

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 473**

51 Int. Cl.:

C07C 5/03	(2006.01)
C07C 9/22	(2006.01)
C07C 41/09	(2006.01)
C07C 43/04	(2006.01)
C09K 5/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2009 PCT/DE2009/000036**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009 WO09092349**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2009 E 09703676 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2242734**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un material de almacenamiento de calor latente**

30 Prioridad:
23.01.2008 DE 102008005721

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2018

73 Titular/es:
**SASOL GERMANY GMBH (100.0%)
Anckelmannsplatz 1
20537 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:
**ZIEHE, HOLGER;
WEITZE, ACHIM y
GROSS, THORALF**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 650 473 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un material de almacenamiento de calor latente

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de material de almacenamiento de calor latente a partir de alcoholes lineales.

10 Los materiales de transferencia de fases (PCMs - *Phase Change Materials*) pueden liberar o bien absorber o bien almacenar calor mediante fusión o bien solidificación dentro de un intervalo de temperatura definido y actúan por consiguiente como material de almacenamiento de calor latente. Este principio del almacenamiento de calor puede aprovecharse por ejemplo en el aislamiento de paredes de edificios. Los materiales de almacenamiento de calor latente de este tipo se introducen por ejemplo en forma de microcápsulas en el revoque mural o en placas de cartón yeso y se fluidifican de día durante la acción de calor fuerte. El calor absorbido se almacena en la pared y mantiene frío el espacio interior. Tras el enfriamiento en el atardecer y en la noche solidifican los materiales de almacenamiento líquidos y emiten el calor de cristalización al ambiente. El espacio interior se calienta a este respecto. Como materiales de almacenamiento de calor latente se usan predominantemente parafinas y mezclas de parafinas (véase Bo *et al.*, Energy, 1999, 1015-1028, Babich *et al.*, Thermochemica, 1992, 83-88 y Himran *et al.*, Energy Sources, 1994, vol. 16, 117-128). Las mezclas de parafinas que pueden obtenerse comercialmente para aplicaciones de PCM son por ejemplo Rubitherm® 27 y Rubitherm® 31. El componente principal de las mezclas 20 Rubitherm® anteriores es una parafina C₁₈ con un contenido de solo el 59 % o bien el 39 % en masa. Estas mezclas de parafina están constituidas por parafinas lineales pares e impares en el intervalo de longitud de cadena de C₁₇ a C₂₁, o bien de C₁₇ a aprox. C₃₀, sin embargo presentan una proporción de cadenas lineales del 98,0 % o bien del 95,6 % en masa.

25 Las parafinas pueden prepararse también mediante hidrogenación de alfa-olefinas que pueden obtenerse comercialmente. Éstas presentan en el intervalo de C₁₆ a C₁₈ sin embargo solo linealidades de aprox. el 90 % hasta menos del 95 % en masa y tienen el inconveniente de que, debido a los productos secundarios ramificados, su entalpía de fusión es en comparación claramente más baja que las parafinas altamente lineales.

30 Se encontró que mezclas de parafinas pares e impares, aquéllas con distintas longitudes de cadena y/o proporciones ramificadas más altas tienen el inconveniente de que éstas presentan picos de fusión anchos o varios picos de fusión distintos, aprovechándose realmente por regla general solo una parte de la posible entalpía de fusión, cuando éstos se encuentran en cuanto a la temperatura demasiado separados.

35 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de parafinas altamente lineales, con longitud de cadena definida para su uso como material de almacenamiento de calor latente. Mediante esto se consiguen las siguientes ventajas: por un lado el intervalo de punto de fusión de parafinas altamente puras es en comparación con mezclas de parafinas claramente más estrecho y por consiguiente puede aprovecharse ya la capacidad de almacenamiento completo con diferencias de temperatura bajas. Por otro lado, la entalpía de fusión de 40 las sustancias puras es claramente más alta que la de las mezclas.

La invención se define mediante el objeto de la reivindicación 1. Las formas de realización preferentes son objetos de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

45 Las sustancias puras, en particular parafinas lineales de longitudes de cadena definidas, presentan a este respecto calores de fusión más altos e intervalos de puntos de fusión más estrechos que las parafinas ramificadas o mezclas de parafinas. La temperatura de fusión del PCM puede ajustarse a través de la elección de la estructura y la longitud de cadena de la parafina a lo largo de un gran intervalo de temperatura.

