



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01810395.2

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1200989C

[22] 申请日 2001.3.27 [21] 申请号 01810395.2

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 29 [33] FR [31] 00/03944

[86] 国际申请 PCT/FR2001/000930 2001.3.27

[87] 国际公布 WO2001/072924 法 2001.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.29

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 R·科曼多伊尔

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 罗才希

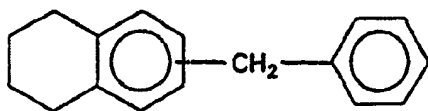
权利要求书 6 页 说明书 16 页 附图 8 页

[54] 发明名称 具有改善了热稳定性的基于多苯基
甲烷的传热流体

[57] 摘要

本发明涉及的传热流体含有单苄基 - 1, 2, 3, 4 - 四氢化萘或者单苄基 - 1, 2, 3, 4 - 四氢化萘和多苄基 - 1, 2, 3, 4 - 四氢化萘的混合物, 和/或部分加氢的多苯基化合物和至少一种多苯基甲烷组合物的混合物。

1. 一种传热流体，其特征在于，它含有至少一种如下通式 (Y) 的异构体混合物

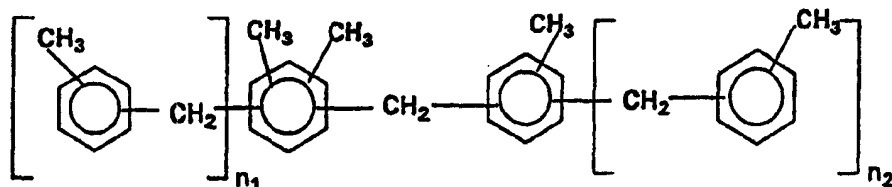


(Y)

5

和/或部分加氢的多苯基化合物混合物，以及至少一种选自下面的多苯基甲烷组合物：

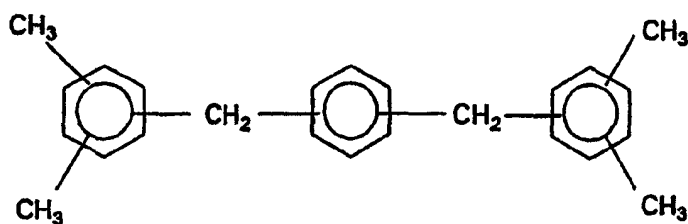
—含有通式 (A) 产物和通式 (B) 产物混合物的组合物 (I)：



(A)

10

其中 n_1 和 $n_2=0$ 或 1，其包括 $n_1+n_2=0$ 时的化合物 (A) 和 $n_1+n_2=1$ 时的化合物 (B)，

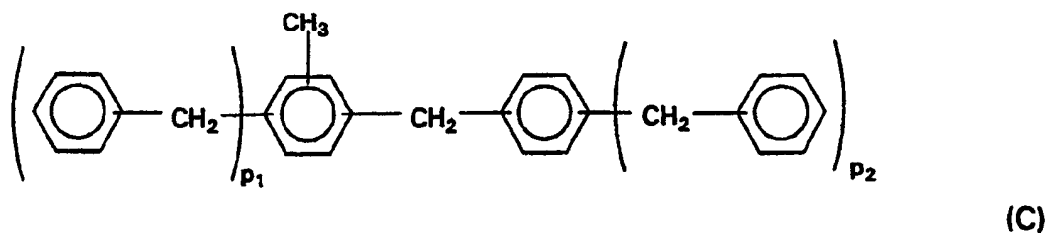


(B)

15

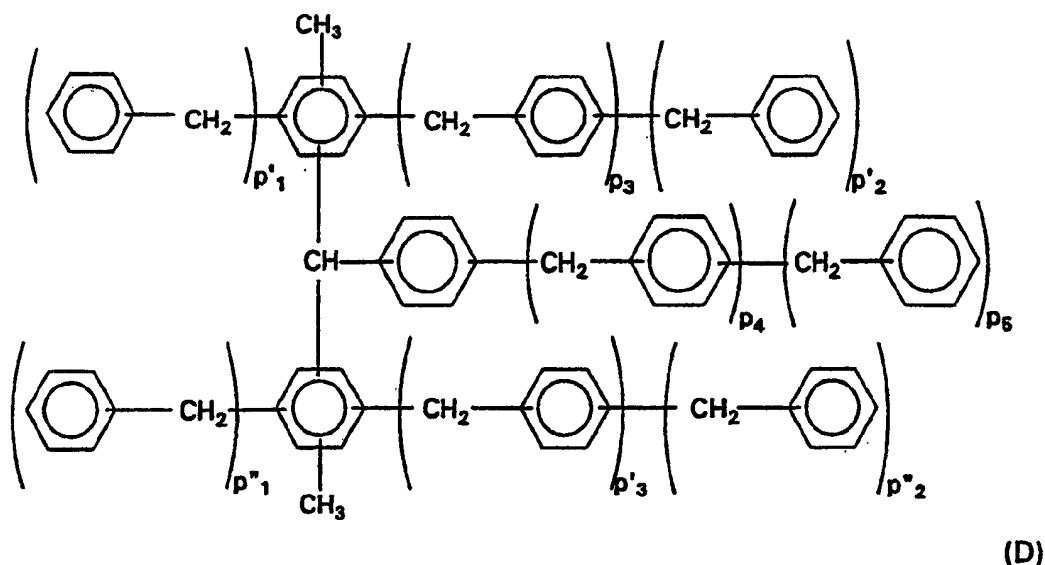
—组合物 (II) 包括两种产物 (C) 和 (D) 的混合物，其中：

◆产物 (C) 是如下通式异构体的混合物：



其 p_1 和 $p_2=0$ 、1 或 2, 条件是 $p_1+p_2 \leq 3$,

◆产物 (D) 是如下通式异构体的混合物:



5

其中, p'_1 、 p''_1 和 $p_4=0$ 、1 或 2,

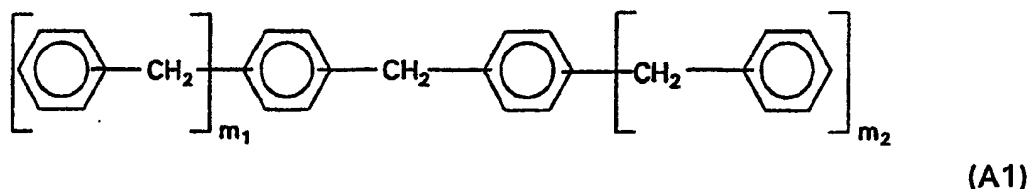
p'_2 、 p''_2 、 p_3 、 p'_3 和 $p_5=0$ 或 1,

条件是 $p'_1+p''_1+p'_2+p''_2+p_3+p'_3+p_4+p_5 \leq 2$ 。

—组合物 (III) 包括两种化合物 (A1) 和 (A2) 的混合物:

10

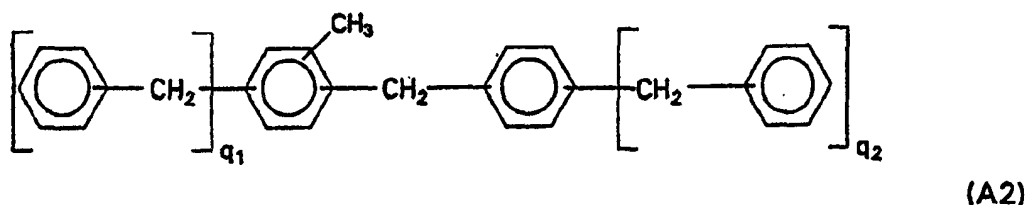
◆化合物 (A1) 是如下通式异构体的混合物:



其中, m_1 和 $m_2=0$ 、1 或 2, 条件是 $m_1+m_2 \leq 3$,

◆化合物 (A2) 是如下通式异构体的混合物:

15

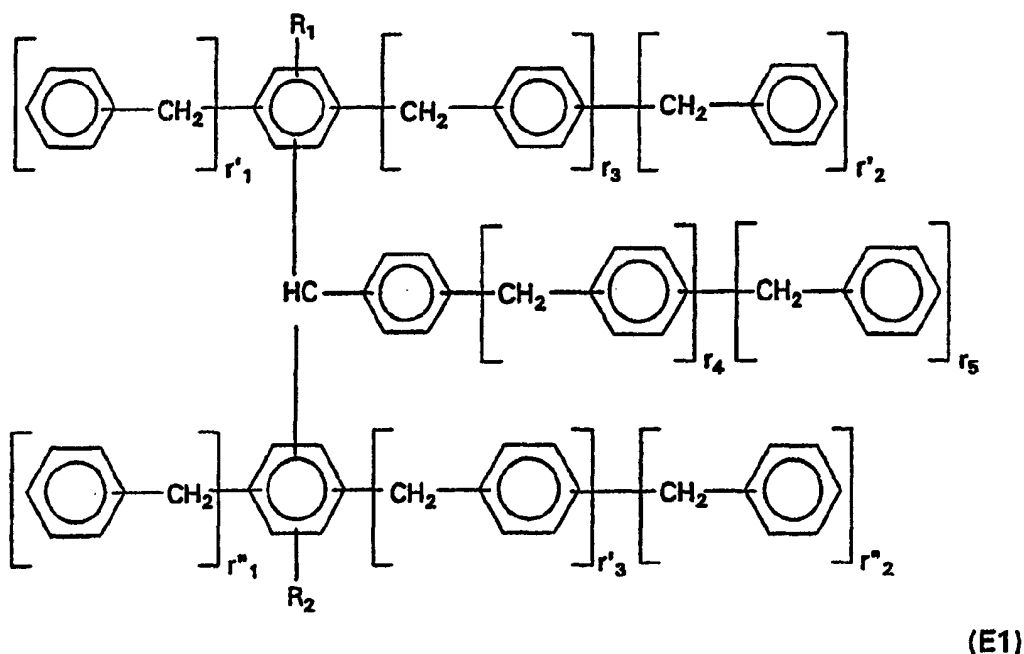


其中, q_1 和 $q_2=0$ 、1 或 2, 条件是 $q_1+q_2 \leq 3$,

而且化合物 (A1) 和 (A2) 中至少一个含有具有 3 个苯环的异构体,

—组合物 (IV) 包括两种化合物 (A1) 和 (A2), 至少一种化合物选自下面 (E1)、(E2) 或 (E3) 的化合物:

◆ (E1) 是如下通式的一种异构体或异构体的混合物:



其中 $r'1$ 、 $r''1$ 和 $r4=0$ 、1 或 2,

$r'2$ 、 $r''2$ 、 $r3$ 、 $r'3$ 和 $r5=0$ 或 1,

条件是 $r'1+r''1+r'2+r''2+r'3+r4+r5$ 小于或等于 2.

