

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 700**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2015 PCT/EP2015/060485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2015 E 15724965 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3146011**

54 Título: **Procedimiento para el funcionamiento de una instalación con líquido de alta temperatura de siloxano**

30 Prioridad:

21.05.2014 DE 102014209670

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

19.10.2018

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**AMANN, MANFRED;
WEIDNER, RICHARD;
HOFFMANN, FLORIAN y
SCHAFFER, ERICH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 686 700 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 el funcionamiento de una instalación con líquido de alta temperatura de siloxano

La presente invención se refiere a un procedimiento para el funcionamiento de una instalación que emplea un líquido de alta temperatura de siloxano (Si-HTF) como medio portador de calor.

5 Los líquidos portadores de calor de alta temperatura se emplean en instalaciones como centrales térmicas solares, en especial en aquellas con tecnología de canales parabólicos y Fresnel. Cuanto más se pueden calentar los líquidos portadores de calor de alta temperatura, tanto más rentable es el funcionamiento de las instalaciones. De este modo, los líquidos portadores de calor de alta temperatura están expuestos a una elevada carga térmica hasta 400°C y a fuertes oscilaciones de temperatura durante años. Además de la carga térmica, también existen causas
10 no térmicas que modifican los líquidos portadores de calor de alta temperatura: contaminaciones, hermeticidades deficientes conducen a contactos con aire, con metales, con otros fluidos, como agua o sales, que se emplean como medio de almacenaje. La viscosidad de los líquidos portadores de calor de alta temperatura aumenta, lo que conduce a un gasto elevado en el rendimiento de bomba requerido para extraer la cantidad de calor necesaria del líquido. De este modo se dificulta, y finalmente se imposibilita el funcionamiento de las instalaciones.

15 Como líquidos portadores de calor de alta temperatura (HTF) se emplean habitualmente hidrocarburos, en especial aceites sintéticos a base de compuestos aromáticos, como compuestos de fenilo o fenoxi de dos, tres o cuatro núcleos. Éstos se descomponen con el tiempo y se forman fracciones de bajo punto de ebullición constituidas por moléculas de un núcleo en la mayor parte de los casos. Asimismo se forman fracciones de punto de ebullición elevado o que no entran en ebullición. En los documentos DE 102011001587 A y EP 2570163 A se describen procedimientos para la elaboración por destilación de líquidos portadores de calor a base de hidrocarburos, en los que se separan las fracciones de bajo punto de ebullición y las fracciones de punto de ebullición elevado o que no entran en ebullición de los líquidos portadores de calor. El documento WO 01/59029 A1 da a conocer un procedimiento para el funcionamiento de una instalación que contiene un líquido portador de calor para altas temperaturas (una mezcla que comprende 1,2,3,4-tetrahidro-(1-feniletíl)-naftaleno (ST-THN) y un alquilbifenilo), en el que el líquido portador de calor consumido se sustituye por líquido portador de calor fresco o elaborado a determinados intervalos de tiempo. Los líquidos de alta temperatura de siloxano (Si-HTF) son más estables térmicamente que los líquidos portadores de calor a base de hidrocarburos, pero envejecen igualmente debido a las causas citadas con anterioridad. En este caso, los Si-HTF muestran otro comportamiento. Mediante equilibrado se producen siloxanos cíclicos a partir de siloxanos lineales. Además se forman también compuestos muy volátiles como productos de degradación en cantidad subordinada, y en especial a temperaturas muy elevadas, por ejemplo hidrógeno, metano y tetrametilsilano. Los compuestos muy volátiles se eliminan de la instalación ya en el funcionamiento análogamente al procedimiento en el caso de HTF orgánicos. En este caso, los Si-HTF se ramifican mediante formación de unidades de siloxano trifuncionales, las denominadas unidades T. La viscosidad del Si-HTF aumenta de este modo. El Si-HTF original no se puede producir de nuevo mediante separación destilativa de componentes de peso molecular más elevado, como en el caso de HTF orgánicos. Es decir, el modo de funcionamiento habitual de una instalación como es habitual para fluidos orgánicos no es transferible al funcionamiento con Si-HTF. Los documentos US 4122109 y US 4193885 describen la adición de estabilizadores que contienen metales, así como opcionalmente compuestos de silicio que contienen hidrógeno, a Si-HTF para suprimir la modificación de la composición química dependiente de la temperatura, y mantener estable en el tiempo la composición y las propiedades físicas de este modo. No obstante, de los ejemplos se desprende que la transposición no se puede suprimir completamente. No obstante, ya que los Si-HTF están en uso durante años en centrales térmicas solares por motivos de costes, la adición de estabilizador no es apropiada para esta aplicación, ya que éste no puede impedir las transposiciones durante este intervalo de tiempo, y es incluso desfavorable debido a los costes de materiales elevados por su causa. El documento DE 10 2012 211258 A1 da a conocer una mezcla de siloxanos que se emplea como líquido portador de calor (por ejemplo en centrales térmicas solares). El problema de las propiedades físicas variables en el caso de sollicitación a esfuerzo térmico (por ejemplo viscosidad) se soluciona mediante el empleo de una mezcla especial constituida al menos por dos metilpolisiloxanos.

