FI000103128B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103128 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09K 5/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 920767

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 21.02.1992

(24) Alkupäivä - Löpdag 21.02.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 23.08.1992

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

22.02.1991 FR 9102172 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(73) Haltija - Innehavare

1. **Elf Atochem S.A.**, 4 & 8, Cours Michelet, La Defense 10, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Commandeur, Raymond**, Le Rocher, Avenue de Venaria, 38220 Vizille, France, (FR)
2. **Sarron, Jean-Pierre**, 18, rue du General Colin, 78400 Chatou, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

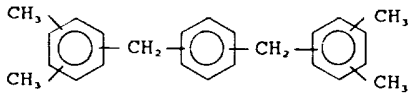
Mono- ja bis(metyylibentsyyli)ksyleeni-isomeerien käyttö lämmönsiirtonesteenä
Utnyttjande av mono- och bis(metylbenzyl)xylenisomerer som värmetransmissionsvätska

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

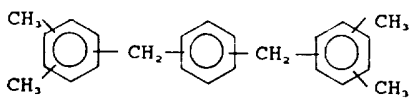
DE A 1419604 (B 01d), GB B 1391352 (C 09K 5/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on (metyylibentsyyli)-ksyleeniä ja bis(metyylibentsyyli)ksyleeniä sisältävä lämmönsiirtoneste. Neste voi sisältää myös tuotetta B:

(B) 

Uppfinningen gäller en värmetransmissionsvätska av (metylbenzyl)xylen och bis(metylbenzyl)xylen. Vätskan kan även innehålla produkt B:

(B) 

Mono- ja bis(metyylibentsyyli)ksyleeni-isomeerien käyttö lämmönsiirtonesteenä - Utnyttjande av mono- och bis(metylbensyl)xylenisomerer som värmetransmissionvätska

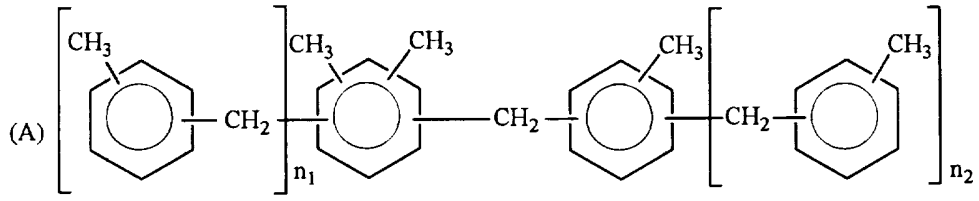
Tämän keksinnön kohteena on mono- ja bis(metyylibentsyyli)ksyleeni-isomeerien käyttö lämmönsiirtonesteenä. Lämmönsiirron periaatetta muissa nesteissä kuin vedessä on kuvattu teoksessa KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology (3rd Edit., Vol. 12, s. 171-190). Kyseessä ovat epäorgaaniset tai syntetoidut öljyt, joiden kiehumapiste ilmakehän paineessa on 200-400 °C. Lämmönsiirto voidaan suorittaa ilmakehän tai muutaman baarin paineessa, kun samassa lämpötilassa jouduttaisiin käyttämään hyvin korkeita vesihöyryn painearvoja.

US-3 475 115 kuvaa dibentsyylitolueenin ja bis(metyylibentsyyli)tolueenin käyttöä lämmönsiirtonesteenä. Bis(metyylibentsyyli)tolueeni on kuitenkin kiinteää -17 °C:ssa ja sen viskositeetti on 20 °C:ssa 204 cSt. Dibentsyylitolueenin jähmepiste on puolestaan - 34 °C ja viskositeetti 20 °C:ssa 35 cSt.

Ny on havaittu, että lämmönsiirtonesteenä voidaan käyttää mono- ja bis(metyylibentsyyli)ksyleenien seosta.