R_1 和 R_2 表示氢原子.

(E2) 是与 (E1) 相同通式的一种异构体或异构体的混合物, 只是 R_1 和 R_2 表示甲基, 而且系数 r 被 s 代替并具有同样的意义.

(E3) 是与 (E1) 相同通式的一种异构体或异构体的混合物, 只

是 R_1 和 R_2 不同, 表示氢原子或甲基, 而且系数 r 被系数 t 代替, 并表示同样的意义。

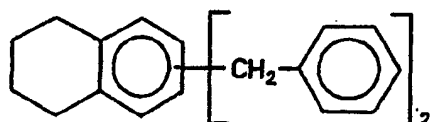
2. 如权利要求 1 的传热流体, 其特征在于, 该多苯基甲烷组合物 (I) 中具有 2~3 个芳香环的化合物的重量含量高于 99%, 即通式 (A) 的化合物, 其中 $n_1+n_2=0$ 和 $n_1+n_2=1$ 。

3. 如权利要求 1 的传热流体, 其特征在于, 该多苯基甲烷组合物 (II) 主要由 95~98wt% 的其中 $p_1+p_2=1$ 的通式 (C) 化合物-二苄基甲苯的异构体和 2~5wt% 的二甲苯基苯基甲烷组成。

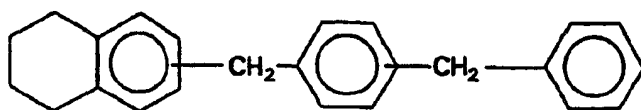
4. 如权利要求 1 的传热流体, 其特征在于, 该多苯基甲烷组合物 (II) 含有至少 70wt% 的其中 $p_1=p_2=0$ 的通式 (C) 化合物-苄基甲苯异构体混合物, 至少 20wt% 的其中 $p_1+p_2=1$ 的通式 (C) 化合物-二苄基甲苯异构体的混合物和二甲苯基苯基甲烷。

5. 如权利要求 1 的传热流体, 其特征还在于, (Y) 存在于如下化合物 (Y1) 和 (Y2) 的混合物中:

◆ (Y1) 是如下通式的 (Y) 单苄基化的化合物的混合物:

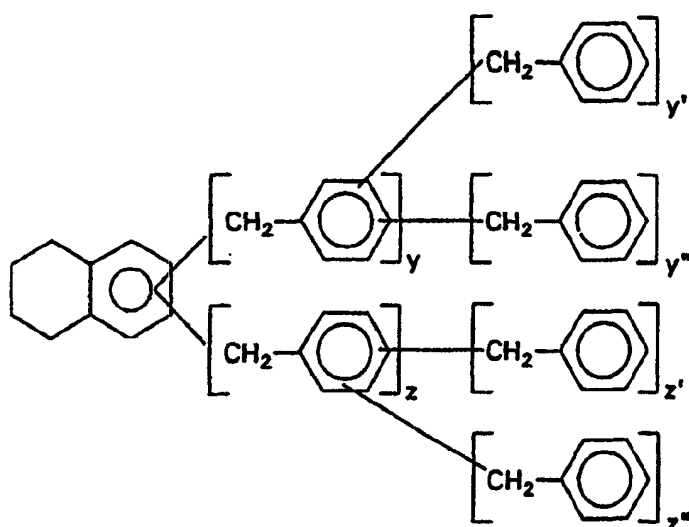


和



(Y1)

◆ (Y2) 是如下通式的 (Y1) 单苄基化或多苄基化的化合物的混合物:



(Y2)

其中, y 和 $z=0, 1$ 或 2 ; $y', y'', z', z''=0$ 或 1 , 条件是 $y+z$ 绝不等于 0 , $y'+y''+z'+z'' \geq 1$ 以及 $y+z+y'+y''+z'+z'' \geq 3$ 。

6. 如权利要求 5 的传热流体, 其特征不在于, 在所述通式 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 化合物的混合物中, 所述化合物具有如下的重量比:

- 通式 (Y) 的化合物占 $60 \sim 90\%$,
- 通式 (Y1) 的化合物占 $9 \sim 35\%$,
- 通式 (Y2) 的化合物占 $0.1 \sim 10\%$ 。

7. 如权利要求 6 的传热流体, 其特征不在于, 通式 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 化合物的混合物含有:

- $80\text{wt}\%$ 的通式 (Y) 化合物;
- $19\text{wt}\%$ 的通式 (Y1) 化合物;
- $1\text{wt}\%$ 的通式 (Y2) 化合物, 其中 $y+z+y'+y''+z'+z''=3$ 。

8. 如权利要求 1~7 中任意一项的传热流体, 其特征不在于, 它含有至少 $50\text{wt}\%$ 的至少一种多苯基甲烷组合物 (I)、(II)、(III) 或 (IV)。

9. 如权利要求 8 的传热流体, 其特征不在于, 它含有至少 $75\text{wt}\%$ 的至少一种多苯基甲烷组合物 (I)、(II)、(III) 或 (IV)。

10. 如权利要求 8 的传热流体, 其特征不在于, 补充到 $100\text{wt}\%$ 的化合物包括通式 (Y) 异构体混合物, 或者化合物 (Y)、(Y1) 和 (Y2)

的混合物，或部分加氢的多苯基化合物。

11. 如权利要求 9 的传热流体，其特征在于，补充到 100wt% 的化合物包括通式 (Y) 异构体混合物，或者化合物 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 的混合物，或部分加氢的多苯基化合物。

- 5 12. 如权利要求 5~7 的化合物 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 的制备方法，其特征在于，在无机卤化物存在下和在 30~150℃ 的温度下使苺基氯与过量摩尔的 1, 2, 3, 4-四氢化萘反应。

- 10 13. 如权利要求 12 的方法，其特征在于，在除去过量摩尔的 1, 2, 3, 4-四氢化萘以后，再除去过量的无机卤化物，然后进行减压分馏。

14. 如权利要求 12 或 13 的方法，其特征在于，无机卤化物是 FeCl_3 。

具有改善了热稳定性的基 于多苯基甲烷的传热流体

5 本发明涉及具有改善了热稳定性的基于多苯基甲烷的传热流体或传热剂，更具体涉及在高温下使用的含有至少一种多苯基甲烷组合物和至少一种苺基-1, 2, 3, 4-四氢化萘异构体混合物和/或部分加氢的多苯基化合物组合物的传热剂。

传热剂在化工操作中普遍用来保证对温度进行严格的控制，它应该
10 具有一定的多种物理-化学特性。

比如，要用在很宽温度范围，即从-30℃到+400℃的传热剂，除了能够良好地导热以外，还应该在大气压下具有高沸点、良好的热稳定性，在很宽的温度范围内，即使在低温下，特别当其使用时应具有很小的粘度、对设备的材料有很小的腐蚀倾向、对氧化的敏感性小等。
15 在其泄漏时它给环境带来的危险性和火灾的危险性还应该要小。

在所有这些判断的依据中，热稳定性是一个决定性的标准，是传热剂的制造者和生产商都关心的事情。

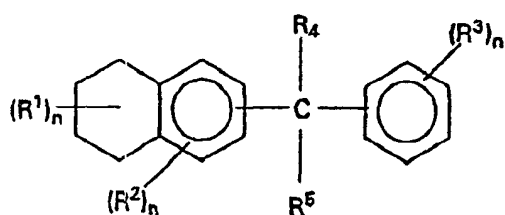
一般说来，当传热剂降解时，会同时形成挥发性产物和重产物，前者会降低传热流体的闪点，而后者增大了粘度并因此而降低了传热系
20 数。

有许多出版物提出过趋于总体上满足上述标准的化合物，但特别在常压下和在环境温度到 350℃的温度范围内可以使用的化合物的范围是有限的。

在 Commandeur 等人的题为《新一类高性能热流体》(Une nouvelle
25 famille de fluides thermique hautes performances) (Inf. Chimie, No. 376, 1996, p93~96) 和在《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie) 第4版，第12卷，第993~1006页中列出了主要的可商购传热流体。

作为对此类产品的说明，我们特别举出二苺基甲苺异构体的混合
30 物、部分加氢的联三苺、苺的烷基化物、联苺混合物和二苺醚。

Furukawa Y. 及其同事在 1974 年 10 月 7 日公布的 JP 74 105781 专利申请中叙述了主要由如下通式的化合物组成的传热流体：



(II)

其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 选自氢原子和低级烷基, 比如 CH_3 , n 等于 1 或 2。

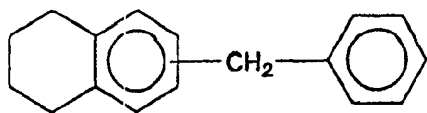
- 5 在最高等于 340°C 的温度下, 在氮气压力下评价了此类产物的热稳定性。

比如, 在 340°C 和 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 的氮气压力下对 1-苯基-1-(5, 6, 7, 8-四氢-2-萘基) 乙烷 (通式 (I)), 其中 $R^1=R^2=R^3=R^4=\text{H}$, $R^5=\text{CH}_3$, $n=1$) 测试了 14 天, 其闪点、粘度和颜色没有显示出任何变化。

- 10 在国际专利申请 W0 98/50483 中, 为了改善其热稳定性, 将由 Dow Chemical 公司以商品名 Dowtherm RP 商品化的 1, 2, 3, 4-四氢-5-(1-苯乙基) 萘和 1, 2, 3, 4-四氢-6-(1-苯乙基) 萘的混合物和其它传热流体一起使用。

- 15 现在本申请人已经发现了具有改善了热稳定性的传热流体, 该传热流体基于多苺基甲烷, 可以在高温下, 最高等于 370°C , 优选在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 之间, 在等于或高于大气压的压力下使用, 它完全满足前面叙述的各项标准。

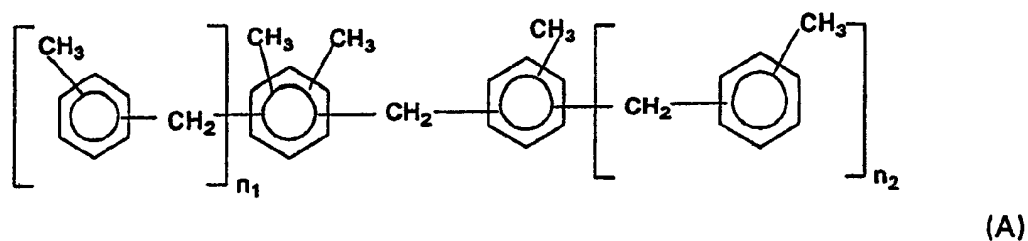
- 20 因此, 本发明的一个目的就是一种传热流体或者说传热剂, 该传热剂可在最高等于 370°C , 优选在 $320\sim 360^\circ\text{C}$ 下使用, 该传热剂的特征在于, 它含有至少一种如下通式 (Y) 的异构体混合物



