



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003101329/04**, **13.06.2001**

(24) Дата начала действия патента: **13.06.2001**

(30) Приоритет: **19.06.2000 EP 00305173.7**

(43) Дата публикации заявки: **10.07.2004**

(45) Опубликовано: **27.11.2005 Бюл. № 33**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 827520 A1, 07.05.1981. RU 2170752 C2, 20.07.2001. SU 1549048 A1, 10.12.1996. RU 2139907 C1, 20.10.1999.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **20.01.2003**

(86) Заявка РСТ:  
**EP 01/06748 (13.06.2001)**

(87) Публикация РСТ:  
**WO 01/98431 (27.12.2001)**

Адрес для переписки:  
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городисский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**МАС Жан-Пьер (BE),  
 ЛИБО Сесиль (BE),  
 РОСЕ Петер (BE),  
 ЛИВЕНС Серж (BE)**

(73) Патентообладатель(ли):

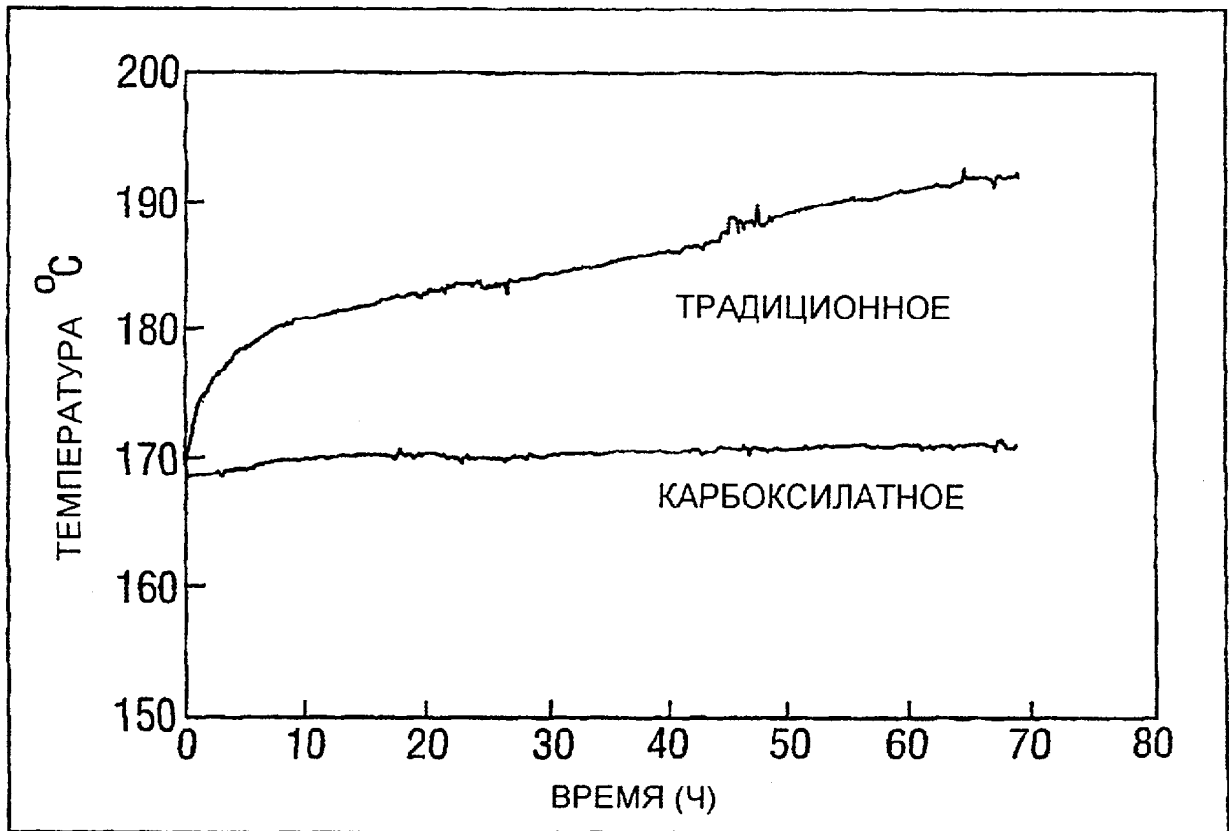
**ТЕКСАКО ДИВЕЛОПМЕНТ КОРПОРЕЙШН (US)**

## (54) ЖИДКИЙ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ, СОДЕРЖАЩИЙ НАНОЧАСТИЦЫ И КАРБОКСИЛАТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению тонкоизмельченных частиц (наночастиц) металла и карбоксилатов для улучшения характеристик теплопередачи жидких теплоносителей или хладагентов антифриза. Карбоксилаты образуют стабильный физически сорбированный или хемосорбированный карбоксилатный защитный

слой на металлических нано-частицах, который не препятствует переносу тепла. Комбинация карбоксилатов и металлических наночастиц обеспечивает превосходную коррозионную защиту, улучшенную теплопередачу и повышает стабильность тонкоизмельченных частиц (наночастиц) в суспензии. 2 н.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003101329/04, 13.06.2001**