Tämä lämmönsiirtoneste pysyy nestemäisenä hyvin matalissakin lämpötiloissa ja on hyvin stabiili korkeissa lämpötiloissa.

Keksintönä on siis menettely, jonka mukaan lämmösiirtonesteenä käytetään seosta, joka sisältää tuotteita (A):

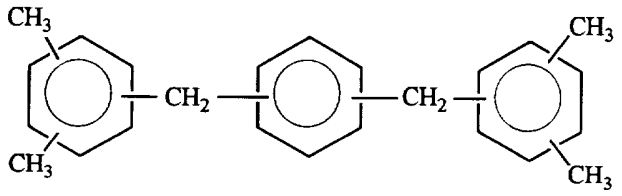


jossa n_1 ja n_2 = 0 tai 1, siten, että seos sisältää tuotteita (A), joissa $n_1 + n_2 = 0$, ja tuotteita (A), joissa $n_1 + n_2 = 1$.

Lämmönsiirtoneste sisältää siis tuotetta A, jossa 2 ydintä, (metyylibentsyyli)ksyleeniä, ja tuotetta A, jossa on 3 ydintä ja jonka nimitys on bis(metyylibentsyyli)ksylee-

ni. Kolmeytiminen tuote A voi olla sellainen, että $n_1 = 1$ ja $n_2 = 0$, $n_1 = 0$ ja $n_2 = 1$ tai näiden kahden seos. Keksinnön piiristä ei poikettaisi, vaikka lämmönsiirtoneste sisältäisi myös sellaisia tuotteita, joissa $n_1 = 1$ ja $n_2 = 1$.

Lämmönsiirtonesteen 2- ja 3-ytimisten tuotteiden suhde voi vaihdella suuresti. Käyttökohteissa, joissa lämpötila pysyy matalana, edullinen suhde $\frac{\text{2-ytiminen tuote}}{\text{3-ytiminen tuote}}$ (paino) sijoittuu alueelle 65/35-90/10. Jos nestettä halutaan pitää alle -50 °C:n lämpötiloissa lepotilassa ilman, että muodostuu kiteitä tai alkaa kiinteä faasi, on edullista valita suhde alueelta 82/18-87/13. Keksinnön piiristä ei poiketa, vaikka osa 3-ytimisestä tuotteesta (A) tai se kokonaan korvattaisiin tuotteella (B):

(B) 

Tuote A voidaan valmistaa kondensoimalla (metyylibentsyyli)kloridia ja ksyleeniä jonkin Friedel-Crafts-katalysaattorin läsnäollessa. Saadaan 2- ja 3-ytimisten tuotteiden seos. Voidaan saada myös raskaampia tuotteita, yksinkertainen tislaus riittää eristämään 2- ja 3-ytimiset tuotteet ja niiden suhteiden säätämiseen.

Tuote B voidaan valmistaa kondensoimalla ksylyylidikloridia CH_2Cl-C_6H_4-CH_2Cl ksyleenillä Friedel-Crafts-katalysaattorin läsnäollessa.

Tuote B voidaan erottaa tislaamalla jos samalla on tuotettu raskaita tuotteita.

On myös mahdollista valmistaa suoraan A:n ja B:n seos suorittamalla ksyleenin radikaaliklooraus, jolloin saadaan (metyylibentsyyli)kloridia CH_3-C_6H_4-CH_2Cl ja ksylyylidikloridia CH_2Cl-C_6H_4-CH_2Cl seoksena ksyleenin kanssa. Kyseessä on siis osittainen klooraus, jonka jälkeen lisätään Friedel-Crafts-katalysaattoria. Voidaan saada tislaamalla seos, joka sisältää 2- ja 3-ytimistä tuotetta A sekä tuotetta B. Tällaista menetelmää kuvaa EP-299867, joka on liitetty tämän patenttihakemuksen mukaan.

