



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258284

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 M 105/06

(22) Přihlášeno 12 02 87

(21) PV 925-87.J

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

NOVROČÍK JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ, ČERVENKA ZDENĚK ing.,
MICHALOVCE, MAREK VLADISLAV, ČELÁKOVICE

(54) Teplonosná kapalina

Teplonosné kapaliny slouží k nepřímému ohřevu, tedy k přenosu tepla od tepelného zdroje ke spotřebiči. Musí být dostatečně tepelně stabilní, nesmí se při vyšších teplotách rozkládat ani polykondenzačními reakcemi vytvářet sloučeniny o vyšší molekulové hmotnosti a musí vykazovat minimální tenzi par v používaném teplotním rozsahu. Příprava dosud známých teplonosných kapalin je neúměrně náročná na surovinové a energetické náklady. Teplonosná kapalina podle vynálezu je tvořena až 26 hmotnostními díly 1,1-difenyletanu, 5 až 26 hmotnostními díly 3-etyl-1,1-difenyletanu, 5 až 10 hmotnostními díly 4-etyl-1,1-difenyletanu, 10 až 35 hmotnostními díly isomerů dietyln-1,1-difenyletanu, až 1,8 hmotnostního dílu isomerů etylbifenyliu, až 0,5 hmotnostního dílu pentaetylbenzenu, až 1,5 hmotnostního dílu isomerů tetraetylbenzenu, 5 až 30 hmotnostními díly ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s destilačním rozmezím 270 až 395 °C, 15 až 25 hmotnostními díly oligomerů etylenu a propylenu, přičemž tato složka je charakterizována rozpětím teploty varu 320 až 365 °C, kinematickou viskozitou při +20 °C 9,5 až 12,7 mm².s⁻¹, specifickou hmotností 977 až 985 kg/m³ a teplotou tuhnutí pod -40 °C. Další součástí je až 1 hmotnostní díl aditiva s antikoročním a antioxidačním účinkem.

Vynález se týká teplonosné kapaliny na bázi 1,1-difenyletanu a jeho mono-, di-, případně polyetylhomologů.

Teplonosná kapalina je kapalina sloužící k nepřímému ohřevu, tedy k přenosu tepla od tepelného zdroje ke spotřebiči. Kapalina musí splňovat značné kvalitativní požadavky. Musí být dostatečně tepelně stabilní, nesmí se rozkládat při vyšších teplotách a přitom polykondenzačními reakcemi vytvářet sloučeniny o vyšší molekulové hmotnosti, které v průběhu použití mohou podstatně zvýšit viskozitu teplonosné kapaliny. Vhodná viskozita je dalším kvalitativním parametrem, neboť je důležité, aby se přenos tepla uskutečnil s minimální spotřebou mechanické energie, nezbytné k dopravě ohřáté kapaliny od zdroje tepla do spotřebiče.

Abý přenos tepla při vyšších teplotách nemusel být prováděn pod tlakem, což klade následné zvýšené nároky na konstrukční provedení teplonosného systému, je nezbytné, aby teplonosná kapalina vykazovala minimální tenzi par v používaném teplotním rozsahu. Je taktéž žádoucí nízká teplota tuhnutí, přinášející výhody při spouštění - startování teplonosného systému a při současném použití kapaliny k ohřevu i chlazení. Důležitým činitelem při hodnocení komplexních vlastností těchto kapalin je i jejich vliv na korozi kovových materiálů, což volivňuje možnost a rozsah jejich použití při konstrukci teplonosných systémů.

Teplonosné kapaliny musí být dále oxidačně a hydrolyticky stále a vykazovat životnost minimálně 10 000 provozních hodin. V neposlední řadě jsou kladeny na tento druh kapalin i další nároky: ekonomika, zaručení maximální bezpečnosti, spolehlivý přenos tepla v celém systému, lehká regulace v úzkém rozmezí, minimální toxicita a snadná biologická odbouratelnost v životním prostředí. Dosud se k přenosu tepla používá nejčastěji eutektická směs bifenylu s difenyloxidem tuhnoucí při teplotě okolo 32 °C.

