

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 209**

51 Int. Cl.:

**C10L 7/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2020 PCT/EP2020/075527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021 WO21048392**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2020 E 20785681 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2023 EP 4004165**

54 Título: **Método para fabricar una pastilla de combustible**

30 Prioridad:

**13.09.2019 GB 201913244**

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

**30.10.2023**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF TARTU (100.0%)  
Ülikooli 18  
50090 Tartu, EE**

72 Inventor/es:

**TIMUSK, MARTIN;  
JÄRVEKÜLG, MARTIN y  
KANGUR, TRIIN**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 2 952 209 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

Método para fabricar una pastilla de combustible

5 La presente solicitud se refiere a un método para preparar un alcogel inorgánico para su uso como fuente de combustible y a una pastilla de combustible (por ejemplo, para una estufa de acampada) que se puede obtener a partir de dicho método.

10 Las pastillas de combustible (particularmente las pastillas de combustible sólidas) se usan en estufas portátiles de acampada de combustible sólido para hervir agua y para preparar alimentos y son distintas de los combustibles líquidos como la gasolina, el propano y los alcoholes que requieren quemadores especiales. Las pastillas de combustible encuentran uso en las estufas de acampada por varias razones. A menudo, el combustible natural (por ejemplo, madera) no está disponible, no es inflamable o no hay herramientas disponibles para procesar la madera en una forma que se pueda usar. Además, a menudo se requiere una fuente de combustible que se pueda proporcionar en un tamaño óptimo y que se pueda encender de forma rápida y fiable independientemente de las condiciones ambientales sin necesidad de herramientas y aparatos adicionales. Los combustibles sólidos y en gel son dos categorías generales de combustibles no naturales distintos de los combustibles líquidos que se pueden racionar o procesar en forma de pastillas de combustible.

20 Las pastillas de combustible sólido más comunes se basan en hexamina (nombre IUPAC: 1,3,5,7-tetraazatriciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano). La hexamina tiene un calor de combustión moderadamente alto (30 MJ/kg), pero tiene numerosas desventajas, que incluyen:

- La hexamina es una amina terciaria y, por lo tanto, las pastillas tienen un olor intenso y desagradable.
- 25 • La hexamina contiene nitrógeno y (además de dióxido de carbono) su combustión crea adicionalmente formaldehído, amoníaco, óxido de nitrógeno o cianuro de hidrógeno, o una combinación de estos compuestos.
- La ingestión de hexamina puede causar náuseas, vómitos, trastornos gastrointestinales y daño renal.
- Cuando se quema, el combustible produce vapores nocivos, lo que requiere que los alimentos se cocinen en contenedores herméticamente cerrados.
- 30 • Las pastillas quemadas dejan un residuo oscuro y pegajoso en la parte inferior de las ollas.

A menudo, los llamados productos de masa de gel o combustible de gel se consideran combustibles sólidos, ya que no requieren quemadores especiales o fluidos combustibles líquidos. En algunos casos, estos no son geles, sino soluciones viscosas de alcohol polimérico o fluidos tixotrópicos, como se describe, por ejemplo, en el documento US 35 4157242 A (Energy & Mineral Research). De acuerdo con la definición de la IUPAC, un gel es una red coloidal no fluida o red polimérica que se expande en todo su volumen mediante un fluido. Los líquidos viscosos o tixotrópicos que no son geles según la definición correcta se pueden denominar productos de masa de gel para que se diferencien de los verdaderos geles. En estos productos, el alcohol sirve como combustible y otros componentes están presentes como agentes espesantes. Hay numerosos materiales diferentes y distintos en una categoría general de "gel". Estos 40 pueden ser inorgánicos, orgánicos, reticulable y no reticulable, a base de nanopartículas o de polímeros, a base de biopolímeros o de polímeros sintéticos, hidrogeles o alcogeles, y estos materiales se pueden preparar con métodos que van desde la mezcla simple hasta la síntesis química compleja, dando lugar a diferentes propiedades químicas, mecánicas, de intercambio iónico y reológicas para diferentes aplicaciones.

45 Se han propuesto combustibles en masa de gel a base de alquilcelulosa como agente gelificante de biopolímeros orgánicos para alcohol (véase, por ejemplo, la descripción en el documento GB 2500062 A) y también geles verdaderos que no exhiben fluidez a temperatura ambiente (véase en el documento WO 2016/055814, que describe un gel a base de polímero orgánico sintético reticulable poli(ácido acrílico) que se reticula químicamente con poli(dimetacrilato de etilenglicol). Estos son ejemplos de productos en los que se usa un biopolímero orgánico o un 50 polímero orgánico sintético como agente espesante para el alcohol o como verdadera estructura de gel cuando se reticula. Dichos materiales se denominan "alcogeles orgánicos" en los que una red de polímero orgánico (con una cadena principal de hidrocarburo) se llena en todo su volumen con un alcohol. En los casos en los que se use un biopolímero orgánico o un polímero orgánico sintético como agente espesante o gelificante para el alcohol, el agente gelificante es parcialmente combustible o se descompone durante la combustión del gel, lo que, en el último caso, no 55 da como resultado una combustión limpia y puede liberar vapores tóxicos.

