



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 325 003**

(51) Int. Cl.:
C09K 5/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07001110 .1**

(96) Fecha de presentación : **19.01.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1820836**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

(54) Título: **Agente portador de calor con una mejorada estabilidad térmica, sobre la base de poliglicoles más altos.**

(30) Prioridad: **03.02.2006 DE 10 2006 004 895**

(73) Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.08.2009

(72) Inventor/es: **Hafner, Markus;**
Stankowiak, Achim;
Schuster, Johann y
Mauerberger, Stefan

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.08.2009

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 325 003 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).

ES 2 325 003 T3

DESCRIPCIÓN

Agente portador de calor con una mejorada estabilidad térmica, sobre la base de poliglicoles más altos.

5 El presente invento se refiere a nuevos tipos de agentes portadores de calor sobre la base de poliglicoles más altos. Los agentes portadores de calor de acuerdo con el invento presentan, en comparación con los agentes portadores de calor habituales sobre la base de mono(etilenglicol) y/o 1,2-propilenglicol, una mejorada estabilidad frente a altas temperaturas y por consiguiente una más alta duración de vida útil.

10 El sector de aplicaciones para los nuevos tipos de agentes portadores de calor lo constituyen unas instalaciones técnicas para el transporte de calor o respectivamente frío, en particular unas instalaciones solares térmicas, que están sometidas a una sollicitación térmica especial. Esto concierne, para esta aplicación especial, a colectores tanto planos como de tubos en vacío.

15 Mediante la utilización de revestimientos de colectores que actúan más eficientemente, están aumentando constantemente las temperaturas de punta en instalaciones solares térmicas. Esto, especialmente en el estado de estancamiento de las instalaciones solares térmicas, se convierte en un problema, puesto que aquí la bomba de recirculación se desconecta automáticamente en muchas construcciones, lo cual trae consigo un sobrecalentamiento del líquido solar.

20 En el caso de los colectores planos ampliamente propagados, resultan de esta manera unos valores de punta de las temperaturas en torno a 200°C, y en el caso de los colectores de tubos en vacío, más altamente cargados térmicamente, se miden unos valores incluso hasta 300°C. Mientras que, ya en el caso del empleo en colectores planos, son insuficientes las duraciones de vida útil de los agentes portadores de calor sobre la base de mono(etilenglicol) y/o 1,2-propilenglicol, en el caso del empleo de tales agentes portadores de calor en colectores de tubos en vacío, aparecen considerables problemas, que se remontan sobre todo a la inestabilidad térmica-oxidativa del mono(etilenglicol) o propilenglicol.

25 La descomposición térmica del mono(etilenglicol) y del 1,2-propilenglicol permite que como productos de descomposición resulten, entre otros, unos ácidos agresivos (p ej. los ácidos fórmico, láctico y acético) y productos de disociación difícilmente caracterizables. Una descripción acerca de esto se encuentra en la hoja de trabajo de la Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V., "Investigaciones de corrosión en agentes portadores de calor para instalaciones solares, materiales y corrosión", 39, 297-304 (1988).

30 Los resultantes productos de descomposición repercuten negativamente en el círculo de los colectores. Mediante una acción adicional del calor en el estado de estancamiento se queman los residuos en la superficie del dispositivo absorbente. Los residuos, en el caso extremo, pueden conducir incluso a la obstrucción total de las conducciones de los colectores y por consiguiente a una parada de la circulación.

35 Este problema ya se describió en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-195 25 090. Por adición al 1,2-propilenglicol de un poli(alquilenglicol) de más alto peso molecular en el intervalo de masas de 195-400, en una concentración de 10-40%, debería impedirse la separación por cristalización de los agentes inhibidores de la corrosión que están disueltos. Este concentrado se mezcló correspondientemente con agua, a fin de optimizar la transmisión del calor.

40 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.971.013 divulga un líquido portador de calor, que contiene una mezcla a base de agentes inhibidores de la corrosión, tri(etilenglicol) y 1,2-propilenglicol. La proporción de tri(etilenglicol) está situada aquí entre 45 y 98, y la de propilenglicol entre 1 y 55%. La ventaja de este agente portador de calor consiste en que los glicoles de bajo peso molecular mejoran las propiedades de disolución de los aditivos y por consiguiente su comportamiento de cristalización a altas temperaturas.

45 Sin embargo, se había mostrado que, en el caso de los medios de transmisión del calor del estado de la técnica, se sigue llegando todavía a la descomposición térmica-oxidativa del etilenglicol y del 1,2-propilenglicol.

50 Fue misión del presente invento, por lo tanto, mejorar la estabilidad térmica de los líquidos portadores de calor, de tal manera de que incluso en el estado de estancamiento de las instalaciones solares no se llegue a la descomposición del agente portador de calor.