Další skupinou používaných teplonosných kapalin jsou Delothermy následujícího označení: AP /směs isomerních mono- a diisopropylbifenylů použitelná maximálně do teploty 220 °C/, AH /směs chlorderivátů a isopropylhomologů bifenylu/, DH /průměrné složení odpovídá trichlorderivátu bifenylu, použitelnost maximálně do teploty 300 °C/ a DK /tetrachlorderivát bifenylu použitelný maximálně do teploty 320 °C/.

Použití Delothermů na bázi polychlorovaných bifenylů je vhodné zejména v případech, kdy se vyžaduje nehořlavost teplonosné kapaliny. Jejich nevýhodou je však jejich značná toxicita. Delothermy na bázi směsi mono- a diisopropylbifenylů, vyráběné podle československých AO 140 977 a 173 158, se vyznačují vysokou teplotou varu /cca 300 °C při 98,06 kPa/, nízkou teplotou tuhnutí /cca -45 °C/ a vysokou tepelnou stálostí. Nemají však požadovanou odolnost vůči oxidaci, jakou mají polychlorované bifenyly.

Kapalina je navíc hořlavá a proto nevhodná k použití v provozech s nebezpečím požáru. Společnou nevýhodou výše uvedených teplonosných kapalin na bázi bifenylu tepelnou dimerizací benzenu. Jsou známy i teplonosné kapaliny na bázi destilačních podílů z ropy, zejména aromaticko-naftenické frakce a jim chemickou povahou odpovídající syntetické produkty Dubotherm /na bázi izomerních didodecylbenzenů/ a Slovtherm.

Nevýhody těchto kapalin spočívají zejména v nízké stálosti proti zvýšené teplotě a oxidaci. Dalšími teplonosnými kapalinami používanými zejména v zahraničí jsou Santothermy řady FR /polychlorované bifenyly/, Santotherm 77 /aromatický ether/, Santothermy 130 a 190 /na bázi organosilikátů citlivých na vlhkost/, jejichž výrobcem je firma Monsanto, dále Gilothermy TH /částečně zhydrogenované polyfenyly/, ALD /směs alkylovaných bifenylů/ DO, D 12, P a RD, ON, OMP a OD vyráběné firmou Rhone Poulenc, Marlotherm S /směs isomerních dibenzylbenzenů použitelná do teploty cca 350 °C/ a Marlotherm L /na bázi difenylmetanu/, jejichž výrobcem je firma Hüls.

Všechny jmenované teplonosné kapaliny splňují většinu kvalitativních parametrů, jejichž společnou nevýhodou je opět náročnost výroby - surovinová i energetická.

Uvedené nevýhody odstraňuje teplonosná kapalina podle vynálezu. Tato teplonosná kapalina je tvořena až 26 hmotnostními díly 1,1-difenyletanu, 5 až 26 hmotnostními díly 3-etyl-1,1-difenyletanu, 5 až 10 hmotnostními díly 4-etyl-1,1-difenyletanu, 10 až 35 hmotnostními díly isomerů diety-1,1-difenyletanu, až 1,8 hmotnostními díly isomerů etylbifenylu, až 0,5 hmotnostními díly pentaetylbenzenu, až 1,5 hmotnostními díly isomerů tetraetylbenzenu, 5 až 30 hmotnostními díly ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s destilačními rozmezím 270 až 395 °C, 15 až 25 hmotnostními díly oligomerů etylenu a propylenu, přičemž tato složka je charakterizována rozpětím teploty varu 320 až 365 °C, kinematickou viskozitou při +20 °C 9,5 až 12,7 mm².s⁻¹, specifickou hmotností 977 až 985 kg/m³ a teplotou tuhnutí pod -40 °C. Další součástí je až 1 hmotnostní díl aditiva s antikoročním a antioxidačním účinkem.

