

Высокомолекулярные *n*-алканы. Перспективные теплоносители повышенной эффективности

В.Н. Курьяков

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования фазового поведения пяти *n*-алканов $C_{34}H_{70}$ (*n*-tetratriacontane), $C_{36}H_{74}$ (*n*-hexatriacontane), $C_{38}H_{78}$ (*n*-octatriacontane), $C_{40}H_{82}$ (*n*-tetracontane) и $C_{42}H_{86}$ (*n*-dotetracontane), представленных в виде водной дисперсии с характерным размером частиц 100–200 нм. Исследование проведено новым оптическим методом. Определены температуры плавления, кристаллизации и ротаторных фаз данных *n*-алканов.

Ключевые слова: фазовые переходы, рассеяние света, дисперсия, наночастицы, теплоноситель, *n*-алканы.

Для цитирования: Курьяков В.Н. Высокомолекулярные *n*-алканы. Перспективные теплоносители повышенной эффективности // Актуальные проблемы нефти и газа. 2022. Вып. 4(39). С. 3–13. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-39.art1>

Введение

Эффективное аккумулирование и транспортировка тепловой энергии всегда были актуальными задачами энергетической отрасли. С развитием возобновляемых источников энергии данный вопрос не потерял своей актуальности. Для солнечной и геотермальной энергетики вопрос эффективного хранения и транспортировки тепловой энергии стоит особенно остро. Для такого рода задач одним из решений может быть использование в качестве теплоносителей фазовопереходных материалов (ФПМ). Такие материалы претерпевают фазовые переходы, например, плавление и кристаллизацию в процессе их использования. При этом для запасения тепловой энергии используют не только теплоемкость данного вещества, но и скрытую теплоту фазовых переходов. Одними из перспективных веществ для создания ФПМ являются *n*-алканы [1–3]. Они обладают достаточно высокой теплоемкостью, химической стабильностью, относительно недороги и не токсичны;

n-алканы, в зависимости от числа атомов углерода в них, претерпевают фазовые переходы в широком интервале температур. Это позволяет подобрать ФПМ на их основе под различные рабочие температуры, будь то обогрев жилых помещений или охлаждение продуктов питания. Одним из возможных вариантов использования *n*-алканов в качестве ФПМ в теплоносителе является внедрение частиц *n*-алкана в теплоноситель-жидкость, например, в воду. Когда частицы *n*-алкана в такой дисперсии кристаллизуются, высвобождается запасенная энергия в форме скрытой теплоты фазового перехода, когда частицы *n*-алкана плавятся, энергия поглощается. Это свойство ФПМ можно использовать для хранения и транспортировки тепловой энергии, обеспечение тепловых барьеров или термоизоляции. ФПМ могут быть использованы, например, при транспортировке охлажденной пищи и напитков, перевозке медикаментов и вакцин, в кондиционировании, аккумулировании солнечной и геотермальной энергии.

Важно отметить, что *n*-алканы обладают особенностью фазового поведения – между жидкой фазой и полностью кристаллическим состоянием некоторые из них обладают специфическими квазикристаллическими фазами, называемыми ротаторными фазами. Таким образом при изменении температуры некоторых *n*-алканов можно наблюдать не только фазовые переходы плавления и кристаллизации, но и фазовые переходы между двумя различными твердыми фазами [4, 5]. Изучение фазового поведения *n*-алканов, их смесей и разработка новых экспериментальных методов для таких исследований является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Образцы водных дисперсий были приготовлены из сухих порошков *n*-алканов компании Sigma-Aldrich с чистотой не хуже 98% и бидистиллированной деионизированной воды для инъекций, очищенной обратным осмосом (Солофарм, Россия).

Для приготовления водных дисперсий смесь из 10 мл воды и 0,003 г *n*-алкана нагревали на водяной бане до температуры 95 °С, что обеспечивало плавление парафина. Затем такую смесь диспергировали на ультразвуковой установке УЗДН-А (22 кГц, 300 Вт, Россия) в течение 30 секунд, что приводило к образованию эмульсии. После обработки ультразвуком образец охлаждали до комнатной температуры, частицы парафина в нем при этом кристаллизовались. Приготовленные таким образом образцы были достаточно мутными и непрозрачными. Для измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света образец разбавлялся водой в 1000 раз, чтобы он стал прозрачным.

Измерения размера частиц методом динамического рассеяния света, температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и дзета-потенциала частиц были выполнены на приборе Photocor Compact-Z (ООО Фотокор, Россия). Измерения выполнены под углом рассеяния 90 градусов, при мощности лазера 30 мВт и длине волны 654 нм. Шаг по температуре при нагреве и охлаждении был 0,1 °С, а скорость изменения температуры 0,1 градус в минуту.

