



**BAZI YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ DEPOLAMA  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Alper BİÇER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman: Doç. Dr. Ahmet SARI**

**TOKAT- 2009**

**Her hakkı saklıdır**

T.C  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİMDALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU  
VE ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Alper BİÇER

TOKAT- 2009

Her hakkı saklıdır

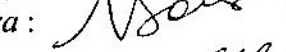
Doç. Dr. Ahmet SARI danışmanlığında, Alper BİÇER tarafından hazırlanan bu çalışma 24/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN

Üye : Doç. Dr. Ahmet SARI (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Cemil ALKAN

İmza : 

İmza : 

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

(imza)

Prof. Dr. Metin YILDIRIM  
Enstitü Müdürü  
../.../2009

## ÖZET

Y. Lisans Tezi

### BAZI YAĞ ASİDİ ESTERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Alper BİÇER

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet SARI

Gizli ısı enerji depolama metodunda faz değişim maddesinin (FDM) seçimi ısı verimlilik, ekonomik uygunluk ve sistemin kullanım ömrü bakımından önemli bir rol oynar. Bu nedenle, ısı enerji depolama için yapılan çalışmaların çoğu yeni FDM'lerin geliştirilmesi ve onların ısı özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu bağlamda bu çalışmada, ısı enerji depolama için yeni FDM'ler olarak bazı yağ asidi esterlerinin sentezi, karakterizasyonu, ısı özellikleri ve ısı güvenilirlikleri incelenmiştir. Yağ asidi esterleri n-butil alkol, izopropil alkol ve gliserin ile miristik (MA), palmitik (PA) ve stearik asidin (SA) Fischer esterleşme reaksiyonu yoluyla sentezlendi. Esterlerin kimyasal yapıları Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ve <sup>1</sup>H Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H NMR) teknikleri ile doğrulandı. MA, PA, SA ve onların esterlerinin faz değişim (erime ve katılma) sıcaklıkları ve erime-katılma gizli ısıları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılarak belirlendi. DSC analizleriyle sentezlenen esterlerin erime sıcaklıklarının ve gizli ısılarının sırasıyla 23-63 °C ve 41-185 J/g aralığında olduğu bulundu. Esterlerin ısı güvenilirliğini belirlemek için esterlere ısı dönüşüm testleri (1000 erime/katılma işlemi) uygulandı. 1000 erime/katılma işlemi sonrasında esterlerin ısı özelliklerinde ve kimyasal yapılarında hiçbir değişikliğin olmadığı ve sentezlenen esterlerin ısı dönüşümler bakımından güvenilir olduğu bulundu. Esterlerin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) metoduyla incelendi ve söz konusu esterlerin yüksek sıcaklıklara kadar kararlı oldukları belirlendi. Ayrıca, esterlere kütlece %5 oranında genişletilmiş grafit ilave edilerek ısı iletkenlikleri büyük ölçüde artırıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar göz önüne alındığında, yeni katı-sıvı FDM'ler olarak sentezlenen esterler, iyi ısı özelliklere, ısı güvenilirliğe, ısı kararlılığa ve ısı iletkenliklere sahip olmalarından dolayı ümit verici ısı enerji depolama maddeleri olarak düşünülebilir.

**2009, 64 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** FDM, Isı depolama, Yağ asidi esterleri, Esterleşme, Isı özellikler.

## ABSTRACT

Ms Thesis

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF ENERGY STORAGE PROPERTIES OF SOME FATTY ACID ESTERS

Alper BİÇER

Gaziosmanpaşa University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor : Associate Prof. Dr. Ahmet SARI

The selection of the phase change material (PCM) in the latent heat thermal energy storage method plays an important role from the points of view of thermal efficiency, economic feasibility and utility life of the system. So, many studies have focused on the development of new PCMs and improvement of their thermal properties for thermal energy storage. In this regard, in this study the synthesis, characterization, thermal properties and thermal reliability of some fatty acid esters as novel PCMs for thermal energy storage were investigated. The esters were synthesized by means of the Fischer esterification reaction of the myristic, palmitic and stearic acids with n-butyl alcohol, isopropyl alcohol and glycerol. The chemical structures of esters were proven by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H NMR) techniques. The phase change (melting and freezing) temperatures and latent heats of melting and freezing of the MA, PA, SA and their esters were determined using a differential scanning calorimeter (DSC). The melting temperatures and latent heats of the synthesized esters were found in the range of 23-63 °C and 41-185 J/g, by DSC method. In order to determine the thermal reliability of the esters, thermal cycling tests (1000 melting/freezing processes) were carried out. It was found that no changes in thermal properties and chemical structures of the esters occur after 1000 melting/freezing cycles and synthesized esters are reliable according to the thermal cycling test. Thermal stability of the esters was investigated by thermal gravimetric analysis (TGA) method and the esters were found to be stable up to extreme temperatures. The thermal conductivity of the PCMs was also improved significantly by adding 5 wt% EG. By considering obtained experimental results, synthesized esters as novel solid-liquid PCMs can be considered as promising heat storage materials because of their good thermal properties, thermal reliability, thermal stability and thermal conductivities.

2009, 64 pages

**Keywords:** PCM, Thermal storage, Fatty acid esters, Esterification, Thermal properties.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, büyük ilgi ve anlayışıyla her türlü problemin üstesinden gelmemde bana yardımcı olan, sabırla beni dinleyip olumlu yönlendirmeleriyle yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Ahmet SARI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ders ve tez dönemlerinde bana katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Cemil ALKAN'a, bölümdeki bütün hocalarıma, araştırma görevlilerine ve öğretim görevlilerine teşekkür ederim. Deneysel çalışmaların yapılmasında ve çalışmanın her safhasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı yüksek lisans öğrencilerine ve Arş. Gör Ali KARAIPEKLİ'ye, Termogravimetrik analiz teknikleri (TGA) ile yapılan ölçümlerde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a, NMR spektroskopi teknikleri ile yapılan çalışmalarda yardım ve desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŐ'a ve Arş. Gör Ayőe ŐAHİN'e ve ayrıca NMR spektrumlarının yorumlanmasında yardımlarından dolayı Doç. Dr. Mustafa CEYLAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Ayrıca, hayatımın her safhasında maddi-manevi, destek, anlayış, sevgi ve dualarını eksik etmeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Alper BİÇER

Tokat, 2009

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Enerji Depolama Tipleri .....	3
2.1.1. Duyulur Isı Depolama.....	4
2.1.2. Gizli Isı Depolama.....	6
2.2. GIED Sistemlerinde Kullanılan FDM'ler .....	8
2.2.1. Tuz Hidratlar .....	10
2.2.2. Parafinler .....	12
2.2.3. Parafin Olmayan Organik Katılar.....	14
2.2.3.1. Yağ Asitleri .....	15
2.2.4. Ötektik Karışımlar .....	17
2.2.4.1. Tuz Hidrat Ötektik Karışımlar.....	17
2.2.4.2. Yağ Asidi Ötektik Karışımları.....	18
2.3. FDM'lerin Kullanım Alanları .....	20
<b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....	<b>22</b>
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler.....	22
3.2. Yağ Asidi Esterlerinin Sentezlenmesi .....	22
3.3. Deney Düzeneği .....	23
3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar .....	24
3.5. Sentezlenen FDM' lere Uygulanan Analizler .....	26

3.5.1 FT-IR Analizleri .....	26
3.5.2. 1H NMR Analizleri .....	26
3.5.3. DSC Analizleri .....	27
3.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	28
3.6. Isıl güvenilirlik .....	28
3.7. Isıl İletkenlik .....	29
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>31</b>
4.1. FT-IR analizleri .....	31
4.2. NMR Analizleri.....	37
4.3. Sentezlenen Yağ Asidi Esterlerinin Isıl Enerji Depolama Özellikleri .....	42
4.4. Esterlerin Isıl Kararlılıkları .....	44
4.5. Esterlerin Isıl Dönüşüm (Thermal cycling) sonrası DSC Analizleri.....	51
4.6. Esterlerin Isıl Dönüşüm (Thermal cycling) sonrası FT-IR Analizleri.....	53
4.7. Sentezlenen yağ asidi esterlerinin ısı iletkenliklerinin artırılması .....	55
4.8. Genişletilmiş grafit ilave edilen yağ asidi esterlerinin SEM analizleri .....	55
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>58</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Isının faz değiştiren ve faz değiştirmeyen maddeler tarafından depolanma tipleri.....	6
2.2. Bazı maddelerin birim ünite başına enerji depolama kapasiteleri.....	7
2.3. GIED için kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması .....	9
2.4. Farklı gruplara ayrılan FDM'lerin erime entalpisi ve erime sıcaklıkları.....	10
2.5. Yaz ayında duvarlarında FDM bulunan bir evde FDM'nin yaptığı etki .....	20
2.6. FDM'lerin kullanım alanları .....	21
3.1. Esterleşme reaksiyonunun genel gösterimi.....	23
3.2. Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan K düzeneği.....	24
3.3 Isıl döngü işlemlerinin gerçekleştirildiği "Thermal cyclers" cihazı .....	29
3.4 Isıl iletkenlik ölçümleri için kullanılan ısıl iletkenlik ölçüm cihazı .....	30
4.1. stearik asit' in FT-IR spektrumu .....	31
4.2. n - butil stearat'ın FT-IR spektrumu.....	32
4.3. İzo propil palmitat'ın FT-IR spektrumu .....	33
4.4. İzo propil miristat'ın FT-IR spektrumu .....	33
4.5. İzo propil stearat'ın FT-IR spektrumu .....	34
4.6. Gliserin trimiristat miristat'ın FT-IR spektrumu.....	35
4.7. Gliserin tripalmitat'ın FT-IR spektrumu.....	35
4.8. Gliserin tristearat'ın FT-IR spektrumu .....	36
4.9. n-butil stearat'ın NMR spektrumu.....	37
4.10. İzopropil palmitat'ın NMR spektrumu .....	38
4.11. İzopropil miristat'ın NMR spektrumu .....	38
4.12. İzopropil stearat'ın NMR spektrumu .....	39
4.13. Gliserin trimiristat'ın NMR spektrumu .....	40
4.14. Gliserin tripalmitat'ın NMR spektrumu .....	41
4.15. Gliserin tristearat'ın NMR spektrumu .....	42
4.16. Stearik asit ve onun esterlerine ait DSC eğrileri .....	43
4.17. n-butil stearatın DTG,TG ve DTA eğrileri .....	44
4.18. İzopropil stearatın DTG, TG ve DTA eğrileri.....	45

4.19. Gliserin tristearatın DTG, TG ve DTA eğrileri.....	46
4.20. Gliserin trimiristatın DTG, TG ve DTA eğrileri .....	47
4.21. Gliserin tri palmitatın DTG, TG ve DTA eğrileri .....	48
4.22. İzopropil miristatın DTG, TG ve DTA eğrileri.....	49
4.23. İzopropil palmitatın DTG, TG ve DTA eğrileri.....	50
4.24. Isıl dönüşüm öncesi ve sonrası butil stearatın DSC eğrileri .....	51
4.25. Isıl dönüşüm öncesi ve sonrası izopropil stearatın DSC eğrileri.....	51
4.26. Isıl dönüşüm öncesi ve sonrası gliserin tristearatın DSC eğrileri .....	52
4.27. Gliserintristearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR.....	53
4.28. İzopropilstearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR .....	54
4.29. n-butilstearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR .....	54
4.30. Kütlece %5 genişletilmiş grafit katılan izopropil stearatın SEM fotoğrafı.....	56
4.31. Kütlece %5 genişletilmiş grafit katılan n butil stearatın SEM fotoğrafı.....	57
4.32. Kütlece %5 genişletilmiş grafit katılan gliserin tristearatın SEM fotoğrafı .....	57

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Enerji depolama çeşitleri .....	3
2.2. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sıcaklığındaki ısı-fiziksel özellikleri .....	5
2.3. Tuz hidratların avantaj ve dezavantajları.....	10
2.4. Bazı tuz hidratların erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları.....	11
2.5. Parafinin avantaj ve dezavantajları.....	12
2.6. Parafinlerin erime noktaları ve erime gizli ısıları.....	13
2.7. Parafin olmayan bazı bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları .....	14
2.8. Yağ asitlerinin avantaj ve dezavantajları .....	15
2.9. Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları.....	16
2.10. Bazı inorganik ötektik karışımlar .....	18
2.11. Yağ asidi ötektik karışımlarının ısı-fiziksel özellikleri .....	19
3.1. DSC analiz şartları.....	27
3.2. TGA analiz şartları .....	28
4.1. Yağ asitleri ve onların esterlerinin DSC ısı analizleri ile belirlenen ısı özellikleri .....	43
4.2. n-butil stearatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı.....	45
4.3. izopropil stearatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı .....	45
4.4. Gliserin tristearatın bozunma sıcaklığı .....	46
4.5. Gliserin trimiristatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı .....	47
4.6. Gliserin tri palmitatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı.....	48
4.7. izopropil miristatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı .....	49
4.8. izopropil miristatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı .....	50
4.9. Sentezlenen esterlerin ısı dönüşüm öncesi ve sonrası DSC analizleri ile belirlenen ısı-fiziksel özellikleri.....	52
4.10. Sentezlenen esterlerin ısı iletkenlikleri.....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

### Simgeler

$T_e$	FDM'nin erime sıcaklığı (°C)
$X$	Mol kesri (birimsiz)
$H_E$	Erime gizli ısı (kJ.kg <sup>-1</sup> )
$\Delta T$	Sıcaklık farkı (°C)
$q_d$	Depolanan ısı
$T_o$	Başlangıç sıcaklığı (°C)
$T_s$	Son sıcaklık (°C)
$Q$	Isı akışı
$\rho$	Yoğunluk(kg/m <sup>3</sup> )
$\alpha$	Isıl yayılım (m <sup>2</sup> /s)
$C_k$	Katı haldeki özgül ısı (J/kgK)
$C_s$	Sıvı haldeki özgül ısı (J/kgK)
$C_p$	Sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg°C)
$T$	Sıcaklık (°C)
$A$	Alan(m <sup>2</sup> )
$K$	Isıl iletkenlik (W/mK)
$K_{FDM}$	Faz değişim maddesinin ısı iletkenliği (W/mK)

### Kısaltmalar

FDM	Faz değişim maddesi
IED	Isıl enerji depolama
GID	Gizli ısı depolama
GIED	Gizli ısı enerji depolama
GG	Genişletilmiş grafit
e.n	Erime noktası (°C)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MA	Miristik asit
PA	Palmitik asit
SA	Stearik asit

## 1.GİRİŞ

Günümüzde, artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji gereksinimi ülkemizin kısıtlı kaynaklarıyla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki açık fark hızla büyümektedir. Bu durumda, mevcut enerji kaynaklarımızdan daha etkili bir biçimde yararlanmak giderek artan bir önem kazanmaktadır.

Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanmasında, yenilenebilir enerji kaynaklarından en etkin biçimde yararlanılması amacıyla enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümlerin geliştirilmesi yararlı olacaktır.

Enerjinin depolanması, bir yandan enerjinin kullanıldığı alanlarda oluşan atık enerjiyi depolama (örneğin sanayi ve endüstrideki atık ısının depolanması gibi), diğer yandan yalnız belirli zamanlarda enerji verebilen (örneğin güneş enerjisi gibi) yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisini depolayarak, enerji temin zamanı ile talebi arasında doğabilecek farkı gidermeye amaçlamaktadır. Enerji depolama, enerji sistemlerinin performansını düzenler ve verimini artırır. Özellikle, enerjinin depolanması ile yardımcı enerji kaynağına duyulan ihtiyaç azaltılır. Böylece, değerli olan fosil yakıt rezervleri (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) muhafaza edilmiş olur.

Yenilenebilir ve temiz enerji depolayan malzemeler arasında daha yüksek enerji depolama yoğunluğu ve salınma aşamasında küçük sıcaklık değişimleri gösteren faz değişim maddeleri (FDM'ler) en popüler olundır.

Isıl enerji depolama amaçlı kullanılan faz değişim maddeleri, kullanım için uygun sıcaklıklarda eriyip katılaşabilen ve faz değişimi sırasında kolaylıkla ısı depolama ve salma yeteneği olan maddelerdir. Enerjinin en verimli şekilde depolanması ve etkin bir biçimde kullanılmasında verimli, ekonomik ve güvenli bir enerji depolama metodu önemli bir rol oynamaktadır. Enerji mekanik, elektrik, kimyasal ve ısıl enerji depolama gibi farklı şekillerde depolanabilir. Bu enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik olanı ısıl enerji depolama yöntemidir. Isıl enerji depolamada enerji; duyulur ve gizli olmak üzere iki şekilde depolanabilir.

Gizli ısı depolama; yüksek ısı depolama yoğunluğu ve küçük sıcaklık aralığında ısı yükleme ve boşaltma özelliklerinden dolayı ısı enerji depolama yöntemleri arasında en cazip olan metottur. Gizli ısı depolama sistemlerinde enerji, bir FDM'nin erimesi esnasında depolanır ve soğuması esnasında da geri kazanılır.

Faz değişimi yoluyla enerji depolama konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, yeni tip FDM'lerin geliştirilmesi ve bunların farklı iklim şartlarına göre ısı enerji depolama (IED) için ısı karakteristiklerinin iyileştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Düşük sıcaklıkta ısı enerji depolayan maddeler içerisinde yağ asitleri ve parafinler diğer FDM'lere kıyasla birçok üstün özelliklere sahiptirler. Bu özellikler; ısıtma ve soğutma amaçlı ısı depolama için uygun faz değişim sıcaklığı, yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olma, aşırı soğuma davranışı, faz ayrımı göstermeme ve depolandığı kaptaki (eğer metal ise) korozyon oluşturmama, kolay temin edilebilme, iyi bir ısı ve kimyasal kararlılığa sahip olma şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada; miristik asit, palmitik asit ve stearik asitin; gliserin, n-butil alkol ve izo propil alkol ile ester bileşikler sentezlenip, karakterize edilerek enerji depolama özellikleri ve ısı kararlılıkları belirlenmiştir. Ayrıca, Enerji depolama özelliğine sahip sentezlenen ester bileşiklerine genişletilmiş grafit ilave edilerek ısı iletkenlikleri arttırılmaya çalışılmıştır. Böylece, yüksek enerji depolama kapasitesine, ısı enerji depolamaya uygun faz değişim sıcaklığına, iyileştirilmiş ısı iletkenliğe, korozyon özelliği göstermeme ve güzel bir kokuya sahip yeni tip faz değişim maddeleri elde edilmiş ve literatüre kazandırılmıştır.

## 2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

### 2.1. Enerji Depolama Tipleri

Enerjinin insan hayatındaki vazgeçilmezliği insanları yeni arayışlara zorlamıştır. Yapılan çalışmaların başlıca amacı; enerjinin en verimli şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümün geliştirilmesidir. Enerji depolama tanımı ve enerjinin çeşitli şekillerde depolanması önemli uygulamalardan biridir ve bu konuda kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Genel olarak enerji aşağıda belirtilen şekillerde depolanabilir.

Çizelge 2.1 Enerji depolama çeşitleri (Arslan, 1993)

<b>Elektrik ve Magnetik Enerji Depolama</b>	<b>Kimyasal Enerji Depolama</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Elektriksel kapasitör içinde depolama</li> <li>❖ Elektromagnetlerde depolama</li> <li>❖ Süperiletken bobinler ve magnetlerde depolama</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Sentetik yakıtlar</li> <li>❖ Termokimyasal</li> <li>❖ Elektrokimyasal</li> <li>❖ Fotokimyasal</li> </ul>
<b>Isı Enerjisi Depolama (IED)</b>	<b>Mekanik Enerji Depolama</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Duyulur ısı depolanması</li> <li>❖ Gizli ısı depolanması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Potansiyel depolama</li> <li>❖ Kinetik depolama</li> <li>❖ Sıkıştırılmış gaz içinde depolama</li> </ul>

Enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik olanı IED yöntemidir. Bu yöntem duyulur ve gizli ısı depolama olmak üzere ikiye ayrılır.

- ❖ Duyulur ısı depolama (sıvılar, katılar)
- ❖ Gizli ısı depolama (katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz)

Faz değişimli bir enerji depolama sisteminde kimyasal bir değişme meydana gelmiyorsa termodinamiğin birinci kanununa göre sabit basınçta ısıl enerji depolama

$$q_d = \int_{T_0}^{T_e} C_k dT + H_E + \int_{T_e}^{T_s} C_s dT \quad (1)$$

Şeklinde yazılabilir. Depolanan ısı  $q_d$ ;  $C_k$  ve  $C_s$  sırasıyla katı ve sıvının sabit basınçtaki özgül ısıları ( $\text{kJ/kg}^\circ\text{K}$ ) ;  $H_E$  erime gizli ısısı ( $\text{kJ/kg}$ ) ,  $T_e$  erime sıcaklığı,  $T_0$  ve  $T_s$  sırasıyla FDM'nin ilk ve son sıcaklığını ( $\text{K}$ ) göstermektedir.

Bu eşitliğe göre enerji;

1-Maddenin ısı kapasitesiyle (sıcaklığı arttırılarak)

2-Maddenin erime gizli ısısıyla (sabit sıcaklıkta)

depolanmaktadır. Enerjinin maddenin ısı kapasitesinden yararlanılarak depolanmasına duyulur ısı depolama, sabit bir faz geçiş sıcaklığında “faz değişimi yoluyla depolanmasına” gizli ısı depolama denir (Kılıç ve Öztürk, 1983; Sharma ve Sagara, 2005). Enerjiyi bu şekilde depolayan maddeler “faz değişim maddesi (FDM)” olarak adlandırılırlar.

### 2.1.1. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama; enerjinin katı ya da sıvı haldeki bir maddenin ısı depolama kapasitesinden yararlanılarak depolanmasıdır. Isı depolama maddesinin sıcaklığı arttırılarak enerji duyulur şekilde depolanır. Duyulur ısı depolamada ısı yükleme ve boşaltma işlemi süresince depolama ortamının sıcaklığı değişir. Depolanan ısıl enerji miktarı ortamın özgül ısısına  $C_p$ , sıcaklık değişimine  $\Delta T$  ve depolama maddesinin miktarına ( $m$ ) bağlıdır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dT = m C_p (T_s - T_i) = \nu p C_p \Delta T \quad (2)$$



Eşitlik de  $v$  maddenin hacmi ( $m^3$ ),  $p$  maddenin yoğunluğu ( $kg/m^3$ ) ve  $C_p$  sabit basınçtaki özgül ısıdır ( $kJ/kgK$ ). Eşitlik belli bir hacimde ve  $\Delta T$  sıcaklık farkında depolanacak ısının miktarı maddenin hacimsel özgül ısısı ( $p.c_p$ ) ile orantılıdır (Dinçer ve Dost, 1996).