Típicamente, los combustibles de masa de gel contienen una cantidad significativa de agua, que es un cosolvente necesario para el espesante de polímeros y el alcohol (típicamente, etanol). Como el calor de vaporización del agua es bastante alto (2,257 MJ/kg), el aditivo de agua que queda en el alcogel reduce el calor total de combustión del 60 alcogel ya que parte de la energía que se libera durante la combustión se consume en la evaporación del agua.

Las ventajas del alcogel orgánico y los combustibles en masa de gel en comparación con los productos a base de hexamina son, generalmente, procesos de combustión más limpios, menor toxicidad y un olor más agradable cuando se quema. Sin embargo, la viscosidad de las soluciones de polímeros puede depender de la temperatura, por lo que 65 los combustibles de masa de gel se pueden volver más fluidos bajo ciertas condiciones, lo que puede generar

problemas de seguridad. Además, el agente gelificante de polímero orgánico se descompone o se quema parcialmente, dejando residuos y dando como resultado productos de combustión potencialmente dañinos.

5 El documento US 2006/051627 describe alcogeles como composiciones de combustible hechas a partir de metanol como solvente y tetrametoxisilano como agente formador de gel.

10 El documento US 2008/0095928 A1 (GM Global Tech Operations Inc) describe un recubrimiento que incluye un material a base de sílice que tiene grupos funcionales colgantes. En un ejemplo específico, describe un método para preparar un sol-gel a partir de una parte en peso de ácido clorhídrico acuoso 1 N que se añade a dos partes de N-(trietoxisililpropil) urea (50 % en metanol) más una parte de tetrametoxisilano.

Este método no es adecuado para su uso en la producción de una pastilla de combustible por varias razones:

15 (i) La N-(trietoxisililpropil) urea como precursor contiene el grupo funcional propilurea que es hidrolíticamente estable y se retiene dentro del material. Si se preparara un alcogel a partir de ese precursor, la combustión de ese gel daría como resultado humos de combustión tóxicos debido al nitrógeno contenido en el grupo de la propilurea.

(ii) Como solvente se utiliza metanol, que es tóxico.

20 (iii) Se utiliza HCl acuoso 1N como catalizador. Esto da como resultado un pH muy bajo y reacciones de hidrólisis muy rápidas de los alcóxidos precursores, pero a esta concentración de ácido el sol es estable y no se produce la formación de gel y no se obtiene alcogel, o el tiempo de formación de gel sería tan largo que sería comercialmente irrelevante.

(iv) La relación de agua a alcóxido en el ejemplo específico es 3,787. Esto es bastante bajo y es probable que provoque la formación de hollín si el producto se quema.

25 El documento JP 2004022393 A (TDK Corp.) describe un sol que se obtiene a partir de sílice y/o un alcoxisilano y un alcoxisilano que contiene un grupo alcoxifosforil alquilo. Se obtiene un gel a partir del sol, y el gel se trata térmicamente a una temperatura de > 100 °C y < 300 °C. A través de la hidrólisis, se obtiene un electrolito conductor de protones que es estable en un estado húmedo y duradero en el funcionamiento de la pila de combustible.

30 El documento CN 105037733 A (Univ. Wuhan) describe una membrana de intercambio de protones de alta temperatura de fosfato-siloxano con estabilidad hidrolítica y un método de preparación de la misma.

35 Otros ejemplos de composiciones de gel combustible se describen en los documentos GB 2401274 A (Barrett), WO 2016/055814 A1 (Air Global) y GB 2031018 A (Twente).

La presente invención busca proporcionar un método de preparación de una pastilla de combustible mejorada que busca mitigar al menos algunas de las desventajas anteriores.

40 La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

45 En un primer aspecto, se proporciona un método para preparar un alcogel para su uso como fuente de combustible, que incluye las etapas de hidrolizar al menos un tetraalcoxisilano con agua en presencia de un solvente y un catalizador, en donde el solvente incluye al menos un alcohol, y en donde la relación molar (R) de agua a tetraalcoxisilano es de 5 a 7. La realización de la presente solicitud es que la hidrólisis de al menos un tetraalcoxisilano en las condiciones definidas da como resultado un alcogel que puede usarse como fuente de combustible. Idealmente, no hay presentes alcoxisilanos distintos de los tetraalcoxisilanos. Se ha descubierto que los mono/di/trialcoxisilanos no forman un alcogel adecuado.

50 En modalidades preferidas:

- El tetraalcoxisilano puede ser una combinación de tetraetoxisilano (TEOS) y tetrapropoxisilano (TPOS).
- El solvente/combustible se limita a etanol, etanol desnaturalizado, 1-propanol, 1,6-hexanodiol o cualquiera de sus combinaciones.
- La relación en volumen de solvente a tetraalcoxisilano mayor que 1:1, preferentemente mayor que 2 y con la máxima preferencia 2,3
- La relación molar de agua a tetraalcoxisilano está en el intervalo de 5-7 (preferentemente igual a 6)
- El pH del gel resultante es de aproximadamente 7. Independientemente si este valor se mantiene constante durante toda la síntesis mediante el uso de catálisis básica con pequeñas concentraciones de catalizadores o si la hidrólisis se lleva a cabo a un pH bajo y luego se eleva el pH cerca de 7 para la formación de gel (que de cualquier otra manera no sucedería o llevaría meses a un pH bajo)
- El alcogel que se prepara se encierra en un contenedor herméticamente cerrado para evitar la evaporación del alcohol y la consiguiente pérdida de combustibilidad en la transformación del alcogel en óxido amorfo seco.