Измерения методом анализа траекторий наночастиц выполнено на оборудовании NanoSight NS200 (Nanosight, Англия).

Результаты и обсуждение

Используя отработанную ранее методику приготовления водных дисперсий *n*-алканов без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6, 7] из пяти различных высокомолекулярных *n*-алканов были получены 5 образцов для исследований. Методом динамического рассеяния света для всех образцов измерен средний гидродинамический радиус. Для $C_{42}H_{86}$ радиус парафиновых частиц в дисперсии был 134 ± 15 нм, для $C_{40}H_{82}$ – 111 ± 25 нм, для $C_{38}H_{78}$ – 93 ± 18 нм, для $C_{36}H_{74}$ – 107 ± 9 нм и для $C_{34}H_{70}$ – 96 ± 14 нм. Также, при комнатной температуре, для некоторых образцов измерен дзета-потенциал частиц. Для $C_{36}H_{74}$ он равен -33 ± 1 мВ, для $C_{38}H_{78}$ – -43 ± 3 мВ и для $C_{42}H_{86}$ – -49 ± 6 мВ. Такие значения считаются достаточно высокими и характеризуют коллоидную систему как высокоустойчивую. Высокая стабильность приготовленных образцов подтверждается еще и тем, что такие дисперсии устойчивы к многократным нагревам и охлаждениям, которые они претерпевают в ходе исследований.

При таких манипуляциях с дисперсиями частицы парафинов в них плавятся и кристаллизуются, но не агрегируют, что видно из результатов длительных исследований этих образцов. Нужно отметить также, что высокая устойчивость образцов водных дисперсий проявляется еще и в том, что они не расслаиваются в течение 2–3 лет, находясь при комнатной температуре.

Методом анализа траекторий наночастиц были измерены размеры частиц в образцах $C_{38}H_{78}$ и $C_{42}H_{86}$. Для $C_{42}H_{86}$ средний диаметр частиц равен 125 ± 49 нм, при этом процентиля равны: $D10 = 75$ нм,

$D50 = 115$ нм, $D90 = 181$ нм. Здесь процентиль $D10 = 75$ нм означает, что 10% всех измеренных частиц имеют размер менее 75 нм. Для образца водной дисперсии $C_{38}H_{78}$ получены следующие результаты: средний диаметр частиц равен 124 ± 50 нм и следующие процентиля: $D10 = 68$ нм, $D50 = 118$ нм, $D90 = 181$ нм.

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для образца водной дисперсии $C_{34}H_{70}$ при нагреве (красные точки) и охлаждении (синие точки).

