



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105339458 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201480037011. 5

F24J 2/24(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 07. 16

(30) 优先权数据

2013-160506 2013. 08. 01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/068949 2014. 07. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/016073 JA 2015. 02. 05

(71) 申请人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 川口贵广 高嶋务

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C09K 5/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

热介质组合物

(57) 摘要

提供在 20℃左右的常温下成为液态、耐热性优异的热介质组合物。本发明的热介质组合物的特征在于,按以下比率包含 5~40 质量%的联苯、10~70 质量%的二苯醚、5~30 质量%的二苯并呋喃、5~30 质量%的萘。

1. 一种热介质组合物,其特征在于,按以下比率包含 5 ~ 40 质量%的联苯、10 ~ 70 质量%的二苯醚、5 ~ 30 质量%的二苯并呋喃、5 ~ 30 质量%的萘。

2. 根据权利要求 1 所述的热介质组合物,其特征在于,按以下比率包含 5 ~ 30 质量%的联苯、10 ~ 70 质量%的二苯醚、5 ~ 25 质量%的二苯并呋喃、5 ~ 25 质量%的萘。

3. 根据权利要求 1 所述的热介质组合物,其特征在于,按以下比率包含 5 ~ 30 质量%的联苯、10 ~ 60 质量%的二苯醚、5 ~ 25 质量%的二苯并呋喃、5 ~ 25 质量%的萘。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中的任一项所述的热介质组合物,其特征在于,其仅由联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘组成。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的热介质组合物,其特征在于,其被用于太阳能发电。

热介质组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热介质组合物。

背景技术

[0002] 热介质被广泛用于高温放热反应的除热用途、或者蓄热体、太阳能发电等用途中，希望在从常温至高温的宽温度范围内具有稳定性。作为这种热介质，迄今公开了芳香族烃系热介质组合物，例如包含联苯和二苯基氧（二苯醚）的热介质组合物（例如，参照专利文献 1）。

[0003] 另外，作为在高温下的稳定性优异的热介质，提出了向二苯基氧（二苯醚）中加入了二苯并呋喃的组合物（例如，参照专利文献 2）。在专利文献 2 中，记载了该组合物中使用的二苯并呋喃的稳定化作用也可以应用于二苯醚中加入了联苯或萘等的共熔混合物。

[0004] 进而，公开了在二苯醚和二苯甲酮中以规定的比率混合选自二苯并呋喃（diphenylene oxide）和萘组成的组中的至少 1 种成分而成的热介质组合物（例如，参照专利文献 3）。专利文献 3 中公开了，可以在该热介质组合物中进一步配混联苯。

[0005] 进而另外公开了包含具有 2～5 个苯基的芳基化合物的混合物的热介质，例如联苯、二苯基氧（二苯醚）、邻三联苯和间三联苯、或联苯、萘、邻三联苯和间三联苯等四种成分混合物，其由于凝固点下降而在低温下的泵输送性优异（例如，参照专利文献 4）。另外，专利文献 4 中记载了，可以在该热介质中掺入少量的二苯并呋喃（diphenylene oxide）等。

[0006] 进而公开了包含联苯、二苯醚和二苯并呋喃的热介质组合物的耐热性优异，且由于凝固点下降而处理性也容易（例如，参照专利文献 5）。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1：美国专利第 1882809 号说明书

[0010] 专利文献 2：美国专利第 1874258 号说明书

[0011] 专利文献 3：美国专利第 H1393 号公报

[0012] 专利文献 4：日本特开平 01-261490 号公报

[0013] 专利文献 5：日本特开平 05-009465 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 近年，在太阳能发电等用途中，为了提高发电效率，能够在比现在所使用的温度更高的温度范围使用的热介质油的开发需求进一步高涨，但专利文献 1～5 中记载的以芳香族化合物作为主成分的热介质组合物，虽然在不足 400℃时，表现出足够的耐热性，但其并不是以 400℃以上的温度的使用为目的，实际上在 400℃左右使用的情况下，由于热稳定性不充分，因此难以作为更高温度范围的热介质组合物使用，或者在 20℃左右的温度（常温）下为非液态，因此处理性变困难。

