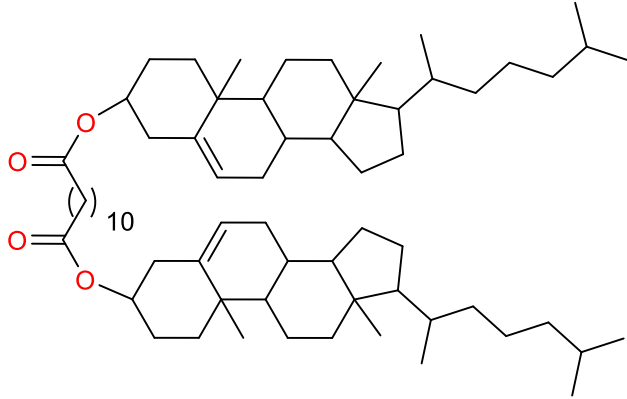
Beyaz kristal katı, erime noktası: 64,3-66,4 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2954, 2916, 2849, 1732, 1473, 1463, 1414, 1400, 1377, 1368, 1332, 1273, 1207, 1171, 1116, 1062, 1020, 999, 958, 920, 901, 794, 731, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.07 (*t*, $J = 6.8$ Hz, 4H, 2x CH_2O), 2.30 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2x CH_2CO), 1.63 (*quin*, $J = 6.8$ Hz, 8H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.37-1.27 (*m*, 72H, 36x CH_2), 0.90 (*t*, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.44, 34.39, 31.95, 29.72, 29.70, 29.68, 29.67, 29.60, 29.55, 29.38, 29.28, 29.11, 28.67, 25.95, 24.99, 22.71, 14.14; $\text{C}_{48}\text{H}_{94}\text{O}_4$ için hesaplanan (735.28): C 78.41, H 12.89. Bulunan: C 78.36, H 12.94.

Dikolesteril sebasat (2a)



Beyaz kristal katı, erime noktası: 160-162 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2936, 2903, 2868, 1733, 1466, 1418, 1376, 1366, 1325, 1297, 1256, 1230, 1168, 1135, 1102, 1062, 1030, 1016, 999, 959, 924, 885, 843, 800, 734, 724 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 5.39 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 2H, 2xHC=), 4.66-4.60 (*m*, 2H, 2xkolesteril CHO), 2.33 (*d*, $J = 7.1$ Hz, 4H, kolesteril CH_2), 2.28 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.04-1.96 (*m*, 4H, kolesteril-H), 1.89-1.82 (*m*, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ve kolesteril-H), 1.65-1.43 (*m*, 22H, alkil CH_2 ve kolesteril-H), 1.41-1.27 (*m*, 18H, alkil CH_2 ve kolesteril-H), 1.21-1.06 (*m*, 14H, kolesteril-H), 1.04 (*s*, 6H, 2x CH_3 -19), 1.02-0.96 (*m*, 4H, kolesteril-H), 0.94 (*d*, $J = 6.5$ Hz, 6H, 2x CHCH_3 -21), 0.89 (*dd*, $J_1 = 6.6$ Hz ve $J_2 = 2.8$ Hz, 12H, 2x $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -26 ve 27), 0.70 (*s*, 6H, 2x CH_3 -18); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.30, 139.73, 122.61, 73.70, 56.70, 56.14, 50.03, 42.32, 39.74, 39.53, 38.17, 37.01, 36.61, 36.19, 35.81, 34.70, 31.92, 31.87, 29.07, 29.03, 28.25, 28.03, 27.83, 25.02, 24.30, 23.84, 22.84, 22.58, 21.04, 19.35, 18.73, 11.87; $\text{C}_{64}\text{H}_{106}\text{O}_4$ için hesaplanan (939.55): C 81.82, H 11.37. Bulunan: C 81.76, H 11.34.

Dikolesteril dodekandioat (2b)

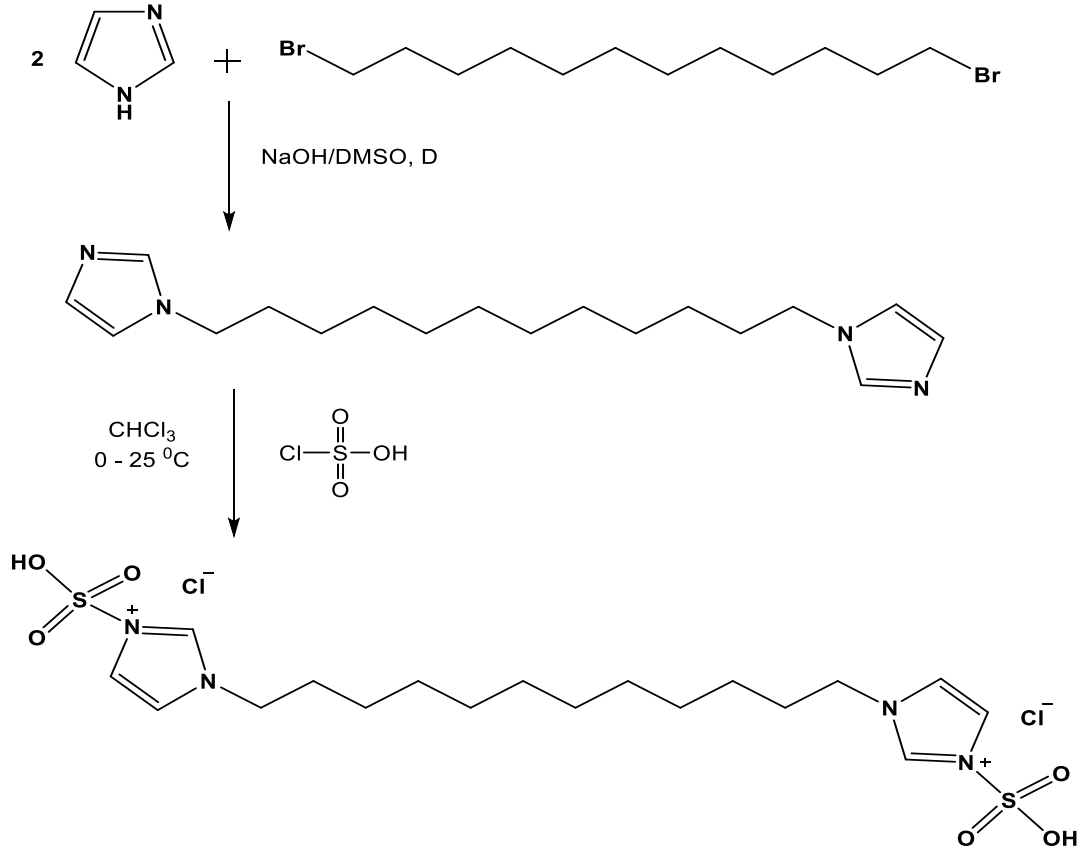


Beyaz kristal katı, erime noktası: 145-148 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2931, 2902, 2867, 2853, 1733, 1467, 1418, 1375, 1365, 1331, 1255, 1168, 1136, 1085, 1068, 1029, 1008, 959, 922, 883, 841, 800, 771, 735, 723 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 5.39 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 2H, 2xHC=), 4.66-4.60 (*m*, 2H, 2xkolesteril CHO), 2.33 (*d*, $J = 7.1$ Hz, 4H, kolesteril CH_2), 2.28 (*t*, $J = 7.4$ Hz, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.04-1.96 (*m*, 4H, kolesteril-H), 1.89-1.82 (*m*, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ve kolesteril-H), 1.63-1.43 (*m*, 20H, alkil CH_2 ve kolesteril-H), 1.41-1.24 (*m*, 20H, alkil CH_2 ve kolesteril-H), 1.21-1.06 (*m*, 14H, kolesteril-H), 1.04 (*s*, 6H, 2x CH_3 -19), 1.02-0.96 (*m*, 4H, kolesteril-H), 0.94 (*d*, $J = 6.5$ Hz, 6H, 2x CHCH_3 -21), 0.89 (*dd*, $J_1 = 6.6$ Hz ve $J_2 = 2.8$ Hz, 12H, 2x $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -26 ve 27), 0.70 (*s*, 6H, 2x CH_3 -18); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.34, 139.73, 122.60, 73.69, 56.70, 56.14, 50.03, 42.32, 39.74, 39.53, 38.17, 37.01, 36.61, 36.19, 35.81, 34.73, 31.92, 31.87, 29.38, 29.23, 29.11, 28.25, 28.03, 27.83, 25.07, 24.30, 23.84, 22.84, 22.58, 21.04, 19.35, 18.73, 11.87; $\text{C}_{66}\text{H}_{110}\text{O}_4$ için hesaplanan (967.60): C 81.93, H 11.46. Bulunan: C 81.89, H 11.49.

4.3. İyonik Sıvı Katalizör Sentez Çalışmaları

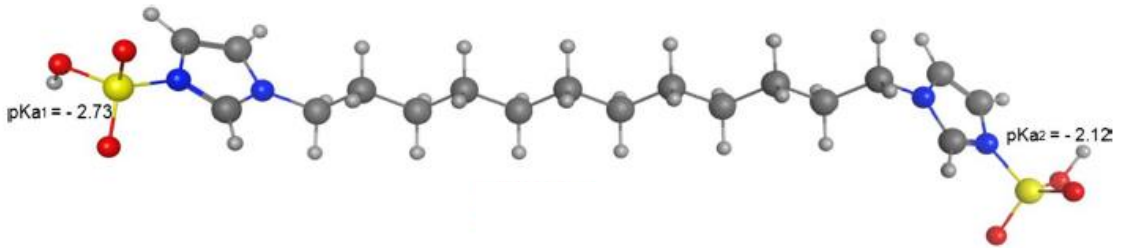
İyonik sıvı katalizörleri organik sentezler için önemli bir alternatif birer katalizör olmakla birlikte birçok avantajları beraberinde getirmektedirler. Son zamanlarda sülfonik asit grubuna sahip iyonik sıvılar birçok organik sentezde Brønsted asit katalizörü olarak kullanılmıştır (Sheldon 2001, Amarasekara 2016). Yağ asitleri veya yağ asidi dimetil esterleri ile yağ alkolleri kullanılarak yapılan esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarıyla mono ve diesterler, sülfonik asit grubu içeren N-alkillenmiş imidazol bazlı iyonik sıvı katalizörü ile yüksek verim ve saflıkta başarı ile sentezlenmiştir (Yıldırım ve ark. 2019, Yıldırım ve Kıraylar 2019). Bu çalışmaların devamı niteliğinde olan, iki imidazol halkasına sahip ve her ikisinde de sülfonik asit grupları içeren dikatyonik bis-imidazol iyonik sıvı katalizörü bu çalışma kapsamında sentezlenmiştir. Gemini tipi dikatyonik iyonik sıvılar yüksek kimyasal kararlılığı ile bilinmektedir (Anderson ve ark. 2005). Çalışmanın devamında bu yeni iyonik sıvı katalizörün, trigliseritler ile kükürt atomu içeren yağ alkolleri arasında transesterifikasyon reaksiyonundaki katalitik etkisi incelenmiştir.

İki sülfonik asit grubu içeren dikatyonik bis-imidazol iyonik sıvı katalizörü hazırlanırken iki aşamalı bir yol izlenmiştir. İlk aşamada, başlangıç maddesi olan 1,12-di(1*H*-imidazol-1-yl) dodekan literatürde bilinen yönteme göre sentezlenmiştir (Xu ve ark. 2013). Daha sonra sentezlenen bu madde, CHCl₃ içerisinde çözülüp, klorosülfonik asit ile tepkimeye alınarak hedeflenen bis-imidazol bileşiği turuncu renkli yağimsı bir ürün olarak elde edilmiştir. İyonik sıvı katalizörün sentezine ilişkin reaksiyon şeması Şekil 4.10'da verilmiştir.



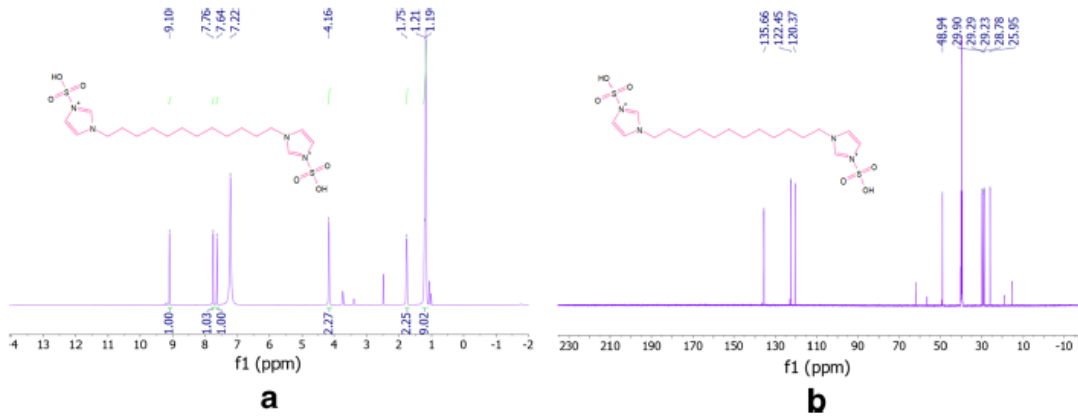
Şekil 4.10. İyonik sıvı katalizörün sentezi

Sentezlenen iyonik sıvı katalizörün geometrik yapısı ile sülfonik asit gruplarının pKa₁ ve pKa₂ değerleri MarvinSketch programı kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.11). Hesaplanan değerlere göre, iyonik sıvı katalizörün güçlü bir asidik karaktere sahip olduğu görülmüştür.



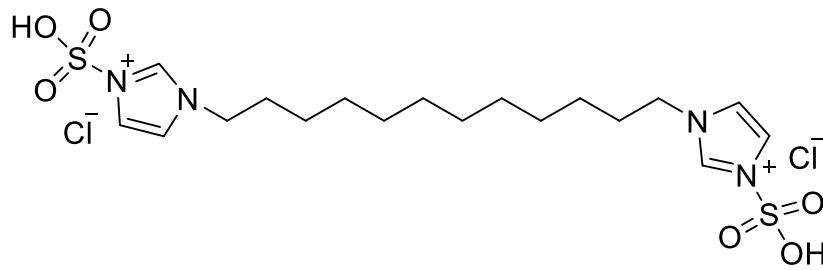
Şekil 4.11. Katalizörün hesaplanan moleküler özellikleri

İyonik sıvı katalizörün yapı karakterizasyonu için ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınmıştır. ^1H NMR spektrumuna göre, imidazol halkasına ait protonlar δ 9,10; 7,76; 7,64 ppm'de üç singlet piki vermiştir. İmidazol halkasına bitişik olan ilk iki metilen protonlarının δ 4,16 ve 1,75 ppm'de pik verdiği görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumuna göre, imidazol halkasında bulunan karbon atomları δ 135,66; 122,45 ve 120,37 ppm'de pikler vererek bu yapıyı doğrulamıştır (Şekil 4.12). İyonik sıvı katalizöre ait detaylı FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları EK-1'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Katalizöre ait ^1H NMR (a) ve ^{13}C NMR (b) spektrumları (Yıldırım ve ark. 2020)

İyonik Sıvı Katalizör



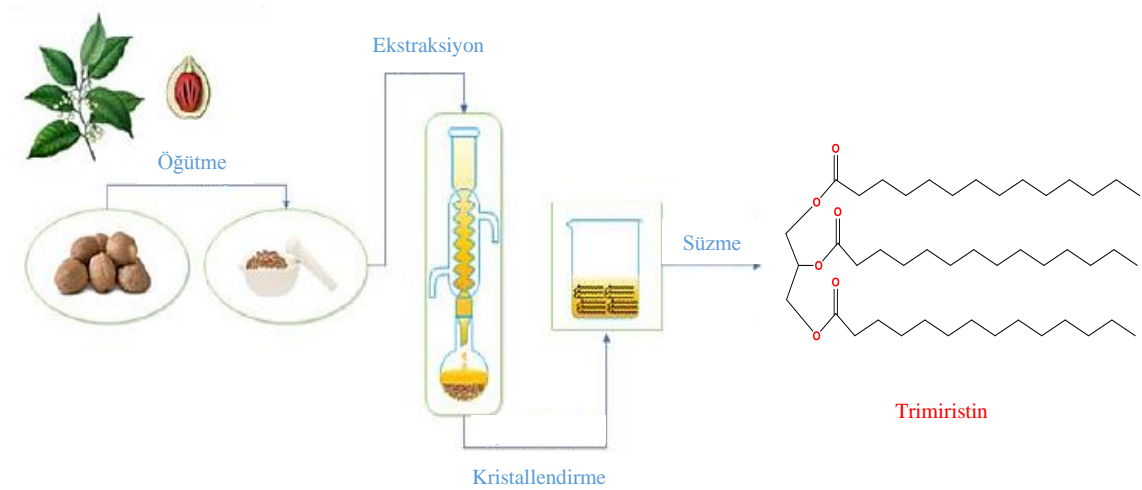
Sarı-turuncu yağimsı sıvı; **IR (ATR):** ν_{max} 3150, 3073, 2926, 2855, 1709, 1579, 1547, 1462, 1407, 1146, 1088, 1026, 1006, 868, 754, 659, 568 cm^{-1} ; **^1H NMR** (600 MHz, CDCl_3) δ 9.10 (s, 2H, 2 x Im-H₁), 7.76 (s, 2H, 2 x Im-H₂), 7.64 (s, 2H, 2 x Im-H₃), 4.16 (s, 4H, -2 x CH₂Im), 1.75 (s, 2H, 2 x -CH₂CH₂Im), 1.21-1.19 (m, 16H, 8 x CH₂); **^{13}C**

NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 135.66, 122.45, 120.37, 48.94, 29.90, 29.29, 29.23, 28.78, 25. 95; C₁₈H₃₂Cl₂N₄O₆S₂ için hesaplanan (535.50): C 40.37, H 6.02, N 10.46, S 11.97. Bulunan: C 40.40, H 5.99, N 10.43, S 11.94.

4.4. Tiya-vaks Esterlerinin Sentezi

Faz değiştirici maddeler için yeni bir organik bileşik sınıfı olarak önerilen tiya-vaks esterlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan farklı alkil zinciri uzunluğuna sahip tiya-alkoller (alkiltiyo-etanoller ve alkiltiyo-undekanoller) literatürde bilinen yöntemlere göre hazırlanmıştır (Kocian ve ark. 1982, Boutevin ve ark. 1990, Mansueto ve ark. 2014, Kirres ve ark. 2017).

Tiya-vaks esterlerinin sentezleri için transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılacak olan bir diğer başlangıç maddesi trigliserit sınıfından trimiristin ve tristearindir. Trimiristin maddesi doğal ürün olan muskat (Nutmeg, *Myristica fragrans*) cevizinden etkili bir izolasyon prosedürü ile yüksek verimle elde edilmiştir. Muskat cevizinden trimiristin izolasyonuna ilişkin prosedür Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Trimiristin izolasyonu (Yıldırım ve ark. 2020)

Tiya-vaks esterlerinin sentezi için önemli bir hammadde olan trimiristin etkili bir yöntemle ve yüksek verimle elde edilmesi büyük bir fark yaratmaktadır. Bu çalışmada kullanılan trimiristin ticari olarak satılan muadiline göre doğal bir ürün olan muskat

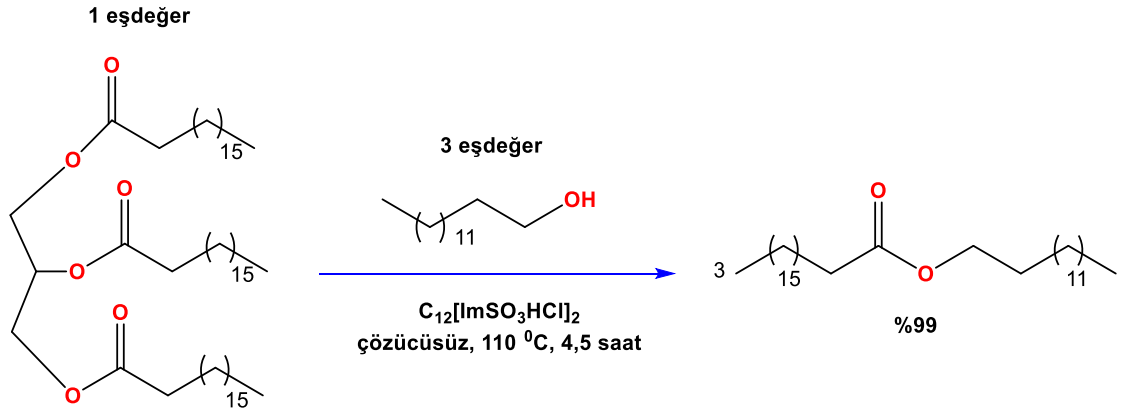
cevizinden çok daha düşük bir maliyetle elde edilmiştir. Farklı firmalara ait, farklı saflıklardaki trimiristin fiyatları Çizelge 4.3'te verildiği gibidir.

Çizelge 4.3. Ticari trimiristin fiyat listesi (Anonim 2020)

Üretici Firma	Ürün Numarası	Ürün ve saflığı	Miktar (gram)	Fiyat (dolar)	Güncelleme tarihi
Alfa-Aesar	J62819	Trimiristin, 95%	25	266	13.11.2018
Cayman Chemical	23337	Trimiristin, $\geq 98\%$	10	315	19.11.2018
Cayman Chemical	23337	Trimiristin, $\geq 98\%$	1	45	19.11.2018
Cayman Chemical	23337	Trimiristin, $\geq 98\%$	5	169	19.11.2018
Sigma-Aldrich	T5141	Gliseril trimiristat, $\geq 99\%$	1	71,5	13.11.2018
Sigma-Aldrich	T5141	Gliseril trimiristat, $\geq 99\%$	5	270	13.11.2018
TCI Chemical	G0088	Trimiristin, $>95\%$	25	111	22.11.2018
Bu Çalışma	-	Trimiristin, $>95\%$	100	15,90	

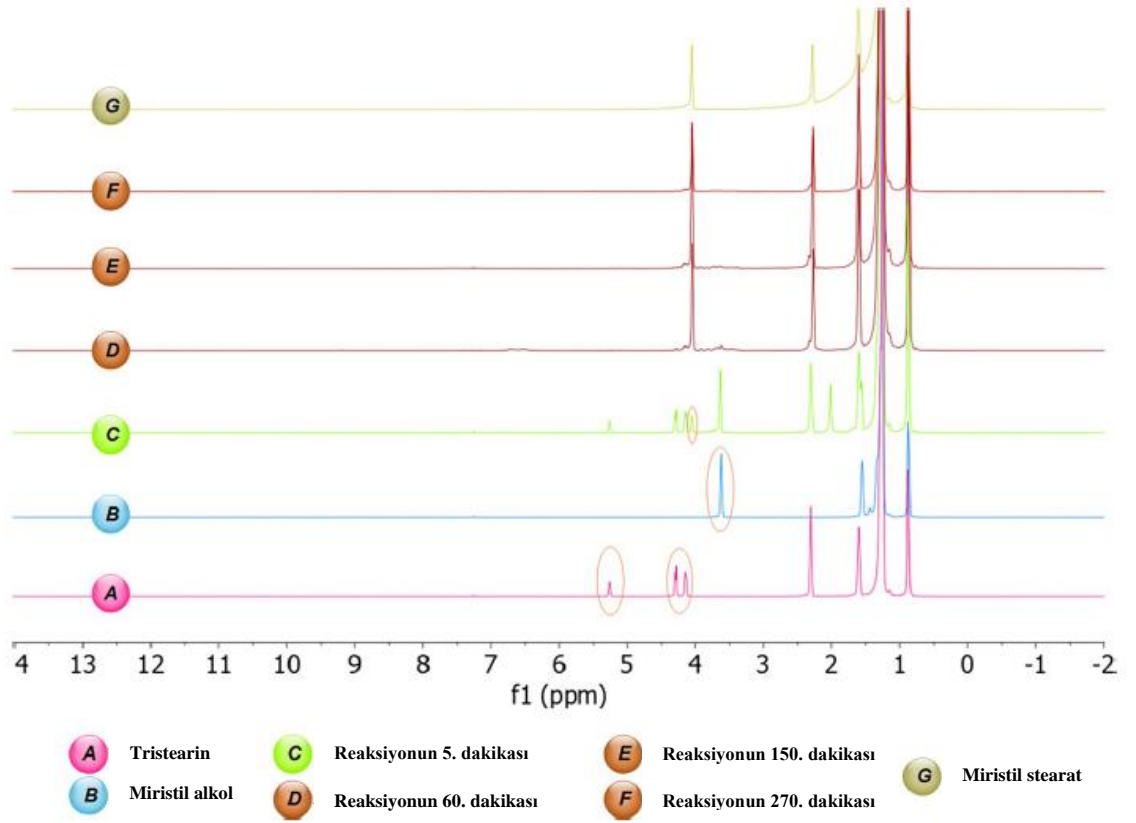
Yaklaşık olarak 100 gram trimiristin satın alabilmek için günümüz dolar kuru itibariyle ortalama 1000 liradan fazla bir maliyetle karşılaşılmaktadır. Fakat muskat cevizinden elde edilen trimiristin için; 1 kg muskattan yaklaşık 300 gram kadar trimiristin elde edilmektedir. Piyasada satılan muskat cevizinin 1 kilosu 100 liradan alıcı bulmaktadır. Geliştirilen bu yöntemle birlikte 300 gram trimiristin 100 liraya mal edilmektedir. 100 gram trimiristin için ise 30 lira gibi bir maliyetle karşılaşılmaktadır. Bu proses içerisinde kullanılan çözücü ve enerji maksimum miktarlarda hesaplandığında, 100 gram trimiristin için 100 lira gibi bir maliyetle karşılaşılmaktadır. Ticari olarak 100 gramı 1000 liraya satılan bu ürünü 100 gramı 100 liraya mal edilerek 10 kat bir tasarruf sağlanmaktadır.

Tiya-vaks esterlerinin sentezi için reaksiyon koşullarının optimize edilmesi ve gerekli katalizör miktarına karar verilmesi amacıyla referans reaksiyon olarak tristearin ile miristil alkolün transesterifikasyon reaksiyonu yapılmıştır (Şekil 4.14). Böylece tiya-alkoller ile trigliseritlerin transesterifikasyon reaksiyonu için gerekli koşullar belirlenmiştir.