(24) Effective date for property rights: **13.06.2001**

(30) Priority: **19.06.2000 EP 00305173.7**

(43) Application published: **10.07.2004**

(45) Date of publication: **27.11.2005 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **20.01.2003**

(86) PCT application:  
**EP 01/06748 (13.06.2001)**

(87) PCT publication:  
**WO 01/98431 (27.12.2001)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MAS Zhan-P'er (BE),  
LIBO Sasil' (BE),  
ROSE Peter (BE),  
LIVENS Serzh (BE)**

(73) Proprietor(s):

**TEKSAKO DIVELOPMENT KORPOREJShN (US)**

(54) **LIQUID HEAT CARRIER CONTAINING NANO-PARTICLES AND CARBOXYLATES**

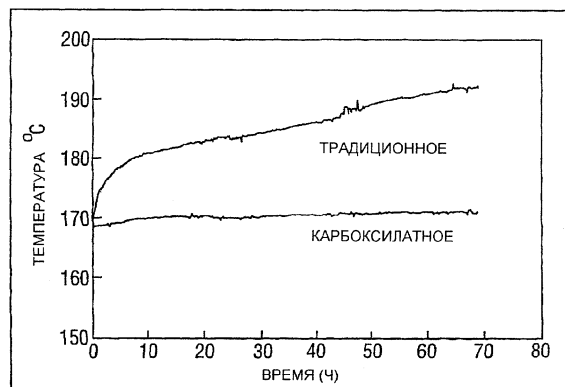
(57) Abstract:

FIELD: chemical engineering.

SUBSTANCE: invention relates to application of finely divided particles (nano-particles) of metal and carboxylates to improve characteristics of heat transfer of liquid heat carriers and antifreeze refrigerating agents. Carboxylates form stable physically fixed or chemisorbed carboxylate protective layer over metallic nano-particles, which does not impede heat transfer.

EFFECT: achieved excellent corrosion protection, improved heat transfer, and increased stability of finely divided particles in suspension.

2 cl, 3 tbl



ФИГ. 1

Настоящее изобретение относится к применению сверхтонких частиц (наночастиц) и карбоксилатов для улучшения характеристик теплопередачи жидких теплоносителей или хладагентов антифриза. Карбоксилаты образуют стабильный физически сорбированный или хемосорбированный карбоксилатный защитный слой на металлических нано-частицах, который не препятствует переносу тепла. Комбинация карбоксилатов и металлических наночастиц обеспечивает превосходную коррозионную защиту, улучшенную теплопередачу и стабильность.

#### Обоснование изобретения

Жидкие теплоносители используются в качестве теплоносителей во многих применениях. Примеры использования жидких теплоносителей включают отвод избыточного тепла или теплообмен в стационарных или автомобильных двигателях внутреннего сгорания, тепла, создаваемого электрическими моторами и генераторами, технологического тепла и конденсационного тепла (например, на очистительных предприятиях и ТЭЦ). Во всех этих применениях теплопроводность и теплоемкость жидкого теплоносителя являются важными параметрами для создания энергосберегающего теплопроводящего оборудования. Для улучшения общей эффективности их оборудования промышленности крайне необходима разработка жидких теплоносителей со значительно более высокой теплопроводностью, чем доступные в настоящее время. Хорошо известно, что твердые вещества и в особенности металлы имеют на порядок большую теплопроводность по сравнению с жидкостями, таким образом следует ожидать, что теплопроводность жидкостей, содержащих суспендированное твердое вещество, и, в особенности, металлические частицы будет в значительной степени улучшена по сравнению с обычными жидкостями. Множество теоретических и экспериментальных исследований эффективной теплопроводности дисперсий, содержащих твердые частицы, было проведено с момента опубликования теоретической работы Максвелла в 1881 г. Модель Максвелла показывает, что теплопроводность суспензий, содержащих сферические частицы, увеличивается с увеличением объемной доли твердых частиц. Также было показано, что теплопроводность суспензий увеличивается с увеличением отношения площади поверхности к объему частицы. Современные способы производства обеспечивают возможность обработки веществ микро- и нано-размера. Было предложено использование наночастиц (S.U. Choi, ASME Congress, San Francisco, CA, November 12-17, 1995) в жидких теплоносителях, таких как вода, этиленгликоль и машинное масло для получения нового класса специализированных жидкостей (наножидкостей) с улучшенными теплопроводящими свойствами. S.U. Choi et al. (ASME Transactions 280, Vol.121, May 1999) сообщают об измерении теплопроводности жидкостей, содержащих частицы  $Al_2O_3$  и  $CuO$ . Эти эксперименты показали, что наножидкости, содержащие даже небольшое количество наночастиц, имеют в значительной степени более высокие теплопроводности по сравнению с теми же жидкостями (вода, этилен гликоль), не содержащими наночастиц.

Цель настоящего изобретения - обеспечить улучшенные характеристики теплопередачи жидких теплоносителей, содержащих карбоксилаты, добавлением металлических сверхтонких частиц (наночастиц) к этим жидким теплоносителям.

