



## **Siloxanos en motores de gas**

Estíbaliz Aranzabe, José Ignacio Ciria

## 1. INTRODUCCIÓN

La eliminación de los Residuos Sólidos Urbanos (R.S.U.), constituye un grave problema de carácter medioambiental.

Aprovechando las cualidades de los R.S.U. como combustible, es posible, no solo eliminarlos, sino valorizarlos mediante su aprovechamiento energético. En Estados Unidos el aprovechamiento de esa fuente de energía supone el 1% de la energía eléctrica producida en este país. Además, contribuye a la disminución del dióxido de carbono (10%) de la atmósfera disminuyendo así el Efecto Invernadero.

Cuando los desechos orgánicos inician el proceso químico de fermentación (putrefacción), liberan una cantidad de gases llamados biogás de vertedero. El biogás es un combustible con un poder calorífico medio cuyos componentes principales son metano y dióxido de carbono. Se produce por la descomposición bacteriana de la materia orgánica. Con tecnologías adecuadas, este biogás, se puede transformar en otros tipos de energía como calor, electricidad o energía mecánica mediante el uso de motores de combustión interna. Además, esta técnica es con mucha diferencia la forma más fácil y barata de obtener energía de las existentes actualmente.

## 2. COMPONENTES DEL BIOGÁS

El contenido aproximado en volumen de las diferentes fracciones del biogás son:

- Metano, 50-65%
- Dióxido de carbono, 30%
- Oxígeno, <10%
- Nitrógeno, <2%
- Agua saturada
- Otros compuestos traza

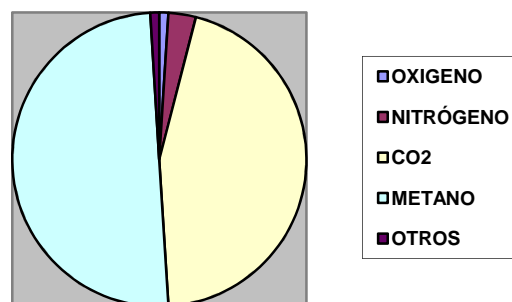


Fig 1. Composición porcentual de un gas de vertedero

Dentro de esos **OTROS** compuestos existen más de 140 sustancias que pueden alcanzar hasta el 0,15% en volumen. Se podrían incluir:

- Vapor de agua
- Ácido sulfhídrico
- Haluros
- **Siloxanos**
- Oxígeno
- Nitrógeno

No obstante, los porcentajes de composición del biogás, varían en función de los siguientes factores:

- La composición del vertido
- La edad del vertido
- La climatología (pluviosidad y temperaturas ambientales fundamentalmente)
- La geometría del vaso receptor
- El modo de manipulación

### 3. CONTAMINANTES DEL BIOGÁS

Cuando el biogás de vertedero se usa como combustible para la generación de electricidad, algunos de los compuestos traza pueden dañar el motor de combustión, lo que traería consigo la necesidad de una costosa reparación del mismo, así como la interrupción de su servicio. Otros en cambio, son compuestos inertes que disminuyen la eficiencia de la combustión.

Algunas de estas impurezas existentes en el gas pueden tener un efecto corrosivo o de desgaste en el equipo, perdiéndose parte de su potencial de energía. Por ello, se necesita que este gas se someta a un proceso de limpieza.

- Los **contaminantes** más comunes del biogás, son:
  - **ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) ≥ 20 ppm**
  - **haluros ≥ 100 ppm**
  - **Compuestos de sílice**

Durante el proceso de combustión, el ácido sulfhídrico y los compuestos halogenados pueden formar ácidos corrosivos como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, y HF que reaccionan con las partes del motor de combustión interna.

- Los **compuestos inertes** más comunes del biogás, son:

- Dióxido de carbono
- Nitrógeno
- Agua

Estos disminuyen el poder calorífico del gas en función de su porcentaje.

#### 4. COMPUESTOS DE SÍLICE

Existen ciertos compuestos en los R. S. U. como las siliconas, que se encuentran presentes en sellos, tuberías, etc., que se transforman durante su fermentación en siloxanos. Cuando estos compuestos, organo-silicatos, alcanzan altas temperaturas, (como por ejemplo dentro de motores o turbinas), se produce una ruptura de los siloxanos dando lugar a compuestos más estables como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los siloxanos, en el proceso de combustión del motor de gas, se convierten en **silicatos y cuarzo microcristalino**. Generalmente, se suelen formar en la parte superior de los cilindros de los motores.

Estos compuestos formados en la combustión, hacen **disminuir el volumen de la cámara de combustión** a la vez que **aumentan la relación de compresión y la tendencia a la detonación**. Asimismo, contribuyen a la **abrasión** del interior del motor.

