

203092

申請日期	81年3月11日
案號	81101857
類別	WXL-00

公告本

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中文	充作熱轉移流體之含有(甲基苄基)二甲苯化合物的組成物以及使熱轉移的方法
	英文	Use of (methylbenzyl) xylene compounds as heat transfer fluid
二、發明人	姓名	1. 磊夢·卡曼德 Commandeur Raymond 2. 琴-皮爾·沙朗 Sarron Jean-Pierre
	籍貫 (國籍)	法國
	住、居所	1. 法國維茨爾38220馬守狄普利茲446號 446, rue Marcel Deprez, 38220 Vizille, France 2. 法國巧圖78400總科林路18號 18, rue du General Colin 78400 Chatou, France
三、申請人	姓名 (名稱)	艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	籍貫 (國籍)	法國
	住、居所 (事務所)	法國普克斯92800拉戴芬斯10密契勒特路4&8號 4 & Cours Michelet, La Defense 10, 92800 Puteaux, France
	代表人 姓名	亨利·尼爾 Neel Henry

五、發明說明 (1)

本發明係關於單及視需要之雙(甲基苄基)二甲苯異構體作為熱轉移流體的用途。

採用流體而非水之熱交換器的原理已記述於 KIPK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol 12, p. 171-190。該參考文獻係關於沸點在大氣壓力下為200至400℃之無機或合成油類的使用。藉由採用如是之油類，熱轉移可在大氣壓力下或是在幾巴的壓力下進行，而非在相同溫度下所需之非常高的水蒸汽壓力下進行。

使用二苄基甲苯及雙(甲基苄基)甲苯作為熱轉移介質的技術記述於美國專利案第3,475,115。然而，雙(甲基苄基)甲苯係於-17℃時固化，而其粘度在20℃時為20.4釐史(centistokes)。就二苄基甲苯而言，其傾注點為-34℃，而其粘度在20℃時為35釐史。

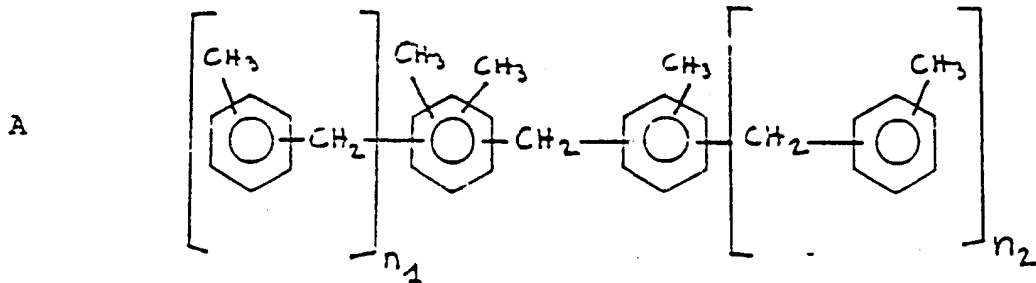
本發明人如今發現到可單獨採用(甲基苄基)二甲苯，或是採用其之混合物(例如，其與雙(甲基苄基)二甲苯的混合物)作為熱轉移液體。如是之熱轉移液體在非常低溫時依然保持液狀且在高溫時保持安定。

本發明係採用一或多個式A之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

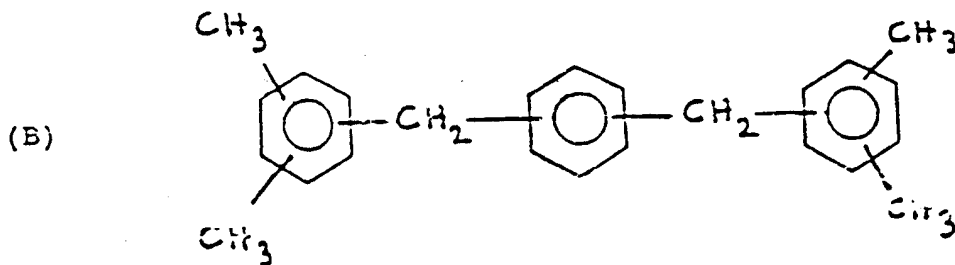
裝
訂
線

五、發明說明 (2)