El documento DE 36 11 504 A1 da a conocer un poliorganosiloxano, que se estabiliza mediante la adición de un 0,001-0,05 % en peso de compuestos de antraquinona sustituidos contra el envejecimiento térmico. Por lo tanto, la tarea de la invención es rentabilizar el funcionamiento de una instalación con líquido de alta temperatura de siloxano (Si-HTF). Es objeto de la invención un procedimiento para el funcionamiento de una instalación, que emplea un líquido de alta temperatura de siloxano (Si-HTF) como medio portador de calor, en el que se elimina una parte de Si-HTF consumido, y se sustituye por Si-HTF fresco. Mediante esta medida, a las temperaturas de funcionamiento predominantes, el Si-HTF total se reduce en viscosidad, y la concentración de los puntos de ramificación se reduce debido al equilibrado que tiene lugar en las siliconas. El tiempo de funcionamiento de una instalación con líquido de alta temperatura de siloxano (Si-HTF) se puede prolongar casi a voluntad mediante el procedimiento. Además, la parte eliminada de Si-HTF consumido se puede elaborar según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo se puede disociar con catalizadores básicos o catalizadores ácidos, como catalizadores de nitruro-cloruro de fósforo, y

ES 2 686 700 T3

obtener de nuevo Si-HTF u otros productos de silicona como producto de valor con procedimientos de equilibrio conocidos. Por lo tanto, el Si-HTF consumido extraído de este modo es un producto de valor.

5 En instalaciones con Si-HTF no se requiere tecnología de elaboración separada para aceites de viscosidad elevada, como es necesario en instalaciones con HTF orgánicos. En el caso de Si-HTF se reducen significativamente los productos de descomposición formados en comparación con HTF orgánicos.

La cantidad y frecuencia de intercambio de Si-HTF depende de la temperatura de funcionamiento.

La temperatura de funcionamiento del Si-HTF se sitúa preferentemente en al menos 400°C, de modo especialmente preferente en 400 a 450°C, en especial en 420 a 430°C.

10 En 365 días de funcionamiento se sustituye preferentemente un 1 a un 30 por ciento, en especial un 2 a un 15 por ciento del Si-HTF presente en la instalación.

La eliminación y la adición de Si-HTF fresco se pueden efectuar en cantidades parciales o continuamente.

Si la eliminación y la adición de Si-HTF fresco se efectúa en cantidades parciales, por cantidad parcial se sustituye preferentemente a lo sumo un 5 por ciento del Si-HTF presente en la instalación.

15 La tasa de eliminación de Si-HTF consumido y la adición de Si-HTF fresco se controla mediante comprobación de la viscosidad de Si-HTF consumido.

De modo preferente, el Si-HTF fresco está constituido esencialmente por metilpolisiloxanos, en especial por metilpolisiloxanos lineales o cíclicos, o mezclas de los mismos.

Son preferentes metilpolisiloxanos seleccionados a partir de compuestos lineales de la fórmula general I

20
$$\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_x-\text{SiMe}_3 \quad (\text{I}),$$

y compuestos cíclicos de la fórmula general II

$$(\text{Me}_2\text{SiO})_y \quad (\text{II}),$$

y sus mezclas, significando

25 Me resto metilo, presentando

x valores mayores o iguales a uno y el valor medio aritmético de x ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos lineales entre 3 y 20, y

y valores mayores o iguales a 3 y el el valor medio aritmético de y ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos lineales entre 3 y 6.