Los compuestos de sílice que se encuentran en el gas de vertedero son:

- Trimetilsilanol
- Hexametilciclotrisiloxano (**D3**)
- Octametilciclotetrasiloxano (**D4**)
- Decametilciclopentasiloxano (**D5**)
- Dodecametilciclohexasiloxano (**D6**)
- Tetrametilsiloxano
- Pentametildisiloxano
- Hexametildisiloxano (**L2**)
- Octametiltrisiloxano (**L3**)
- Decametiltetrasiloxano (**L4**)

Los compuestos se encuentran en el biogás de vertedero en concentraciones de hasta **50 mg/m<sup>3</sup>** o mayores. Estos, están lejos de los **15 mg/m<sup>3</sup>** recomendados por los fabricantes de motores (OEM).

COMPUESTO	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)
Trimetilsilanol	69.5
L2	106.9
D3	135.2
D4	175.7
D5	211.2
D6	245.1

Tabla 1. Punto de ebullición de los diferentes siloxanos

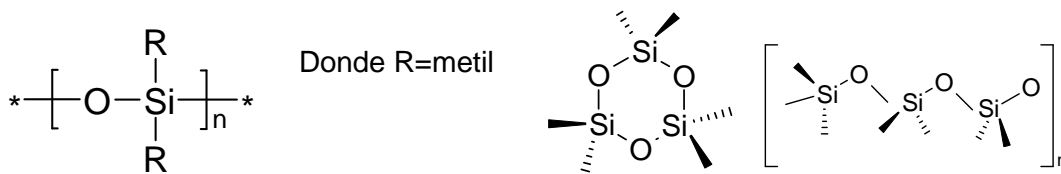


Fig 2. Estructura de un siloxano

## 5. PRE-TRATAMIENTO DEL BIOGÁS PARA LA ELIMINACIÓN DE SILOXANOS

La utilización de sistemas de pre-tratamiento de la muestra se usan para eliminar partículas, obteniéndose un biogás de calidad superior para su uso como fuente de energía.

Existen diferentes técnicas de pre-tratamiento 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.

### 5.1. Adsorción (Posee una capacidad de eliminación de siloxanos de 30-75%)

- Carbón activo

En algunos casos, el carbón activado se usa para reducir el contenido de compuesto de sílice, pero como los siloxanos son difíciles de desorberse de dicho material, estos lechos adsorbentes se deben cambiar regularmente.

- Otros adsorbentes

Otros adsorbentes usados para la eliminación de los siloxanos, incluye filtros moleculares y lechos poliméricos y sílica gel.

## 5.2. Absorción

Otro método para la eliminación de los siloxanos es la **absorción física** utilizando disolventes orgánicos con alto punto de ebullición.

Las instalaciones para la absorción de siloxanos, incluyen un dispositivo pulverizador y columnas con rellenos del tipo **anillos Rasching**.

El mayor inconveniente de este método de pre-tratamiento de gas, es el hecho de que es muy complicado conseguir la completa eliminación de los compuestos de sílice por lo altamente volátiles que son los siloxanos, ya que éstos se separan del disolvente a elevadas relaciones de flujo del gas.

## 5.3. Refrigeración (Proporciona una baja eliminación de siloxanos)

Los siloxanos, también pueden ser eliminados mediante la condensación de los mismos.

De todas formas, al ser los siloxanos químicamente inertes, no biodegradables, y debido a que son adsorbidos muy poco por disolventes orgánicos, la mejor forma de eliminarlos suele ser mediante filtros de aceites.

## 5.4. Últimas tendencias

La empresa Cryo-Fuel Systems ha desarrollado un revolucionario filtro de grafito polimórfico para eliminar los siloxanos del gas de vertedero, obteniendo unos porcentajes de retención muy altos. Este tipo de filtro elimina principalmente los compuestos D3-D6.

## 6. DETERMINACIÓN DE SILOXANOS EN GASES DE VERTEDEROS

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 pre-tratamiento de la muestra. También hay que tener en cuenta que las altas temperaturas a las que trabaja el motor el siloxano se transforman en sílice. Por todo esto, la única manera de determinar siloxanos en gas de vertedero es mediante el análisis de dicho gas, ya que es el único lugar donde se pueden detectar libres y sin transformaciones químicas.

La toma de muestra es muy importante debido a que estos compuestos gaseosos son bastante inertes químicamente. Ésta se realiza mediante una trampa líquida (Extracción líquido-gas con metanol). A continuación se realiza una desorción y finalmente se analiza mediante GC-MS.

