

はじめに

バイオガスは、酸素のない場所では有機物を消化する際に発生するガスで、主に内燃機関の代替燃料として利用されています（図 1）。農業または都市廃棄物、植物材料、下水または汚泥、および生ごみまたは食品廃棄物から生成されます。埋立廃棄物や下水汚泥を処理して生成されるバイオガスは、主にメタン（CH₄）と二酸化炭素（CO₂）の成分が含まれています。洗浄剤、スキンケア/ヘアケア製品、防水剤などの廃棄物に含まれるケイ素を含む物質により、シロキサンが生成されます。シロキサンは、ケイ素（Si）、酸素（O）、メチル基（CH₃-）を含み、環状および直鎖状の分子構造で生成されます。埋立・下水汚泥ガス中に含まれる代表的なシロキサンは、ヘキサメチルジシロキサン（L2）またはデカメチルシクロペンタシロキサン（D5）です。廃棄物にクエン酸系の果物（オレンジなど）、針葉樹（松など）、ハーブ（ローズマリー、ベイ、タイム、ミント、ユーカリなど）が含まれていると、発酵中にテルペン類が放出されます。よく知られているテルペン類は、シメン、リモネン、ピネンなどがあります。

技術的な背景

埋立地や下水汚泥からのバイオガスは精製して天然ガスパイプラインに導入したり、発電施設で燃料として燃やしたりすることができます。しかし、ガス中のシロキサン濃度が一定量を超えると、エンジンの燃焼過程でケイ素がシリカ砂として落ち、エンジンの内面に付着し、特にバルブやピストンなどの可動部品が損傷するといった問題を生じます。そのため、ガス中のシロキサン濃度を制御し、最大レベル以下に保つ必要があります。

ガスの品質基準は EN 16723-1 & 2 で規定されており、全ケイ素の最大レベルは 0.3-1.0 mg/m³ です。

シロキサン類だけでなく、バイオガスに含まれるテルペン類が含まれないようにすることも同様に重要です。これは、家庭で使われる天然ガスに添加されている THT などの臭気成分をマスキングしてしまうためです。

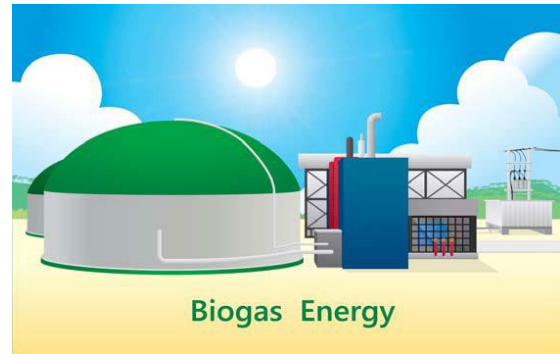


図 1: バイオガス発電設備

GC-IMS-SILOX は、フィルター交換の最適な時期を認識するために、シロキサン、全ケイ素、テルペンの含有量の 24 時間 365 日オンラインモニタリングに適した測定装置です。これにより、ユーザーは非常に早い段階で物質濃度の上昇に気づくことができ、したがって最小限のコストでシステムの故障を回避するための非常に有用なツールです。

高感度オンサイトシロキサン分析のための GC-IMS-SILOX の利点 :

- 感度 :
 - 2 段分離 : GC + IMS
 - シロキサンの低検出限界 : ~0.03mg/m³
- 再現性と精度
- 操作性
 - シングルクリックメニューによるマニュアル測定
 - オンライン自動監視 (24 時間 365 日) 機能
 - 自動データ転送
- 短時間分析
 - 20 分以上 60 分未満
- わずかなユーティリティ
 - 電源と窒素 (99.999%) のみ