#### Прототип

Патент Германии DE 4131516 описывает жидкий теплоноситель, предназначенный в особенности для солнечных коллекторов, который содержит тонкоизмельченный порошок алюминия и предпочтительно фенольный антиоксидант, агент, препятствующий агломерации, и поверхностно активное вещество.

Имеющие одного правопреемника EP-A-0229440, EP-A-0251480, EP-A-0308037 и EP-A-0564721 описывают применение солей карбоксилатов в качестве ингибиторов коррозии в водных жидких теплоносителях или ингибирующих коррозию составах антифриза. Для этих карбоксилатных комбинаций, ингибирующих коррозию, отмечена улучшенная защита от коррозии по сравнению с ингибиторами коррозии согласно предшествующей технологии. ЕРА №99930566.1 описывает водные растворы карбоксилатов, обеспечивающие защиту от мороза и коррозии. Было обнаружено, что водные растворы солей низших ( $C_1$ - $C_2$ )

карбоновых кислот в комбинации с солями карбоновых кислот с большим числом атомов углерода ( $C_3-C_5$ ) обеспечивают эвтектическую защиту от мороза. Улучшенная защита от коррозии была обнаружена при добавлении одной или более  $C_6-C_{16}$  карбоновых кислот. Преимуществом этих охлаждающих жидкостей на основе карбоксилатных солей по сравнению с этиленгликолевыми или пропиленгликолевыми охлаждающими жидкостями является улучшенная теплопередача, обусловленная более высокой удельной теплоемкостью и улучшенной текучестью, связанной с более высоким содержанием воды при той же степени защиты от мороза.

Область изобретения

Было обнаружено, что карбоксилаты реагируют с металлической поверхностью с образованием стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного слоя. Этот молекулярный слой защищает наночастицу от коррозии и стабилизирует коллоидный раствор или суспензию наночастиц в жидкости с карбоксилатными компонентами. В отличие от защитных пленок, образуемых обычными ингибиторами коррозии, карбоксилатный физически сорбированный или хемосорбированный слой на поверхности частицы не препятствует теплообмену на границе раздела поверхность частицы - раствор. При использовании обычных ингибиторов коррозии образуются относительно толстые защитные слои, которые защищают металл от коррозии. Однако эффективность теплопередачи на границе раздела поверхность металла - раствор снижается термоизолирующими свойствами защитной пленки. Было обнаружено, что металлические наночастицы могут быть обработаны карбоксилатами для обеспечения хемосорбированной пленки на металлической поверхности наночастиц. Было обнаружено, что такая обработка обеспечивает наночастицы химически связанной, устойчивой к коррозии и растворению защитной поверхностной пленкой. Обработанные карбоксилатами металлические сверхтонкие частицы (наночастицы) могут использоваться в других функциональных жидкостях или мылах, таких как смазочные материалы или смазки, для улучшения теплопроводных свойств этих жидкостей или мыл. Хемосорбированный карбоксилатный слой на частицах обеспечивает защиту от коррозии и гарантирует оптимальные теплообменные характеристики на поверхности частиц.

Один аспект изобретения относится к добавлению металлических или неметаллических наночастиц к жидким теплоносителям или хладагентам двигателя, содержащим  $C_1-C_{16}$  карбоксилаты, для дополнительного улучшения теплообменных характеристик этих жидкостей за счет увеличения теплопроводности и теплоемкости этих жидкостей. Другой аспект изобретения относится к добавлению металлических наночастиц к таким жидким теплоносителям или хладагентам двигателя. Было обнаружено, что карбоксилаты, содержащиеся в этих жидкостях, взаимодействуют с металлической поверхностью или оксидной поверхностью металлических наночастиц с образованием стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного слоя. Этот молекулярный слой очевидно защищает наночастицу от коррозии. В отличие от традиционных ингибиторов коррозии, карбоксилатный физически сорбированный или хемосорбированный слой на поверхности частицы не препятствует теплопередаче на поверхности частицы.

Maes et al. (ASTM STP 1192, p.11-24, 1993) описывают защиту от коррозии, обеспечиваемую карбоксилатными ингибиторами коррозии, по сравнению с более традиционными ингибиторами коррозии. Эффективность карбоксилатного ингибитора оценивали в испытаниях коррозии по потере массы при статических и динамических условиях. Термические свойства защитной пленки, образованной карбоксилатным ингибитором коррозии на металлической поверхности, оценивали при динамических условиях по сравнению с термическими свойствами защитных пленок, образованных обычными ингибиторами коррозии. Температуры металлических контрольных пластинок отслеживали в течение динамических испытаний теплопередачи, как описано в ASTM STP 1192, p.11-24. Поддерживали постоянную подводимую теплоту ( $2000^\circ\text{Вт}$ ). Фигура 1 показывает серединную температуру нагретого алюминиевого испытуемого образца,

региструемой для хорошо зарекомендовавшего себя традиционного ингибитора и карбоксилатного ингибитора в охлаждающих растворах. Серединная температура металла для раствора, содержащего карбоксилатный ингибитор, остается довольно постоянной при примерно 170°C, тогда как в случае традиционного ингибитора отмечены более высокие температуры (190°C достигается после 60 часов испытания). Поскольку термические свойства жидкостей приблизительно одинаковы, разница температур может быть отнесена на счет защитной пленки, образуемой на границе раздела металл-жидкость. Считается, что образование относительно толстого слоя в случае традиционного ингибитора термически изолирует металл и препятствует эффективному переносу тепла. При динамических условиях испытания изолирующие свойства защитной пленки вызывают повышение температуры. В случае карбоксилатного ингибитора температура остается довольно постоянной, показывая, что защита, предоставляемая карбоксилатами, не мешает переносу тепла на границе раздела металл-жидкость.

