

## Siloxanos en el biogás

### Medida precisa in-situ mediante el análisis GC-IMS

#### Introducción

El biogás es generado en la digestión de materia orgánica en ausencia de oxígeno y es usado como fuente alternativa para alimentar a los motores de combustión (figura 1). Es producido a partir de residuos agrícolas, residuos urbanos, material vegetal, aguas residuales o lodo y residuos vegetales o restos de comida. El biogás contiene principalmente metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Debido a la presencia de siliconas presentes en residuos provenientes de agentes de lavado, productos del cuidado para la piel o materiales impermeables, entre otros, los siloxanos son formados. Los siloxanos contienen silicio (Si), oxígeno (O) y grupos metilos ( $\text{CH}_3$ -) y son generados tanto de forma lineal como cíclica. La tabla 1 muestra los siloxanos que pueden ser encontrados en el biogás.

**Table 1: Lista de siloxanos lineales y cíclicos**

Siloxano	
Hexamethyldisiloxane	L2
Octamethyltrisiloxane	L3
Decamethyltetrasiloxane	L4
Hexamethylcyclotrisiloxane	D3
Octamethylcyclotetrasiloxane	D4
Decamethylcyclopentasiloxane	D5
Dodecamethylcyclohexasiloxane	D6

El biogás puede ser procesado e introducido en las tuberías del gas natural o quemado como combustible en una instalación de generación de energía. Si la cantidad de siloxanos presente en el biogás sobrepasa un valor crítico, las válvulas y los pistones de los motores se ponen en peligro debido a la formación de  $\text{SiO}_2$  (figura 2).



Figura 1: Central de biogás

Por lo tanto, la concentración de los siloxanos en el biogás debe de ser controlada y mantenida por debajo de un nivel máximo. Actualmente el método común para controlar la cantidad de silicio es tomar una muestra gaseosa mediante una bolsa de muestreo y analizarla a través de cromatografía de gases –espectrometría de masas (GC-MS). Esto provoca un retraso de información importante respecto a la composición del gas en relación con la concentración de siloxanos.

El GC-IMS-SILOX de G.A.S. permite medir in-situ así como monitorizar on-line los siloxanos de forma individual de la tabla 1 a muy bajas concentraciones 24 horas al día 7 días a la semana.

#### Ventajas de G.A.S.' GC-IMS-SILOX para el análisis de siloxanos:

- Medidas in situ con sólo “un click”
- Monitoreo on-line y continuo a intervalos de tiempo.
- Límites de detección muy bajos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- Alta reproducibilidad y precisión
- Costes de mantenimiento y funcionamiento muy bajos



**Figura 2: Defectos en piezas de motor provocados por la silicona**

### Configuración experimental

Usando el GC-IMS-SILOX (figura 3) los siloxanos son separados de forma individual mediante una columna cromatográfica para gases de 30 m SE54 que opera a 80° C y posteriormente son detectados por un espectrómetro de movilidad iónica desarrollado por G.A.S.. Los parámetros experimentales del GC-IMS-SILOX se encuentran en la tabla 2. La muestra de biogás es aspirada por una bomba integrada con un flujo de 150mL/min hacia una válvula de 6 caminos la cual al ser accionada inyecta la muestra en la columna cromatográfica. El tiempo total de operación para el análisis es de 15 minutos. Si se requiere la detección de D6 el tiempo de operación es de 60 minutos. El sistema es calibrado mediante gases de ensayo o a través de tubos de permeación certificados. El firmware permite la automática recalibración de todos los siloxanos a la vez.