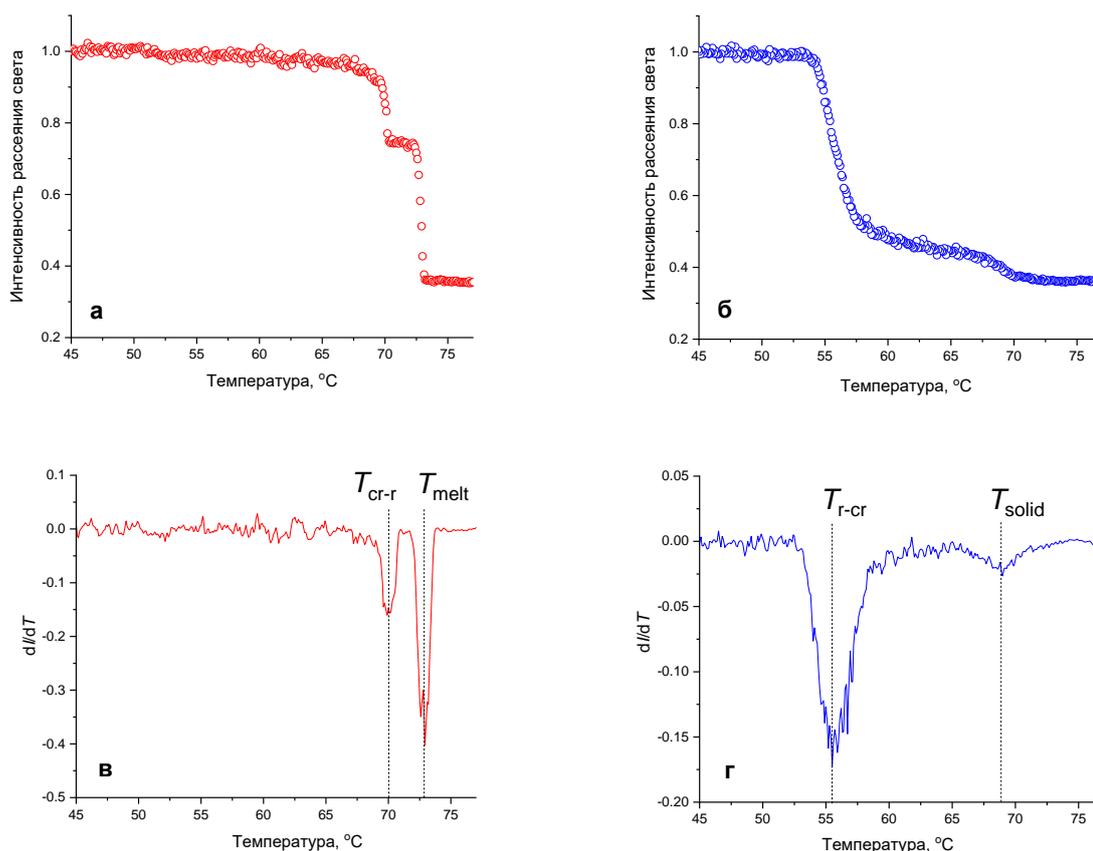


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для *n*-алкана $C_{34}H_{70}$ (*n*-tetatriacontane), измеренные при нагреве и охлаждении: а – рассеяние при нагреве, б – рассеяние при охлаждении, в – производная при нагреве, г – производная при охлаждении

При фазовом переходе парафиновых частиц в исследуемом образце будет меняться их показатель преломления, что будет приводить к изменению интенсивности рассеянного света в таком образце. Этот эффект можно наблюдать на рис. 1а, на котором четко видны два резких изменения интенсивности рассеяния света в интервале температур от 70 до 75 °С. Для более однозначного определения температур фазовых переходов из такого рода зависимостей можно построить график производной зависимости светорассеяния по температуре (см. рис. 1в). На таком графике каждому фазовому переходу в исследуемом образце будет соответствовать локальный минимум перевернутого пика. Из такой обработки полученных температурных зависимостей интенсивности рассеянного света, измеренных при нагреве и охлаждении на данном образце, можно сделать вывод, что в данном образце наблюдаются два фазовых перехода при нагреве, при температурах 70,0 °С и 72,9 °С. Последние соответствуют фазовым переходам из кристаллического состояния в ротаторную фазу и процессу плавления соответственно [8]. Из анализа полученных экспериментальных данных при охлаждении данного образца (см. рис. 1б и 1г) можно также определить две характерные температуры, соответствующие кристаллизации частиц парафина (при 68,9 °С) и переходу из ротаторной фазы в полностью кристаллическое состояние (при 55,5 °С). Определенные в ходе исследования данного образца *n*-алкана оптическим методом температуры хорошо согласуются с полученными в работе [8]. В указанной статье для объемного образца *n*-алкана C₃₄H₇₀ методом калориметрии определены следующие температуры

фазовых переходов – 70,4 °С и 72,5 °С при нагреве и 72,7 °С и 68,6 °С при охлаждении. Для частиц парафина в водной дисперсии наблюдается большее переохлаждение в сравнении с объемным образцом.

На рис. 2 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для образца водной дисперсии C₃₆H₇₄ при нагреве (красные точки) и охлаждении (синие точки). Можно сказать, что полученные зависимости имеют схожий вид, как и для образца C₃₄H₇₀. Можно отметить одно отличие – более растянутые по температуре, при охлаждении, фазовые переходы парафиновых частиц в данном образце. Это затрудняет однозначное определение температур фазовых переходов при охлаждении. При этом температуры фазовых переходов при нагреве, определенные оптическим методом в данной работе, хорошо согласуются с температурами фазовых переходов в объемном образце, измеренными методом калориметрии в работе [8]. При нагреве, оптическим методом определены температуры фазовых переходов при 73,6 °С (кристалл-ротатор) и при 75,7 °С (плавление); при охлаждении – 69,1 °С (кристаллизация из расплава) и 59,4 °С (ротатор-кристалл). Соответствующие температуры из работы [8] – 74,0 °С, 76,1 °С при нагреве и 75,7 °С и 73,0 °С при охлаждении. Для данного образца также можно отметить более сильное переохлаждение частиц в дисперсии в сравнении с объемным образцом и растянутые по температуре фазовые переходы при охлаждении.