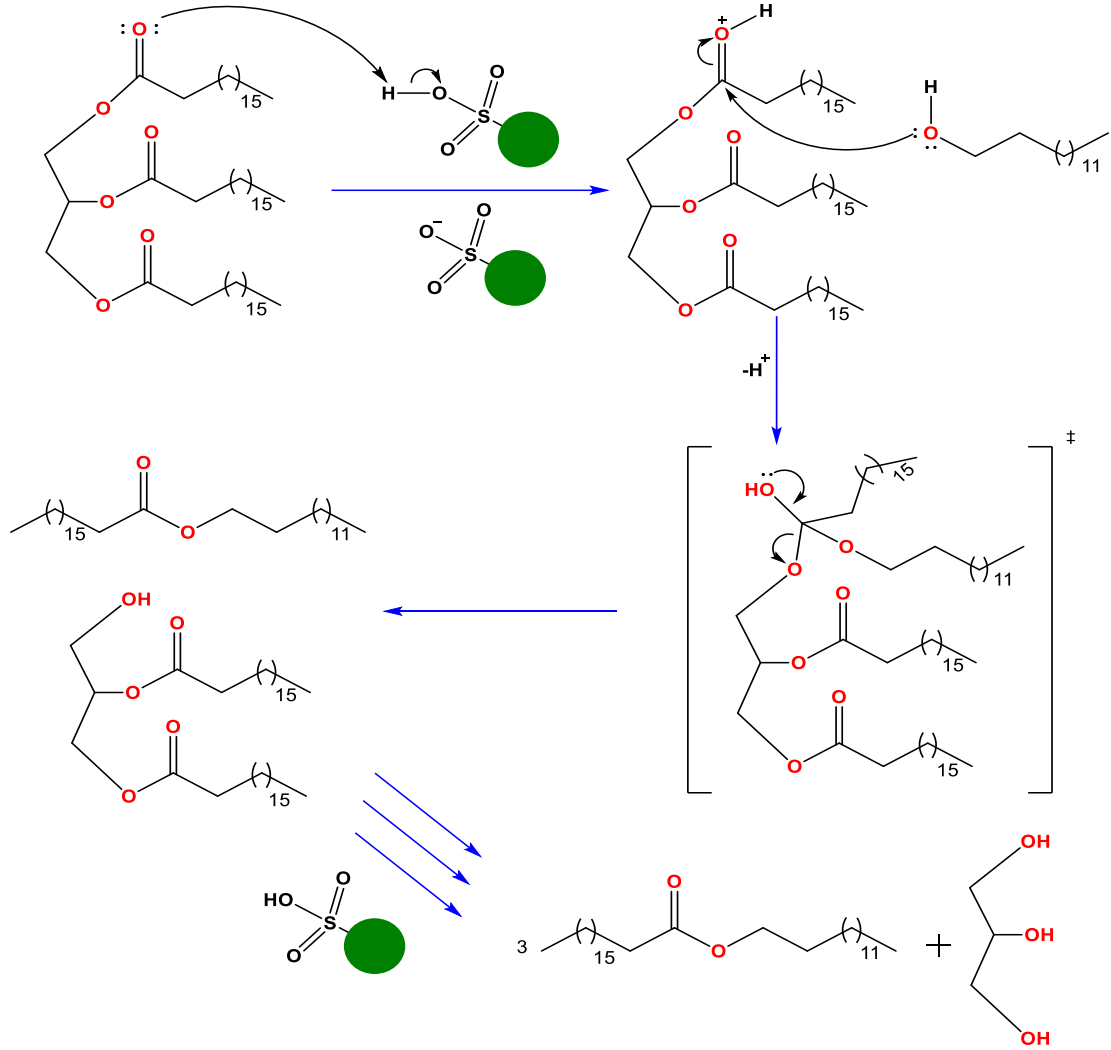
Şekil 4.14. Model transesterifikasyon reaksiyonu

Model reaksiyonda miristil stearat sentezi için, yağ banyosu 110 °C'ye ayarlandı. 50 mL tek boyunlu reaksiyon balonu içerisine sırasıyla 1:3 mol oranında tristearin ve miristil alkol ilave edilerek, farklı mol oranlarında katalizör ile çözücüsüz ortamda 4,5 saat boyunca karıştırıldı. Gerçekleştirilen reaksiyonun ilerleyişi 1H NMR spektroskopik yöntemi ile takip edildi. Buna göre, Şekil 4.14'te verilen reaksiyon koşulları altında transesterifikasyon reaksiyonu hızla başlamakta ve miristil stearatın yapısındaki $-CH_2O$ grubunun protonlarına ait karakteristik pik, reaksiyonun ilk 5 dakikasında ortaya çıkmaktadır. Başlangıç maddelerine ve sentezlenen estere ait karakteristik pikler Şekil 4.15'te verilen spektrumlarda işaretlenmiştir. Başlangıç maddelerinin (tristearin ve miristil alkol) 4,5 saat sonunda tamamen tükendiği görülmüştür ve reaksiyon sona erdirilmiştir.



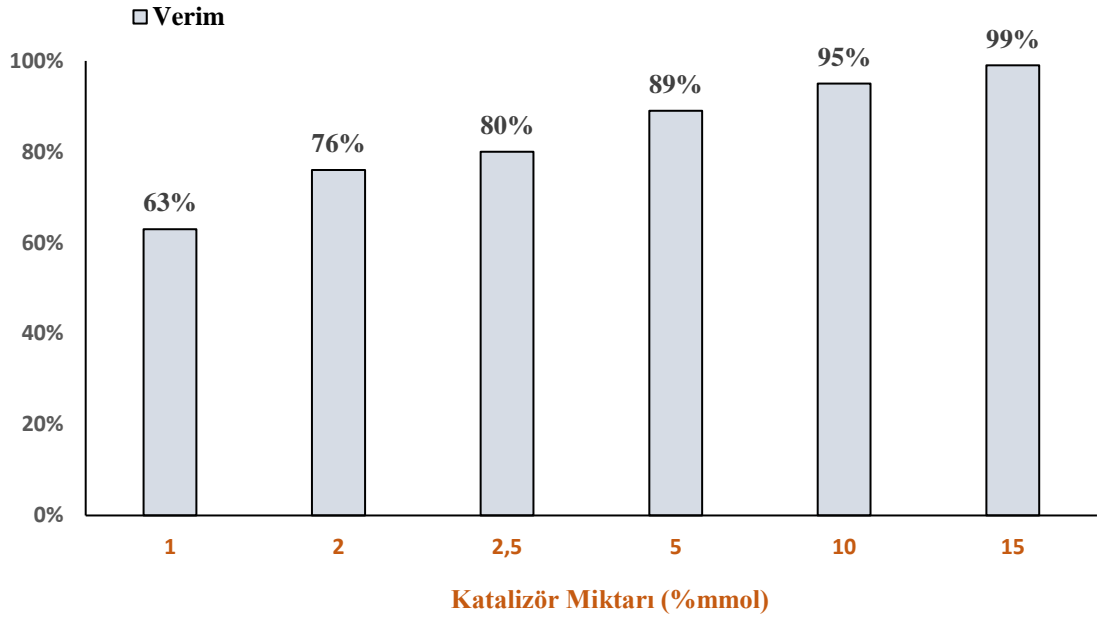
Şekil 4.15. Transesterifikasyon reaksiyonu ilerlemesinin ^1H NMR ile takibi (Yıldırım ve ark. 2020)

Model reaksiyona ait mekanizma Şekil 4.16'da verilmiştir. Genel olarak asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarına benzer şekilde, trigliseritlerin karbonil grubunda yer alan oksijen atomunun elektron çifti katalizör protonuna atak yapmasıyla reaksiyon başlamaktadır. Güçlü bir elektrofil haline gelen karbonil grubuna, alkolde yer alan oksijen atomunun elektron çifti saldırısı ile reaksiyon devam eder. Daha sonra meydana gelen kararsız ara ürün bir mol vaks-esteri oluşturacak şekilde düzenlenir. Transesterifikasyon reaksiyonunda bu adımlar iki defa daha tekrar ederek, toplamda üç mol vaks-esteri ve bir mol gliserol oluşur.



Şekil 4.16. Transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması

Model transesterifikasyon reaksiyonunda son olarak, katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Katalizör miktarı %1-15 mmol oranlarında alınarak reaksiyonlar yapılmıştır. Buna göre Şekil 4.17’de verildiği gibi, katalizör miktarının artırılması ester verimi üzerinde düzenli bir artışa neden olmuştur. Katalizör miktarının %15 mmol olarak belirlendiği reaksiyonda %99 oranında maksimum ester verimine ulaşılmıştır. Katalizör miktarının düşük olması transesterifikasyon reaksiyonunun daha uzun sürmesine neden olmaktadır. Örnek olarak, aynı koşullarda %2,5 mmol katalizör miktarı ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanması 1 gece boyunca sürmektedir. Sonuç olarak %15 mmol optimum katalizör miktarı olarak belirlenmiş ve tiya-vaks esterleri bu miktara göre sentezlenmiştir.

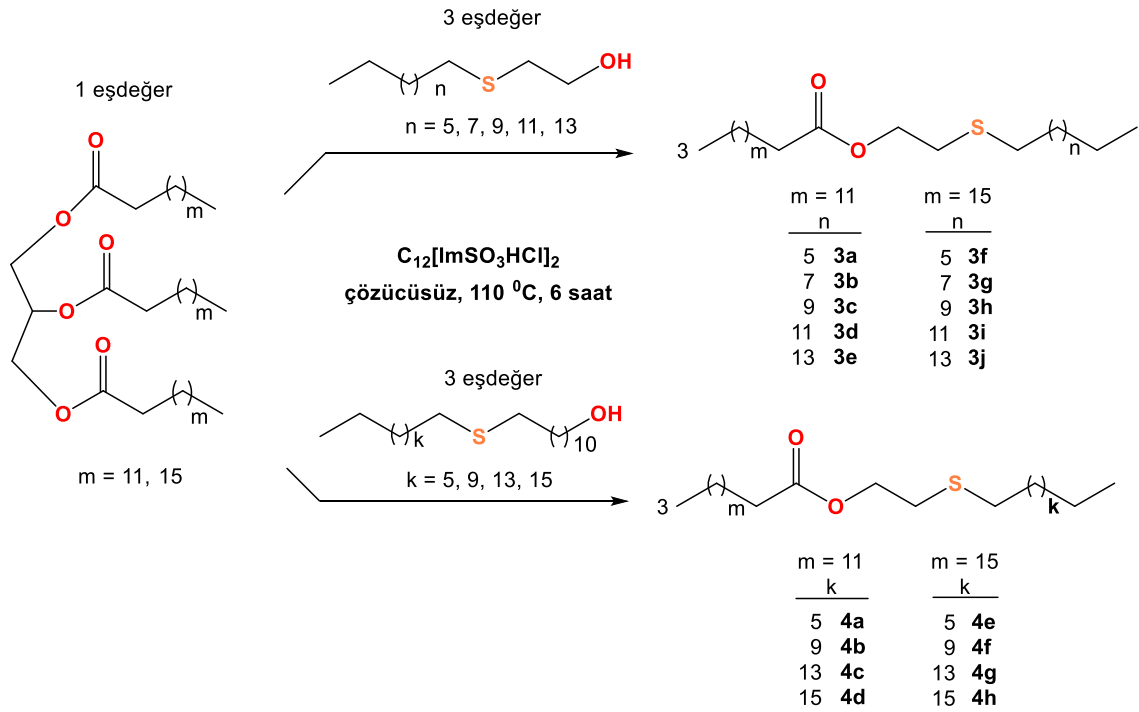


Şekil 4.17. Katalizör miktarının model reaksiyon üzerindeki etkisi

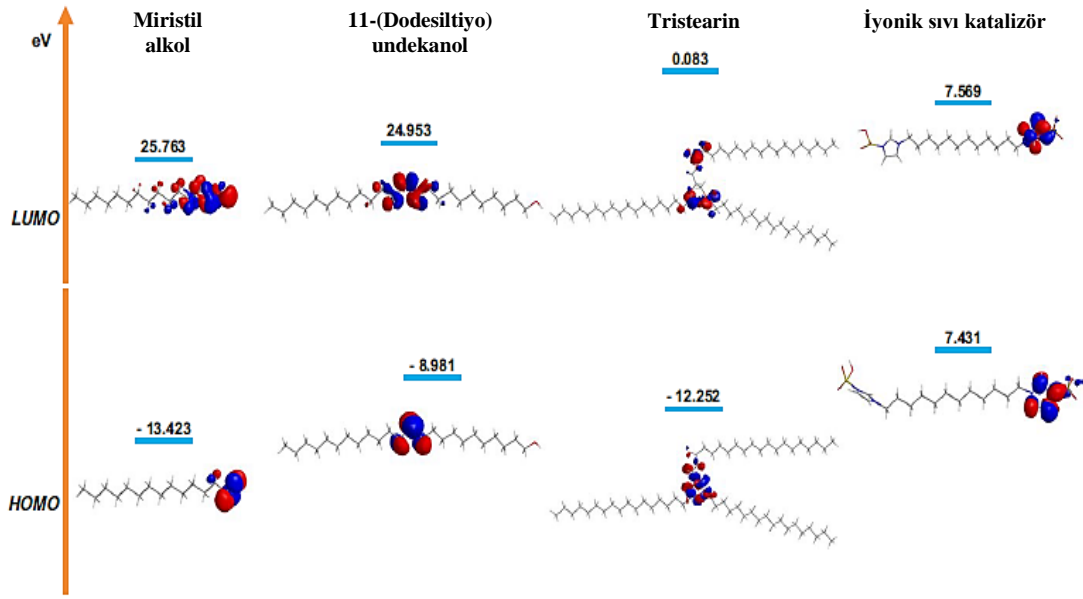
Model reaksiyon çalışmalarının tamamlanmasından sonra başlangıç maddeleri olarak trigliseritler ile tiya-alkoller kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.18). Tiya-alkollerle gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarının normal yağ alkollerine kıyasla daha yavaş ilerlediği görülmüştür. 6 saat sonunda ince tabaka kromatografisi analizi sonucu başlangıç maddelerinin tamamen tükendiği gözlenmiştir. Bu sebeple tiya-esterlerin sentezi için gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında optimum reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

Tiya-vaks esterlerinin oluşum hızı miristil stearata göre daha yavaş olmasının sebebi van der Waals itmesinin sebep olduğu sterik engel olduğu görülmektedir. Hacimli grupların oluşturduğu itmeler tiya-vaks esterlerinin sentezi için daha az elverişli bir reaksiyon ortamı sunmakla birlikte reaksiyon süresini uzatmaktadır. Buna göre, miristil alkol ve 11-(dodesiltiyo)undekanolün sterik enerjileri sırasıyla 9,3402 ve 16,8154 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süresine ilişkin bazı yorumlar teorik hesaplamalarla desteklenen asit-baz etkileşimleri ile yapılabilir. Bu amaçla, Chem3D programı ile MM2 kuvvet alan modu kullanılarak moleküllerin geometrik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.19'da transesterifikasyon reaksiyonlarında yer alan reaktiflerin ve

iyonik sıvı katalizörün, en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) enerji seviyeleri hesaplanarak optimize edilen geometrilerine göre verilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonları sırasında alkol molekülleri iyonik sıvı katalizör ile zayıf asit-baz etkileşimlerine girerek nükleofilik özelliklerini düşürmektedir. Hesaplanan verilere bakıldığında, $\text{HOMO}_{\text{dodesiltiyu undekanol}} - \text{LUMO}_{\text{iyonik sıvı katalizör}}$ arasındaki enerji farkının (1,412 eV), $\text{HOMO}_{\text{miristil alkol}} - \text{LUMO}_{\text{iyonik sıvı katalizör}}$ arasındaki enerji farkından (5,853 eV) daha düşük olduğu görülmüştür. Sonuç olarak tiya-alkolün nükleofil gücünün miristil alkole göre daha düşük olduğu ve bu sebeple reaksiyon hızının da düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.18. Tiya-vaks esterlerinin sentez prosedürü



Şekil 4.19. Sentezde kullanılan maddelere ait HOMO-LUMO enerjileri (Yıldırım ve ark. 2020)

Uzun zincirli tiya-alkoller ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında maksimum verim elde edebilmek için -OH fonksiyonel grubu S atomundan iki karbondan fazla uzaklıkta bulunmalıdır. Bulunmadığı takdirde reaksiyon sırasında oluşan üç üyeli halkalı sülfonyum ara ürünü aşırı reaktivitesi nedeniyle yüksek ester verimi oluşumunu engellemektedir. Bu sebeple çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan alkiltiyo-etanollerin ve alkiltiyo-undekanollerin transesterifikasyon reaksiyonları ayrı şekilde incelenmelidir. Sentezleri gerçekleştirilen tiya-vaks esterleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Transesterifikasyon prosedürü ile sentezlenen tiya-vaks esterleri

Giriş	Tiya-vaks ester	Verim (%)^a	Erime Noktası (°C)^b
3a	2-(Oktiltiyo)etil miristat	Bozunma ürünü	-
3b	2-(Desiltiyo)etil miristat	Bozunma ürünü	-
3c	2-(Dodesiltiyo)etil miristat	Bozunma ürünü	-
3d	2-(Tetradesiltiyo)etil miristat	99 ^c	46,6-47,8
3e	2-(Hekzadesiltiyo)etil miristat	99 ^c	56-57
3f	2-(Oktiltiyo)etil stearat	Bozunma ürünü	-
3g	2-(Desiltiyo)etil stearat	Bozunma ürünü	-
3h	2-(Dodesiltiyo)etil stearat	Bozunma ürünü	-
3i	2-(Tetradesiltiyo)etil stearat	95 ^c	58-59
3j	2-(Hekzadesiltiyo)etil stearat	93 ^c	52,3-53,9
4a	11-(Oktiltiyo)undesil miristat	83	44,2-45
4b	11-(Dodesiltiyo)undesil miristat	95	53-54
4c	11-(Hekzadesiltiyo)undesil miristat	93	61-62
4d	11-(Oktadesiltiyo)undesil miristat	93	63-64
4e	11-(Oktiltiyo)undesil stearat	87	48,5-49,5
4f	11-(Dodesiltiyo)undesil stearat	93	54,5-55,8
4g	11-(Hekzadesiltiyo)undesil stearat	95	63-64
4h	11-(Oktadesiltiyo)undesil stearat	99	65-66

^a Tiya-vaks esterlerinin ham verimleri

^b THF/MeOH karışımı ile kristallendirildikten sonra elde edilen tiya-vaks esterlerinin erime noktaları

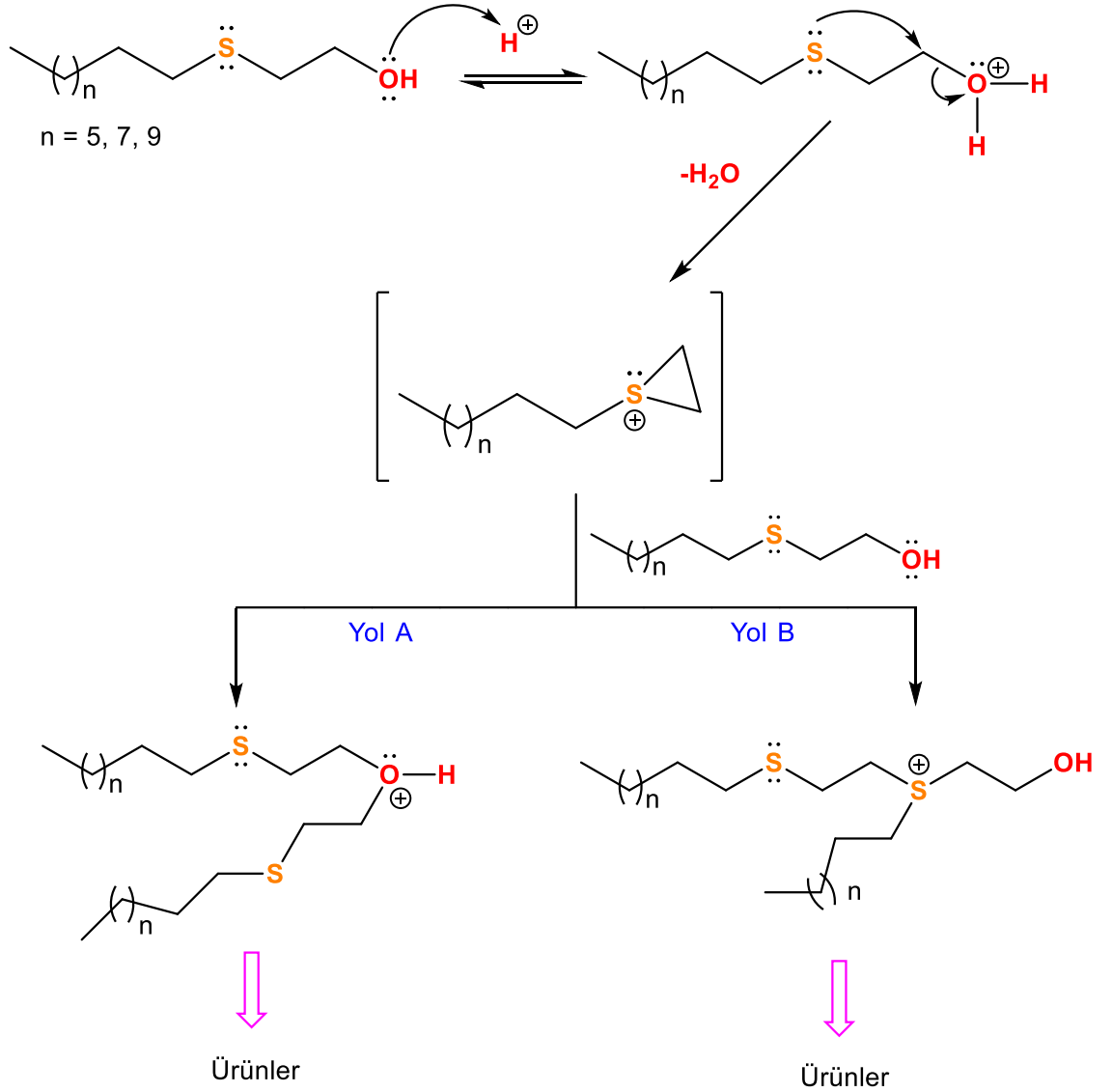
^c Analitik saflıkta elde edilememektedir

Uzun alkil zincirine sahip alkollerle gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında esterler yüksek verim ve yüksek saflıkta elde edilirken, kısa alkil zincirine sahip alkollerle yapılan reaksiyonlarda esterler çoğunlukla saf olarak elde edilememiş bunun yerine bozunma ürünleri oluşmuştur. İnce tabaka kromatografisi ile gerçekleştirilen analizlerde, başlangıç maddesi olan trigliseritlerin büyük ölçüde değişmeyerek reaksiyon karışımında bulunduğu görülmüştür.

Alkiltiyo-etanoller kullanılarak yapılan reaksiyonlarda olası yan ürünlere ait mekanizma Şekil 4.20'de verilmiştir (Yang ve ark. 1988, Bae ve Winemiller 2013, Mei-Ling ve ark. 2014). Verilen mekanizmaya göre, S atomunun moleküller arası nükleofilik saldırısı sonucu tiya-alkol molekülü üç üyeli halkalı sülfonyum iyonu ara ürününü meydana getirmiştir. Tiya-alkolün ambident nükleofil olarak davranması yani iki veya daha fazla saldırı gerçekleştirmesi sonucu iki ya da daha fazla ürün meydana gelmesi ile çok sayıda farklı izole edilemeyen ürün oluşmuştur.

3a, 3b, 3c, 3f, 3g ve 3h tiya-vaks esterlerinin sentezleri sırasında yan ürün oluşumunun fazla olması sebebiyle esterler reaksiyon ortamından izole edilememiştir. Diğer yandan **3d, 3e, 3i ve 3j** tiya-vaks esterleri önemli miktarda safsızlıkla beraber reaksiyon karışımından izole edilmiştir. İzolasyonu yapılan bu tiya-vaks esterleri içerdikleri safsızlıklara rağmen oldukça keskin erime noktaları göstermişlerdir. Proton içeren herhangi bir asit katalizörlüğünde de tiya-alkoller aynı davranışı göstermektedir. Bunun için yapılan deneme transesterifikasyon reaksiyonunda sülfürik asit katalizör olarak kullanılmıştır ve iyonik sıvı katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona benzer olarak bozunma ürünleri elde edilmiştir. Bu sebeple alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarının bu olumsuz davranışı iyonik sıvı katalizör ile ilişkilendirilmemiştir.

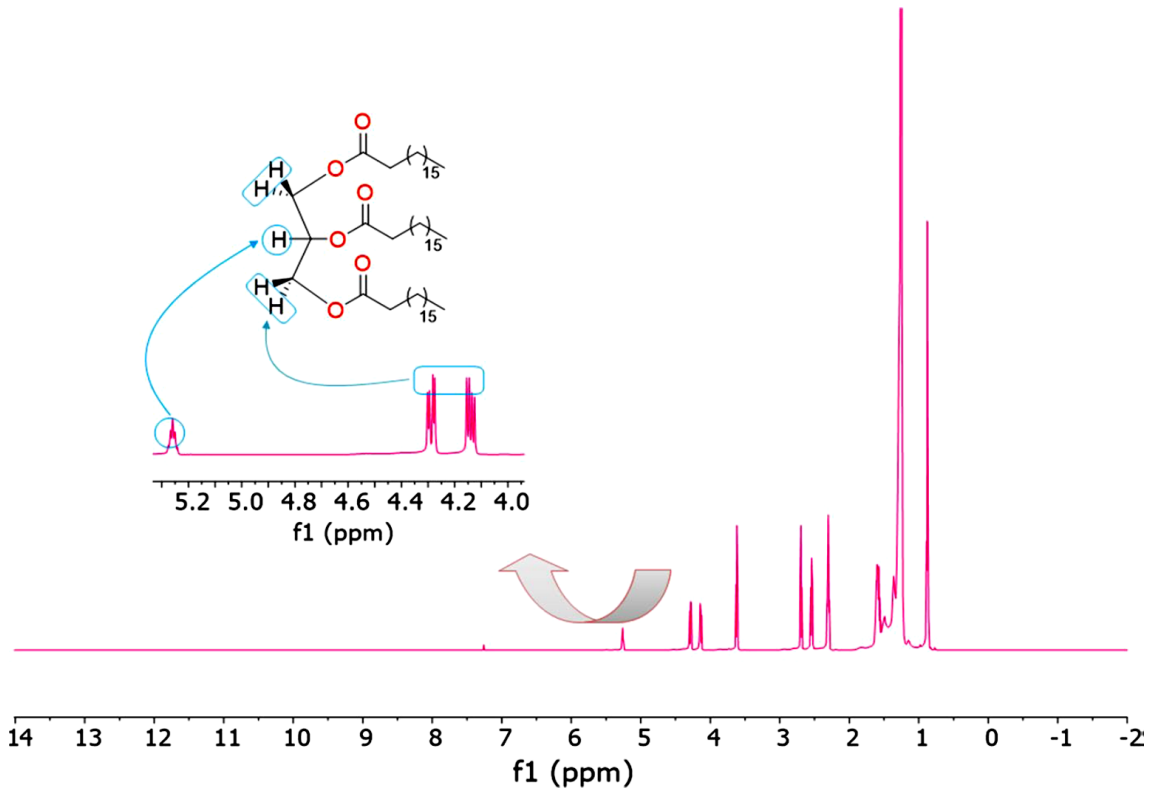
Yeşil kimyanın ilkelerine uygun olarak sentezlenen tiya-vaks esterlerinin reaksiyonu ve izolasyonu sırasında herhangi bir çözücü kullanılmamasıyla birlikte ürünlerin saflaştırılması için kristallendirme ve çökeltme gibi basit teknikler kullanılmıştır. Böylece oldukça zahmetli bir saflaştırma tekniği olan kolon kromatografisi kullanılmamış ve çözücü sarfiyatının önüne geçilmesi sağlanmıştır. Ancak çalışmada kullanılan saflaştırma tekniği ile alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda istenmeyen yan ürünlerin ve başlangıç maddelerinin karışımdan uzaklaştırılarak esterlerin izolasyonu oldukça zorlaşmıştır.