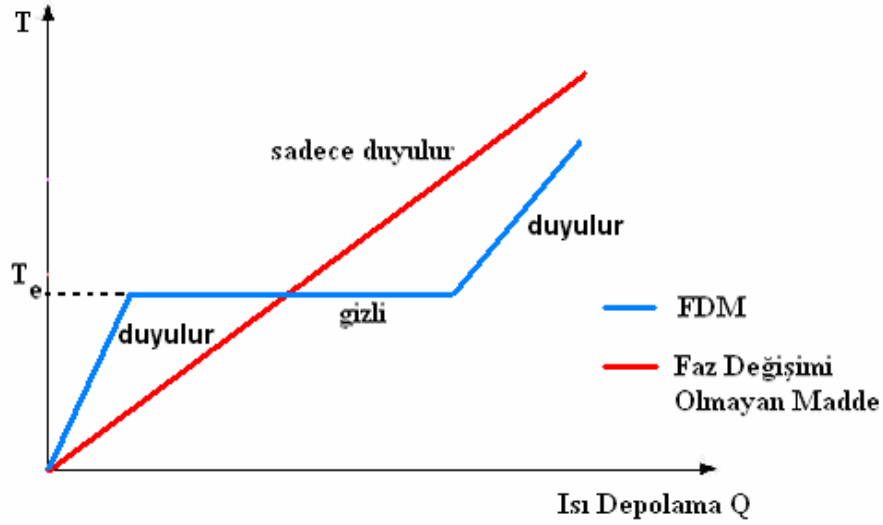
Duyulur ısı depolamada kullanılan maddenin ısı kapasitesinin büyük olması yanında yanma ve alevlenme özelliğinin olmaması, maddenin uzun süre (yaklaşık olarak 10–15 yıl) özelliklerini koruması, zehirli ve korozif olmaması istenir. Aynı zamanda depolama maddesinin kolay elde edilebilir ve ucuz olması gerekir. Elde edilebilme kolaylığı ve ucuzluğu sebebiyle daha çok su veya çakıl taşı tercih edilmektedir. Çizelge 2.2’de bazı duyulur ısı depolama maddelerinin ısı-fiziksel özellikleri verilmiştir (Dinçer, 2002; Kılış ve Kakaç, 1989; Yang, 1989).

Çizelge 2.2. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sıcaklığındaki ısı-fiziksel özellikleri (Dinçer, 2002; Çengel, 2003).

Malzeme	Yoğunluk ( $kg/m^3$ )	Isı iletim katsayısı ( $W/mK$ )	Özgül ısı ( $J/kg K$ )	Isı yayılım katsayısı ( $10^{-6}m^2/s$ )	Isı kapasitesi ( $10^6$ )
Odun	721	0,159	1260	0,17	0,91
Beton	1600	0,790	840	0,59	1,34
Tuğla	1920	0,900	790	0,59	1,52
Cam	2710	0,760	837	0,33	2,27
Alüminyum	2702	2237,000	903	97,13	2,44
Karbon çeliği ( $Mn \leq \%1, Si < \%0,1$ )	7854	60,500	434	17,75	3,41
Saf demir	7870	80,200	447	22,80	3,52
Çakıl taşı	2050	1,730	1840	0,46	3,77
Su	996	0,615	4178	0,15	4,16

### 2.1.2. Gizli Isı Depolama

Gizli ısı depolama; sabit bir sıcaklıkta maddenin faz değişimi süresince iç enerjindeki artışla birlikte ısı enerjisi depolamasına denir. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi süresince enerji, gizli ısı olarak absorplanır ya da salıverilir. Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişleri daha yüksek gizli ısı değerine sahiptir fakat faz geçişi esnasında büyük hacim değişiminin meydana gelmesi yüksek basınca dayanıklı kapların kullanılmasını gerektirdiği için bu tip faz geçişleri yoluyla ısı enerjisi depolama (IED) sınırlı konuma sahiptir. Faz değişimi sırasında hacimdeki büyük değişim sistemin dizaynını oldukça karmaşık yapar. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde depolanabilecek enerji çok azdır. Katı-katı geçişlerinde; madde bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşürken ısı depolar. Bu geçiş genellikle katı-sıvı geçişinden daha küçük gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir (Wang ve ark., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976).



Şekil 2.1. Isının faz değiştiren ve faz değiştirmeyen maddeler tarafından depolanma tipleri

Katı-katı dönüşümleri sıvı-gaz dönüşümleri ile mukayese edildiğinde daha küçük gizli ısı değerine sahiptirler. Katı-sıvı geçişleri ekonomik bakımından ısı depolama sistemleri için en uygun faz değişim tipidir. Ayrıca, bu faz değişimi esnasında hacim değişimi (% 10 veya daha az) oldukça küçüktür.

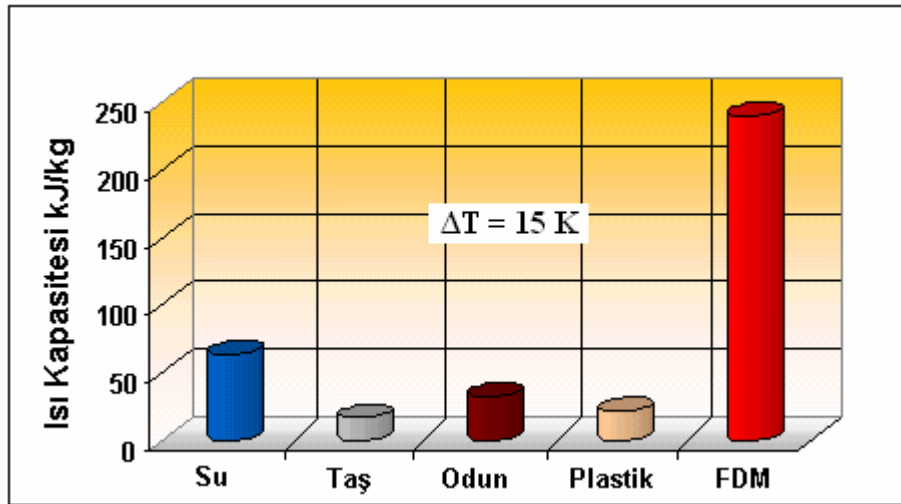
FDM'li bir gizli ısı enerji depolama (GIED) sisteminin enerji depolama kapasitesi

$$Q = \int_{T_i}^{T_e} mC_p dT + mH_E + \int_{T_e}^{T_s} mC_p dT = m[H_E + C_k(T_e - T_i) + C_s(T_s - T_e)] \quad (3)$$

Bu ifadede  $C_k$  ve  $C_s$  sırasıyla katı ve sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısıları (kJ/kgK);  $T_o$  başlangıç sıcaklığı,  $T_e$  erime sıcaklığı ve  $T_s$  son sıcaklık (K) ve  $H_E$  erime gizli ısısıdır (kJ/kg). Bu eşitlikteki birinci ve üçüncü terim FDM'nin duyulur ısısını, ikinci terim ise, erime gizli ısısını ifade eder.

Gizli ısı depolama metodunun diğer metotlara göre üstün yanlarını genel olarak şöyle sıralamak mümkündür:

- Duyulur ısıya göre ısı depolama kapasitesi daha yüksektir ve kullanılan ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- FDM'nin birim kütlesinin ısı depolama kabiliyeti daha yüksektir (Şekil 2,2.).
- FDM'nin faz değişim sıcaklığı, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanım için uygundur.
- Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).



Şekil 2.2. Bazı maddelerin birim ünite başına enerji depolama kapasiteleri

## 2.2. Gizli Isı Enerji Depolama (GIED) Sistemlerinde Kullanılan FDM' ler

Uygun bir sıcaklık aralığında faz değişimine uğrayan maddeler ısı enerjisini depolamak için kullanılabilirler. Ortam sıcaklığı arttığı zaman FDM faz değişimine (katı- sıvı) uğrar. Faz değişim işlemi endotermiktir ve FDM, bu süreçte ısı absorplar. Faz değişim sıcaklığına ulaşıldığı zaman erimeye başlar ve bu işlem tamamlanıncaya kadar sıcaklık sabit kalır. Madde faz değişim işlemi (erime) esnasında enerjiyi gizli ısı olarak depolar (Karaipekli, 2006).

Katı-sıvı faz değişimi yoluyla 0-100 °C sıcaklık aralığında GIED uygulamaları için uygun birçok organik ve inorganik türde uygun FDM' ler mevcuttur. Bu FDM' ler Şekil 2.3'deki gibi sınıflandırılabilirler. Isıl enerji depolama (IED) sistemlerinin dizaynında kullanılacak ısı depolama maddelerinin istenilen bazı termodinamik, kinetik ve kimyasal özelliklere sahip olmaları gerekmektedir (Hale ve ark., 1971; Garg ve ark., 1985; Budhi ve Sawhney, 1994). Ayrıca, bu maddeler ekonomik olarak cazip ve kolay temin edilebilir olmalıdırlar. FDM'lerde istenilen özellikler şöyle sıralanabilir:

### (A) - Isıl-fiziksel özellikler

- İstenilen sıcaklık aralığında erime sıcaklığına sahip olmalı
- Birim hacim ya da kütle başına yüksek erime gizli ısısına sahip olmalı
- Duyulur ısı depolamaya ek olarak yüksek özgül ısıya sahip olmalı
- Yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmalı
- Depolama kabı problemini azaltmak için çalışma sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip olmalı ve faz değişiminde küçük hacim değişimi göstermeli
- Düzenli erime ve katılaşma davranışı göstermeli

### (B) - Kinetik Özellikler

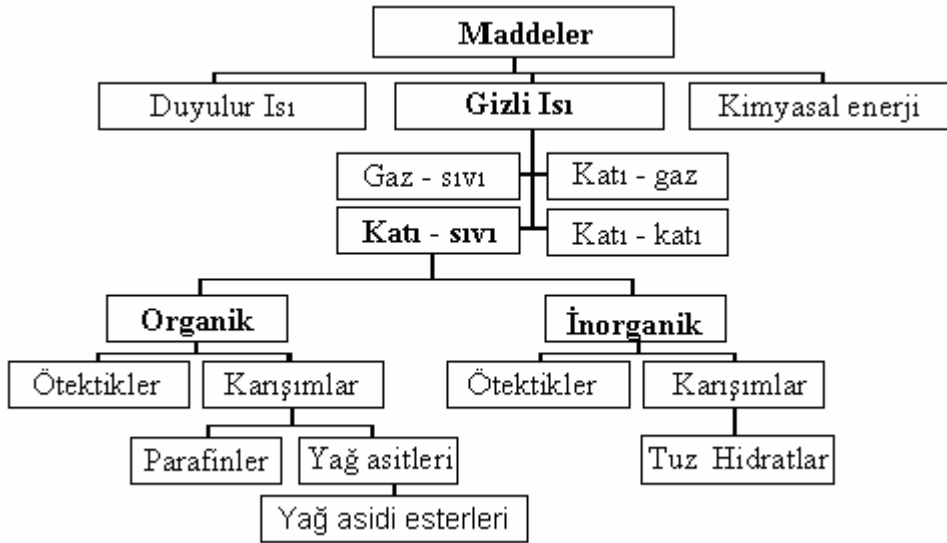
- Sıvı fazın aşırı soğumasını önlemek için çekirdeklenme hızı yüksek olmalı
- Isının hızlı geri kazanımı için kristal büyüme hızı yüksek olmalı

## (C) - Kimyasal Özellikler

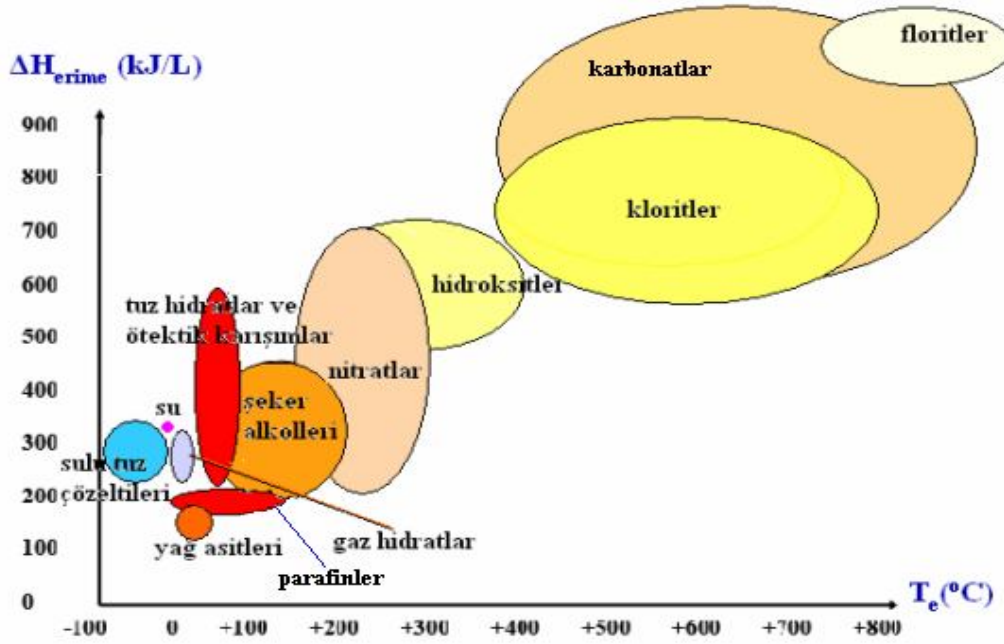
- Kimyasal kararlılık göstermeli
- Tamamen tersinir erime/katılaşma dönüşümüne sahip olmalı
- Çok sayıda erime/katılaşma dönüşümünden sonra kimyasal kararlılık göstermeli
- Yapı malzemelerine karşı korozif olmamalı
- Toksik, yanıcı ve patlayıcı olmamalı

## (D) - Ekonomik Özellikler

- Kolay temin edilebilir olmalı
- Düşük maliyete sahip olmalı



Şekil 2.3. GIED için kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması (Zalba ve ark., 2003)



Şekil 2.4. Farklı gruplara ayrılan FDM'lerin erime entalpis ve erime sıcaklıkları (Zalba ve ark. 2003)

### 2.2.1. Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar  $M.nH_2O$  formülü ile karakterize edilirler ve M burada bir inorganik bileşiktir. Tuz hidratlar ısı depolama yoğunluklarından dolayı ısı depolama maddelerinin önemli bir sınıfını oluştururlar. Çizelge 2.3'de bazı tuz hidratların ısı-fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Tuz hidratların avantaj ve dezavantajları

FDM	Avantaj	Dezavantaj
<b>Tuz Hidratlar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Düşük maliyet ve kolay bulunabilme</li> <li>▪ Yüksek ısı iletkenlik</li> <li>▪ Yüksek erime gizli ısı</li> <li>▪ Faz değişimi sırasında küçük hacim değişikliği</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faz ayrımı gösterme</li> <li>▪ Aşırı soğuma</li> <li>▪ Korozif</li> </ul>

Çizelge 2.4. Bazı tuz hidratların erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Faz Değişim Maddeleri	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Isıl İletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)	Erime Davranışı
KF.4H <sub>2</sub> O	18	-	-	330	Düzenli
K <sub>2</sub> HO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	18,5	1447 <sup>20C</sup> 1455 <sup>18C</sup> 1480 <sup>6C</sup>	-	231	-
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	29–30	1562 <sup>32C</sup> 1802 <sup>24C</sup>	0,561 <sup>61,2C</sup> 1,008 <sup>23C</sup>	170–192	Düzensiz
LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	30	-	-	189–296	Düzenli
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	32	1485 <sup>24C</sup>	0,544	251–254	Düzensiz
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	33–36	1442	-	247	Düzensiz
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	35	1522	-	256–281	Düzensiz
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	36	1828 <sup>36C</sup> 1937 <sup>24C</sup> 2065 <sup>14C</sup>	0,464 <sup>39,9C</sup> 0,469 <sup>61,2C</sup>	134–147	Düzenli
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	45	-	-	145	-
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	48	1600	-	209	-
CH <sub>3</sub> COONa.3H <sub>2</sub> O	58	-	-	270–290	Düzensiz
Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	78	1937 <sup>87C</sup> 2070 <sup>24C</sup> 2180	0,653 <sup>85,7C</sup> 0,678 <sup>98,2C</sup> 1,255 <sup>23C</sup>	265–280	Düzenli
Sr(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	89	-	-	370	Düzensiz
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	89–90	1550 <sup>94C</sup> 1636 <sup>25C</sup>	0,490 <sup>95C</sup> 0,502 <sup>110C</sup> 0,611 <sup>37C</sup> 0,699 <sup>55,6C</sup>	162–167	Düzenli

### 2.2.2. Parafinler

Parafinler, oda sıcaklığında wax kıvamına sahip büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşan maddelerdir. Kimyasal olarak parafin wax'lar başlıca zincir sonlarında 2-metil grupları gibi düşük miktarda kuvvetli zincire sahip hidrokarbonlardan oluşurlar.  $C_nH_{2n+2}$  kimyasal formülü ile karakterize edilen parafinler birbirlerine çok benzer özelliklere sahiptirler. Serideki ilk dört alkan (metan'dan ( $CH_4$ )-pentan' a ( $C_5H_{10}$ )) oda sıcaklığında, atmosfer basıncında gazdır. Karbon sayıları C5 ve C15 arasında bulunan parafinler sıvı halde, geriye kalanlar wax'lı katılar halinde bulunurlar. Parafin wax'ın yapısında bulunan n-alkan genellikle %75'in üzerindedir ve bazen %100'e ulaşabilir. Parafinler yapılarında bulunan alkanın zincir uzunluğuna bağlı olarak düz zincirli (n-alkan) ya da dallanmış (izo-alkan) olabilir. Saf parafinler sadece alkanlardan oluşur ve en iyi bilinen parafin oktadekan ( $C_{18}H_{38}$ ) dır. Alkanların erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları karbon sayısının artmasıyla artar.  $C_{14}$ - $C_{40}$  aralığındaki alkanların erime noktaları 6-80 °C sıcaklık aralığındadır ve bu alkanlar genellikle parafinler olarak adlandırılırlar (Abhat, 1983).

Çizelge 2.5. Parafinin avantaj ve dezavantajları

FDM	Avantaj	Dezavantaj
<b>Parafin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faz ayrımı oluşmaz</li> <li>• Kimyasal olarak kararlılık</li> <li>• Aşırı soğuma eğilimi göstermez bu nedenle çekirdekleştirici madde gerekmez.</li> <li>• Yüksek erime gizli ısı</li> <li>• Korozif ve toksik değildir</li> <li>• Düşük maliyete sahiptir</li> <li>• Kolay temin edilir</li> <li>• Düşük buhar basıncına sahiptir</li> <li>• Erime esnasında büyük hacim değişimi göstermez</li> <li>• Erime noktaları geniş bir aralık içindedir.</li> <li>• Düşük buhar basıncına sahiptir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Isıl iletkenliği düşüktür</li> <li>• Yanıcıdır</li> <li>• Sabit bir erime sıcaklığına sahip değildir</li> </ul>



Parafinler, yüksek erime gizli ısısına sahip olmaları ve geniş bir sıcaklık aralığı içinde bulunmalarından dolayı gizli ısı depolama maddeleri olarak nitelendirilirler. Bazı parafinlerin özellikleri Çizelge 2.6'de verilmiştir. Parafinler kolaylıkla temin edilebilirler ve genellikle tuz hidratlardan daha pahalıdır (Lane, 1983; Hale ve ark., 1971).

Sharma ve ark, (1998; 2002) ticari saflıktaki parafin waxların 1500 ısı dönüşümünden sonra kararlı özelliklere sahip olduklarını rapor etmişlerdir. Parafin wax'lar yüksek erime ısısına sahiptirler (Çizelge 2.6.). Aşırı soğuma eğilimi göstermedikleri için çekirdekleştirici madde ilavesi gerektirmezler (Lane, 1983; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hasnain, 1998; Sharma, 1999). Metal kaplar üzerinde korozyona neden olmazlar ve bu sebeple de GIED sistemlerinde tuz hidratlara göre tercih edilirler (Lane, 1983).

Çizelge 2.6. Parafinlerin erime noktaları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Bileşik	"C" atomu sayısı	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	0,21 <sup>K</sup>	-
n-Tridekan	13	-6	756		-
n-Pentadekan	15	10	768	0,17	207
n-Hekzadekan	16	18,2	774	0,21 <sup>K</sup>	238
n-Heptadekan	17	22	778		215
n-Oktadekan	18	28,2	814 <sup>K</sup> , 775 <sup>S</sup>	0,35 <sup>K</sup> , 0,149 <sup>S</sup>	245
n-Nonadekan	19	31,9	912 <sup>K</sup> , 769 <sup>S</sup>	0,21 <sup>K</sup>	222
n-Eikosan	20	37			247
Parafin wax	-	32	785 <sup>K</sup> , 749 <sup>S</sup>	0,514 <sup>K</sup> , 0,224 <sup>S</sup>	251
n-Hekzakosan	26	56	770	0,21	257
n-Heptakosan	27	59	773		236
n-Oktakosan	28	61	910 <sup>K</sup> , 765 <sup>S</sup>		255

K: katı; S: sıvı

Tuz hidratların aksine ticari parafinler genellikle sabit bir erime noktasına sahip değillerdir. Parafinler yanıcıdır fakat, bu sorun özel depolama kaplarının kullanılması ile kolaylıkla giderilebilir (Himran ve ark., 1994; Hale ve ark., 1971, Hasnain, 1998).

### 2.2.3. Parafin Olmayan Organik Katılar

Parafin olmayan organik maddeler; yağ asitleri, esterler, alkoller ve glikoller gizli ısı depolama için aday maddelerin en geniş kategorisini oluştururlar. Lane (1983;1989), Abhat (1983) ve Buddhi ve ark. (1994); organik maddeler üzerine yoğun bir araştırma yürütmüşlerdir ve enerji depolama için uygun çok sayıda ester, yağ asitleri, alkoller ve glikoller belirlemişlerdir Parafin olmayan organik maddelerin bazıları Çizelge 2.7’de listelenmiştir. Çizelge 2.7’de parafin olmayan bazı organik bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Parafin olmayan bazı bileşiklerin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lane, 1983; Abhat, 1983; Garg ve ark., 1985; Buddhi, 1994; Hale ve ark., 1971; Sharma, 1999)

Bileşik adı	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Gizli Isı (kJ/kg)
Formik asit	7,8	1226,7 <sup>15°C</sup>	247
Asetik asit	16,7	1050 <sup>20°C</sup>	187
Gliserin	17,9	1260 <sup>20°C</sup>	198,7
Polietilen glikol 600	20–25	1100 <sup>20°C</sup>	146
Kaprilon	40	-	259
1-Sikloheksiloktadekan	41	-	218
4-Heptadekanon	41	-	197
3-Heptadekanon	48	-	218
2-Heptadekanon	48	-	218
Bal mumu	61,8	950	177

### 2.2.3.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, kimyasal formülleri  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$  şeklinde gösterilen ve parafinler gibi çok benzer karakteristiklere sahip olan organik FDM'lerdir. Yağ asitleri, trigliserit adı verilen yağlardan elde edildiklerinden dolayı bu adı taşırlar. Bütün yağ asitleri bir ucunda bir metil grubu, diğer uca ise karboksil grubu ihtiva eden uzun hidrokarbon zinciri şeklinde bulunurlar. Düşük karbon sayısına sahip olanlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurken karbon sayıları arttıkça viskoziteleri de artar ve daha yüksek karbon sayılı olanlar katı halde bulunurlar. Düşük karbon sayısına sahip olan yağ asitleri suda çözünürler ve zayıf asit özelliği gösterirler. Bu maddeler sıvı fazda bir adsorban maddenin (polimer, kil vb.) yapısında tutulabilecek kadar yüksek yüzey gerilimine ( $2-3 \times 10^{-4}$  N/m) sahiptirler. Yağ asitlerinin ham maddeleri yenilebilir bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilmektedir (Rozanna ve ark., 2004).