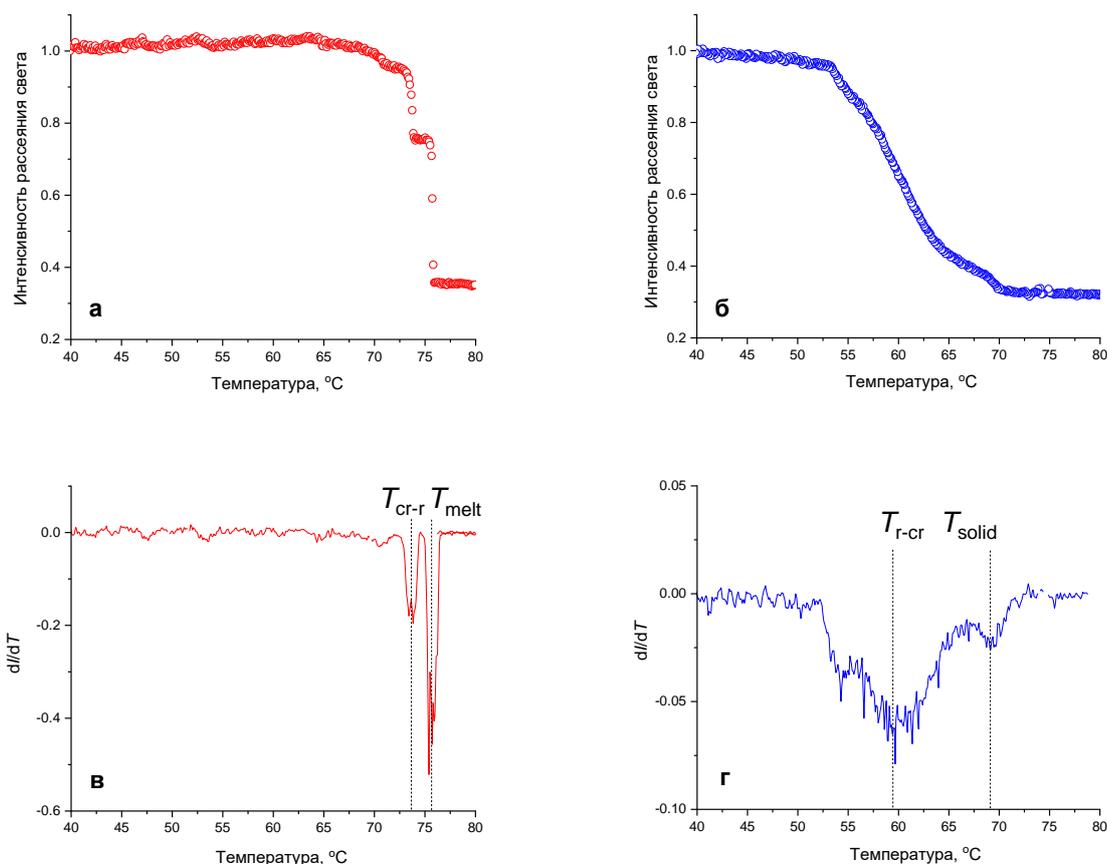


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для *n*-алкана $C_{36}H_{74}$ (*n*-hexatriacontane), измеренные при нагреве и охлаждении: а – рассеяние при нагреве, б – рассеяние при охлаждении, в – производная при нагреве, г – производная при охлаждении

На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для образца водной дисперсии $C_{38}H_{78}$. Данный *n*-алкан характерен тем, что это последний *n*-алкан с четным числом атомов углерода, в котором наблюдается фазовый переход в ротаторную фазу. Из графика на рис. 3а видно, что этот фазовый переход находится очень близко по температуре к фазовому переходу плавления. На вставке на рис. 3а показана более детально область этих двух фазовых переходов. Разрешающая способность оптического метода, тем не менее, позволяет определить температуру каждого из этих

двух фазовых переходов (см. рис. 3в). Определенные оптическим методом температуры фазовых переходов для данного образца при нагреве следующие: 77,1 °C и 78,0 °C. Из-за растянутости по температуре фазовых переходов при охлаждении можно лишь указать температуру начала кристаллизации 74,5 °C и температуру завершения фазовых переходов в образце и переход частиц парафина в полностью кристаллическую фазу при 54 °C. В опубликованных данных для рассматриваемого *n*-алкана определены лишь температуры фазовых переходов при нагреве 78,1 °C и 79,1 °C [9] и температура плавления 78,6 °C в работе [10].