(Y)

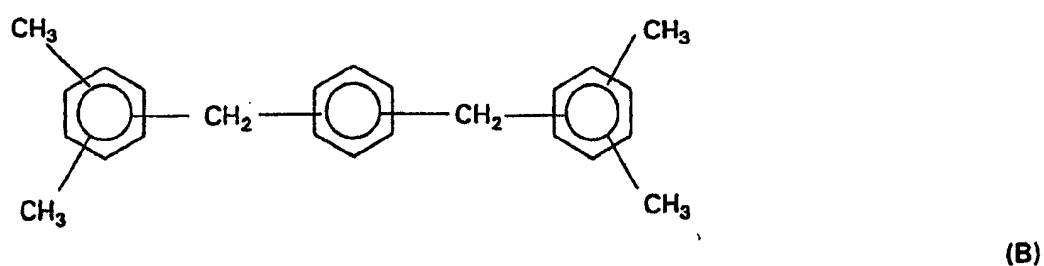
和/或部分加氢的多苺基化合物 (polyphényles) 的混合物和至少一种选自下面的多苺基甲烷组合物:

- 25 —含有通式 (A) 产物和通式 (B) 产物混合物的组合物 (I):



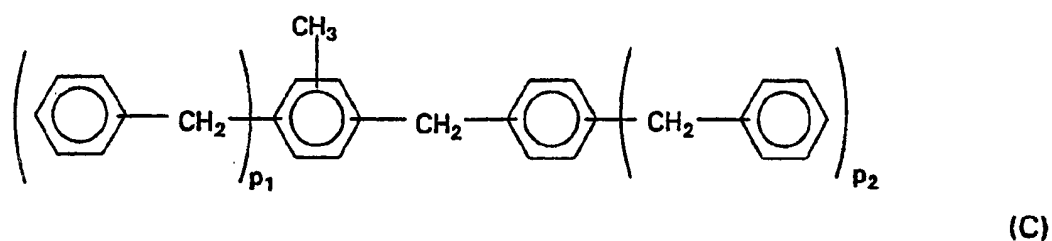
其中 n_1 和 $n_2=0$ 或 1, 其包括比如 $n_1+n_2=0$ 的化合物 (A) 和比如 $n_1+n_2=1$ 的化合物 (B),

5



—组合物 (II) 包括两种产物 (C) 和 (D) 的混合物, 其中:

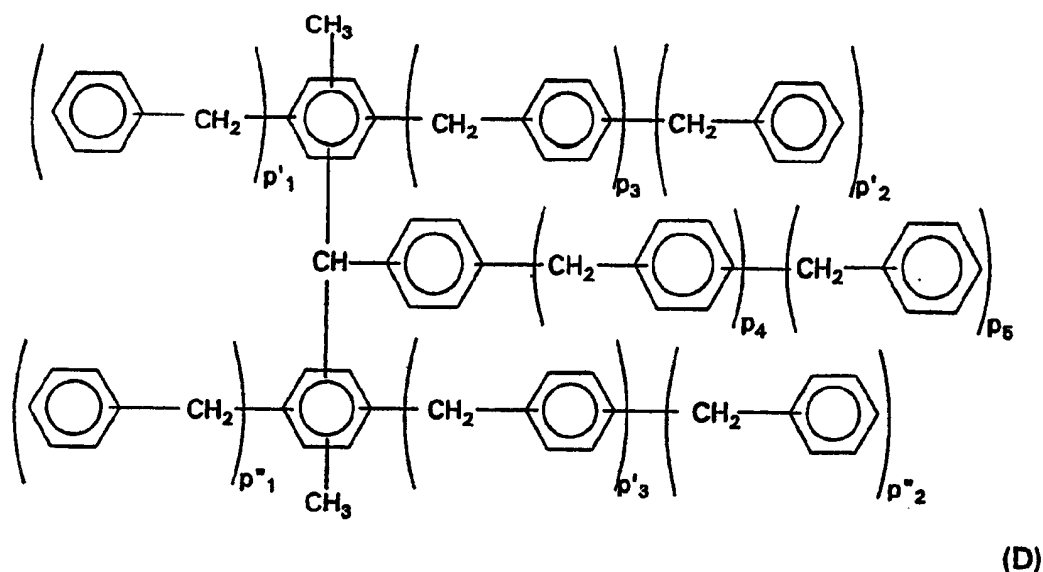
◆化合物 (C) 是如下通式异构体的混合物:



10

其中 p_1 和 $p_2=0, 1$ 或 2, 条件是 $p_1+p_2 \leq 3$, 以及

◆化合物 (D) 是如下通式异构体的混合物:



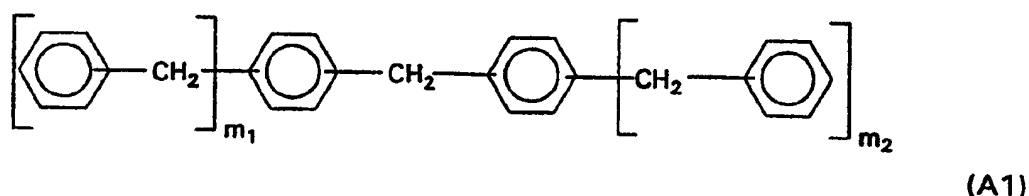
其中, p'_{11} 、 p''_{11} 和 $p_4=0$ 、1 或 2,

p'_{12} 、 p''_{12} 、 p_3 、 p'_{13} 和 $p_5=0$ 或 1,

条件是 $p'_{11}+p''_{11}+p'_{12}+p''_{12}+p_3+p'_{13}+p_4+p_5 \leq 2$ 。

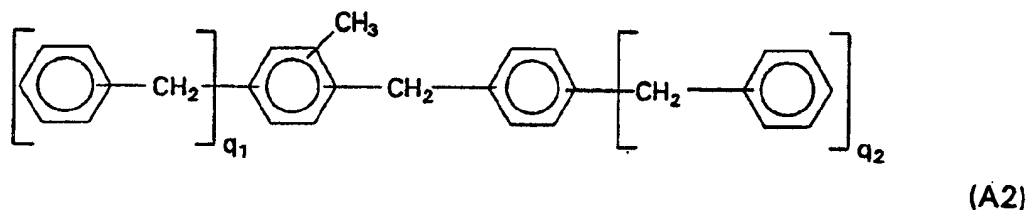
5 一组合物 (III) 包括两种产物 (A1) 和 (A2) 的混合物, 如:

◆化合物 (A1) 是如下通式异构体的混合物:



其中, m_1 和 $m_2=0$ 、1 或 2, 条件里 $m_1+m_2 \leq 3$,

10 ◆化合物 (A2) 是如下通式异构体的混合物:



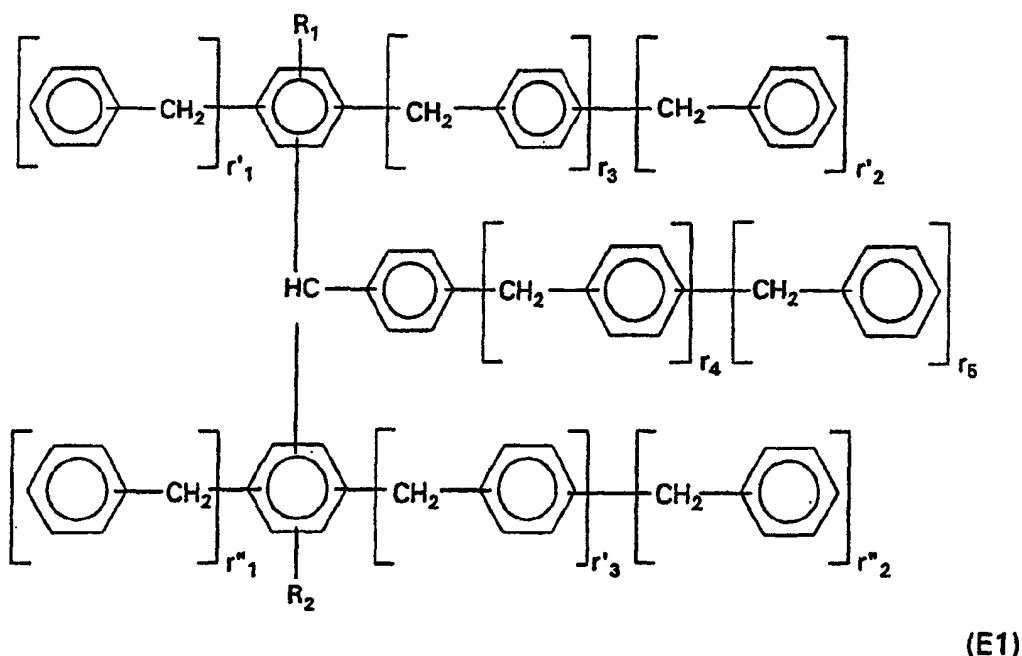
其中, q_1 和 $q_2=0$ 、1 或 2, 条件是 $q_1+q_2 \leq 3$,

而且化合物 (A1) 和 (A2) 中至少一个含有具有 3 个苯环的异构体。

15 一组合物 (IV) 包括两种化合物 (A1) 和 (A2), 至少一种化合

物选自下面 (E1)、(E2) 或 (E3) 的化合物:

◆ (E1) 是如下通式的一种异构体或异构体的混合物:



5 其中 r'_1 、 r''_1 和 $r_4=0$ 、1 或 2,

r'_2 、 r''_2 、 r_3 、 r'_3 和 $r_5=0$ 或 1,

条件是 $r'_1+r''_1+r'_2+r''_2+r'_3+r_4+r_5$ 小于或等于 2。

R_1 和 R_2 表示氢原子。

(E2) 是与 (E1) 相同通式的一种异构体或异构体的混合物, 只是
10 R_1 和 R_2 表示甲基, 而且系数 r 被 s 代替并具有同样的意义。

(E3) 是与 (E1) 相同通式的一种异构体或异构体的混合物, 只是
 R_1 和 R_2 不同, 表示氢原子或甲基, 而且系数 r 被系数 t 代替, 并表示同样的意义。

按照本发明, 组合物 (I) 可含有具有两个环的化合物 (A), 如甲
15 基苄基二甲苯和具有 3 个环的化合物 (A), 比如二(甲基苄基)二甲苯。
此具有 3 个环的化合物 (A) 可以是比如 $n_1=1$ 和 $n_2=0$ 的化合物、 $n_1=0$
和 $n_2=1$ 的化合物或者这两种化合物的混合物。多芳基烷烃组合物也可以含有比如 $n_1=1$ 和 $n_2=1$ 的化合物。