Экспериментальные механизмы защиты для карбоксилатных ингибиторов были описаны Darden et al. (SAE paper 900804, 1990). Карбоксилатный анион образует комплекс с металлом, все еще сохраняя при этом связь с его твердой решеткой. При этом образуется не объемный слой, а скорее слой с микроскопической толщиной на анодных сторонах металлической поверхности. Дополнительная идентификация слоев, образованных карбоксилатными ингибиторами, описывалась в работе Verpoort et al. (Applied Spectroscopy, Vol.53, №12, 1999, p.1528-1534). Карбоксилатные пленки, образованные при динамических условиях теплопередачи исследовали при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FT-IR). На основе этой идентификации и различных указаний из литературы общий механизм защиты от коррозии показан на фигуре 2. Карбоксилаты образуют стабильный физически сорбированный или хемосорбированный защитный слой на металлической поверхности. Хемосорбированный слой образуется, когда образец подвергали интенсивному переносу тепла. XPS анализ поверхности контрольной пластинки, подвергнутой теплопередаче, четко подтвердил наличие химически связанных карбоксилатов. Даже после промывания растворителями, такими как метанол и ацетон, все еще было обнаружено наличие карбоксилатной связи.

#### Фигуры

Фигура 1 показывает влияние защитных пленок, образованных обычными карбоксилатными ингибиторами коррозии на температуру контрольной пластинки при динамических условиях испытаний теплопередачи.

Фигура 2 показывает общий механизм ингибирования металлической коррозии карбоновыми кислотами.

Фигура 3 представляет собой схематическую диаграмму, показывающую наночастицы, содержащие обычные и карбоксилатные ингибиторы.

#### Раскрытие изобретения

Применение наночастиц в жидкостях, содержащих карбоксилатные ингибиторы.

Одним из объектов настоящего изобретения является обеспечение улучшенных характеристик переноса тепла для жидких теплоносителей, которые содержат карбоксилаты, путем добавления тонкоизмельченных частиц (наночастиц) к этим жидким теплоносителям.

Карбоксилаты, обеспечивающие улучшенные свойства теплопередачи жидкостям, содержащим наночастицы.

Как показано на Фигуре 1 для алюминия, карбоксилаты реагируют с металлической поверхностью с образованием стабильного физически сорбированного или хемосорбированного защитного слоя. Этот молекулярный слой был обнаружен на наночастицах и защищает наночастицу от коррозии. В отличие от защитных пленок, образованных обычными ингибиторами коррозии, карбоксилатный физически сорбированный или хемосорбированный слой (Фигура 2) на поверхности частицы не препятствует переносу тепла на границе поверхности раздела поверхность частицы-

жидкость. Напротив, обычные ингибиторы коррозии будут образовывать относительно толстые слои, которые защищают металл от коррозии. Однако эффективность теплопередачи на границе поверхности раздела металлическая поверхность-жидкость уменьшается термически изолирующими свойствами защитной пленки. Фигура 3 в общих чертах является схематическим представлением того, как система по изобретению защищает металлические наночастицы.

Карбоксилаты стабилизируют коллоидный раствор или суспензию наночастиц.

Было обнаружено, что благодаря мицеллообразной структуре карбоксилатов в растворе и физически сорбированных или хемосорбированных карбоксилатов на поверхности наночастиц (Фигура 2) карбоксилаты стабилизируют коллоидный раствор или суспензию наночастиц в жидкости. Это является преимуществом по сравнению с системами по уровню техники.

Карбоксилаты могут использоваться для обработки наночастиц.

Другим объектом изобретения является обработка металлических наночастиц карбоксилатами для обеспечения стабильной хемосорбированной пленки на металлической поверхности наночастиц. Эта обработка обеспечивает наночастицы химически связанной, устойчивой к коррозии и растворению защитной поверхностной пленкой, которая не препятствует теплопередаче.

Наночастицы, обработанные карбоксилатами, пригодны в других специализированных жидкостях или мылах.

Еще одним объектом изобретения является применение указанных металлических тонкоизмельченных частиц (наночастиц), обработанных карбоксилатами, в других функциональных жидкостях или мылах, таких как смазочные материалы и смазки, для улучшения теплопроводных свойств этих жидкостей или мыл. Хемосорбированный карбоксилатный слой на частицах обеспечивает защиту от коррозии и гарантирует оптимальные теплообменные характеристики на поверхности частицы.

