

Efecto de los siloxanos en los motores de biogás

El biogás es un gas rico en metano producido por microorganismos de diversos tipos durante los procesos de degradación biológica de la materia orgánica in vertederos, plantas de biometanización, plantas de tratamiento de agua, etc. En este artículo vamos a analizar los problemas técnicos que presenta la valoración energética de estos biogases en motores debido a su especial composición.

Algunos de los componentes del biogás de vertedero pueden dañar al motor acarreando costosas reparaciones del mismo y una pérdida importante de disponibilidad. Dentro de los contaminantes más peligrosos por sus efectos nocivos sobre los motores podemos considerar el H₂S (ácido sulfhídrico), los compuestos halogenados y los compuestos volátiles de silicio.

El **ácido sulfhídrico** puede formar ácidos corrosivos que atacan a los componentes metálicos del motor, especialmente a los que contienen cobre, reduciendo su vida útil y prestaciones, ocasionando una disminución de la vida del lubricante y produciendo emisiones de óxidos de azufre en el escape, nocivas para el medio ambiente.

Los **compuestos halogenados (F, Cl, Br, I)** pueden aparecer como ácidos tanto en el propio gas como en los gases producto de la combustión, son muy dañinos atacando a las partes metálicas del motor y contaminando los aditivos del lubricante, reduciendo su vida útil. Este tipo de contaminantes suelen aparecer en mayor cantidad en gases provenientes de vertederos que en otro tipo de biogases.

Los **compuestos de silicio** pueden aparecer como compuestos inorgánicos procedentes de materia mineral introducida en la corriente de gases como silicatos o sílice en partículas sólidas y como compuestos orgánicos de silicio de los cuales los más habituales son los siloxanos difíciles de detectar por ser inodoros y no ser peligrosos para el medio ambiente.

En este artículo nos vamos a centrar en la formación, composición, efectos nocivos, detección, daños que producen y posibles métodos de eliminación de este último contaminante.

Siloxanos

Los compuestos de silicio proceden del tratamiento de productos de base

sílice como pueden ser siliconas que son empleadas para la elaboración de ciertos preparados como aceites básicos para productos cosméticos, sustancias para impregnación de materiales de construcción, productos de limpieza, aceites hidráulicos, textiles etc. que después de su eliminación y envío a los vertederos aparecen en el biogás como gases o vapores.

Dentro del grupo de los compuestos de silicio, los siloxanos se refieren a un subgrupo de las siliconas que contienen uniones del tipo Si-O con radicales orgánicos unidos al átomo de silicio, los radicales orgánicos pueden incluir metil, etil o otros grupos funcionales. Estas uniones pueden presentarse en forma lineal o en forma circular (ver figuras), los referidos con la notación D son de tipo circular y los de tipo L son lineales

Los siloxanos más comúnmente encontrados en el biogás de vertedero son los siguientes:

- Trimetilsinasol
- Hexametiltetrakisiloxano (D3)

Composición típica de un biogás de vertedero:

Metano: 45-55 %
 Dióxido de carbono: 35-40 %
 Hidrógeno: 0,5-1 %
 Oxígeno: 0,1-1 %
 Monóxido de carbono: <0,1 %
 Nitrógeno: 0,5-3 %
 Vapor de agua: variable
 Otros (H₂S, NH₃, compuestos halogenados, siloxanos, etc.): 1-4%



- Octametiltetrasiloxano (D4)
- Decametiltetrasiloxano (D5)
- Dodecmetiltetrasiloxano (D6)
- Tetrametilsiloxano
- Pentametildisiloxano
- Hexametildisiloxano (L2)
- Octametiltrisiloxano (L3)
- Decametiltetrasiloxano (L4)

Se han detectado cantidades de hasta 40-50 mg/Nm³ de estos compuestos en vertederos en explotación, siendo la cantidad máxima generalmente aceptada por los fabricantes de motores de 10 mg/Nm³. D4, D5, L2 y L3 son los compuestos más abundantes en el gas de vertedero.

Durante la valoración energética de este biogás en motores de combustión o turbinas, cuando estos contaminantes alcanzan las altas temperaturas que se producen en la cámara de combustión se convierten en silicatos, sílice y otros compuestos cristalinos precipitándose en forma de partículas abrasivas en el interior del motor que se introducen en las partes móviles separadas por una película lubricante que evita la fricción metal contra metal con el consiguiente daño para partes fundamentales del mismo (pistones, válvulas

etc.), produce también una reducción del volumen de la cámara de combustión por los depósitos acumulados en las paredes, aumentándose por consiguiente la relación de compresión.

Por otra parte estas partículas contaminan el aceite lubricante afectando a su vida y propiedades.