[0016] 本发明是鉴于上述问题而作出的,目的在于,提供在 20℃左右的温度下成为液态、处理性容易、且耐热性优异的热介质组合物。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等发现:按规定的比率混合联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘而成的热介质组合物即使在 400℃以上热稳定性也优异,并且即使在常温、例如 20℃左右也成为液态,因此处理性也优异,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明的热介质组合物的特征在于,按以下比率包含 5~40 质量%的联苯、10~70 质量%的二苯醚、5~30 质量%的二苯并呋喃、5~30 质量%的萘。

[0020] 另外,在上述发明中,本发明的热介质组合物的特征在于,按以下比率包含 5~30 质量%的联苯、10~70 质量%的二苯醚、5~25 质量%的二苯并呋喃、5~25 质量%的萘。

[0021] 另外,在上述发明中,本发明的热介质组合物的特征在于,按以下比率包含 5~30 质量%的联苯、10~60 质量%的二苯醚、5~25 质量%的二苯并呋喃、5~25 质量%的萘。

[0022] 另外,在上述发明中,本发明的热介质组合物的特征在于,其仅由联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘组成。

[0023] 另外,在上述发明中,本发明的热介质组合物的特征在于,其被用于太阳能发电。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明的热介质组合物在 400℃以上的高温下不损失热稳定性,因此,可以长时间连续使用,并且即使在 20℃左右也成为液态,因此处理性也容易。如此,对于有机系热介质而言显示出最高的耐热温度,因此可以适宜地用于高温放热反应的除热用途、或者蓄热体、太阳能发电热介质等。

具体实施方式

[0026] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细地说明。需要说明的是,本发明不限于下述中说明的实施方式。

[0027] 本发明的热介质组合物的特征在于,按以下比率包含 5~40 质量%的联苯、10~70 质量%的二苯醚、5~30 质量%的二苯并呋喃、5~30 质量%的萘。

[0028] 本发明人等发现:以规定的配混量包含联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘的热介质组合物即使在 20℃左右的温度(常温)下也成为液态,并且在高温、例如 400℃左右下热稳定性也优异。

[0029] 本发明的热介质组合物包含 5~40 质量%、优选 5~30 质量%、更优选 10~30 质量%的联苯。联苯的含量小于 5 质量%时,其他成分的配混比率增加,结果容易凝固,在 20℃左右的温度下不形成液态。联苯的含量大于 40 质量%时,联苯的配混比率增加,同样地容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。

[0030] 本发明的热介质组合物包含 10~70 质量%、优选 10~60 质量%、更优选 20~50 质量%的二苯醚。二苯醚的含量小于 10 质量%时,其他成分的配混比率增加,结果容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。二苯醚的含量大于 70 质量%时,二苯醚的配混比率增加,同样地容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。

[0031] 本发明的热介质组合物包含 5~30 质量%、优选 5~25 质量%、更优选 5~20 质量%的二苯并呋喃。二苯并呋喃的含量小于 5 质量%时,其他成分的配混比率增加,结果

容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。大于30质量%时,二苯并呋喃的配混比率增加,同样地容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。

[0032] 本发明的热介质组合物包含5~30质量%、优选5~25质量%、更优选5~20质量%的萘。萘的含量小于5质量%时,其他成分的配混比率增加,结果容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。萘的含量大于30质量%时,萘的配混比率增加,同样地容易凝固,在常温(20℃左右)下不形成液态。

[0033] 本发明的热介质组合物优选仅由联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘组成。这是由于,通过将联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘按上述比率配混,从而热介质组合物在常温(20℃左右)下成为液态,并且400℃以上的热稳定性优异。需要说明的是,本说明书中,“仅由联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘组成”是指,不排除来自联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘的杂质。

[0034] 本发明的热介质组合物对制造方法没有特别限制,联苯一般来说利用钯催化剂以苯作为原料从而制造。使用苯制造联苯时,即使联苯中包含微量的副产的三联苯、四联苯、聚苯等也无妨。二苯醚一般通过利用沸石的苯酚2分子反应制造。即使二苯醚中包含微量副产的、二苯并呋喃苯基苯酚、二苯基苯酚等也无妨。二苯并呋喃、萘含在煤焦油等中,可以通过蒸馏而得到。即使二苯并呋喃、萘中包含微量的甲基萘、二甲基萘、茚、二苯并噻吩、茈、呋唑、苯基二苯并呋喃等也无妨。