Для того чтобы продемонстрировать преимущества системы настоящей заявки, была проведена серия экспериментов.

Эксперимент 1

Цель

Демонстрация подверженности металлических наночастиц коррозии и окислению в жидких теплоносителях, в особенности в водных жидких теплоносителях.

Одной целью настоящей заявки как раз и является использование металлических наночастиц в сочетании с карбоксилатами, которые будут взаимодействовать с металлической или оксидной поверхностью наночастиц с получением стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного слоя. В процессе эксплуатации данный молекулярный слой защищает наночастицу от коррозии или окисления.

В соответствии с описанием в настоящей заявке в процессе эксплуатации предположительно может протекать коррозия или окисление металлических наночастиц, в особенности в водных жидких теплоносителях. Процесс окисления предположительно будет ускоряться под действием повышенных температур.

Стойкость к окислению алюминиевых наночастиц оценивали в растворах вода-гликоль и в воде при комнатной температуре (RT) и при 80°C. В порядке сравнения подобные испытания проводили и для наночастиц оксида алюминия, которые в сравнении с наночастицами металлического алюминия коррозии или окислению предположительно не подвергнутся не могут.

Таблица 1: Экспериментальные результаты Все использованные для теплообмена растворы, нейтрализованные под действием NaOH до достижения pH 8-8,5.

Образцы	Композиция	Все использованные для теплообмена растворы, нейтрализованные под действием NaOH до достижения pH 8-8,5	
			Наночастицы

Номер примера	Моноэтиленгликоль	Вода	Наночастицы	Карбоксилатный ингибитор (1)	Интенсивная тепловая обработка (2)	7 дней при комнатной температуре	7 дней при 80°C
5 1	(3) Номинальная 50%	(3) Номинальная 50%	0,1% металлического Al, 50 нм	Отсутствует	Нет	Растворение	Растворение
10 2	(3)Номинальная 50%	(3) Номинальная 50%	0,1% металлического Al, 50 нм	3,50%	Нет	Растворение	Растворение
15 3	(3) Номинальная 50%	(3) Номинальная 50%	0,1% металлического Al, 50 нм	3,50%	Да	Неповрежденное состояние	Неповрежденное состояние
4	-	(3) Номинальная 100%	0,1% металлического Al, 50 нм	3,50%	Да	Неповрежденное состояние	Неповрежденное состояние
5	(3) Номинальная 50%	(3) Номинальная 50%	0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 40 нм	Отсутствует	-	Неповрежденное состояние	Неповрежденное состояние
6	-	(3) Номинальная 100%	0,1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 40 нм	Отсутствует	-	Неповрежденное состояние	Неповрежденное состояние

(1) Композиция карбоксилатного ингибитора коррозии по EP-A-0,229,440: 3,25% 2-этилгексановой кислоты + 0,25% себациновой кислоты + 0,2% толилтриазола.

(2) Наночастицы, подвергнутые воздействию условий интенсивного переноса тепла по ЕРА №00305173.7 при кипячении в условиях флегмообразования в течение 48 часов в концентрате ингибитора из 4 попытки, образованном из использованного для переноса тепла раствора и ингибитора, описанного в (1).

(3) Номинальная композиция - наночастицы и добавленный ингибитор - все % являются массовыми %.

По истечении периода продолжительностью семь дней алюминиевые частицы в примере 1 полностью гидролизировались и полностью перешли в раствор (фильтраты контролировали с использованием анализа по методу ICP (индуктивно связанной плазмы)). Это также имело место для образцов жидких теплоносителей на основе вода-гликоль, содержащих карбоксилатные ингибиторы коррозии, в которых наночастицы не подвергали воздействию условий интенсивного переноса тепла. Никакого влияния на перенос тепла нельзя ожидать тогда, когда наночастицы растворятся. Однако в образцах жидких теплоносителей на основе вода-гликоль, содержащих карбоксилатные ингибиторы коррозии, которые были подвергнуты воздействию условий интенсивного переноса тепла в присутствии карбоксилатного ингибитора коррозии (3, 4), наночастицы алюминия не гидролизировались, а оставались в неповрежденном состоянии в суспензиях в результате образования хемосорбированного защитного карбоксилатного слоя, описанного в настоящей заявке. Как и ожидалось, в водных растворах наночастицы оксида алюминия также оставались в неповрежденном состоянии.

**Заключение:**

Таким образом, продемонстрирована цель настоящей заявки, заключающаяся в использовании металлических наночастиц в сочетании с карбоксилатами, которые будут взаимодействовать с металлической или оксидной поверхностью наночастиц с получением стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного молекулярного слоя, который в процессе эксплуатации защищает наночастицу от коррозии или окисления.

**Эксперимент 2**

**Цель:**

Демонстрация на макроскопическом уровне того, что металлические наночастицы (алюминия), защищенные карбоксилатным слоем, делают возможной оптимальную защиту металла от коррозии и позволяют улучшить перенос тепла между наночастицами и окружающей жидкой средой.