55 Sorprendentemente, se encontró por fin que unos medios de transmisión del calor sobre la base de poliglicoles más altos son térmicamente más estables de manera significativa que los medios de transmisión del calor que se basan en el 1,2-propilenglicol puro o en mezclas de tri(etilenglicol) y 1,2-propilenglicol.

60 Son objeto del invento por consiguiente unos concentrados de agentes portadores de calor para instalaciones solares, que contienen

a) de 92 a 99% en peso de por lo menos un poliglicol de la fórmula

65
$$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$$
, en la que n es un número entero de 3 a 500 y

R representa H, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 o un radical aromático con 6 hasta 12 átomos de carbono,

ES 2 325 003 T3

b) de 1 a 8% en peso de por lo menos un agente inhibidor de la corrosión, con la condición de que su contenido de etilenglicol y 1,2-propilenglicol ha de estar situado por debajo de 0,2% en peso.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para el funcionamiento de una instalación solar, utilizándose el concentrado de agente portador de calor arriba descrito en una dilución acuosa como agente portador de calor.

Un objeto adicional del invento es la utilización del concentrado del agente portador de calor arriba descrito en una dilución acuosa como agente portador de calor en instalaciones solares.

n representa de manera preferida un número entero de 3 a 20.

R representa de manera preferida H, metilo o un radical fenilo eventualmente sustituido.

La proporción del glicol en el concentrado de agente portador de calor está situada preferiblemente entre 93 y 98% en peso, en particular entre 94 y 96% en peso.

En otra forma preferida de realización del invento, el poliglicol es una mezcla de tri(etilenglicol) y tetra(etilenglicol) en la relación de mezclado comprendida entre 3:1 y 1:3.

El contenido del concentrado de agente portador de calor conforme al invento en cuanto a etilenglicol y 1,2-propilenglicol está situado de manera preferida por debajo de 0,1% en peso, en particular por debajo de 0,05% en peso.

El agente portador de calor presto para el uso, conforme al invento, se forma por mezclado con agua del concentrado de agente portador de calor conforme al invento. La relación preferida de mezclado está situada entre 30 y 70% en peso, de manera especialmente preferida entre 45 y 55% en peso de agua, y entre 70 y 30, de manera especialmente preferida entre 55 y 45% en peso del concentrado de agente portador de calor conforme al invento.

Como agentes inhibidores de la corrosión se pueden pasar a emplear en el concentrado de agente portador de calor y en el agente portador de calor presto para el uso, por ejemplo, boratos, silicatos, aminas, triazoles o tiazoles, molibdatos, amidas de ácidos, nitratos, benzoato de sodio o sales de ácidos mono-, di- y tricarbónicos así como otros agentes inhibidores de la corrosión, conocidos de la bibliografía, en el concentrado preferiblemente en unas proporciones de 2 a 7% en peso. La concentración preferida de los agentes inhibidores de la corrosión está situada entre 1 y 4% en peso, referida al agente portador de calor presto para el uso.

Además, es posible la adición de un agente estabilizador de la oxidación.

Ejemplos

TABLA 1

Descomposición termo-oxidativa de diferentes glicoles determinada a través de un DTA (de Differential-Thermo-Analyse = análisis térmico diferencial; 50 ml de aire, cantidad pesada inicial de la muestra aproximadamente 20 ± 5 mg, velocidad de calentamiento $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

Período de tiempo hasta la descomposición del glicol en	1,2-propilenglicol	Mono(etilenglicol)	Tri(etilenglicol)	Poliglicol VP 1962*
... 10 % de la cantidad pesada inicial	7 min	8 min	14 min	59 min
... 50 % de la cantidad pesada inicial	11 min	12 min	19 min	(>duración del experimento)

* = aducto de 14 unidades de OE (óxido de etileno) con resorcinol.

ES 2 325 003 T3

La determinación de la termoestabilidad mediante una DTA (Tabla 1) muestra inequívocamente que la descomposición termo-oxidativa del 1,2-propilenglicol progresa más rápidamente que en el caso del tri(etilenglicol). Se muestra especialmente estable térmicamente, en el caso de esta investigación, el poliglicol VP 1962.

Para la determinación de su estabilidad térmica se produjeron los siguientes agentes portadores de calor.