50 Las parafinas cumplen preferentemente independientemente entre sí la siguiente especificación:

- a) éstas presentan en más del 95 % en masa, en particular en más del 98 % en masa, longitudes de cadena pares,
 b) éstas presentan en más del 95 % en masa, en particular en más del 97 % en masa, exclusivamente un
 55 número de C determinado,
 c) éstas son en más del 95 % en masa lineales.

Los alcoholes para la preparación de las parafinas están purificados de modo que éstos cumplan los valores límite anteriores para las parafinas.

60 El material de almacenamiento de calor latente es accesible mediante deshidratación de alcoholes grasos lineales, para dar olefinas, hidrogenándose éstas a continuación para dar parafinas. Los alcoholes grasos en el sentido de esta invención son alcoholes con números de C superiores o iguales a 6 y preferentemente grupos hidroxilo terminales. Los materiales de partida especialmente adecuados son en el caso de las parafinas alcohol cetílico o 65 alcohol estearílico.

Por consiguiente se encontró sorprendentemente que como parafinas lineales para aplicaciones de PCM son adecuadas las parafinas que pueden prepararse mediante deshidratación de alcoholes lineales para dar olefinas lineales e hidrogenación posterior. Los alcoholes lineales usados están fácilmente disponibles como cortes individuales y se basan en materias primas vegetales renovables, tales como por ejemplo aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de colza u otros aceites vegetales.

Los alcoholes accesibles a partir de materias primas naturales se caracterizan por una elevada linealidad de por ejemplo > 98 % en masa. Las parafinas obtenidas a partir de esto son por tanto sorprendentemente muy adecuadas para la aplicación en PCM.

El uso de parafinas lineales como PCM se conoce, al igual que la preparación de parafinas a partir de alcoholes grasos. Sin embargo hasta ahora no se han descrito parafinas para esta aplicación como material de almacenamiento de calor latente, que se hayan preparado a partir de alcoholes deshidratados, en particular aquéllos que pueden obtenerse a partir de materias primas renovables.

El experto ha partido en el pasado siempre de que la preparación de alcoholes a partir de parafinas es una etapa de ennoblecimiento, en la que el alcohol tiene un valor más alto que la parafina. Ahora no podría esperarse que a vía inversa, es decir la preparación de una parafina a partir de un alcohol fuera económicamente práctica. Sin embargo se ha mostrado ahora que las parafinas a partir de la deshidratación de alcoholes conducen a parafinas especialmente puras y estas parafinas puras tienen propiedades claramente mejores incluso en comparación con parafinas impurificadas solo de manera insignificante.

Para esta aplicación especial se encuentran los precios de las parafinas por encima de precios de alcoholes grasos. La cantidad de uso necesaria de material de almacenamiento de calor latente se correlaciona directamente con el calor de fusión aprovechado, es decir las sustancias que tienen un calor de fusión más alto del 20 % también deben usarse correspondientemente menos para conseguir el mismo efecto. Por ejemplo pueden fabricarse materiales textiles de igual capacidad de almacenamiento con peso más bajo y por consiguiente puede elevarse claramente la comodidad al llevarlos.

El material de almacenamiento de calor latente se encapsula vorzugsweise por un material polimérico como pared de cápsula para dar microcápsulas con tamaños de partícula promedio en el intervalo de 1 a 200 µm o para dar macrocápsulas con tamaños de partícula promedio en el intervalo de más de 200 µm a 2 cm. Los materiales poliméricos adecuados son por ejemplo polímeros de estireno-divinilbenceno o poliésteres insaturados. Los materiales de pared preferentes, dado que son muy estables frente al envejecimiento, son en particular polímeros duroplásticos. Los materiales poliméricos duroplásticos adecuados son por ejemplo resinas de formaldehído reticuladas, poliureas reticuladas y poliuretanos reticulados así como polímeros de éster de ácido metacrílico reticulados.

La temperatura de fusión y el calor de fusión se determinan por medio de análisis DSC. Con una velocidad de calentamiento y enfriamiento definida se determina la temperatura de inicio (temperatura de fusión) y la superficie bajo al curva (calor de fusión). Las temperaturas de fusión y los calores de fusión determinados por medio de DSC de las parafinas y mezclas de parafinas están representados en cada caso en la parte experimental.