作为可在本发明中使用的组合物 (I) 的说明, 可以举出 Elf Atochem
20 S. A. 公司以商品名 Jarytherm AX 320 销售的多苯基甲烷组合物, 其

具有芳香族 2 环和 3 环的化合物的重量含量高于 99%。

作为可在本发明中使用的组合物 (II) 的说明, 可以举出 Elf Atochem S.A. 公司以商品名 Jarytherm BT06 销售的多芳基烷组合物, 它含有至少 70wt% 的苄基甲苯异构体混合物 (化合物 (C), $p_1=p_2=0$)、
5 至少 20wt% 的二苄基甲苯异构体 (化合物 (C), $p_1=1$, $p_2=0$, 或 $p_1=0$ 和 $p_2=1$) 和二甲苯基苯基甲烷 (化合物 (D), $p'_1+p''_1+p'_2+p''_2+p_3+p'_3+p_4+p_5=0$)、Elf Atochem S.A. 公司以商品名 Jarytherm DBT 销售的多苯基甲烷组合物, 它主要含有 95~98wt% 的二苄基甲苯异构体 (化合物 (C), $p_1+p_2=1$) 和 2~5wt% 的二甲苯基苯基甲烷。
10

这些组合物可以通过在专利 EP 136,230-B1、EP 299,867-B1、EP 384,818-B1 和 EP 500,435-B1 中叙述的方法得到, 这些方法包括将甲苯或二甲苯氯化, 然后与甲苯, 或者与二甲苯 (异构体混合物), 或者与甲苯和二甲苯的混合物, 或者与苯, 或者与苯和甲苯的混合物进行 Friedel-Crafts 型缩合反应。反应结束时, 通过蒸馏直接除去一种
15 或多种未转化的反应物, 然后将粗产物进行如在专利 EP 306398-B1 中叙述的脱氯处理。

比如, 组合物 (III) 可以通过在专利 EP 136230-B1 中叙述的方法得到, 此方法包括在第一步, 在 50~110℃ 的温度下, 在自由基引发剂存在下通过自离基反应使氯与甲苯反应, 然后在第二步, 在 50~100℃ 的温度下, 在 FeCl_3 存在下, 使第一步的反应产物与甲苯缩合。
20

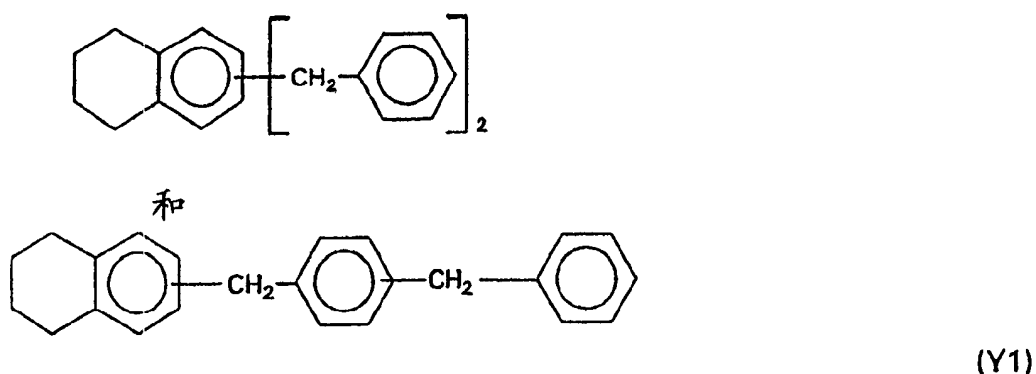
组合物 (I) 可以按照在专利 EP 050435-B1 中叙述的方法得到, 该方法包括在 FeCl_3 存在下使甲基苄基氯与二甲苯缩合。

按照本发明, 通式 (Y) 异构体混合物优选是 5-苄基-1,2,3,4-四
25 氢化萘和 6-苄基-1,2,3,4-四氢化萘的混合物。

此异构体混合物可以在 Friedel-Crafts 型催化剂如 FeCl_3 存在下使苄基氯与 1,2,3,4-四氢化萘反应而得到。

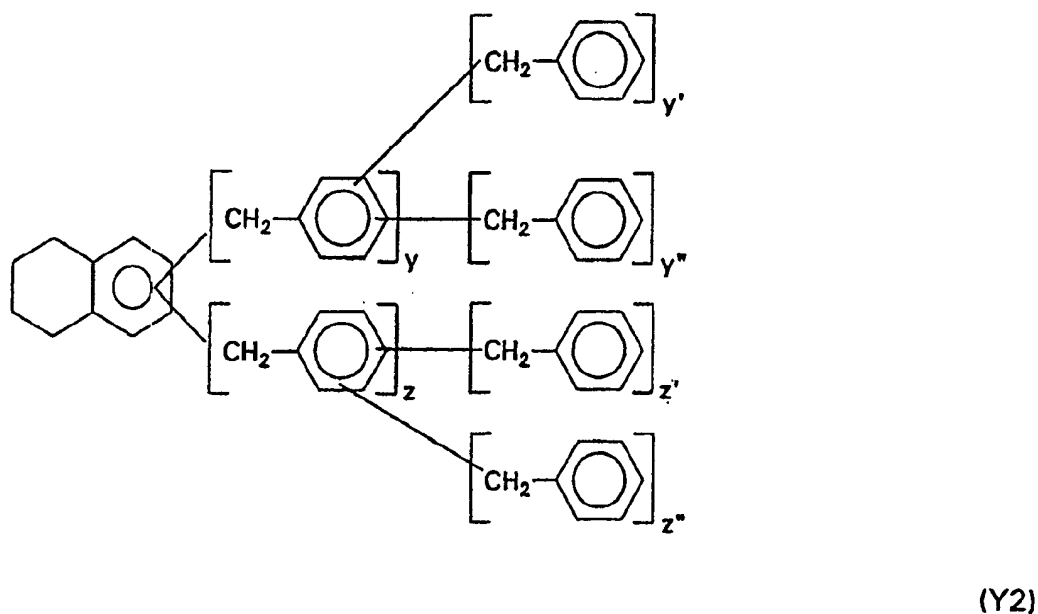
本发明还涉及基于通式 (Y) 异构体和/或部分加氢的多苯基化合物和至少一种选自组合物 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的多苯基甲烷混合物的传热流体, 其特征还在于, (Y) 存在于与如下 (Y1) 和 (Y2) 化合物的混合物中:
30

◆ (Y1) 是如下通式的 (Y) 单苄基化的化合物的混合物:



◆ (Y2) 是如下通式的 (Y1) 单苄基化或多苄基化的化合物的混合物:

5



其中, y 和 $z=0, 1$ 或 2 ; $y', y'', z', z''=0$ 或 1 , 条件是 $y+z$ 绝不等于 0 , $y'+y''+z'+z'' \geq 1$ 以及 $y+z+y'+y''+z'+z'' \geq 3$ 。

按照本发明, 在混合物 (Y) + (Y1) + (Y2) 中的化合物 (Y)、
10 (Y1) 和 (Y2) 有以下的重量比:

- 通式 (Y) 的化合物占 $60 \sim 90\%$,
- 通式 (Y1) 的化合物占 $9 \sim 35\%$,
- 通式 (Y2) 的化合物占 $0.1 \sim 10\%$ 。

通式 (Y) 的异构体混合物以及通式 (Y) 的异构体和化合物 (Y1)
15 和 (Y2) 的混合物可以按照如下的方法得到, 该方法包括在无机卤化物或还有质子酸存在下让苄基氯和过量摩尔的 $1, 2, 3, 4$ -四氢化萘反

应。

实际上此反应在 30~150℃, 优选在 50~100℃ 的温度下进行。

在无机卤化物当中可以使用氯化铁、三氯化铋、四氯化钛或氯化铝, 其相对于使用的反应物的重量含量一般是 50ppm~1%, 优选是 100ppm~0.5%。优选使用氯化铁。质子酸还可以使用比如重量浓度为 70~85% 的硫酸。也可以使用沸石和某些无机氧化物。

在蒸馏出过量的四氢化萘以后, 用各种已知的技术除去无机卤化物或质子酸, 比如在使用质子酸的情况下, 先用水洗涤, 然后干燥, 在使用无机卤化物的情况下, 如在专利 EP 306,398 B1 中所述, 用甲醇钠处理。

如此处理过的产物要进行闪蒸, 以除去极微量的来自原料或工艺中的杂质, 或者偶然来源的杂质和可能的催化剂残渣, 或者进行分馏以得到含有化合物 (Y)、(Y1) 和/或 (Y2) 的馏分。可由这些馏分制备具有确定 (Y)、(Y1) 和/或 (Y2) 含量的组合物。

通过气相色谱分析和随后在 CCl_4 介质中用四甲基硅烷作为参照物进行的质子核磁共振 (RMN) 分析能够确定在分馏的不同馏分中化合物 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 的特征及其含量。

如果使用萘的较多或较少氢化的化合物的混合物代替四氢化萘也不超出本发明的范围。这些混合物一般含有 80~90wt% 的四氢化萘, 用不同量的十氢化萘和未转化的萘补充构成至 100%。

按照本发明可以使用的部分加氢多苯基化合物是部分加氢的联苯, 比如苯基环己烷或者联三苯 (邻位、间位和对位异构体) 和较多较少加氢的联四苯 80/20 的复杂混合物。它们都可商购。

在涉及多苯基甲烷组合物的时候, 优选使用通式 (I) 或 (II) 的组合物。

通过将各种混合物简单地混合就可以得到本发明的传热流体, 也可以构思使苾基氯和甲苯 (或苾基甲苯) 和四氢化萘反应来制备此混合物。

本发明的传热流体含有至少 50wt%, 优选至少 75wt% 的至少一种多苯基甲烷 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 组合物。

补充到 100wt% 的化合物可以包括通式 (Y) 异构体混合物或者通式 (Y)、(Y1) 和 (Y2) 化合物的混合物, 或者是部分加氢的多苯基化

合物或通式(Y)异构体混合物,或者是通式(Y)、(Y1)和(Y2)化合物和部分加氢的多苯基化合物的混合物。

- 5 包括了含有通式(Y)异构体混合物或通式(Y)、(Y1)和(Y2)化合物和/或部分加氢多苯基化合物与多苯基甲烷(I)、(II)、(III)或(IV)组合物的本发明传热流体,其优点是具有比只用多苯基甲烷的组合物更好的热稳定性。

下面的实施例用于说明本发明。

实施例

1. 使用的传热剂:

- 10 □Jarytherm DBT,在下面表示为 DBT,是 Elf Atochem S.A. 公司销售的。

DBT 主要含有 95~98wt% 的二苄基甲苯异构体[化合物(C), $p_1+p_2=1$]和 2~5% 的二甲苯基苯基甲烷,在大气压下的沸点是 390℃。

- 15 □Jarytherm BT06,在下面表示为 BT06,由 Elf Atochem S.A. 公司销售,其组成已在前面叙述。

□Jarytherm AX320,在下面表示为 AX320,由 Elf Atochem S.A. 公司销售,AX320 中 2 芳香环和 3 芳香环的重量含量高于 99%。

- 20 □Dowtherm RP,在下面表示为 RP,由 Dow Chemical 公司销售,Dowtherm RP 是 1,2,3,4-四氢-5-(1-苯乙基)-萘和 1,2,3,4-四氢-6-(1-苯乙基)萘异构体的混合物,其在大气压下的沸点是 354℃。

□Therminol 66,在下面表示为 HT,由 Monsanto 公司销售,Therminol 66 是部分加氢的联三苯基化合物的混合物,其在大气压下的沸点是 359℃。

- 25 2. 制备 5-苄基-1,2,3,4-四氢化萘和 6-苄基-1,2,3,4-四氢化萘异构体混合物(在下面称为 BTHN)和通式(Y)、(Y1)和(Y2)化合物的混合物(在下面称为 PBTHN)的混合物:

- 30 在一个装有旋转搅拌器、上升冷却器、氮气注入器、温度计套管、倾注瓶和加热装置的 10L 反应器中加入 5404g(40.94mol)纯度 98.5% 的 1,2,3,4-四氢化萘。在氮气吹扫下将此化合物加热到 120℃ 并且搅拌。

然后将冷却器的出口连接到水鼓泡器上。

在反应器中加入 6.7g FeCl₃,然后在 3 小时 30 分钟中,一直在氮

气吹扫下加入 1295.4g (10.24mol) 纯度 99%的苄基氯。1, 2, 3, 4-四氢化萘/苄基氯的摩尔比等于 4。

在结束加入苄基氯时, 注意到在鼓泡器中放出和捕获的 HCl 的量是 9.14mol。

- 5 在反应介质中存在的苄基氯的重量含量是 0.74%。

在搅拌和氮气吹扫下, 在 120℃下继续反应 1 小时, 然后在 130℃下继续 1 小时。

在鼓泡器中放出和捕获的 HCl 总量等于 10.2mol。

- 10 在反应介质中苄基氯的最终含量是大约 0.02wt%。在冷却到环境温度以后和在氮气吹扫下, 把反应器的内容物(6325g)放在一个装有 50cm 高的填满玻璃圈的绝热柱(柱的效率等于大约 3 块理论塔板)的 10L 蒸馏瓶中, 此柱装在单个蒸馏头和冷却器的顶部。

在 40mmHg 的压力下通过蒸馏回收未转化的 1, 2, 3, 4-四氢化萘。

- 15 在 130~239℃的塔底温度和在蒸馏的大部分时间内为 115~118℃, 在蒸馏结束时上升为 142℃的塔顶温度下进行 4 小时的蒸馏。

回收 4200g 无色液体, 其 1, 2, 3, 4-四氢化萘的含量高于 98.5%, 可回收用于下一次操作。

- 20 蒸馏的塔底料(2105g)含有低于 0.14wt%的 1, 2, 3, 4-四氢化萘, 随后将其进行除去少量残留有机氯的操作, 此操作包括在 300℃下, 在搅拌和氮气吹扫下, 在反应器中用大约 21g 甲醇钠(与待处理物料的重量比为 1%)处理所述塔底料, 操作进行 3 小时。

在前面使用的分馏设备中将如此处理过的物料进行分馏。

- 25 回收 1400g 在 18mmHg 压力下沸点等于 218/220℃的馏分, 此馏分含有高于 98.8wt%的 6-苄基-1, 2, 3, 4-四氢化萘(65wt%)和 5-苄基-1, 2, 3, 4-四氢化萘(35wt%), 在下面表示为 BTHN。

这是一种无色的液体, 其沸点是 353℃, 在 20℃下的粘度是 21mm²/s, 氯含量=1ppm。

撤掉柱子中的填料并降低压力到 12mmHg, 继续进行蒸馏。

- 30 回收到不同的馏分, 其单、二和三苄基-1, 2, 3, 4-四氢化萘的重量含量如在下面表中所示:

表 1

馏分	重量(g)	沸点(℃)	压力(mmHg)	BTHN (%)	DBTHN (%)	TBTHN (%)
1	13.5	220~290	12	20.37	66.3	1.3
2	440	290~305	12	0.44	92.2	5.2
3	69	305~330	12	0.35	45.7	53.5
4	14	330~344	12	0.7	4	93.3

在此表 1 中:

BTHN 表示单苄基-1, 2, 3, 4-四氢化萘 (通式 (Y)), 这是 6-苄基-1, 2, 3, 4-四氢化萘 (65wt%) 和 5-苄基 1, 2, 3, 4-四氢化萘 (35wt%) 的混合物。

DBTHN 表示通式 (Y1) 的化合物。

TBTHN 表示通式 (Y2) 的化合物, 其中 $y+z+y'+y''+z'+z''=3$ 。

将 83 重量份的 BTHN 和 21 重量份的馏分 2 混合, 就得到表示为 PBTHN 的混合物, 其中含有大约 80wt% 的 BTHN、19wt% 的通式 Y1 化合物和 1wt% 的通式 Y2 化合物, 其中 $y+z+y'+y''+z'+z''=3$ 。

此混合物 PBTHN 在大气压下的沸点是 359℃, 在 20℃ 下的粘度是 38mm²/s。

3. 制备传热剂混合物:

在环境温度下, 通过在一个搅拌的玻璃反应器中简单地混合上述传热剂就得到传热剂混合物。

搅拌一直进行到得到均匀的混合物为止。

用管式粘度计测定每个得到的混合物在 20℃ 下的粘度。

制造出如下的混合物:

混合物	组成 (wt%)
1-NC	DBT75%, RP 25%
2-C	DBT75%, BTHN 25%
3-C	DBT75%, HT 25%
4-C	DBT80%, HT 20%
5-C	DBT75%, PBTHN 25%
6-C	BT06 75%, BTHN 25%
7-C	AX320 75%, BTHN 25%

NC 表示非按照本发明（比较例），C 表示按照本发明。

4. 评价传热剂热稳定性的设备和操作模式：

使用装有搅拌、测温装置和与带上升冷却器的 Dean-Starck 装置连接口的 1.6L 不锈钢反应器，此反应器与带刻度的水槽相连。

5 此反应器装有调温加热装置。

对 1kg 的传热剂或传热剂混合物进行所述传热剂或传热剂混合物的热稳定性评价，评价的方法包括在反应器中加入待评价的产物，闭合反应器，用惰性气体进行吹扫和升温到试验温度一定时间。

10 在 Dean-Starck 冷凝器底部回收冷凝物，测定其数量与时间的关系。

由带刻度水槽测定气体量。

在试验结束时，还测量反应器内容物的粘度。

5. 试验：

5.1. 下面物质热稳定性的比较评价：

15 5a—只是 DBT（对照试验），

5b—混合物 1NC（DBT/RP-75/25），

5c—混合物 2C（DBT/BTHN-75/25），

在 360℃ 下加热 500 小时。

在每次试验中，使用 1kg 产物，在 360℃ 和大气压下加热 500 小时。

20 结果显示在图 1 和图 2 中，

图 1 表示在 360℃ 下加热时每吨产品的冷凝物量（kg/t）和时间（hr）的关系。冷凝物主要是由甲苯、二甲苯和乙苯构成。

图 2 表示在 360℃ 下加热时每吨产品放出的气体（m³/t）和时间（hr）的关系。不可冷凝的气体产物主要包括 CH₄ 和 H₂，还有少量轻烃。

25 在此图 1 和图 2 上：

——◆——表示 DBT；

-----■-----表示 1NC 混合物；

——X——表示 2C 混合物。

30 图 3 表示在 20mmHg 的压力下经受热稳定性评价测试的产物的简单蒸馏曲线。

在此图 3 中：

——◆——表示在 360℃ 下加热 500 小时后的 DBT 蒸馏曲线；

-----■-----表示在 360℃ 下加热 500 小时后的 1NC 蒸馏曲线;

——▲——表示在 360℃ 下加热 500 小时后的 2C 蒸馏曲线;

可以证明,具有 2 个环和等于或多于 4 个环的歧化产物,对于 BTHN 是最少,对于 RP 是中等,而对于 DBT 是最多。

- 5 在下面的表 2 中,报道了初始粘度和在 360℃ 下加热 500 小时以后的粘度。

表 2

传热剂	在 20℃ 下的粘度 (mm ² /s)	
	初始	在 360℃ 下 500hr 后
DBT	53	104
RP	45	—
BTHN	21	—
1NC	50	57
2C	42	47

在表 3 中报道了用气相色谱测定的在 300℃ 下加热 500 小时后存在的蒽的重量百分数 (%)。蒽的 DBT 分解的“标志”。

- 10 在表 3 中还报道了在 300℃ 下加热 500 小时后的颜色。

表 3

试验	蒽含量 (%)	颜色
5a	1.46	很深的栗色
5b	0.28	深橙色
5c	0.19	淡橙色

5.2. 如下产物的热稳定性比较评价:

5a—只是 DBT (对照试验),

5d—混合物 3C (DBT/HT-75/25),

- 15 在 360℃ 下加热 500 小时。

如在试验 5.1 中进行评价。

结果报道在图 4 和图 5 中。

图 4 表示在 360℃ 下加热时冷凝物的量 (kg/t) 和时间的关系。

图 5 表示在 360℃ 下加热时放出的气体 (m³/t) 和时间的关系。

- 20 在此图 4 和图 5 中:

——◆——表示 DBT;
 ——■——表示混合物 3C。

在表 4 中报道了传热剂的颜色、其在 20℃ 下的粘度 (mm^2/s) 以及在 360℃ 下加热 500 小时以后的重量百分比 (wt%)。

5

表 4

试验	颜色	粘度 (mm^2/s)		萘含量 (%)
		初始	360℃ 500hr 后	
5a	很深栗色	53	104	1.46
5d	深栗色	57.3	76.5	0.74

5.3. 如下产物的热稳定性比较评价:

5a—只是 DBT (对照试验),

5f—混合物 5C (DBT/PBTHN-75/25),

在 360℃ 下加热 493 小时。

10

如在试验 5.1 中进行评价。

结果报道在图 6 和图 7 中。

图 6 表示在 360℃ 下加热时冷凝物的量 (kg/t) 和时间的关系。

图 7 表示在 360℃ 下加热时放出的气体 (m^3/t) 和时间的关系。

在此图 6 和图 7 中:

15

——◆——表示 DBT (5a);
 ——■——表示混合物 5C (5f)。

图 8 表示在 20mmHg 下的压力下经受热稳定性评价测试的产物的简单蒸馏曲线。

此曲线显示出,轻组分和重组分含量都低于仅有 DBT 和 DBT-RP(混合物 1NC),。

20

在此图 8 中:

——◆——表示在 360℃ 下加热 500 小时后的 DBT 蒸馏曲线;
 ——■——表示在 360℃ 下加热 500 小时后的混合物 1NC 蒸馏曲线;

25

——▲——表示在 360℃ 下加热 493 小时后的混合物 5C 蒸馏曲线;

在表 5 中报道了在 20℃ 下的粘度 (mm^2/s) 和在 360℃ 下加热 493 小时后萘的重量百分比 (%)。

表 5

试验	粘度 (mm ² /s)		萘含量 (%)
	初始	360℃ 493hr 后	
5a	54	104 (500hr 后)	1.46
5f	47	58	0.13

6. 如下产物的热稳定性比较评价:

1/6a—仅有 BT 06,

6b—混合物 6C (BT06/BTHN; 75/25),

5 2/7a—仅有 AX320,

7b—混合物 7C (AX320/BTHN; 75/25),

10 试验在 370℃ 下在装有温度计套管和气压计的 200mL 不锈钢高压釜中进行 160 小时。加入 50g 待测试的传热流体。用氮气进行吹扫, 并闭合高压釜, 然后放入电加热的砂浴中。调节温度保持传热流体的温度为 370℃。

结果报道在表 6 中。

表 6

参数 试验	6a	6b	7a	7b
<u>试验压力 (bar)</u>				
-在 370℃	5.8	6.2	13	11
-在 20℃	2	2.5	6.3	5.3
试验结束时产品外观	亮黄	浅亮黄	深橙色在 20℃ 下有许多不溶物	浅橙色在 20℃ 下有少量不溶物
<u>粘度 (mm²/s)</u>			(过滤后)	(过滤后)
-初始	6.2	8	23.5	23
-试验结束时	6.2	7.7	21	20
<u>气相色谱分析</u> (wt%)				
-带 1 环的化合物	0→2.01	0→1.19	0→3.28	0→2.4
-多于 3 个环的化合物	0.58→1.82	0.52→0.88	0.12→3.32	0.05→1.75
-蒽含量	0→0.93	0→0.22	—	—
-2,3-二甲基蒽	—	—	0→1.61 其中 20℃ 下 1% 不溶物	0→0.72 其中在 20℃ 下 1% 不溶物

在此表中，带 1 环的化合物指的是轻芳香化合物，比如甲苯、二甲苯、乙苯，而多于 3 个环的化合物是产物。

- 5 对于试验 6a/6b 的外观、带 1 个环的化合物的形成、重馏分和蒽，
和对于试验 7a/7b 的外观、带 1 个环的化合物的形成、重馏分、2,3-二甲基蒽和压力都显示出 BTHN 分别对 BT06 和 AX320 产生正面的影响。