Yağ asitleri, özellikle tuz hidratlarda görülen problemlerin hiç birini taşımazlar. Ayrıca, enerji depolama için gerekli tüm termodinamik, kinetik, kimyasal ve ısı kriterlere sahiptirler.

Çizelge 2.8 Yağ asitlerinin avantaj ve dezavantajları

FDM	Avantaj	Dezavantaj
Yağ Asitleri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faz değişimi esnasında küçük hacim değişimi</li> <li>• Aşırı soğuma davranışı göstermezler</li> <li>• Kimyasal olarak kararlılık</li> <li>• Düşük buhar basıncına sahiptirler</li> <li>• Toksik ve aşındırıcı değildirler</li> <li>• Faz ayrımı gösterirler</li> <li>• Yüksek erime gizli ısı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek maliyet</li> <li>• Düşük ısı iletkenlik</li> </ul>

Çizelge 2.9 Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları (Lutton, 1967; Formo ve ark., 1979; Bailey 1950; Ferguson ve Lutton, 1941; Malkin, 1952; Zalba ve ark., 2003; Sharma ve Sagara, 2005)

<b>FDM</b>	<b>Erime sıcaklığı (°C)</b>	<b>Gizli ısı (kJ/kg)</b>	<b>Isıl iletkenlik (W/mK)</b>	<b>Yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>)</b>
Propil palmiat	10	186	-	-
İzopropil palmiat	11	100	-	-
Oleik asit	13,5-16,3	-	0,1886 <sup>72,5C</sup> 0,1783 <sup>90C</sup>	863 <sup>60C</sup>
İzopropil stearat	14–19	140–142	-	-
Kaprilik asit	16 16,3	148 149	0,149 <sup>39C</sup> 0,145 <sup>67,7C</sup> 0,148 <sup>20C</sup>	901 <sup>30C</sup> 862 <sup>80C</sup> 981 <sup>13C</sup> 1033 <sup>10C</sup>
Butil stearat	19	140 123–200	-	-
Vinil stearat	17–29	122	-	-
Metil palmitat	29	205	-	-
Kaprik asit	32 31,5	152,7 153	0,153 <sup>38,5C</sup> 0,152 <sup>55,5C</sup> 0,149 <sup>40C</sup>	878 <sup>45C</sup> 886 <sup>40C</sup> 1004 <sup>24C</sup>
Metil-12- hidroksi-stearat	42–43	120–126	-	-
Laurik asit	42–44	178	0,1921 <sup>72,5C</sup> 0,1852 <sup>90C</sup>	862 <sup>60C</sup> 1007 <sup>24C</sup>
Miristik asit	49–51 54	205 187	-	861 <sup>55C</sup> 844 <sup>80C</sup>
Palmitik asit	64 61	185,4 203,4	0,162 <sup>68,4C</sup> 0,159 <sup>80,1C</sup>	850 <sup>65C</sup> 847 <sup>80C</sup>
Stearik asit	69 60–61	202,5 186	0,172 <sup>70C</sup>	848 <sup>70C</sup> 965 <sup>24C</sup>

#### **2.2.4. Ötektik Karışımlar**

Bir ısı depolama maddesinde faz değişimi için istenilen sıcaklık nadiren saf bir maddenin erime sıcaklığı ile çakışır. Bu nedenle, erime sıcaklığını ayarlayacak bir metodu kullanmak gerekir. Bu metot, molekül ağırlığı küçük olan bir FDM'nin molekül ağırlığı yüksek olan FDM'ye istenen mol ya da kütle oranında katılarak ötektik karışım oluşturulması şeklinde tanımlanabilir. Ötektik karışım; kristallenme süresince bileşen kristallerinin bir karışım oluşturduğu, her birinin düzenli olarak eridiği ve katılaştığı iki veya daha fazla bileşenin minimum erime noktalı karışımıdır (Lane, 1989; Sharma, 2005; Sarı ve ark., 2004).

Saf bileşenlerden ayrı olarak, spesifik iklim şartlarına uygun erime sıcaklığına sahip ötektikler GIED uygulamaları için kullanılabilirler (Tunçbilek, 2005). Bu amaçla, birçok tuz hidrat ve yağ asidi ötektik karışımlarının ısıl-kimyasal-fiziksel özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Literatürde en fazla yer alan inorganik ve organik ötektik karışım tipleri aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir.

##### **2.2.4.1. Tuz hidrat Ötektik Karışımlar**

Tuz hidrat ötektik karışımları literatürde en fazla yer alan ötektik FDM'lerdir. Binaların ısıtılması ve soğutulması, konutlarda sıcak su temini gibi IED amacına uygun erime noktasına ve erime gizli ısısına sahip tuz hidrat ötektik karışımların hazırlanması ve ısıl özelliklerinin belirlenmesine ilişkin literatürde bir çok çalışma vardır (Kimura ve Kai, 1988; Abhat, 1983; Zalba ve ark., 2003). İncelenen bazı tuz hidrat ötektik karışımları ve ısıl özellikleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 Bazı inorganik ötektik karışımlar (Zalba ve ark., 2003)

Karışım	Erime sıcaklığı (°C)	Erime gizli ısı (kJ/kg)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
%66,6 CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + %33,4 MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	25	127	-	1590
%48 CaCl <sub>2</sub> + %4,3 NaCl + %0,4 KCl + %47,3H <sub>2</sub> O	26,8	188	-	1640
%60 Na(CH <sub>3</sub> COO).3H <sub>2</sub> O + %40 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	31,5	226	-	-
%61,5 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O + %38,5 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	52	125,5	0,494 (65 °C) 0,515 (88 °C) 0,552 (36 °C)	1515 (65 °C) 1596 (20 °C)
%58,7 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O + %41,3 MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	59	132,2	0,510 (65 °C) 0,565 (85 °C) 0,678 (38 °C)	1550 (50 °C) 1630 (24 °C)
%66 üre + %33,4 NH <sub>4</sub> Br	76	161	0,331 (79 °C) 0,324 (92 °C) 0,649 (39 °C)	1440 (85 °C) 1548 (24 °C)
%32,5 LiF + %50,5 NaF + %17 MgF <sub>2</sub>	632	-	-	2105 (sıvı) 2810 (25 °C)

#### 2.2.4.2. Yağ Asidi Ötektik Karışımları

Yağ asitleri diğer FDM'lere kıyasla, üstün bazı ısıl, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları için, bu asitlerden oluşturulacak ötektik FDM karışımlarının da benzer özellik göstermesi beklenebilir. Bu sebeple, yağ asidi ötektik karışımları, literatürde en fazla yer alan organik ötektiklerdir. Yağ asitleri ötektik karışımları konusunda literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Çizelge 2.11'da bazı yağ asidi ötektik karışımları ve ısıl-fiziksel özellikleri verilmiştir. Zhang ve ark., (2001) laurik, palmitik, stearik asit ve bunların ikili sistemlerinin katı-sıvı faz değişimini Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) metotları ile incelediler. İkili sistemler için katı-sıvı faz geçiş sıcaklığını 32,84–30,71 °C ve erime ısısını 146,5–195,1 J.g-1 aralığında belirlediler.

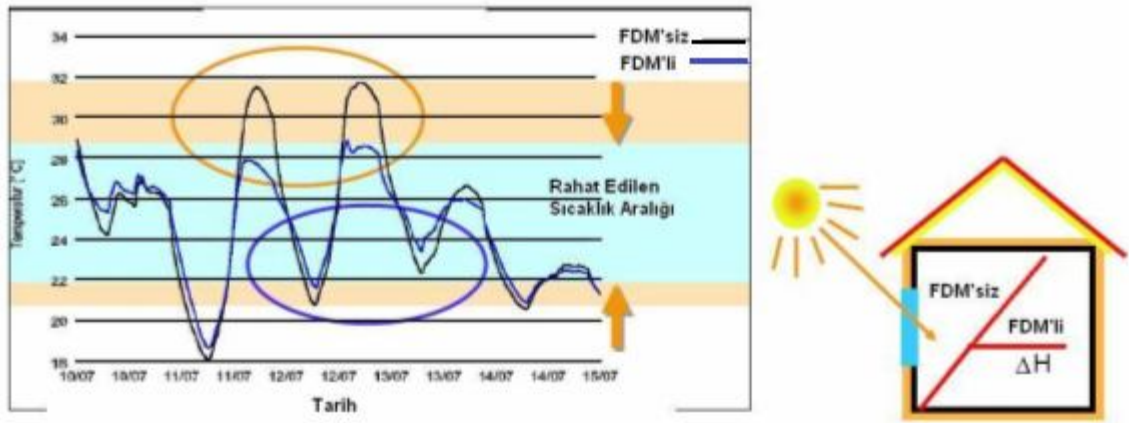
Dimaano ve Escoto, (1998) kaprik asit (%65 mol KA) ve laurik asit (%35 mol LA) karışımını, düşük sıcaklık (soğutma amaçlı) IED sistemleri için uygun bir FDM olarak değerlendirmiştir. Ayrıca, bu asitlerin farklı bileşimlerdeki karışımlarının ısı özelliklerini DSC analizi ile belirleyerek, mevcut literatür bilgileriyle karşılaştırmışlardır. Kauranen ve ark., (1991) yeni bir metot kullanarak belirli iklim şartlarına göre güneş enerjisinin ısıtma ve soğutma amaçlı depolanması için uygun erime noktasına sahip yağ asidi ikili ötektik karışımları hazırlamış ve karışımların ısı özelliklerini DSC metoduyla ölçmüşlerdir. Dimaano ve Watanabe, (2002) %65 - %35 (mol) bileşimdeki kaprik - laurik asit ötektik karışımının ısı performansını inceleyerek bu karışımın yüzey soğutma amaçlı GIED için potansiyel bir FDM olduğunu ifade etmişlerdir. Sarı ve Kaygusuz, (2002) DSC analiz metoduyla laurik asit (LA) - stearik asit (SA) ikili sisteminin ötektik bileşim oranını; %75,5 LA – %24,5 SA (kütlece), ötektik erime sıcaklığını; 37,0°C ve erime gizli ısısını; 182,7 Jg<sup>-1</sup> olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, bu çalışma grubu bir enerji depolama ünitesi içerisinde depolanan LA-SA ötektik karışımının ısı ve ısı transfer karakteristiklerini belirleyerek, iklim şartlarına göre yüzey ısıtma ve sera ısıtma uygulamaları için uygun FDM olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Çizelge 2.11 Yağ asidi ötektik karışımlarının ısı-fiziksel özellikleri (Baran ve Sarı, 2003; Kauranen ve ark., 1991; Zalba ve ark., 2003)

Yağ asidi karışımı	Bileşim oranı (% wt)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime ısısı (J/g)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Isıl iletkenlik (W/mK)
Kaprik – palmitik	75,2 - 24,8	22,1	152	-	-
Kaprik – stearik	86,6 - 13,4	26,8	160	-	-
Laurik – miristik	62,6 - 37,4	32,6	156	-	-
Laurik – palmitik	64,0 - 36,0	32,8	165	-	-
Laurik – stearik	75,5 - 24,5	37,3	171	-	-
Miristik– palmitik	51,0 - 49,0	42,6	169,7	-	-
Miristik – stearik	65,7 – 34,3	44,2	181	-	-
Palmitik – stearik	64,9 – 35,1	52,3	181,7	-	-

### 2.3. FDM'lerin Kullanım Alanları

Evin duvarlarına uygulanabilecek özellikteki FDM'nin kapsüllerinin boya, duvara emdirilerek sıva ile karıştırılarak veya Şekil 2.6'da görüldüğü gibi FDM paketlenip koyulabilir. Böylelikle yaz aylarında ev ortamının sıcaklığının yükselmemesi, kış aylarında ise gün içinde sıcaklığın yükselmemesi daha sonra depolanan ısı ev ortamının sıcaklığının alçalmaması için kullanılır.



Şekil.2.5 Yaz ayında duvarlarında FDM bulunan bir evde FDM'nin yaptığı etki (BASF The Chemical Company, 2006)

Bir ev ortamı için rahat edilir sıcaklık 29 °C dir. Eğer 29 °C de eriyen bir FDM ev duvarına bahsedilen şekilde konulursa bir klima vazifesi görerek ortamın sıcaklığını 29°C tamponlar. Kış aylarında ise duvarlara uygulanmış FDM gün içinde fazladan ısıyı depolar ve ilerleyen saatlerde ev soğudukça depolanan gizli ısı ortama salınıp evin sıcak kalması sağlanır (BASF The Chemical Company, 2006).





Kan Numunelerini  
Taşınmasında



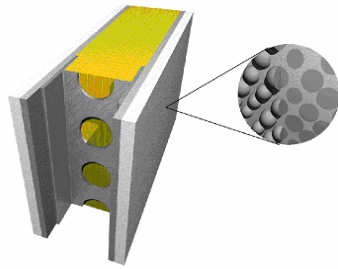
Çeşitli Tekstil  
Ürünlerinde



Sıcak Gıda Ürünlerinin  
Taşınmasında



Elektronik Devrelerin  
Soğutulmasında



Ev Isıtma ve Soğutma Sistemlerinde

Şekil 2.6 FDM'lerin önemli kullanım alanları (Hauer ve ark. 2001)

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler; n-butanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ), d:0.81g/mL, Kn:117 °C. İzo propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) d:0.804g/mL, Kn: 97-98°C. Gliserin ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), d:1.25g/mL, Miristik asit (e.n: 49-51 °C), Palmitik asit (e.n: 61 °C) ve Stearik asit (e.n: 60-61 °C).

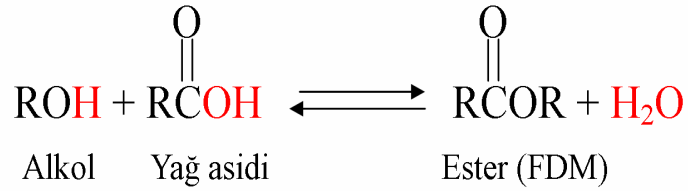
Miristik asit, palmitik asit ve stearik asit; gliserin, n-butanol ve izo propanol ile esterleştirilmiştir. Miristik asit ( $\text{CH}_3(\text{CH})_{12}\text{COOH}$ ) yapısında; palmitik asit ( $\text{CH}_3(\text{CH})_{14}\text{COOH}$ ) yapısında; stearik asit ( $\text{CH}_3(\text{CH})_{16}\text{COOH}$ ) yapısında bir yağ asididir.

Esterleşme reaksiyonu çözücü ortamında gerçekleştirildi. Kullanılan organik çözücü toluen'dir. Reaksiyonu katalizleme amaçlı sülfürik asit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saflaştırma çalışmalarında su ve kloroform kullanıldı.

#### 3.2. Yağ Asidi Esterlerinin Sentezlenmesi

Yağ asidi esterleri Fisher esterleşme reaksiyonuna göre sentezlendi. Esterleşme Şekil 1'deki genel reaksiyon üzerinden yürümektedir. Öncelikle stearik asit, miristik asit ve palmitik asit toluen içerisinde çözülerek asidik ortamda n-butil alkol, izo propil alkol ve gliserin ile esterleşmesi sağlandı. Bu reaksiyonun yüksek verimde gerçekleşmesi için yağ asitlerinin fazlası alındı ve reaksiyon esnasında oluşan suyun ortamdaki alınmasını sağlayan bir düzenek kullanıldı. Reaksiyonda katalizör olarak 1-2 damla sülfürik asit kullanıldı. Reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve saflaştırma işlemi gerçekleştirildi. Saflaştırma aşamasında söz konusu ester düşük kaynama noktasına sahip olan kloroform içerisinde çözüldü ve reaksiyona girmeden kalan artan asidin ortamdaki alınması için zayıf bir bazın çözeltisi ile yıkama işlemi gerçekleştirildi.

Ortamda kalan asit, baz ile yıkama esnasında tuza dönüştürüldükten sonra bu tuz birkaç defa su ile ekstraksiyon yapıldıktan sonrasında ortamdaki uzaklaştırıldı. Ekstraksiyon işleminden sonra sulu faz ile kloroform fazındaki ester ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı. Ayırma işleminden sonra sentezlenen esterin bulunduğu kloroform fazında kalan suyun uzaklaştırılması için sodyum sülfat ve sodyum klorür kullanıldı. Kloroform fazındaki suyun uzaklaştırılması işleminin ardından kloroform döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak saf ester elde edildi.



Şekil 3.1 Esterleşme reaksiyonunun genel gösterimi

### 3.3. Deney Düzenegi

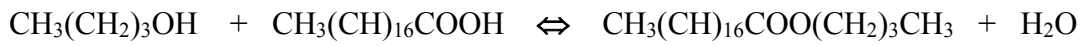
Bu çalışmada esterlerin sentezi için kullanılan K düzenegi, gerçekleşmesi zor veya sterik engelden dolayı düşük verimde gerçekleşen reaksiyonların yüksek verimde kolaylıkla gerçekleşmesini sağlayan bir düzenektir. Esterleşme reaksiyonunda oluşan ürün ile beraber yan ürün olarak su oluşur. Oluşan bu su ortamdaki çözücü ile azeotropik karışım şeklinde buharlaşır sonuçta oluşan su reaksiyon ortamından alınır çözücü reaksiyon ortamına geri döner.



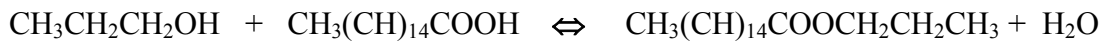
Şekil 3.2. Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan K düzenegi

### 3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

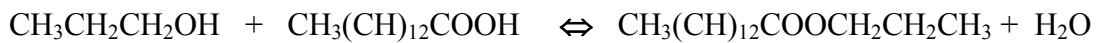
n-butanolün stearik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün n-butil stearattır.



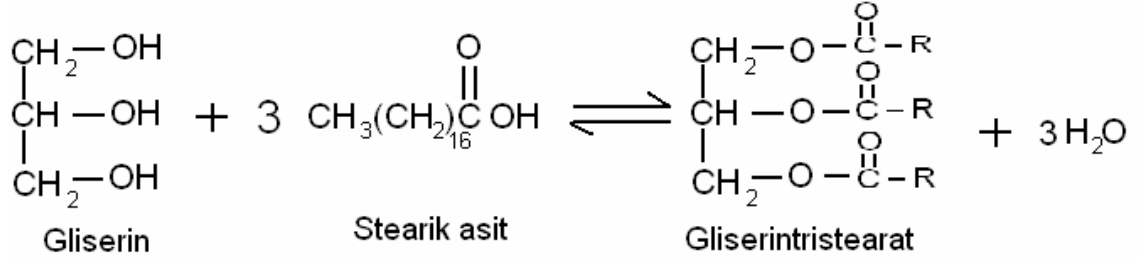
İzopropanolün palmitik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün izopropil palmitattır.



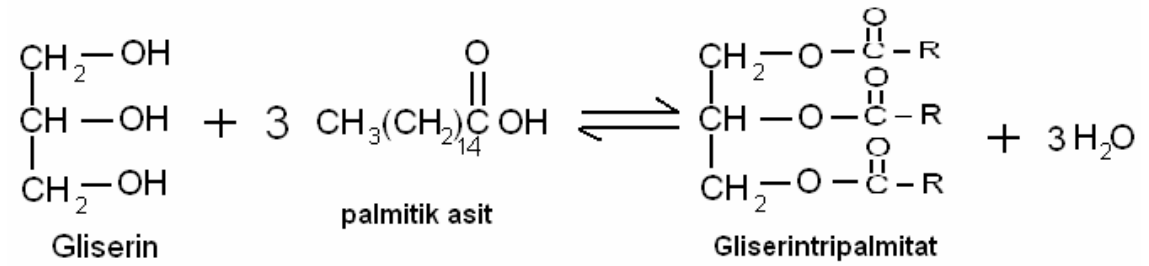
izopropanolün miristik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün izopropil miristattır.



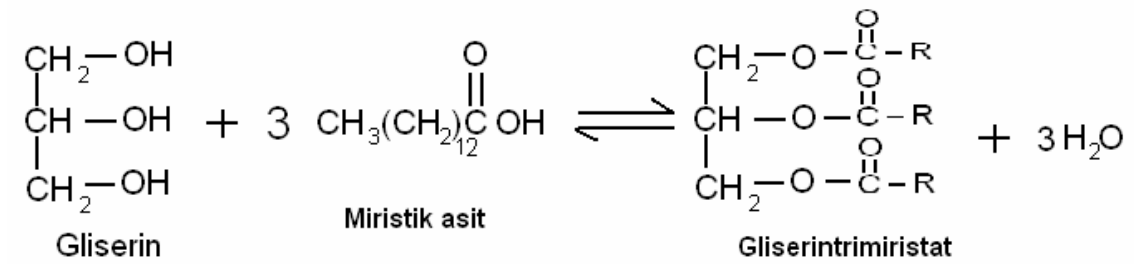
Gliserinin stearik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün gliserintristearattır



Gliserinin palmitik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün gliserin tripalmitattır.



Gliserinin miristik asitle esterleştirilmesi sonucunda ele geçen ürün gliserin trimiristattır.



### 3.5. Sentezlenen FDM' lere Uygulanan Analizler

#### 3.5.1. FT-IR Analizleri

Söz konusu esterlerin kimyasal yapılarının belirlenmesi, Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR; JASCO-430 model) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. FT-IR spektrumları katı KBr disk üzerinde, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında elde edildi. Saf yağ asitleri ve bunların esterleri için FT-IR spektrumları alınarak, birbirleriyle kıyaslandı. Yağ asitlerinin spektrumlarına kıyasla, sentezlenen esterler için elde edilen FT-IR spektrumları arasında gözlenen belli frekans kaymaları ve yağ asitlerinin fonksiyonel -OH gruplarının ester bağına dönüşerek bu gruplara ait piklerin kaybolmasına bakılarak esterlerin sentezlenip sentezlenemedikleri konusunda yorum getirildi.