Одной целью настоящей заявки является использование металлических наночастиц в сочетании с карбоксилатами, которые будут взаимодействовать с металлической или

оксидной поверхностью наночастиц с получением стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного слоя. В отличие от защитных слоев, образованных традиционными ингибиторами коррозии или слоями, возникающими при коррозии, или оксидными слоями, образующимися, если поверхности не были надлежащим образом защищены, в процессе эксплуатации данный молекулярный слой будет защищать наночастицы от коррозии или окисления, а также будет обеспечивать беспрепятственный перенос тепла к наночастицам.

Обоснование:

Вследствие очень небольшого размера наночастиц перенос тепла на границе раздела металл-жидкость на поверхности наночастиц легко измерить невозможно. По этой причине используют моделирование на макроскопическом уровне, где моделируют условия на границе раздела металл-жидкость при использовании и без использования карбоксилатных ингибиторов.

Для сопоставления металла, подвергнутого обработке карбоксилатом, и металла, не подвергнутого обработке карбоксилатом, использовали динамическое испытание теплопередачи (DHTT) (описанное в ASTM STP 1192, page 11-24). Испытательный стенд состоял из замкнутого контура, через который насосом прокачивали хладагент. Помимо насоса, контур включал ячейку с двумя металлическими контрольными пластинками с известными размерами, охлаждающее устройство, расширительную емкость, расходомер, регулятор давления и несколько сенсоров Pt-100 для мониторинга температуры. Нижнюю контрольную пластинку в ячейке нагревали при постоянном подводе тепла (2000 Ватт). Нижнюю контрольную пластинку охлаждали жидкостью; верхнюю контрольную пластинку не нагревали, но она получала тепло от хладагента. Температуру хладагента на входе в ячейку выдерживали постоянной, равной 85°C, проводя охлаждение жидкости в охлаждающем устройстве. Помимо температуры на входе, на постоянном уровне выдерживали также подводимые мощность/тепло, расход хладагента (3,5 л/мин), а также давление в системе (1,5 бар). Полное время испытания составляло 48 часов. В течение данного периода времени проводили мониторинг температуры нижней контрольной пластинки, нагревающего модуля и хладагента на выходе из ячейки.

Динамические испытания теплопередачи проводили для металлического алюминия (контрольные пластинки) с использованием воды и с использованием карбоксилатного ингибитора (композиция карбоксилатного ингибитора коррозии по EP-A-0,229,440: 3,25% 2-этилгексановой кислоты + 0,25% себаценовой кислоты + 0,2% толилтриазола) с концентрацией в воде 3,5% (масс./масс.).

Визуальный осмотр и взвешивание металлических контрольных пластинок на макроскопическом уровне продемонстрировали защиту от коррозии в условиях теплообмена, создаваемую карбоксилатным ингибитором для металлической наночастицы. Мониторинг температуры нагретой контрольной пластинки в зависимости от времени при постоянном подводе теплового потока обеспечивал получение информации об эффективности переноса тепла на границе раздела с жидкостью, на которой условия подобны условиям на границе раздела наночастица-жидкость.

В описании настоящей заявки имеется пример, в котором подвергнутую обработке карбоксилатом нагревающую жидкость сравнивали с жидким теплоносителем, содержащим традиционные ингибиторы коррозии. В настоящем эксперименте защиту от коррозии и характеристики переноса тепла на границе раздела металлическая поверхность-жидкость сопоставляли для воды и жидкости на водной основе, содержащей карбоксилатный ингибитор коррозии.

Методика и параметры испытания:

Испытание проводили при использовании 3,5% (масс.)-ного водного раствора композиции карбоксилатного ингибитора коррозии, то есть композиции, содержащей 3,25% 2-этилгексановой кислоты + 0,25% себаценовой кислоты + 0,2% толилтриазола, - смеси карбоновых одноосновной и двухосновной кислот. Результаты, полученные с использованием карбоксилатного раствора, сопоставляли с результатами, полученными в

испытании с использованием воды.

Параметры испытания:

Полная подводимая мощность: 2000 Ватт.

Время: 48 часов.

5 Расход: 3,5 л/мин.

Давление: 1,5 бар.

Круглые контрольные пластинки представляли собой отлитый алюминиевый сплав SAE329, и они имели диаметр 6,5 см и толщину, равную 1,0 см. Перед использованием обе стороны отполировали до зернистости 600 и контрольную пластинку подвергли химической  
10 обработке. Химическая очистка контрольных пластинок заключалась в погружении контрольной пластинки на 5 минут в ультразвуковую ванну, содержащую 5% (об./об.) муравьиной кислоты. Контрольные пластинки прополаскивали деионизованной водой и ацетоном и погружали на 5 минут в ультразвуковую ванну в ацетоне. Контрольную пластинку промывали ацетоном и оставляли высыхать в вакуумируемом сушильном шкафу  
15 при 80°C. После охлаждения до комнатной температуры (RT) контрольную пластинку взвешивали. Массу контрольной пластинки определяли до испытания и после испытания.