30 La variable x adopta preferentemente valores entre cero y 100, de modo especialmente preferente entre cero y 70, de modo muy especialmente preferente entre cero y 40. El valor medio aritmético de x ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos se sitúa preferentemente entre 4 y 15, de modo especialmente preferente entre 5 y 10, respectivamente incluyendo los valores límite citados. La variable y adopta preferentemente valores entre 3 y 100, de modo especialmente preferente entre 3 y 70, de modo muy especialmente preferente entre 3 y 40. El valor medio aritmético de y ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos cíclicos se sitúa preferentemente entre 3,5 y 5,5, de modo especialmente preferente entre 4 y 5, en especial entre 4 y 4,5, respectivamente incluyendo los valores límite citados.

40 La proporción numérica de grupos terminales de cadena de Me₃Si en los compuestos de la fórmula general I respecto a la suma de unidades de Me₂SiO en los compuestos de las fórmulas generales I y II asciende preferentemente al menos a 1 : 2 y como máximo 1 : 10. La proporción numérica de grupos terminales de cadena Me₃Si en la fórmula general I respecto a la suma de unidades de Me₂SiO en las fórmulas generales I y II asciende preferentemente al menos a 1 : 2,5 y como máximo a 1 : 8, de modo especialmente preferente al menos 1 : 3 y como máximo 1 : 6.

La suma de fracciones de todos los metilpolisiloxanos cíclicos de la fórmula general II asciende preferentemente al menos a un 10 % en masa, de modo especialmente preferente al menos un 12,5 % en masa, en especial al menos un 15 % en masa, y como máximo un 40 % en masa, de modo especialmente preferente como máximo un 35 % en masa, y en especial como máximo un 30 % en masa.

5 La viscosidad de Si-HTF fresco a 25°C asciende preferentemente a 1 hasta 100 mPa*s, de modo especialmente preferente 1 a 10 mPa*s.

10 El Si-HTF fresco se puede presentar en una distribución de masa molecular monomodal, bimodal o multimodal, la distribución de masa molecular puede ser limitada o ancha. El Si-HTF fresco contiene preferentemente menos de 1000 ppm de agua, de modo especialmente preferente menos de 500 ppm de agua, de modo muy especialmente preferente menos de 200 ppm de agua, referido respectivamente a la masa.

15 El Si-HTF fresco se puede producir preparándose, mezclándose y dosificándose entre sí siloxanos puros de las fórmulas generales I o II o cualquier mezcla de tales siloxanos en cualquier orden, en caso dado repitiéndose también varias veces, en caso dado también de manera alternante o simultánea. Mediante procedimientos apropiados, a modo de ejemplo destilación, también se pueden eliminar de nuevo siloxanos o mezclas de siloxano. La composición de Si-HTF fresco se controla en este caso mediante las cantidades de siloxanos de las fórmulas generales I y II empleadas o eliminadas. El procedimiento se puede llevar a cabo a presión ambiental, a modo de ejemplo a 1013 hPa, pero también a presión elevada o reducida.

20 El Si-HTF fresco se puede producir además hidrolizándose o cohidrolizándose clorosilanos, alcoxisilanos apropiados, o mezclas de clorosilanos o alcoxisilanos, y liberándose a continuación de productos secundarios, como cloruro de hidrógeno o alcoholes, así como, en caso dado, de agua excedente.

25 El Si-HTF fresco se puede producir además calentándose siloxanos puros de las fórmulas generales I o II o cualquier mezcla de tales siloxanos a temperaturas a las que tienen lugar procesos de transposición, de modo que se puede obtener mezclas de siloxano con composición modificada. El calentamiento puede tener lugar en un sistema abierto o cerrado, preferentemente bajo una atmósfera de gas de protección. El procedimiento se puede llevar a cabo a presión ambiental, pero también presión elevada o reducida. El calentamiento puede tener lugar sin catálisis o en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo, a modo de ejemplo un ácido o una base. El catalizador se puede desactivar o eliminar de la mezcla de siloxano a continuación, a modo de ejemplo mediante destilación o filtración, aunque esto no es necesario. Mediante procedimientos apropiados, a modo de ejemplo destilación, también se pueden eliminar de nuevo siloxanos o mezclas de siloxano. La composición de Si-HTF fresco se controla en este caso mediante la proporción de cantidades de siloxanos de las fórmulas generales I y II empleadas y eliminadas de nuevo en caso dado, la temperatura, así como el tipo y la duración del calentamiento (sistema abierto o cerrado).