#### 3.5.2. $^1\text{H}$ NMR Analizleri

Çekirdeklerin 4–900 MHz (75m -0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılır. NMR yardımıyla bir çekirdeğin kendine has olan manyetik momenti ölçülebilir. Momentin değeri çekirdeğin içinde bulunduğu kimyâsal ortama bağlı olduğundan yapılan ölçümler kimyasal maddenin molekül yapısını aydınlatmaya yarar. Bu çalışmada  $^1\text{H}$  NMR spektrumları BRUKER 400 MHz model spektrofotometre kullanılarak elde edildi. Esterlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$  çözeltisi içerisinde çözümlenerek ve karşılaştırma maddesi olarak %5 oranında tetrametil silan [TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ] kullanılarak alındı. Sentezlenen esterlerin yapıları söz konusu esterin yapısında bulunan ve farklı kimyasal çevreye sahip protonların kimyasal kayma değerlerinin tablolardaki değerlerle karşılaştırılıp değerlendirilmesiyle aydınlatıldı.

### 3.5.3. DSC Analizleri

DSC analiz metodu, önceden belirlenmiş bir programa göre numune ve referans ısıtılırken numune ve referans arasındaki enerji farkını, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak inceleyen bir ısı yöntem olarak tanımlanabilir. DSC analiz tekniği daha çok nicel enerji değişimlerinin belirlenmesinde kullanılır. Bundan dolayı bu yöntemin adı diferansiyel taramalı kalorimetredir. DSC analiz tekniğinde numune ve referans arasında sıcaklık farkı oluşturulmasına izin verilmez. Bu nedenle DSC, numune sıcaklığı ve referans sıcaklığının aynı olması için numuneye uygulanan enerjiyi ölçer. Analiz işlemi süresince, ısı akışı numune ve referans maddenin her ikisine ait elektrikli ısıtıcılar üzerinden sağlanır. Numune ve referans madde alüminyumdan yapılmış küçük krozelere konularak, disk üzerindeki platformların üzerine yerleştirilir. Isı, diskler üzerinden krozelere, oradan da numune ve referansa iletilir. Numune ve referansa diferansiyel ısı akışı sıcaklık sensörleri ile izlenir ve numune ile referans krozeleri arasındaki diferansiyel ısı akışı her iki sıcaklık sensörünün çıkışları arasındaki fark ile doğru orantılıdır. FDM olarak sentezlenecek olan yağ asidi esterlerinin erime sıcaklığı ve erime gizli ısısı gibi ısı fiziksel özellikleri DSC (Perkin-Elmer Jade DSC) cihazı kullanılarak ölçüldü. DSC analiz şartları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 DSC analiz şartları

DSC analiz cihazının teknik özellikleri	
Marka	Perkin-Elmer Jade DSC
Sıcaklık aralığı	(-180) – 600 °C
Numune kapları	Alüminyum
Diferansiyel termoçift	Cr-Al / Al
Kalorimetrik algılama	0,05 – 50 m cal/s
Kalorimetrik hassasiyet	± % 0,1 (metal numunelerde)
Isıl Analiz Şartları	
Numune miktarı	4–6 mg.
Ölçüm ortamı	Azot Atmosferi
Isıtma hızı	5 °C /dak.
Isıtma aralığı	-10–200°C

### 3.5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA da madde genellikle platin bir kap içine konur ve teraziye destek olan kuvarz bir çubukla fırına sarkıtılır. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir. TGA analiz şartları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 TGA analiz şartları

Marka	Perkin Elmer Diamond
Referans	$\alpha$ - AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Isıtma hızı	10 ° C / dak.
Kroze	Platin
Atmosfer	Azot
Gaz akış hızı	200 ml / dak.
Numune miktarı	~10 mg
Sıcaklık aralığı	35–1000 °C

### 3.6. Isıl Güvenilirlik Testleri

Sentezlenen FDM'ler 1000 kez tekrarlanan erime-katılma işlemine tabi tutuldu. Sentezlenen yağ asidi esterlerinin ısıl döngüden sonra ısıl özelliklerinde ve kimyasal yapılarında değişim olup olmadığı incelendi. Bu amaçla “BİOER marka little genius” model ısıl döngü (thermal cyler) kullanıldı.





Şekil 3.3. Isıl döngü işlemlerinin gerçekleştirildiği “Thermal cycler” cihazı

### 3.7. Isıl İletkenlik Ölçümleri

Isıl iletkenlik ya da termal iletkenlik, bir malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özelliktir. K harfi ile ifade edilir. Isı miktarı Q ile tanımlandığında, malzemenin kalınlığı L ve birim zaman t, ısı geçişinin olduğu yüzey alanı A ve ısı geçişine sebep olan sıcaklık farkı  $\Delta T$  ile ifade edilirse, sürekli rejim şartları altında ve ısı transferi sadece sıcaklık gradyanına bağlı olduğunda;

Isıl iletkenlik = ısı akış oranı  $\times$  mesafe / (alan  $\times$  sıcaklık farkı  $\times$  birim zaman )

$$k = \frac{Q}{t} \times \frac{L}{A \times \Delta T}$$

olarak ifade edilir.

Sentezlenen yağ asidi esterlerinin ısı iletkenlikleri DECAGON KD2 model ısı iletkenlik ölçüm cihazıyla belirlendi.

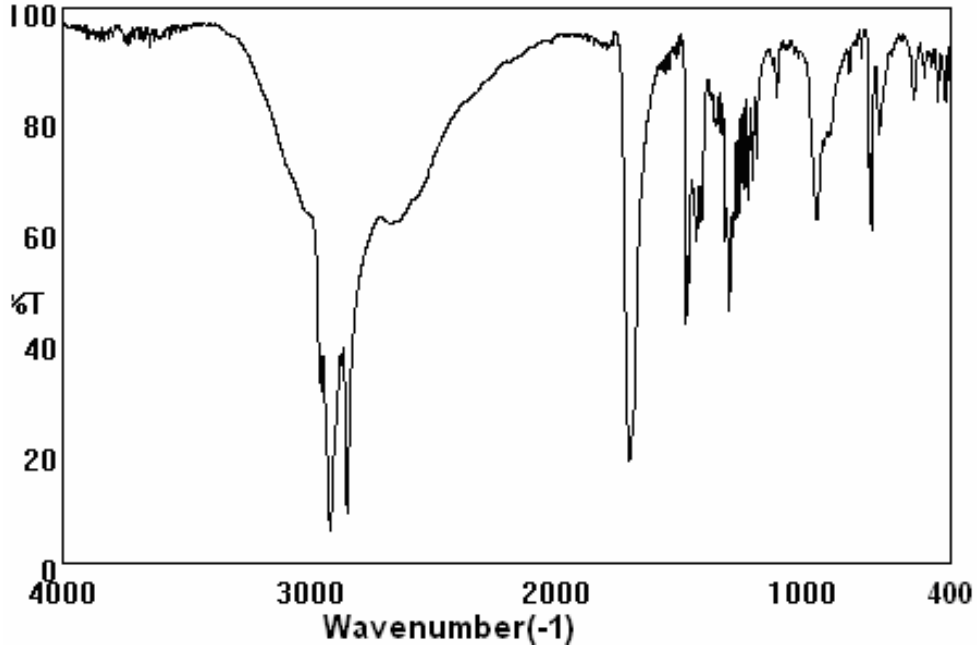


Şekil 3.4 Isıl iletkenlik ölçümleri için kullanılan ısıl iletkenlik ölçüm cihazı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

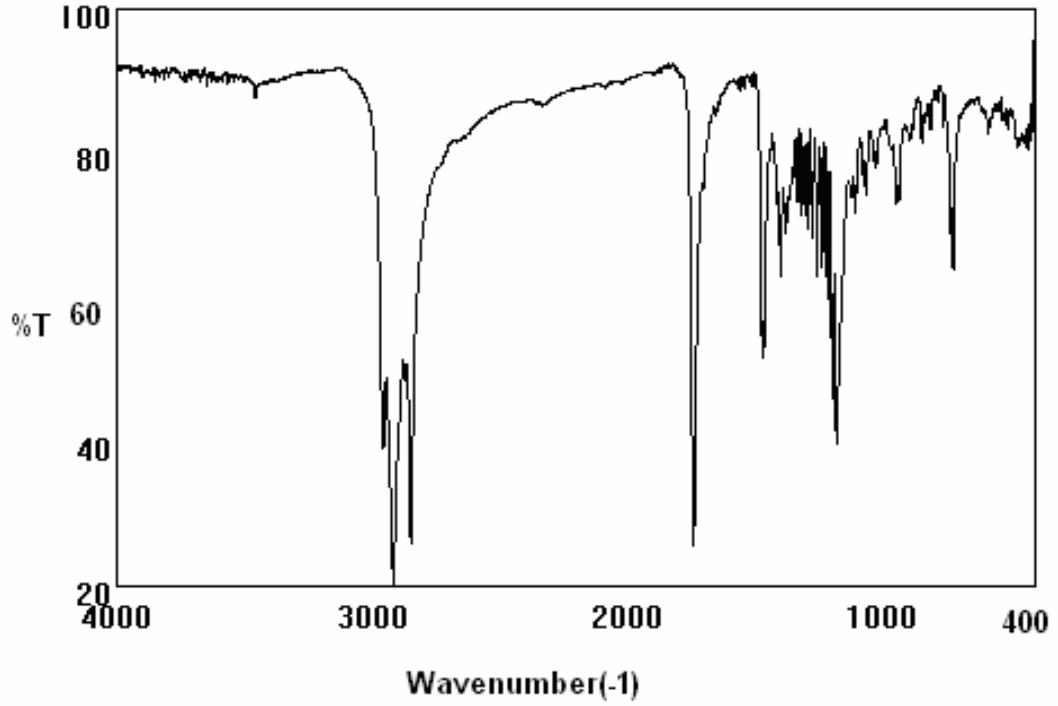
### 4.1. FT-IR Analizleri

Sentezlenen FDM' lerin FT-IR spektrumları JASCO-430 model spektroskopu cihazı kullanılarak KBr disk üzerinde ve  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında alındı. FT-IR spektrumları katı KBr disk üzerinde elde edildi. Saf yağ asitleri ve yağ asidi esterleri için FT-IR spektrumları alınarak, birbirleriyle kıyaslandı. Yağ asitlerinin ve yağ asidi esterleri için elde edilen FT-IR spektrumları arasında gözlenen belli frekans kaymalarına göre ve reaktif  $-\text{OH}$  grubuna ait titreşim frekansının kaybolması incelenerek "reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmediği" konusunda yorum getirildi.



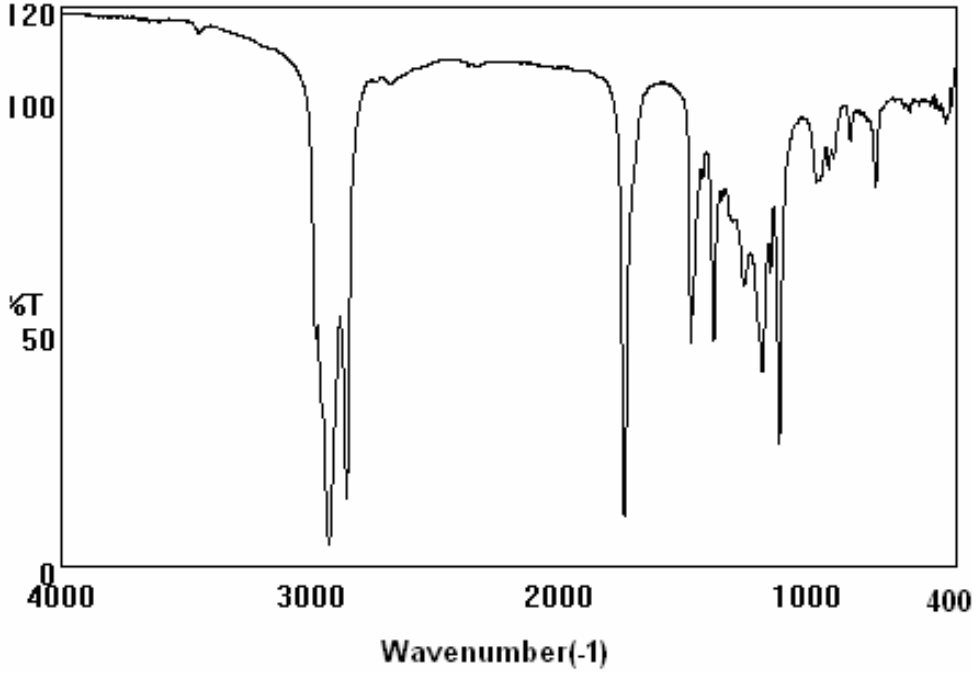
Şekil 4.1. Stearik asidin FT-IR spektrumu

Şekil 4.1.'de Saf stearik asidin FT-IR spektrumuna bakıldığında stearik asidin  $-\text{OH}$  grubunun oluşturduğu titreşim frekansı  $3200-3650\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Ester bağı oluşumu bu  $-\text{OH}$  grubunun oluşturduğu titreşim frekansının kaybolması ile anlaşılabilir.



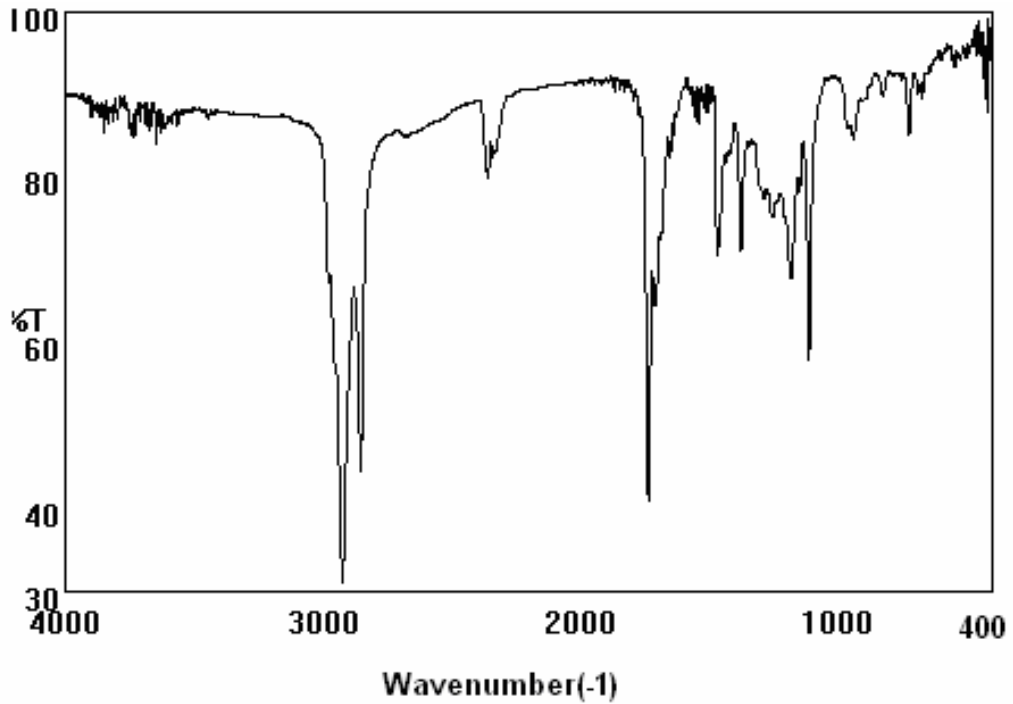
Şekil 4.2. n-butil stearat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.2.'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında stearik asidin  $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen  $\text{--OH}$  grubuna ait titreşim frekansı kaybolmuştur. n-butil alkol'ün  $\text{--OH}$  grupları ve stearik asidin  $\text{--COOH}$  grupları arasında ester bağı oluştuğu gözlenmiştir. Esterleşmeden sonra reaktif  $\text{--OH}$  grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu veriler esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini ve yağ asidi esterlerinin oluştuğunu göstermektedir.



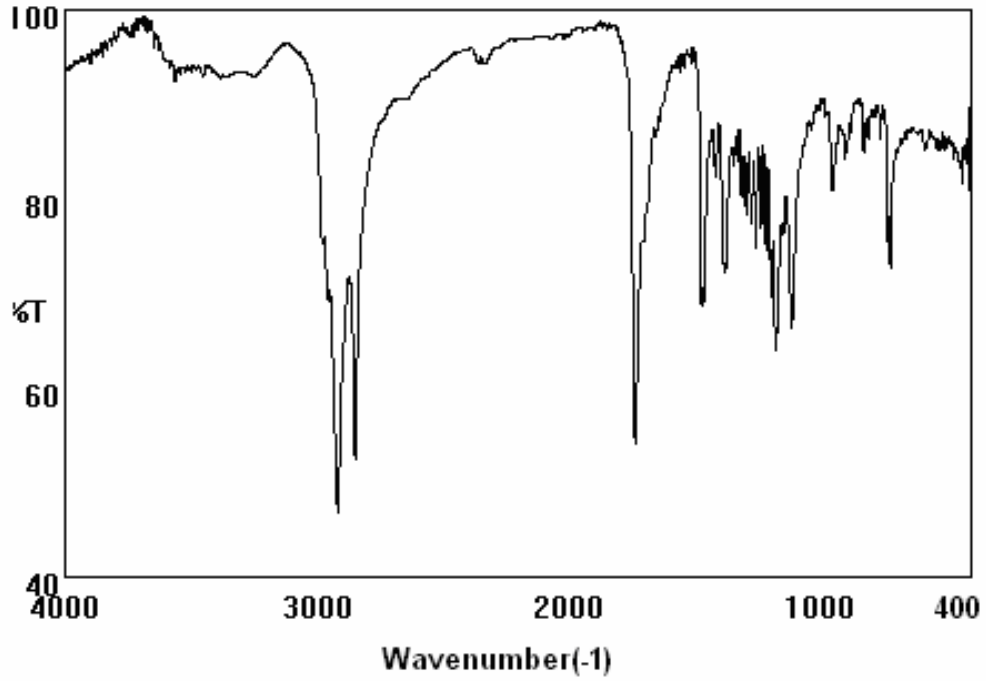
Şekil 4.3. İzo propil palmitat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.3.'de izo propil palmitat'ın FT-IR spektrumu incelendiğinde palmitik asidin  $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$  aralığında göstermesi gereken  $\text{--OH}$  pikine ait titreşim frekansı gözlenmemiştir. Bu durum izo propil alkol ile stearik asit arasında esterleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



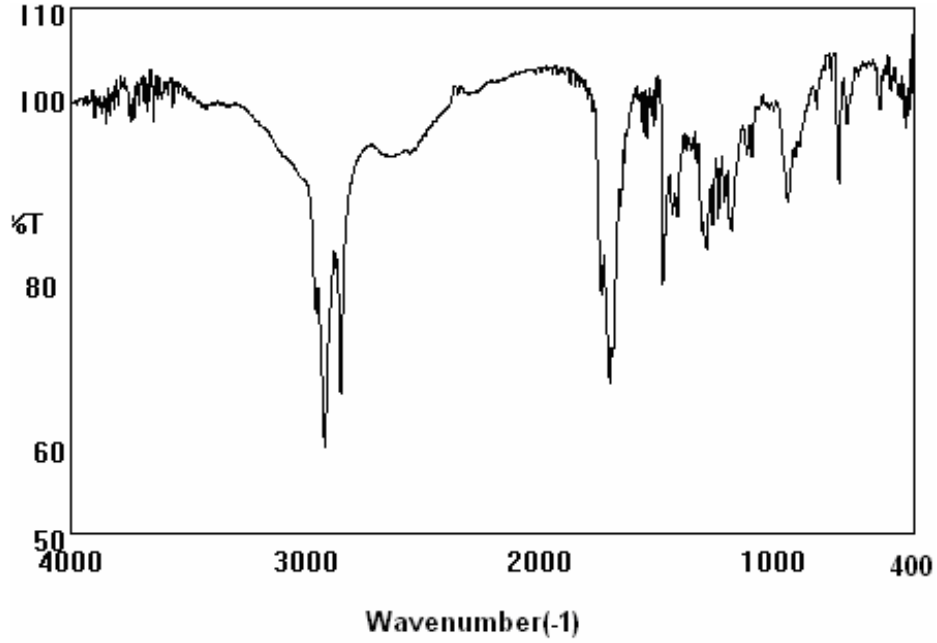
Şekil 4.4. İzo propil miristat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.4.'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında miristik asitin  $3200-3650\text{ cm}^{-1}$  deki  $-OH$  grubunun oluşturduğu titreşim frekansı kaybolmuştur. İzopropil alkol'ün  $-OH$  grupları ve stearik asidin  $-COOH$  grupları arasında ester bağı olduğu görülmektedir. Esterleşmeden sonra reaktif  $-OH$  grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu veriler reaksiyonların gerçekleştiğini ve yağ asidi esterlerinin oluştuğunu göstermektedir.



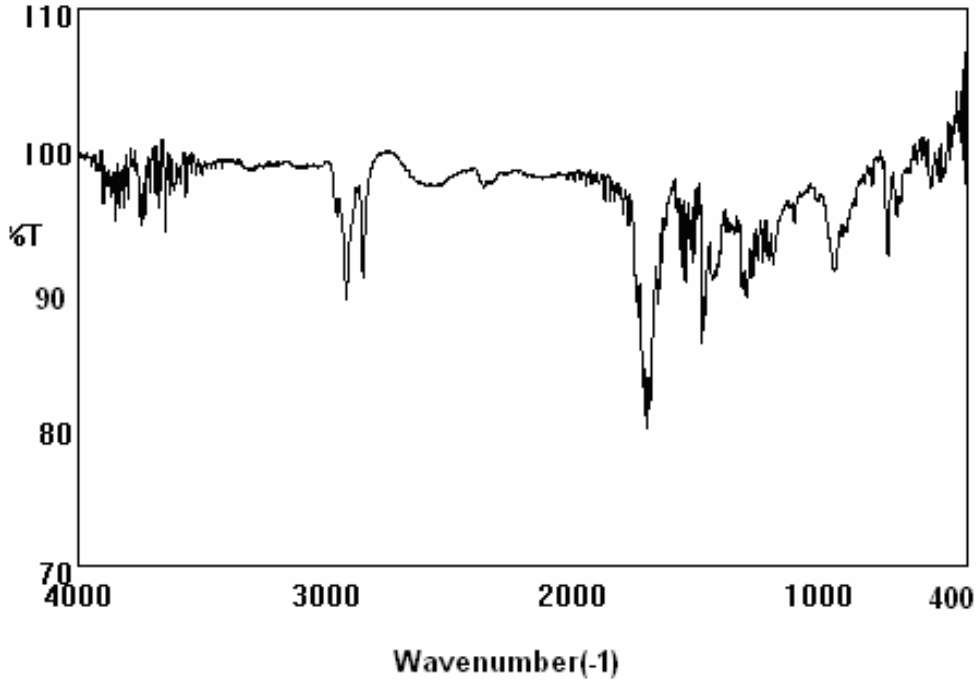
Şekil 4.5. İzo propil stearat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.5.'deki FT-IR spektrumu stearik asitin  $3200-3650\text{ cm}^{-1}$  deki  $-OH$  grubunun oluşturduğu titreşim frekansının kaybolduğunu göstermektedir. İzopropil alkol'ün  $-OH$  grupları ve stearik asidin  $-COOH$  grupları arasında ester bağı olduğu belirlenmiştir. Esterleşmeden sonra reaktif  $-OH$  grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu verilere dayanılarak reaksiyonların gerçekleştiği ve yağ asidi esterlerinin oluştuğu söylenilebilir.