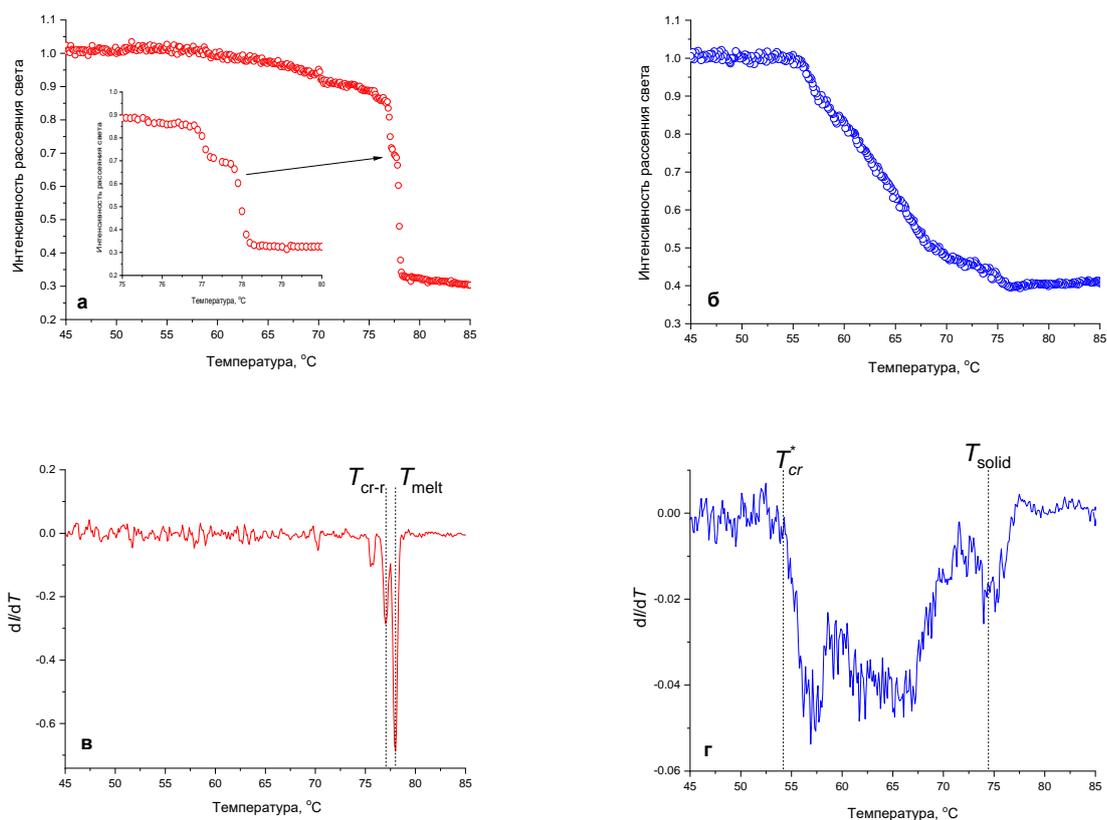


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для *n*-алкана $C_{38}H_{78}$ (*n*-octatriacontane), измеренные при нагреве и охлаждении: а – рассеяние при нагреве, б – рассеяние при охлаждении, в – производная при нагреве, г – производная при охлаждении

Измеренные температурные зависимости интенсивности рассеянного света для образцов водных дисперсий $C_{40}H_{82}$ и $C_{42}H_{86}$ представлены на рис. 4 и рис. 5 соответственно. Из этих графиков видно, что данные *n*-алканы при нагреве претерпевают только один фазовый переход – плавление. При температурах 80,6 °C ($C_{40}H_{82}$) и 83,5 °C ($C_{42}H_{86}$). Эти результаты согласуются с результатами в опубликованной работе [8] – 81,5 °C ($C_{40}H_{82}$) и 84,2 °C ($C_{42}H_{86}$). При охлаждении водных дисперсий из оптических измерений можно определить температуру начала кристаллизации. Эти температуры для $C_{40}H_{82}$ и $C_{42}H_{86}$ соответственно 79,9 °C и 83,3 °C. В работе [8] методом калориметрии для этих

n-алканов определены следующие температуры кристаллизации 81,0 °C для $C_{40}H_{82}$ и 83,7 °C для $C_{42}H_{86}$.

Для всех исследованных образцов *n*-алканов в виде водной дисперсии с характерным размером частиц 100–200 нм наблюдается снижение температуры плавления в среднем на 1 градус по сравнению с температурой плавления объемного образца. Снижение температуры плавления при уменьшении характерных размеров объекта – хорошо известный эффект (размерный эффект). Так, например, при характерном размере кластеров алюминия 2 нм температура плавления у них снижается на 140 К в сравнении с температурой плавления объемного образца [11].