Şekil 4.20. Asit katalizörlüğünde alkiltiyo-etanolün bozunması

Transesterifikasyon reaksiyonlarında başlangıç maddesi olarak kullanılan trigliseritler, alkiltiyo-etanollerin halkalı sülfonyum tuzu oluşturması sebebiyle tamamen tükenmemiştir. Buna göre oluşan ara ve yan ürünlerin yapıları Şekil 4.20’de verildiği gibidir. Alkiltiyo-etanoller ile sentezlenen tiya-vaks esterlerinin NMR analizlerinde beklenmeyen ilave pikler bu yapıları doğrulamaktadır. Örnek olarak, Şekil 4.21’de verilen **3i** tiya-vaks esterinin 1H NMR spektrumu incelendiğinde, 4,49 ve 4,14 ppm’de iki adet dubletin dubleti pikleri ve 5,26 ppm’de görülen bir multipllet piki reaksiyona girmemiş olan tristearinin gliserol protonlarına aittir. ^{13}C NMR spektrumları da incelendiğinde bu duruma ait kanıtlara ulaşılmaktadır. Bu durumun ortadan kaldırılması

amacıyla yapılan çalışmada, alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen tiya-vaks esterlerinin sentezi için belirlenen optimum reaksiyon süresinin uzatılması diğer başlangıç maddesi olan trigliseritlerin tamamen tükenmesini sağlayamamıştır. Bu sorunla başa çıkılabilesinin yollarından biri yeşil kimyanın dışına çıkılarak 1:3 trigliserit/alkiltiyo- etanol mol oranının üzerine çıkılması yani 3 molden fazla alkol kullanılmasıdır. Sonuç olarak bu çalışmada oluşturulan prosedür alkiltiyo-etanoller için uygun olmayıp, alkiltiyo-undekanoller için uygun olduğu görülmüştür.

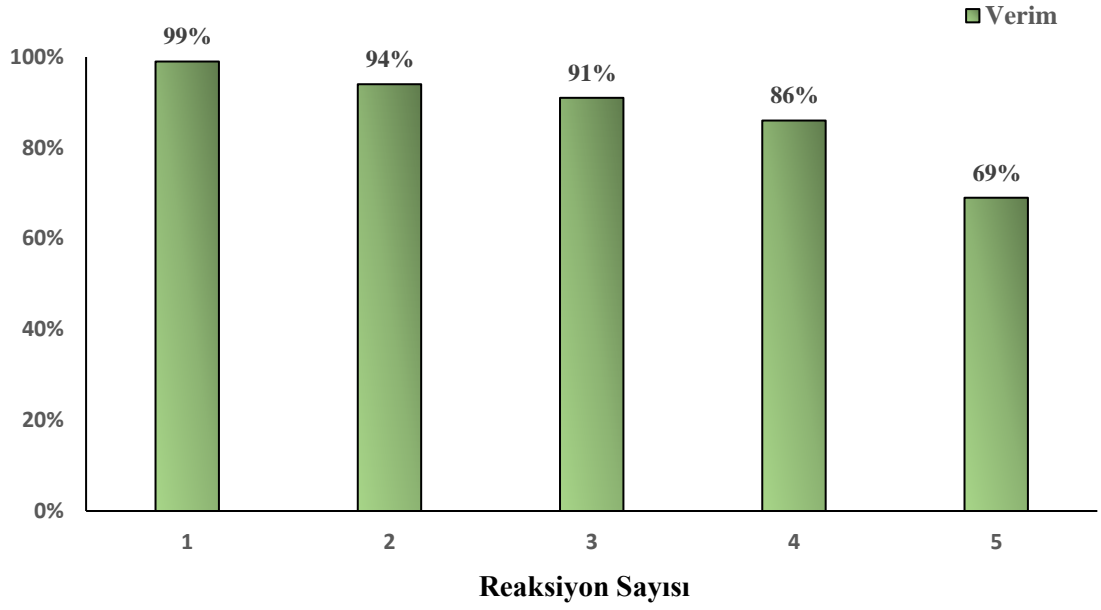


Şekil 4.21. Tiya-vaks esteri (3i)'ye ait ¹H NMR spektrumu (Yıldırım ve ark. 2020)

Endüstriyel ölçekli sentezlerde oluşturulan prosedürlerin verimli ve düşük maliyetli olması işletmelere büyük faydalar sağlamaktadır. Çalışmada sentezlenen iyonik sıvı katalizörün ve geliştirilen yöntemin büyük ölçekli transesterifikasyon prosesi için uygunluğu araştırılmıştır. Bunun için 13,5 gram trimiristin ile 24 gram 11-(hegzadesiltiyo)undekan-1-ol, %15 mmol iyonik sıvı katalizör varlığında yağ banyosu içerisinde 110 °C'de 6 saat boyunca reaksiyona alınmıştır. Sentezlenen 11-(hegzadesiltiyo)undesil tetradekanoat esteri %92 gibi oldukça yüksek bir verimle elde edilmiştir. Böylece bu prosedürün endüstriyel üretimler için de uygun olduğu ve

kristallendirme işlemine gerek duyulmadan kullanılabilceği görülmüştür. Bu sonuçlarla birlikte geliştirilen katalizör ve prosedür, büyük ölçekli transesterifikasyon reaksiyonları için başarı ile kullanılabilir.

Yeşil kimyaya olan katkının arttırılması için önemli parametrelerden biri de hem endüstriyel ölçekte hem de akademik çalışmalar için yapılan sentezlerde kullanılan katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu sebeple çalışmada sentezlenen ve tiya-vaks esterlerinin sentezlerinde kullanılan iyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için trimiristin ile 11-(hekzadesiltiyo)undekan-1-ol başlangıç maddeleri belirlenen prosedüre göre transesterifikasyon reaksiyonuna alınmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen 11-(hekzadesiltiyo)undesil tetradekanoat tiya-vaks esteri reaksiyon karışımından izole edilerek, THF/MeOH karışımı ile kristallendirilmiştir. Reaksiyon karışımındaki metanol evaporatör ile uçurularak elde edilen yağimsı kalıntı halindeki katalizör başka hiçbir işlem yapılmadan bir sonraki transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan sentezlerde kullanılan iyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliğine ilişkin veriler Şekil 4.22’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katalizörün aktivitesinde ciddi bir kayıp yaşanmadan transesterifikasyon reaksiyonlarında dört defa kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Ancak dördüncü kullanım sonrasında ester veriminde önemli ölçüde düşüş gözlenmiştir. Bu verim düşüşünün ana sebebi, reaksiyon karışımında yer alan reaktifler ile katalizörün asit-baz etkileşimleri sonucu katalitik etkisinin azalmasıdır. Bir diğer yorum ise tiya-vaks esterlerinin izolasyonu için kullanılan metanolün katalizörde bozunmaya neden olmasıdır.



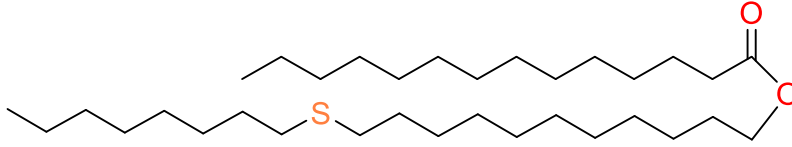
Şekil 4.22. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizörün tekrar kullanılabilirliği

4.5. Tiya-vaks Esterlerinin Yapı Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen tiya-vaks esterlerinin yapıları FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Başlangıç maddesi olarak kullanılan alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında bozunma ürünleri meydana geldiğinden yapı analizleri detaylı olarak gerçekleştirilememiştir. Başlangıç maddesi olarak alkiltiyo-undekanollerin kullanıldığı tiya-vaks esterleri THF/MeOH karışımı ile kristallendirildikten sonra spektroskopik saflıkta oldukları görülmüş ve yapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

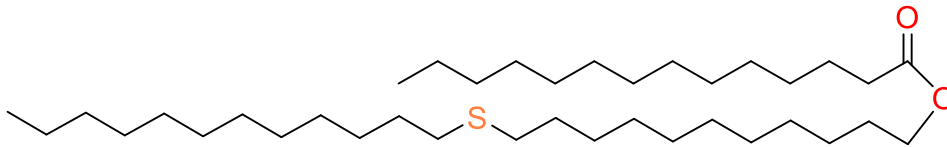
Alkiltiyo-undekanoller kullanılarak sentezlenen tiya-vaks esterlerine ait yapı karakterizasyon çalışmaları başarı ile tamamlanmıştır. Bu tiya-vaks esterlerine ait FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elementel analiz, erime noktası ve fiziksel özelliklerine ilişkin veriler aşağıda verilmiştir. Ayrıca alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen bazı sentez ürünlerine ait (**3d**, **3e**, **3i**, **3j**) spektrumlar ve sentezlenen diğer tiya-vaks esterlerine ait spektrumlar ise EK-1'de verilmiştir.

11-(Oktiltiyo)undesil miristat (4a)



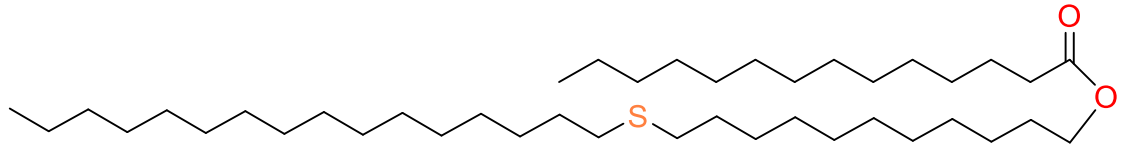
Beyaz kristal katı, erime noktası: 44,2-45 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2848, 1738, 1464, 1173, 1100, 721 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 36H, 18 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.96, 64.35, 34.39, 32.19, 32.18, 31.90, 31.80, 29.72, 29.66, 29.63, 29.58, 29.48, 29.45, 29.33, 29.25, 29.23, 29.22, 29.21, 29.18, 29.14, 28.95, 28.93, 28.64, 25.91, 25.01, 22.66, 22.63, 14.08, 14.06; $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (526.95): C 75.22, H 12.63, S 6.08. Bulunan: C 75.19, H 12.62, S 6.05.

11-(Dodesiltiyo)undesil miristat (4b)



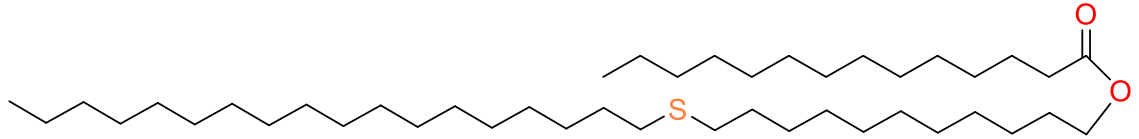
Beyaz kristal katı, erime noktası: 53-54 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1737, 1464, 1173, 1100, 721 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 44H, 22 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.35, 34.40, 32.18, 31.90, 29.73, 29.66, 29.64, 29.63, 29.61, 29.59, 29.52, 29.48, 29.46, 29.33, 29.25, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.64, 25.92, 25.01, 22.66, 14.08; $\text{C}_{37}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (583.06): C 76.22, H 12.79, S 6.08. Bulunan: C 76.19, H 12.83, S 6.11.

11-(Hekzadesiltiyo)undesil miristat (4c)



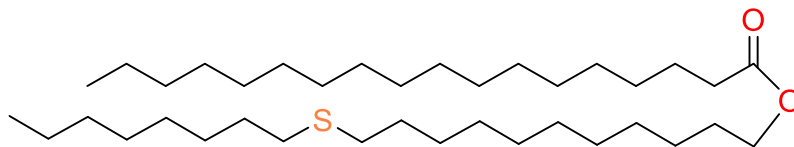
Beyaz kristal katı, erime noktası: 61-62 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1735, 1464, 1174, 720 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 52H, 26 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.35, 34.40, 32.20, 32.19, 31.91, 29.73, 29.67, 29.66, 29.64, 29.59, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.65, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{41}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (639.17): C 77.05, H 12.93, S 5.02. Bulunan: C 77.01, H 12.89, S 5.05.

11-(Oktadesiltiyo)undesil miristat (4d)



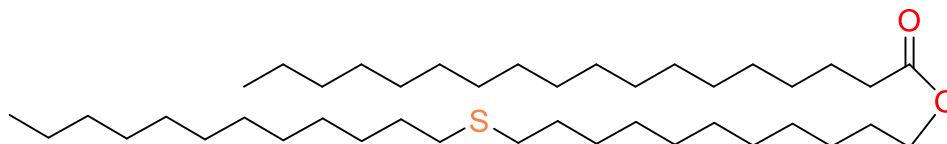
Beyaz kristal katı, erime noktası: 63-64 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1735, 1464, 1174, 720 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 56H, 28 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.35, 34.40, 32.20, 32.19, 31.91, 29.73, 29.68, 29.66, 29.64, 29.63, 29.60, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.65, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{43}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (666.63): C 77.41, H 12.99, S 4.81. Bulunan: C 77.39, H 13.01, S 4.86.

11-(Oktiltiyo)undesil stearat (4e)



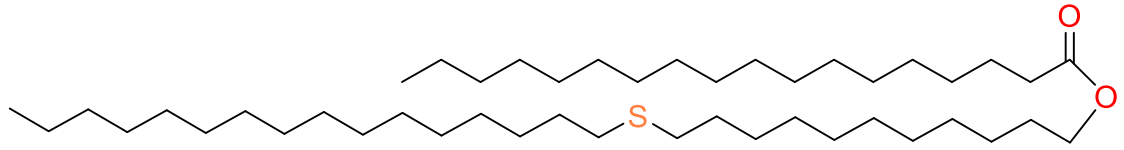
Beyaz kristal katı, erime noktası: 48,5-49,5 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1735, 1464, 1174, 721 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 44H, 22 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.35, 34.40, 32.19, 32.18, 31.91, 31.81, 29.73, 29.72, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.48, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 22.63, 14.09, 14.06; $\text{C}_{37}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (583.06): C 76.22, H 12.79, S 5.50. Bulunan: C 76.19, H 12.81, S 5.55.

11-(Dodesiltiyo)undesil stearat (4f)



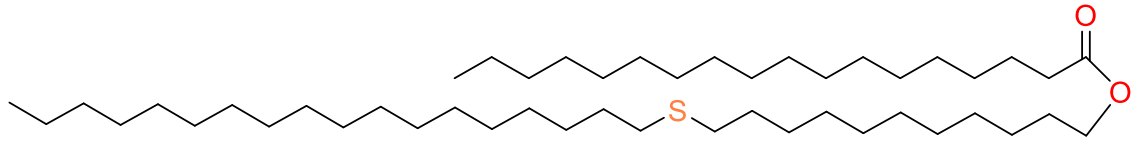
Beyaz kristal katı, erime noktası: 54,5-55,8 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1736, 1462, 1175, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 52H, 26 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.35, 34.40, 32.19, 32.18, 31.91, 31.90, 29.73, 29.68, 29.66, 29.64, 29.62, 29.59, 29.52, 29.49, 29.46, 29.34, 29.33, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.65, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{41}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (639.17): C 77.05, H 12.93, S 5.02. Bulunan: C 77.01, H 12.89, S 4.98.

11-(Hekzadesiltiyo)undesil stearat (4g)



Beyaz kristal katı, erime noktası: 63-64 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2916, 2849, 1735, 1463, 1174, 720 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 60H, 30 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.36, 34.40, 32.20, 32.19, 31.91, 29.73, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.65, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{45}\text{H}_{90}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (695.27): C 77.74, H 13.05, S 4.61. Bulunan: C 77.70, H 13.09, S 4.58.

11-(Oktadesiltiyo)undesil stearat (4h)

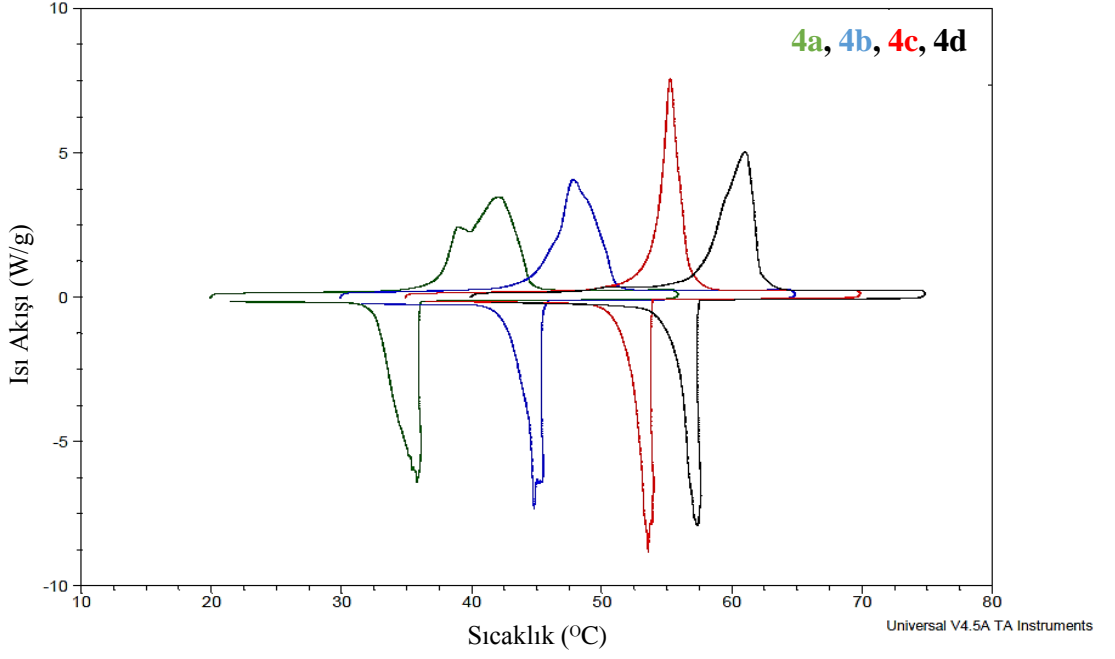


Beyaz kristal katı, erime noktası: 65-66 °C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2918, 2849, 1733, 1461, 1171, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.62-1.54 (*m*, 10H, 5 x CH_2), 1.36 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 3 x CH_2), 1.29-1.25 (*m*, 64H, 32 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.36, 34.40, 32.20, 32.19, 31.91, 29.73, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.53, 29.49, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.23, 29.15, 28.95, 28.94, 28.65, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{47}\text{H}_{94}\text{O}_2\text{S}$ için hesaplanan (723.33): C 78.04, H 13.10, S 4.43. Bulunan: C 78.01, H 13.09, S 4.39.

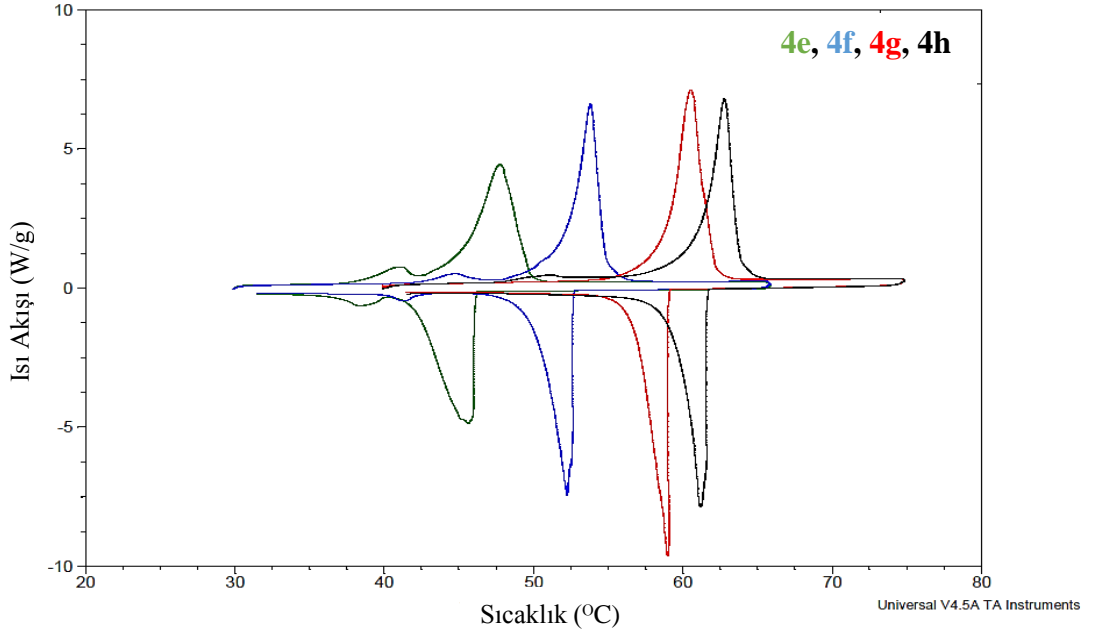
4.6. Tiya-vaks Esterlerinin Termal Analizi

Trigliserit ve alkiltiyo-dekanol başlangıç maddeleri ile çözücüsüz ortamda iyonik sıvı katalizör kullanılarak gerçekleştirilen sentezler ve yapı karakterizasyon çalışmaları sonucunda tiya-vaks esterlerinin yüksek saflıkta olduğu görülmüştür. Bu maddelerin termal enerjinin depo edilmesi amacıyla faz değiştirici madde olarak kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır. Bu bağlamda tiya-vaks esterlerinin termal özelliklerinin ortaya konulması amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. TA Instruments Q200 DSC cihazı kullanılan analizlerde yapılan ölçümler inert azot ortamında gerçekleştirilmiştir. 5 °C/dak soğutma ve ısıtma hızı ve 50 mL/dak akış hızında analizler yapılmıştır.

Isı akış eğrilerinin türevlerinin alınması ile tiya-vaks esterlerinin erime ve donma sıcaklıkları ile bu sıcaklıklara ait entalpi değerleri bulunabilmektedir. Tiya-vaks esterlerine ait türev grafiğinde yer alan başlangıç ve bitiş noktaları tespit edilir ve tespit edilen bu noktalar orjinal türev grafiğinde işaretlenir. Orjinal türev grafiğinde işaretlenen bu noktaların oluşturduğu eğrinin alt kısmındaki alan bilgisayar yardımıyla hesaplanır. Analizi gerçekleştirilen numunelere ait birim kütledeki entalpinin bulunması için bilgisayar ile hesaplanan ısı akış eğrisinin altında kalan alan, numunelerin kütlelerine bölünür. Faz değişim sıcaklığına ait veriler x ekseninde gösterilir. Faz değişiminin başladığı andaki en yüksek eğime ait teğetin kesişim noktasını gösteren değer onset sıcaklığı olarak gösterilir. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te tiya-vaks esterlerine ait DSC grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.23. Tiya vaks esterlerinin (4a, 4b, 4c, 4d) sıcaklığa karşı ısı akış grafiği



Şekil 4.24. Tiya vaks esterlerinin (4e, 4f, 4g, 4h) sıcaklığa karşı ısı akış grafiği

Tiya-vaks esterlerine ait DSC grafikleri incelendiğinde, maddelerin zincir uzunluklarına bağlı olarak ana erime piki öncesinde katı faz geçişi gösterdikleri görülmektedir. Donma sırasında ise bu katı faz geçişleri donma piki içerisinde veya donma piki sonrasında görülmektedir. Grafiklere göre maddelerin hiçbir şekilde aşırı soğuma davranışı

sergilememesi bu maddelerin termal enerji depolama amacıyla faz değiştirici madde olarak kullanılmaları için uygun olduklarını göstermektedir. Sharma ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmaya göre FDM'lerin aşırı soğuma davranışı göstermemesi yapılacak olan uygulamalar için en önemli parametrelerden biridir. Bu bağlamda sentezlenen tiya-vaks esterleri FDM uygulamaları için önemli bir avantaja sahiptir (Sharma ve ark. 2009).

Maddelerin erime ve donma davranışlarının tek bir ana pikte gerçekleşmesi, üzerlerinde depo etkileri ısıyı tek seferde ortama vermelerine olanak sağlamaktadır. Aynı durum ters yönde ısı alışverişi için de geçerlidir. Tiya-vaks esterlerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelgede verilen değerlerden hareketle sentezlenen tiya-vaks esterlerinin 37-62 °C arasında erime noktalarına sahip olduğu ve erime entalpilerinin 170 kJ/kg değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Tiya-vaks esterlerinde kullanılan başlangıç maddeleri trigliseritlerin ve tiya-alkollerin karbon sayısındaki artış entalpi değerlerinin de artmasına neden olmaktadır. Bu değerler, aşırı soğuma davranışı göstermeyen tiya-vaks esterlerinin düşük sıcaklıkta termal enerji depolama uygulamaları için rahatlıkla kullanılabilirlerini göstermektedir.

Çizelge 4.5. Tiya-vaks esterlerinin DSC değerleri

Tiya-vaks ester	Kapalı Formül	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)
4a	C ₃₃ H ₆₆ O ₂ S	37,54	192,1
4b	C ₃₇ H ₇₄ O ₂ S	46,02	173,2
4c	C ₄₁ H ₈₂ O ₂ S	54,10	196,8
4d	C ₄₃ H ₈₆ O ₂ S	57,57	205,3
4e	C ₃₇ H ₇₄ O ₂ S	45,10	189,9
4f	C ₄₁ H ₈₂ O ₂ S	52,19	199,2
4g	C ₄₅ H ₉₀ O ₂ S	58,84	204,9
4h	C ₄₇ H ₉₄ O ₂ S	61,18	202,0

Yağ asitlerinin alkoller ile sentez ürünleri olan uzun zincirli yağ asidi esterleri son dönemde araştırmacılar tarafından incelenmeye başlamış ve bu maddeler termal ve kimyasal özellikleri itibariyle organik FDM olarak literatüre sunulmuştur. Uzun zincirli yağ asidi esterleri üzerine araştırmalar incelendiğinde bu maddelerin kimyasal ve termal

kararlılıkları, yüksek sayıda termal döngü sonrası termal özelliklerini sürdürebilmeleri, erime-donma noktaları arasındaki düşük sıcaklık farkı ve yüksek faz geçiş entalpileri ile diğer organik FDM'lere göre daha avantajlı bir madde grubunun temsil ettikleri görülmüştür. Yapılan bir araştırmada; 1-tetradekanol, 1-hekzadekanol ve 1-oktadekanol ile 1-dodekanoik asit ve 1-eikozanoik asit başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenen uzun zincirli esterlerin, 29-65 °C arasında faz geçiş sıcaklıklarına ve 186-227 kJ/kg arasında faz geçiş entalpilerine sahip olduğu görülmüştür. Uzun zincirli dikarboksilik asitler kullanılarak sentezlenen esterler de termal ve kimyasal özellikleri bakımından organik FDM olarak kullanılabilir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, dekandioik asit, dodekandioik asit ve tetradekandioik asit ile 1-tetradekanol başlangıç maddeleriyle sentezlenen diesterlerin, kimyasal ve termal kararlılıklarının yüksek olduğu, çok sayıda termal döngü sonrasında termal özelliklerini sürdürebildikleri görülmüştür. Sentezlenen diesterlerin 50-58 °C arasında değişen faz geçiş sıcaklıkları ve 200 kJ/kg entalpi değerleri ile uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir malzemeler oldukları görülmüştür (Aydın ve Okutan 2011a,b, Aydın 2012, Aydın ve Aydın 2012, Aydın 2013).