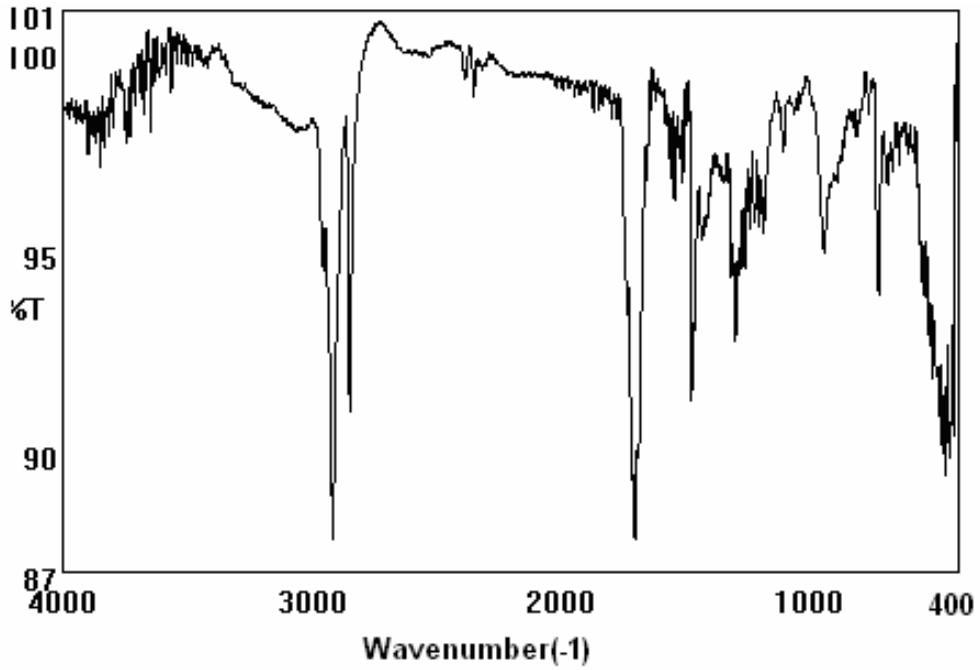
Şekil 4.6. Gliserin trimiristat miristat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.6.'deki FT-IR spektrumundan anlaşılacağı gibi miristik asidin  $-OH$  grubunun oluşturduğu  $3200-3650\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim frekansı kaybolmuştur. Gliserin'in  $-OH$  grupları ve stearik asidin  $-COOH$  grupları arasında ester bağı olduğu anlaşılmaktadır. Esterleşmeden sonra reaktif  $-OH$  grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu veriler reaksiyonların gerçekleştiğini ve yağ asidi esterlerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Gliserin tripalmitat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.7.'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında palmitik asidin –OH grubunun oluşturduğu  $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim frekansı kaybolmuştur. Gliserin'in –OH grupları ve stearik asidin –COOH grupları arasında ester bağı olduğu gözlenmiştir. Esterleşmeden sonra reaktif –OH grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu veriler reaksiyonların gerçekleştiğini ve yağ asidi esterlerinin oluştuğunu göstermektedir.



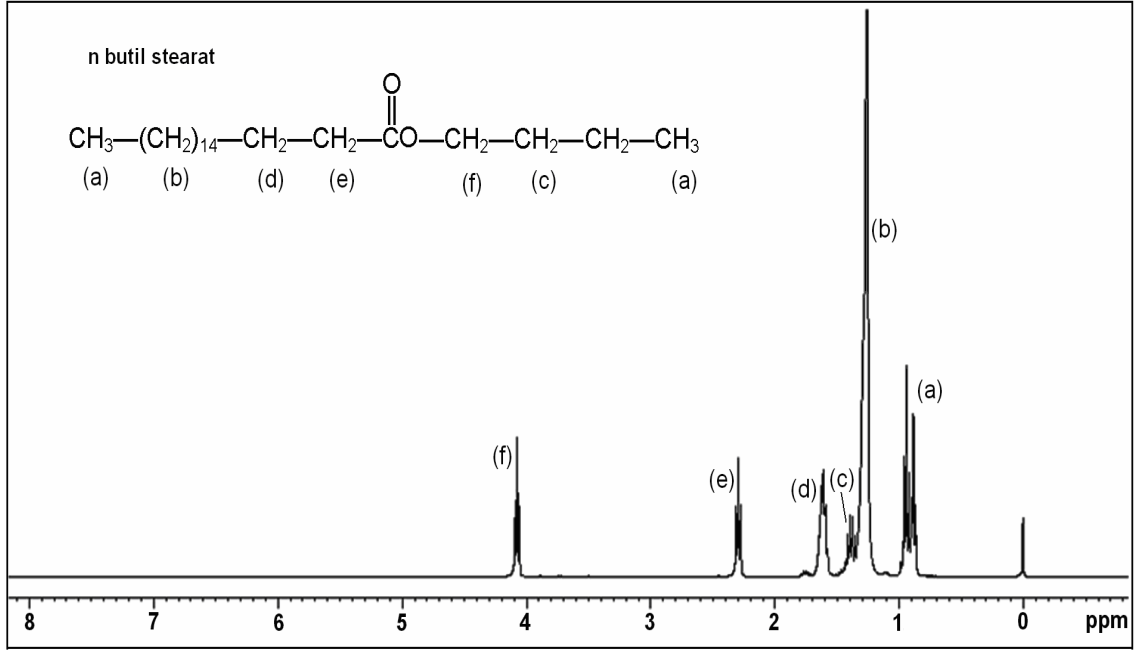
Şekil 4.8. Gliserin tristearat'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.8.'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında stearik asidin –OH grubunun oluşturduğu  $3200\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim frekansı kaybolmuştur. Gliserin'in –OH grupları ve stearik asidin –COOH grupları arasında ester bağı olduğu belirlenmiştir. Esterleşmeden sonra reaktif –OH grubuna ait pik gözlenmemiştir. Bu veriler reaksiyonların gerçekleştiğini ve yağ asidi esterlerinin oluştuğunu göstermektedir.



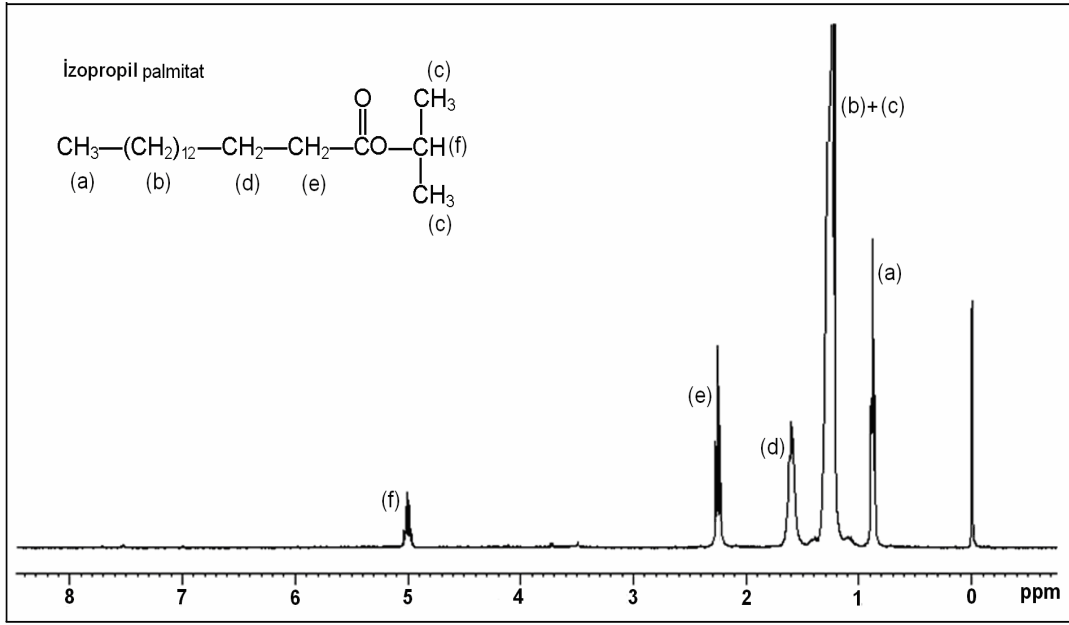
#### 4.2. NMR Analizleri

Söz konusu yağ asitlerinin esterleri için elde edilen NMR spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir. Sentezlenen yağ asidi esterlerinin açık yapıları belirtilip hangi pikin hangi protona ait olduğu harflerle işaretlenerek açıkça belirtilmiştir.



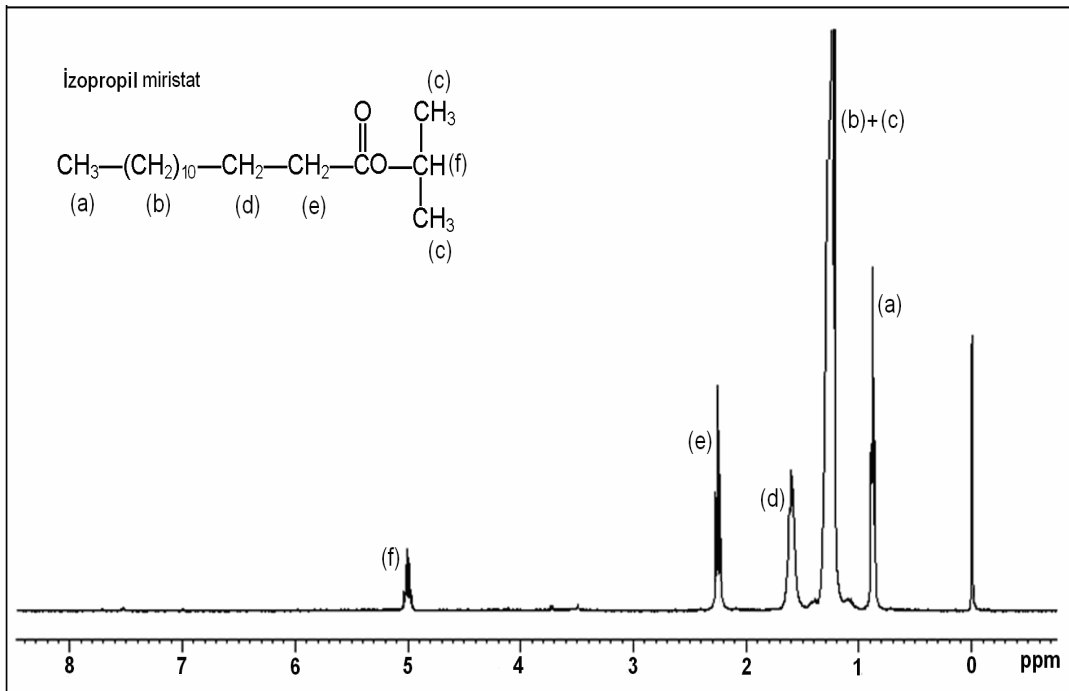
Şekil 4.9. n-butil stearat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.9.'deki n-butil stearat'ın NMR spektrumunda 2.24 ppm civarında n-butil alkolün –OH protonuna ait pik gözlenememiştir. 4.07 ppm de gözlenen –COO–CH<sub>2</sub>– protonuna ait pik esterleşmenin tamamlandığını gösterir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar n butil stearat'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu ile uyum içindedir.



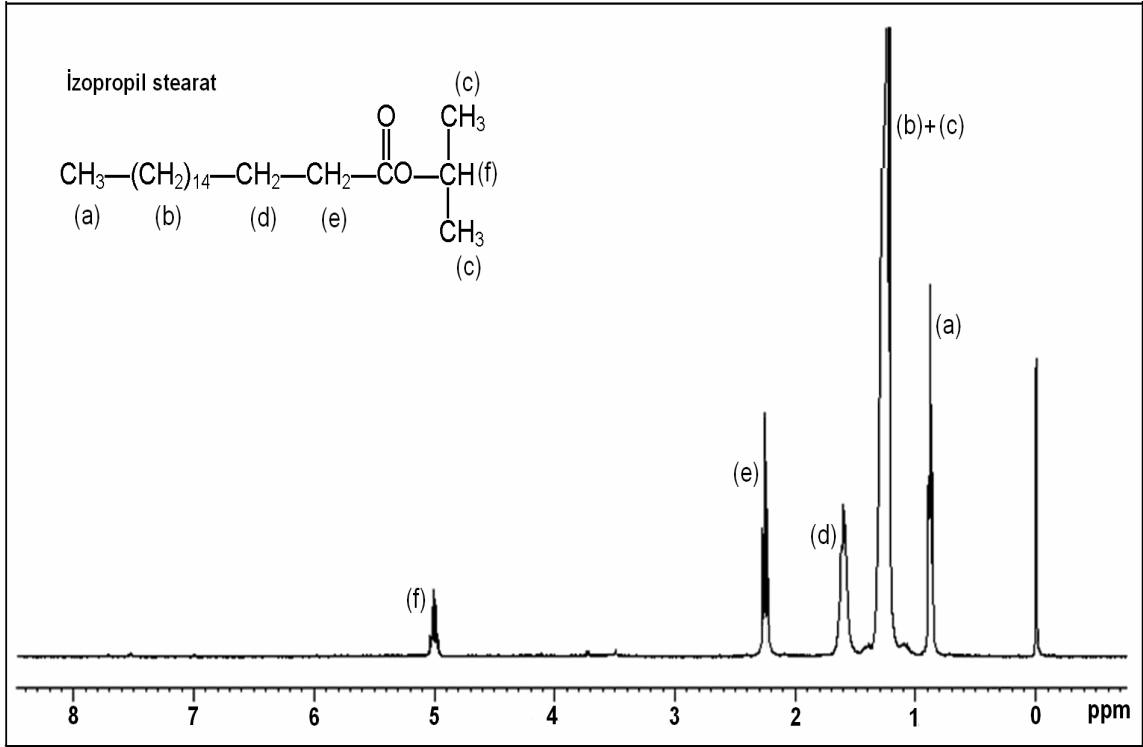
Şekil 4.10. İzopropil palmitat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.10. İzopropil palmitat'ın NMR spektrumuna baktığımızda 2.16 ppm civarında izo propil alkolün –OH protonuna ait pik gözlenmemektedir. 5.02 ppm de gözlenen –COO–CH– protonuna ait pikten esterleşmenin tamamlandığı söylenebilir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar izopropil palmitat'ın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile uyum içindedir.



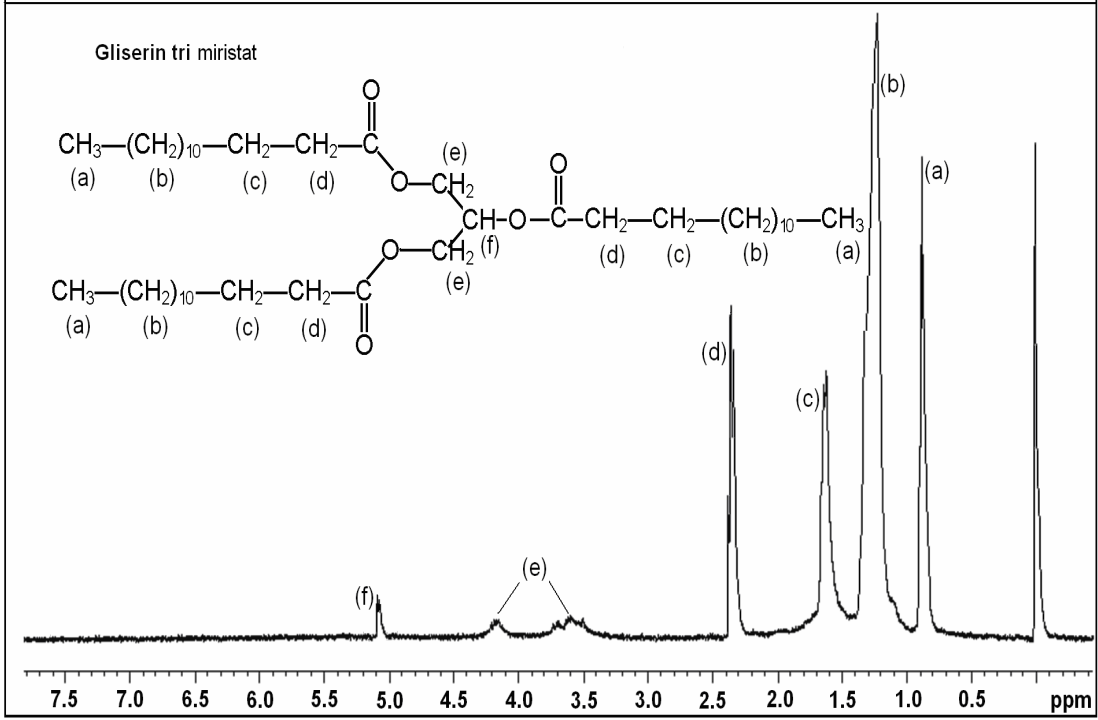
Şekil 4.11. İzopropil miristat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.11. İzopropil miristat'ın NMR spektrumunda 2.16 ppm civarında izo propil alkolün –OH protonuna ait pik gözlenememiştir. 5.01 ppm de gözlenen –COO–CH– protonuna ait pikten esterleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar izopropil miristat' ın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile uyum içindedir.



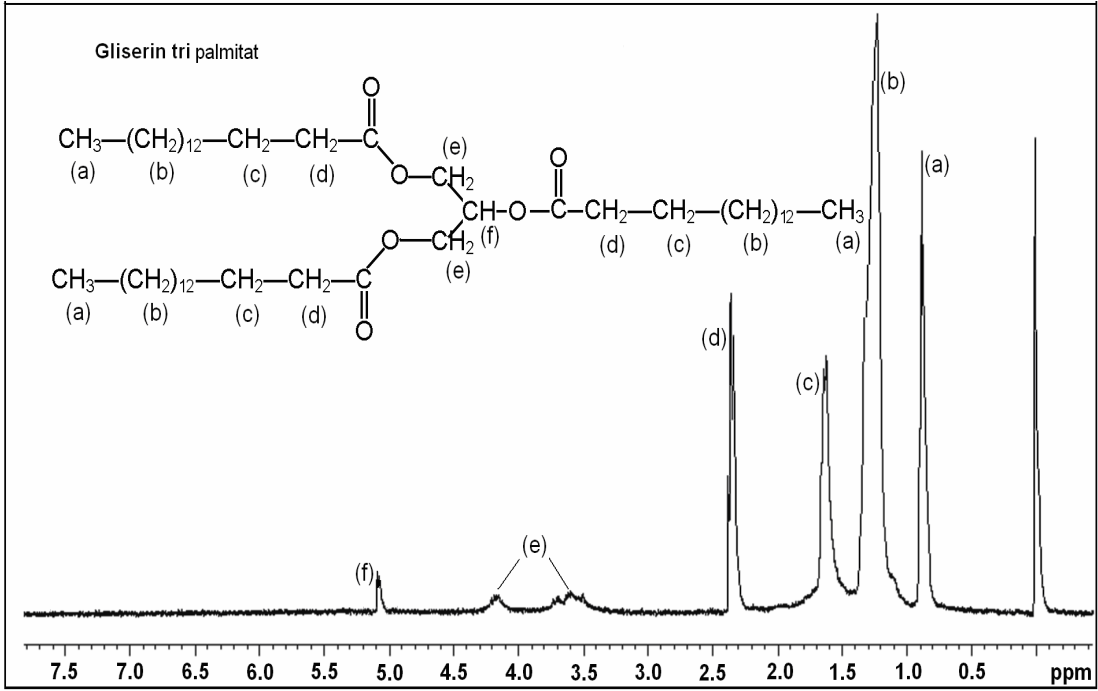
Şekil 4.12. İzopropil stearat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.12.'de izopropil stearat'ın NMR spektrumundan anlaşılacağı gibi 2.16 ppm civarında izo propil alkolün –OH protonuna ait pik görmemekteyiz. 5.01 ppm de gözlenen –COO–CH– protonuna ait pik esterleşmenin tamamlandığını gösterir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar izopropil stearat'ın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile uyum içindedir.



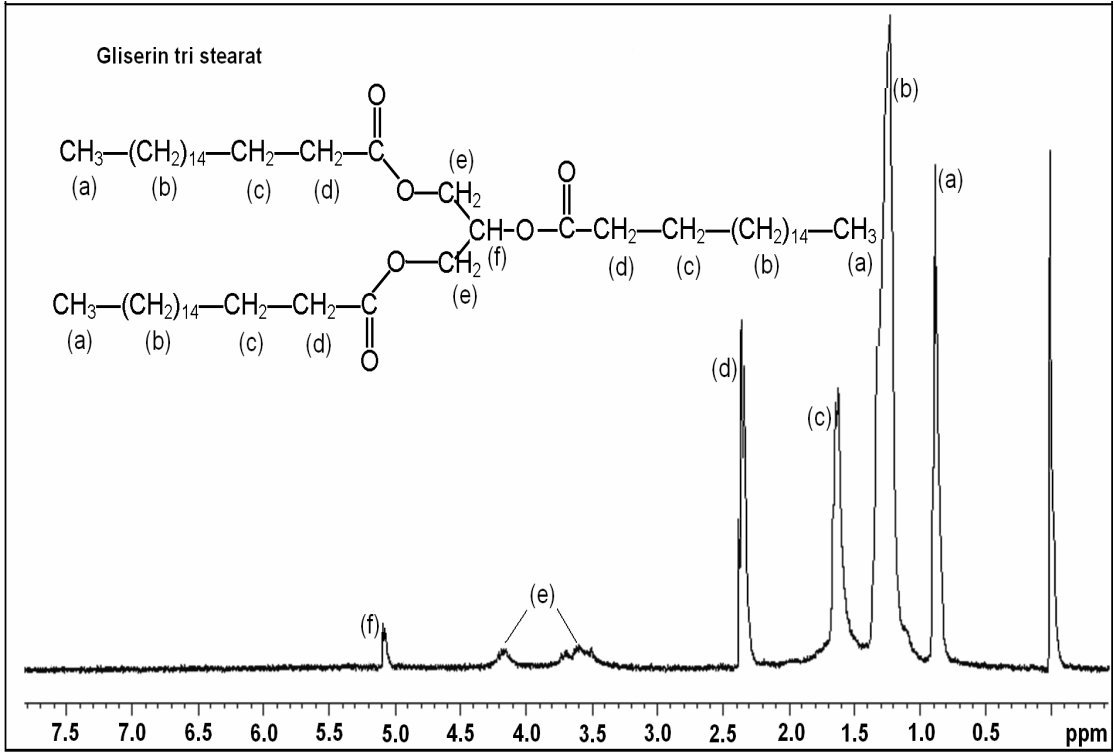
Şekil 4.13. Gliserin tri miristat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.13.'de gliserin trimiristat'ın NMR spektrumu 4.48 ppm civarında gliserinin –OH protonuna ait pik gözlenememiştir. 4.40 ppm de gözlenen –COO–CH<sub>2</sub>– ve 5.14 ppm'de gözlenen –COO–CH protonuna ait pikler esterleşmenin tamamlandığını gösterir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar gliserin tri miristat'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu ile uyum içindedir.