Kyseisessä menetelmässä kloorauksen ja Friedel-Crafts-kondensaation jälkeen saadaan suoraan seos, joka sisältää:

65...90 osaa tuotetta A, jossa $n_1 + n_2 = 0$
35...10 osaa seosta, jossa on tuotetta A, jossa $n_1 + n_2 = 1$ sekä tuotetta B. $A/n_1 + n_2 =$ 1:n ja B:n suhde on noin 3 osaa tuotetta $A/n_1 + n_2 = 1$ kohti yhtä osaa tuotetta B,

eli seos sisältää:

[2 ydintä] 65...90 osaa A:ta, jossa $n_1 + n_2 = 0$

[3 ydintä] 35 x ¾ ... 10 x ¾ osaa A:ta, jossa $n_1 + n_2 = 1$

35 x ¼ ... 10 x ¼ osaa B:tä

Keksinnön mukaisten tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet ovat kaiken kaikkiaan oikein hyvät:

- kiehumapiste yli 310 °C
- viskositeetti huoneenlämmössä pieni (noin 20 mm^2/s^{-1} 20 °C)
- jäätymispiste < -30 °C (ortoksyleenipohjaisilla tuotteilla tai tuotteilla, jotka on saatu orto-isomeerien ja meta- tai para-isomeerien seoksesta, sillä pelkkä paraksyleenituote kiteytyy noin 0 °C:ssa).

Jos verrataan keksinnön mukaisia tuotteita tavallisiin bentseenialkylaatteihin:

- raskailla alkylaateilla (10 % aromaattisia vetyjä kohti 90 % alifaattisia vetyjä) kiehumapiste on 330 °C, viskositeetti puolestaan 100 mm^2/s^{-1} 20°C:ssa,
- kevyemmillä alkylaateilla (16 % aromaattisia vetyjä kohti 84 % alifaattisia vetyjä) viskositeetti on 15 mm^2/s^{-1} 20°C:ssa, kiehumapiste puolestaan vain 270 °C.

Keksinnön mukaisten tuotteiden lämpöstabiliteetti on selvästi parempi kuin tavallisilla bentseenialkylaateilla, eivätkä ne ole lainkaan herkkiä muodostamaan bentseeniä.

Esimerkki 1

Reaktoriin, jossa on sekoitin, kondensaattori, kloorinsyöttöputki ja 30 watin lamppu (Philips TLADK), pannaan 424 g ortoksyleeniä. Sitten sisään saatetaan 71 g kaasumaista klooria (1 mooli) samalla kun lämpötila pidetään 80 °C:ssa 1 tunnin ajan.

Kun fotokemiallinen initiaatio on päättynyt, reaktioseos pannaan kaatoampulliin ja viedään 1 tunnin aikana sekoitusreaktoriin, joka sisältää 2 moolia ortoksyleeniä ja 60 mg $FeCl_3$, lämpötila 100 °C. Lämpötila pidetään vielä 1 tunnin ajan 100 °C:ssa samalla sekoittaen kaatamisen loppuun asti. Liika ortoksyleeni poistetaan tislaamalla 10 mm:n elohopeatyhjiössä muutaman välipohjan kolonnissa, niin että ortoksyleenin jäämäpitoisuus perustuotteessa jää pienemmäksi kuin 500 ppm (perusosan lämpötila tislauksen lopussa = 190 °C).

Kulutetun ortoksyleenin mukaan laskettu saanto on 97 paino-%.

Seos tislataan muutamalla välipohjalla 0,5 mm:n elohopeatyhjiössä. Saadaan:

1) fraktio väritöntä nestettä, jonka tislautumislämpötila on 120...140 °C ja joka koostuu tuotteesta $A/n_1 + n_2 = 0$. Tämän fraktion nimitys on XX01.