Potansiyel yeni bir sınıf faz değiştirici madde olarak literatüre sunulan tiya-vaks esterlerinin, mevcut monoester ve diesterlerle paralel özellikle oldukları çalışmada yapılan kapsamlı analizler sonucunda görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda yüksek entalpi değeri göstermeleri organik FDM'ler içerisinde sentezlenen tiya-vaks esterlerini değerli kılmaktadır. Öte yandan bu esterlerin korozif olmamaları ve aşırı soğuma göstermemeleri gibi özellikleriyle, organik FDM'ler sınıfı için önemli olan parametreleri karşılamaktadırlar.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, dünyada giderek artan enerji ihtiyacına karşılık alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarından verimli şekilde yararlanabilmek amacıyla termal enerjinin depo edilmesi için kullanılan organik faz değiştirici maddelerin (diesterler ve tiya-vaks esterleri) çevreci sentezi ve karakterizasyonu üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Diesterlerle ilgili çalışmaların sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Faz değiştirici maddeler içerisinde büyük potansiyele ve önemli özelliklere sahip olduğu bilinen uzun zincirli diesterler, uzun zincirli dikarboksilik asitler ile yağ alkollerini veya kolesterol başlangıç maddeleri 1:2 asit/alkol mol oranında kullanılarak çözücüsüz ortamda Brønsted asidi iyonik sıvı katalizörü varlığında çevreci bir prosedürle oluşturulan esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları ile oldukça yüksek saflık ve verimlerde sentezlenmiştir. Geliştirilen prosedürün esterifikasyon reaksiyonları için daha uygun olduğu görülmüştür.
- Diesterlerin saflaştırılması için zahmetli yöntemler kullanılmayıp, kristallendirme gibi basit ve etkili bir yöntem kullanılmıştır. Ürünler kristallendirildikten sonra bile oldukça yüksek verimlerle elde edilmiştir. Bu işlem ile birlikte ürünlerin spektroskopik analizleri için yeterli saflıkta oldukları görülmüştür. Kristallendirme işlemi ile kolon kromatografisi gibi çözücü sarfiyatının yüksek olduğu yöntemler kullanılmamış, iyonik sıvı katalizör kullanımı ile esterifikasyon reaksiyonunda oluşan suyun Dean-Stark aparatı ile uzaklaştırılması gibi ek cihaz kullanımına gerek kalmamıştır.
- Sentezlenen diesterlerin molekül yapı karakterizasyonlarına ilişkin analizler başarı ile tamamlanmıştır. FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analizler sonucu sentezlenen maddelerin yüksek saflıkta olduğu belirlenerek kimyasal yapıları doğrulanmıştır.
- Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan iyonik sıvı katalizörün geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucu kristallendirme işleminden sonra reaksiyon karışımından kolay bir yöntemle izole edilen katalizörün, bir sonraki

reaksiyonda aynı koşullar altında üç kullanım için uygun olduğu ve üçüncü kullanımdan sonra katalizör etkinliğinin azaldığı görülmüştür.

- Geliştirilen prosedürün ve katalizörün endüstriyel kullanıma uygunluğunun araştırılması amacıyla büyük ölçekli sentez çalışması gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullar altında gerçekleştirilen reaksiyonda %81 gibi yüksek bir verimle ester elde edilmiştir. Bu sonuca göre belirlenen reaksiyon koşullarının ve kullanılan katalizörün büyük ölçekli sentezler için uygun olduğu görülmüştür.

Brønsted asidi iyonik sıvı katalizör ile ilgili çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- İyonik sıvılar kullanılarak gerçekleştirilen farklı organik sentezlerde çözücü kullanımının önüne geçilerek yeşil kimyaya büyük katkılar sağlanmaktadır. Son yıllarda imidazol halkasına sahip ve sülfonik asit grubu içeren iyonik sıvı katalizörler ile verimli prosedürler oluşturulmuştur. Bu bağlamda literatürde daha önce sunulmamış olan iki imidazol halkası ve iki halkada da sülfonik asit grubu içeren uzun zincirli dikatyonik bis-imidazol iyonik sıvı katalizörü etkili bir yöntem ile sentezlenmiştir.
- Tiya-vaks esterlerinin sentezi için transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılacak olan iyonik sıvı katalizörün yapı karakterizasyonu; FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre sentezlenen iyonik sıvı katalizörün yüksek saflıkta olduğu belirlenerek molekül yapısı doğrulanmıştır.
- Transesterifikasyon reaksiyonu için önemli bir parametre olan asitlik kuvvetine bağlı katalitik etkinin araştırılması için sentezlenen iyonik sıvı katalizörün asitlik kuvveti değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre katalizörün güçlü bir asidik karaktere sahip olduğu bulunmuştur.

Tiya-vaks esterleriyle ilgili çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Çalışma içerisinde sentezlenen iyonik sıvı katalizörün katalitik etkisinin ve transesterifikasyon reaksiyonu için gerekli koşulların belirlenmesi amacıyla model reaksiyon çalışmaları başarı ile tamamlanarak, gerekli katalizör miktarı ve reaksiyon koşulları belirlenmiştir.
- Organik faz değiştirici maddeler için yeni bir sınıf olarak önerilen tiya-vaks esterleri, trigliseritler ile tiya-alkoller (alkiltiyo-undekanoller) başlangıç maddeleri sırasıyla 1:3 mol oranında kullanılarak çözücüsüz ortamda yeni sentezlenen Brønsted asidi iyonik sıvı katalizör varlığında çevreci bir prosedür takip edilerek transesterifikasyon reaksiyonlarıyla oldukça yüksek saflık ve verimlerle sentezlenmiştir.
- Başlangıç maddesi olarak alkiltiyo-etanoller ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonlarında bozunma ürünlerinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu bozunmaya neden olabilecek parametreler (sterik engel, asit-baz etkileşimleri) bazı teorik hesaplamalar yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır.
- Tiya-vaks esterlerinin saflaştırılması için kolon kromatografisi gibi zahmetli ve çözücü sarfiyatının fazla olduğu yöntemler kullanılmayıp, kristallendirme gibi basit ve etkili yöntem kullanılarak çalışmanın yeşil kimyaya olan katkısı arttırılmıştır. Bununla birlikte kristallendirme işlemi sonrasında ürünlerin yüksek verimlerde sentezlendikleri ve spektroskopik analizler için yeterli saflıkta oldukları görülmüştür.
- Yüksek saflıkta sentezlenen tiya-vaks esterlerinin kimyasal yapıları FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak başarıyla aydınlatılmıştır.
- Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan ve çalışma kapsamında sentezlenen iyonik sıvı katalizörün geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Kristallendirme işlemi sonrasında reaksiyon karışımından basit bir yöntemle izole edilen katalizör, bir sonraki reaksiyonda aynı koşullar altında herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Buna göre katalizörün, transesterifikasyon reaksiyonlarında dört kullanım için uygun olduğu ve dördüncü kullanımdan sonra katalitik etkisinin düştüğü görülmüştür.

- Tiya-vaks esterlerinin endüstriyel kullanıma uygunluğunun araştırılması amacıyla büyük ölçekte sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullara göre yapılan transesterifikasyon reaksiyonunda %92 gibi oldukça yüksek bir verimle ilgili ester sentezlenmiştir. Buna göre geliştirilen prosedürün ve sentezlenen iyonik sıvı katalizörün endüstriyel üretim için büyük ölçekli sentezlerde kullanılmasının uygun olduğu saptanmıştır.
- Tiya-vaks esterlerinin, toksik ve korozif olmamaları, aşırı soğuma davranışı göstermemeleri, kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları gibi özellikleri ile organik FDM'ler sınıfında rahatlıkla yer alabilecekleri sonucuna varılmıştır. Diğer esterlere göre sentez prosedürü bakımından sağladığı avantaj ve daha önce yapılan FDM çalışmaları kapsamında kükürt içerikli esterlerin bulunmaması, çalışmanın özgünlüğünü ortaya koyarak, yeşil enerji-yeşil kimya arasındaki bağı güçlendirmektedir.
- FDM olarak ilk defa incelenen tiya-vaks esterlerinin, uygulamaları için termal özelliklerinin ortaya konulması amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde, maddelerin erime ve donma davranışlarının tek bir ana pikte gerçekleşmesi, üzerlerinde depo ettikleri ısıyı tek seferde ortama vermelerine olanak sağlamaktadır. Aynı durum ters yönde ısı alışverişi için de geçerlidir. Tiya-vaks esterlerinin 37-62 °C arasında erime noktalarına sahip olmaları ve erime entalpilerinin 170 kJ/kg değerinin üzerinde olması bu maddelerin termal enerji depolama uygulamalarında rahatlıkla kullanılacaklarını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- 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: 847-856.
- Abhat, A. 1983.** Low temperature latent heat thermal energy storage materials. *Solar Energy*, 30(4): 313-332.
- Abuilaiwi, F. A., Laoui, T., Al-Harathi, 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.
- Acar, S. Ş. 2014.** Faz Değiştirici Maddeler ve Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ.
- Ağaçbiçer, G. 2010.** Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye ekonomisine katkısı ve yapılan swot analizler. *Yüksek Lisans Tezi*, ÇOMÜ Sosyal Bilimleri Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Ahluwalia, V. K. 2009.** Green Chemistry: Environmentally Benign Reaction. CRC Press & Francis Group, Boca Raton, USA, 210 pp.
- Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M., Brennecke, J. F. 2004.** High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108: 20355-20365.
- Akova, İ. 2008.** Yenilenebilir Enerji Kaynakları. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 224 s.
- Al-Abidi, A. A., Bin Mat, S., Sopian, K., Sulaiman, M. Y., Lim, C. H., Th, A. 2012.** Review of thermal energy storage for air conditioning systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8): 5802-5819.
- Alan, C., Tuna, F. 2013.** Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Üzerine Bir İnceleme: Freiburg\Almanya Karşılaştırılması. Türkiye Coğrafyacılar Derneği Yıllık Kongresi, 19-21 Haziran 2013, İstanbul, Türkiye.
- Alva, G., Lin, Y., Fang, G. 2017.** An overview of thermal energy storage systems. *Energy*, 144: 341-378.
- Amarasekara, A. S. 2016.** Acidic Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 116(10): 6133–6183.
- Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A., Armstrong, D. W. 2005.** Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 127(2): 593-604.
- Andersson, O. 1994.** Aquifer Thermal Energy Storages in Sweden – Experiences so far and Market Potential. Proc. of CALORSTOCK'94. 6th International Conference on Thermal Energy Storage, 22-25 August, 1994, Espoo, Finland.
- Andersson, O. 1997.** ATES Utilization in Sweden- An Overview. Proc. Of MEGASTOCK'97: 7th International Conference on Thermal Energy Storage, 18-21 June 1997, Sapporo, Japan.
- 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.

- Anonim, 2018.** 2017 Yılı Taşkömürü Sektör Raporu. Türkiye Taşkömürü Kurumu, <https://enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2f1%2fDocuments%2fSekt%C3%B6r%20Raporu%2f2017-Ta%C5%9F%20K%C3%B6m%C3%BCr%C3%BC%20Sekt%C3%B6r%20Raporu.pdf> - (Erişim tarihi: 27.01.2020).
- Anonim, 2019.** 2018 Yılı Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu. Türkiye Petrolleri, http://tpao.gov.tr/tp5/docs/rapor/sektor_rapor_2018.pdf - (Erişim tarihi: 27.01.2020).
- Anonim, 2019.** Türkiye Elektrik Üretim-İletim 2018 Yılı İstatistikleri. Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi, <https://www.teias.gov.tr/tr-TR/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri> - (Erişim tarihi: 27.01.2020).
- Anonim, 2020.** Güneş Enerjisi. Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <https://enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes> - (Erişim tarihi: 27.01.2020).
- Anonim, 2020.** Montreal Protokolü. <http://iklim.cob.gov.tr/iklim/AnaSayfa/montrealptotokolu.aspx?sflang=tr> - (Erişim tarihi: 21.02.2020).
- Anonim, 2020.** Trimyristin Prices. Chemical Book, <https://www.chemicalbook.com/Price/TRIMYRISTIN.htm> - (Erişim tarihi: 13.02.2020)
- Arjun, D., Hayavadana, J. 2014.** Thermal Energy Storage Materials (PCMs) for Textile Applications. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 8(4): 1-11.
- Aydın, A. A. 2010.** The synthesis and thermal properties of novel organic phase change materials. *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Aydın, A. A., Okutan, H. 2011 (a).** 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 & Solar Cells*, 95(10): 2752-2762.
- Aydın, A. A., Okutan, H. 2011 (b).** 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 & Solar Cells*, 95(10): 2417-2423.
- 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 & Solar Cells*, 104: 102-108.
- 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 & Solar Cells*, 96: 93-100.
- 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, D. 2013.** Yenilenebilir Enerji Kaynaklı Birleşik Isıtma Sisteminde Gizli Isı Deposunun Ekserji Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Aydın, D., Casey, S. P., Riffat, S. 2015.** The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41: 356-367.
- Bae, S. Y., Winemiller, M. D. 2013.** Mechanistic Insights into the Hydrolysis of 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide: The Expanded Roles of Sulfonium Salts. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(13): 6457-6470.
- Bankole, K. S. 2011.** Uncatalyzed esterification of biomass-derived carboxylic acids. *Ph.D. Thesis*, Chemical and Biochemical Engineering, University of Iowa, USA.

- Basecq, V., Michaux, G., Inard, C., Blondeau, P. 2013.** Short-term storage systems of thermal energy for buildings: a review. *Advances in Building Energy Research*, 7(1): 66-119.
- Baştençelik, A., Paksoy, H.Ö., Öztürk, H.H. 1996.** Greenhouse heating with solar energy and PCM storage. *Acta Horticulturae*, 443: 63-70.
- Bayes-Garcia, L., Ventola, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M. A. 2010.** Phase Change Materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: Preparation, characterization and thermal stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(7): 1235-1240.
- Baykut, F., Aydın, A. 1969.** The synthesis and physical properties of the homologous series of fatty acids' esters. *Revue De La Faculte Des Sciences De L'Universite D'Istanbul, Serie 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.
- Birchenall, C. E., Riechman, A. F. 1980.** Heat storage in eutectic alloys. *Metallurgical Transactions A*, 11(8): 1415-1420.
- Biswas, D. R. 1977.** Thermal energy storage using sodium sulphate decahydrate and water. *Solar Energy*, 19: 99-100.
- Bland, A., Khzouz, M., Statheros, T., Gkanas, E. 2017.** PCMs for residential building applications: a short review focused on disadvantages and proposals for future development. *Buildings*, 7(3): 78.
- Bourbigou, H. O., Magna, L. 2002.** Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183: 419-437.
- Bourbigou, H. O., Magna, L., Morvan, D. 2010.** Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2): 1-56.
- Boutevin, B., El Idrissi, A., Parisi, J. P. 1990.** Synthèses de diols téléchéliques isomoléculaires par télomérisation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 191(2): 445-456.
- Cabeza, L. F., Castell, A., Barreneche, C., de Gracia, A., Fernandez, A.I. 2011.** Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3): 1675-1695.
- Canik, G., Alkan, C. 2010.** Hexamethylene dilauroyl, dimyristoyl, and dipalmytoyl amides as phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 84(4): 666-672.
- Capello, C., Fischer, U., Hungerbühler, K. 2007.** What Is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents. *Green Chemistry*, 9(9): 927-934.
- 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.
- Chau, D. K. N., Le, H. T. N., Nguyen, P. T., Le, T. N. 2014.** A rapid way to synthesize Brønsted acidic ionic liquid and its application as an efficient catalyst for esterification. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(2): 167-173.

- Cho, J. S., Kwon, A., Cho, C. G. 2002.** Microencapsulation of octadecane as a phase change material by interfacial polymerization in an emulsion system. *Colloid Polymer Science*, 280(3): 260–266.
- Choi, J. L., Kim, J. H., Yang, H. 2001.** Preparation of microcapsules containing phase change materials as heat transfer media by in-situ polymerization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7: 358–362.
- Coşkun, A. 2018.** Faz değiştiren malzemelerin sıcak-kuru ve soğuk iklim bölgelerindeki yapı kabuğu enerji performansının karşılaştırmalı analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, MSGSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Mimarlık Anabilim Dalı, İstanbul.
- Çalık, N. 2019.** Yeni Organik Faz Değiştiren Malzemeler (FDM): Dekandioik Asit Diesterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Dikici, D. 2004.** Doğal Soğuk Kaynaklardan Yararlanan Yer Altı Kanallarında Termal Enerji Depolaması (KTED). *Doktora Tezi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- 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.
- Dinçer, I., Rosen, M.A. 2011.** Thermal energy storage: Systems and applications, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd., Ontario, Canada, 599 pp.
- 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.
- Dyke, C. A., Bryson, T. A. 2001.** Esterification of carboxylic acids with boron trichloride. *Tetrahedron Letters*. 42(24): 3959-3961.
- Ekinci, E. 2013.** Gliserin Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi. *Doktora Tezi*, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- El Hadi, M. A. M., Zhang, F. J., Wu, F. F., Zhou, C. H., Tao, J., 2013.** Advances in fruit aroma volatile research. *Molecules*, 18(7): 8200-8229.
- Ertunçay, N. 2016.** Preparation and Characterization of Paraffin and Polyethylene Glycol Based Phase Change Materials For White Good Applications. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Esgel, H. 2014.** Kordiyerit Esaslı Seramik Malzemedeki Yapılmış Termal Enerji Depolama Sisteminin Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- Fang, G., Li, H., Yang, F., Liu, X., Wu, S. 2009.** Preparation and characterization of nanoencapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3): 217–221.
- 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 & Management*, 45(9-10): 1597-1615.
- Feldman, D., Shapiro, M. M., Banu, D. 1986.** Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials*, 13(1): 1-10.
- 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.
- Fieback, K., Gutberlet, H. 1998.** The Use of paraffin Waxes in Thermal Energy Storage Applications. Annex 10 First Workshop, 16-17 April 1998, Cukurova University, Adana, Turkey.
- 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, Villanova, USA, 104 pp.
- Floros, M. C., Narine, S. S. 2014.** Saturated linear diesters from stearic acid as renewable phase change materials. *Materials Letters*, 137: 252-255.
- Floros, M. C. 2015.** Novel Functional Materials From Renewable Lipids: Amphiphilic Antimicrobial Polymers and Latent Heat Thermal Energy Storage. *Ph.D. Thesis*, Faculty of Arts and Science Materials Science, Trent University, Canada.
- Floros, M. C., Narine, S. S. 2016.** Latent heat storage using renewable saturated diesters as phase change materials. *Energy*, 115: 924-930.
- Gallart-Sirvent, P., Martin, M., Villorbina, G., Balcells, M., Sole, A., Barrenche, C., Cabeza, L. F., Canela-Garayoa, R. 2017.** Fatty acid eutectic mixtures and derivatives from non-edible animal fat as phase change materials. *RSC Advances*, 7(39): 24133-24139.
- Ganeshpure, P. A. 2008.** Ionic liquids: environment-friendly solvents and catalysts for the future, *Asian Journal of Experimental Sciences*, 22(2): 113-115.
- Garg, H. P., Mullick, S. C., Bhargava, A. K. 1985.** Solar thermal energy storage, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, the Netherlands, 642 pp.
- Genç, E., Alay Aksoy, S. 2016.** Fabrication of Microcapsulated PCMs with Nanoclay Doped Chitosan Shell and Their Application to Cotton Fabric. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(2): 180-188.
- Ghandi, K. 2014.** Review of ionic liquids, their limits and applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 4(1): 44-53.
- Giro-Paloma, J., Martinez, M., Gabeza, L., Fernandez, A. I. 2016.** Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1059-1075.
- 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.
- Gümüş, C. 2019.** Isıl Enerjinin Faz Değiştiren Maddeler Kullanılarak Depolanması. *Yüksek Lisans Tezi*, YÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yalova.
- Güntürkün, R. Şahin, H. 2008.** Bina Isıtılmasında Jeotermal Enerji ile Soma Linyit Kömürü ve Fuel-Oilin Ekonomik Yönden Karşılaştırılması. *NWSA: Engineering Sciences*, 3(2): 391-408.

- Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., Efthimiou, V. 2009.** Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7): 1513–1522.
- Hajipour, A. R., Rafiee, F. 2009.** Basic Ionic liquids. a short review. *Journal of The Iranian Chemical Society*, 6(4): 647-678.
- Hart, H., Hart D. J., Craine, L. E. 2008.** Organik Kimya (Dokuzuncu baskı). Palme Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 570 s.
- Hasnain, S.M. 1998.** Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: Heat storage materials and techniques. *Energy Conversion & Management*, 39: 1127-1138.
- Hawlater, M. N. A., Uddin, M. S., Khin, M. M. 2003.** Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy*, 74(1-2): 195-202.
- Hawwash, A. A., Hassan, H., Ahmed, M., Ookawara, S. 2017.** Long-term thermal energy storage using thermochemical material. *Energy Procedia*, 141: 310-314.
- He, B., Gustafsson, M., Setterwall, F. 1998.** Paraffin Waxes and Their Binary Mixture as Phase Change Materials (PCMs) for Cool Storage in District Cooling System. Annex 10 First Workshop, 16-17 April 1998, Cukurova University, Adana, Turkey.
- Heier, J. 2013.** Energy Efficiency through Thermal Energy Storage: Possibilities for the Swedish Building Stock. *Ph.D. Thesis*, Energy and Environmental Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Holbrey, J. D., Seddon, K. R. 1999.** Ionic Liquids, *Clean Products and Processes*, 1(4): 223–236.
- 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. 1996.** Progress in the Mitsunobu reaction. A review. *Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis*, 28(2): 127-164.
- Jamekhorsid, A., Sadrameli, S. M., Farid, M. 2014.** A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31: 531-542.
- Kabus, F., Seibt, P., Poppei, J. 2000.** Aquifer Thermal Energy Stores in Germany. TERRASTOCK 2000: 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 28 August-1 September 2000, Stuttgart, Germany.
- Kaku, M. 2013.** Geleceğin Fiziği. ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 454 s.
- Kalaiselvam, S., Parameshwaran, R. 2014.** Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability Systems Design, Assessment and Applications. Elsevier, Oxford, UK, 444 pp.
- Karakuzu, E., Coşkun, M. B. 2015.** Faz Değiştiren Maddelerle Sera Isıtma Olanakları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 12(3): 15-25.
- Kenar, J. A. 2014.** The use of lipids as phase change materials for thermal energy storage. *Lipid Technology*, 26(7): 154-156.
- Kenisarin, M., Mahkamov, K. 2007.** Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9): 1913-1965.
- 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.
- Kirk-Othmer, R.E. 1993.** Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition, Vol 9 Esterification, Editor: Kirk-Othmer, R.E., John Wiley & Sons, New York, USA, pp: 1-37.
- Kirres, J., Schmitt, K., Wurzbach, I., Giesselmann, F., Ludwigs, S., Ringenberg, M., Ruff, A., Baro, A., Laschat, S. 2017.** Tuning liquid crystalline phase behaviour in columnar crown ethers by sulfur substituents. *Organic Chemistry Frontiers*, 4: 790-803.
- Kishore, K., Shobha, H. K. 1990.** Structural Effects on the Vaporization of High Molecular Weight Esters. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(4): 1642-1648.
- 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. International Solar Energy Conference, 14-17 June 1998, Albuquerque, New Mexico, USA.
- Knothe, G., Dunn, R. O., Shockley, M. W., Bagby, M. O. 2000.** Synthesis and characterization of some long chain diesters with branched or bulky moieties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(8): 865-871.
- Knothe, G., Steidley, K. R., Moser, B. R., Doll, K. M. 2017.** Decarboxylation of fatty acids with triruthenium dodecacarbonyl: Influence of the compound structure and analysis of the product mixtures. *ACS Omega*, 2(10): 6473-6480.
- Kocian, O., Stransky, K., Zavada, J. 1982.** Heteroanalogues of 1-triacontanol. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 47(5): 1356-1366.
- 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.
- Konuklu, Y., Paksoy, H. O. 2015.** The Preparation and Characterization of Chitosan-Gelatin Microcapsules and Microcomposites with Fatty Acids as Thermal Energy Storage Materials. *Energy Technology*, 3(5): 503-508.
- Krese, G., Butala, V., Stritih, U. 2018.** Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings. *Energy and Buildings*, 164: 239-253.
- Kumar, A., Shukla, S. K. 2015.** A Review on Thermal Energy Storage Unit for Solar Thermal Power Plant Application. *Energy Procedia*, 74: 462-469.
- Kürklü, A., Özmerzi, A., Bilgin, S. 2002.** Thermal performance of a water-phase change material solar collector. *Renewable Energy*, 26(3): 391-399.
- Lalikoğlu, M. 2015.** İyonik Sıvıların Esterifikasyon Reaksiyonlarına Etkisinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R. 2010.** Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4): 500-518.
- Lane, G.A. 1983.** Solar Heat Storage: Latent Heat Material, Volume II: Technology. CRC Press, Florida, USA, 243 pp.

- 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.
- Li, W. D., Ding, E. 2007.** Preparation and characterization of a series of diol di searates as phase change materials. *Materials Letters*, 61(21): 4325-4328.
- Li, X., Eli, W. 2008.** A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(2): 159-164.
- Lin, Y., Jia, Y., Alva, G., Fang, G. (2018).** Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: 2730-2742.
- 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.
- Liu, S., Xiao, J. 2007.** Toward green catalytic synthesis-transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1-2): 1-43.
- Magerramov, M. N. 1995.** Thermal esterification of carboxylic acids with alcohol. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 68: 291-293.
- Mansueto, M., Kreß, K. C., Laschat, S. 2014.** Sulfur makes the difference: synthesis and mesomorphic properties of novel thioether-functionalized imidazolium ionic liquid crystals. *Tetrahedron*, 70(36): 6258-6264.
- Markley, K. S. 1961.** Fatty Acids, Their Chemistry and Physical Properties (Second Edition), Interscience Publishers, New York, USA, 668 pp.
- Mcgee, H. L., Crimi, J. S., Schwartz, P. M. 1962.** Some Physical Properties of Long-chained Esters of Dibasic Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7(1): 102-106.
- Mehling, H., Cabeza, L.F. 2008.** Heat and Cold Storage with PCM: An Up to Date Introduction into Basics and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Germany, 308 pp.
- Mei-Ling, L., Hai-Ling, X., Ming, S., Ling, Y., Shi-Tong, H. 2014.** Reaction Products and Process of 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide in Microemulsion Media. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 189(3): 387-393.
- Mellan, I. 1959.** Source Book of Industrial Solvents Volume III – Monodyric Alcohols, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 276 pp.
- Mitsunobu, O.; Yamada, Y. 1967.** Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40: 2380-2382.
- Mohamed, S. A., Al-Sulaiman, F. A., Ibrahim, N. I., Zahir, M. H., Al-Ahmed, A., Saidur, R., Yılbaş, B.S., 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.
- 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.