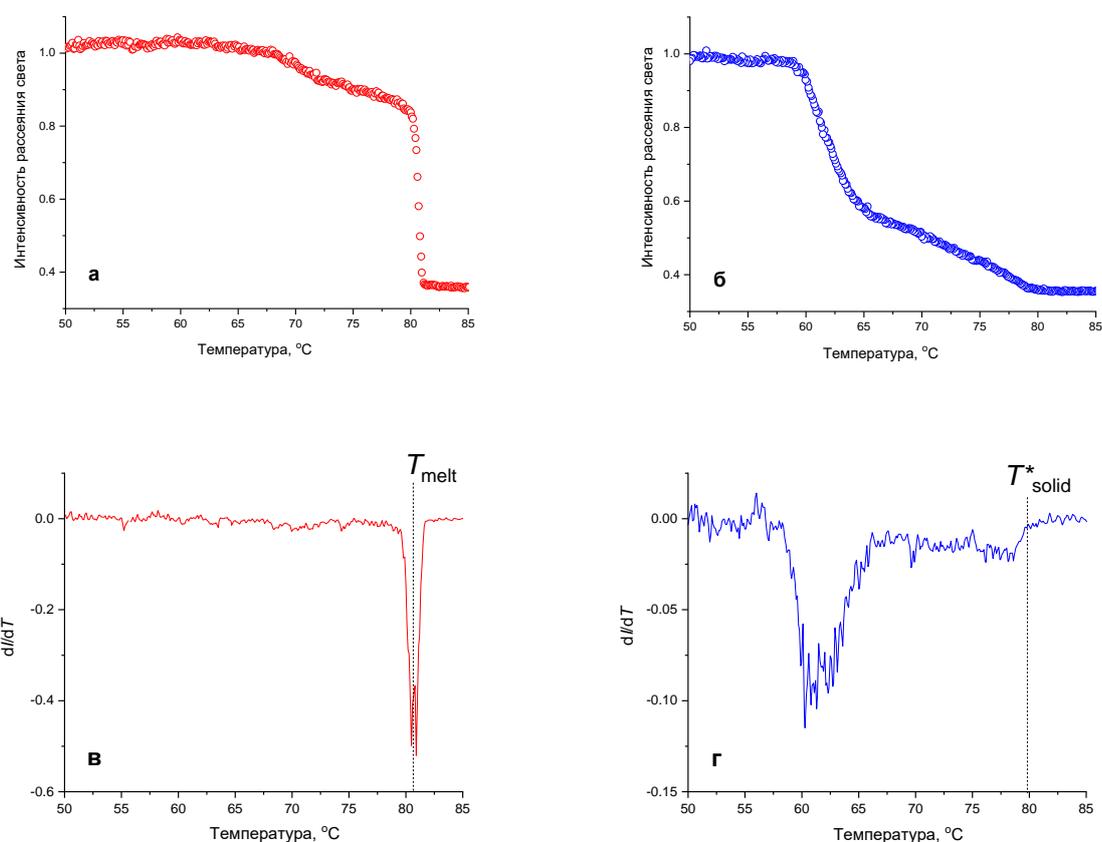


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для *n*-алкана C₄₀H₈₂ (*n*-tetracontane), измеренные при нагреве и охлаждении: а – рассеяние при нагреве, б – рассеяние при охлаждении, в – производная при нагреве, г – производная при охлаждении

Заключение

Новым оптическим методом определены температуры фазовых переходов серии высокомолекулярных *n*-алканов, для которых, по сравнению с более легкими *n*-алканами, имеется мало надежных экспериментальных данных об их фазовом поведении.

Экспериментальные результаты, полученные в данной работе, позволяют сказать, что предложенный ранее оптический метод исследования фазового поведения *n*-алканов применим и для таких высокомолекулярных *n*-алканов, как C₃₄H₇₀, C₃₆H₇₄, C₃₈H₇₈, C₄₀H₈₂ и C₄₂H₈₆. При этом

нужно отметить, что для исследований более высокомолекулярных *n*-алканов данным методом могут возникнуть сложности, связанные с тем, что образец водной дисперсии нужно будет нагревать до температур, близких к температуре кипения воды, что может приводить к повышению давления в вials с образцом и к ее повреждению.

Полученные экспериментальные данные о фазовом поведении исследованных *n*-алканов, представленных в виде водных дисперсий, будут полезны при разработке фазовопереходных материалов на их основе.