### 6.1. Análisis mediante GC-MS

El análisis de los siloxanos se realiza mediante un cromatógrafo de gases y con dos detectores en paralelo: MSD y AED. Las sustancias individuales se identifican mediante un MSD:

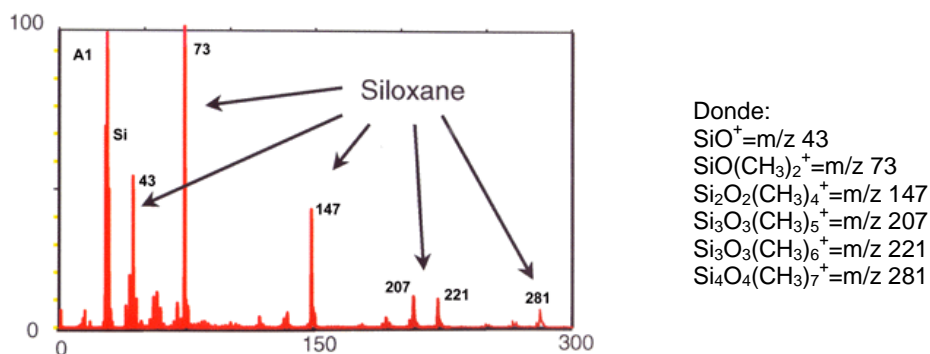


Fig.3 Espectro de masas de un siloxano

## 7. PROBLEMAS EN EL MOTOR Y DETERMINACIÓN DE LA SÍLICE EN ACEITE DE MOTOR

### 7.1. Problemas en el motor

El problema que se produce en los motores de biogás con siloxanos es que la presencia de partículas de sílice en el sistema junto con las pequeñas tolerancias existentes hace que se produzca desgaste en las partes móviles del motor.

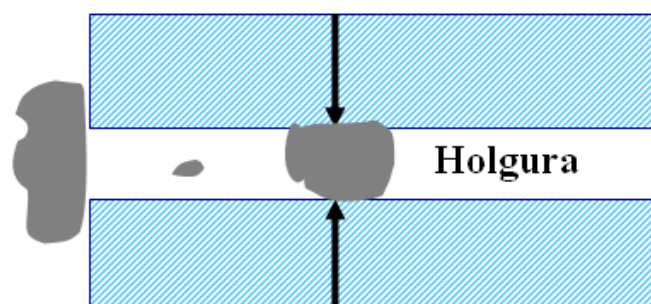


Fig. 4. Partícula de sílice

En un motor las holguras entre los segmentos y las camisas son muy pequeños, por lo tanto, las partículas pequeñas de sílice y carbonilla son las más perjudiciales para el motor.

Bajo condiciones ideales de trabajo los componentes están separados por una película de lubricante impidiendo el contacto metal-metal, reduciendo la fricción y el desgaste. El aceite también absorbe los impactos puntuales de alta carga y ayuda a la distribución de la carga sobre toda la superficie. Cuando se introduce una partícula extraña de sílice en el sistema se rompe la película lubricante y favorece el contacto metal-metal.

El efecto inmediato de la presencia de estas partículas es la abrasión de las superficies metálicas. Esto produce una variación importante de la distribución de la carga, concentrándose la carga en determinados puntos con un aumento muy importante de la presión en estos puntos. Este aumento de presión causa daños en las superficies dando como resultado la fatiga de la misma y el fallo de los elementos mecánicos.

Un aumento de desgaste producirá también un aumento del consumo de aceite.