Kapalina podle vynálezu má dostatečně nízkou teplotu tuhnutí pod -50 °C, takže je použitelná současně pro chlazení i ohřev. Její výhodou je také nízká viskozita, např. při -20 °C nepřevyšuje 96 mm².s⁻¹, čímž je předurčeno její použití v zařízeních pracujících mimo provozní budovy v zimním období. Touto vlastností je podmíněna i dobrá startovatelnost zařízení při déletrvajícím odstavení v zimě i létě. Její tepelná i oxidační stálost je srovnatelná a v některých případech i vyšší než u dosud známých teplonosných kapalin s výjimkou polychlorovaných bifenyly. Její hlavní výhodou je však skutečnost, že na rozdíl od energeticky i technologicky náročné výroby kapalin na bázi bifenyly je získána jednoduchým destilačním procesem při zpracování výševroucích zbytků z výroby etylbenzenu alkylačním způsobem.

Praktické složení teplonosné kapaliny podle vynálezu a její vlastnosti ukazují následující příklady.

P ř í k l a d 1

Jako teplonosná kapalina se použije směs aromatických uhlovodíků s rozpětím teploty varu při atmosférickém tlaku 265 až 320 °C o složení: 26,0 hmotnostních dílů 1,1-difenyletanu, 25,6 hmotnostních dílů 3-etyl-1,1-difenyletanu, 11,1 hmotnostních dílů 4-etyl-1,1-difenyletanu, 0,7 hmotnostních dílů 2-ethylbifenylu, 0,4 hmotnostní díl 3-ethylbifenylu, 0,5 hmotnostních dílů 4-ethylbifenylu, 13,3 hmotnostních dílů isomerů diety-1,1-difenyletanu, 0,2 hmotnostního dílu oligomerů etylenu a propylenu. Kapalina je dále definována těmito fyzikálními vlastnostmi: index lomu při 20 °C 1,551 7, specifická hmotnost 972 kg.m⁻³, teplota vzplanutí 139 °C, kinematická viskozita při 20 °C 6,579 mm².s⁻¹, teplota tuhnutí pod -50 °C, úsady v n-hexanu 4.10⁻⁵ % a destilační křivkou uvedenou v tabulce I. Další vlastnosti této látky, jimiž je obvykle hodnocena kvalita teplonosné kapaliny, jsou uvedeny v tabulce II.

Ke zlepšení některých fyzikálně chemických vlastností je popsána kapalina aditivována komerčními antioxidanty, protikorozními nebo detergentně disperzními přísadami v množství 1 hmotnostního dílu, které neovlivňuje výše uvedené číselné hodnoty parametrů. Vliv těchto aditivů na vlastnosti je uveden rovněž v tabulce II.

T a b u l k a I

Destilační křivka teplonosné kapaliny

vydest. obj. %	zač.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
teplota °C	276	285	286	288	289	291	294	298	301	309	319

P ř í k l a d 2

Jako teplonosná kapalina se použije směs aromatických uhlovodíků s rozpětím teploty varu 295 až 320 °C o složení: 4,3 hmotnostních dílů 1,1-difenyletanu, 0,2 hmotnostních dílů pentaetylbenzenu, 0,4 hmotnostního dílu 3-ethylbifenylu, 0,4 hmotnostního dílu 4-ethylbifenylu, 22,7 hmotnostních dílů 3-etyl-1,1-difenyletanu, 14,2 hmotnostních dílů 4-etyl-1,1-difenyletanu, 34 hmotnostních dílů isomerů diety-1,1-difenyletanu, 9,7 hmotnostních

T a b u l k a II

Zkoušky oxidační stability teplotosné kapaliny

Aditivum množství (hmot. díl)	Destička Cu		Číslo kyselosti (mg KOH/g)			Kinematická viskozita (mm ² .s ⁻¹) při 50 °C			Odpařivost %	Úsady nános
	úbytek (mg)	vzhled	0 h	182,5 h	změna	0 h	182,5 h	změna		
Žádné	0,6	neporušen	0,03	0,61	0,58	4,12	5,30	28,6	2,51	ne
Multadie 1	54,1	červeno- hnědý	0,45	0,87	0,42	4,24	6,17	45,5	3,75	ano
Antioxidant K4 1	0,4	neporušen	0,05	0,55	0,50	4,27	5,15	20,6	3,20	ne
Hitec E-542 1	0,4	neporušen	0,08	0,86	0,78	4,43	5,23	18,1	2,98	ne
Santolube BX 1	0,3	neporušen	0,11	0,82	0,71	4,40	5,30	20,4	3,14	ne

dílů ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s rozpětím teploty varu 277 až 333 °C a 14,1 hmot. nostních dílů oligomerů etylenu a propylenu s destilační křivkou uvedenou v tabulce I. Kapalína je dále definována takto: index lomu při 20 °C 1,550 9, teplota vzplanutí 158 °C, kinematická viskozita při 20 °C 8,80 mm².s⁻¹, specifická hmotnost 973 kg.m⁻³, teplota tuhnutí pod -50 °C, úsady v n-hexanu 6,9.10⁻⁴ % hmotnostních destilační křivka - viz tabulka III.