Şekil 4.14. Gliserin tripalmitat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.14.'de gliserin tripalmitat'ın NMR spektrumu 4.48 ppm civarında gliserinin –OH protonuna ait pik gözlenememiştir. 4.42 ppm de gözlenen –COO–CH<sub>2</sub>– ve 5.13 ppm'de gözlenen –COO–CH protonuna ait pikler esterleşmenin tamamlandığını ifade etmektedir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar gliserin tri palmitat'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu ile uyum içindedir.



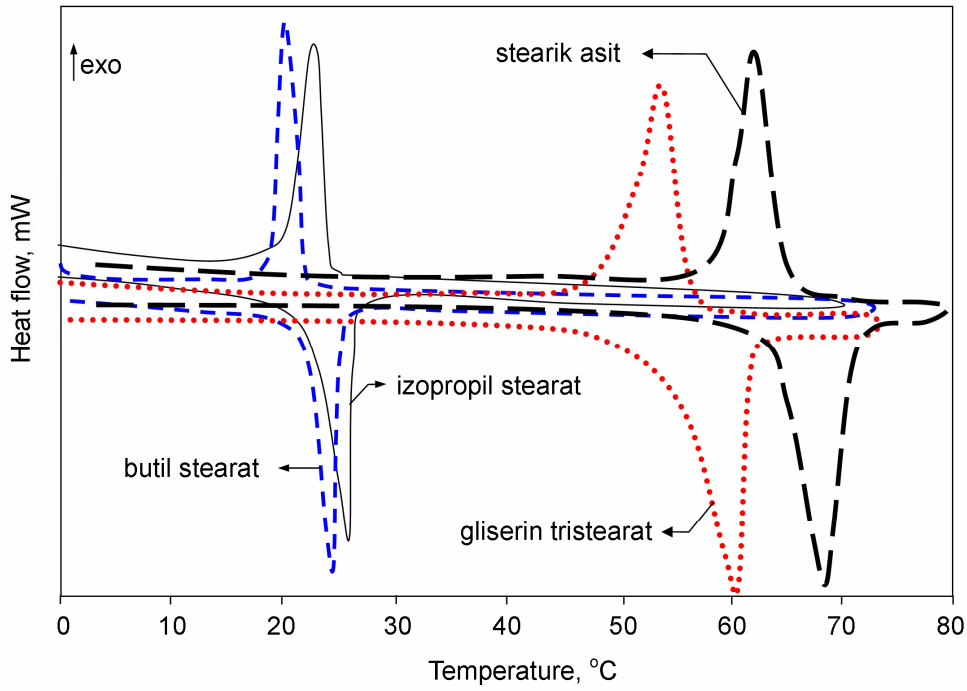
Şekil 4.15. Gliserin tristearat'ın NMR spektrumu

Şekil 4.15.'de gliserin tristearat'ın NMR spektrumunda 4.48 ppm civarında gliserinin –OH protonuna ait pik gözlenmemiştir. 4.45 ppm de gözlenen –COO–CH<sub>2</sub>– ve 5.12 ppm'de gözlenen –COO–CH protonuna ait pikler esterleşmenin tamamlandığını gösterir. Proton sayıları ve kimyasal kaymalar gliserin tristearat'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu ile uyum içindedir.

NMR analizleri ile elde edilen spektrumlardan söz konusu yağ asidi esterlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir.

### 4.3. Sentezlenen Yağ Asidi Esterlerinin Isıl Enerji Depolama Özellikleri

Sentezlenen yağ asidi esterlerinin erime-katılma sıcaklıkları ve entalpileri DSC analizleriyle belirlendi. Elde edilen DSC termogramları Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Bu DSC termogramlarından elde edilen erime-katılma sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Stearik asit ve onun esterlerine ait DSC eğrileri

Şekil 4.16.'de stearik asit ve onun esterlerine ait DSC eğrilerinden anlaşılacağı gibi sentezlenen yeni tip faz değişim maddelerinin erime entalpilerinde büyük değişiklikler olmamıştır. Buna karşın erime sıcaklıklarında gözle görülür değişiklikler sağlanarak farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilen yeni tip faz değişim maddeleri elde edilmiştir.

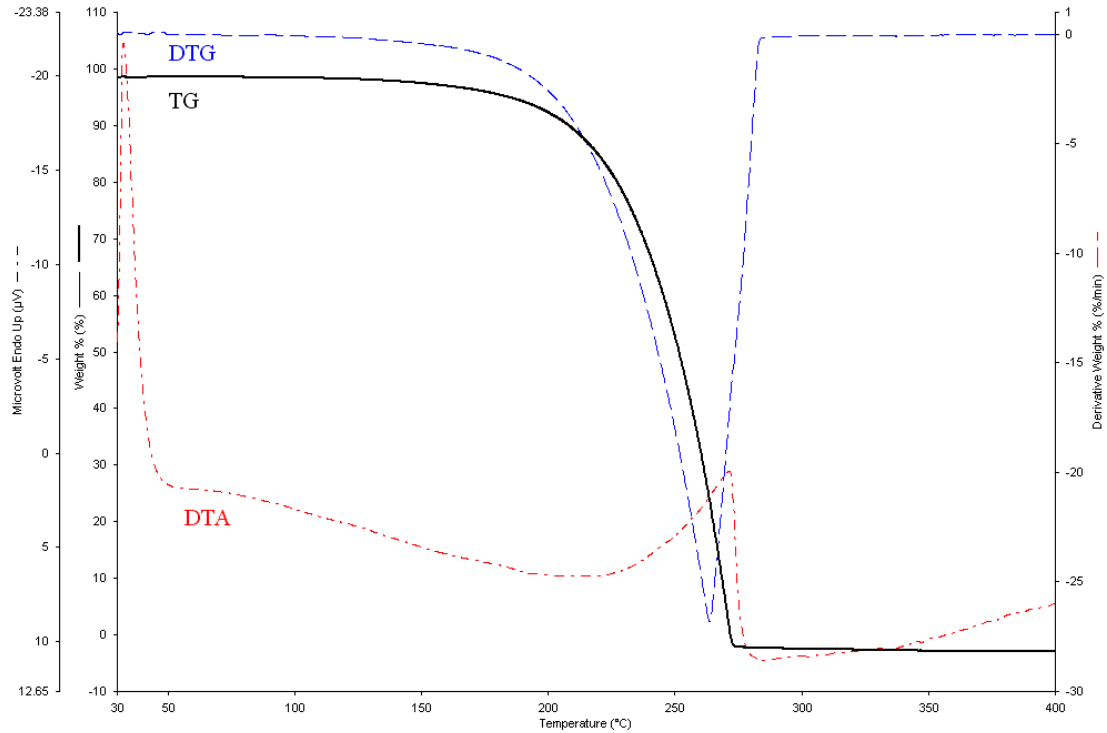
Çizelge 4.1 Yağ asitleri ve onların esterlerinin DSC ısıl analizleri ile belirlenen ısıl özellikleri.

FDM'ler	Isıl özellikler			
	$T_e, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_e, \text{J/g}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_k, \text{J/g}$
MA	54.37	197.4	51.45	200.9
PA	62.74	214.4	58.82	208.0
SA	68.86	252.7	68.91	254.1
n-butil stearat	23.67	58.8	24.45	61.7
İzopropil miristat	49.03	41.87	43.5	37.94
İzopropil palmitat	46.09	140.6	54.00	127.4
İzopropil stearat	52.49	145.6	48.52	140.8
Gliserin trimiristat	31.96	154.3	31.62	148.8
Gliserin tripalmitat	58.50	185.9	54.83	182.9
Gliserin tristearat	63.45	149.4	64.58	151.7

Çizelge 4.1'den görülebileceği gibi yağ asitlerinin MA için 51-54 °C, PA için 59-62 °C ve SA için 68-69 °C da beklenen faz değişim aralığı, söz konusu yağ asitlerinin butil alkol, izopropil alkol ve gliserin ile esterleri hazırlanarak daha düşük sıcaklıklara çekilmiştir. Ayrıca sentezlenen esterler için elde edilen faz değişim aralığı yağ asitlerine ait faz değişim aralığının dışında olduğundan sentezlenen esterler içerisinde hiç yağ asidi kalıntısının olmadığını söylemek mümkündür. Söz konusu yağ asidi esterlerinin DSC analizleri ile belirlenen ısıl özellikleri göz önüne alındığında onların ısıl uygulamalarda enerji depolama ve salma için önemli potansiyele sahip oldukları söylenebilir.

#### 4.4. Esterlerin Isıl Kararlılıkları

Sentezlenen yağ asidi esterlerinin ısıl kararlılıkları; Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. n-butil stearat, iziopropil stearat, gliserin tristearat gliserin trimiristat, gliserin palmitat, izopropil miristat, izopropil palmitat için elde edilen TGA eğrileri sırasıyla aşağıda verilmiştir.



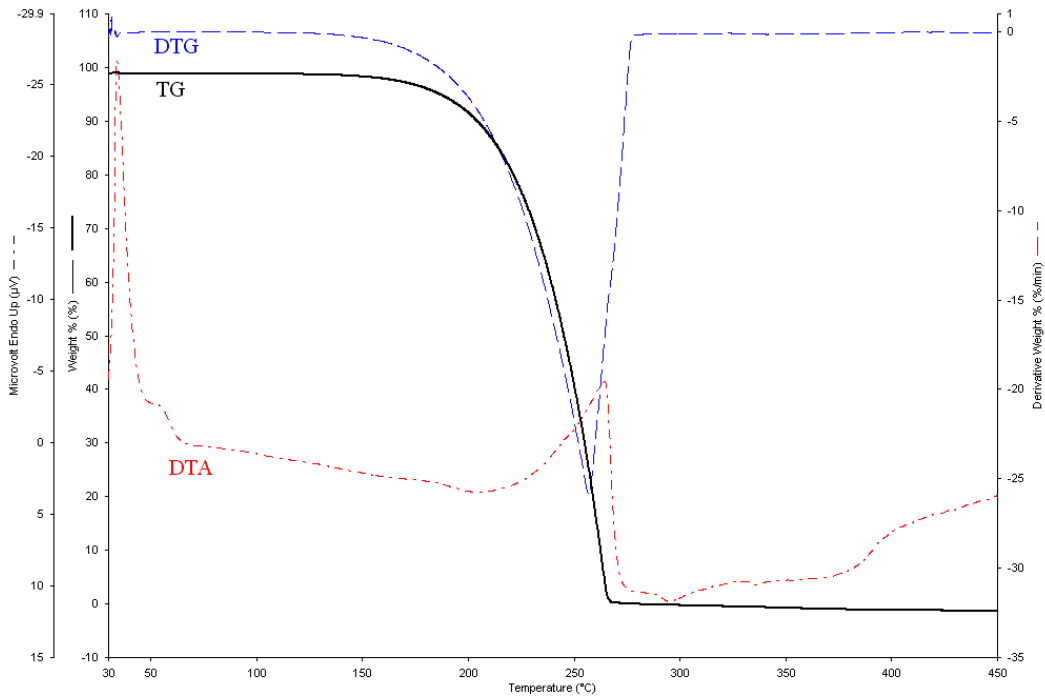
Şekil 4.17. n-butil stearatın DTG, TG ve DTA eğrileri



Çizelge 4.2. n-butil stearatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
n-butil stearat	1. Basamak 129 – 289	100

Çizelge 4.2 'de görüldüğü gibi n-butil stearat 129 °C'ye kadar kararlılık muhafaza etmiş olup asıl bozunma DTG'ye göre 170 °C'nin üzerinde başlamış ve 289 °C'nin üzerinde ise kütle sıfıra inerek n butil stearat kalıntı bırakmamak üzere bozunmuştur.

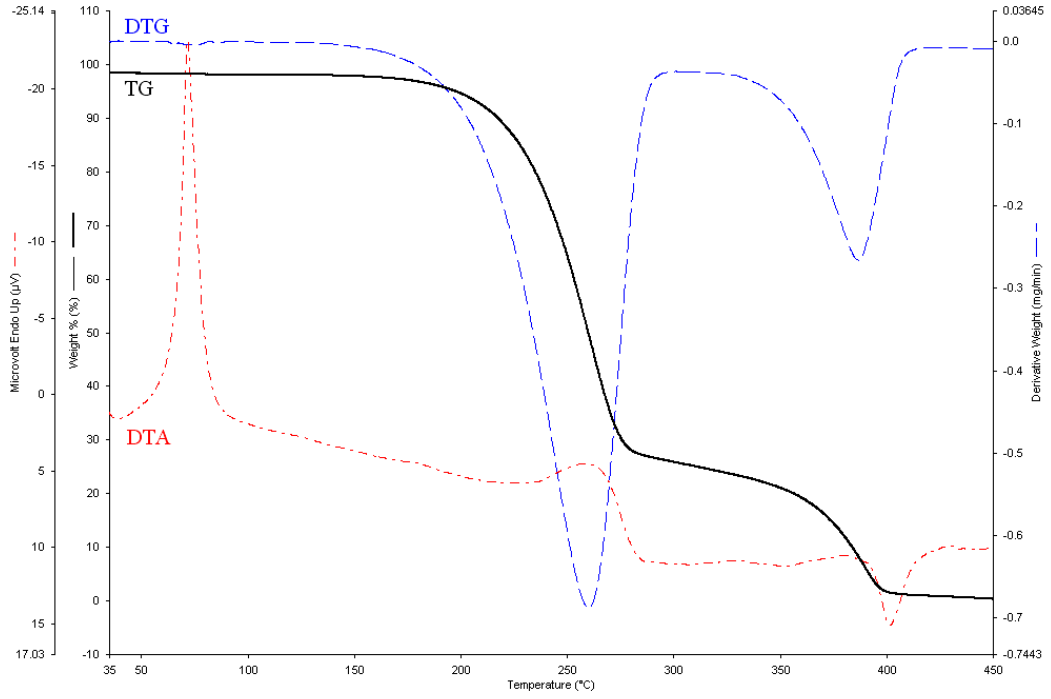


Şekil 4.18. izopropil stearatın DTG, TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.3. izopropil stearatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
izopropil stearat	1. Basamak 134–381	99.69

Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi izopropil stearatta 134 °C'ye kadar hiç bir bozunma meydana gelmezken asıl bozunma DTG'ye göre 160 °C'nin üzerinde gerçekleşmiştir ve sıfır kütleyle 381 °C'nin üzerinde ulaşılmıştır.

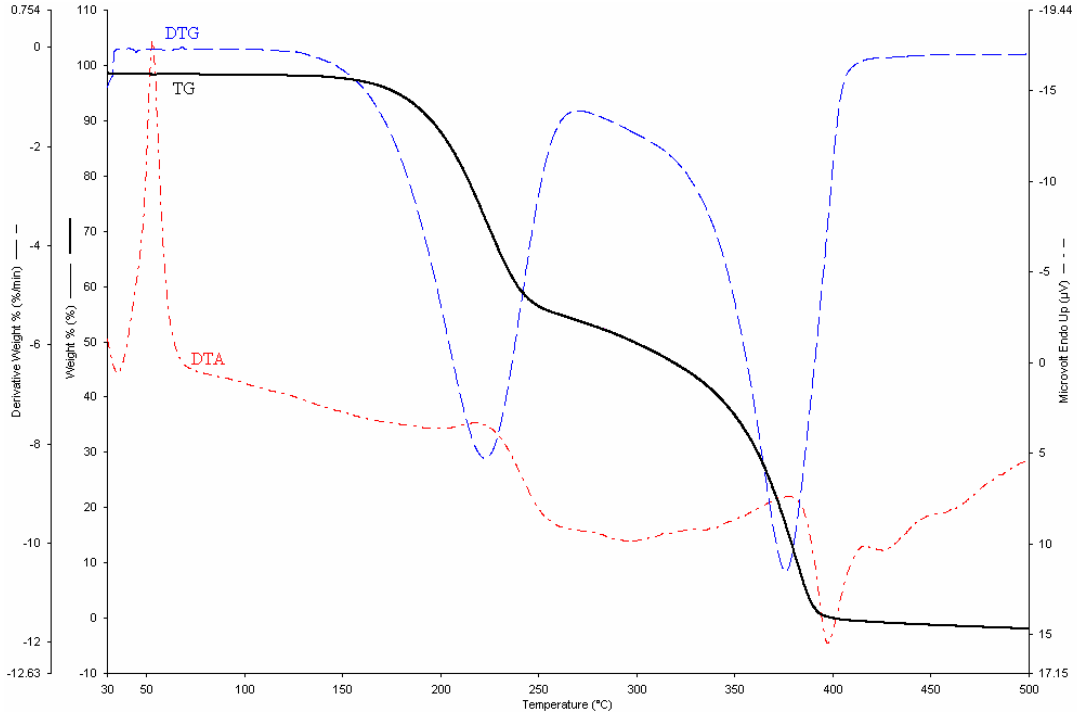


Şekil 4.19. Gliserin tristearatın DTG, TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.4 gliserin tristearatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
Gliserin tristearat	1. Basamak 134–381	72.63
	2. Basamak 307-447	24.93

Çizelge 4.4.'de görüldüğü gibi gliserin tristearatın bozunması, TGA grafiklerine göre 2 farklı basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta sıcaklık 135 °C'nin üstüne çıktığında alifatik zincirler bozunmaya başlamıştır ve 307°C sıcaklığına ulaşıldığında alifatik zincirler yapıdan uzaklaşmıştır. İkinci basamakta ise 307–447°C sıcaklık aralığında gliserinin bozunması gerçekleşmiştir.

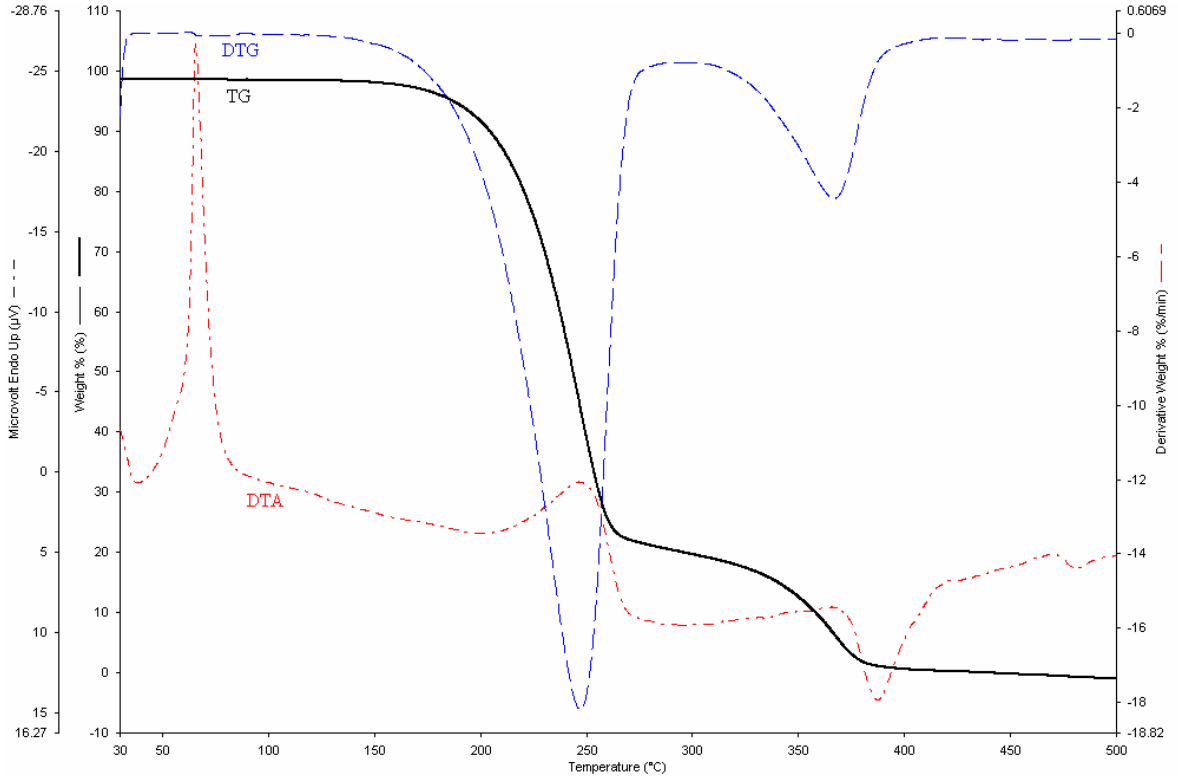


Şekil 4.20. Gliserin trimiristatın DTG, TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.5. gliserin trimiristatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
Gliserin trimiristat	1. Basamak 128–272	44.50
	2. Basamak 272–494	55.45

Çizelge 4.5.'de görüldüğü gibi gliserin trimiristatın bozunması, TGA grafiklerine göre 2 farklı basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta sıcaklık 128 °C'nin üstüne çıktığında alifatik zincirler bozunmaya başlamıştır ve 272°C sıcaklığına ulaşıldığında alifatik zincirler yapıdan uzaklaşmıştır. İkinci basamakta ise 272–494°C sıcaklık aralığında gliserinin bozunması gerçekleşmiştir.