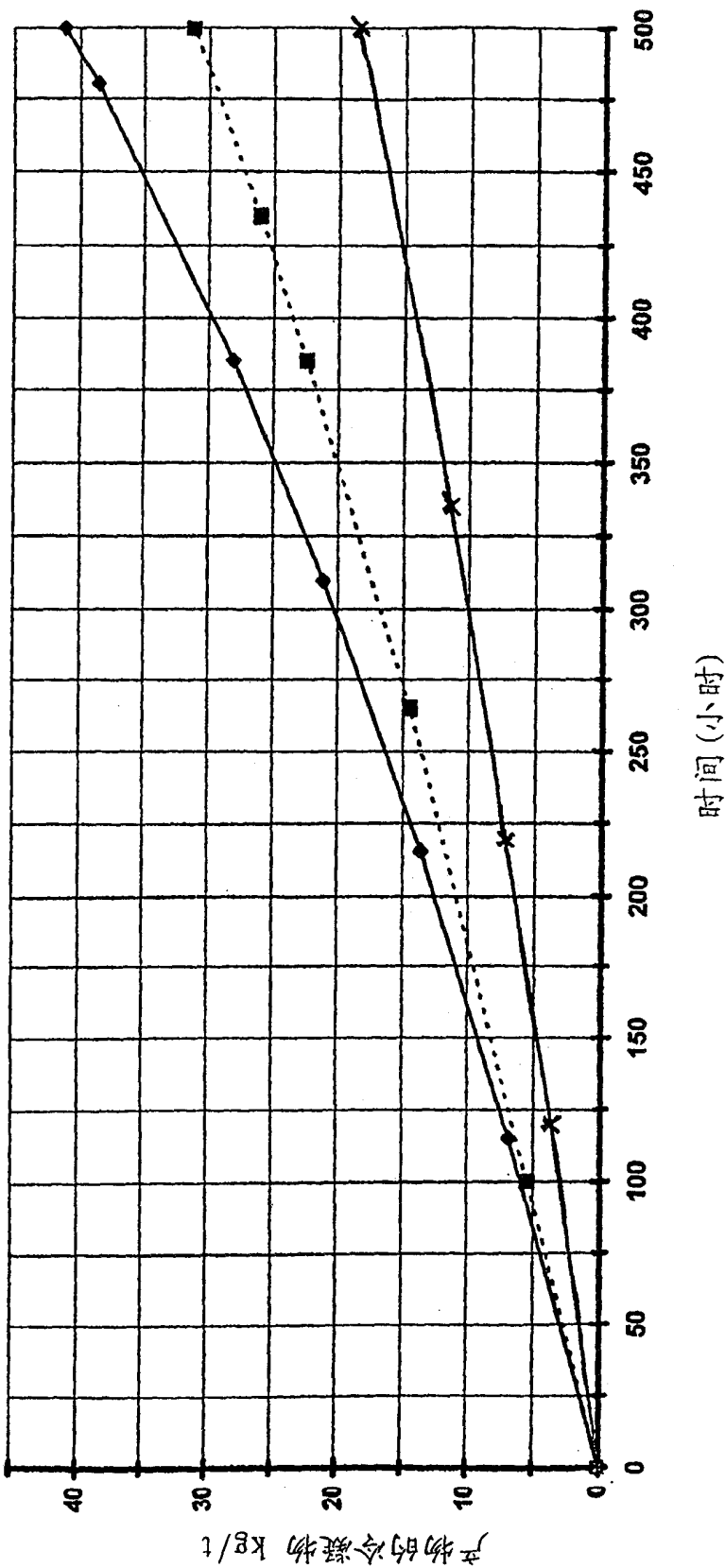


图 1

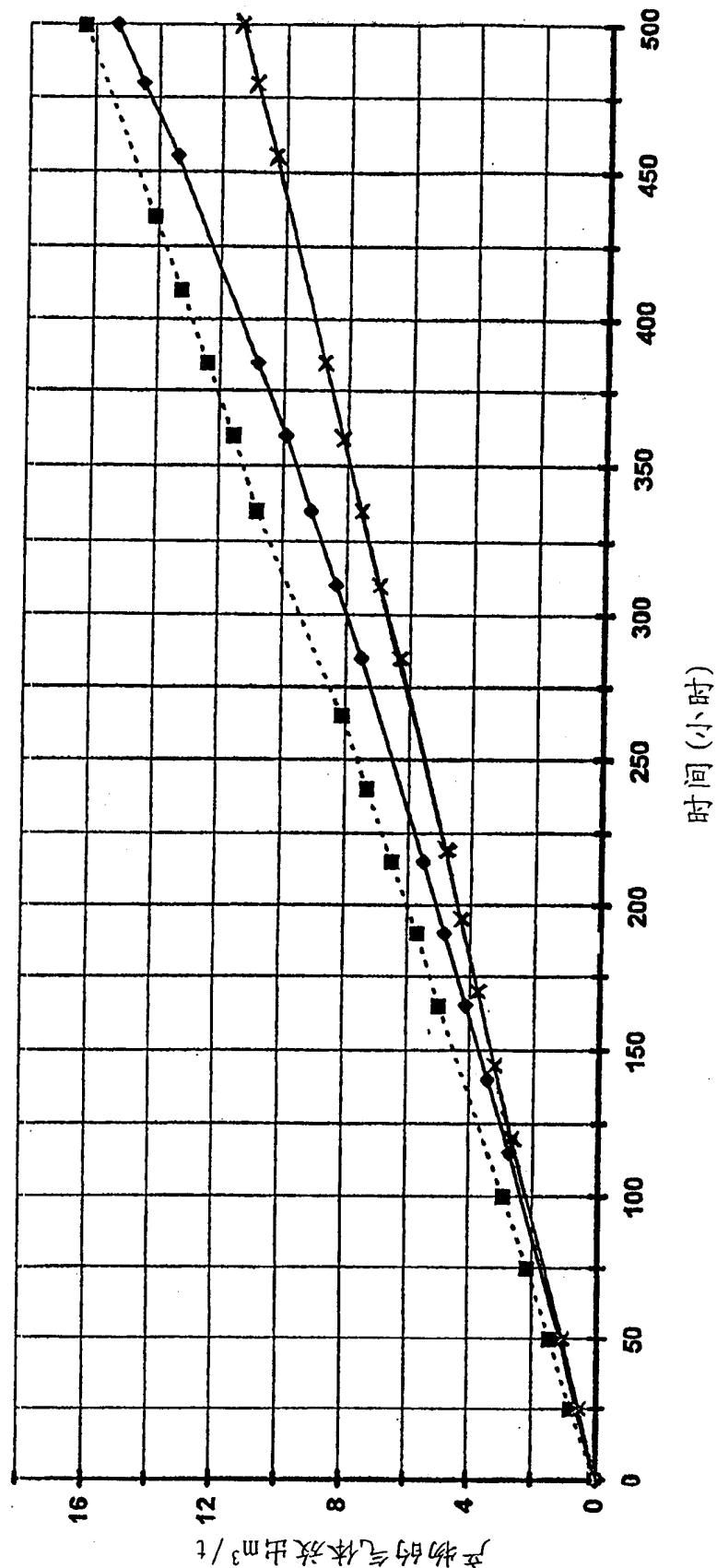


图 2

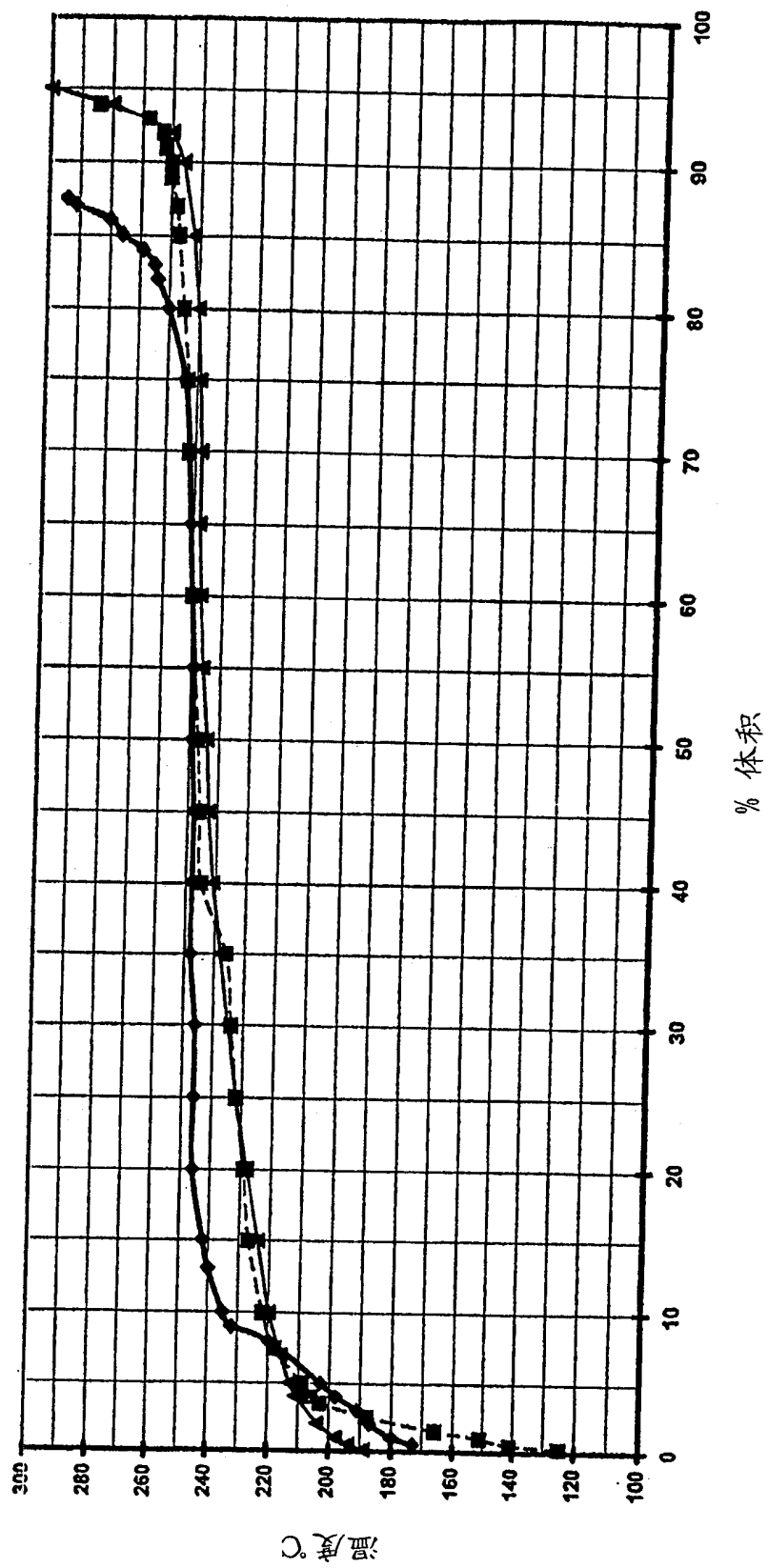


图 3

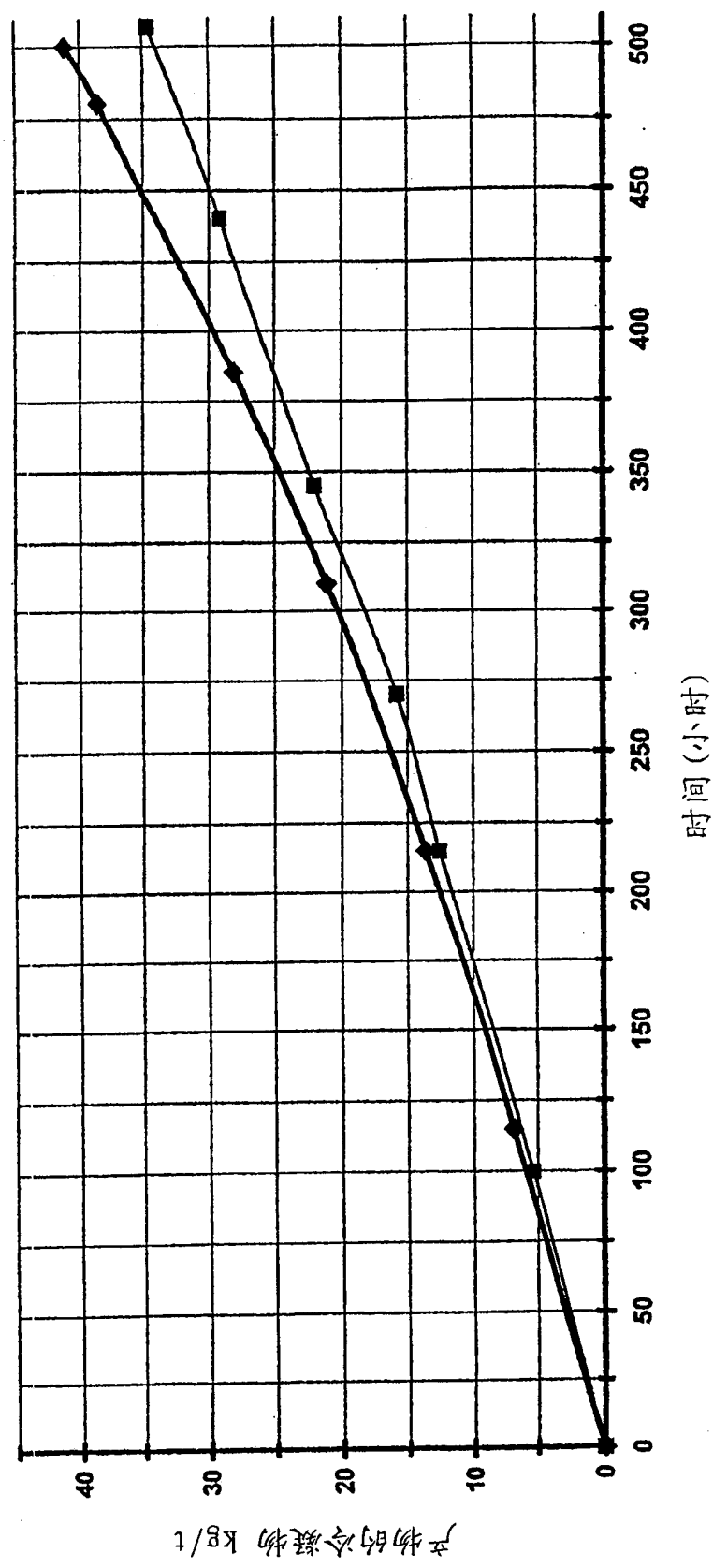


图 4