従来、シリコン量をモニターする一般的な方法は、サンプルバッグを使用してガスサンプルを採取し遠隔地の分析ラボに送り、EN ISO 16017-1:2000 に準拠した熱脱着+ガスクロマトグラフ質量分析計 (TD GC-MS) によって分析します。しかし、研究室での検査は非常に効率が悪く、電力会社のオペレータはフィルターの破過とガス品質に関する情報の遅れに悩まされています。フィルター材料が高価なため、フィルターロードは最大容量まで使用する必要があります。エンジンを保護し、ガス品質に関連する仕様範囲内でプラントを稼働させるためには、数時間以内に変更の決断を下さなければなりません。

GAS 社の「GC-IMS-SILOX」(図 2) は、低濃度の全ケイ素とシロキサン類を 24 時間 365 日オンラインで監視する、簡単で信頼性の高いオンサイト試験を可能にします。さらに、テルペン濃度のモニタリングも可能です。



図 2 : GC-IMS-SILOX

試験設定

GC-IMS-SILOX は、ガス管に直接接続されたバイパスを使用して、現場でシロキサン類の測定が可能です(図 3)。サンプルは内蔵ポンプで装置内に吸引され、6 ポートバルブを経由してサンプルループに循環されます。バルブの切り替えにより、キャリアガスはサンプルをクロマトグラフィークラムに送り込み、第 1 分離(マトリックス)を行った後、第 2 分離ステップで IMS に溶出させます(共溶出化合物も分離されます)。これにより、低濃度でも正確な定量が可能になります。分析の合計時間は測定する化合物に依存し、最大 60 分です(標準的な分析時間は 20~40 分)。



図 3: 埋立地での GC-IMS-SILOX のオンサイト測定風景

システムは、認証されたパーミエーションチューブで生成されたテストガスを使用して校正され、シリンダーからの認証テストガスによってダブルチェックされています。高精度の要求に際して、システムは統合された使いやすい 1 点再校正機能を備えています。特定の化合物濃度の認証試験ガスにより、ユーザーは現場でシステムの再校正を行うことができます。テルペン類は校正されず、任意の単位で出力されます。GC-IMS-SILOX の試験パラメータを表 1 に示します。

表 1: 試験パラメータ

技術	ガスクロマトグラフィオン移動度分光計 (GC-IMS)
イオン化源	トリチウム (EURATOM および米国 NRC の規制値以下)
動作ガス	窒素 99.999%
キャリアガス流量	5 - 15 mL/min (フローランピング)
ドリフトガス流量	150 mL/min
GC カラム	MXT 5 : (5%ジフェニル, 95 % ジメチルポリシロキサン) 30m x 0.32mm x 1.0µm
カラム温度	80°C
IMS 温度	65°C
サンプルループボリューム	1000 µL
ポンプ流量	150 mL/min

運用面・成果

GC-IMS-SILOX は、シリンダーまたは窒素発生装置から供給される窒素（99.999%）で常時フラッシングされており、その清浄度と感度を保証しています。測定結果はすべて GC-IMS-SILOX のディスプレイ上に表示されます（図 4）。モニタリングモードでは、ユーザーが定義した間隔で自動的に測定を開始することができます。一般的に全ケイ素の結果は、カレント・ループまたは MODBUS (TCP) 経由で自動的にコントロールルームに転送され、プロセスのモニタリングに使用されます。

データ分析

個々のシロキサンは、イオンモビリティスペクトルにおいて特徴的な保持を示し、さらに特定のドリフト時間を示します（図 5）。GC-IMS-SILOX は、測定されたガスサンプル中のシロキサン量を全ケイ素量と同様に、迅速かつユーザーフレンドリーな方法でレポート出力します。マルチポイント校正（図 6）により、IMS-信号をシロキサン濃度に即座に変換できます。ご要望に応じて、GC-IMS-SILOX はリモネンとテルペンの含有量を任意単位（A.U.）で測定・出力することができます（図 4）。