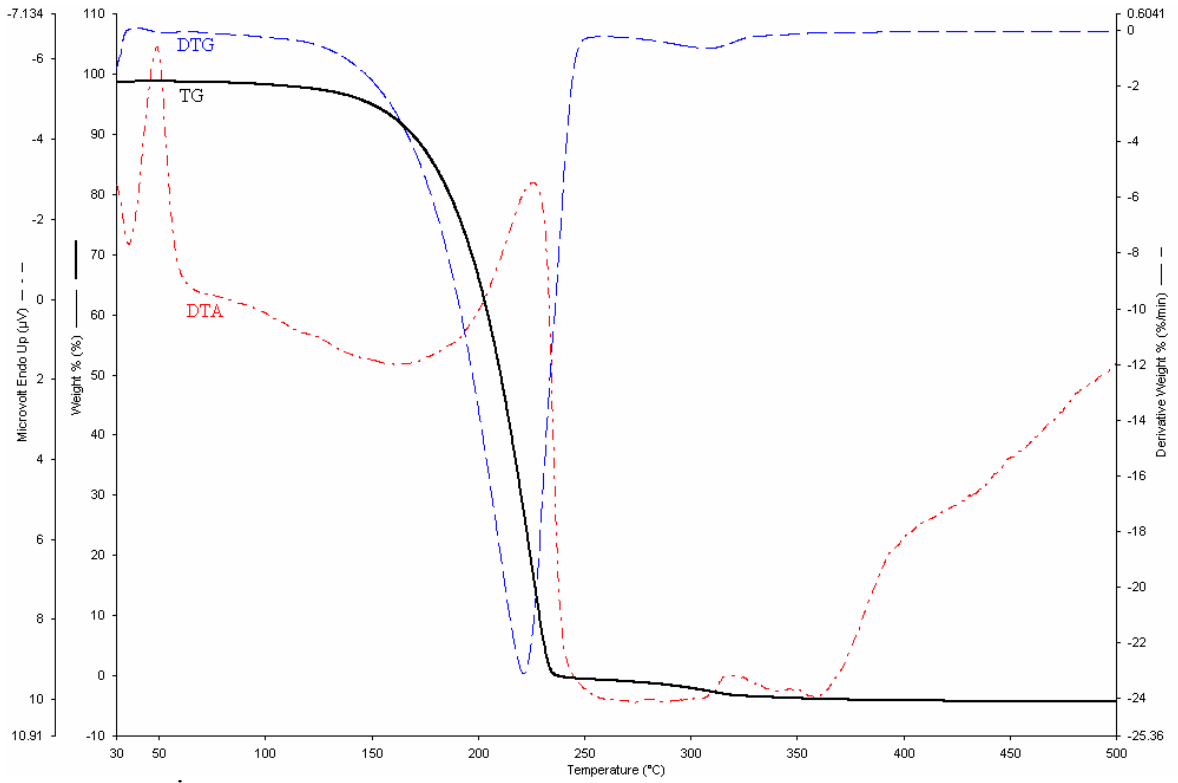


Şekil 4.21. Gliserin tri palmitatın DTG, TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.6. gliserin tri palmitatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
Gliserin tri palmitat	1. Basamak 135–296	78.32
	2. Basamak 296–493	20.91

Çizelge 4.6.'da görüldüğü gibi gliserin tri palmitatın bozunması, TGA grafiklerine göre 2 farklı basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta sıcaklık 135 °C'nin üstüne çıktığında alifatik zincirler bozunmaya başlamıştır ve 296°C sıcaklığına ulaşıldığında alifatik zincirler yapıdan uzaklaşmıştır. İkinci basamakta ise 296–493°C sıcaklık aralığında gliserinin bozunması gerçekleşmiştir.

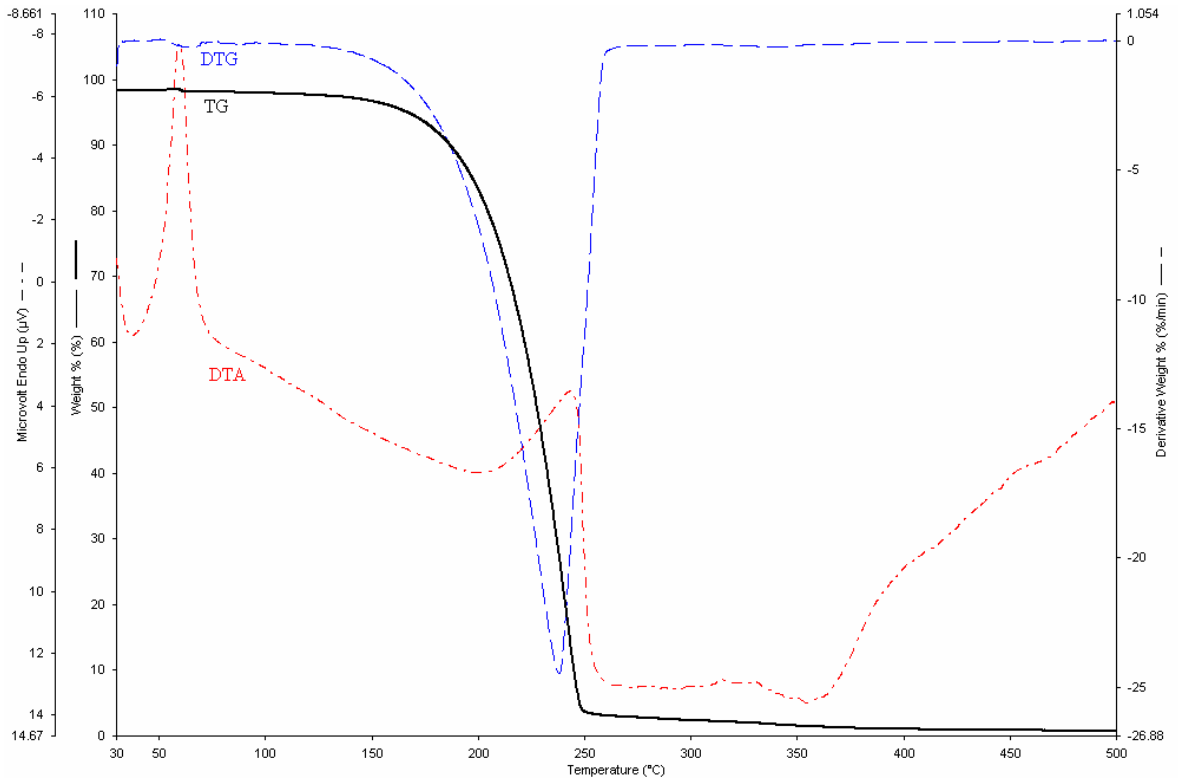


Şekil 4.22. İzopropil miristatın DTG, TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.7. izopropil miristatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
izopropil miristat	1. Basamak 94–267	99.24

Çizelge 4.7.'de görüldüğü gibi izopropil miristatta 94 °C'ye kadar hiç bir bozunma meydana gelmezken asıl bozunma DTG'ye göre 180 °C'nin üzerinde gerçekleşmiştir ve sıfır kütleyle 381 °C'nin üzerinde ulaşılmıştır.



Şekil 4.23. İzopropil palmitatın DTG, TG ve DTA eğrileri

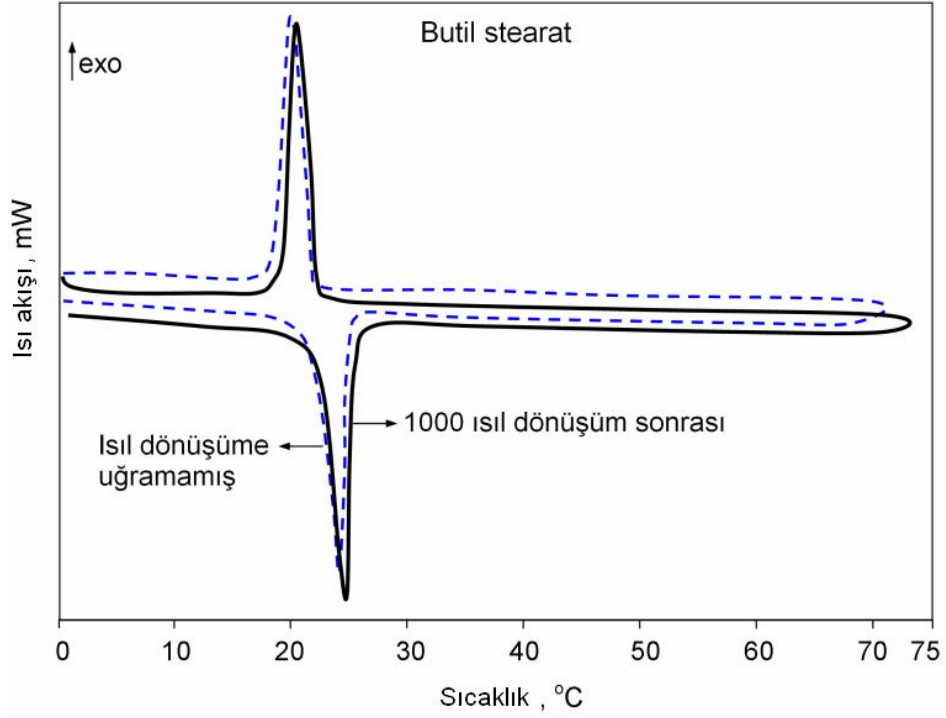
Çizelge 4.8. izopropil palmitatın bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı

Faz değişim maddesi	Bozunma sıcaklığı °C	% kütle kaybı
izopropil palmitat	1. Basamak 102–468	97.08

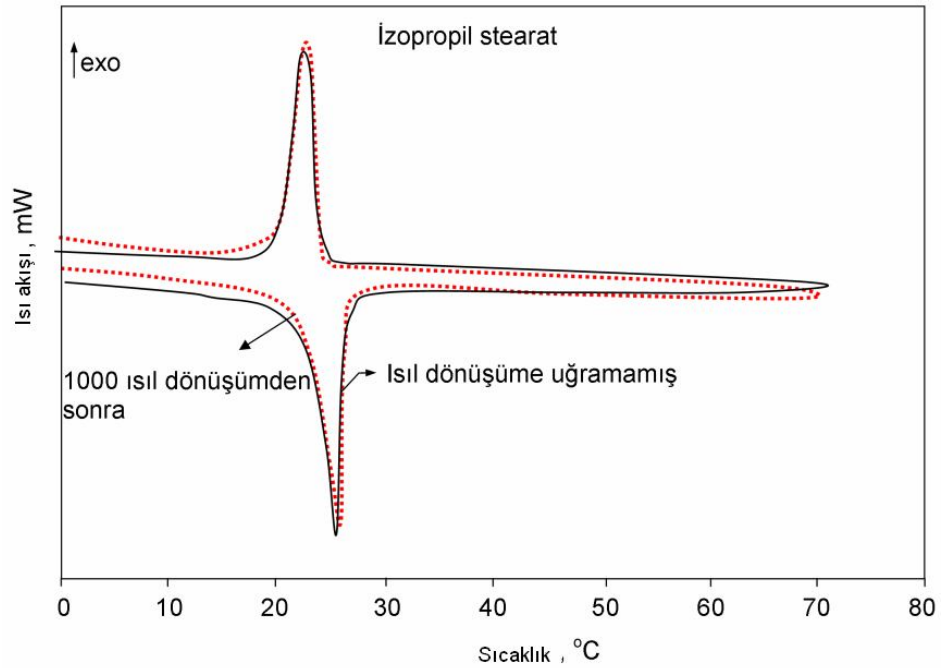
Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi izopropil palmitat 102 °C'ye kadar hiç bir bozunma meydana gelmezken asıl bozunma DTG'ye göre 190 °C'nin üzerinde gerçekleşmiştir ve sıfır kütleyle 468 °C'nin üzerinde ulaşılmıştır. Elde edilen TGA sonuçları sentezlenen esterlerin beklenen bozunma basamakları ile uyum içindedir.

#### 4.5. Esterlerin Isıl Dönüşüm (Thermal cycling) sonrası DSC Analizleri

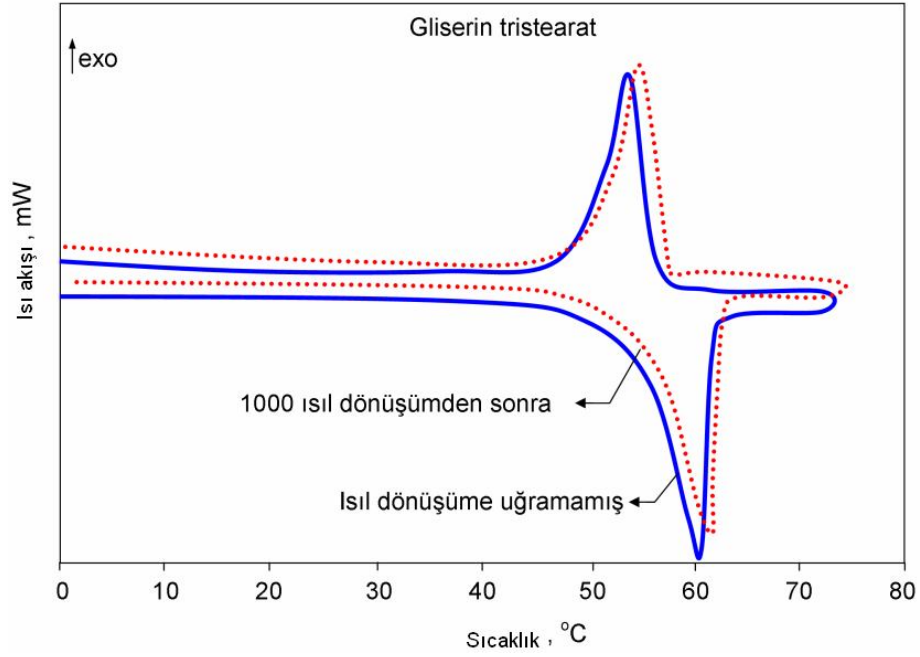
Elde edilen yağ asidi esterlerinin enerji depolama özelliklerinin incelenmesi bakımından ısıl döngü işleminden önce ve sonra DSC spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar sırasıyla Şekil 4.24.-26.'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Isıl dönüşüm öncesi ve sonrası butil stearatın DSC eğrileri



Şekil 4.25. Isıl dönüşüm öncesi ve sonrası izopropil stearatın DSC eğrileri



Şekil 4.26. Isıl dönuşüm öncesi ve sonrası gliserin tristearatın DSC eğrileri

Bu DSC eğrilerinden elde edilen faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 4.9'de verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği gibi sentezlenen yağ asidi esterlerinde 1000 kez tekrarlanan ısı döngü işleminden sonra erime entalpilerinde ve erime sıcaklıklarında büyük değişiklikler meydana gelmemiştir. Bu durum sentezlenen yağ asidi esterlerinin enerji depolama özelliklerini koruduğunu ısı dönuşümler bakımından güvenilir olduklarını göstermektedir.

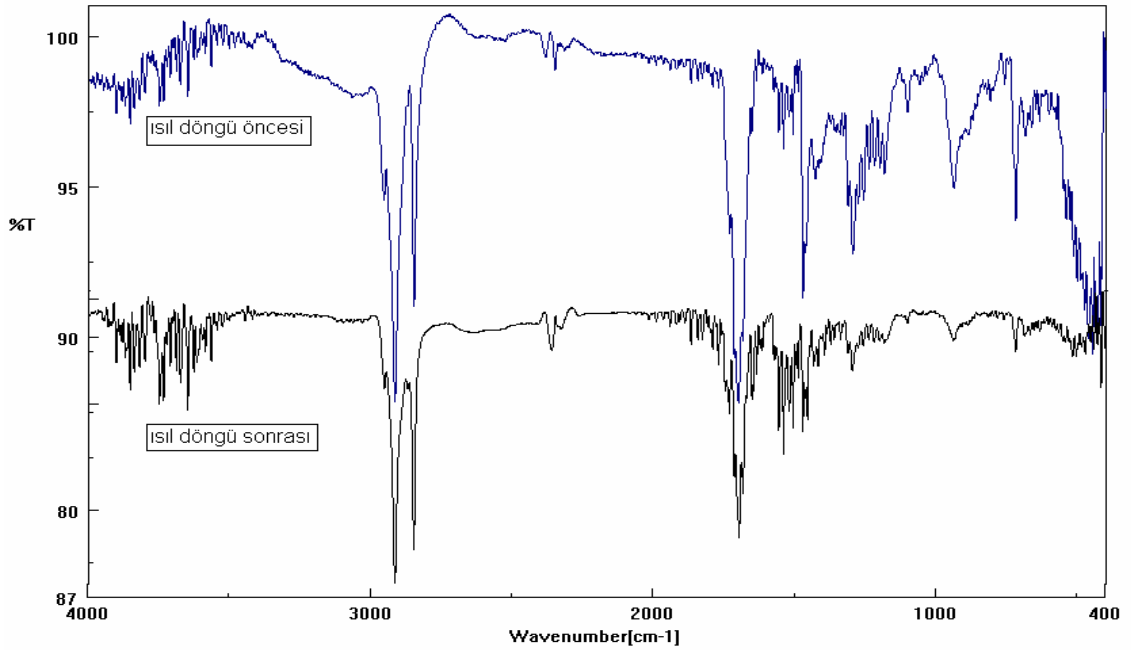
Çizelge 4.9. Sentezlenen esterlerin ısı dönuşüm öncesi ve sonrası DSC analizleri ile belirlenen ısı-fiziksel özellikleri

Sentezlenen yağ asidi esterleri	Isıl döngü öncesi		Isıl döngü sonrası	
	Erime sıcaklığı, °C	Erime entalpisi, J/g	Erime sıcaklığı, °C	Erime entalpisi, J/g
n-butil stearat	26.16	121.09	26.12	122.06
İzopropil palmitat	46.09	140.55	53.67	132.34
İzopropil miristat	49.03	41.87	49.65	40.01
İzopropil stearat	52.49	145.58	52.05	142.85
Gliserintrimiristat	31.96	154.27	31.22	151.80
Gliserintripalmitat	58.50	185.90	57.45	177.80
Gliserintristearat	63.45	149.40	62.83	152.80

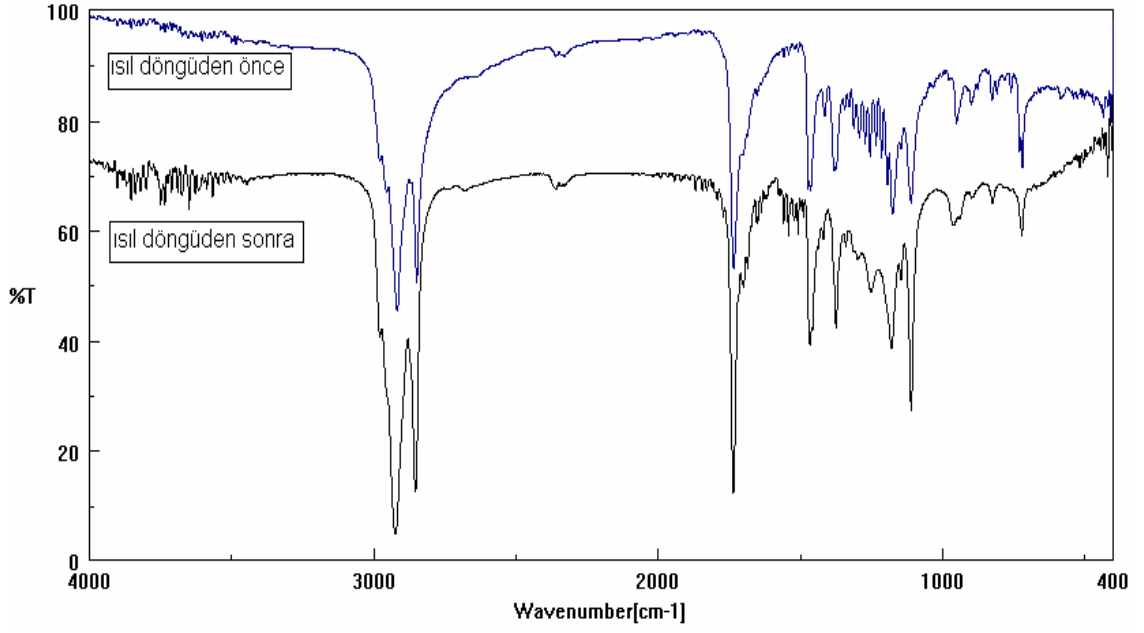


#### 4.6. Esterlerin Isıl Dönüşüm (Thermal cycling) sonrası FT-IR Analizleri

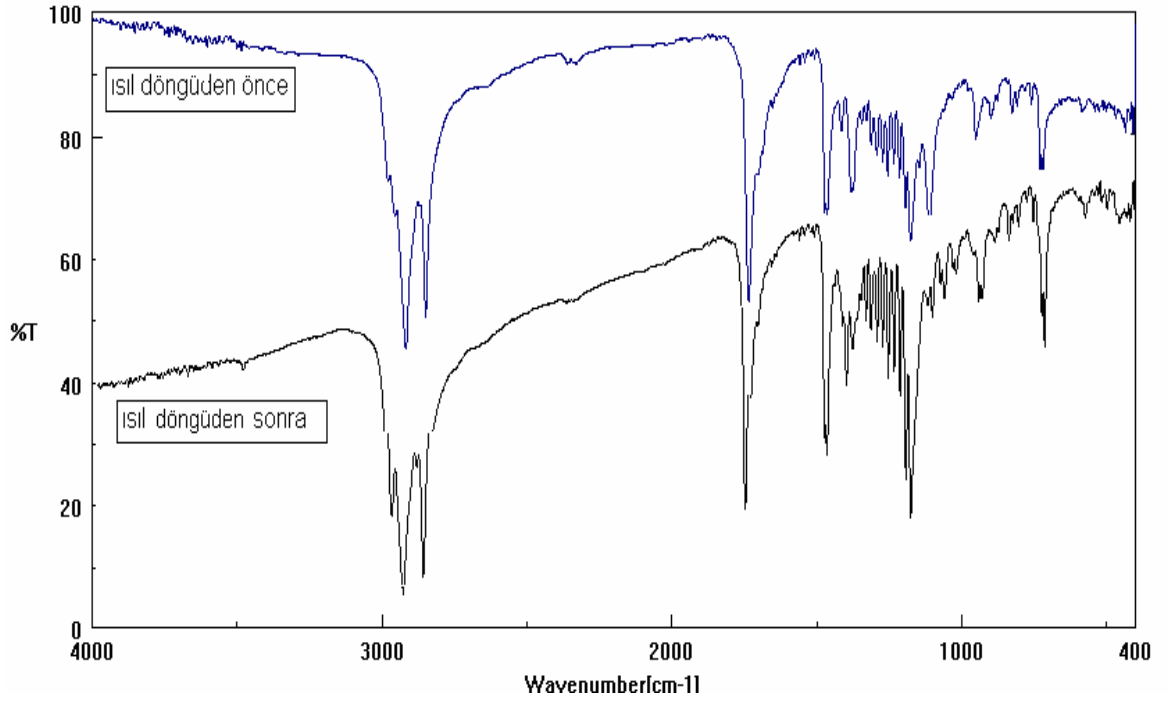
Sentezlenen yağ asidi esterlerinde 1000 kez tekrarlanan ısıl dönüşüm işleminden önce ve sonra alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.27-29'da verilmiştir. Bu spektrumlarda söz konusu esterlerin spektrumlarındaki karakteristik piklerin konumlarında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu durum 1000 kez tekrarlanan ısıl dönüşüm sonrasında sentezlenen yağ asidi esterlerinin kimyasal yapılarında bir değişimin olmadığını kimyasal açıdan kararlı olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.27. Gliserin tristearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR



Şekil 4.28. İzopropil stearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR



Şekil 4.29. n-butil stearatın ısıl dönüşüm öncesi ve sonrası FT-IR

#### 4.7. Sentezlenen Yağ Asidi Esterlerinin Isıl İletkenliklerinin Arttırılması

Söz konusu yağ asidi esterlerinin ısı iletkenliğini arttırmak amacıyla bu maddelere kütlece %5 oranında genişletilmiş grafit ilave edildi. Ele geçen son kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen ısı iletkenlik değerleri Çizelge 4. 10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Sentezlenen esterlerin ısı iletkenlikleri

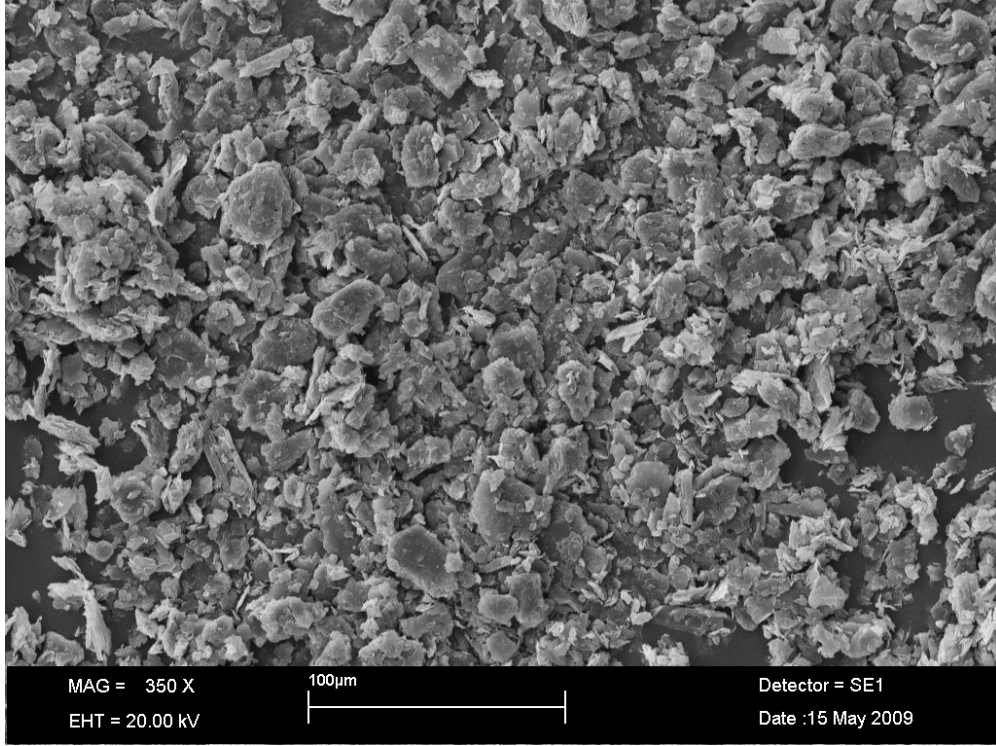
Yağ asidi esterleri	Isıl iletkenlik ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	%5 GG (w/w) ilaveli esterlerin ısı iletkenlikleri ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	Isıl iletkenlikteki % artış
n-butil stearat	0.23	0.27	17.3
izopropil palmitat	0.15	0.23	53.3
izopropil miristat	0.16	0.22	37.5
izopropil stearat	0.15	0.20	33.3
Gliserin trimiristat	0.23	0.29	26.0
Gliserin tripalmitat	0.19	0.27	42.2
Gliserin tristearat	0.17	0.19	11.7

Çizelge 4.10'te verilen ısı iletkenlik ölçüm sonuçları göz önüne alınarak yağ asidi esterlerine genişletilmiş grafit katılmasıyla, ısı iletkenlik değerlerinin saf haldeki ısı iletkenlik değerine göre önemli ölçüde artış sağlandığını söylemek mümkündür.

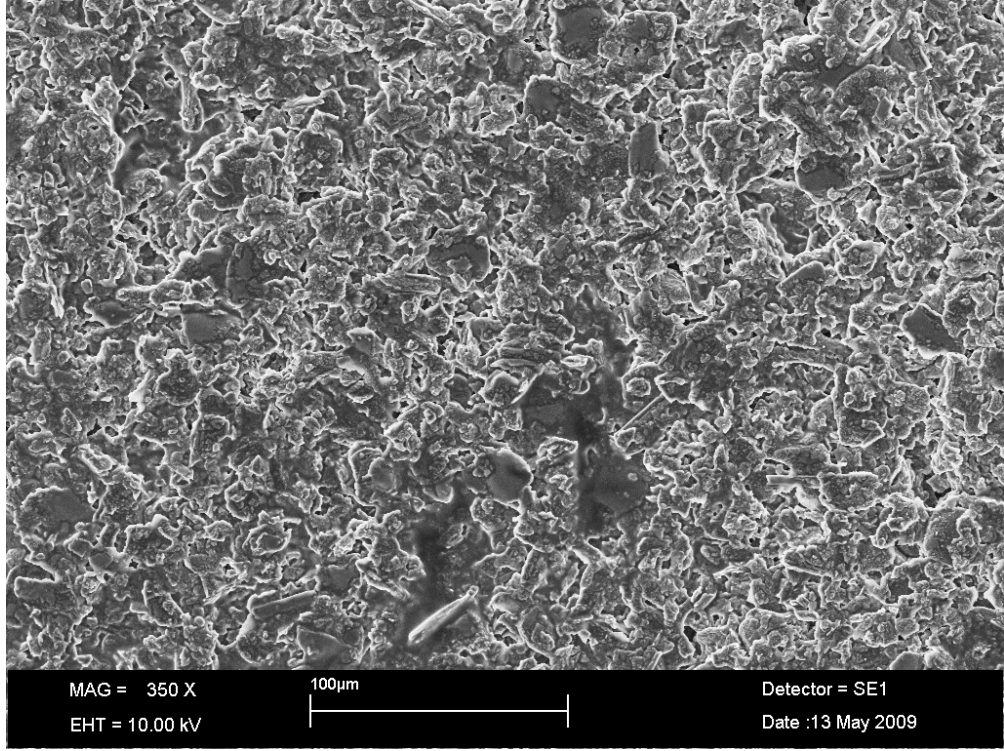
#### 4.8. Genişletilmiş Grafit İlave Edilen Yağ Asidi Esterlerinin SEM Analizleri

Kütlece %5 oranında genişletilmiş grafit ilave edilerek ısı iletkenlikleri arttırılan yağ asidi esterleri altın tuzu ile boyanıp SEM analizi yapıldı ve elde edilen SEM fotoğrafları aşağıda verilmiştir. Söz konusu SEM fotoğraflarında, tüm yapıda homojen bir dağılım gösteren, mikrometre düzeyinde tane boyutuna sahip genişletilmiş grafit parçacıklarının olduğu gözlenmiştir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi esterler içerisine ilave edilen genişletilmiş grafit homojen bir biçimde dağılması ve parçacıkların birbirleri ile temasta olmasından dolayı farklı yönlerde ısı transferine izin vermektedir. Bu durum hazırlanan kompozitlerin ısı iletkenliklerinin artmasına neden olmuştur.

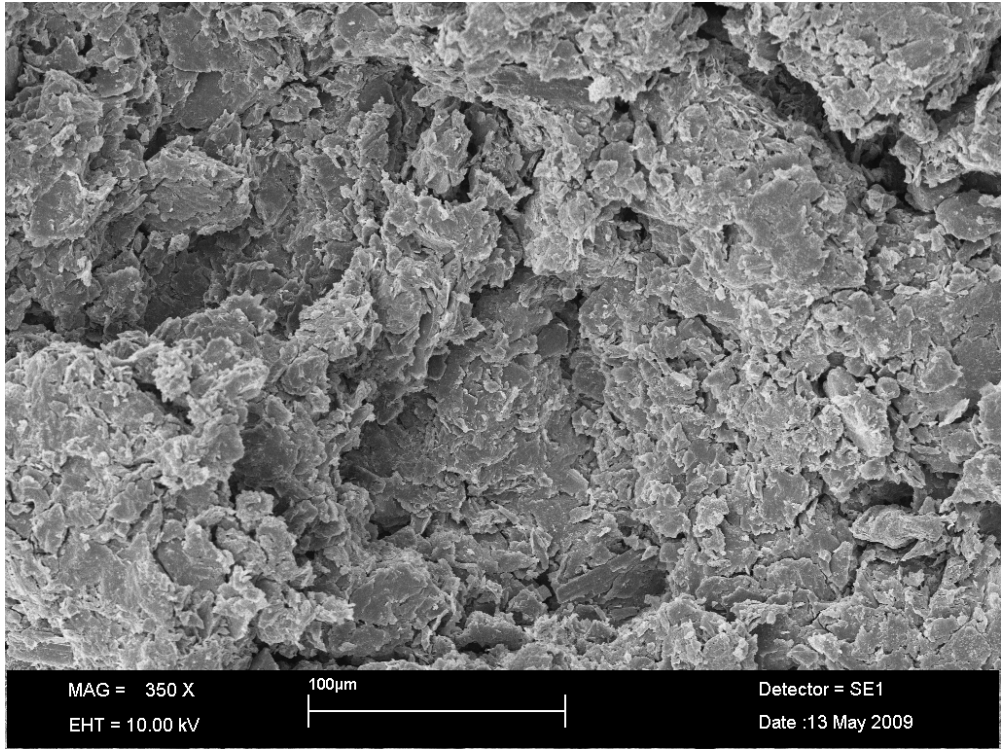
Genişletilmiş grafit ilave edilen esterler içerisinde herhangi bir genişletilmiş grafit koagölasyonu (genişletilmiş grafit in birikmesi) tespit edilmemiştir. Ayrıca genişletilmiş grafit ile söz konusu esterler arasında hiçbir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği belirlenmiştir. Dolayısıyla, genişletilmiş grafitin fiziksel bakımdan sentezlenen esterler ile uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.



şekil 4.30. Küttelece %5 genişletilmiş grafit katılan izopropil stearatın SEM fotoğrafı



Şekil 4.31. Kütlece %5 genişletilmiş grafit katılan n butil stearatın SEM fotoğrafı



Şekil 4.32. Kütlece %5 genişletilmiş grafit katılan gliserin tristearatın SEM fotoğrafı

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada güneş enerjisiyle doğrudan veya dolaylı olarak bina ya da sera ısıtılması, elektronik cihazların soğutulması, güneş destekli ısı pompası ile yüzey ısıtma ve konutlarda sıcak su temini gibi bazı ısı uygulamalarında kullanılacak enerjiyi faz değişimi yoluyla depolayan farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilen yeni tip bazı faz değişim maddeleri sentezlendi.

Deneysel çalışmalarda sırasıyla aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1. Farklı sıcaklık aralıklarında çalışabilecek n butil stearat, izo propil stearat, izopropil palmitat, izo propil miristat, gliserin tri stearat, gliserin tri palmitat ve gliserin tri miristat olmak üzere yeni tip faz değişim maddeleri sentezlendi.

2. Sentezlenen faz değişim maddelerinin <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR spektroskopi yöntemleri ile karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen bulgular istenilen maddelere ulaşıldığını göstermiştir.

3. Söz konusu faz değişim maddelerinin erime noktası ve erime gizli ısı gibi termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği kullanılarak belirlendi. Elde edilen bulgular sentezlenen yeni tip ester bileşiklerinin yüksek enerji depolama kapasitesine ve ısı enerji uygulamaları için uygun faz değişim sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir.

4. Sentezlenen faz değişim maddelerinin termal özelliklerinde veya kimyasal yapılarında 1000 kez tekrarlanan erime–katılma işleminden sonra değişiklik olup olmadığı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve FT-IR spektroskopi teknikleri ile incelenerek faz değişim maddelerinin ısıl güvenilirlikleri belirlendi.

5. Sentezlenen faz değişim maddelerinin ısıl kararlılıkları Termogravimetrik analiz teknikleriyle incelenerek bozunma sıcaklıklarının uzun vadeli pratik uygulamalar için yüksek olduğu belirlendi.

6. Söz konusu faz değişim maddelerinin ısı iletkenlikleri %5 genişletilmiş grafit (GG) ilavesiyle %11,7'den %53,3'e kadar arttırıldı. Gerçekleştirilen ısı iletkenlik ölçümleri sonucunda; ısı iletkenlik arttırıcı olarak GG ilave edilerek hazırlanan kompozit karışımların ısı iletkenliği ile GG ilave edilmemiş faz değişim maddelerinin ısı iletkenlikleri arasındaki fark, ısı iletkenlik arttırıcının FDM ile fiziksel olarak uygunluğundan ve kompozit karışımın homojenlik derecesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, her iki faktörün etkisi ne kadar yüksek ise ısı iletkenlik artışının da o derece yüksek olacağı sonucuna varılabilir.

7. Hazırlanan faz değişim maddelerinin ısı iletkenlikleri ve faz değişim gizli ısıları enerji depolama amaçlı kullanılan bazı FDM'lerin (tuz hidratlar ve polialkoller gibi) gizli ısılarıyla mukayese edilebilecek kadar yüksektir. Dolayısıyla, bu karışımlar GIED uygulamalarında hızlı bir ısı transferi sağlama potansiyeline sahiptirler.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda GG'nin FDM'lerin ısı iletkenliğini arttırmak için uygun maddeler olduğu belirlendi. Enerji depolama sistemlerinde FDM'lerin erime/katılaşması esnasında oluşan kondüksiyonel ısı direncin ısı yükleme ve boşaltma hızı üzerindeki etkisinin GG ilavesiyle büyük oranda azaltılabileceği söylenebilir. Özellikle hazırlanan kütlece %5 oranında GG içeren kompozit FDM'ler erime gizli ısılarında çok fazla bir azalma olmaksızın, artan ısı iletkenlikleri bakımından GIED sistemleri için oldukça uygundur. Fakat bu kompozitlerin sahip oldukları ısı-fiziksel özelliklere bakılarak gerçek bir ısı uygulamada ki performansı konusunda kesin bir yargıya varılamaz. Bu nedenle, geliştirilen bu kompozit FDM'lerin gerçek bir GIED sistemindeki performansı, yapılacak ileri bir çalışmayla ortaya konulmalıdır. Ayrıca, geliştirilen bu tür FDM'lerin tekrarlanan erime katılaşma işlemleri sonrasında homojenliğinin bozulması (ısı iletkenlik arttırıcı ile FDM'nin ayrılması), GIED sistemlerinde uzun süreli performans bakımından oldukça önemlidir. Bu nedenle, GG ilavesiyle hazırlanan kompozit FDM'lerin tekrarlanan erime/katılaşma işlemlerine maruz bırakılmalarıyla meydana gelebilecek olası değişimlerin önceden belirlenmesi gereklidir.

## KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy* 30 (4), 313–331.
- Arslan, Ö., 1993. Enerjinin Faz Değişimiyle Tuz Hidratlarda Depolanması. F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Bailey, A. E., 1950. *Melting and Solidification of Fats and Fatty Acids Interscience*. New York.
- Baran, G., Sarı, A., 2003. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system. *Energy Conversion and Management*, 44, 3227–3246.
- Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1994. Proceeding of thermal energy storage and energy conversion. School of energy and environmental studies. Devi Ahilya University. Indore, India. February 24–25.
- Çengel, Y. A., 2003. *Heat Transfer A Pratical Approach (Second Edition)*, McGraw-Hill.
- Dimaano, R. M. N., Watanabe, T., 2002. Performance investigation of the capric and lauric acid mixture as latent heat energy storage for a cooling system. *Solar Energy*, 72, 205- 215.
- Dinçer, İ., Dost, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20 (6), 547-557.
- Dinçer, İ., 2002. "Thermal energy storage and phase-change materials", Course on Porous Media, 17-21 June, Evora, Portugal.
- Ferguson, R. H., Lutton, E. S., 1941. The polymorphic forms or phases of triglyceride fats. *Chem. Rev.* 29, 355–384.
- Formo, M. W., Jungermann, E., Norris, F. A., Sonntag, N. O. V., 1979. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* John Wiley & Sons: New York.
- Garg, H.P., Mullick, S.C., Bhargava, A.K., 1985. *Solar Thermal Energy Storage*. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co.
- Hale, D.V., Hoover, M.J., O'neill, M.J., 1971. *Phase Change Materials Hand Book*, Report no. HREC- 5183-2LMSC-HREC D225138. NASA. Marshal Space Flight Center. Alabama.



- Hasnain, S., 1998. Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conservation and Management* 39, 1127–1138.
- Himran, S., Suwondo, A., Mansoori, G., 1994. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources* 16, 117–128.
- International Energy Agency., 2002. *World Energy Outlook*. Chapter 2, Pp.59
- Karaipekli, A., 2006. Faz Değişimli Enerji Depolama Maddelerinde Isıl İletkenliğin Zenginleştirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Kimya Bölümü Tokat.
- Kauranen P, Peippo K, Lund Pd., 1991. An Organic System with Adjustable Melting Temperature. *Solar Energy*, 46 (5), 275–278.
- Kılıkış, B., Kakaç, S., 1989. "Importance of Energy Storage", *Energy Storage Systems*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Pub., The Netherlands.
- Kılıç A., Öztürk A. 1983. *Güneş Enerjisi Kipaş basımevi*, İstanbul 207
- Lane, G. A., 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, Vol. I. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Lane, G.A., 1989. *Phase Change Thermal Storage Materials*. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., ed. McGraw Hill Book Co.
- Lutton, E. S., 1967. *Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, Production and Uses.*, Part 4. 2nd ed.; Markley, K. S., Ed.; Interscience: New York.
- Malkin, T., 1952. *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids* Pergamon Press: New York. Vol. 1.
- Mazman, M., 2000. *Güneş enerjisinin faz değiştiren organik kimyasallarda gizli ısı şeklinde depolanması* Çukurova Ün. Fen Bili. Enst. Yük. Lisans Tezi.
- Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy* 2, 205–216.
- Rozanna, D., Chuah, T.G., Salmiah, A., Thomas Choong, S.Y., Sa'ari, M., 2004. Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: Review *International Journal of Green Energy* Vol, 1-19.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2002. Thermal performance of a eutectic mixture of lauric and stearic acids as PCM encapsulated in the annulus of two concentric pipes. *Solar Energy* 72(6), 493–504.

- Sarı, A., 2003. Thermal Reliability Test of Some Fatty Acids as PCMs Used for Solar Thermal Energy Storage Applications. *Energy Conversion and Management*,
- Sarı, A., Sarı, H., Önal, A., 2004. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials. *Energy Conversion & Management*, 45, 365–376.
- Sarı, A., 2005. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. *Applied Thermal Engineering* 25 (2005) 2100–2107
- Sharma, S.D., Buddhi, D., Shawney, R.L., 1998. Accelerated thermal cycle tests of industrial grade phase change materials. *Proc. National Solar Energy Convention-97: Towards Commercialization of Clean Energy*. Chennai. India. Anna University: 73-77.
- Sharma, S.D., 1999. Study of thermal energy storage in phase change materials for low temperature solar applications. Ph.D. Dissertation, Devi Ahilya University, Indore, India.
- Sharma, A., Sharma, S.D., Buddhi, D., 2002. Accelerated thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications. *Energy Conversion and Management* 43, 1923-1930.
- Sharma, S. D., Sagara, K., 2005. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy* 2, 1-56
- Tunçbilek K., 2005. Laurik-palmitik asit ötektik karışımının enerji depolama karakteristiklerinin belirlenmesi, Yüksek lisans Tezi.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R., Wang, C., 2000. Heat storage performance of the binary systems neopentyl glycol/pentaerythritol and neopentyl glycol/trihydroxy menthylaminomethane as solid phase change materials. *Energy Conservation and Management* 41, 129-134.
- Yang, W. J., 1989. "Thermal Energy Storage Systems and Their Dynamic Behavior", *Energy Storage Systems*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Pub., The Netherlands.
- Zhang, J. J., Zhang, J. L., He, S. M., Wu, K.Z., Liu, X. D., 2001. Thermal Studies on The Solid-Liquid Phase Transition Binary System of Fatty Acids, *Thermochim Acta*, 369 Pp.157-160.
- 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, 251-283.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Alper BİÇER

Doğum Tarihi ve Yer: 1984 Beytüşşebap

Medeni Hali: Bekâr

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 0535 594 43 52

e-mail: alperbicer@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	23.05.2007
Lise	Mehmet Akif Ersoy	23.07.2001

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
200x-2007		
199x-200x		

### Yayınlar

1. Sarı, A., Biçer, A., Karaipekli, A. 2009. [Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid-liquid phase change materials](#) *Materials Letters*, 63, 13-14, 1213-1216.

### Bildiriler

Ali Karaipekli, Ahmet Sarı, Cemil Alkan, Adem Önal, Alper Biçer, Stiren Maleik Anhidrit Kopolimer (Sma) /Yağ Asidi Kompozit Karışımlarının Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi, *VIII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 26-29 Ağustos 2009, Malatya.

Ali Karaipekli, Ahmet Sarı, Cemil Alkan, Alper Biçer, Isıl Enerji Depolama İçin Faz Değişim Maddesi Olarak Kaprik-Miristik Asit/Genişletilmiş Perlit Kompozit Karışımı, *VIII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 26-29 Ağustos 2009, Malatya.

Ali Karaipekli, Ahmet Sarı, Cemil Alkan, Alper Biçer, Binalarda Enerji Muhafaza Amaçlı Kaprik-Palmitik Asit/Alçı Kompozit Karışımının Hazırlanması Ve Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi, *VIII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 26-29 Ağustos 2009, Malatya.

Cemil Alkan, Ahmet Sarı, Ali Karaipekli, Alper Biçer, Isıl Enerji Depolama İçin Faz Değişim Maddesi Olarak Heptadekan ve Eikosan Mikrokapsüllerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi, *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Cumhuriyet Üniversitesi, 16-20 Haziran 2009, Sivas.

Alper Biçer, Ahmet Sarı, Ali Karaipekli, Cemil Alkan Isıl Enerji Depolama İçin Katı-Sıvı Faz Değişim Maddesi Olarak Bütil Stearatın Sentezi, Karakterizasyonu Ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi, *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Cumhuriyet Üniversitesi, 16-20 Haziran 2009, Sivas.

### **Hobiler**

Kitap okumak, müzik dinlemek, şarkı söylemek, özellikle de gitar eşliğinde.