T a b u l k a III

Destilační křivka teplotosné kapaliny

vydest. obj. %	zač.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
teplota °C	277	296	299	300	301	303	305	308	311	319	333

Výsledky zkoušek oxidační stability této teplotosné kapaliny samotné i aditivované 1 hmotnostním dílem látek uvedených v tabulce II jsou shodné s výsledky v této tabulce s výjimkou kinematické viskozity při 50 °C, která je 3,8 mm².s⁻¹ před a 4,6 mm².s⁻¹ po zkoušce oxidační stability.

P ř í k l a d 3

Teplotosná kapalína je definována těmito vlastnostmi: specifická hmotnost 990 kg.m⁻³, index lomu při 20 °C 1,574 1, kinematická viskozita při 20 °C 29,65 mm².s⁻¹, teplota vzplanutí 162 °C, teplota tuhnutí -40 °C. Její složení je následující: 4,9 hmotnostních dílů 3-etyl-1,1-difenyletanu, 4,7 hmotnostních dílů 4-etyl-1,1-difenyletanu, 35 hmotnostních dílů isomerů diety-1,1-difenyletanu, isopropyl-1,1-difenyletanu a isopropyletyl-1,1-difenyletanu, 3,6 hmotnostních dílů 3- a 4-(1-fenyletyl)-1,1-difenyletanu, 26,8 hmotnostních dílů ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s rozpětím teploty varu 300 až 385 °C a 25 hmotnostních dílů oligomerů etylenu a propylenu s destilační křivkou uvedenou v tabulce IV.

T a b u l k a IV

Destilační křivka teplotosné kapaliny

vydest. obj. %	zač.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
teplota °C	300	317	324	330	335	341	347	355	368	379	385

Výsledky zkoušek oxidační stability s touto kapalinou jsou uvedeny v tabulce V.

P ř í k l a d 4

Teplonosná kapalina je definována těmito vlastnostmi: specifická hmotnost 974 kg.m^{-3} , index lomu při 20°C 1,553 2, kinematická viskozita při 20°C $10,88 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, teplota vzplanutí 159°C , teplota tuhnutí -48°C . Její složení je následující: 3,9 hmotnostních dílů 1,1-difenyletanu, 0,2 hmotnostního dílu pentaethylbenzenu, 0,4 hmotnostního dílu 3-etyl-bifenyly, 0,4 hmotnostního dílu 4-etyl-bifenyly, 21 hmotnostních dílů 3-etyl-1,1-difenyletanu, 13,3 hmotnostních 4-etyl-1,1-difenyletanu, 34,9 hmotnostních dílů isomerů diety-1,1-difenyletanu, isopropyl-1,1-difenyletanu a isopropyletyl-1,1-difenyletanu, 0,4 hmotnostního dílu 3- a 4-(1-fenyletyl)-1,1-difenyletanu, 10,4 hmotnostních dílů ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s rozpětím teploty varu 277 až 322°C a 15,1 hmotnostních dílů oligomerů etylenu a propylenu s destilační křivkou uvedenou v tabulce VI.