- Naydenova, D., Hasseb, H., Maurerb, G., Bart, H. J. 2009.** Esterifications in ionic liquids with 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hydrogen sulfate anion: Conversion and Phase Equilibrium. *The Open Chemical Engineering Journal*, 3: 17-26.
- Nazir, H., Batool, M., Osorio, F.J.B., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., Kannan, A.M. 2019.** Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 129: 491-523.
- Nikolic, R., Marinovic-Cincovic, M., Gadzuric, S., Zsigrai, I. J. 2003.** New materials for solar thermal storage—solid/liquid transitions in fatty acid esters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(3): 285–292.
- Nordell, B. 2003.** Thermal pollution causes global warming. *Global and Planetary Change*, 38: 305-312.
- Okçu, M. 2011.** Faz Değiştiren Maddelerde Erime ve Katılma Sürecinin Sayısal Olarak İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, FÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Onder, E., Sarier, N., Cimen, E. 2008.** Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta*, 467(1-2): 63–72.
- Otera, J., Nishikido, J. 2009.** Esterification: methods, reactions, and applications. John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 386 pp.
- Ouellette, R. J., Rawn, J. D. 2014.** Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Synthesis, First Edition. Elsevier, San Diego, USA, 1240 pp.
- Ozonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H., Evliya, H. 2006.** Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material. *International Journal of Energy Research*, 30(10): 741-749.
- Özkayalar, S. 2019.** Çift Duvarlı Faz Değiştiren Madde Çekirdekli Nano ve Mikrokapsüllerin Üretimi ve Tekstil Uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Özonur, Y. 2004.** Düşük sıcaklıkta termal enerji depolamasına uygun faz değiştiren maddelerin mikrokapsülasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Öztürk, H.H. 2008.** Isı Depolama Tekniği, Söz Kesen Matbaacılık, Ankara, 229 s.
- Parameshwaran, R., Dhamodharan, P., Kalaiselvam, S. 2013.** Study on thermal storage properties of hybrid nanocomposite-dibasic ester as phase change material. *Thermochimica Acta*, 573: 106-120.
- Paksoy, H. O., Andersson, O., Abacı, S., Evliya, H., Turgut, B. 2000.** Heating And Cooling Of A Hospital Using Solar Energy Coupled With Seasonal Thermal Energy Storage in Aquifer. *Renewable Energy*, 19: 117- 122.
- 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.
- Pereira da Cunha, J., Eames, P. 2016.** Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review. *Applied Energy*, 177: 227-238.
- Pielichowska, K., Pielichowski, K. 2014.** Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65: 67-123.

- Poopalam, K. D. 2020.** Novel Aliphatic Amides From Vegetable Oils As Bio-Based Phase Change Materials. *Ph.D. Thesis*, Faculty of Arts and Science Environmental and Life Science, Trent University, Canada.
- Raghunanan, L., Floros, M. C., Narine, S. S. 2016.** Thermal stability of renewable diesters as phase change materials. *Thermochimica Acta*, 644: 61-68.
- 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.
- Ravikumar, M., Srinivasan, P. 2008.** Phase change material as a thermal energy storage material for cooling of building, *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, 4(6): 503-512.
- Regin, A. F., Solanki, S. C., Saini J. S. 2008.** Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9): 2438-2458.
- Ritchie, H., Roser, M. 2020.** Renewable Energy. OurWorldInData.org, <https://ourworldindata.org/renewable-energy> – (Erişim tarihi: 27.01.2020).
- Sanchez-Silva, L., Rodriguez, J. F., Romero, A., Borreguero, A. M., Carmona, M., Sanchez, P. 2010.** Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 157(1): 216–222.
- 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., Tarhan, S., Kaygusuz, K. 2005.** Enerjiyi düşük sıcaklıkta gizli ısı olarak depolayan kimyasal maddeler. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu/Enerji Yönetimi, 3-4 Haziran 2005, Kayseri.
- 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.
- Sarı, A. 2011.** Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar. Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Çalıştayı, 20-28 Temmuz 2011, Çanakkale, Türkiye.
- 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.
- Sarıkaya, Y. 2000.** Fizikokimya. Gazi kitabevi, Ankara, 1121 s.
- Sarier, N., Onder, E. 2007.** The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics. *Thermochimica Acta*, 452(2): 149–160.
- Sarier, N., Onder, E. 2012.** Organic phase change materials and their textile applications: an overview. *Thermochimica Acta*, 540: 7-60.

- Sarma, P., Dutta, A. K., Borah, R. 2017.** Design and Exploration of –SO₃H Group Functionalized Brønsted Acidic Ionic Liquids (BAILs) as Task-Specific Catalytic Systems for Organic Reactions: A Review of Literature. *Catalysis Surveys from Asia*, 21(2): 70–93.
- Seddon, K. R. 1997.** Ionic Liquids for Clean Technology, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68(4): 351-356.
- Shannaq, R. A., Farid, M. M. 2015.** Microencapsulation of phase change materials (PCMs) for thermal energy storage systems. *Advance in Thermal Energy Storage Systems*, 247-248.
- Sharma, A. 2009.** Catalytic reaction engineering using ionic liquids: hydroformylation of 1 Octene, *Ph.D. Thesis*, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, France.
- Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D. 2009.** Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materails and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2): 318-345.
- Sharma, S. D., Kitano H., Sagara, K. 2004:** Phase change materials for low temperature solar thermal applications. *Research Reports of the Faculty of Engineering Mie University*, 29: 31-64.
- Sharma, S.D., Sagara, K. 2005.** Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy*, 2(1): 1-56.
- Sheldon, R. 2001.** Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, 0: 2399-2407.
- Snijders, A.L. 2000.** Lessons from 100 ATEs Projects-The Developments of Aquifer Storage in Netherlands. TERRASTOCK 2000: 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 28 August-1 September 2000, Stuttgart, Germany.
- Socaciu, L., Plesa, A., Unguresan, P., Giurgiu, O. 2014.** Review on phase change materials for building applications. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 25: 179-194.
- 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.
- Tamme, R., Bauer, T., Buschle, J., Laing, D., Müller Steinhagen, H., Steinmann, W. D. 2008.** Latent heat storage above 120 C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. *International Journal of Energy Research*, 32(3): 264-271.
- Tao, D. J., Wu, Y. T., Zhou, Z., Geng, J., Hu, X. B., Zhang, Z. B. 2011.** Kinetics for the esterification reation of n-butanol with acetic acid catalyzed by noncorrosive bronsted acidic ionic liquids. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50(4): 1989-1996.
- Tao, D. J., Zhang, X. L., Hu, N., Li, Z. M., Chen, X. S. 2012.** Kinetics study of the esterification of acetic acid with methanol using low-corrosive Brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10(1): 1-17.
- Tao, D. J., Wu, J., Wang, Z., Lu, Z., Yang, Z., Chen, X. 2014.** SO₃H-functionalized brønsted acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of isoamyl salicylate. *Royal Society of Chemistry*, 4: 1-7.
- 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.

- Taylan, E. 2005.** Experimental Organic Chemistry. Boğaziçi Üniversitesi Yayınevi, İstanbul, Türkiye, 157 s.
- Telkes, M. 1952.** Nucleation of super saturated inorganic salt solution. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6): 1308-1310.
- 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.
- Tözüm, M. S. 2013.** Isı depolama özellikli mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme ve konfor özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Tseng, Y. H., Fang, M. H., Tsai, P. S., Yang, Y. M. 2005.** Preparation of microencapsulated phase-change materials (MCPCMs) by means of interfacial polycondensation. *Journal of Microencapsulation*, 22(1): 37-46.
- Tyagi, V. V., Buddhi, D. 2007.** PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6): 1146-1166.
- Varınca, K. B., Gönüllü, M. T. 2006.** Türkiye’de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Bu Potansiyelin Kullanım Derecesi, Yöntemi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma. GHEK’2006: I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 21-23 Haziran 2006, Eskişehir, Türkiye.
- 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.
- Ventola, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., Metivaud, V., Mondieig, D., Oonk, H. 2002.** From concept to application. A new phase change material for thermal protection at -11 °C. *Materials Research Innovations*, 6(5-6): 284-290.
- Voet, D., Voet, J. G., Pratt, C. W. 2013.** Fundamentals of biochemistry: life at the molecular level, 4th Edition. Wiley, New Jersey, USA, 1200 pp.
- 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.
- Wasserscheid, P., Welton, T. 2002.** Ionic liquid in synthesis, Second Edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 355 pp.
- Welton, T. 1999.** Room temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chemical Reviews*, 99(8): 2071-2083.
- Wilkes, J. 2002.** A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*, 4(2): 73-80.
- Wilkes, J. S. 2004.** Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214(1): 11-17.
- Wu, B., Shi, L., Zhang, Q., Wang, W. J. 2017.** Microencapsulation of 1-hexadecanol as a phase change material with reversible thermochromic properties. *RSC Advances*, 7(67): 42129-42137.
- Wu, X., Ma, J., Bink, B. 2000.** Chinese ATES Technology and Its Future Development. TERRASTOCK 2000: 8th International Conference on Thermal Energy Storage, 28 August-1 September 2000, Stuttgart, Germany.

- Xia, Y., Larock, R. C. 2010.** Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*, 12(11): 1893-1909.
- Xu, J. F., Chen, Y. Z., Wu, L. Z., Tung, C. H., Yang, Q. Z. 2013.** Dynamic Covalent Bond Based on Reversible Photo [4+4] Cycloaddition of Anthracene for Construction of Double Dynamic Polymers. *Organic Letters*, 15(24): 6148-6151.
- Yaacob, Z., Nordin, N. A. M., Yarmo, M. A. 2012.** Esterification reaction using ionic liquids (ILs) as homogeneous catalys, *Advanced Materials Research*, 545: 367-372.
- Yan, Q., Liang, C. 2008.** The thermal storage performance of monobasic, binary and triatomic polyalcohols systems. *Solar Energy*, 82(7): 656-662.
- Yang, R., Zhang, Y., Wang, X., Zhang, Y., Zhang, Q. 2009.** Preparation of n-tetradecane containing microcapsules with different shell materials by phase separation method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10): 1817-1822.
- Yang, Y. C., Szafraniec, L. L., Beaudry, W. T., Ward, J. R. 1988.** Kinetics and mechanism of the hydrolysis of 2-chloroethyl sulfides. *The Journal of Organic Chemistry*, 53(14): 3293-3297.
- Yıldırım, A., Kıraylar, K. 2019.** Sustainable process for the production of symmetrical dibasic acid ester-based thermal energy storage materials from lipids. *Turkish Journal of Chemistry*, 43: 802-808.
- Yıldırım, A., Mudaber, S., Öztürk, S. 2019.** Improved Sustainable Ionic Liquid Catalyzed Production of Symmetrical and Non-Symmetrical Biological Wax Monoesters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121: 1800303.
- Yıldırım, A. Kıraylar, K., Öztürk, S. 2020.** A convenient approach directly from triglycerides toward the producing of thia-wax esters as bio- and chemical raw materials. *Research on Chemical Intermediates*, 46: 215-230.
- Yılmaz Yiğit, E. 2019.** Faz Değiştiren Maddelerin Isıl Konfor Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, ISUBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Yılmaz, S. 2008.** Soğutma Uygulamaları İçin Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolaması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Yu, Y., Hua, L., Zhu, W., Shi, Y., Cao, T., Qiao, Y., Hou, Z. 2013.** Ionic liquid-catalyzed internal redox esterification reaction, *Synthetic Communications*, 43(9): 1287-1298.
- Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., He, Y. 2014.** Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29: 482-498.
- Zalba, B., Marin, J. M., Cabeza, L. F., Mehling, H. 2003.** Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3): 251- 283.
- Zhang, C., Pan, X. Y., Yu, M. J., Jin, L., Wu, G. 2012.** An efficient method for preparation of propyl gallate using Brønsted acidic ionic liquid N-methyl pyrrolidonium hydrosulfate [Hnmp]HSO₄. *Chemical Engineering Journal*, 209: 464-468.
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., Kessler, M. R. 2017.** Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71: 91-143.
- Zhao, C. Y., Zhang, G. H. 2011.** Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8): 3813-3832.

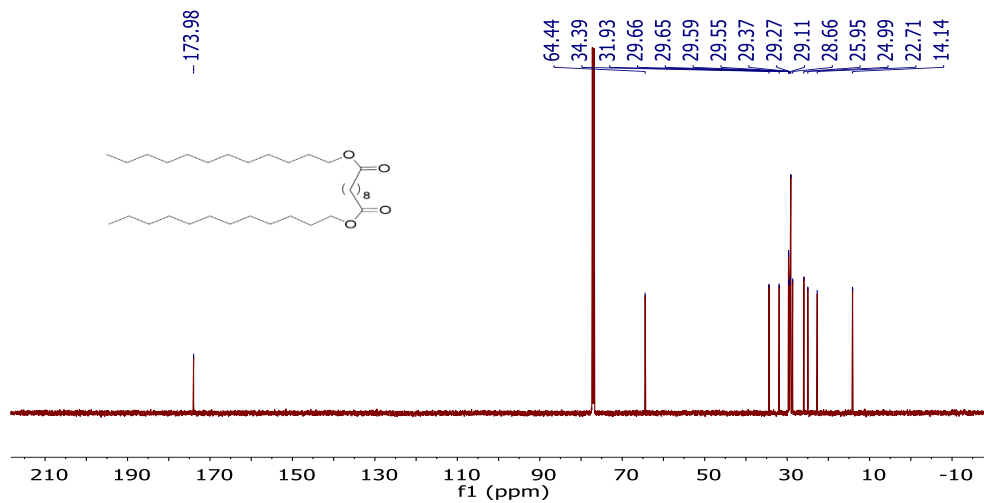
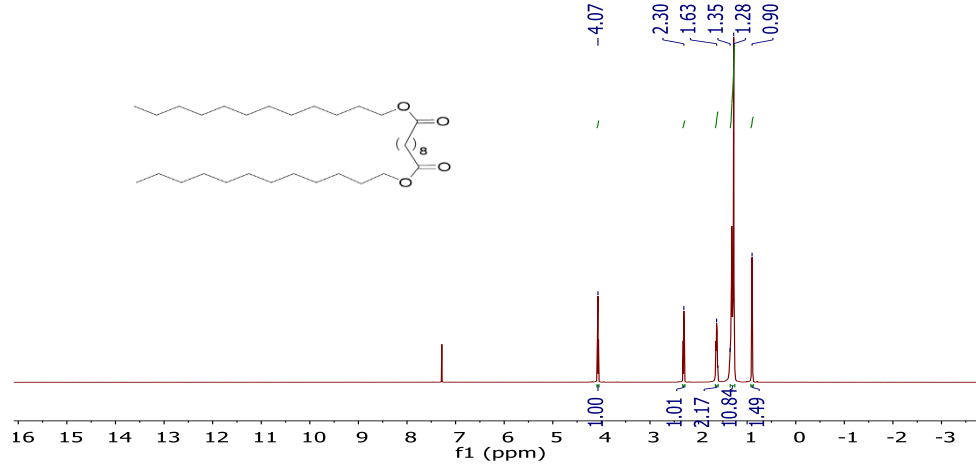
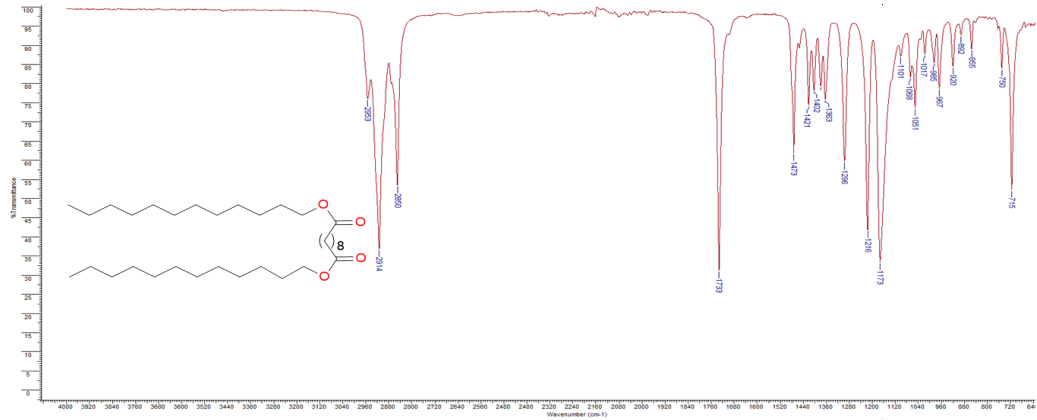
Zhao, Y., Long, J., Deng, F., Liu, X., Li, Z., Xia, C., Peng, J. 2009. Catalytic amounts of Bronsted acidic ionic liquid promoted esterification: study of acidity-activity relationship, *Catalysis Communications*, 10(5): 732-736.

Zhou, B., Fang, Y., Gu, H., Zhang, S., Huang, B., Zhang, K. 2009. Ionic liquid mediated esterification of alcohol with acetic acid. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(2): 211-214.

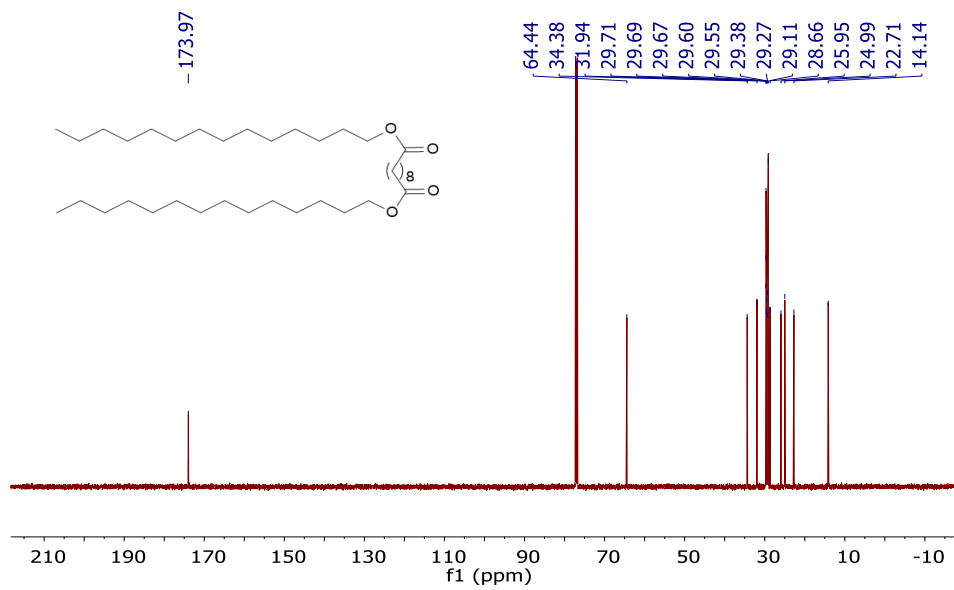
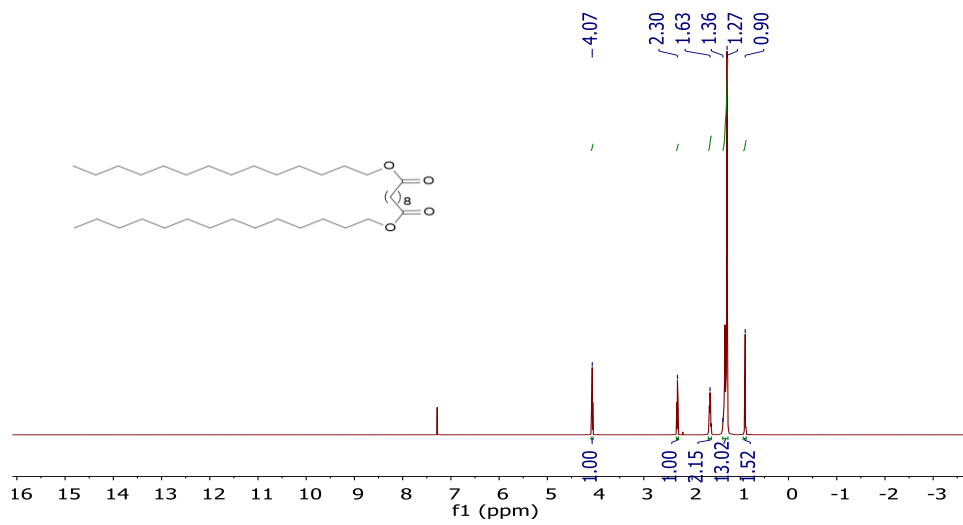
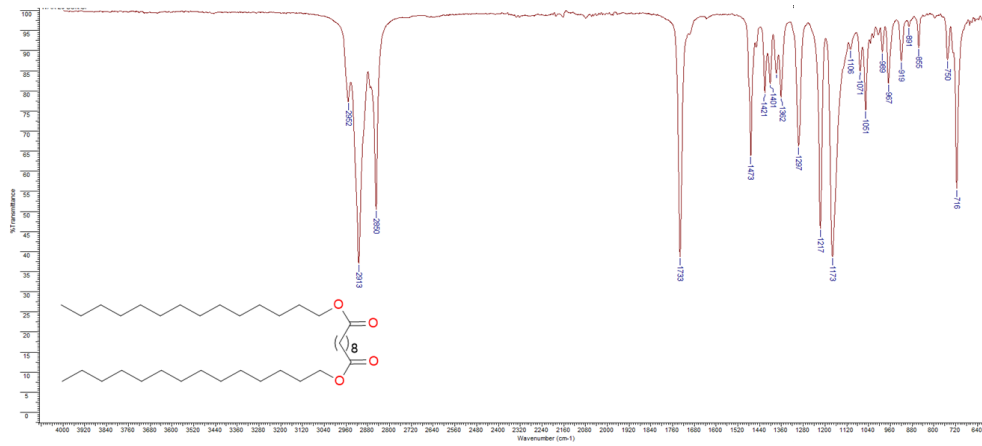
EKLER

- EK 1** **Sentezlenen Diesterlere, İyonik Sıvı Katalizöre ve Tiya-Vaks Esterlerine Ait FTIR, ¹H NMR ve ¹³C NMR Spektrumları**

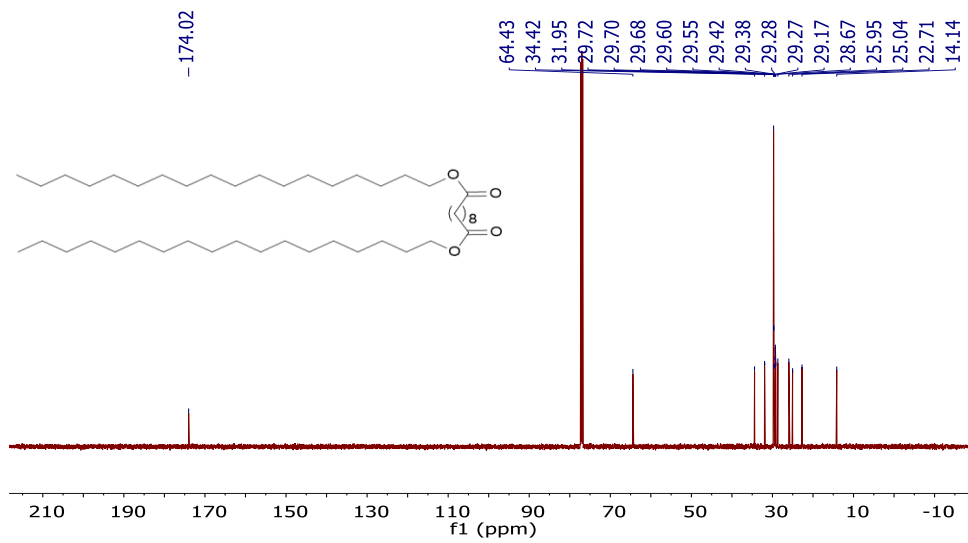
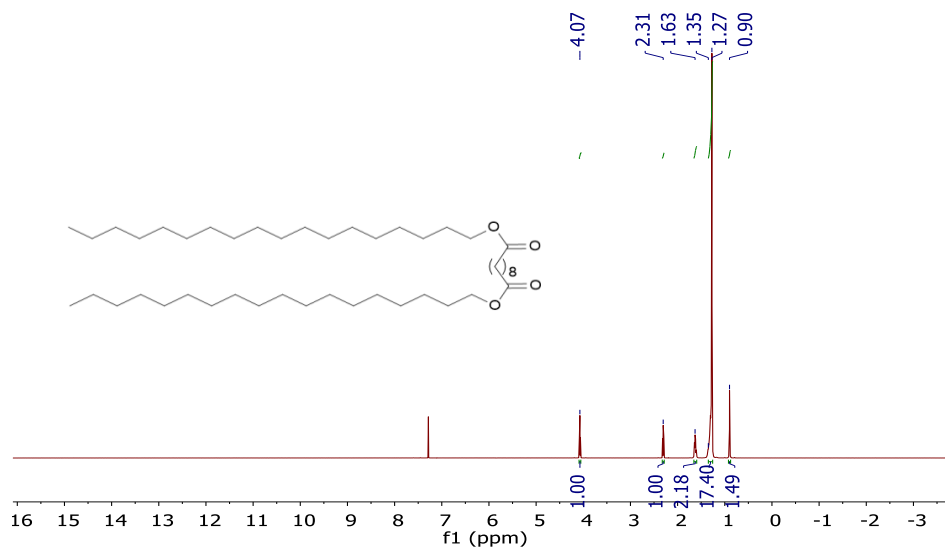
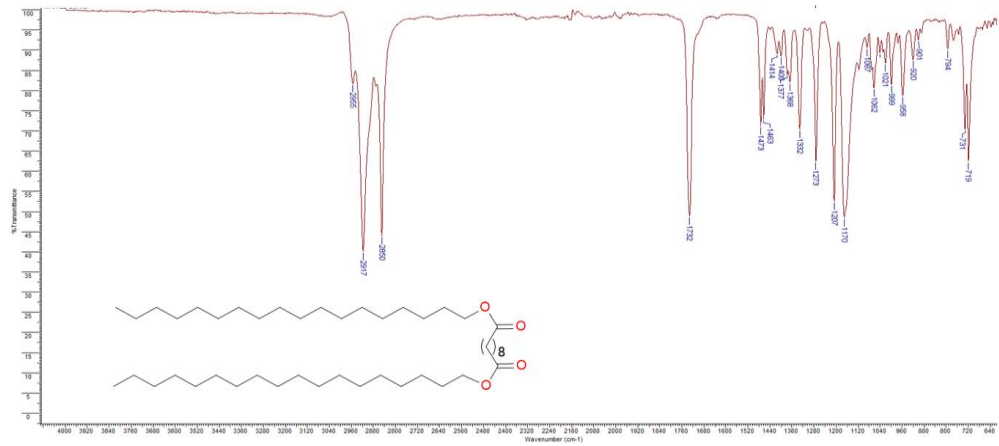
EK 1. Sentezlenen Diesterlere, İyonik Sıvı Katalizöre ve Tiya-Vaks Esterlerine Ait FTIR, ¹H NMR ve ¹³C NMR Spektrumları