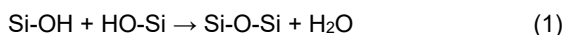
65 En términos generales, la presente invención describe un método de preparación de un alcogel inorgánico, derivado de sol-gel, a base de la estructura de SiO<sub>2</sub> como pastilla de combustible. Se ha descubierto que los alcogeles a base

de sílice (cadena principal no hidrocarbonada) se queman y, además, se pueden quemar de manera segura en la atmósfera ambiental a una velocidad adecuada para que se pueda usar como una pastilla de combustible de combustión limpia en estufas portátiles de acampada de combustible sólido. Ventajosamente, la pastilla de combustible de la invención no produce humo, productos químicos nocivos ni olores y produce solo una pequeña cantidad de sílice pura no pegajosa en forma de polvo de aerogel como residuo de combustión que se puede desechar fácilmente sin problemas de reciclaje.

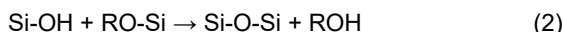
Estos polvos de aerogel tienen excelentes propiedades en términos de densidad, tamaño promedio de los poros y área superficial específica y, por lo tanto, tienen valor por sí mismos. Esta es posiblemente la ruta más sencilla para preparar polvos de aerogel de sílice. Un proceso hidrolítico de sol-gel que involucra la hidrólisis catalizada por ácido o bases de alcóxidos metálicos y de silicio es un campo bien conocido y establecido de la química con décadas de investigación científica detallada y miles de artículos científicos. Existe un gran número de precursores conocidos en forma de alcóxidos de silicio y metálicos, así como también etapas de procesamiento conocidos de recubrimiento por inmersión, centrifugado y pulverización que se establecieron hace décadas. A pesar de esto, la innovación en el campo de la química sol-gel ha sido continua y significativa.

Se pueden lograr desarrollos novedosos en el campo de la química sol-gel confiando en estos principios generales conocidos y en la adición de nuevas etapas de procesamiento no triviales para obtener estructuras y dispositivos con una morfología o funcionalidad novedosa y útil. Para ilustrar esto, a partir del conocimiento general que se conoce de las reacciones de hidrólisis y policondensación catalizadas por ácidos o bases de alcóxidos de silicio no se deduce trivialmente, por ejemplo, que se puede obtener aerogel de sílice. Esto requiere etapas de procesamiento complejos más allá de las reacciones de hidrólisis y policondensación de los precursores de sílice. Al añadir nuevas etapas de procesamiento y elaborar nuevas composiciones, existe una gran libertad para usar reacciones de hidrólisis y policondensación en diferentes condiciones y en combinación con otros mecanismos de reacción química y etapas de procesamiento distintos para preparar nuevos soles, nanopartículas, microesferas, espumas, hidrogeles y alcogeles, microcompuestos de fase separada, fibras, monolitos/polvos de xerogel, etc. con una plétora de nuevas propiedades y aplicaciones.

Los dos compuestos de silicio más comunes que se usan en el proceso hidrolítico sol-gel para la obtención de materiales a base de sílice son el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), cuya hidrólisis da como resultado metanol y etanol como productos de reacción, respectivamente. La reacción de hidrólisis típicamente se acelera mediante el uso de un catalizador ácido o básico. TMOS es uno de los pocos alcóxidos que se pueden someter a hidrólisis sin usar un catalizador. Sin embargo, en el caso de TEOS, se usan comúnmente dos tipos de catalizadores: hidróxido de amonio y fluoruro de amonio. Los compuestos TMOS y TEOS contienen 4 grupos alcoxi, capaces de sufrir hidrólisis. La hidrólisis crea grupos silanol (Si-OH) que pueden sufrir una reacción de policondensación con otros grupos Si-OH, dando como resultado agua como producto de reacción:



Alternativamente, los grupos silanol pueden reaccionar con grupos alcoxi (RO-Si), resultando un alcohol (ROH) como producto de reacción:



Depende de la relación inicial de agua a alcóxido (R) si la reacción (1) o (2) domina. Si la relación molar de agua a alcóxido aumenta por encima de 2, esto da como resultado cada vez más agua como producto de reacción durante la policondensación de silanol. A R=2, la reacción de condensación que produce agua es estadísticamente mínima y domina la reacción de policondensación entre los grupos hidroxilo y alcoxi, lo que da como resultado el alcohol como producto de reacción. A R de alrededor de 4, domina la reacción de condensación que produce agua. Esto crea 4 moles de agua por cada mol de alcóxido de silicio que se retiene dentro del gel.