Las figuras muestran:

- figura 1 distribución de cadenas de C de parafinas Rubitherm® 27 y Rubitherm® 31;
- figura 2 diagramas DSC de parafinas C16 a C22 (puras);
- figura 3 comparación de diagramas DSC de Rubitherm® 31 (comparación) / di-C12-éter (no de acuerdo con la invención) / parafina C20;
- figura 4 comparación de diagramas DSC de Rubitherm® 27 / parafina C18 / parafina C16;
- figura 5 diagramas DSC de di-C12/C14/C16/C18-éter (no de acuerdo con la invención) y
- figura 6 comparación de diagramas DSC de hexadecano de fuente sintética / nativa.

Parte experimental

La evaluación de los análisis DSC para la determinación de la entalpía de fusión [J/g] y la temperatura de inicio se realizó según la norma DIN 53765. Todas las curvas DSC se midieron con el aparato DSC 204 F1 de la empresa Netzsch con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min.

Ejemplo de comparación:

Los PCM que pueden obtenerse comercialmente son Rubitherm® 27 y Rubitherm® 31: Rubitherm® 27 y Rubitherm® 31 tienen la composición evidente a partir de la figura 1 (determinada por CG) y muestran además la siguiente característica determinada por DSC:

Tabla 1

Parafina	Rubitherm® 27	Rubitherm® 31
Contenido en n-parafina [%]	98,0	95,6
Temperatura de inicio 1 [°C]	4	- 2
Temperatura de inicio 2 [°C]	26	27
Calor de fusión 1 [J/g]	22,0	17,9
Calor de fusión 2 [J/g]	156,3	147,8

A modo de ejemplo para la deshidratación de alcoholes grasos lineales se describe a continuación la deshidratación de hexadecanol para dar olefinas lineales (experimento 1) y la hidrogenación de hexadeceno (experimento 2).

5

Experimento 1: deshidratación de alcoholes grasos para dar olefinas lineales

Se mezclaron 2474 g de NACOL® 16-99 (pureza del 99,5 %, a base de materias primas renovables) en un matraz de 6 l con 500 g de Al₂O₃ y 60 ml de xileno y se calentaron a hasta 295 °C durante 4,5 horas en un separador de agua. A este respecto se formaron 180 ml de agua. El hexadeceno formado se destiló a vacío. Se obtuvo una mezcla de alfa-olefinas y olefinas internas.

10

Experimento 2: hidrogenación de olefinas lineales para dar parafinas lineales

15

Se hidrogenaron 685 g del hexadeceno obtenido en el ensayo 1 según un procedimiento conocido a través de un catalizador heterogéneo que contiene Ni con 2.000 kPa de presión de H₂ a 98 °C durante 7 horas y se filtraron tras el enfriamiento.

20

Se usaron alcoholes grasos con longitudes de cadena de C₁₆ a C₂₂ de acuerdo con el experimento 1 y 2 y se obtuvieron las siguientes parafinas:

Tabla 2

Parafina	Hexadecano	Octadecano	Eicosano	Docosano
n-Parafina (componente principal) [%]	99,6	98,8	93,2	97,4
n-Parafinas (total) [%]	99,8	98,9	96,8	98,6
iso-Parafina [%]	0,2	0,1	1,8	1,2
Temperatura de inicio [°C]	17,4	27,4	32,5	40,6
Calor de fusión [J/g]	245,6	250,7	247,2	270,5

Experimento 3:

25

Los ensayos 1 y 2 se repitieron, sin embargo se usó un alcohol graso sintético (hexadecanol) del proceso de Ziegler con una pureza del 95,6 % como alcohol de partida.

Experimento 4 (comparación):

30

El ensayo 2 se repitió, sin embargo se usó una olefina sintética (hexadeceno de Chevron Phillips) con una pureza del 94,2 % como olefina de partida.

35

Una comparación de las temperaturas de inicio y los calores de fusión para parafinas de distintas purezas debido a los distintos procedimientos de preparación está compilada a modo de ejemplo para el hexadecano en la siguiente tabla.

Tabla 3

Parafina	Hexadecano	Hexadecano	Hexadecano
Número de ensayo	1	3	4
Fuente	alcohol nativo	alcohol sintético	olefina sintética
n-Parafina C ₁₆ [%]	99,6	91,8	92,3
n-Parafinas (total) [%]	99,8	93,1	93,2
iso-Parafinas (total) [%]	0,2	6,3	6,2
Temperatura de inicio [°C]	17,4	13,6	14,3
Calor de fusión [J/g]	245,6	224,2	207,8

Experimento 5-7 (comparación):

40

Se mezclaron octadecano y docosano en la proporción en peso de 1:1, 2:1 y 3:1 y se midieron de nuevo las curvas DSC.