Pretratamiento del biogás

La utilización de sistemas de pretratamiento de la muestra se usa para eliminar partículas, obteniéndose un biogás de calidad superior para su uso como fuente de energía. Existen diferentes técnicas de pretratamiento de la muestra en función del contenido en contaminantes.

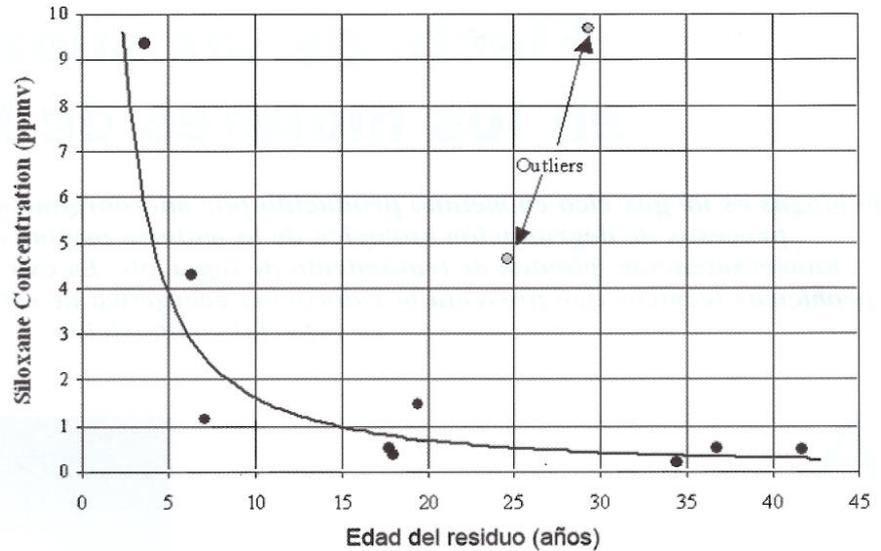
La filtración y la condensación son las dos técnicas más usadas para la eliminación de las partículas contaminantes. También se han usado la refrigeración y desecación pero con menos fortuna.

Trimetilsilanol	69.5 °C
L2	106.9 °C
D3	135.2 °C
D4	175.7 °C
D5	211.2 °C
D6	245.1 °C

Punto de ebullición de los siloxanos más habituales

En los sistemas de absorción se ha empleado mayormente el carbón activo como elemento filtrante, consiguiéndose altos índices de eliminación. Este sistema tiene el problema de la difícil regeneración del lecho filtrante por lo que normalmente hay que cambiarlo bastante a menudo con el consiguiente incremento de coste.

Se han empleado también otros tipos



de filtros como filtros moleculares, lechos poliméricos y sílica-gel.

Otro método para su eliminación es por absorción física utilizando disolventes orgánicos con alto punto de ebullición aunque es bastante complicada la eliminación por ser estos compuestos altamente volátiles.

Los siloxanos también pueden ser eliminados mediante condensación del agua o del CO₂ debido a su gran afinidad con ellos, aunque con este método generalmente se consiguen índices más bajos de eliminación.

Detección de siloxanos

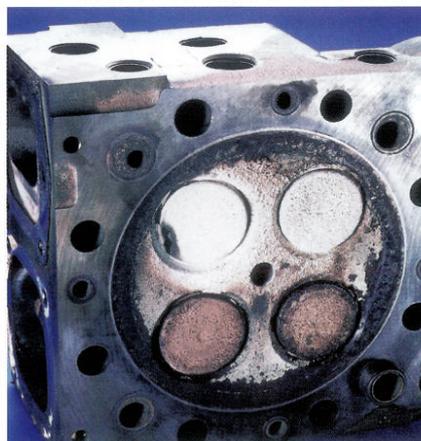
Los problemas que presentan los siloxanos a la hora de su detección son varios. Por un lado son químicamente inertes, lo cual restringe mucho las técnicas de pretratamiento de la muestra. También hay que tener en cuenta que a las altas temperaturas a las que trabaja

el motor el siloxano se transforman en sílice.

Para la detección de la existencia de siloxanos y determinación de acciones a tomar existen dos métodos fundamentales.

Uno por mediciones en el gas antes de su combustión única forma donde se pueden detectar sin transformaciones químicas. De entre los diferentes procedimientos existentes uno de los más comunes consiste en la realización de una toma de muestras mediante trampa líquida para a continuación realizar una desorción y finalmente analizar cantidades y características mediante un Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas.

Otro sistema de detección a posteriori consiste en analizar el aceite desechado y cuantificar la presencia de sílice tomando medidas a intervalos regulares y comprobando el incremento de este contaminante.



Muestras de daños producidos por efecto de los siloxanos en distintas piezas de motores (fotos facilitadas por European Environmental Consulting)