Таблица 2: Результаты по коррозии:  
Изменения массы контрольной пластинки (мг на одну контрольную пластинку):

		После испытания
20 Вода, содержащая карбоксилатный ингибитор	Нагретая контрольная пластинка	- 31,5
Вода	Нагретая контрольная пластинка	+ 90,5

Обсуждение:

При измерении потери массы контрольной пластинки после испытания выявили  
25 большое увеличение массы для нагретой алюминиевой (Al) контрольной пластинки, которая находилась в воде. Данное увеличение массы соответствовало слою продуктов окисления, образованному в результате протекания коррозии. Контрольная пластинка, которая находилась в водном растворе карбоксилатного ингибитора с концентрацией 3,5% (масс./масс.), обнаружила небольшую потерю массы после испытания. При наличии  
30 карбоксильного ингибитора протекание коррозии контрольной пластинки эффективно предотвращалось: карбоновые кислоты взаимодействовали с металлом с образованием стабильного защитного слоя, замещающего собой оксид алюминия, который самопроизвольно образовывался под воздействием окружающей среды. Наблюдаемая небольшая потеря массы обуславливалась процессом замещения оксидного слоя тонким,  
35 возможно молекулярным слоем карбоксилатов.

Профили серединной температуры нижних (нагретых) контрольных пластинок выявили отчетливую разницу между ними. В случае воды температура контрольной пластинки  
40 намного выше в сравнении с водой, содержащей карбоксилатный ингибитор. Более высокая температура (20-30°C) свидетельствует о худшей теплопередаче для контрольной пластинки в воде. Слой продуктов окисления будет препятствовать эффективному переносу тепла, что обуславливается термической изоляцией металлической поверхности. В случае воды, содержащей карбоксилатный ингибитор, оксидный слой замещается прочно связанным тонким слоем карбоксилата. Перенос тепла через данный слой намного более эффективен. Слой также защищает алюминий от коррозии.

45 Заключение:

Данный эксперимент, проведенный на макроскопическом уровне, дополнительно иллюстрирует цель настоящей заявки, заключающуюся в использовании металлических  
50 наночастиц в сочетании с карбоксилатами, которые будут взаимодействовать с металлической или оксидной поверхностью наночастиц с получением стабильного физически сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного защитного молекулярного слоя, во время эксплуатации защищающего наночастицу от коррозии или окисления.

Опять-таки в данном проведенном на макроскопическом уровне эксперименте также

продемонстрирована еще и другая цель настоящей заявки. Карбоксилатный защитный слой на поверхностях металлического алюминия при его использовании для защиты поверхности алюминия от коррозии обеспечивает гораздо лучший перенос тепла. Данные наблюдения также справедливы для наночастиц алюминия, поверхность которых подвергали обработке карбоновой кислотой. Как это также продемонстрировано в эксперименте 1, частицы алюминия, подвергнутые обработке для создания карбоксилатного слоя, стабилизированы и защищены от коррозии, окисления и даже гидролиза. В то же самое время карбоксилатный слой обеспечивает оптимальный перенос тепла, что невозможно тогда, когда наночастицы алюминия будут покрыты оксидным слоем либо продуктами коррозии.

#### Эксперимент 3

##### Цель:

Демонстрация того, что металлические наночастицы (алюминия), подвергнутые обработке карбоксилатами в условиях «интенсивного переноса тепла» с получением карбоксилатного защитного слоя, демонстрируют улучшенные характеристики переноса тепла.

##### Обоснование:

В эксперименте 1 заявители продемонстрировали, что металлические наночастицы (алюминия), подвергнутые обработке карбоксилатами, защищены от коррозии, окисления и даже гидролиза карбоксилатным поверхностным слоем.

Поскольку частицы металлического алюминия легко гидролизуются в водных растворах (эксперимент 1), прямое сопоставление характеристик переноса тепла в испытаниях с использованием подвергнутых и не подвергнутых обработке наночастиц невозможно.

Поэтому в эксперименте 2 заявители на макроскопическом уровне продемонстрировали то, что данный карбоксилатный слой также обеспечивает получение оптимального переноса тепла, чего невозможно добиться тогда, когда металлические наночастицы (алюминия) будут иметь покрытие в виде оксидного слоя или продуктов коррозии.

#### Эксперимент

Цель эксперимента 3 заключается в дополнительной демонстрации превосходных характеристик переноса тепла у наножидкостей, содержащих металлические наночастицы, подвергнутые обработке карбоксилатами, в сравнении с водой и водными растворами, содержащими наночастицы оксида алюминия (глинозема).

Обработку наночастиц алюминия проводили, подвергая их воздействию условий интенсивного переноса тепла в соответствии с настоящей заявкой, то есть проводя кипячение в условиях флегмообразования в течение 48 часов в концентрате карбоксилатного ингибитора, описанного в эксперименте 1.