**Tabla 2: Parámetros experimentales**

Tecnología	Cromatografía de gases-Espectrometría de movilidad del ión
Fuente de ionización	Tritium (300MBq – por debajo del límite de exención de EURATOM)
GC columna	30 m (5% Diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane) x 0.44 mm x 0.32. µm FS-SE-54-CB-1
Temperatura de la columna	80°C isotérmica
Caudal del gas portador	15 mL/min
Gas portador y de arrastre	Nitrogeno 5.0
Volumen del lazo de la muestra	1 mL



**Figure 4: GC-IMS-SILOX in-situ en una planta de biogás**

Después de la ejecución de las medidas los resultados son expuestos en la pantalla del GC-IMS-SILOX (figura 4). A través del lazo de corriente la cantidad total de silicio puede ser transferida, por ejemplo, a una sala de control para fines de vigilancia continua.

### Resultados

La figura 5 muestra el cromatograma del IMS 3 dimensional de la mezcla de L2, L3, L4, D3, D4 y D5. Todos los siloxanos son separados claramente. Cada siloxano presenta en el espectrometro de movilidad iónica una característica retención y adicionalmente un tiempo de arrastre específico (figura 6). Esto permite la identificación precisa de siloxanos en la matriz compleja de biogás. La calibración fue llevada a cabo en un rango de concentración de 0.1 a ~ 5 mg/m<sup>3</sup>. A petición, límites de detección en el rango de µg/m<sup>3</sup> se pueden llevar a cabo. La figura 6 muestra las curvas de calibración para L2, L3, L4, D3, D4 y D5.

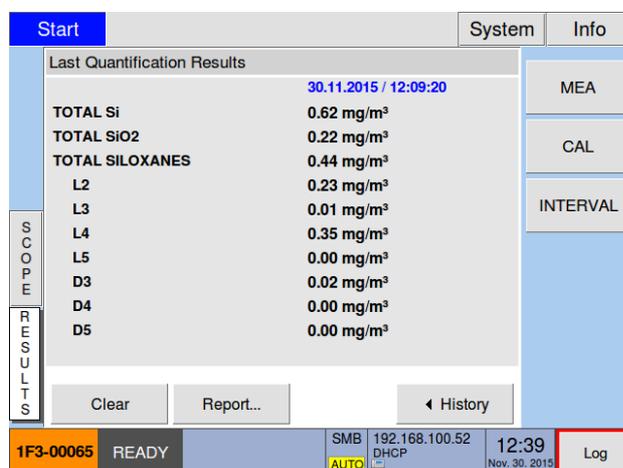


Figura 4: Captura de pantalla del GC-IMS-SILOX

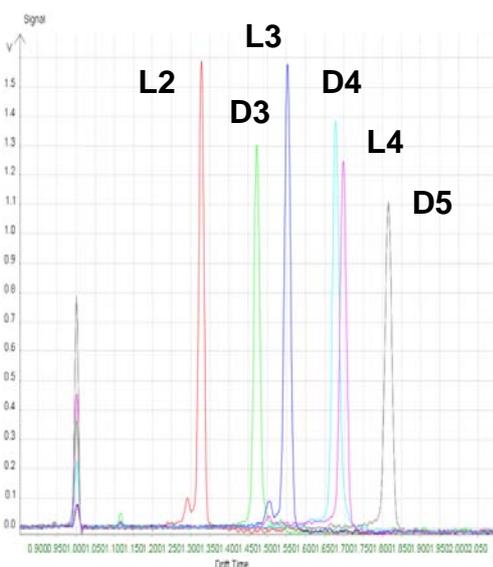


Figura 6: Espectros de movilidad iónica individual para L2, L3, L4, D3, D4 y D5 que muestra el tiempo de arrastre característico para los iones generados.