2) fraktio viskoosista kirkkaan kellertävää nestettä, jonka tislautumislämpötila on 195...215 °C ja joka kiteytyy ympäröivässä lämpötilassa hitaasti. Koostumus sisältää painoprosentteina:

75 % tuotetta $A/n_1 + n_2 = 1$ di(metyylibentsyyli)ksyleeni,
25 % tuotetta B. Fraktion nimitys on XX02.

Nämä fraktiot sekoitetaan koostumukseksi, joka sisältää:

85 osaa $A/n_1 + n_2 = 0$
15 osaa kahta fraktiota eli:

85 osaa $A/n_1 + n_2 = 0$
15 x 0,75 = 11,25 osaa $A/n_1 + n_2 = 1$
15 x 0,25 = 3,75 osaa B:tä

Muutaman kuukauden jälkeen - 50 °C:ssa ilmenee alkavaa kiteytymistä.

Suoritetaan samat kokeet tuotteille, jotka on valmistettu muutoin kuten esimerkissä 1 mutta käyttäen seosta, joka sisältää 75 % ortoksyleeniä ja 25 % paraksyleeniä 100 % ortoksyleenimäärän asemesta.

Yhdessäkään koe-erässä ei ilmene kiteytymistä vielä useamman kuukauden jälkeenkään -50 °C:ssa.

Esimerkki 2

Lasiseen 1 litran reaktoriin, jossa on pyörivä sekoitin, laskeva jäähdytin, lämmönsäätelykuori ja typpiruisku, pannaan 320 g esimerkin 1 mukaisesti saatua oligomeeriseosta, jonka koostumus on:

XX01 = 85 %
XX02 = 15 %
kinemaattinen viskositeetti = 21,6 mm^2/s^{-1} (20 °C)

Ilmakehää nesteen yllä huuhdellaan typpivirralla syöttäjää käyttäen. Typen syöttö lopetetaan ja jäähdyttimen ulostulo yhdistetään vesiastiaan. Tuote kuumennetaan asteittain 313 °C:een samalla sekoittaen. Tuotetta pidetään 118 tuntia 313 °C:ssa samalla sekoittaen. Kaasua vapautuu vesiastiaan 200 cm^3 (infrapuna-analyysissä kaasuissa on havaittavissa metaania).

Reaktori jäähdytetään ja ylemmät osat ja jäähdytin huuhdotaan reaktorin pohjaan jäävällä tuotteella ja nämä kaikki tutkitaan kaasukromatografian avulla.

	lähtö	tuote 118 h jälkeen 313 °C:ssa
bentseeni	1 ppm	2 ppm
tolueeni	20 ppm	20 ppm
ortoksyleeni	70 ppm	190 ppm

Muita kevyitä tuotteita ei ole havaittavissa.

Esimerkki 3

Samanlaisessa laitteistossa ja samanlaisissa toimintaolosuhteissa pidetään 118 tuntia 313 °C:ssa bentseenin raskasta alkylaattia, jota tavallisesti käytetään lämmönsiirtonesteenä lämpötila-alueella -10 °C...+310 °C. Kun tuotteelle suoritetaan NMR-analyysi, ilmenee, että alifaattisia vetyjä on 90 % ja aromaattisia vetyjä 10 %, alifaattinen ketju on haarautunut. Kinemaattinen viskositeetti 20 °C:ssa on 103 mm^2/s^{-1}.

Kokeen lopussa vesiastiaan vapautuneen kaasun määrä on 1250 cm^3 (infrapuna-analyysin mukaan alkaanien ja alkeenien seos).

Kun nesteelle suoritetaan kromatografia-analyysi esimerkin 2 mukaisen ylempien osien ja jäähdyttimen huuhtelun jälkeen, tulokset osoittavat:

	lähtö	tuote 118 h jälkeen 313°C:ssa
bentseeni	<2 ppm	<80 ppm
tolueeni	<3 ppm	<50 ppm
Kevyet tuotteet yhteensä	<1000 ppm	8000 ppm

Kevyet tuotteet ovat tuotteita, joiden kiehumapiste sijoittuu alueelle 40...130 °C. Tuotteiden määrä on hyvin suuri (useita kymmeniä) ja kromatogrammista tulee hyvin monimutkainen eikä lopputuloksesta saada selville, onko bentseeniä läsnä vai ei. Havaittavissa on piikki bentseenin retentioajan tasolla.