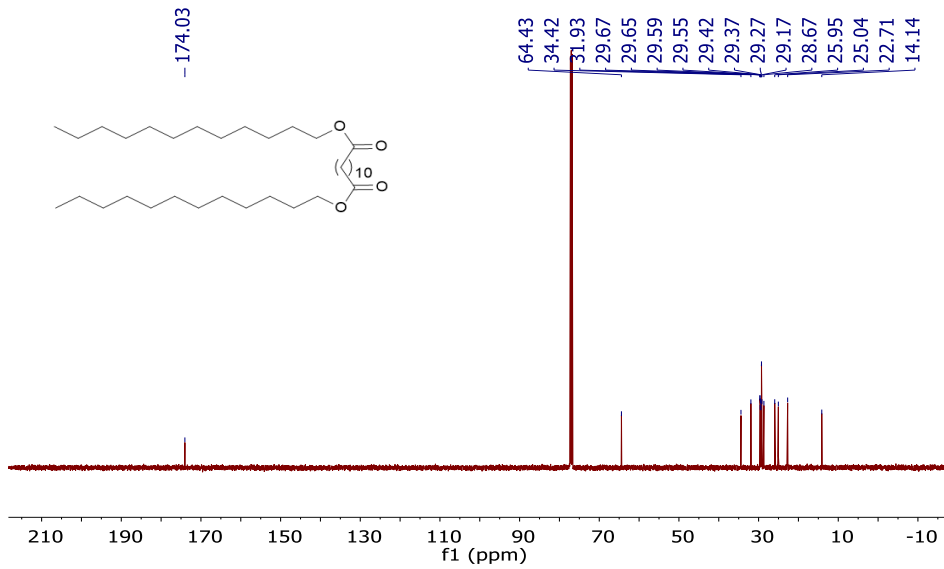
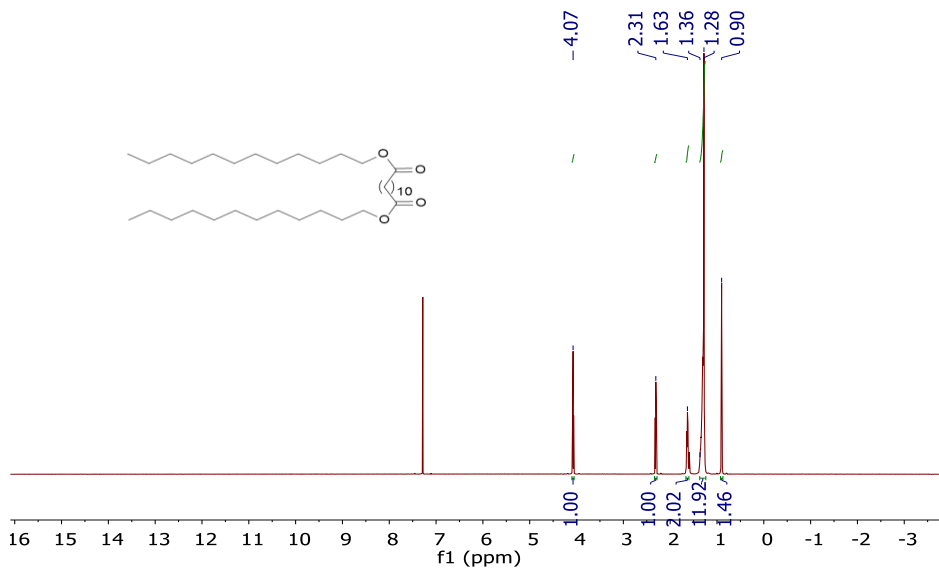
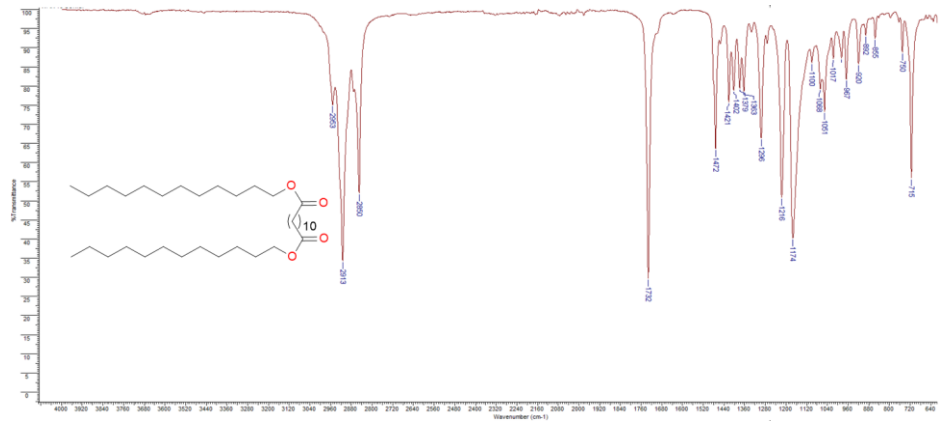
Ek Şekil 1.1. Dilauril sebatat (**1a**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



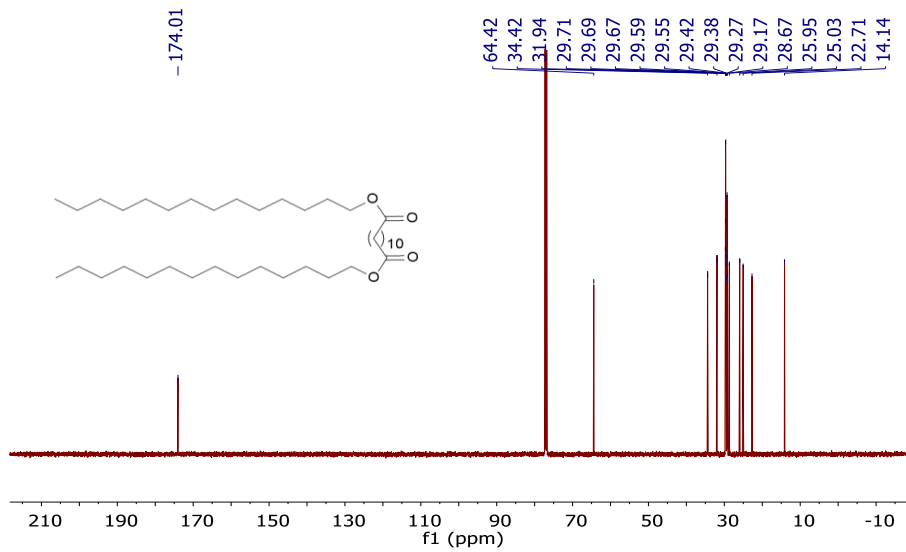
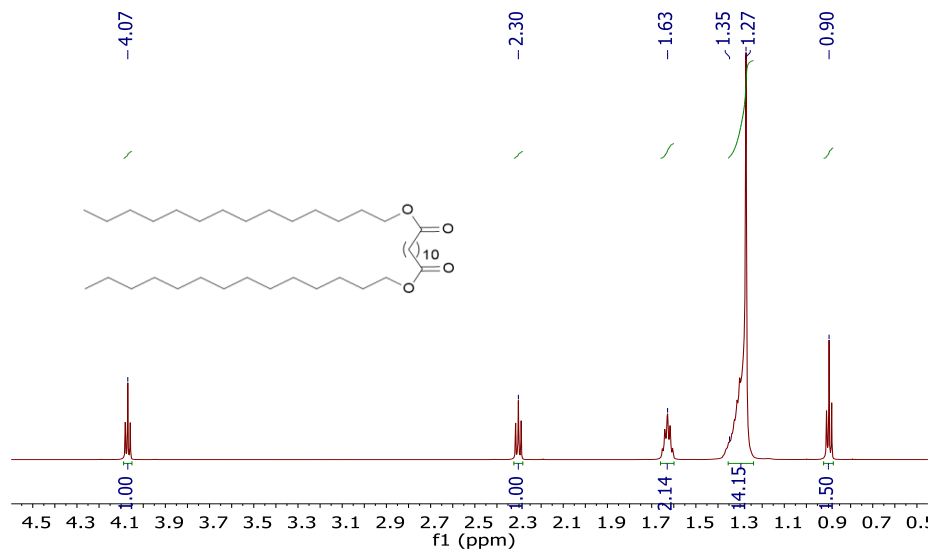
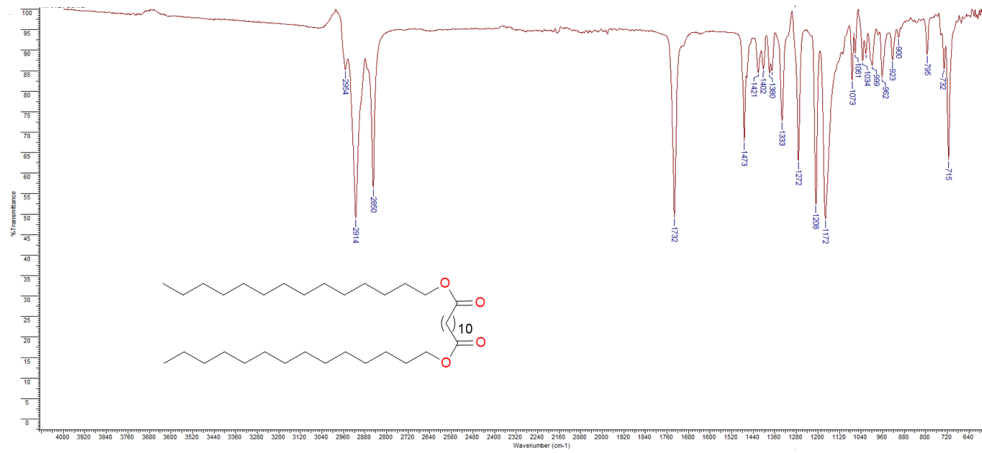
Ek Şekil 1.2. Dimiristol sebasat (**1b**) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



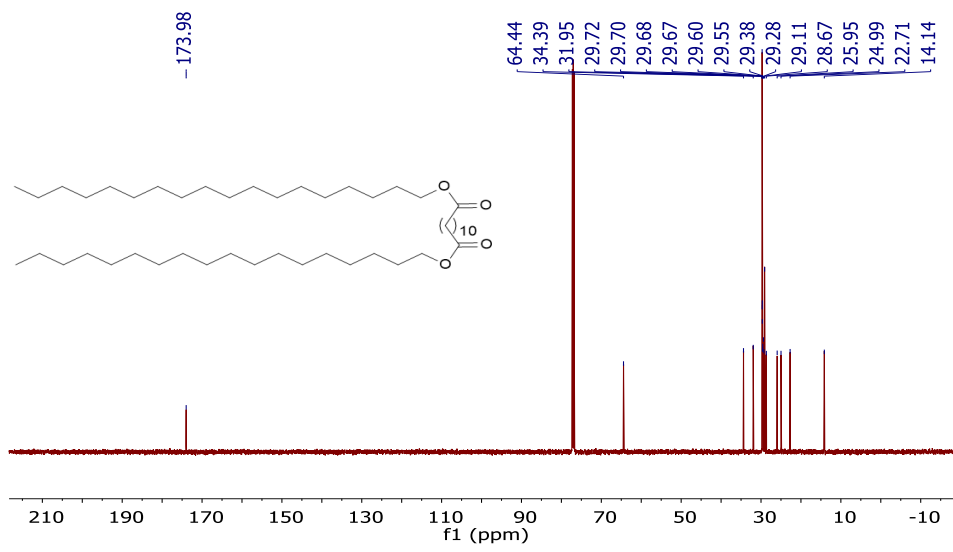
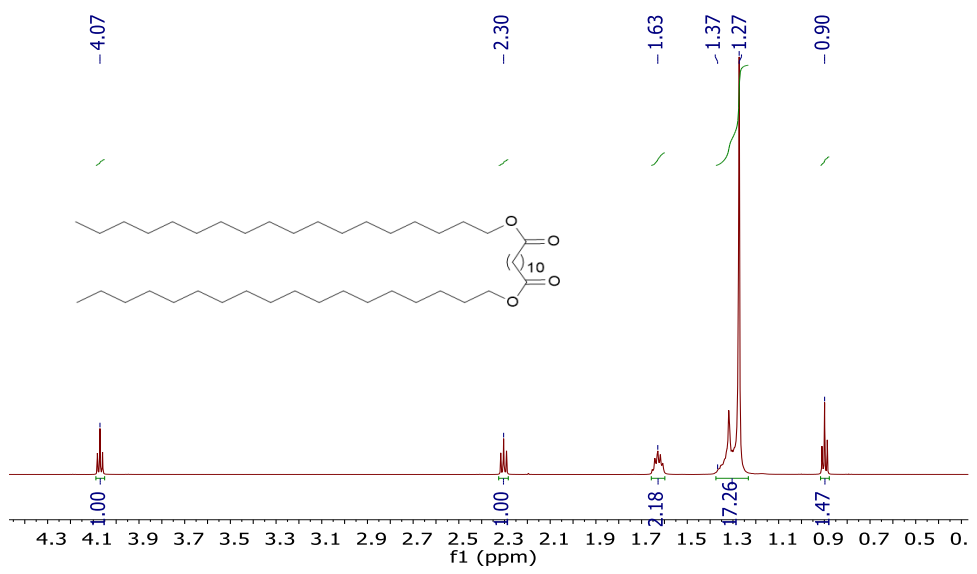
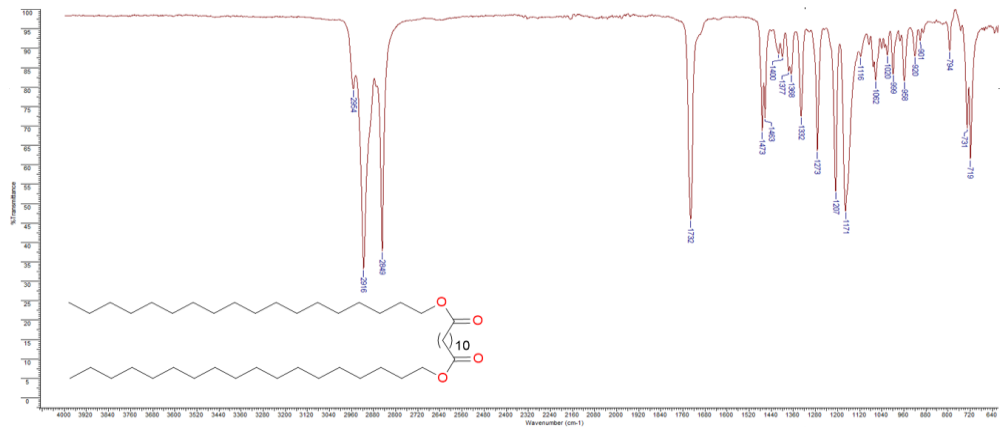
Ek Şekil 1.3. Distearil sebasat (1c) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



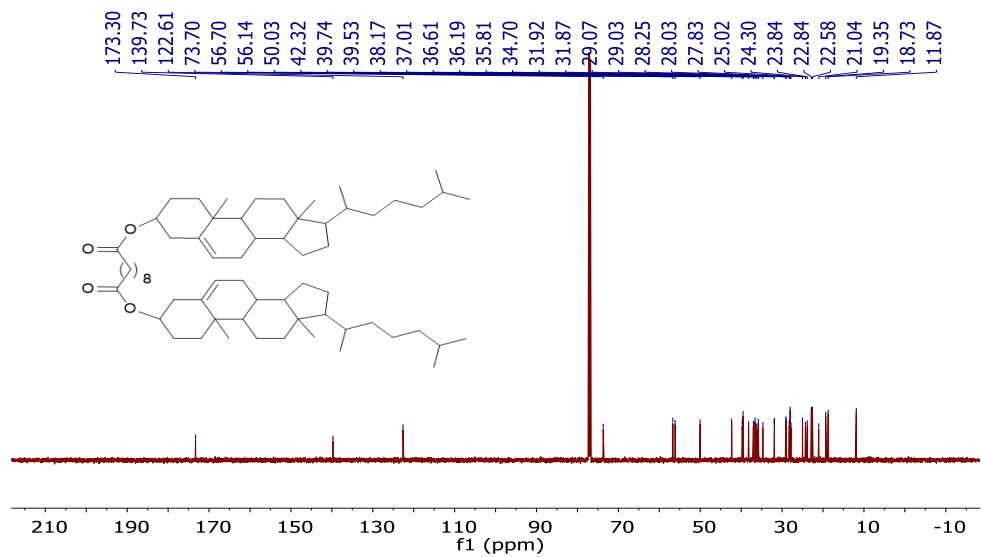
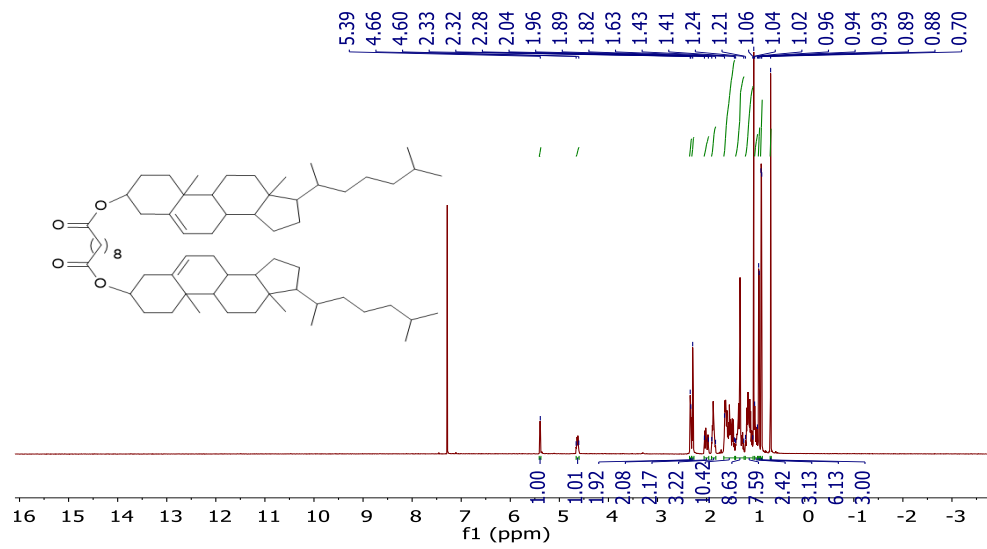
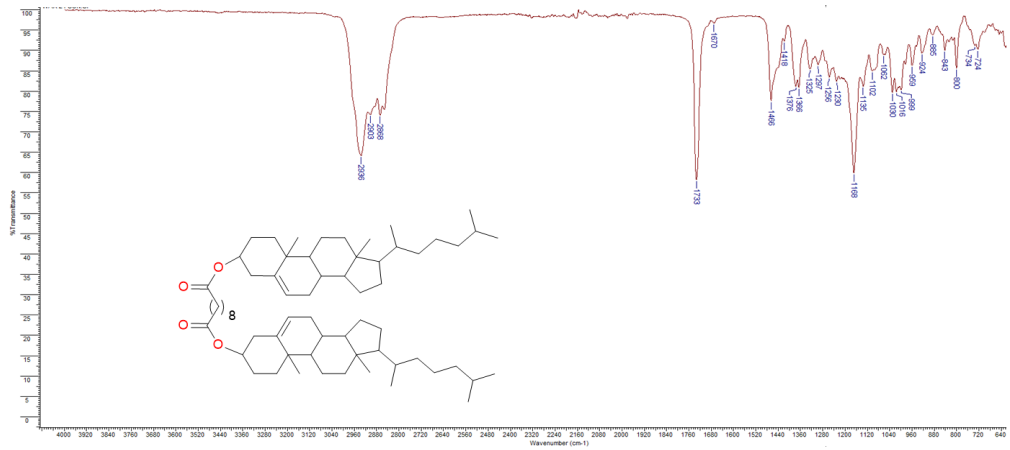
Ek Şekil 1.4. Dilauril dodekandioat (**1d**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



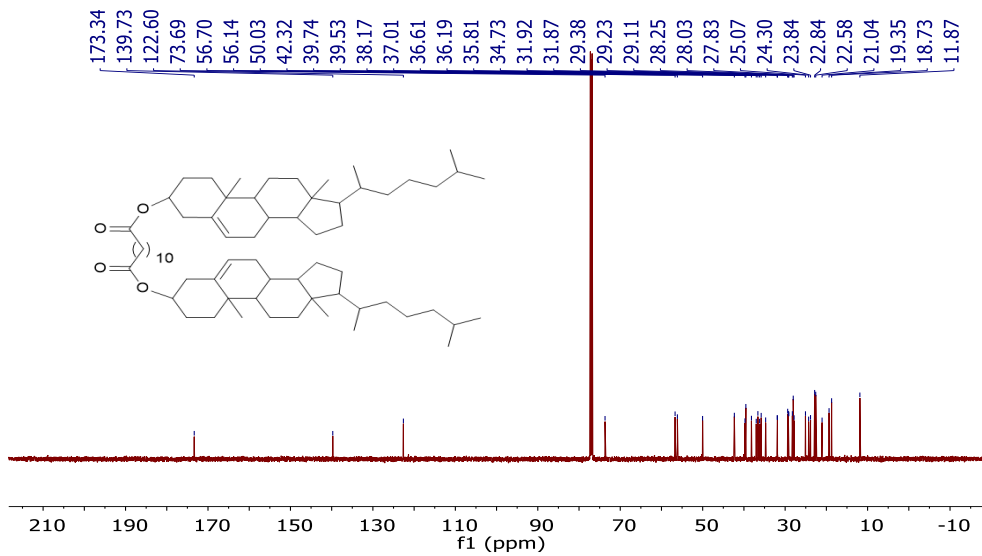
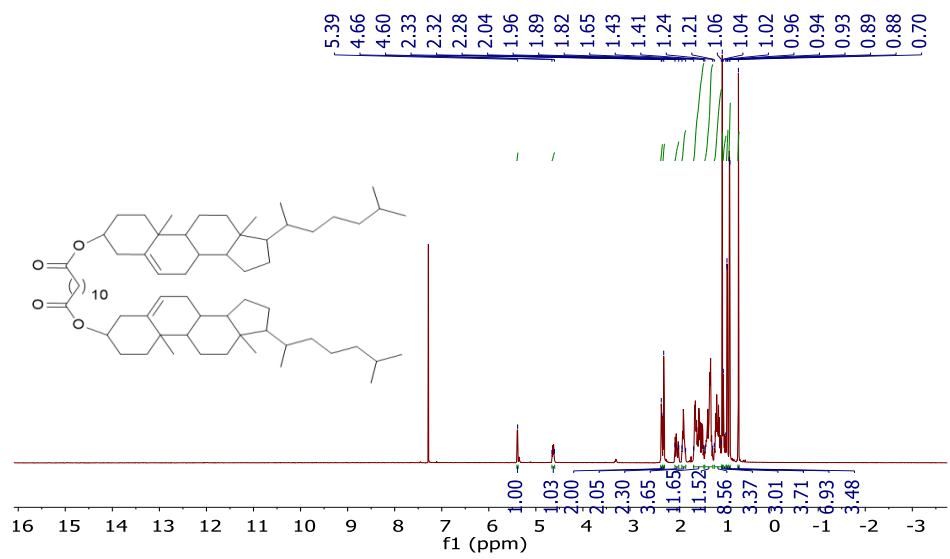
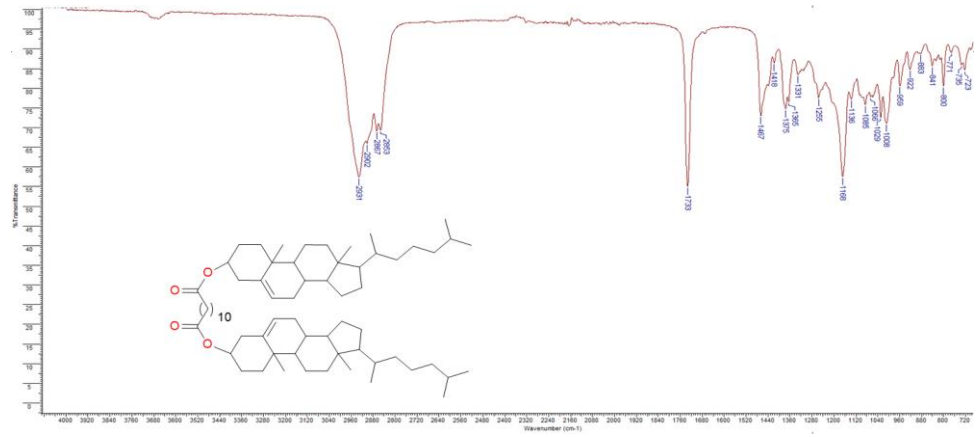
Ek Şekil 1.5. Dimiristil dodekandioat (**1e**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



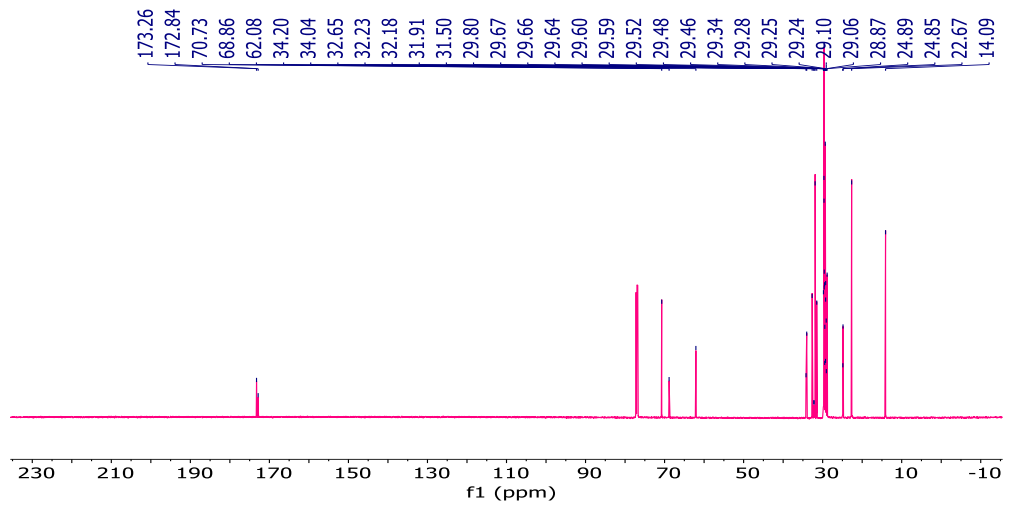
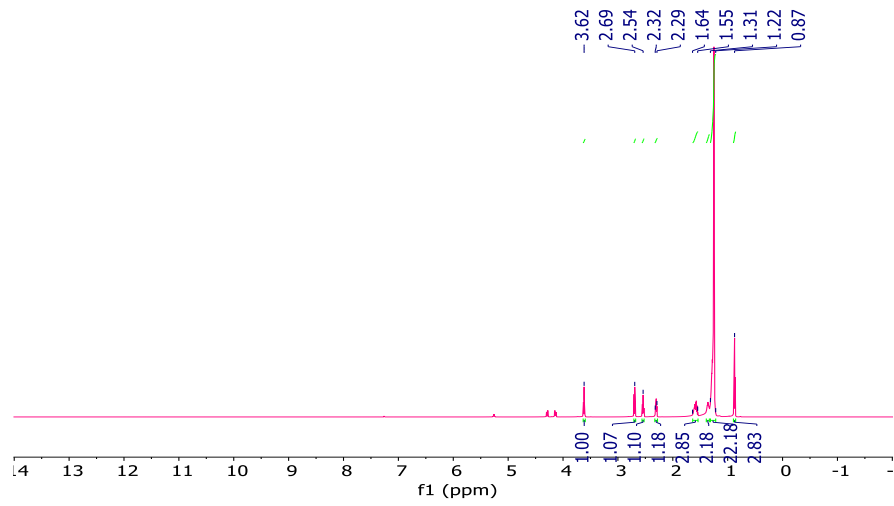
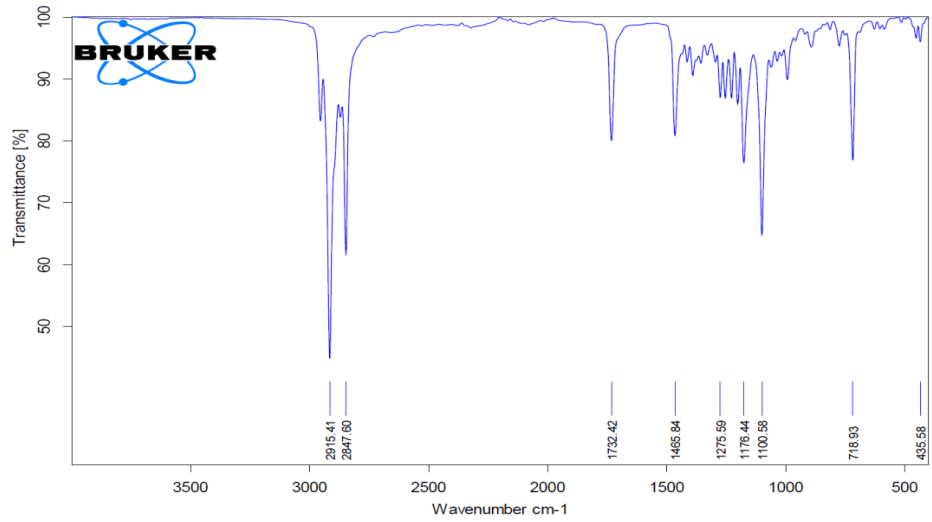
Ek Şekil 1.6. Distearil dodekandioat (**1f**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