[0035] 本发明的热介质组合物在400℃以上的高温下不损失热稳定性,可以连续使用。热介质组合物的耐热性可以通过例如430℃的热稳定性试验进行评价。热介质组合物的热稳定性试验是将热介质组合物投入能够密闭的容器内,将容器内以氮气封入,将容器内压力调整为2MPa(室温),然后将投入了热介质组合物的容器在430℃下保持96小时。热介质组合物的耐热性通过热介质组合物的分解率进行评价。

[0036] 本发明的热介质组合物中,基于热稳定性试验的分解率优选为2%以下、更优选为1.3%以下。热介质组合物的分解率可以通过气相色谱-质谱分析进行测定。通过根据以下的方法测定的分解率,可以评价热稳定性试验后生成的液体成分的比率。以下示出分析条件的一例。

[0037] 装置:HP-6890

[0038] 柱:J&W DB-1(30m×0.25mmφ)

[0039] 载气:氦气

[0040] 注入量:0.2μL

[0041] 分解率根据下式求得。

[0042] 分解率(%)=(试验后产生的峰面积的总和)/(全部峰面积的总和)×100

[0043] 本发明的热介质组合物的熔点优选为20℃以下。通过熔点为20℃,处理性变容易。优选为12℃以下,但即使为超过12℃的情况下,只要并用例如蓄热槽这样的辅助保温系统就可以没有问题地使用。

[0044] 本发明的热介质组合物作为有机系热介质表现出最高的耐热温度,因此对于高温放热反应的除热用途、或者蓄热体、太阳能发电例如聚光式的太阳能发电用的热介质等是有用的。本发明的热介质组合物例如可以作为槽式聚光方式的太阳能发电的热介质使用,所述方式使用半圆筒状的聚光镜,使太阳光集中于镜前所设置的管,对管内流动的热介质进行加热,通过加热的热介质制造蒸气进行发电。另外也可以用于如下的塔式太阳能发电,

使用平面镜,通过使太阳光集中于位处中央部设置的塔的集热器进行聚光,利用太阳光的热进行发电。需要说明的是,由于本发明的热介质组合物的沸点为 220 ~ 300℃左右,因此当在沸点以上的高温下使用时,只要进行加压使用即可。

[0045] 实施例

[0046] 以下,通过实施例对本发明的实施方式进行示例,但本发明不限于这些实施例。

[0047] 以下的实施例中,使用了以下的化合物。

[0048] 联苯 (BP、东京化成工业株式会社制纯度 99.5% 产品)

[0049] 二苯醚 (DPO、东京化成工业株式会社制纯度 99% 产品)

[0050] 二苯并呋喃 (DPNO、东京化成工业株式会社制纯度 97% 产品)

[0051] 萘 (NA、东京化成工业株式会社制纯度 98% 产品)

[0052] 二苯并噻吩 (DBTP、东京化成工业株式会社制纯度 98% 产品)

[0053] 1- 苯基萘 (1-PNA、和光纯药株式会社制纯度 97% 产品)

[0054] 邻三联苯 (o-TER、东京化成工业株式会社制纯度 99% 产品)

[0055] 间三联苯 (m-TER、东京化成工业株式会社制纯度 98% 产品)

[0056] (实施例 1)

[0057] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率 (质量%) 的方式进行配混,制备热介质组合物 1。向内径 14mm、宽度 65mm、高度 158mm 的 U 字配管填充热介质组合物 20g,在 U 型配管内封入氮气,将压力调整为 2MPa,然后在 430℃ 下进行 96 小时热稳定性试验。以目视判别试验前的热介质组合物的 12℃、20℃ 下的外观 (○ : 液态、× : 有固体成分),对于试验后的热介质组合物进行气相色谱 - 质谱分析,求出分解率 (%)。将结果示于表 1。热介质组合物 1 即使在 12℃ 下也为液态,而且热稳定性试验后的分解率为 1.2%。

[0058] (实施例 2 ~ 5)

[0059] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率 (质量%) 的方式进行配混,制备热介质组合物 2 ~ 5。使用制备的热介质组合物 2 ~ 5,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。热介质组合物 2 在 12℃ 下确认了固体成分,但热介质组合物 3 ~ 5 即使在 12℃ 下也为液态。另外,热介质组合物 2 ~ 5 的热稳定性试验后的分解率为 1.0 ~ 1.3%,可知热稳定性优异。

[0060] (比较例 1)