35 También se pueden combinar los tres procedimientos descritos anteriormente. Éstos se pueden llevar a cabo opcionalmente en presencia de uno o varios disolventes. Preferentemente no se emplea disolvente. Los silanos, las mezclas de silanos, los siloxanos y las mezclas de siloxanos empleados son productos estándar de la industria de siliconas, o se pueden producir mediante procedimientos de síntesis conocidos por la literatura.

40 El Si-HTF fresco puede contener aditivos disueltos o suspendidos o emulsionados para aumentar su estabilidad o influir sobre sus propiedades físicas. Los compuestos metálicos disueltos, a modo de ejemplo carboxilatos de hierro, pueden aumentar la estabilidad de los Si-HTF como capturadores de radicales e inhibidores de oxidación. Los aditivos suspendidos, a modo de ejemplo carbono u óxido de hierro, pueden mejorar propiedades físicas de un portador de calor, a modo de ejemplo la capacidad térmica o la conductividad térmica.

Preferentemente, la suma de proporciones de todos los metilpolisiloxanos de las fórmulas generales I o II asciende al menos a un 95 % en masa, de modo especialmente preferente al menos un 98 % en masa, en especial al menos un 99,5 % en masa, referido al Si-HTF fresco total.

45 Preferentemente, en el procedimiento se descargan las cantidades reducidas de gases muy volátiles, preferentemente con un punto de ebullición de un máximo de 0°C a 1013 hPa, en especial con un punto de ebullición de un máximo de -50°C a 1013 hPa, como metano e hidrógeno.

50 Preferentemente, en el procedimiento se recirculan a los Si-HTF de la instalación los compuestos de silicio volátiles de los Si-HTF consumidos, como silanos y metilpolisiloxanos lineales de la fórmula general I, en la que x significa los valores 1 a 3, y metilpolisiloxanos cíclicos de la fórmula general II, en la que y significa los valores 3 a 6. Los compuestos de silicio volátiles de los Si-HTF consumidos se recuperan preferentemente mediante condensación de estos componentes con procedimientos habituales técnicamente.

A partir del Si-HTF fresco, con el Si-HTF consumido presente en la instalación se ajusta un nuevo equilibrio que muestra una menor viscosidad que el Si-HTF consumido.

La instalación manejada es preferentemente un dispositivo térmico solar, en especial una central eléctrica con tecnología de canales parabólicos o Fresnel. No obstante, la instalación también puede ser una máquina de calor.

- 5 Todos los anteriores símbolos de las anteriores fórmulas presentan sus significados respectivamente de modo independiente entre sí. En todas las fórmulas, el átomo de silicio es tetravalente. La suma de todos los componentes del Si-HTF dan por resultado un 100 % en masa.

En los siguientes ejemplos, si no se indica lo contrario en cada caso, todos los datos cuantitativos y porcentuales se refieren al peso, todas las presiones a 0,10 MPa (abs.) y todas las temperaturas a 20°C.

- 10 Los ejemplos muestran que, mediante sustitución de una parte reducida del Si-HTF envejecido se puede limitar el aumento de la viscosidad. La sustitución se puede efectuar regulamente o en caso necesario.

Ejemplo 1: ejemplo general para la demostración de la puesta en práctica del ensayo

- 15 Los ensayos de sustitución se llevaron a cabo en botellas de acero resistentes a presión de 200 ml, que estaban provistas de un cierre roscado. El Si-HTF se cargó en las botellas en una atmósfera de gas de protección (argón). El llenado se efectuó en una vitrina de guantes de seguridad equipada apropiadamente, en la que se pudieron introducir y descargar todos los componentes (botella de acero, Si-HTF) a través de un sistema de esclusa habitual. Se llenaron las botellas de acero con 110 ml de Si-HTF. Se cerraron las botellas con tapas roscadas. Como auxiliar de hermetización adicional de las roscas se empleó una pasta de sellado (WS 600, firma WEKEM). El cierre definitivo de la tapa se efectuó tras esclusado de las botellas de la vitrina de guantes de seguridad por medio de una llave roscada.
- 20