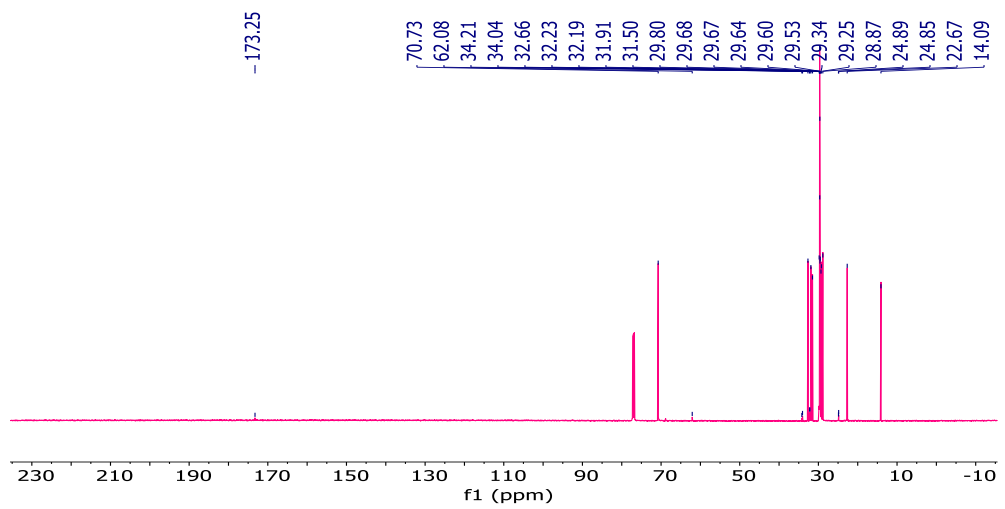
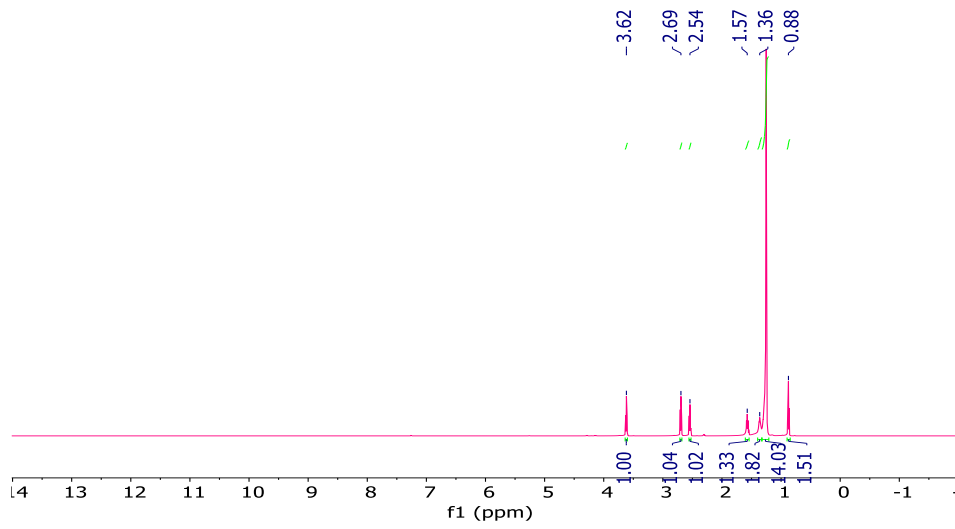
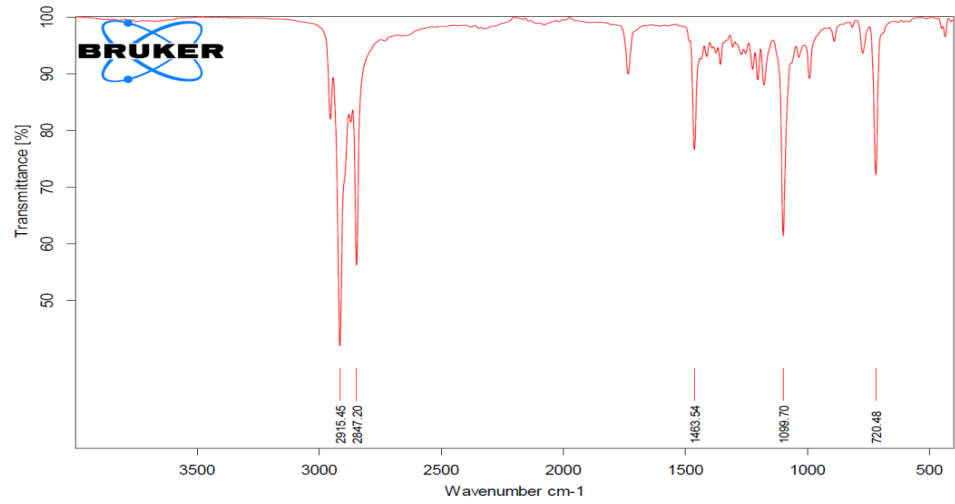
Ek Şekil 1.7. Dikolesteril sebasat (2a) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



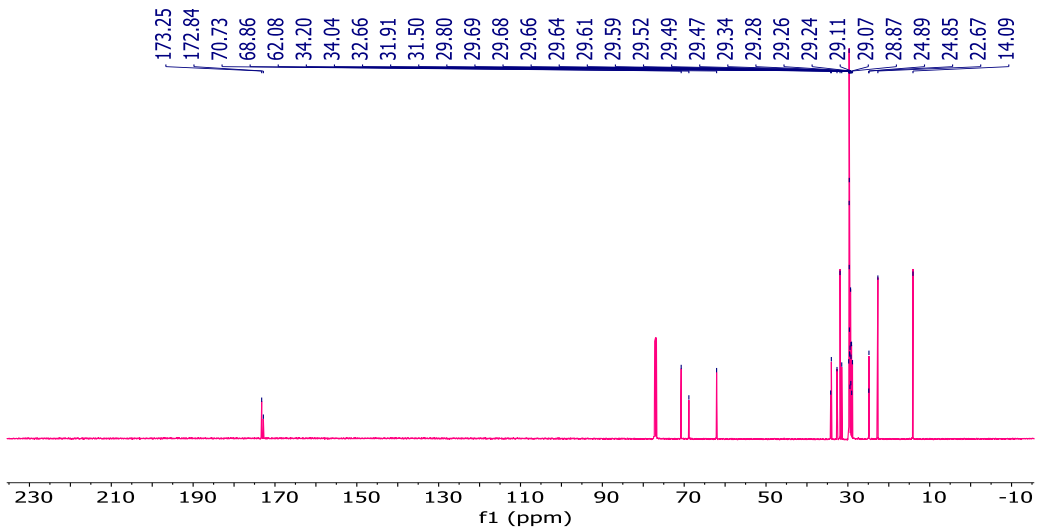
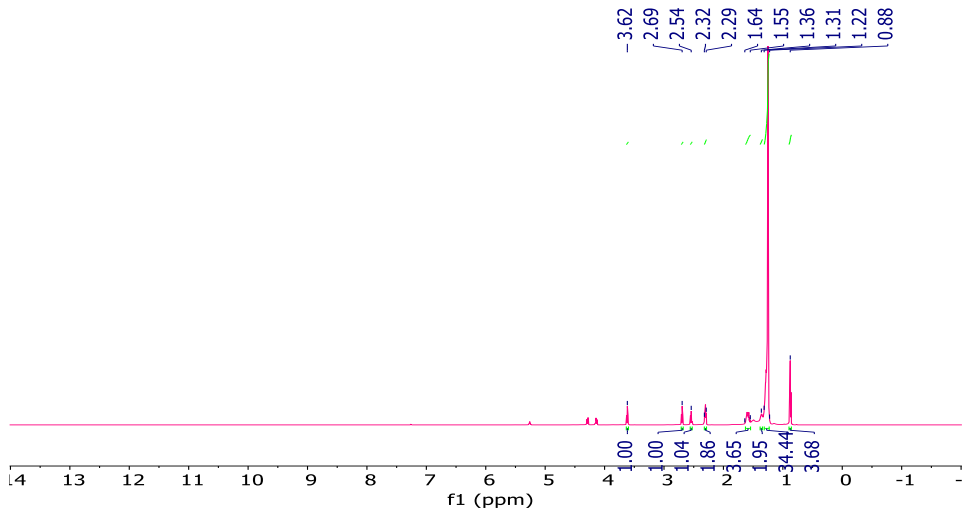
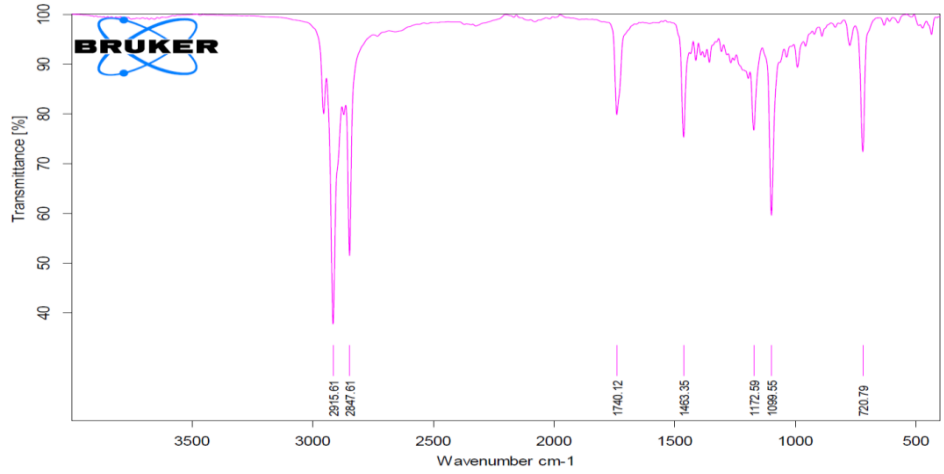
Ek Şekil 1.8. Dikolesteril dodekandioat (**2b**) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



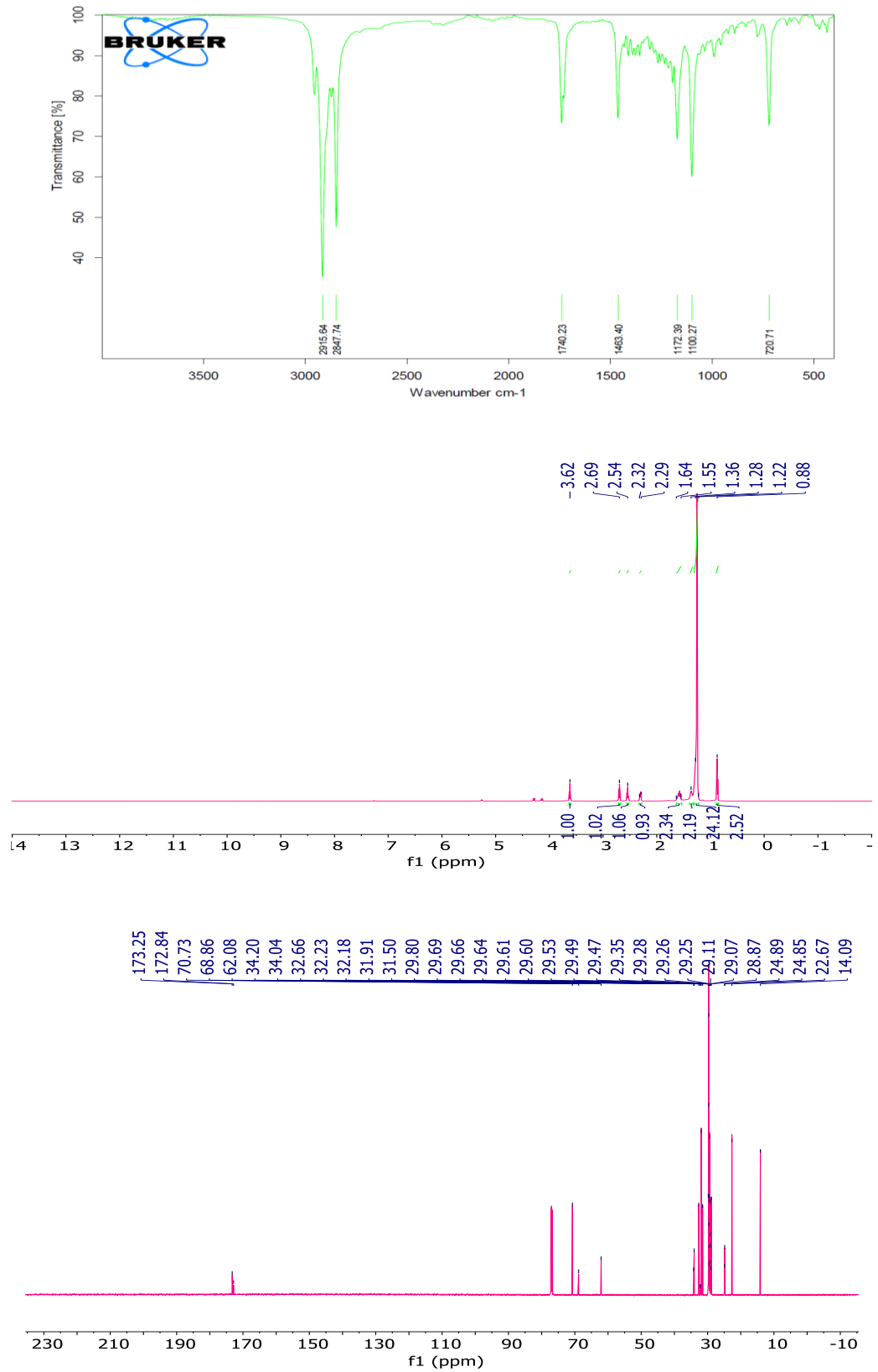
Ek Şekil 1.9. 2-(Tetradesiltiyo)etil miristat (**3d**) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



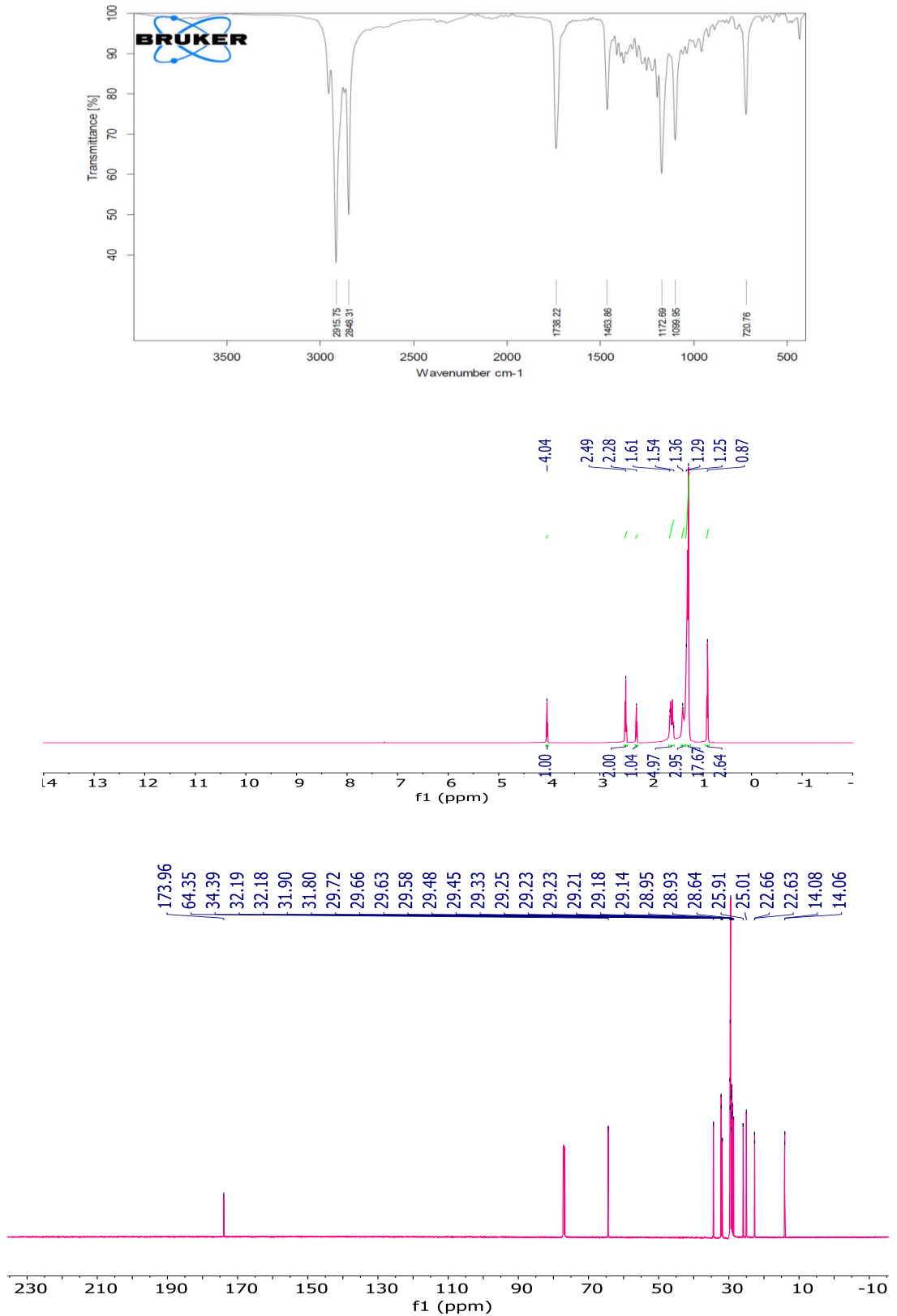
Ek Şekil 1.10. 2-(Hekzadesiltiy)etil miristat (**3e**) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



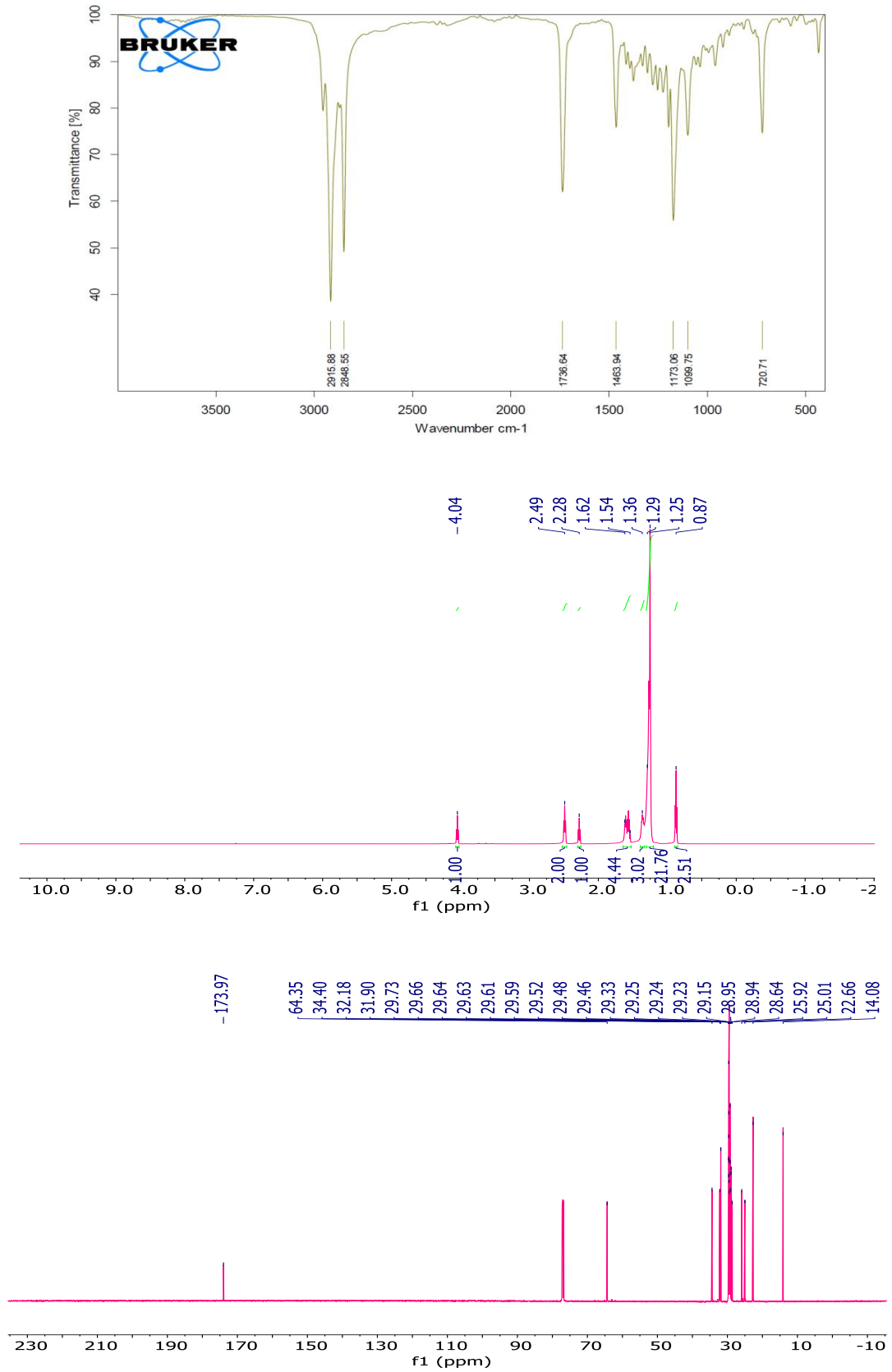
Ek Şekil 1.11. 2-(Tetradesiltiy)etil stearat (3i) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



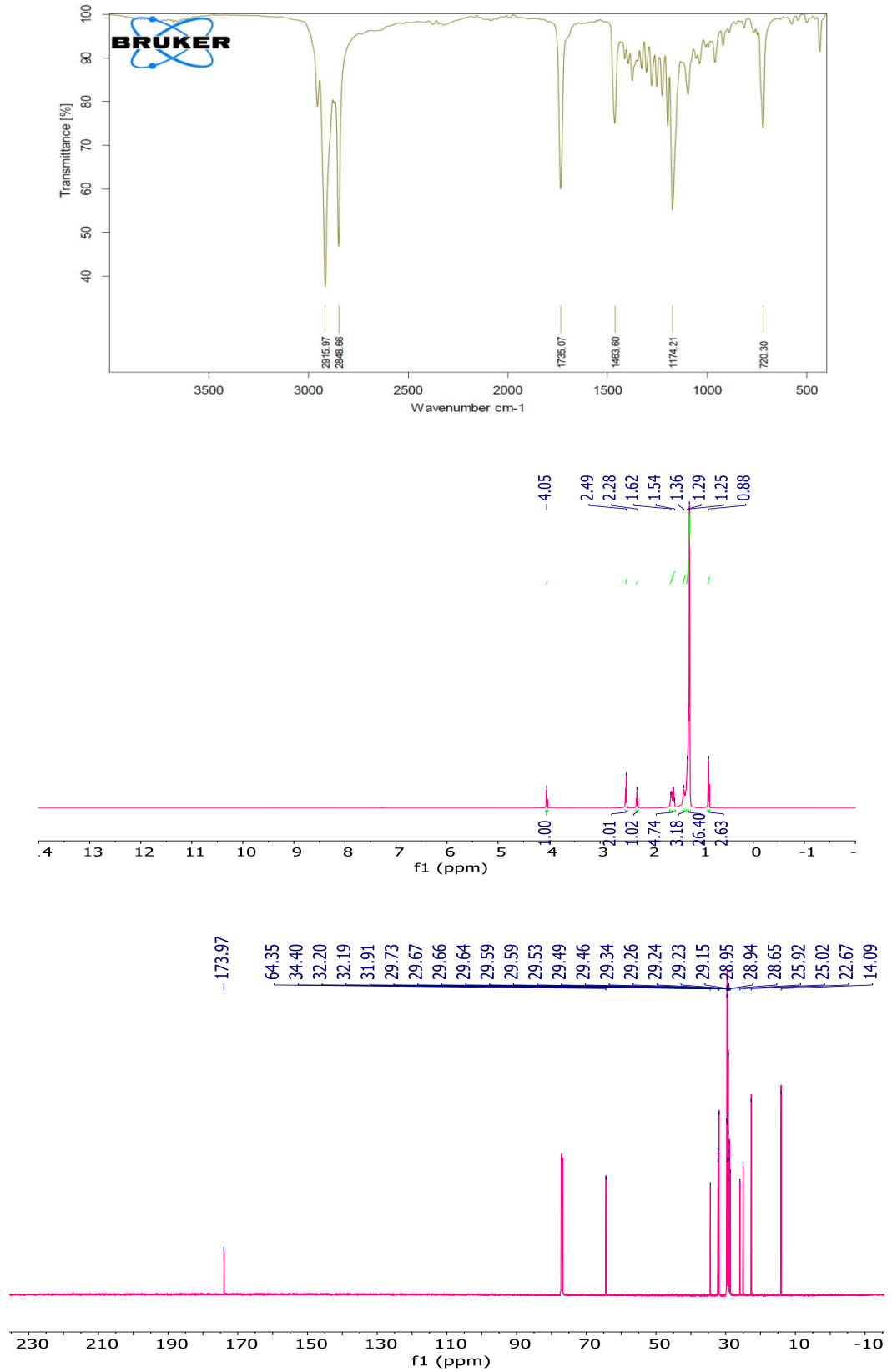
Ek Şekil 1.12. 2-(Hekzadesiltiy)etil stearat (3j) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