其中， $n_1 + n_2 = 0$ 或 1 ，而且其中，至少有一個式 A 化合物其 $n_1 = n_2 = 0$ ，以及，視情況，至少有一或個式 A 化合物其 $n_1 + n_2 = 1$ ，

以及視情況，連同一或多個式 B 化合物



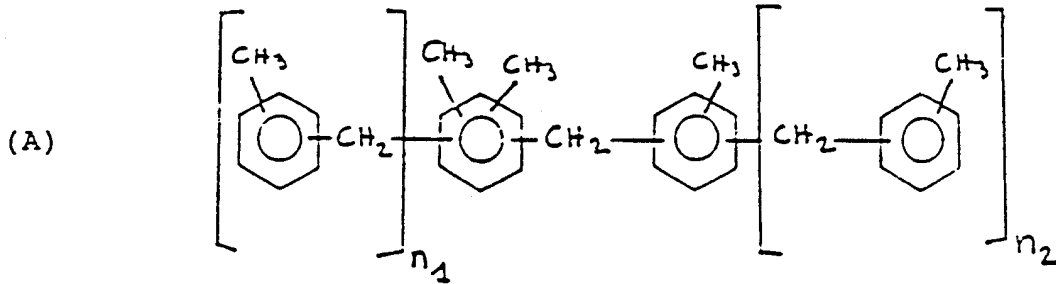
作為熱轉移液體。

因而，本發明係提供（甲基苄基）二甲苯或式 A 化合物之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

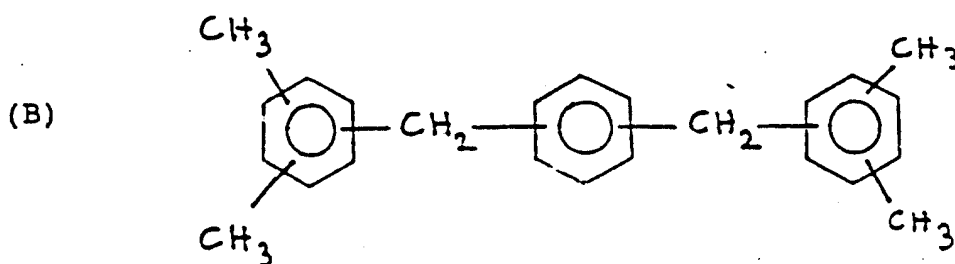


式中， n_1 及 $n_2 = 0$ 或 1

混合物（其含有 $n_1 + n_2 = 1$ 之式A化合物）作為熱轉移液體的用途。

依本發明之混合熱轉移液體，因而，含有式A之雙環化合物（甲基苄基）二甲苯，以及式A之三環化合物，其稱為雙（甲基苄基）二甲苯。該三環化合物A可為其 $n_1 = 0$ 且 $n_2 = 0$ 的化合物，其 $n_1 = 0$ 且 $n_2 = 1$ 的化合物，或是此二化合物的混合物。此外，含有其 $n_1 = 1$ 且 $n_2 = 1$ 之式A化合物的熱轉移液體亦未超出本發明的範圍。

此外，本發明亦包括所有的或部分的式A三環化合物被式B化合物取代的情況，



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

熱轉移液體內之雙環及三環產物的比例可在廣範圍內變動。於低溫方面的應用時，雙環產物的比例（重量比）

三環產物

宜為 65 / 35 至 90 / 10。若欲將液體保持在 -50 °C 以下靜止不動而不會晶體出現或固相開始出現的現象，則宜選用 82 / 18 至 87 / 13 的比例。

產物 A 可藉由令甲基苄基氯與二甲苯在弗里德爾-克拉夫茨觸媒 (Friedel-Crafts catalyst) 存在下縮合而得。所得者乃雙環及三環產物的混合物。重質之產物 (heavier product) 亦有可能產生。簡單的蒸餾即足以分離二環及三環產物以及調整它們的比例。

產物 B 可藉由令二氯二甲苯 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 與二甲苯在弗里德爾-克拉夫茨觸媒 (Friedel-Crafts catalyst) 存在下縮合而得。當有重質產物同時產生時，產物 B 可藉由蒸餾分離出來。