45

Tabla 4

Mezcla de parafinas [proporción en peso]	Parafina C ₁₈ /C ₂₂ 1:1	Parafina C ₁₈ /C ₂₂ 2:1	Parafina C ₁₈ /C ₂₂ 3:1
Temperatura de inicio 1 [°C]	-1,6	-1,2	-0,5
Temperatura de inicio 2 [°C]	28,5	26,6	26,7
Calor de fusión 1 [J/g]	17,67	21,64	19,93
Calor de fusión 2 [J/g]	123,9	128,7	123,4

A modo de ejemplo para la deshidratación parcial de alcoholes grasos lineales se describe a continuación la deshidratación de dodecanol para dar dialquiléteres lineales.

5

Experimento 8.11 (no de acuerdo con la invención): deshidratación de alcoholes grasos lineales para dar dialquiléteres

10

Se condujeron 10 kg/h de NACOL® 12-99 (pureza del 99,2 %, a base de materias primas renovables) según un procedimiento conocido en un reactor de lecho sólido ($\varnothing = 60$ mm, $l = 900$ mm) a 260 °C a través de esferas de Al₂O₃. El didodeciléter formado se destiló a continuación a vacío.

Tabla 5

Dialquiléter	Didodecil-éter	Ditetradecil-éter	Dihexadecil-éter	Diocadecil-éter
Pureza [%]	93,4	95,2	94,8	91,2
Temperatura de inicio [°C]	30,4	41,8	51,5	59,3
Calor de fusión [J/g]	209,4	227,4	231,2	207,9

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de un material de almacenamiento de calor latente que comprende la etapa de deshidratación de alcoholes grasos lineales para dar olefinas, en el que los alcoholes grasos se obtuvieron a partir de materias primas vegetales nativas y en el grado de alcoholes se purificaron mediante destilación, de modo que
- más del 95 % en masa de los alcoholes grasos usados son lineales,
 - más del 95 % en masa de los alcoholes grasos usados presentan longitudes de cadena pares,
 - más del 95 % en masa de los alcoholes grasos usados presentan exclusivamente un número de C determinado
- 10 y posterior hidrogenación de las olefinas para dar parafinas.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las parafinas presentan en más del 95 % en masa, en particular en más del 98 % en masa, longitudes de cadena pares.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las parafinas presentan en más del 97 % en masa exclusivamente un número de C determinado.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los alcoholes grasos son alcohol cetílico o alcohol estearílico.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de almacenamiento de calor latente es encapsulado por un material polimérico como pared de cápsula para dar microcápsulas con tamaños de partícula promedio en el intervalo de 1 a 200 μm o para dar macrocápsulas con tamaños de partícula promedio en el intervalo de más de 200 μm a 2 cm.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la parafina es hexadecano, octadecano, eicosano o docosano.
- 30 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 6, **caracterizado por que** los alcoholes grasos son en más del 98 % en masa lineales.