Esimerkki 4

Samanlaisessa laitteistossa kuin esimerkissä 1 käsitellään 20 tuntia 370 °C:ssa 180 g esimerkin mukaista tuotetta XX02.

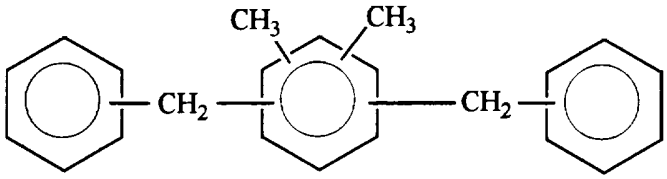
Esimerkin 2 mukaisen laitteiston huuhtomisen jälkeen suoritettu kromatografia-analyysi osoittaa:

	lähtö-XX02	XX02 lämpökäsitt. jälkeen
bentseenipitoisuus	<5 ppm	15 ppm

Hajoamistuote on pääasiallisesti ksyleeniä.

Esimerkki 5

Samanlaisessa laitteistossa kuin esimerkissä 1 käsitellään 20 tuntia 370 °C:ssa 180 g dibentsyyliortoksyleeniä (ei keksinnön mukaista)



tuote on saatu saaattamalla reaktioon bentsyylikloridia ja ortoksyleeniä.

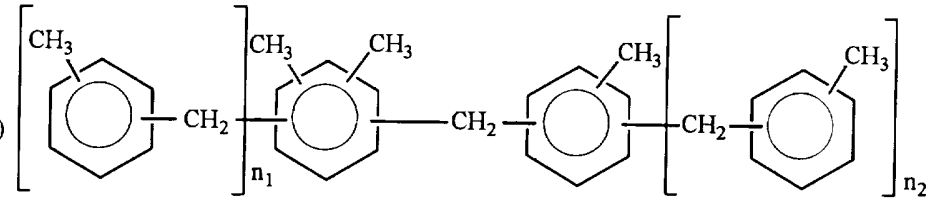
Esimerkin 2 mukaisen laitteiston huuhtomisen jälkeen suoritettu kromatografia-analyysi osoittaa:

	lähtö	tuote lämpökäsitt. jälkeen
bentseenipitoisuus	<5 ppm	840 ppm

Bentseeniä on siis 56 kertaa enemmän kuin XX02-tyyppistä yhdistettä käytettäessä.

Patenttivaatimukset

1. Kaavan (A) mukaisia tuotteita sisältävän seoksen käyttö lämmönsiirtonesteenä

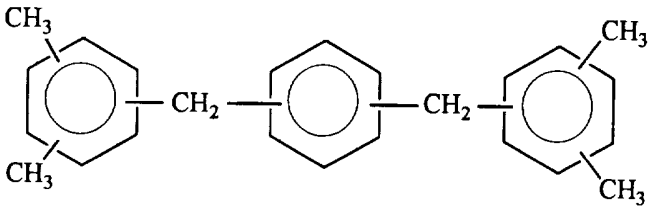
(A) 

jossa kaavassa $n_1 + n_2 = 0$ tai 1
ja seos sisältää tuotteita A, joissa $n_1 + n_2 = 0$, ja tuotteita A, joissa $n_1 + n_2 = 1$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että 2 aromaattista rengasta sisältävien tuotteiden ja 3 aromaattista rengasta sisältävien tuotteiden keskinäinen painosuhde on välillä 65/35-90/10.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että mainittu suhde on välillä 82/18-87/13.