產物 A 及 B 的混合物亦可直接藉由進行二甲苯之自由基氯化反應，以產生甲基苄基氯 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 及氯二甲苯 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 與二甲苯之混合物，而製得，亦即，進行部分氯化反應，然後，加入弗里德爾-克拉夫茨觸媒。視需要，可進行蒸餾，以獲致雙環及三環產物 A 與產物 B 的混合物。此一方法記述於歐洲專利第 299867 號，其內容併入於本文為參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

依本發明之方法，先進行氯化，再進行弗里德爾-克拉夫茨縮合反應 (Fridel-Crafts condensation)，可直接製得一混合物，其含有：

65 至 90 份產物 A (其 $n_1 + n_2 = 0$)，以及
35 至 10 份產物 A (其 $n_1 + n_2 = 1$) 與產物 B 的混合物，其中，產物 A (其 $n_1 + n_2 = 1$) 與產物 B 之比例為對每一份產物 B 而言，有約 3 份產物 A (其 $n_1 + n_2 = 1$)。

因此，該混合物包含：

[雙環]	65 至 90 份產物 A，其 $n_1 + n_2 = 0$
[三環]	$\left\{ \begin{array}{l} 35 \times 3/4 \text{ 至 } 10 \times 3/4 \text{ 份產物 A，其} \\ n_1 + n_2 = 1 \\ 35 \times 1/4 \text{ 至 } 10 \times 1/4 \text{ 份產物 B。} \end{array} \right.$

依本發明之熱轉移液體在物理特性上顯現出良好的平衡：

- * 沸點在 310 °C 以上
- * 在周溫下粘度低 (約 $20 \text{ m m}^2 / \text{s}^{-1}$, 20 °C)
- * 冰點為 < -30 °C (就基於鄰二甲苯的產物，或是由鄰與間或對異構物之混合物而言，因為，僅含有對二甲苯的產物在約 0 °C 時會結晶)。

將本發明之液體與慣用之苯烷基化物比較，則可得下列結果：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

五、發明說明 (6)

- 重質烷基化合物 (10% 芳族氫至 90% 脂族氫) 的沸點為 330 °C, 而粘度為 100 mm² / s⁻¹ (20 °C), 且
- 較輕質的烷基化合物 (16% 芳族氫至 84% 脂族氫) 的粘度為 15 mm² / s⁻¹ (20 °C), 但是沸點僅 270 °C。

本發明之產物較慣用之苯烷基化合物具有明顯較佳的熱安定性, 且不易形成苯。

在下列的實例中, 本發明將獲得進一步的說明。

實例 1

將 424 g 鄰二甲苯 (4 mol) 置於反應器中, 該反應器裝有攪拌器、冷凝器、饋氣管及 30 瓦特的 Philips TLDAK 燈; 然後, 導入 71 g 氣態氯, 並將溫度保持在 80 °C 下 1 小時。

在光化學之起始反應停止後, 將反應混合液置於滴液漏斗中, 在 1 小時期間, 將混合液滴入裝有攪拌器且含有 2 mol 鄰二甲苯及 6 mg FeCl₃ 之在 100 °C 下的反應器內。在所有的反應混合液皆滴至反應器後, 在 100 °C 下, 將整個反應混合液再攪拌 1 小時。使用含有少許層板的層柱, 在 10 mm 汞柱的真空下, 進行蒸餾, 以去除過多的鄰二甲苯, 致底產物中之殘餘的鄰二甲苯量小於 500 ppm (蒸餾結束時之底溫度 = 190 °C)。

利用鄰二甲苯之消耗量所計算出來的產率 (以重量計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (7)

) 為 97%。

在 0.5 mm 汞柱的壓力下，使用有少許層板，對混合液進行蒸餾，結果可得：

1) 無色的液體餾份，在 120° 至 140°C 時蒸餾出來，其係由其中之 $n_1 + n_2 = 0$ 之產物 A 所組成。此餾份命名為 XX01。

2) 粘稠的淡黃色液體餾份，在 195 至 215°C 時蒸餾出來，其在周溫下會緩慢結晶，其重量組成如下。

75% 之其中 $n_1 + n_2 = 1$ 之產物 A，二 (甲基苄基) 二甲苯，以及

25% 之產物 B

此餾份命名為 XX02

將前述餾份混合，以便獲得含有下列成份之組成物：

85 份之其中 $n_1 + n_2 = 0$ 的產物 A 以及

15 份之第二個餾份，

亦即：

85 份之其中 $n_1 + n_2 = 0$ 的產物 A，

$15 \times 0.75 = 11.25$ 份之其中 $n_1 + n_2 = 1$ 的產物 A，以及

$15 \times 0.25 = 3.75$ 份之產物 B。

在 -50°C 下待許多個月後，才開始有結晶現象發生。

採用實例 1 所製得的產物進行相同的實驗，但是，用 75% 鄰二甲苯與 25% 對二甲苯的混合物取代 100%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