Fig. 1

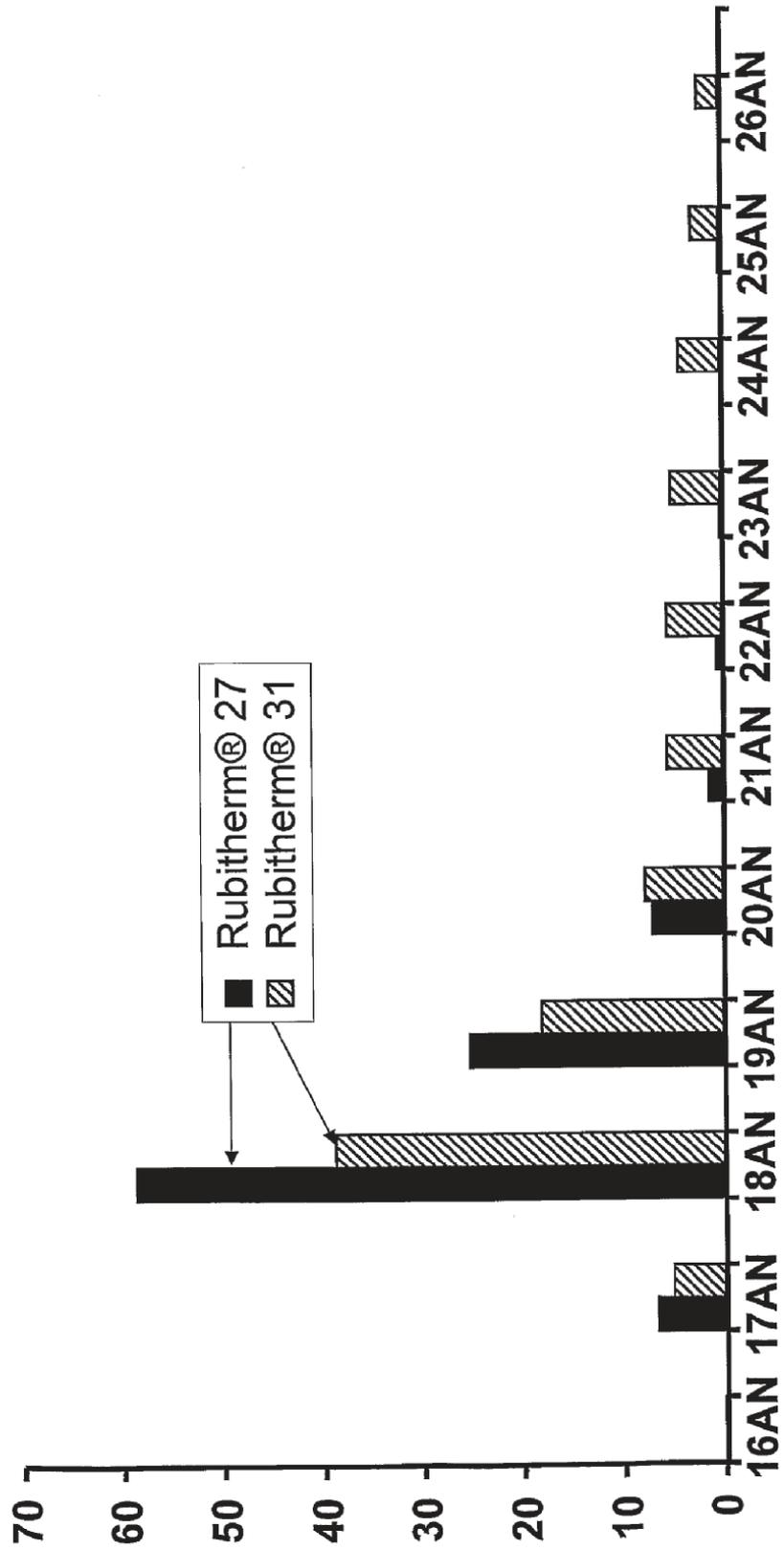


Fig. 2