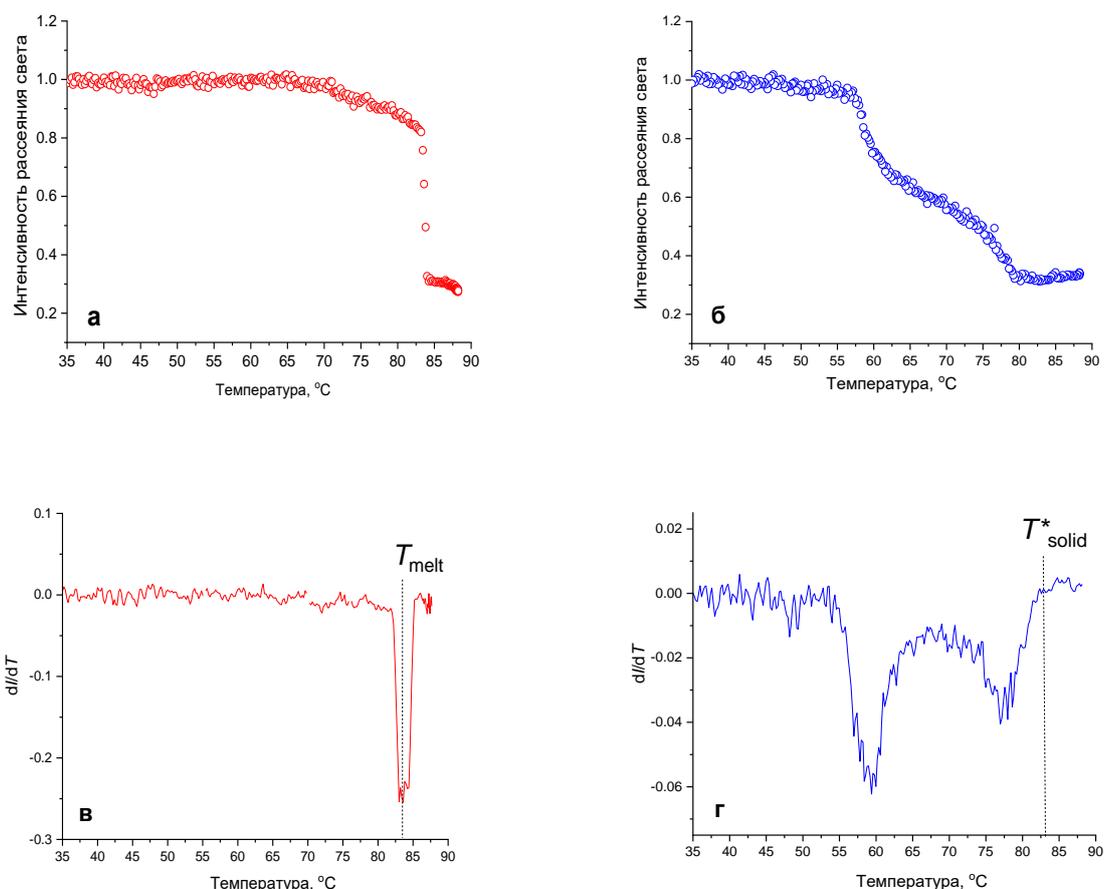


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света и ее производная по температуре для *n*-алкана C₄₂H₈₆ (*n*-dotetracontane), измеренные при нагреве и охлаждении: а – рассеяние при нагреве, б – рассеяние при охлаждении, в – производная при нагреве, г – производная при охлаждении

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00984.

Литература

1. Bukhalkin D.D., Semenov A.P., Novikov A.A. et al. Phase change materials in energy: Current state of research and potential applications // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. Vol. 55, No. 6. P. 733–741. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01089-8>
2. Wang F., Lin W., Ling Z., Fang X. A comprehensive review on phase change material emulsions: Fabrication, characteristics, and heat transfer performance // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2019. Vol. 191. P. 218–234. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.016>
3. Akeiber H., Nejat P., Majid M.Z.A. et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 60. P. 1470–1497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>
4. Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 101, No. 12. P. 73–82. <https://doi.org/10.1063/1.467837>