鄰二甲苯。

即使在 -50°C 下待幾個月後，亦未有任何一個試樣有結晶的現象發生。

實例 2

將 320 g 之於實例 1 所製得且具有下列組成的混合物：

$$\text{XXO1} = 85\%$$

$$\text{XXO2} = 15\%$$

$$\text{運動粘度} = 21.6 \text{ m m}^2 / \text{s}^{-1} (20^{\circ}\text{C})$$

置於 1 升的玻璃反應器中，此反應器裝有旋轉攪拌器、垂直冷凝器、溫度計袋 (thermometer pocket) 以及氮注入器。

經入口裝置，以氮氣流沖洗液面上的大氣，然後，停止氮氣的導入，且將冷凝器的出口與水槽連接。一面攪拌一面將產物漸漸加熱至 313°C 。然後，將產物保持在 313°C 下 118 小時，且同時攪拌。釋出至水槽的氣體量為 200 cm^3 (氣體之 IR 分析顯示有甲烷存在)。

令反應器冷卻且用留存在反應器底部的產物清洗反應器之較高的部位以及冷凝器，並用氣相層析法來分析整個產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

203057

A 6
B 6

五、發明說明 (9)

起初 在 313 °C 下 118 小時後的產物

苯	1ppm	2ppm
二甲苯	20ppm	20ppm
鄰二甲苯	70ppm	190ppm

未偵測到其它輕質產物。

實例 3

將常用於 -10 °C 至 +310 °C 之溫度範圍內作為熱轉移液體的重質苯烷基化物置於裝置中，將其保持在 313 °C 下 118 小時，並將之置於與實例 2 者相等的操作條件。此產物之 NMR 分析顯示其有 90% 脂族氫至 10% 芳族氫的分佈，該脂族鏈係支鏈的。運動粘度在 20 °C 時為 103 mm²/s⁻¹。

當實驗結束時，釋出至水槽的氣體量為 1,250 cm³ (依 IR 分析為烷類及烯類的混合物)。

在依實例 2 所示地清洗反應器之較高部位及冷凝器後，所得之在反應器內的液體經層析法分析，可得下列結果：

	<u>起初</u>	<u>於 313 °C 下待 118 小時</u>
苯	< 2ppm	< 80ppm
甲苯	< 3ppm	< 50ppm
所有的 輕質產物	< 1,000ppm	8,000ppm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

203087

A 6
B 6

五、發明說明 (10)

輕質產物相當於沸點在 40 至 130 °C 之間的產物，此等產物的數目非常多（好幾十個），使得層析圖變得非常複雜，而無法得到苯是否存在的結論。在苯之停留時間處有一峰存在。

實例 4

在與實例 1 者相同的裝置內，於 370 °C 下，將 180 g 相當於實例 1 之 XX02 的產物處理 20 小時。在如實例 2 所示地清洗後，產物之層析結果如下：

起初之 XX02

經熱處理之 XX02

苯量

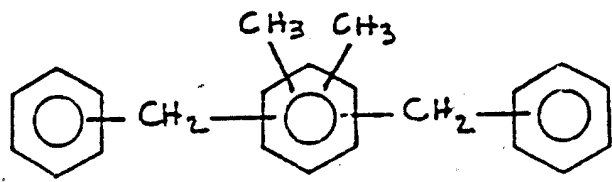
< 5 p p m

15 p p m

降解產物基本上為二甲苯。

實例 5

在與實例 1 者相同的裝置內，於 370 °C 下，將 180 g 二苄基 - 鄰二甲苯（非本發明之化合物）處理 2 小時，



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

203057

A 6
B 6

五、發明說明 (11)