Таблица 3: Испытуемые растворы:

Испытуемая жидкость	
1	Вода
2	Вода, содержащая 5 массовых процентов наночастиц оксида алюминия (глинозема) (40 нм)
3	Вода, содержащая 5 массовых процентов наночастиц металлического алюминия, подвергнутых обработке карбоксилатом (50 нм)

Измерения относительной теплопроводности для равных объемов испытуемых растворов из таблицы 4 проводили следующим образом. Равные объемы испытуемых растворов помещали в удлиненный стеклянный приемник, который термически изолировали. Проводили погружение нагревательного стержня и пяти устройств для измерения температуры РТ100 (Т101, Т102, Т103, Т107 и Т108). Нагревательный стержень и РТ100 располагали в продольном направлении с равными отступами друг от друга величиной 20 мм. Величину тепла, подаваемого от нагревательного стержня, контролировали и выдерживали постоянной. Тепло рассеивалось через испытуемые жидкости и последовательно достигало каждый РТ100. Различия по времени, зарегистрированное между первоначальным изменением температуры для двух

последовательных РТ100, будет обратно пропорционально теплопроводности испытуемой жидкости. Влияние конвекционного потока предположительно будет увеличиваться с течением времени и, таким образом, ему более свойственно будет проявляться по соседству с нагревательным стержнем.

5 Чем быстрее происходит изменение температуры (Т) в °С по ходу изменения времени (t) в секундах -  $dT/dt$  - от одного РТ100 к другому на расстоянии (x), тем выше теплопроводность (k) испытуемой жидкости, поскольку:

Теплопроводность k в Вт/м.К =  $-Q \cdot dx/dT$ , где Q представляет собой тепловой поток.

10 Предполагается, что температурные сенсоры (Т107 и Т108) (удаленные от источника тепла) будут обеспечивать получение наиболее надежных данных, поскольку на них конвекционные потоки будут оказывать влияние в меньшей степени.

Результаты испытаний

15 Промежуток времени между первым наблюдавшимся увеличением температуры между двумя сенсорами равен приблизительно 9 секундам. Данная разница по времени обратно пропорциональна теплопроводности воды, которая равна 0,60 Вт/м.К при 25°С.

20 Приблизительно та же самая разность по времени (8,56 секунд) выводится также и по максимумам второй производной. Таким же образом определяли разницу по времени для раствора, содержащего  $Al_2O_3$  и подвергнутые обработке частицы алюминия. В случае раствора, содержащего наночастицы  $Al_2O_3$ , разница по времени близка соответствующей величине для чистой воды, в то время как значительно более короткий временной интервал (6 секунд) измеряли для раствора, содержащего наночастицы подвергнутого обработке алюминия. Это свидетельствует об улучшенной теплопроводности для подвергнутых обработке наночастиц алюминия (см. графики в приложении 2). Влияние наночастиц  $Al_2O_3$  (теплопроводность у  $Al_2O_3$  равна 35,7 Вт/м.К при 20°С), вероятно, пренебрежимо мало в сравнении с влиянием подвергнутых обработке частиц алюминия (теплопроводность алюминия равна 237 Вт/м.К при 20°С).

Заключение:

30 Данный эксперимент демонстрирует, что металлические наночастицы, подвергнутые обработке карбоксилатами, вносят свой вклад в значительно более высокую теплопроводность раствора, даже если измерение проводят так, чтобы свести к минимуму влияние других факторов, таких как конвекция и случайное перемещение частиц.

35 Описанные выше эксперименты продемонстрировали цели настоящего изобретения. Карбоксилатный защитный слой, образованный на металлической поверхности (алюминия), делает возможным гораздо лучший перенос тепла при одновременной защите металлической поверхности от коррозии. Данные наблюдения в особенности справедливы для наночастиц металлического алюминия, поверхность которых подвергнута обработке карбоновой кислотой. Как также продемонстрировано в эксперименте 1, частицы алюминия, подвергнутые обработке с получением карбоксилатного слоя, стабилизированы и защищены от коррозии, окисления и даже гидролиза. В то же самое время  
40 карбоксилатный слой делает возможным оптимальный перенос тепла, чего невозможно добиться в случае покрытия наночастиц алюминия оксидным слоем или продуктами коррозии, как это продемонстрировано на макроскопическом уровне в эксперименте 2. Наконец, эксперимент 3 продемонстрировал значительное увеличение теплопроводности, даже если эксперимент проводили так, чтобы свести к минимуму влияние конвекционных потоков и случайного перемещения частиц.  
45

#### Формула изобретения

50 1. Способ улучшения способности теплопередачи жидкости, отличающийся тем, что в указанную жидкость добавляют или диспергируют металлические тонко измельченные частицы (наночастицы) алюминия, обработанные по крайней мере одной  $C_1-C_{16}$  карбоновой кислотой или солью карбоновой кислоты, с образованием на них сорбированного или хемосорбированного карбоксилатного слоя.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная жидкость является жидким

теплоносителем на основе водорастворимого спиртового агента, понижающего температуру замерзания.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная жидкость является гидравлической жидкостью на основе минерального или синтетического масла.

5 4. Жидкий теплоноситель, включающий наночастицы алюминия, имеющие хемосорбированный или сорбированный карбоксилатный слой.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