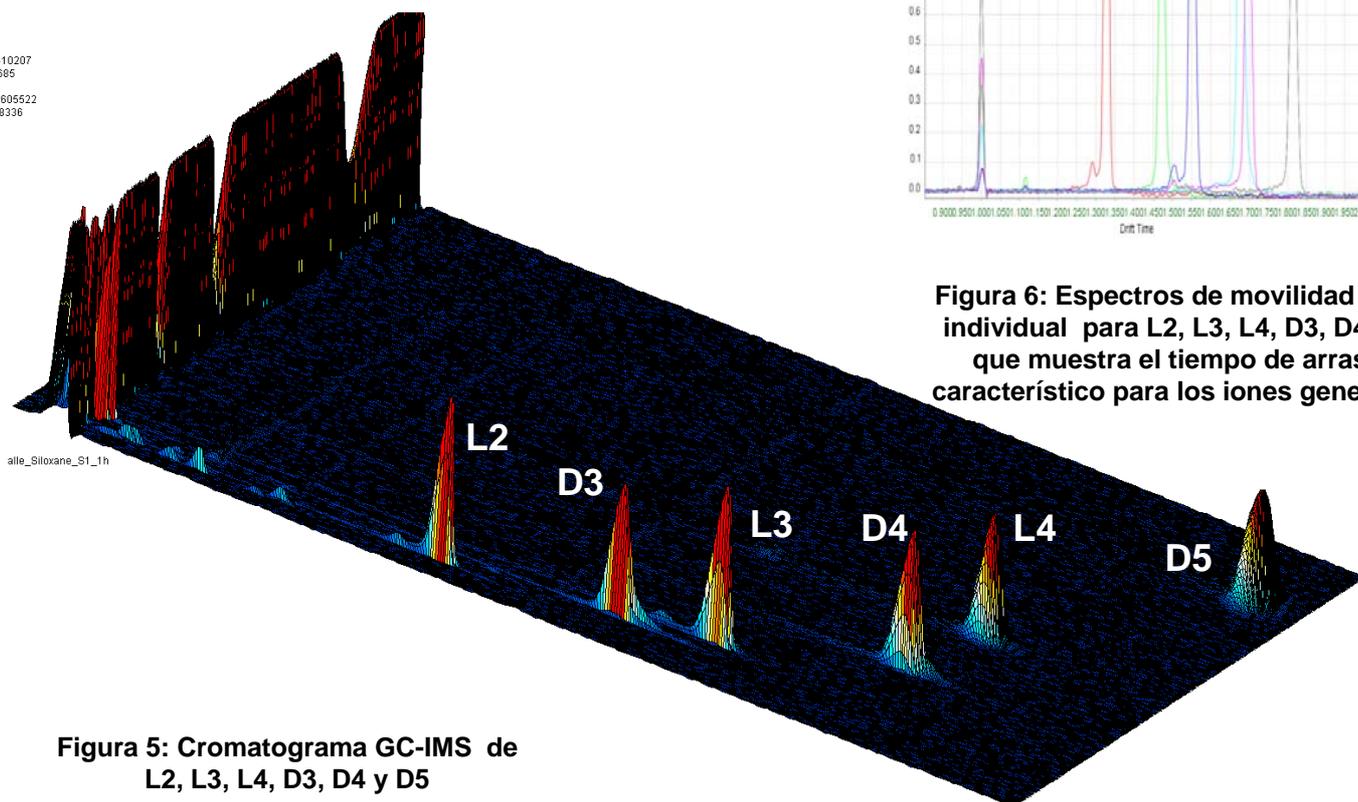
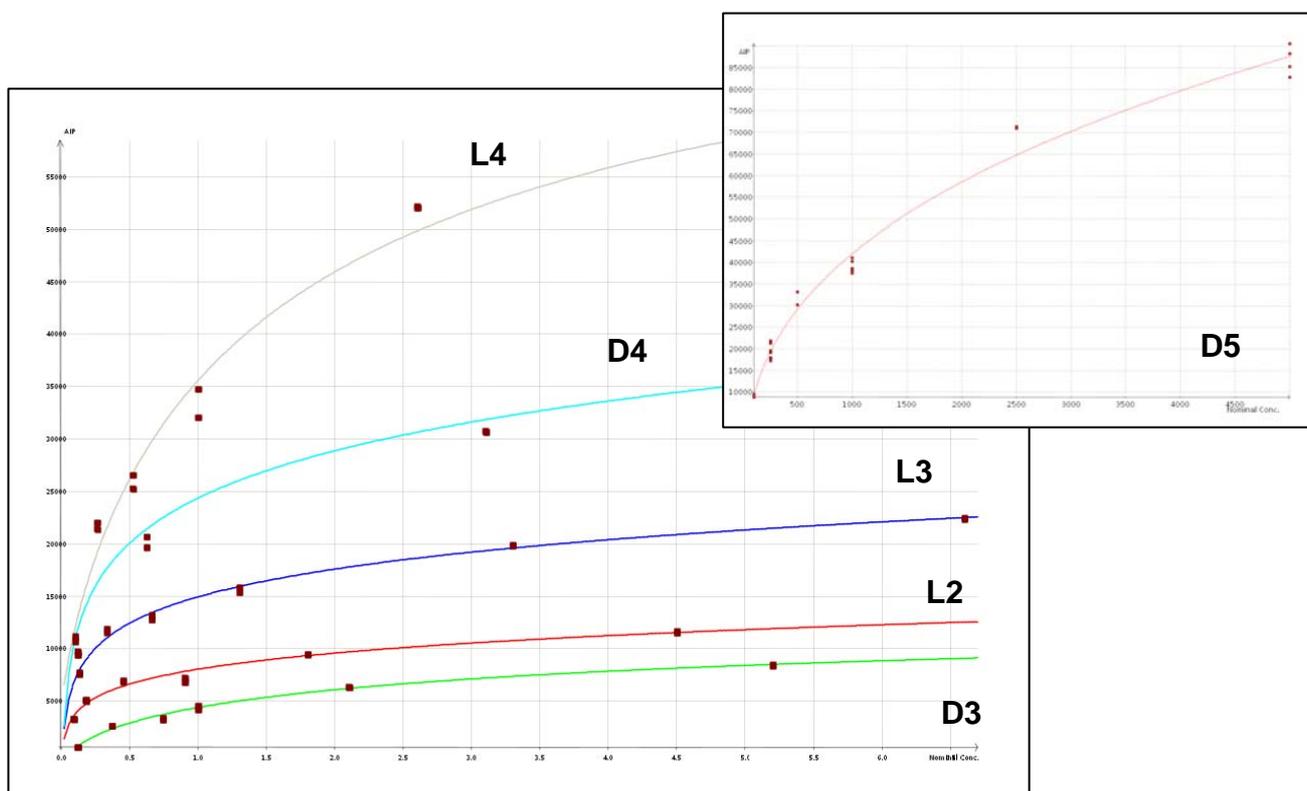


Figura 5: Cromatograma GC-IMS de L2, L3, L4, D3, D4 y D5



**Figure 6: Curvas de calibración para los siloxanos L2, L3, L4, D3, D4 y D5 de forma individual**

### Resumen

El GC-IMS-SILOX es una herramienta analítica para la precisa determinación cuantitativa de los siloxanos individuales L2, L3, L4, D2, D3, D4 y D5 en biogás y D6 bajo pedido. Calibraciones estándar son llevadas a cabo en el rango de  $0.1 \text{ mg/m}^3$  a  $5 \text{ mg/m}^3$ . Bajo pedido, límites de detección en el rango de  $\mu\text{g/m}^3$  pueden ser realizados. El sistema funciona de forma totalmente automática y puede ser instalado directamente a la tubería del biogás. Esto permite el continuo monitoreo, 24 horas al día, 7 días a la semana, de la cantidad de siloxanos en el biogás y por ejemplo controlar la ruptura de un filtro en una fase muy temprana. El tiempo en vivo de las plantas eléctricas puede ser ampliado, una cara reinversión así como los costosos tiempos muertos pueden ser evitados. Los filtros de biogás pueden ser usados en su ciclo de vida óptimo y cambios innecesarios de filtros pueden ser evitados.