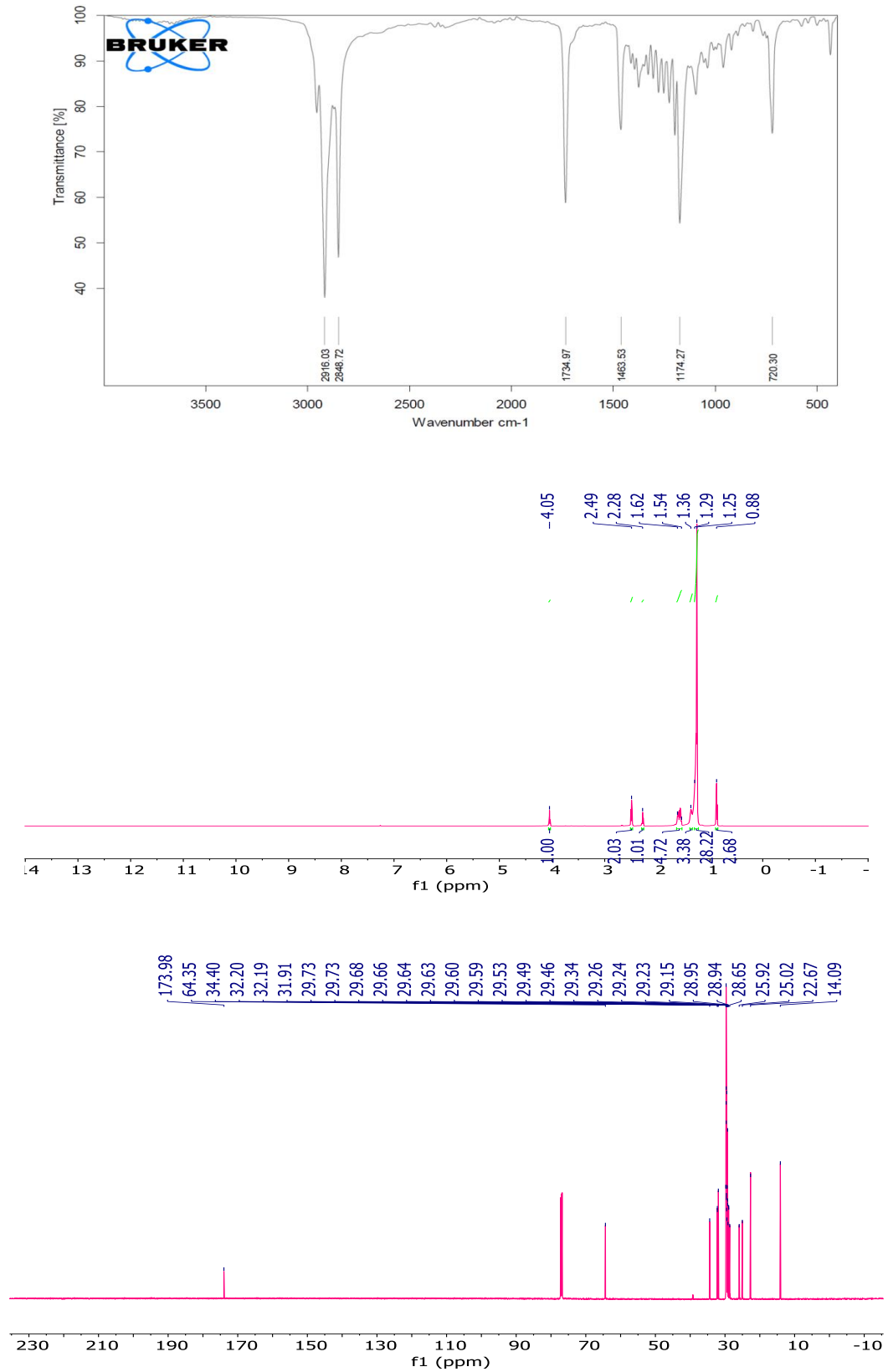
Ek Şekil 1.13. 11-(Oktiliyu)undesil miristat (4a) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



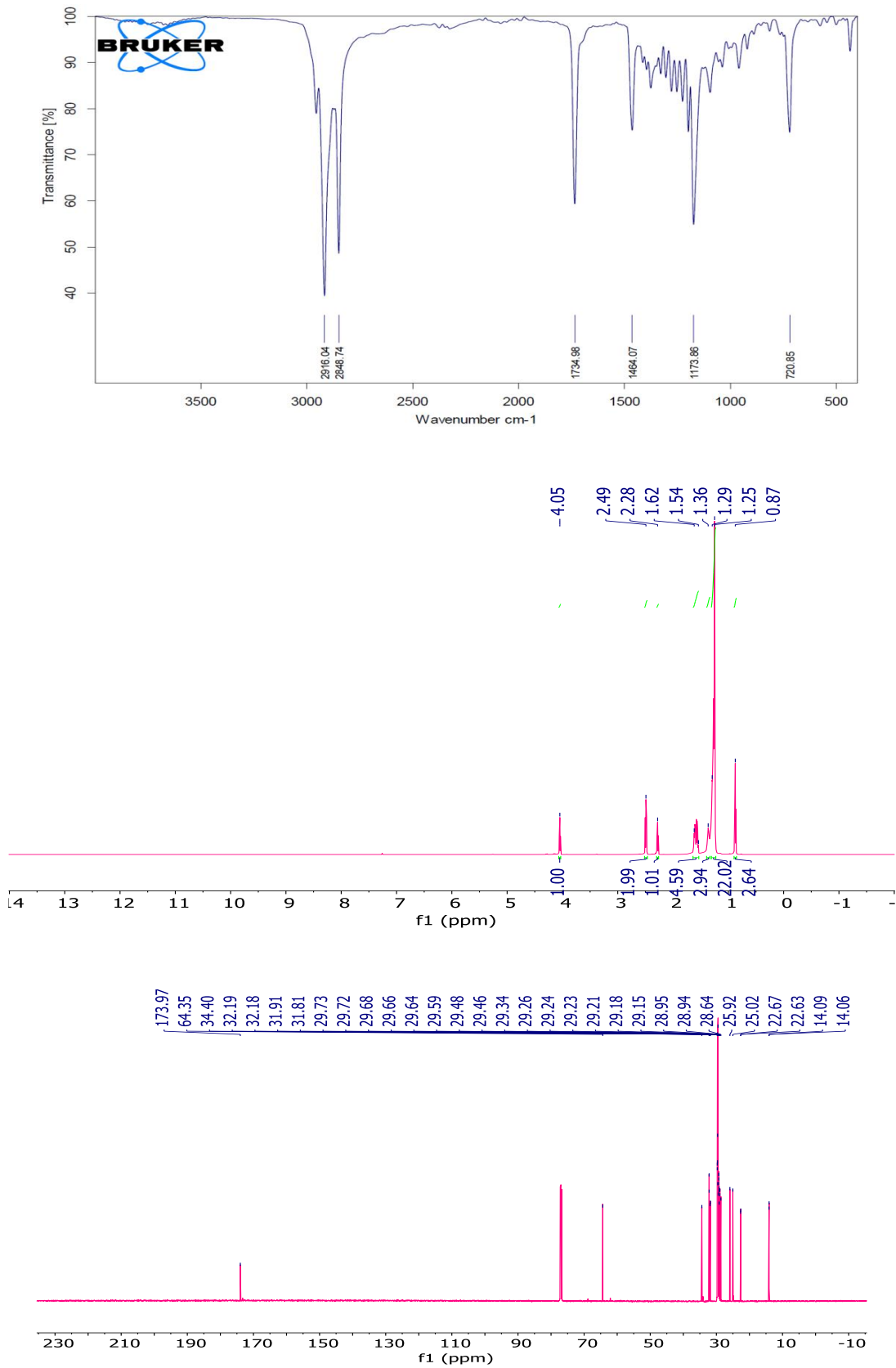
Ek Şekil 1.14. 11-(Dodesilthio)undecil miristat (**4b**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



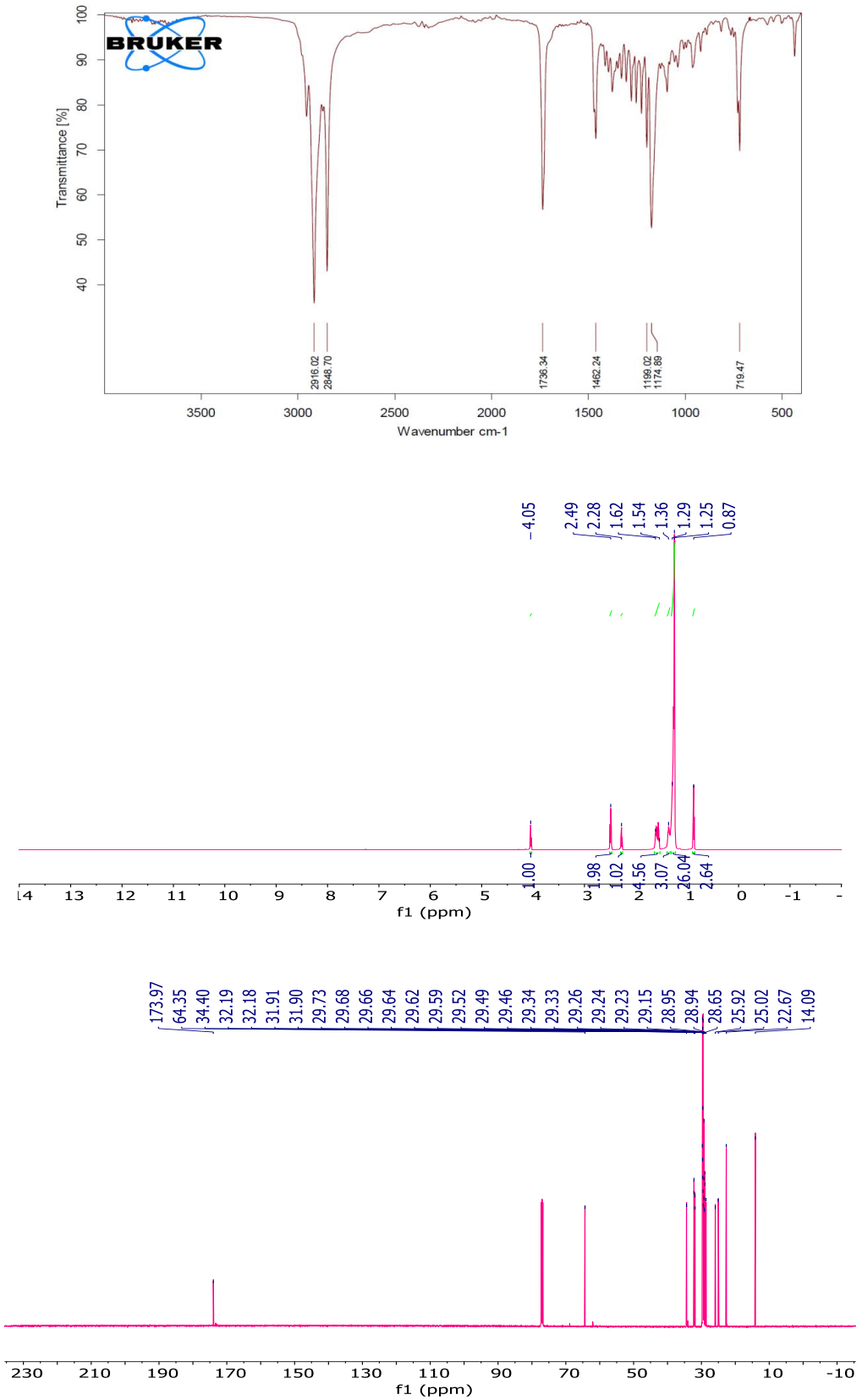
Ek Şekil 1.15. 11-(Hekzadesiltiy)undesil miristat (4c) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



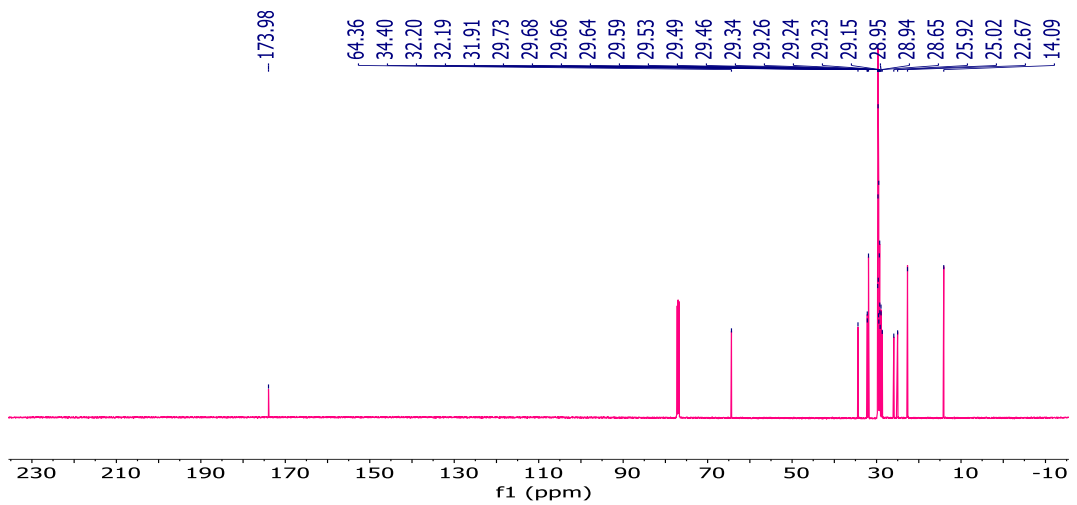
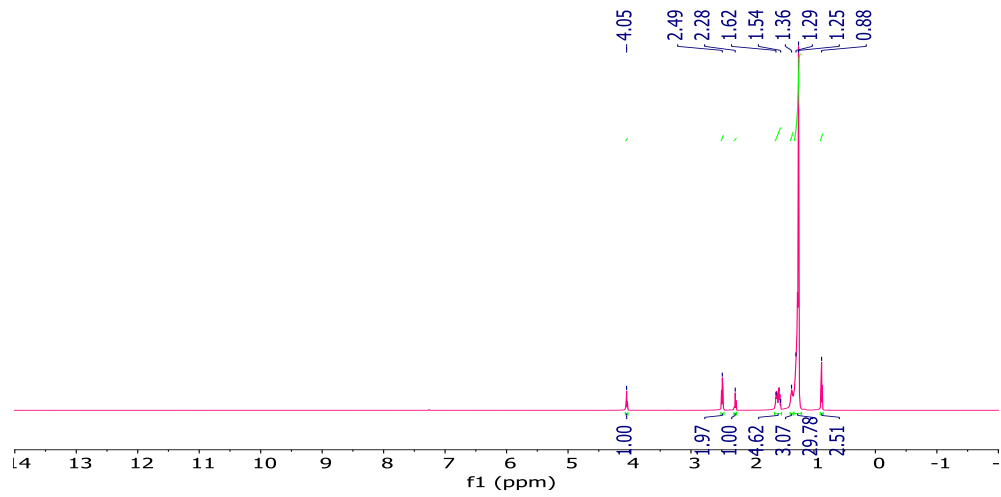
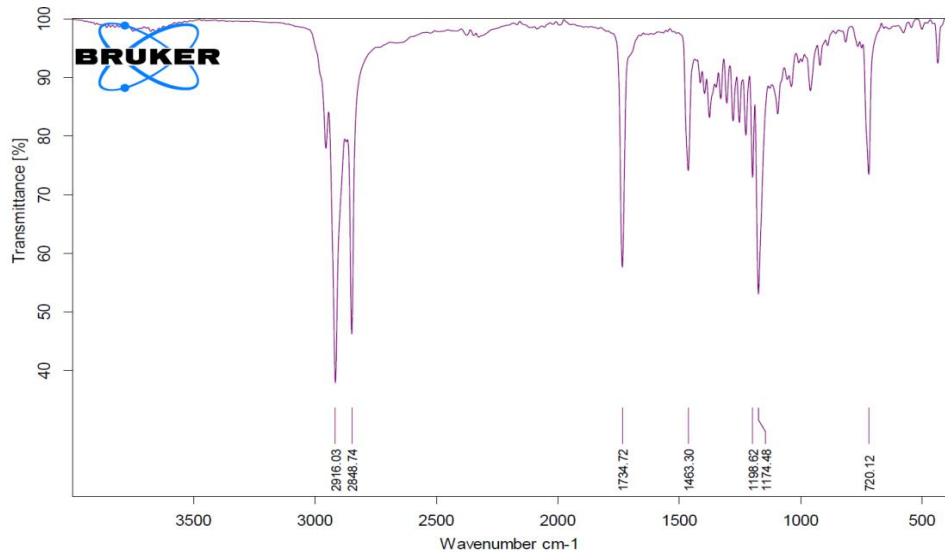
Ek Şekil 1.16. 11-(Oktadesiltiyo)undesil miristat (**4d**) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



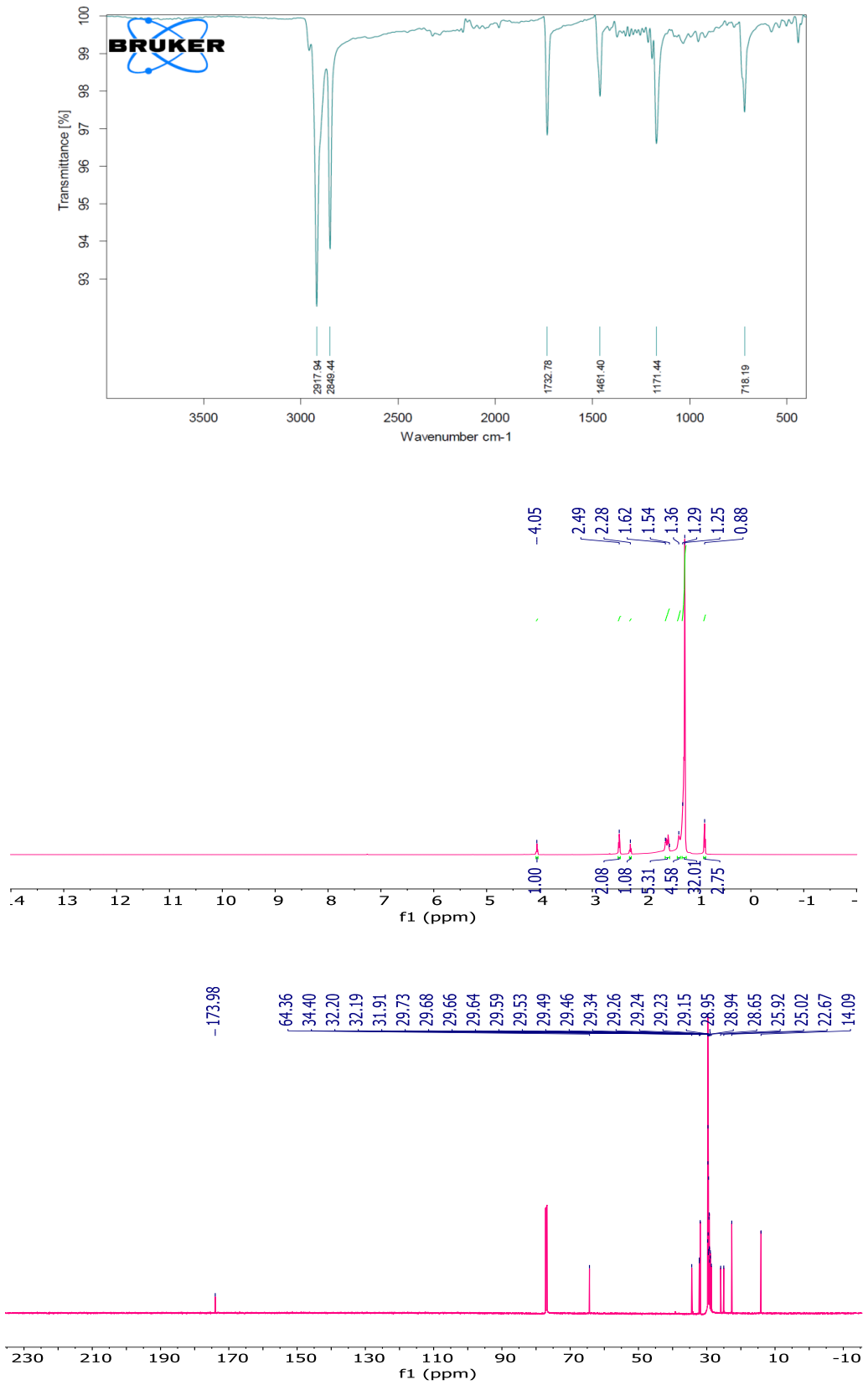
Ek Şekil 1.17. 11-(Oktiltiyo)undesil stearat (4e) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



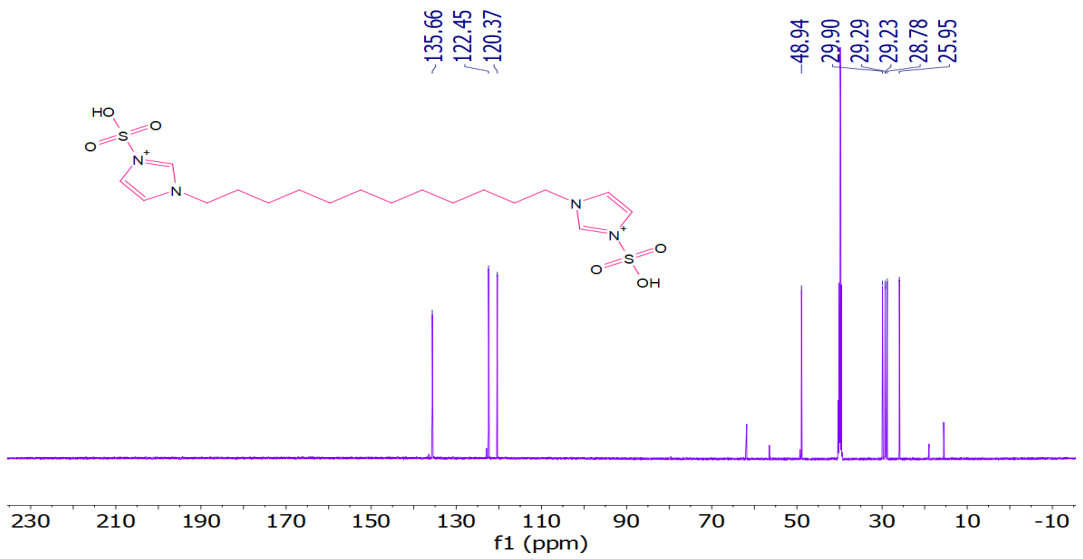
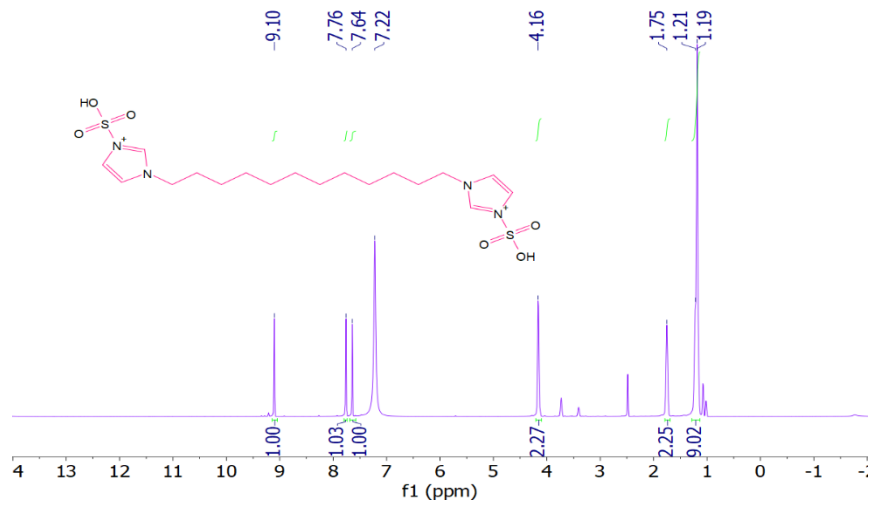
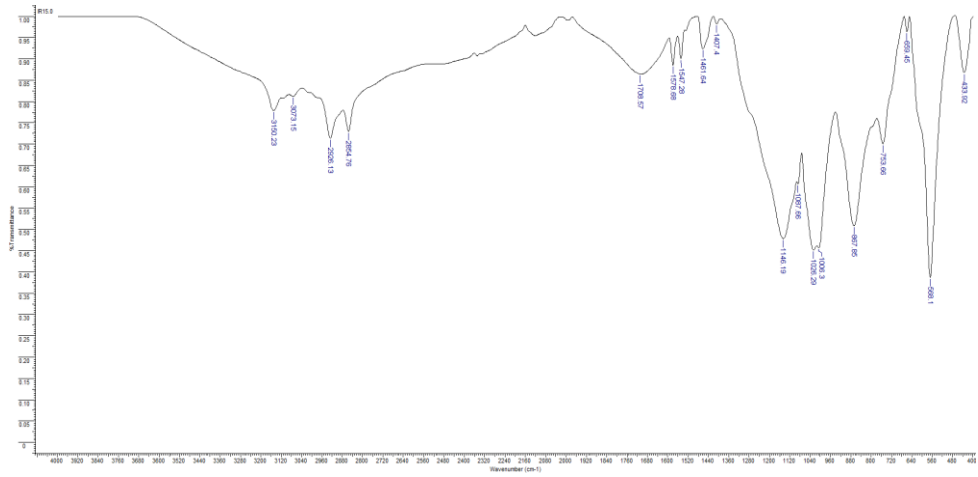
Ek Şekil 1.18. 11-(Dodesiltiy)undesil stearat (4f) FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR



Ek Şekil 1.19. 11-(Hekzadesiltiy)undesil stearat (**4g**) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



Ek Şekil 1.20. 11-(Oktadesiltiyu)undesil stearat (4h) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR



Ek Şekil 1.21. İyonik sıvı katalizör FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kaan KIRAYLAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Fatih/İSTANBUL 18.10.1993
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Hasan Polatkan Anadolu Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

İletişim (e-posta) : kaankiraylar@gmail.com

Yayımları :

Yıldırım, A., Kıraylar, K. 2019. Sustainable process for the production of symmetrical dibasic acid ester-based thermal energy storage materials from lipids. *Turkish Journal of Chemistry*, 43: 802-808.

Yıldırım, A. Kıraylar, K., Öztürk, S. 2020. A convenient approach directly from triglycerides toward the producing of thia-wax esters as bio- and chemical raw materials. *Research on Chemical Intermediates*, 46: 215-230.