Se forma un alcogel cuando las cadenas de nanopartículas o especies oligoméricas en crecimiento alcanzan la longitud del recipiente de reacción, lo que provoca una pérdida de fluidez a través de la policondensación y, de esta manera, inmoviliza el solvente. Para la preparación de aerogeles a partir de alcogel es necesario realizar un intercambio de solvente varias veces, tras la eliminación del solvente en condiciones supercríticas con el fin de evitar el colapso de la estructura de los poros debido a las fuerzas capilares. En condiciones normales, el agrietamiento del gel ocurre como resultado de las tensiones de compresión a causa de la existencia de un menisco en la interfase líquido-vapor a medida que los solventes se evaporan de los poros del gel, lo que resulta en una presión capilar diferencial y la contracción del gel. Esto conduce a la formación de un material de óxido amorfo denso (y típicamente agrietado) llamado xerogel. Por tanto, la preparación de un alcogel, así como también su almacenamiento estable sin la evaporación del alcohol de los poros del gel requiere inevitablemente que el alcogel esté encerrado en un contenedor herméticamente cerrado. De cualquier otra manera, el alcogel se transforma en un óxido amorfo. Por ejemplo, el recubrimiento por rotación del sol no da como resultado un alcogel como producto final, ya que el alcohol se evapora de la película. Cualquier procedimiento de procesamiento de sol que permita la evaporación del alcohol no da como resultado un alcogel.

Por lo tanto, en una modalidad preferida, el alcogel que se prepara se encierra en un contenedor para minimizar la evaporación del alcohol y la consiguiente pérdida de combustibilidad en la transformación del alcogel en óxido amorfo seco. Con la máxima preferencia, el contenedor se sella herméticamente.

5 Se conocen muchos protocolos publicados de síntesis de aerogeles que describen las etapas de preparación de aerogeles de sílice mediante secado supercrítico. La preparación del aerogel incluye la síntesis de un alcogel como etapa intermedia en la obtención del aerogel de sílice. A esta etapa le sigue un intercambio de solventes que requiere mucho tiempo y un secado supercrítico del gel húmedo para obtener un monolito de aerogel.

10 Un ejemplo disponible de protocolo de preparación de aerogel de la técnica anterior de TMOS como precursor se publica en línea en <http://www.aerogel.org/?p=1406> y también un protocolo de síntesis de aerogel algo análogo a base de TEOS como precursor en <https://www.aerogel.org/?p=1027>. La síntesis se reprodujo en base a estos protocolos para determinar su relevancia potencial en el contexto de la presente invención. El protocolo de preparación de aerogel TMOS usa un valor R de 4,146 con 0,0386 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalizador y relación de volumen de alcohol a alcóxido de 2, mientras que el protocolo de preparación de aerogel a base de TEOS usa un valor R de 17,97 con 0,068 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,0203 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en solución acuosa como catalizadores y relación en volumen de alcohol a alcóxido 4,4. Los valores de calor de combustión resultantes de estos alcoholes son aproximadamente 17 MJ/kg y 20,9 MJ/kg respectivamente. Ambos valores son relativamente bajos. Para mayor claridad, es importante tener en cuenta que estos geles son productos intermedios para la preparación de aerogeles y no hay información previa disponible sobre sus propiedades de combustión. La combustibilidad de los alcogeles derivados de sol-gel no es de ninguna manera trivialmente obvia y nada de esto ha sido descrito ni teorizado en la literatura científica ni de patentes. Además, la sílice y algunos otros óxidos inorgánicos (por ejemplo,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) son conocidos como retardantes de llama (DOI: 10.1002/1099-1018(200011/12)24:6<277::AID-FAM746>3.0.CO;2-A y DOI: 10.1007/978-94-011-5862-6\_32). Adicionalmente, al obtener un alcogel intermedio en el caso de la preparación de aerogel, no hay preocupación por la toxicidad del solvente, el calor de combustión, la resistencia del gel, la influencia de los alcoholes y catalizadores en la posible formación de hollín ni en la toxicidad de los respectivos productos de combustión. En cambio, es relevante la optimización de las propiedades del aerogel resultante, en términos de densidad, homogeneidad, distribución del tamaño de los poros y área superficial específica que se obtiene. El alcohol que se usa en el proceso sol-gel hidrolítico sirve como cosolvente para el alcóxido y el agua y no se trata como combustible.

20 La resistencia de los alcogeles que se mencionan anteriormente es de 10,62 N y 5,22 N respectivamente. La resistencia de las muestras de gel se determinó al medir la fuerza hasta el fallo al presionar un cilindro de metal en un alcogel perpendicular al eje de la muestra de gel cilíndrica. Esto simula la situación de la vida real de levantar la muestra de gel con los dedos. Las muestras de gel eran geoméricamente idénticas y de 27,3 mm de diámetro. Una resistencia más abajo de 5 N indica una resistencia muy baja, de manera que es fácil romper el gel con sólo intentar levantarlo con los dedos y una resistencia superior a 25 N es muy buena. Los alcogeles derivados de sol-gel no alcanzan su resistencia final inmediatamente después de la gelificación y, en algunos casos, se pueden requerir semanas o meses para alcanzar la resistencia final a temperatura ambiente. Todas las muestras se envejecieron durante al menos tres días, suficiente para la comparación relativa.