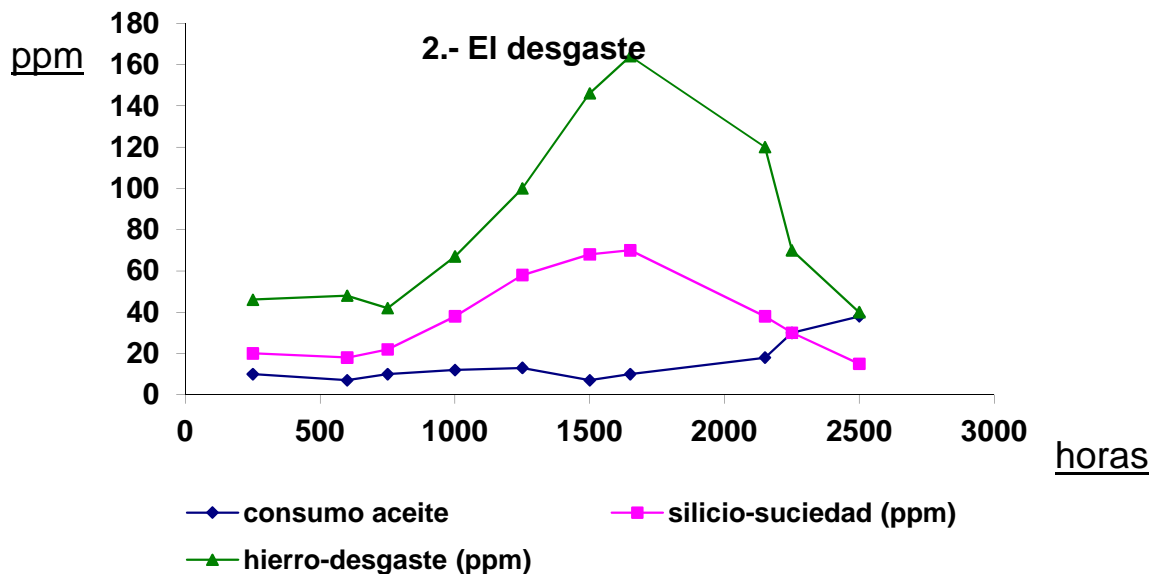


Fig3.-La sílice aumenta el desgaste y el consumo de aceite

El primer e inmediato efecto son arañazos de la superficie por el arrastre y rodadura a través de la superficie. El segundo y potencialmente más serio problema es que una vez dentro, entre las dos superficies, las partículas de sílice cambian la carga de la superficie. La concentración de partículas en un punto aumenta la presión en este causando deformación de la superficie que producirá fatiga en el metal y la ruptura de la superficie.



- Análisis de aceite para evitar fallos por entrada de sílice

Con ayuda del análisis del aceite, tan pronto como se observa la presencia de sílice en el sistema y se ve reflejado en un aumento del nivel de silicio en el aceite. Se realizan tomas de muestras de aceite a intervalos de tiempo regulares, de manera que se detecta el problema desde la etapa inicial. Si se toman medidas correctoras oportunas la vida de los componentes aumenta significativamente, reduciendo costes de mantenimiento.

Diagnóstico	Fe	Al	Cr	Cu	Na	Si
Normal	35	8	3	15	12	15
Entrada de sílice ambiental	190	29	16	20	16	100
Entrada de sílice(siloxanos)	180	4	12	24	14	120
Fugas de anticongelante	38	9	4	124	243	101
Juntas de silicona	35	8	3	15	12	250
Alto nivel de antiespumante	36	10	5	10	19	31

Tabla 2. Ejemplos de análisis de aceites (ppm)

En la tabla anterior se puede observar cómo puede haber diferentes fuentes de sílice en un motor de gas. Sin embargo se puede diferenciar la causa de la entrada de sílice:

- Entrada de sílice ambiental. La relación Si:Al es 3:1 a 5:1 y el hierro posee valores altos.
- Entrada de sílice (siloxanos). Tanto el silicio como el hierro están en valores muy altos.
- Fugas de anticongelante. Se observa como el nivel de Na y Cu son muy altos.
- Juntas de silicona. La concentración de sílice es muy alta, mientras que la de hierro se mantiene dentro de unos valores razonables.

## 8. CONCLUSIONES

Debido a la naturaleza de los siloxanos, y al someterlos a las altas temperaturas del motor, estos compuestos se transforman en una primera etapa en silicatos para finalmente hacerlo en sílice, la cual es potencialmente dañina para el sistema. Ésta, al ser un material relativamente duro, penetra en las superficies más blandas de metal generando partículas de desgaste (Desgaste Abrasivo) que dañan el sistema, pudiendo provocar el fallo de funcionamiento del mismo.

Por ello, no se pueden determinar los siloxanos en el aceite lubricante, puesto que ya se han transformado en sílice. La única posibilidad de hacerlo es indirectamente mediante el análisis del silicio, aunque a veces es difícil distinguir del introducido como contaminación ambiental (polvo o arena). La mejor manera de detectarlos son cambios bruscos en la tendencia del contenido de silicio en el aceite realizando análisis rutinarios del lubricante (~ 200 horas). De esta forma se podrán tomar las correspondientes acciones proactivas.

La única forma de poder determinar los siloxanos directamente (cuantitativamente) es mediante el análisis del biogás con ayuda de GC-MS.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- "Removal of siloxanes in biogases" Martin Schweigkofler, Reinhard Niesner. Institute of Hydrochemistry, Technical University Munich, Marchionistrasse 17, D-81377 Munich Germany.
- "Beneficial use of landfill gas" Debra R. Reinhart. University of Central Florida-
- "Siloxanes in landfill Gas" In the Air. Vol 2, No 2, May 1997
- <http://lubrication-management.com/>