- La carga térmica del Si-HTF se efectuó mediante transposición de las botellas de acero llenadas en hornos a diferentes temperaturas, entre otras a temperaturas por encima de 450°C para mostrar con especial claridad los efectos del procedimiento según la invención. En cada ensayo se emplearon dos botellas. En este caso, una botella servía como referencia para demostrar el desarrollo de viscosidad, la otra (carga de ensayo) para mostrar el efecto la sustitución de volumen. A tal efecto se retiraron ambas botellas del horno tras un intervalo de tiempo definido (1 semana a 1 mes), se abrieron las mismas y se extrajo una muestra definida. En este caso, la cantidad de muestra ascendía a un 1-30 % del volumen de Si-HTF. La botella de control (referencia) se cerró de nuevo, en la otra botella (carga de ensayo) se rellenó el volumen extraído mediante Si-HTF fresco. Se colocaron de nuevo en el horno la botella de referencia y la carga de ensayo. De este modo, el volumen de Si-HTF permanecía constante durante el tiempo de ensayo en la carga de ensayo, reduciéndose el mismo en la carga de referencia. Los ensayos previos habían mostrado que la reducción del volumen no repercute significativamente sobre los valores medidos en comparación con una carga sin reducción de volumen. Todas las manipulaciones se efectuaron bajo condiciones de gas de protección como se describe. Las muestras extraídas se analizaron respecto a su viscosidad (viscosimetría dinámica), y se analizó el contenido en estructuras T (NMR).
- 25
- 30

- 35 Ejemplo 2 (465°C / 20%)

- Se llenaron botellas de acero, como se describe en el ejemplo 1, con un polidimetilsiloxano en posición terminal de trimetileno con una viscosidad de aprox. 5 mPas como Si-HTF y se almacenaron las mismas a 465°C. A intervalos regulares (1 semana), las cargas se extrajeron como se describe en el Ejemplo 1 (referencia), o bien se extrajeron y se sustituyeron de nuevo (carga de ensayo). La cantidad sustituida ascendía en este caso a un 20 % (v/v). El análisis de la viscosidad (Tabla 1) muestra que la viscosidad en las cargas de ensayo aumenta solo insignificadamente tras 8 ciclos de extracción (4,09 a 5,19 mPas), mientras que ésta aumentó muy fuertemente en la carga de control (4,02 a 8,14 mPas). El análisis de la estructura del aceite de silicona subraya y confirma este resultado. La viscosidad está correlacionada con el número de estructuras ramificadas que se pueden determinar con medidas de NMR. El contenido en tales estructuras T aumenta en gran medida en la carga de referencia, mientras que ha aumentado apenas en la carga de ensayo tras 8 ciclos (semanas) (Tabla 2).
- 40
- 45

ES 2 686 700 T3

Tabla 1 (Ej. 2): desarrollo de viscosidad en la carga de ensayo (sustitución) y la carga de referencia (control) en el intervalo de 8 ciclos de intercambio (1 ciclo = 1 semana)

	Ciclo	Semanas	1	2	3	4	5	6	7	8
Carga de ensayo	Sustitución	[mPas]	4,09	4,48	4,77	4,93	5,05	5,15	5,2	5,19
Referencia	Control	[mPas]	4,02	4,3	4,53	4,81	5,24	6	6,84	8,14

5 Tabla 2 (Ej. 2): desarrollo de contenido en grupos T en la carga de ensayo (sustitución) y la carga de referencia (control) en el intervalo de 8 ciclos de intercambio (1 ciclo = 1 semana)

	Ciclo	[Semanas]	1	2	3	4	5	6	7	8
Carga de ensayo	Fracción de grupos T	[%]	0,298	0,6	0,844	0,66	0,826	1,01	1,14	0,65
Referencia	Fracción de grupos T	[%]	0,724	0,8	0,52	0,922	0,896	1,69	1,62	1,99

Ejemplo 3 (465°C / 30%)

10 Se llenaron botellas de acero, como se describe en el ejemplo 1, con un polidimetilsiloxano en posición terminal de trimetileno con una viscosidad de aprox. 5 mPas como Si-HTF y se almacenaron las mismas a 465°C. A intervalos regulares (1 semana), las cargas se extrajeron como se describe en el Ejemplo 1 (referencia), o bien se extrajeron y se sustituyeron de nuevo (carga de ensayo). La cantidad sustituida ascendía en este caso a un 30 % (v/v). El análisis de la viscosidad (Tabla 3) muestra que la viscosidad en las cargas de ensayo aumenta solo insignifican-
 15 temente tras 8 ciclos de extracción (3,79 a 4,3 mPas), mientras que ésta aumentó muy fuertemente en la carga de control (a 5,84 mPas). El análisis de la estructura del aceite de silicona subraya y confirma este resultado. La viscosidad está correlacionada con el número de estructuras ramificadas que se pueden determinar con medidas de NMR. El contenido en tales estructuras T aumenta en gran medida en la carga de referencia (240 %), mientras que permanece aproximadamente constante en la carga de ensayo tras 8 ciclos (semanas) (Tabla 4: contenido en grupos T).