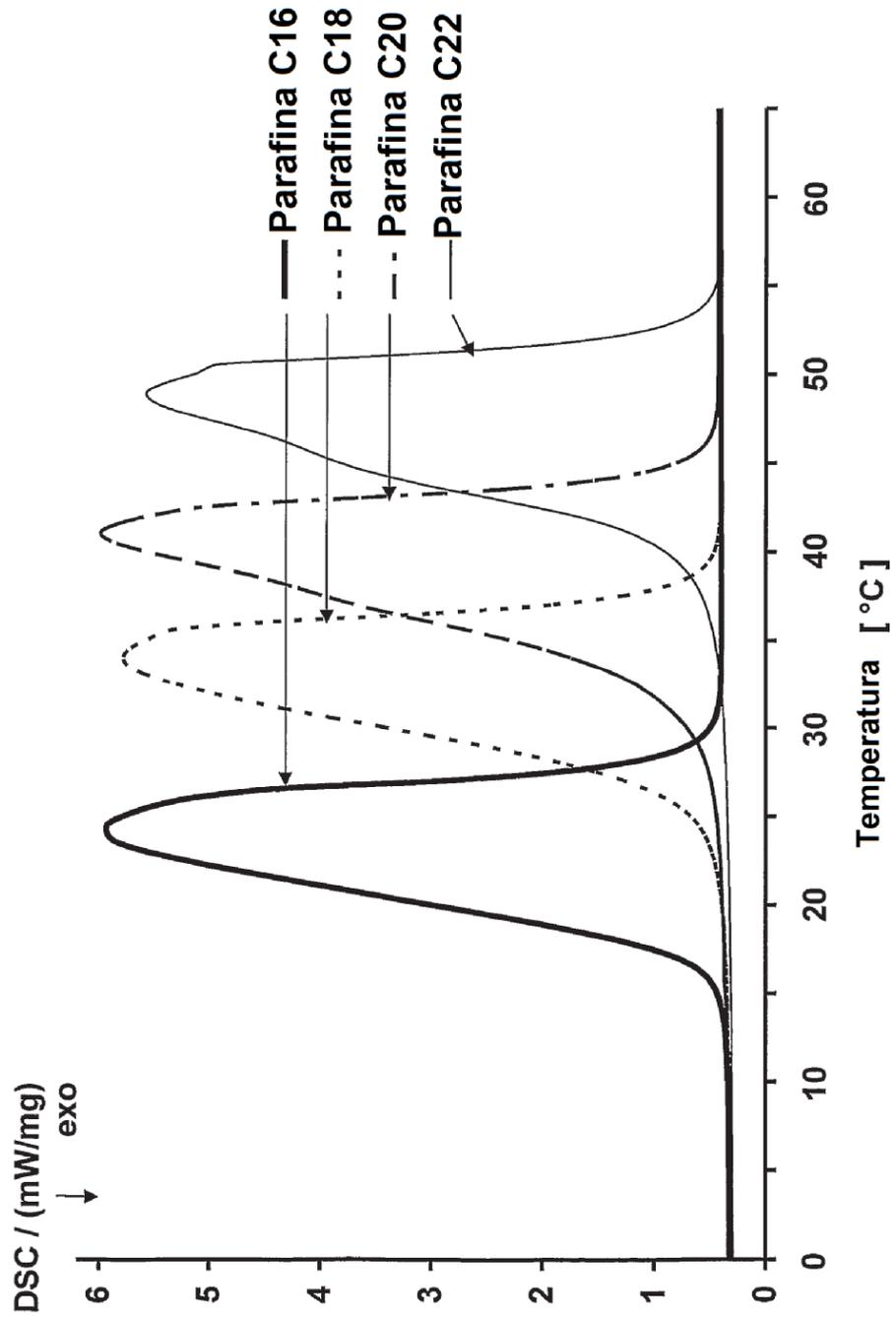


Fig. 3

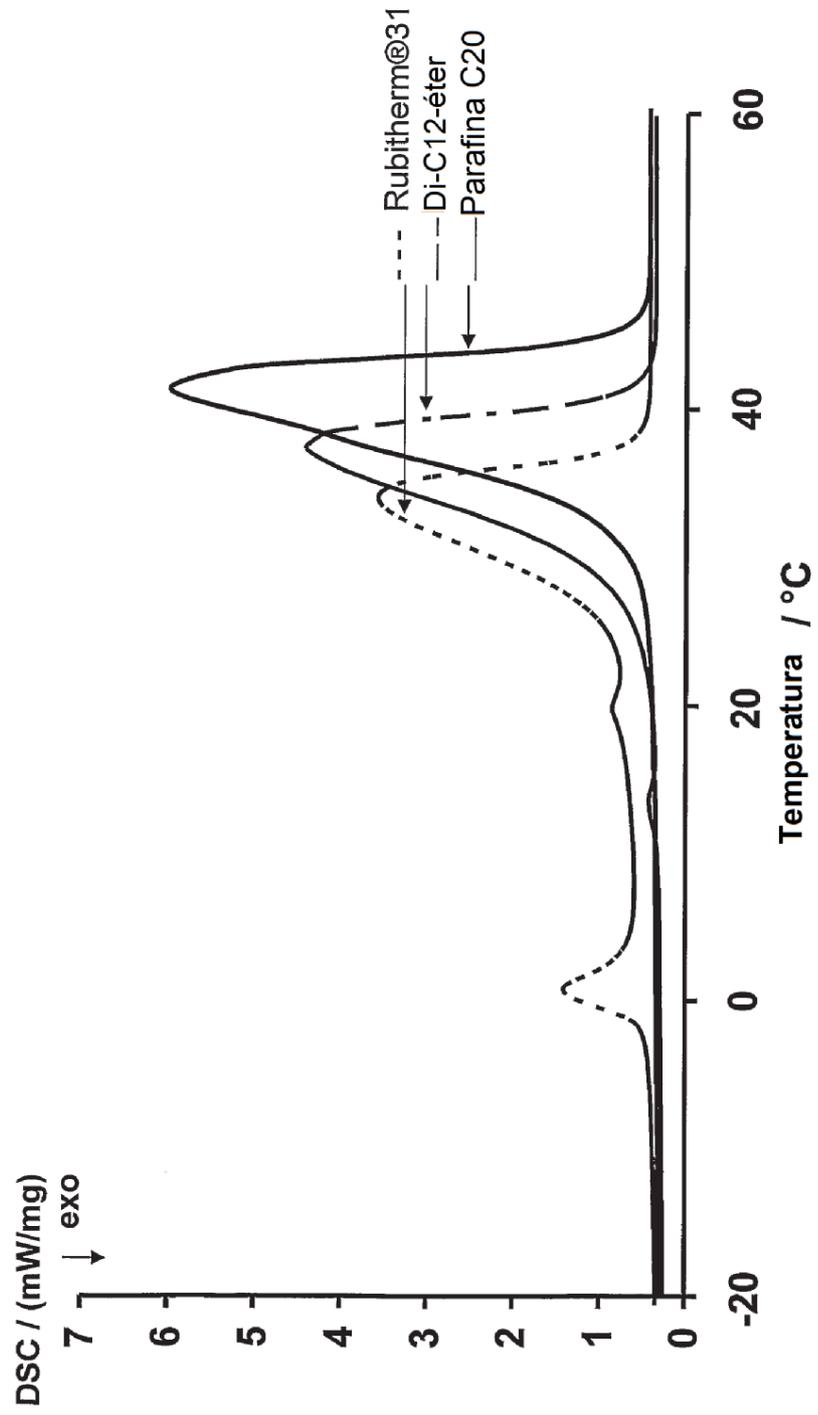