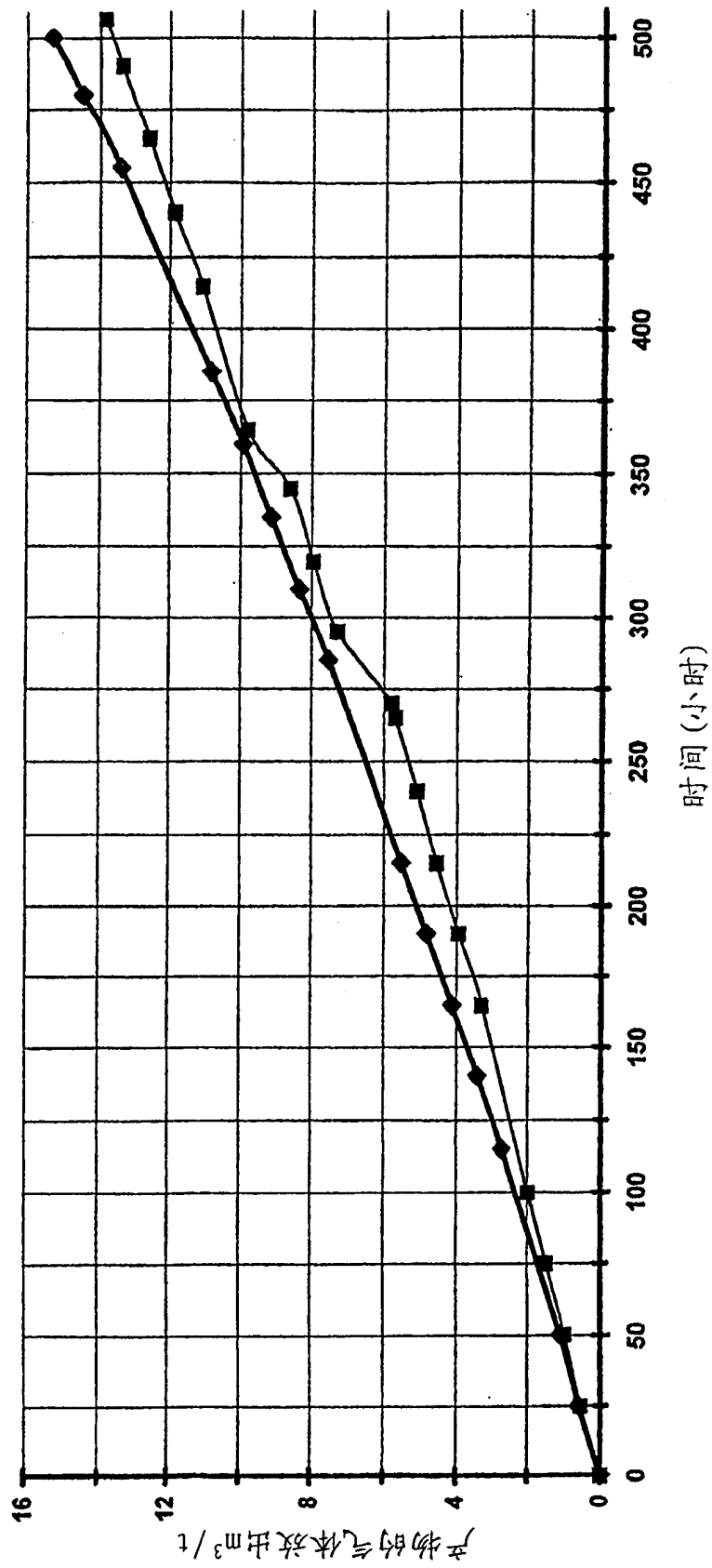


图 5

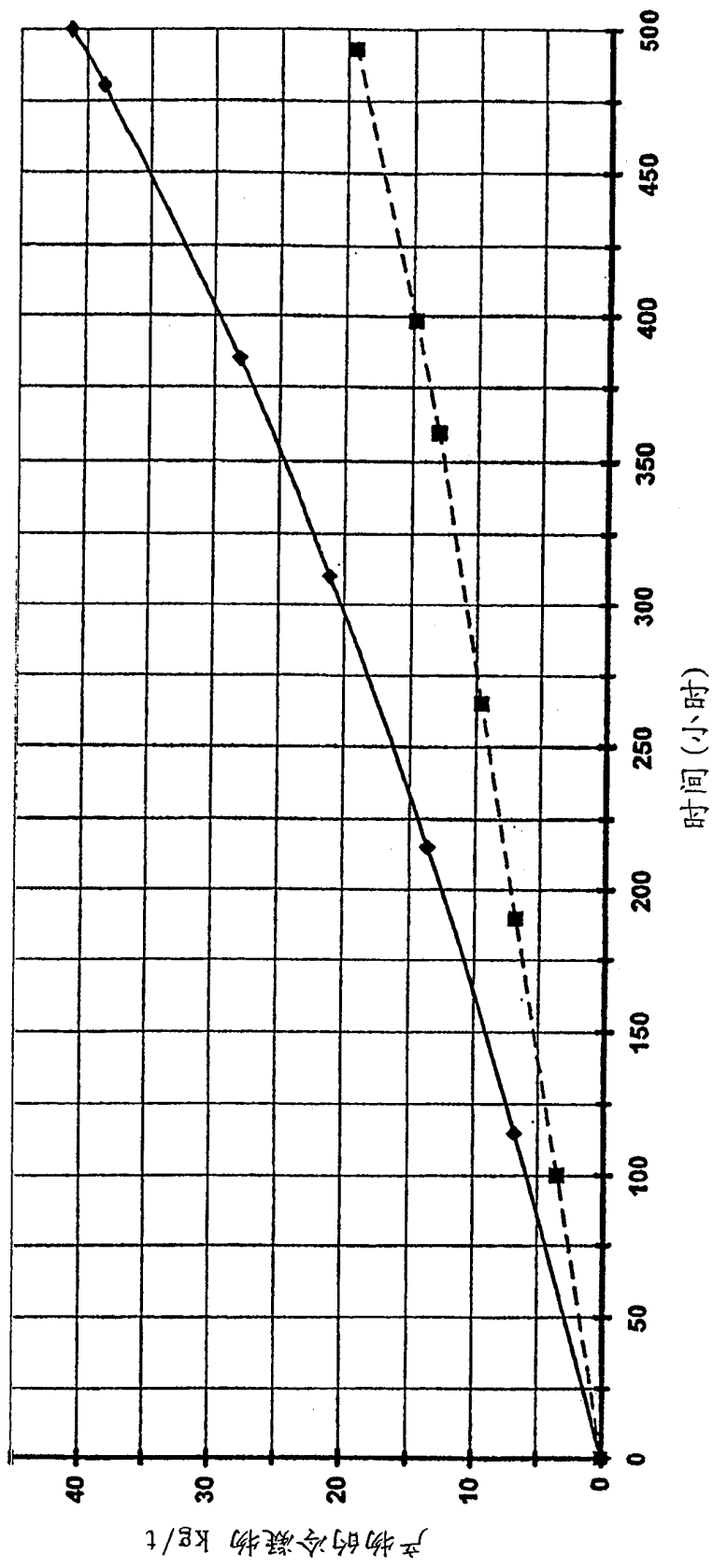


图 6

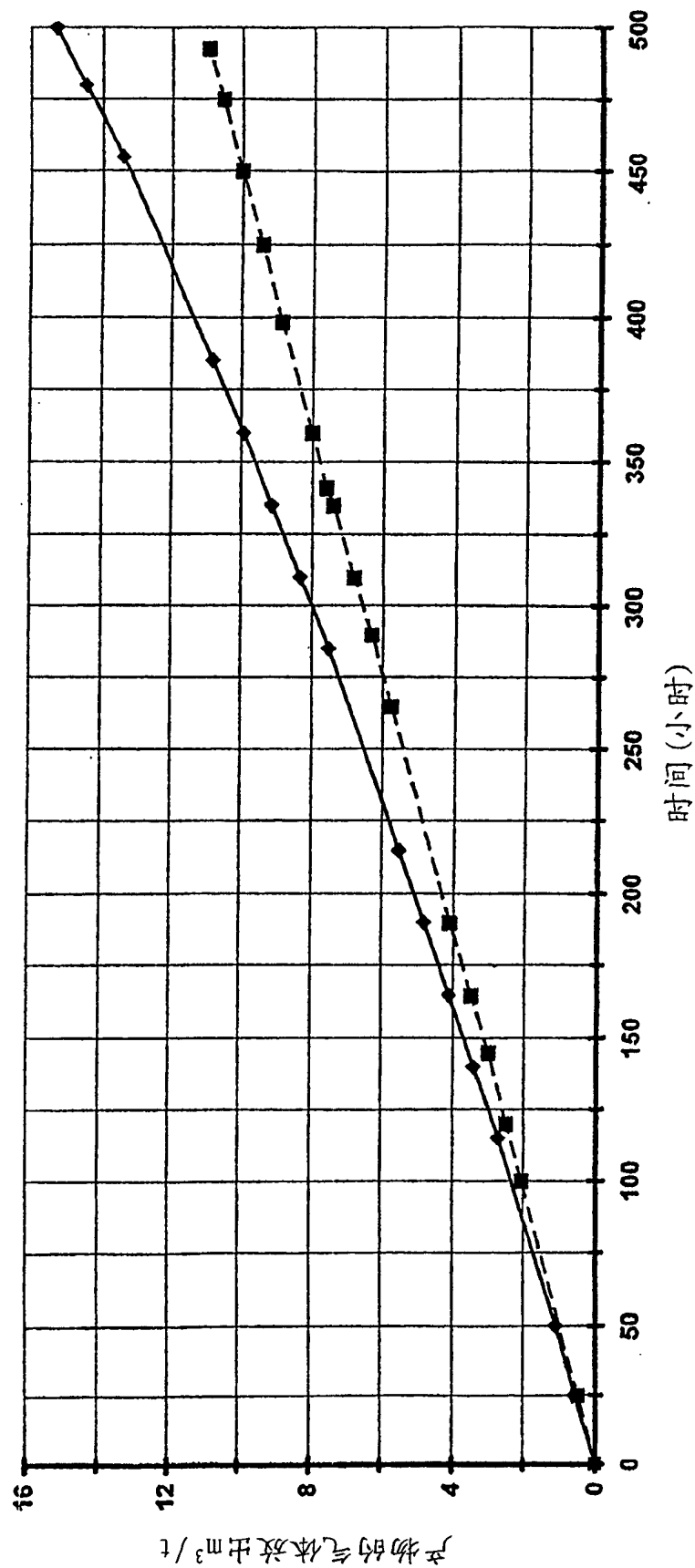


图 7

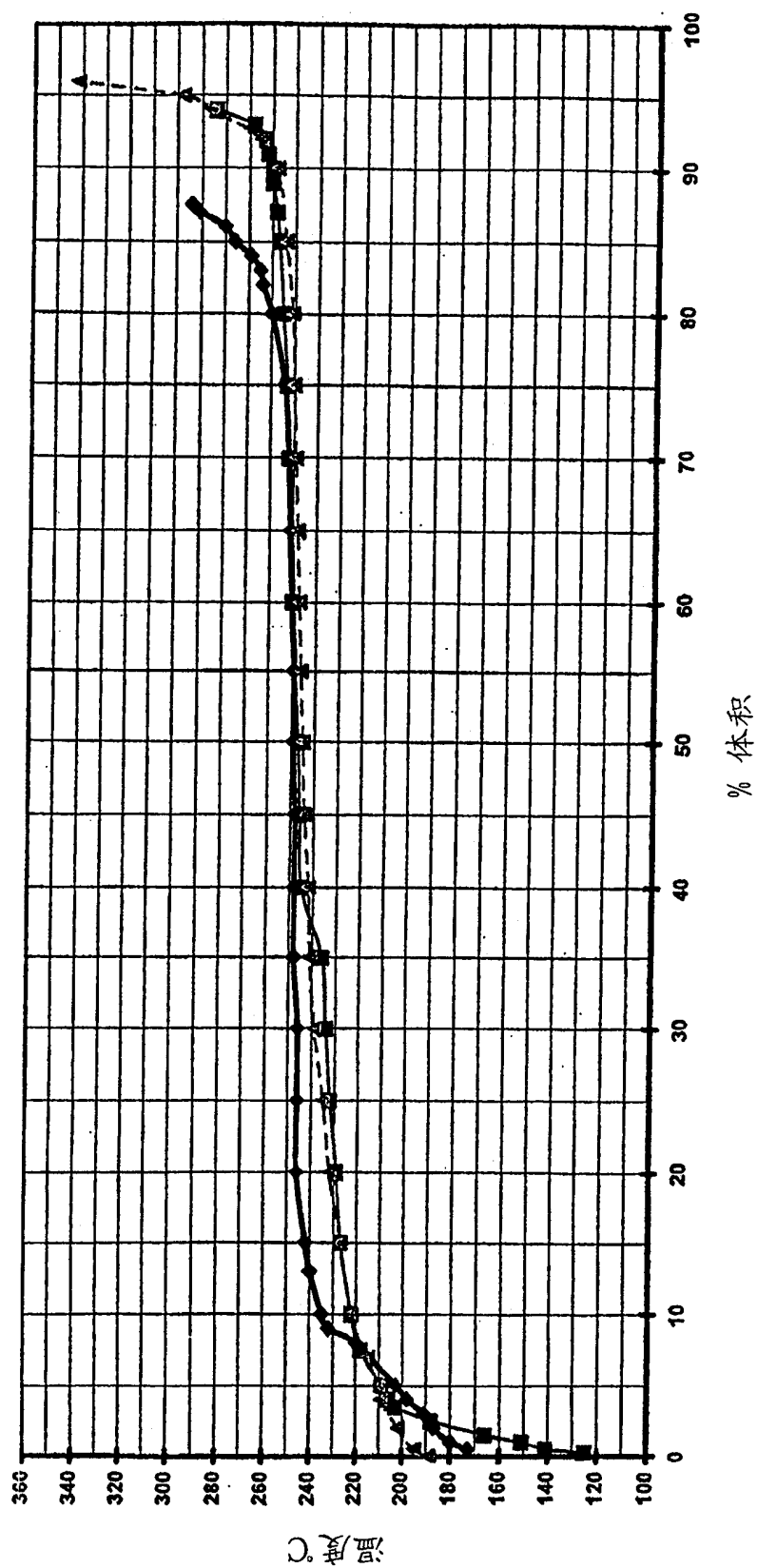


图 8