30 Se muestra que, en el caso de un intervalo de composición estrecho, cuidadosamente seleccionado y optimizado, se obtiene un alcogel inorgánico de combustión limpia (es decir, sin formación de hollín, sin humos tóxicos) con propiedades mecánicas adecuadas y con valor de calor de combustión al nivel relevante para las aplicaciones prácticas. Los alcóxidos que se pueden usar como precursores en la preparación de alcogeles inorgánicos derivados de sol-gel que se pueden usar como pastillas de combustible de combustión limpia están fuertemente limitados por su estructura química. Solo se pueden usar tetraalcoxisilanos, que contienen 4 grupos alcoxi (Si-OR) unidos al átomo de silicio central. Los dialcoxisilanos y trialcoxisilanos o cualquier alcóxido de silicio en general, que contenga un enlace carbono-silicio hidrolíticamente estable, no es adecuado por varias razones - estos alcóxidos exhiben velocidades de reacción muy bajas y requieren altas concentraciones de catalizador, casi universalmente inducen soles y geles que se separan por fases, dan como resultado geles muy débiles y poco reticulados, dan como resultado una combustión sucia y residuos de combustión sucia y provocan la emanación de nanopartículas y micropartículas de sílice debido a la formación incompleta de la estructura 3D de  $\text{SiO}_2$  a nivel molecular, lo que representa un grave peligro para la salud. Además, la elección de tetra-alcoxisilanos también está limitada a compuestos que solo contienen grupos alcoxi a base de hidrocarburos lineales o ramificados, ya que solo estos dan como resultado la formación de alcohol de combustión limpia en la hidrólisis. Solo cuando se cumplen los requisitos mencionados anteriormente, una estructura de gel inorgánico es incombustible y, por lo tanto, es fundamentalmente incapaz de liberar humos de combustión tóxicos y la elección de alcóxidos que se pueden usar en una preparación de pastillas de combustible de alcogel se limita a TMOS, TEOS y tetrapropoxisilano (TPOS). Todos los demás se descartan debido a las razones fundamentales mencionadas anteriormente y, de estos tres, TMOS tiene un uso potencial muy limitado.

60 Por lo tanto, en una modalidad preferida, el tetraalcoxisilano puede ser una combinación de TEOS y TPOS.

Como el metanol es venenoso, los alcogeles a base de TMOS de la técnica anterior como intermediarios en la obtención de aerogeles y sin usos propios informados, no son adecuados para su uso como pastillas de combustible, ya que las pastillas de combustible entran en contacto con la piel y la posible inhalación de vapores de metanol representa un grave peligro para la salud. Además, la combinación de TMOS/metanol produce un bajo calor de

combustión.

En general, se prefiere TEOS a TMOS porque produce etanol como producto de la reacción de hidrólisis. Por otro lado, el protocolo de preparación de aerogel de la técnica anterior que se basa en TEOS usa un gran exceso de agua y produce un alcogel mecánicamente débil. Como la hidrólisis de TEOS es muy lenta en comparación con TMOS, la hidrólisis es incompleta en la formación de gel, incluso en el caso de dos catalizadores diferentes y esto conduce a la separación de fases. En la preparación de aerogeles, esto se soluciona mediante el uso de una concentración muy alta de solvente y un gran exceso de agua. Esto permite evitar la separación de fases, pero una concentración de solvente muy alta da como resultado un gel débil.

Adicionalmente, hay un aspecto en la preparación de alcogel por el método sol-gel que nunca se ha considerado ya que no ha habido necesidad ni conocimiento para abordar ese tema científica ni tecnológicamente. Específicamente, la combustión de alcogeles derivados de sol-gel produce hollín cuando la llama entra en contacto con un recipiente de cocción frío cuando se usan alcoholes alifáticos superiores al metanol. La cantidad de hollín aumenta progresivamente a medida que se utilizan alcoholes monohidroxialifáticos superiores, así como también en el caso de una mayor concentración de catalizadores básicos, lo que lleva a valores de pH más altos, lejos de 7.

Por lo tanto, no es posible aplicar una lógica simple para usar alcoholes con un peso molecular más alto (por ejemplo, etanol, propanol, etc.) en alcoholes de sílice con el fin de aumentar el calor de combustión. Estos alcoholes se queman limpiamente como líquidos, pero en el alcohol de sílice el alcohol está contenido en micro- y mesoporos donde las altas presiones y temperaturas durante la combustión (así como también el posible efecto catalítico del propio esqueleto de  $\text{SiO}_2$ ) convierte parcialmente los alcoholes en éteres y otros compuestos con puntos de inflamación elevados, lo que provoca una combustión incompleta y la formación de hollín cuando la llama se enfría en un recipiente de cocción. Lo mismo se aplica al valor R, que, en términos de calor de combustión máximo, debería ser 2 (ya que el mecanismo de policondensación domina de acuerdo con la ecuación núm. 2), pero un valor R de 2 no es óptimo en términos de formación de hollín.