[0061] 以联苯和二苯并噻吩成为下述表 1 的比率 (质量%) 的方式进行配混,制备热介质组合物 6。使用制备的热介质组合物 6,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知,热介质组合物 6 在 20℃ 下不是液态。

[0062] (比较例 2)

[0063] 以联苯和 1- 苯基萘成为下述表 1 的比率 (质量%) 的方式进行配混,制备热介质组合物 7。使用制备的热介质组合物 7,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知,热介质组合物 7 在 20℃ 下为液态,但热稳定性试验后的分解率高。

[0064] (比较例 3)

[0065] 以联苯和邻三联苯成为下述表 1 的比率 (质量%) 的方式进行配混,制备热介质组合物 8。使用制备的热介质组合物 8,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知,热介质组合物 8 在 20℃ 下不是液态。

[0066] (比较例 4)

[0067] 以日本特开平 1-261490 号公报中公开的配方、即联苯、二苯醚、邻三联苯、间三联苯成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 9。使用制备的热介质组合物 9,除此之外,与实施例 1 同样地实施。将结果同样地示于表 1。分解率变为 3.9%,可知与实施例 1~5 相比热稳定性低。

[0068] (比较例 5)

[0069] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 10。使用制备的热介质组合物 10,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知联苯、二苯并呋喃和萘的配混量低于本发明的范围而二苯醚的配混量大的热介质组合物 10 在 20℃ 下不是液态。

[0070] (比较例 6)

[0071] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 11。使用制备的热介质组合物 11,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知联苯的配混量大于本发明的范围的热介质组合物 11 在 20℃ 下不是液态。

[0072] (比较例 7)

[0073] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 12。使用制备的热介质组合物 12,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知二苯并呋喃的配混量大于本发明的范围的热介质组合物 12 在 20℃ 下不是液态。

[0074] (比较例 8)

[0075] 以联苯、二苯醚、二苯并呋喃和萘成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 13。使用制备的热介质组合物 13,除此之外,与实施例 1 同样地进行试验。将结果同样地示于表 1。可知萘的配混量大于本发明的范围的热介质组合物 13 在 20℃ 下不是液态。

[0076] (比较例 9)

[0077] 以美国专利第 1874258 号公报中公开的配方、即二苯醚、二苯并呋喃成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 14。使用制备的热介质组合物 14,除此之外,与实施例 1 同样地实施。将结果同样地示于表 1。可知,美国专利第 1874258 号公报中公开的热介质组合物 14 在 20℃ 下不是液态。

[0078] (比较例 10)

[0079] 以日本特开平 05-009465 号公报中公开的配方、即联苯、二苯醚、二苯并呋喃成为下述表 1 的比率(质量%)的方式进行配混,制备热介质组合物 15。使用制备的热介质组合物 15,除此之外,与实施例 1 同样地实施。将结果同样地示于表 1。可知,日本特开平 05-009465 号公报中公开的热介质组合物 14 在 20℃ 下不是液态。

[0080] [表 1]

[0081]

(表1)

	BP	DPO	DPNO	NA	DBTP	1-PNA	o-TER	m-TER	分解率 %	外观	
										12°C	20°C
实施例 1	26.2	36.6	18.3	18.9					1.2	○	○
实施例 2	33.5	14.6	26.6	25.3					1.0	×	○
实施例 3	19.5	60.5	5.0	15.0					1.3	○	○
实施例 4	25.0	35.0	20.0	20.0					1.3	○	○
实施例 5	26.5	53.0	10.7	9.8					1.3	○	○
比较例 1	26.5				73.5				2.1	×	×
比较例 2	26.5					73.5			4.7	×	○
比较例 3	26.5						73.5		1.5	×	×
比较例 4	15.9	44.1					30.0	10.0	3.9	○	○
比较例 5	4.6	86.7	4.0	4.6					-	×	×
比较例 6	42.0	20.0	20.0	18.0					-	×	×
比较例 7	20.0	25.0	35.0	20.0					-	×	×
比较例 8	30.0	20.0	15.0	35.0					-	×	×
比较例 9		70.0	30.0						-	×	×
比较例 10	32.0	48.0	20.0						1.5	×	×

[0082] 产业上的可利用性

[0083] 本发明的热介质组合物可以在更高温下连续使用,因此适用于高温放热反应的除热用途、或者蓄热体、太阳能发电等。通过将本发明的热介质组合物用于前述领域,可以使

长寿命化、发电效率的提高变为可能,可以降低运行成本。