TABLA 2

Composiciones de agentes portadores de calor

	Ejemplo 1 (comparación)	Ejemplo 2 (comparación)	Ejemplo 3 (comparación)	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Agua totalmente desalinizada (VE)	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6
1,2-Propilenglicol	50,0	25,0	3,0	---	---
Tri(etilenglicol) de alto punto de ebullición	---	25,0	47,0	50,0	---
Resorcinol +14 OE	---	---	---	---	50,0
2-Etil-hexanoato de sodio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DIPA	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Benzotriazol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Benzoato de sodio	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Suma:	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Para la simulación de las condiciones en una instalación solar se desarrolló un ensayo rápido (ensayo térmico).

En un recipiente de reserva de acero inoxidable con doble pared (que sirve al mismo tiempo como dispositivo refrigerante) se introdujeron 300 ml de un líquido de ensayo. Una bomba transporta al medio en un circuito cerrado con un caudal de paso de 260 l/h a través de un disco de ensayo a base de cobre, que es calentado desde abajo por medios eléctricos con aproximadamente 950 vatios. Entre la bomba y el sistema de calefacción está montada una válvula regulada a través de un sistema PLS, que interrumpe el flujo de paso a 160°C. De esta manera se evapora el líquido de ensayo. A 330°C se abre la válvula, el líquido se transporta de nuevo sobre el disco y éste se enfría de esta manera. Al alcanzarse la temperatura de cierre de 160°C comienza un nuevo ciclo. La presión de ensayo es como máximo de 6 bares manométricos. El periodo de tiempo de ensayo es de 72 horas. Como seguridad, el equipo de ensayos está asegurado por medio de un seguro de flujo de paso y una limitación de las temperaturas mediante un sistema PLS y una válvula de seguridad con una presión de ajuste de 10 bares.

En este ensayo rápido se muestra que un agente portador de calor que se basa en poliglicoles más altos, es significativamente más estable que un agente portador de calor a base de propilenglicol. En el caso del agente portador de calor de acuerdo con el Ejemplo 3 resultan en suma unas cantidades de ácidos correspondientes muchísimo menores que en el caso de los Ejemplos comparativos 1 y 2. Asimismo disminuye con menos rapidez la alcalinidad de reserva en el medio durante el ensayo.

Las composiciones químicas de los líquidos portadores de calor se reproducen en la Tabla 2. El Ejemplo 3 corresponde en este contexto a la formulación de una composición conforme al invento.

ES 2 325 003 T3

TABLA 3

Resultados del ensayo térmico

	Disminución de la alcalinidad de reserva [%]	Cantidad de ácidos resultantes después del ensayo [%]		
		Ácido fórmico	Ácido láctico	Ácido acético
Ejemplo 1	34	0,071	0,008	0,490
Ejemplo 2	25	0,009	0,069	0,047
Ejemplo 3	45	0,003	0,016	0,015
Ejemplo 4	21	0,001	0,001	0,001
Ejemplo 5	19	0,001	0,001	0,001

A partir de los Ejemplos de ensayo que se han expuesto se desprende inequívocamente que los agentes portadores de calor, constituidos exclusivamente sobre la base de poliglicoles más altos, son más estables termo-oxidativamente que los agentes portadores de calor sobre la base de propilenglicol puro o sobre la base de mezclas de tri(etilenglicol) y propilenglicol.

REIVINDICACIONES

1. Concentrados de agentes portadores de calor para instalaciones solares, que contienen:

a) de 92 a 99% en peso de por lo menos un poliglicol de la fórmula

$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, en la que n es un número entero de 3 a 500 y

R representa H, un grupo alquilo de C_1 hasta C_4 o un radical aromático con 6 hasta 12 átomos de carbono,

b) de 1 a 8% en peso de por lo menos un agente inhibidor de la corrosión, con la condición de que su contenido de etilenglicol y de 1,2-propilenglicol ha de estar situado por debajo de 0,2% en peso.

2. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente inhibidor de la corrosión se escoge entre boratos, silicatos, aminas, triazoles o tiazoles, molibdatos, nitratos, benzoato de sodio o sales de ácidos mono, di- y tricarbónicos.

3. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado** por un contenido de agentes inhibidores de la corrosión de 2 a 7% en peso.

4. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** por un contenido de un poliglicol de 94 a 98% en peso.

5. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por un contenido de un poliglicol de 93 a 98% en peso.

6. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que n representa un número entero de 3 a 20.

7. Concentrado de agente portador de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R representa H o metilo.

8. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el poliglicol es una mezcla de tri(etilenglicol) y tetra(etilenglicol) en la relación de mezcladura comprendida entre 3:1 y 1:3.

9. Concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido de etilenglicol y 1,2-propilenglicol está situado por debajo de 0,1% en peso.

10. Agente portador de calor para instalaciones solares, que contiene de 30 a 70% en peso del concentrado de agente portador de calor de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, y agua hasta 100% en peso.