Por lo tanto, la composición de los alcoholes de sílice para su uso como pastillas de combustible es un equilibrio, por un lado, entre la toxicidad de TMOS/metanol y, por otro lado, con la formación de hollín en el caso de alcoholes alifáticos superiores, influye adicionalmente en la concentración de agua y del catalizador tanto en el calor de combustión como en la formación de hollín de forma compleja. Debido a la fuerte formación de hollín, el alcogel a base de TEOS con 1-propanol como combustible que se añade se puede usar como encendedor, por ejemplo, para encender fuego de carbón o de leña, pero no es adecuado para usar como pastilla de combustible en estufas de acampada. Sin embargo, se puede encontrar una ventana de composición preferida que produce alcohol de sílice con propiedades adecuadas para usar como pastilla de combustible en una estufa de acampada. Esto se logra con alcogel a base de TEOS, con etanol como combustible, con una relación molar de agua a tetraalcoxisilano de 5-6 y una cantidad reducida de catalizador para acercar el pH final a 7. Como la separación de fases no muestra una influencia negativa en la pastilla de combustible de alcogel, es posible trabajar en un intervalo de composición marcadamente diferente en comparación con la preparación de aerogel a base de TEOS. Se puede usar etanol desnaturalizado, que contiene benzoato de denatonio como desnaturalizante, así como también etanol al 96 % teniendo en cuenta el contenido de agua para obtener una relación molar correcta de agua a alcóxido.

Se prefiere un valor de pH de alrededor de 7 para una mínima formación de hollín durante la combustión. Este requisito es muy poco convencional en el contexto de los parámetros típicos del proceso sol-gel que normalmente requieren un valor de pH alejado de la neutralidad para que se produzca la hidrólisis. Este es especialmente el caso de TEOS. Esto plantea serias limitaciones a la estrategia de uso de catalizadores y sus concentraciones. Hay dos opciones posibles para cumplir con este requisito: 1) El uso de condiciones básicas con el uso de NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  u otro catalizador base en una concentración pequeña, suficiente para lograr la formación de gel en una escala de tiempo comercialmente relevante y en cantidades lo suficientemente pequeñas para una formación mínima de hollín o 2) usar un pH bajo (por ejemplo, HCl como catalizador) para una hidrólisis rápida y elevar el pH cerca de 7 antes del envase para una rápida formación de gel mediante la adición de una base fuerte en solución de agua cerca de una cantidad equimolar al ácido. La última estrategia implica así la adición de agua en dos partes separadas.

Por lo tanto, en una modalidad,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  se usan como catalizadores para la preparación de alcoholes a base de TEOS con una molaridad preferida en solución acuosa en el intervalo de 0,005-0,05 M y 0,003-0,03 M (con la máxima preferencia 0,0067 M y 0,00327 M) para  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente. En la segunda modalidad, el tetraalcoxisilano se hidroliza con HCl (preferentemente con un valor R de 4 con HCl 0,02 M) y subsecuentemente se añade una solución acuosa de NaOH para elevar el pH cerca de 7 (preferentemente al valor final R de 6 con NaOH 0,04 M) para lograr la formación de gel.

En una modalidad, la relación en volumen de solvente a tetraalcoxisilano es superior a 1:1, preferentemente superior a 2 y con la máxima preferencia 2,3. El solvente puede incluir etanol, etanol desnaturalizado, 1-propanol, 1,6-hexanodiol o cualquiera de sus combinaciones y es preferentemente etanol desnaturalizado.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una pastilla de combustible para una estufa de acampada que incluye un alcogel que se puede obtener por medio de un método como se ha definido

anteriormente y que está contenido en un contenedor. Por ejemplo, el contenedor puede ser una envoltura a base de papel que sea impermeable a los alcoholes o una capa de parafina alrededor del alcogel.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para generar calor que incluye la etapa de quemar un alcogel como se prepara con el método anterior o al retirar una pastilla de combustible del contenedor como se definió anteriormente y luego quemarlo.

Así como también generar calor, este método produce como producto secundario polvo de aerogel de sílice como residuo de combustión. Por lo tanto, esta es una forma técnicamente simple de producir este producto.

En un aspecto alternativo de la invención, se proporciona un método para preparar un alcogel para su uso como fuente de combustible, que incluye las etapas de hidrolizar al menos un alcóxido de silicio con agua en presencia de un solvente, en donde el solvente incluye al menos un alcohol, y en donde la relación molar (R) de agua a alcóxido es inferior a 4.

A continuación, se describirán varias modalidades preferidas de la invención y contra-ejemplos (es decir, fuera del alcance de la invención).

#### Ejemplo 1

Se añaden 27,4 ml de TEOS a 63 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 13,35 mL de agua que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizadores (0,0067 molar  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,00333 de molar de  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente) y se mezclan durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de aproximadamente 2 horas y 10 min a 22 °C y la resistencia del gel aumenta y alcanza una meseta en ~20 días a 22 °C. El alcohol de sílice se obtiene con un valor de calor de combustión de 23,4 MJ/kg. La formación de gel y el envejecimiento se pueden llevar a cabo a temperaturas más altas hasta el punto de ebullición del alcohol para disminuir exponencialmente el tiempo de gelificación y acelerar el envejecimiento sin ningún inconveniente.