5. *Sirota E.B., King H.E., Jr., Singer D.M., Shao H.H.* Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 98, No. 7. P. 5809–5824. <https://doi.org/10.1063/1.464874>
6. *Курьяков В.Н., Иванова Д.Д., Киенская К.И.* Исследование физико-химических свойств водных дисперсий *n*-алканов C₂₃H₄₈ и C₂₈H₅₈: дзета-потенциал, температуры фазовых переходов // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2020. № 7. С. 1306–1310.
7. *Kuryakov V., Zaripova Yu., Varfolomeev M.* et al. Comparison of micro-DSC and light scattering methods for studying the phase behavior of *n*-alkane in the oil-in-water dispersion // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 142, No. 5. P. 2035–2041. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10001-9>
8. *Wang S., Tozaki K.-I., Hayashi H.* et al. Observation of multiple phase transitions in some even *n*-alkanes using a high resolution and super-sensitive DSC // *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 448, No. 2. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.022>
9. *Josefiak C., Würflinger A., Schneider G.M.* Differential thermal analysis under high pressure // *Colloid and Polymer Science*. 1977. Vol. 255, No. 2. P. 170–171. <https://doi.org/10.1007/bf01777277>
10. *Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D.* et al. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C₁₈ to C₃₈ and C₄₁, C₄₄, C₄₆, C₅₀, C₅₄, and C₆₀) // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003. Vol. 48, No. 3. P. 497–513. <https://doi.org/10.1021/je0201368>
11. *Lai S.L., Carlsson J.R.A., Allen L.H.* Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, No. 9. P. 1098–1100. <https://doi.org/10.1063/1.120946>

High molecular weight *n*-alkanes. Promising heat carriers of increased efficiency

V.N. Kuryakov

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Abstract. The paper presents the results of a study of the phase behavior of five *n*-alkanes C₃₄H₇₀ (*n*-tetratriacontane), C₃₆H₇₄ (*n*-hexatriacontane), C₃₈H₇₈ (*n*-octatriacontane), C₄₀H₈₂ (*n*-tetracontane) and C₄₂H₈₆ (*n*-dotetracontane) presented as an aqueous dispersion with a characteristic particle size of 100–200 nm. The study was carried out by a new optical method. The melting, crystallization and rotator phase temperatures of these *n*-alkanes were determined.

Keywords: phase transitions, light scattering, dispersion, nanoparticles, heat carriers, *n*-alkanes.

Citation: Kuryakov V.N. High molecular weight *n*-alkanes. Promising heat carriers of increased efficiency // Actual Problems of Oil and Gas. 2022. Iss. 4(39). P. 3–13. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-39.art1> (In Russ.).

References

1. Bukhalkin D.D., Semenov A.P., Novikov A.A. et al. Phase change materials in energy: Current state of research and potential applications // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. Vol. 55, No. 6. P. 733–741. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01089-8>
2. Wang F., Lin W., Ling Z., Fang X. A comprehensive review on phase change material emulsions: Fabrication, characteristics, and heat transfer performance // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2019. Vol. 191. P. 218–234. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.016>
3. Akeiber H., Nejat P., Majid M.Z.A. et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 60. P. 1470–1497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>
4. Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 101, No. 12. P. 73–82. <https://doi.org/10.1063/1.467837>
5. Sirota E.B., King H.E., Jr., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // The Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98, No. 7. P. 5809–5824. <https://doi.org/10.1063/1.464874>
6. Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Kienskaya K.I. Study of the physicochemical characteristics of dispersions of *n*-alkanes C₂₃H₄₈ and C₂₈H₅₈ in water: zeta potential and temperatures of phase transitions // Russian Chemical Bulletin. 2020. Vol. 69, No. 7. P. 1306–1310. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2902-8>
7. Kuryakov V., Zaripova Yu., Varfolomeev M. et al. Comparison of micro-DSC and light scattering methods for studying the phase behavior of *n*-alkane in the oil-in-water dispersion // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. Vol. 142, No. 5. P. 2035–2041. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10001-9>

8. Wang S., Tozaki K.-I., Hayashi H. et al. Observation of multiple phase transitions in some even *n*-alkanes using a high resolution and super-sensitive DSC // *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 448, No. 2. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.022>
9. Josefiak C., Würflinger A., Schneider G.M. Differential thermal analysis under high pressure // *Colloid and Polymer Science*. 1977. Vol. 255, No. 2. P. 170–171. <https://doi.org/10.1007/bf01777277>
10. Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D. et al. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C₁₈ to C₃₈ and C₄₁, C₄₄, C₄₆, C₅₀, C₅₄, and C₆₀) // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003. Vol. 48, No. 3. P. 497–513. <https://doi.org/10.1021/je0201368>
11. Lai S.L., Carlsson J.R.A., Allen L.H. Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, No. 9. P. 1098–1100. <https://doi.org/10.1063/1.120946>