Fig. 4

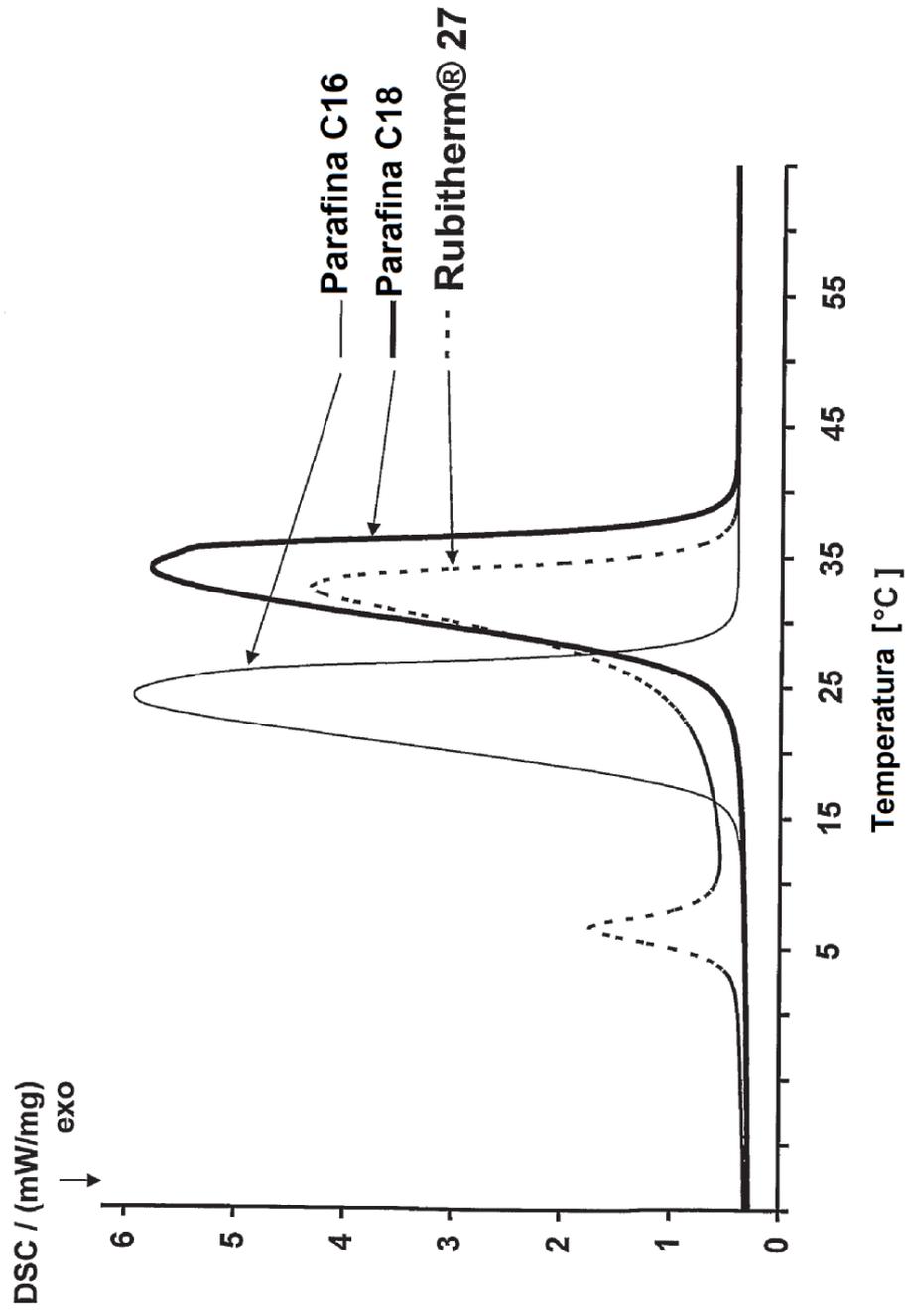