20 Tabla 3 (Ej. 3): desarrollo de viscosidad en la carga de ensayo (sustitución) y la carga de referencia (control) en el intervalo de 8 ciclos de cambio (1 ciclo = 1 semana)

	Ciclo	[Semanas]	1	2	3	4	5	6	7	8
Carga de ensayo	Sustitución	Viscosidad [mPas]	3,79	3,87	4,16	4,23	4,26	4,28	4,3	4,3
Referencia	Control	Viscosidad [mPas]	4,02	4,25	4,25	4,47	4,81	4,98	5,85	5,84

ES 2 686 700 T3

Tabla 4 (Ej. 3): desarrollo del contenido en grupos T en la carga de ensayo (sustitución) y la carga de referencia (control) en el intervalo de 8 ciclos de cambio (1 ciclo = 1 semana)

		Ciclo	[Semanas]	1	2	3	4	5	6	7	8
Carga de ensayo	Sustitución	Proporción T	[%]	0,49	0,537	0,61	0,606	0,46	0,447	0,395	0,43
Referencia	Control	Proporción T	[%]	0,6	0,76	0,83	0,809	0,83	1,01	1,55	1,46

Determinación de viscosidad del Si-HTF

- 5 La determinación de la viscosidad dinámica (en mPas) se efectuó por medio de un viscosímetro de rotación (reómetro MCR 302 Anton Paar GmbH, Alemania) a 25°C. Se empleó un sistema de medida placa / cono 50 mm / 1°.

10 Una serie de medida estaba constituida respectivamente por 11 puntos de medición (duración de medición respectivamente 6 segundos) con una especificación de tensión de cizallamiento de 1 a 5 Pa lineal. La cantidad de muestra ascendía a 1-5 ml.

La valoración se efectuó según Newton.

Medición del contenido en grupos T (29Si-NMR)

15 La determinación de la fracción de grupos T en la estructura de silicona de Si-HTF se llevó a cabo por medio de procedimientos espectroscópicos habituales de espectroscopía de resonancia nuclear (29Si-NMR). La integral de los valores de T se relacionó a tal efecto con la suma total de valores integrales para grupos M (extremos de cadena Me₃SiO, o bien C₃SiO), grupos S (silanos libres (por ejemplo Me₄Si, o bien grupos C₄Si incorporados en el polímero), grupos D (eslabones de cadena Me₂SiO, o bien C₂SiO₂), grupos T (puntos de ramificación MeSiO₃) y grupos Q (puntos de reticulación SiO₄) (% de T).

20 Las mediciones se efectuaron con un espectrómetro de NMR de la firma Bruker (Avance 3 HD, 500 MHz) en cloroformo deuterado (CDCl₃).

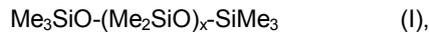
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el funcionamiento de una instalación que emplea un líquido de alta temperatura de siloxano (Si-HTF) como medio portador de calor, en el que una parte del Si-HTF consumido se elimina y se sustituye por Si-HTF fresco.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de funcionamiento del Si-HTF se sitúa en al menos 400°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el Si-HTF fresco está constituido esencialmente por metilpolisiloxanos.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que los metilpolisiloxanos se seleccionan a partir de compuestos lineales de la fórmula general I



y compuestos cíclicos de la fórmula general II



15 y sus mezclas, significando

Me resto metilo, presentando

x valores mayores o iguales a uno y el valor medio aritmético de x ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos lineales entre 3 y 20, y

20 y valores mayores o iguales a 3 y el el valor medio aritmético de y ponderado con las proporciones cuantitativas de sustancia en todos los metilpolisiloxanos lineales entre 3 y 6.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la viscosidad del Si-HTF fresco a 25°C asciende a 1 hasta 100 mPa*s.

25 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que en 365 días de funcionamiento se sustituye un 1 a un 30 por ciento del Si-HTF presente en la instalación.

7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la parte eliminada de SiHTF consumido se elabora y se recircula de nuevo a la instalación como Si-HTF fresco.

8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la instalación accionada en el procedimiento es un dispositivo térmico solar o una máquina de calor.