T a b u l k a VI

Destilační křivka teplonosné kapaliny

vydest. obj. %	zač.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
teplota $^\circ\text{C}$	277	286	287	289	290	291	295	299	303	312	322

T a b u l k a V

Zkoušky oxidační stability teplonosné kapaliny

Aditivum množství (hmot. díl)	Destička Cu		Číslo kyselosti (mg KOH/g)			Kinematická viskozita ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) při 50°C			Odpaři- vost %	Úsady nános
	úbytek vzhled (mg)		0 h	182,5 h	změna	0 h	182,5 h	změna		
Žádné	0,8	neporušen	0,02	0,59	0,57	5,95	7,89	32,6	1,25	ne
Muldatac, 1	37,6	červeno- hnědý	0,31	0,39	0,08	4,24	5,41	27,6	1,30	ne
Hitec E-542 1	0,6	neporušen	0,13	0,81	0,68	6,17	7,95	28,8	1,92	ne
Santolube BX 1	0,5	neporušen	0,07	0,71	0,64	5,92	8,09	36,7	1,81	ne
Antioxidant K4 1	0,8	neporušen	0,17	0,55	0,32	6,14	7,72	25,7	1,77	ne
Lubrisol 1	0,5	neporušen	0,16	0,84	0,68	6,31	8,18	29,6	1,45	ne
thiofosfonát barnatý 1	-1,6	žedočerný	0,15	1,13	0,98	6,17	8,34	35,2	2,25	ne
Paramo 52 1	-0,7	hnědošedý	0,15	0,55	0,40	6,18	8,52	37,9	1,79	ne

Výsledky zkoušek oxidační stability této kapaliny samotné i aditivované 0,5 hmotnostního dílu látek uvedených v tabulce II jsou shodné s výsledky v této tabulce s výjimkou kinematické viskozity při 50°C , která je $3,9 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ před a $4,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ po zkoušce oxidační stability.

P ř í k l a d 5

Teplonosná kapalina je definována takto: specifická hmotnost 988 kg.m^{-3} , index lomu při 20°C 1,571 8, kinematická viskozita při 20°C $27,56 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, teplota vzplanutí 161°C , teplota tuhnutí -42°C . Její složení je následující: 0,4 hmotnostního dílu 1,1-difenyletanu, 6,7 hmotnostních dílů 3-etyl-1,1-difenyletanu, 5,6 hmotnostních dílů 4-etyl-1,1-difenyletanu, 34,8 hmotnostních dílů isomerů diety-1,1-difenyletanu, isopropyl-1,1-difenyletanu a isopropyletyl-1,1-difenyletanu, 3,2 hmotnostních dílů 3- a 4-(1-fenyletyl)-1,1-difenyletanu, 25,3 hmotnostních dílů ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s rozpětím teploty varu 298 až 393°C a 25 hmotnostních dílů oligomerů etylenu a propylenu s destilační křivkou uvedenou v tabulce VII.

T a b u l k a VII

Destilační křivka teplotnosné kapaliny

vydest. obj. %	zač.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
teplota °C	298	316	322	329	333	340	345	354	367	378	393

Výsledky zkoušek oxidační stability této kapaliny samotné i aditivované 0,5 hmotnostního dílu látek uvedených v tabulce II jsou shodné s výsledky v této tabulce s výjimkou kinematické viskozity při 50 °C, která je 8,0 mm².s⁻¹ před a 9,6 mm².s⁻¹ po zkoušce oxidační stability.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Teplotnosná kapalina na bázi 1,1-difenyletanu a jeho mono-, di-, případně polyetylhomologů, vyznačující se tím, že je tvořena až 26 hmotnostními díly 1,1-difenyletanu, 5 až 26 hmotnostními díly 3-etyl-1,1-difenyletanu, 5 až 10 hmotnostními díly 4-etyl-1,1-difenyletanu, 10 až 35 hmotnostních dílů isomerů dietylu-1,1-difenyletanu, až 1,8 hmotnostního dílu isomerů etylbifenylu, až 0,5 hmotnostního dílu pentaetylbenzenu, až 1,5 hmotnostního dílu isomerů tetraetylbenzenu, 5 až 30 hmotnostními díly ostatních alkylhomologů 1,1-difenyletanu s destilačním rozmezím 270 až 395 °C, 15 až 25 hmotnostními díly oligomerů etylenu a propylenu, přičemž tato složka je charakterizována rozpětím teploty varu 320 až 365 °C, kinematickou viskozitou při +20 °C 9,5 až 12,7 mm².s⁻¹, specifickou hmotností 977 až 985 kg/m³ a teplotou tuhnutí pod -40 °C, a je aditivována až 1 hmotnostním dílem přísady s antikoročním a antioxidačním účinkem.