Fig. 5

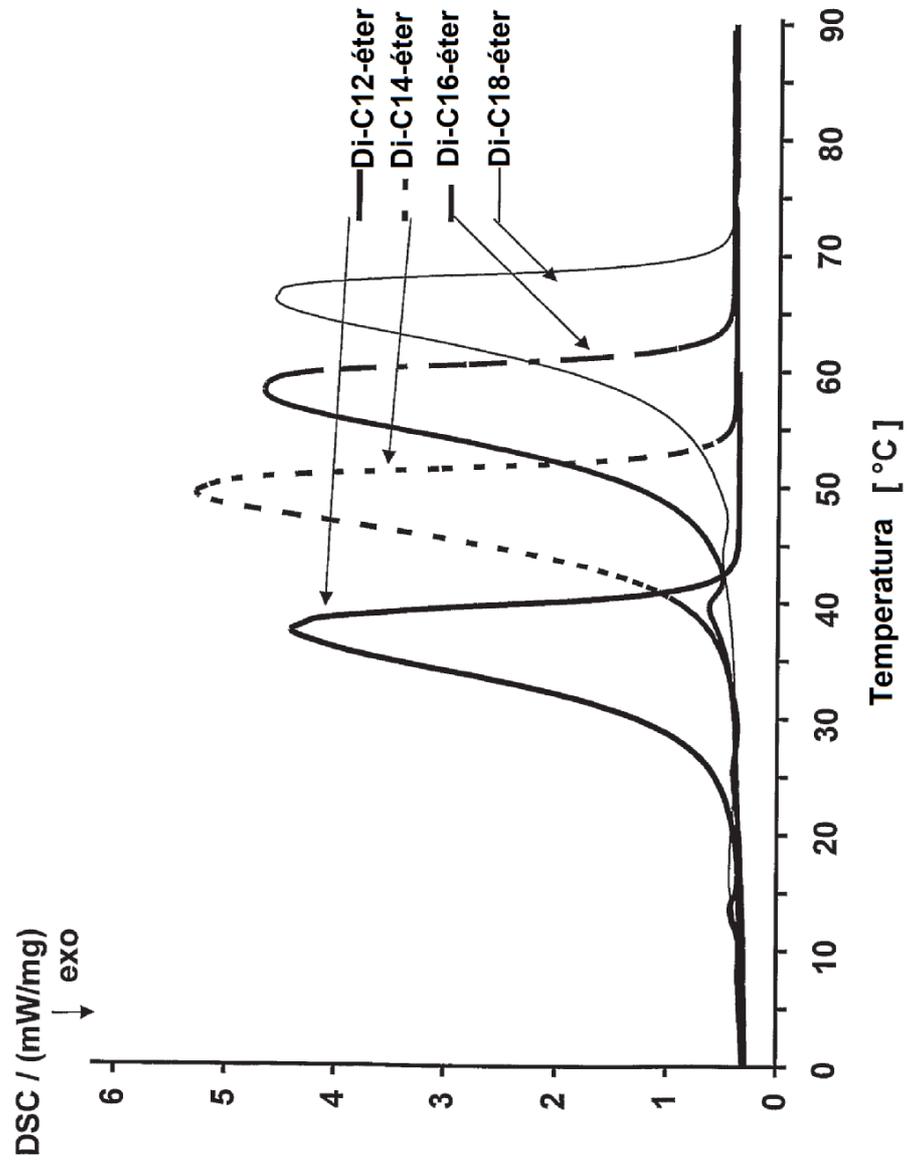


Fig. 6