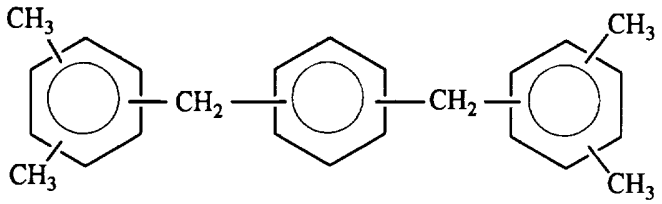
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että 3-renkainen tuote A on korvattu osittain tuotteella B:

(B) 

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lämmönsiirtoneste sisältää:

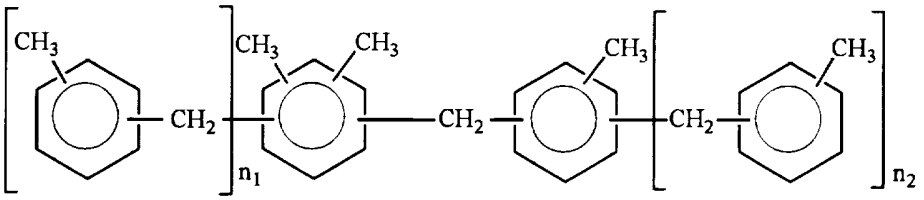
65...90 osaa A:ta, jossa $n_1 + n_2 = 0$
26,25...7,5 osaa A:ta, jossa $n_1 + n_2 = 1$
8,75...2,5 osaa B:tä.

6. Kaavan (A) mukaista tuotetta sisältävän seoksen käyttö lämmönsiirtonesteenä, **tunnettu** siitä, että tuotteen A kaavassa $n_1 + n_2 = 0$ ja että seos sisältää lisäksi tuotetta B:

(B) 

Patentkrav

1. Användning av en blandning som innehåller produkter med formeln (A) som värmeöverföringsvätska,

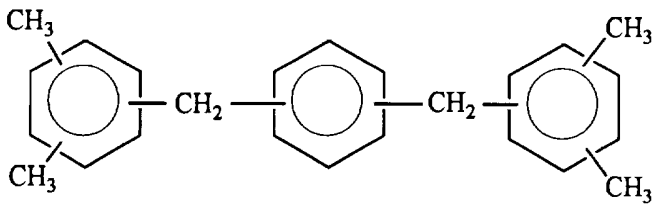
(A) 

varvid i formeln $n_1 + n_2 = 0$ eller 1, och blandningen innehåller produkter A där $n_1 + n_2 = 0$ och produkter A där $n_1 + n_2 = 1$.

2. Användning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att förhållandet mellan produkter med två aromatiska kärnor och produkter med tre aromatiska kärnor på viktbasis ligger mellan 65/35-90/10.

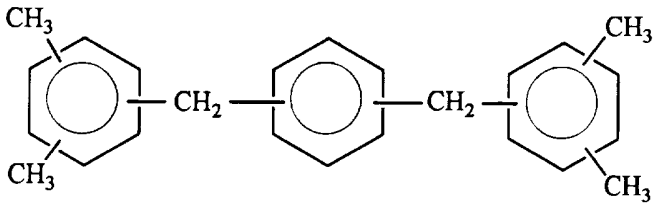
3. Användning enligt patentkrav 2, **kännetecknad** av att nämnda förhållande ligger mellan 82/18-87/13.

4. Användning enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknad** av att produkten A med tre kärnor delvis är ersatt av en produkt B:

(B) 

5. Användning enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att värmeöverföringsvätskan inbegriper:

65...90 delar A där $n_1 + n_2 = 0$
26,25...7,5 delar A där $n_1 + n_2 = 1$
8,75...2,5 delar B.

6. Användning av en blandning som innehåller en produkt med formeln (A) som värmeöverföringsvätska, **kännetecknad** av att i formeln för produkt A $n_1 + n_2 = 0$ och att blandningen även innehåller en produkt B:

(B)