在如實例 2 一般地清洗後，產物之層析結果如下：

	<u>起初</u>	<u>經處理後的產物</u>
苯量	< 5 p p m	8 4 0 p p m

亦即，苯的量為以 X X O 2 類化合物所得者的 5 6 倍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

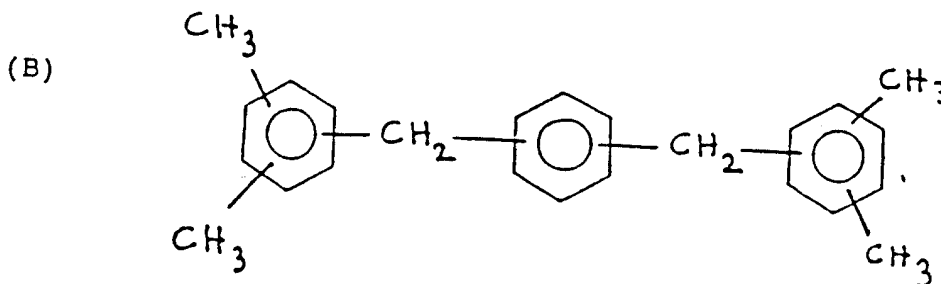
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

203087

四、中文發明摘要(發明之名稱：

充作熱轉移流體之含有(甲基苄基)
二甲苯化合物的組成物以及使熱
轉移的方法

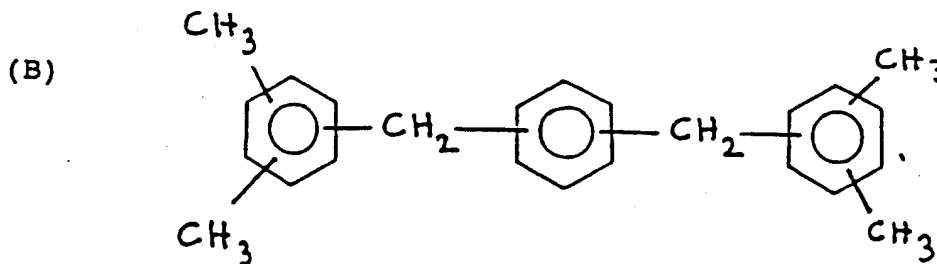
本發明係關於使用(甲基苄基)二甲苯以及視情況連
同雙(甲基苄基)二甲苯及/或式B所示化合物作為熱轉
移流體的用途：



USE OF (METHYLBENZYL)XYLENE COMPOUNDS

AS HEAT TRANSFER FLUID

The invention relates to the use, as heat transfer
fluid, of (methylbenzyl)xylene, optionally with a
bis(methylbenzyl)xylene and/or a compound of formula B:



附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

法國

1991.2.22

91 02 172

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

20308

公 司 本

82年1月7日 修正 補充

A7
B7
C7
D7

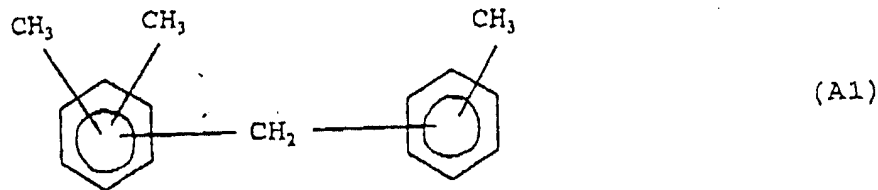
六、申請專利範圍

附件一(A)：第 8 1 1 0 1 8 5 7 號專利申請案

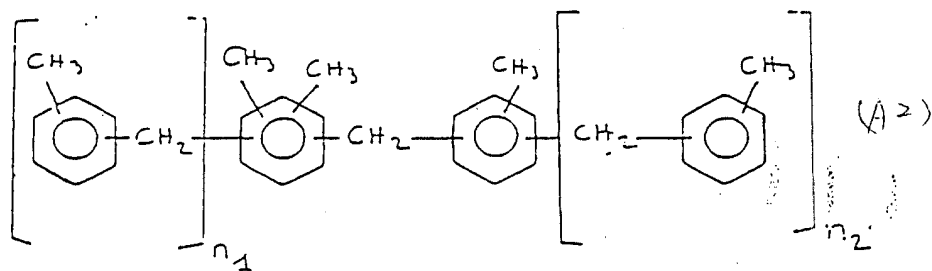
中文申請專利範圍修正本

民國 8 2 年 1 月 修正

1. 一種作為熱轉移流體的組成物，其僅包含一或多個式 (A 1) 化合物



或是包含式 (A 1) 化合物連同一或多個式 (A 2) 化合物



式中， n_1 及 n_2 各為 0 或 1，但先決條件為： $n_1 + n_2 = 1$ ，及 / 或一或多個式 B 化合物

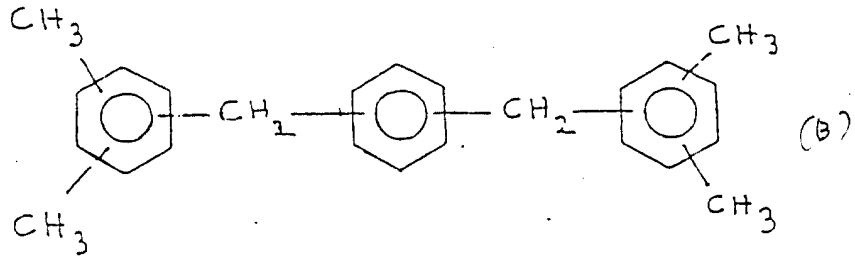
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

203087

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍



其中，當該組成物同時含有二環及三環化合物時，二環及三環化合物的重量比在 65 : 35 至 90 : 10 之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，於式 (A 1) 或 (A 2) 中，在經二甲基取代的苯基團上，甲基係互相呈鄰位的位置上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其僅包含 (甲基苯基) 二甲苯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含一或多個式 (A 1) 化合物



與一或多個式 (A 2) 化合物的混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

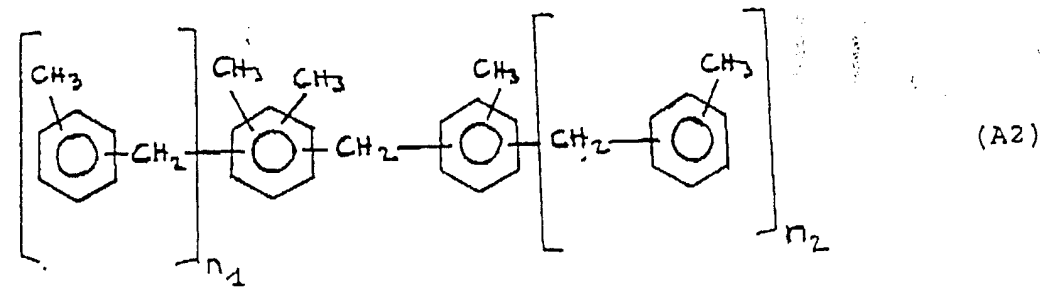
裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

203097

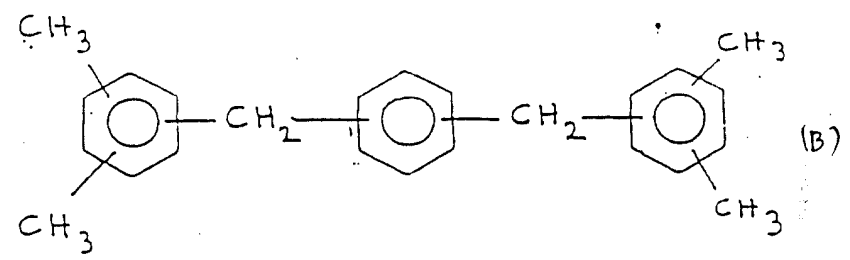
A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍



式中， n_1 及 n_2 各為 0 或 1，但先決條件為 $n_1 + n_2 = 1$ ，其中，二環及三環化合物的重量比在 65 : 35 至 90 : 10 之間。

5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中，式 (A2) 化合物部分或完全被式 (B) 化合物所取代



其中，二環及三環化合物的重量比在 65 : 35 至 90 : 10 之間。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中，該重量比為 82 : 35 至 87 : 10。

7. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中，該熱轉移流體包含：

- 65 至 90 份式 (A1) 化合物，
- 26.25 至 7.5 份式 (A2) 化合物，及
- 8.75 至 2.5 份式 (B) 化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製