#### Ejemplo 2

Se añaden 27,4 ml de TEOS a 63 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 13,35 mL de agua que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizadores (0,00167 molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,000833 molar de  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente) y se mezcla durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de aproximadamente 57 h a 22 °C y ~7,5 h a 50 °C, lo que representa un límite más alto aproximado en el que el proceso es comercialmente relevante en términos de tiempo de gelificación que resulta de la concentración que se usa de catalizadores. El alcohol de sílice resultante tiene un valor de calor de combustión de 23,4 MJ/kg, idéntico al del Ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

Se añaden 27,4 ml de TEOS a 63 ml de n-propanol en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 13,25 mL de agua que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizadores (0,0067 molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,00333 molar de  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente) y se mezclan durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de ~8 horas a 22 °C y la resistencia del gel continúa aumentando durante más de 7 días. Esto da como resultado un alcogel de sílice ligeramente turbio debido a la separación de fases durante la formación del gel. Se obtiene un alcogel con valor de calor de combustión de 27,5 MJ/kg.

#### Ejemplo 4

Se añaden 21,92 ml de TEOS y 3,65 ml de TMOS (relación molar 9/1) a 63 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 13,35 mL de agua que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizadores (0,0067 molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,00333 molar de  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente) y se mezcló durante 10 min. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de aproximadamente 3 h y 10 min a 22 °C.

#### Ejemplo 5

Se añaden 27,4 ml de TEOS a 30 ml de etanol al 96 % en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 7,418 mL de agua que contiene 0,05 M HCl como catalizador y se mezcla por 30 min. En consecuencia, se añaden 3,709 mL de una solución acuosa de NaOH 0,1 M, se mezclan durante 3 min y luego se

añaden 33 mL de etanol al 96 %. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6,13. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de ~16 horas a 22 °C y se forma un gel ópticamente transparente y mecánicamente fuerte que se contrae ~25 % en volumen durante el envejecimiento, se expulsa la cantidad equivalente de solvente, típica de los soles catalizados con ácido. La resistencia de gel resultante es >2-3 veces superior a la de los preparados mediante el uso del catalizador base, alcanzando los 30N. La resistencia de las muestras de gel se determinó mediante la medición de la fuerza hasta el fallo mediante presión a un cilindro de metal en un alcogel perpendicular al eje de la muestra de gel cilíndrica que estaba colocada horizontalmente sobre la superficie plana. Esto simula la situación de la vida real de levantar la muestra de gel con los dedos. La muestra de gel tenía 27,3 mm de diámetro.

#### Ejemplo 6

Se añaden 27,4 ml de TEOS a 30 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 11,043 mL de agua (efectivamente R=5) que contiene 0,02 M HCl como catalizador y se mezcla por 24 min. En consecuencia, se añaden gota a gota 0,552 ml de solución acuosa de NaOH 0,4 M, se mezclan durante 3 min y luego se añaden 33 ml de etanol desnaturalizado. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel. El tiempo de gelificación es de ~10 horas a 22 °C y se forma un gel ópticamente transparente y mecánicamente fuerte que se contrae ~18 % en volumen durante el envejecimiento.

#### Ejemplo 7

Se añaden 178,45 ml de tetrapropoxisilano (TPOS) a 315 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezcla durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 66,76 mL de agua que contiene NH<sub>4</sub>OH y NH<sub>4</sub>F como catalizadores (0,0067 molar de NH<sub>4</sub>OH y 0,00333 molar de NH<sub>4</sub>F respectivamente) y se mezclan durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel.

#### Ejemplo 8

Se añaden 178,45 ml de tetrapropoxisilano (TPOS) a 315 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezcla durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 55,63 mL de agua que contiene NH<sub>4</sub>OH y NH<sub>4</sub>F como catalizadores (0,0067 molar NH<sub>4</sub>OH y 0,00327 molar de NH<sub>4</sub>F respectivamente) y se mezclan durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 5. Luego, el sol se vierte en contenedores de polipropileno y se sella herméticamente donde tiene lugar la formación del gel.

#### Contra-ejemplo 1

Se añaden 24,66 ml de TEOS y 2,74 ml de metiltrietoxisilano a 63 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados de vidrio y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 11 mL de agua que contiene NH<sub>4</sub>OH y NH<sub>4</sub>F como catalizadores (0,0067 molar NH<sub>4</sub>OH y 0,00333 molar de NH<sub>4</sub>F respectivamente) y se mezclan durante 10 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 4,89. Luego, el sol se vierte en un contenedor de polipropileno. No se forma gel a 22 °C durante más de 2 meses y a 50 °C se forma una suspensión de fases separadas que no mantiene la forma. Al aumentar el valor R, la tendencia a la separación de fases aumenta aún más.

#### Contra-ejemplo 2

Se añaden 24,66 ml de TEOS y 2,74 ml de metiltrietoxisilano a 30 ml de etanol desnaturalizado en un vaso de precipitados y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 7,333 mL de agua que contiene HCl como catalizador (0,04 molar) y se mezcla durante 20 minutos, seguido de la adición de 3,666 mL de una solución de 0,08 M de NaOH en agua, se continúa mezclando durante 5 min y se añaden 33 mL de etanol. Esto da como resultado una relación molar de agua total a alcóxido de 4,89. Luego, el sol se vierte en un contenedor de polipropileno. No se forma gel a 22 °C durante más de 2 meses y se obtiene un sol claro y estable sin un aumento apreciable de la viscosidad. Se añade etanol en dos partes para aumentar la velocidad de hidrólisis; de cualquier otra manera, el efecto de dilución impediría fuertemente que se produjera la hidrólisis, evidente por la naturaleza exotérmica de la reacción.

#### Contra-ejemplo 3

Se añaden 2,222 mL de feniltrimetoxisilano a 6,312 mL de etanol desnaturalizado en un vial de vidrio y se mezclan durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 1,26 mL de agua que contiene NH<sub>4</sub>OH y NH<sub>4</sub>F como catalizadores (0,0067 molar NH<sub>4</sub>OH y 0,00333 molar de NH<sub>4</sub>F respectivamente) y se mezclan durante 20 minutos. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 6. Se obtiene un sol opaco después de añadir el agua y después de 2 días a 22 °C se forma material ceroso separado de fases en la parte inferior del recipiente de reacción cerrado.

La misma síntesis con valor R de 4 y 0,04 M de NH<sub>4</sub>OH y 0,02 M de NH<sub>4</sub>F produce un sol claro después de 2 minutos

de mezcla después de añadir el agua, pero en ~1,5 horas el sol se vuelve opaco y se forma un material ceroso similar separado en fases en la parte inferior del recipiente de reacción después de 2 días, en comparación con el valor R de 6.

5      Contra-ejemplo 4

Se añaden 1,6 ml de viniltrióxido a 6,312 ml de etanol desnaturalizado en un vial de vidrio y se mezcla durante 1 minuto. En consecuencia, se añaden 0,84 mL de agua que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  como catalizadores (0,04 molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,02 molar de  $\text{NH}_4\text{F}$  respectivamente) y se mezcla. Esto da como resultado una relación molar de agua a alcóxido de 4. En 15 min se obtiene un sol transparente, pero en 2 días se forma una suspensión de fases separadas y no se obtiene alcogel.

Los contra-ejemplos demuestran que no se puede formar un gel con un trialcóxido de silano en un intervalo de composición que es necesario para obtener una pastilla de combustible de alcogel.

Además, todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas y las reivindicaciones dependientes se pueden usar en todos los aspectos de la invención que se enseña en la presente descripción. Además, las características individuales de las reivindicaciones dependientes, así como también todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas son combinables e intercambiables entre sí.

La presente solicitud reivindica la prioridad de las descripciones en la solicitud de patente del Reino Unido número 1913244.8

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para preparar un alcogel para su uso como fuente de combustible, que incluye las etapas de hidrolizar al menos un tetraalcoxisilano con agua en presencia de un solvente y un catalizador a un pH superior o inferior a pH7, en donde el tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano (TEOS), tetrapropoxisilano (TPOS), o cualquiera de sus combinaciones, en donde el solvente incluye etanol, etanol desnaturalizado, 1-propanol, 1,6-hexanodiol o cualquiera de sus combinaciones, y en donde la relación molar (R) de agua a tetraalcoxisilano es de 5 a 7, se incluye la etapa de controlar el pH del alcogel resultante a aproximadamente 7.
- 10 2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en donde R es aproximadamente 6.
3. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la relación de solvente a tetraalcoxisilano es superior a 1:1.
- 15 4. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la relación de solvente a tetraalcoxisilano es superior a 2:1.
- 20 5. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el catalizador es un catalizador ácido o básico.
- 25 6. Un método como se reivindica en la reivindicación 5, en donde el catalizador es una combinación de hidróxido de amonio y fluoruro de amonio.
7. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que incluye la etapa adicional de almacenar el alcogel en un contenedor herméticamente cerrado con el fin de minimizar la evaporación de dicho al menos un alcohol.
- 30 8. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el pH se controla mediante el uso de catalizadores ácidos y/o básicos.
9. Un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el único reactivo que se hidroliza es un tetraalcoxisilano.
- 35 10. Una pastilla de combustible para una estufa de acampada que incluye un alcogel que se puede obtener por medio de un método como se reivindica en cualquier reivindicación anterior y que está contenido en un contenedor herméticamente cerrado.
- 40 11. Una pastilla de combustible como se reivindica en la reivindicación 10, en donde el contenedor es una envoltura a base de papel o es una capa de parafina alrededor del alcogel.
12. Un método para generar calor que incluye la etapa de quemar un alcogel preparado mediante un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o retirar una pastilla de combustible del contenedor de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 y luego quemarla.