図 7 は、3 つの GC-IMS フィンガープリントを示し、そのうち左図は、L2、L3、D4、L4 および D5 を窒素で希釈した試験ガスによる混合物です。等高線プロットとして表される「化合物ウィンドウ」は、赤い長方形で示されます。このラボサンプルの右には、実際のバイオガスサンプルの GC-IMS フィンガープリントが表示されています。これらのサンプルは、シロキサン縮合や活性炭によるフィルタリングなどの精製プロセスの最後に採取されたものです。その優れた感度により、残留シロキサンを同定し、定量することができます。2 つのサンプルは、同じ有機廃棄物から 10 日遅れで採取されたものです。シロキサン（赤）とテルペン（黄）のシグナルエリアはすべて、バイオガスに含まれる他の揮発性物質から明確に分離されています。特に、D4 濃度の増加から、フィルターがそろそろ飽和し、限界に近づいていることがわかります。

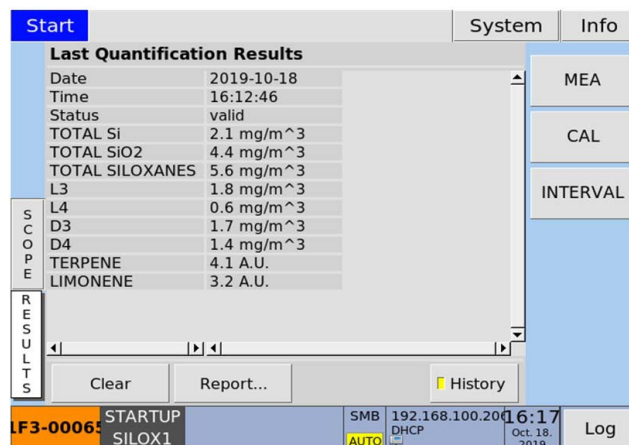


図 4: GC-IMS-SILOX 結果ウィンドウ。L2、L4、D4、D5 が、全ケイ素、全シリカ、全シロキサンの演算濃度と同様に表示されます。テルペン、リモネンの含有量は A.U. で表示されています。

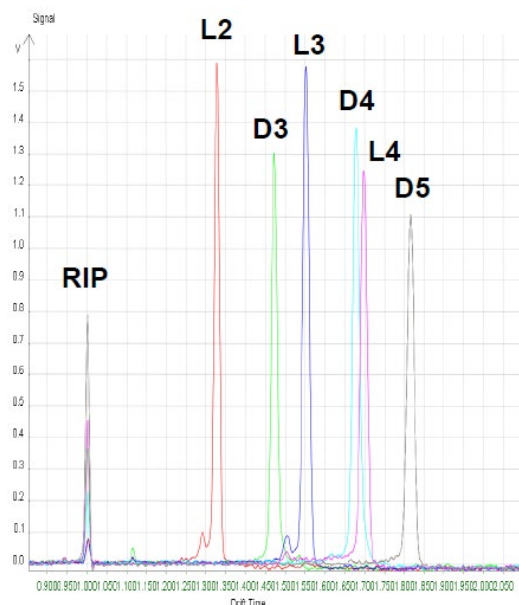


図 5: 個々のシロキサンの IMS スペクトル

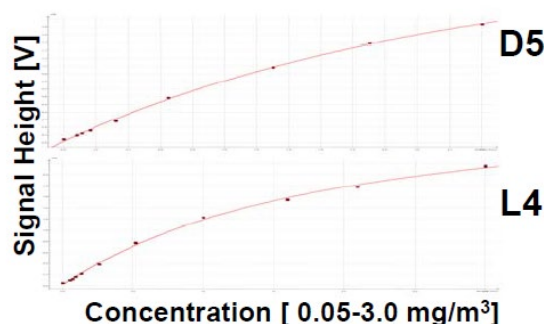


図 6: 認証されたパーミエーションチューブと高度なガス希釈により、様々なシロキサン濃度のヘッドスペースが得られ、多点検量線が作成されます（例：D5、L4）。

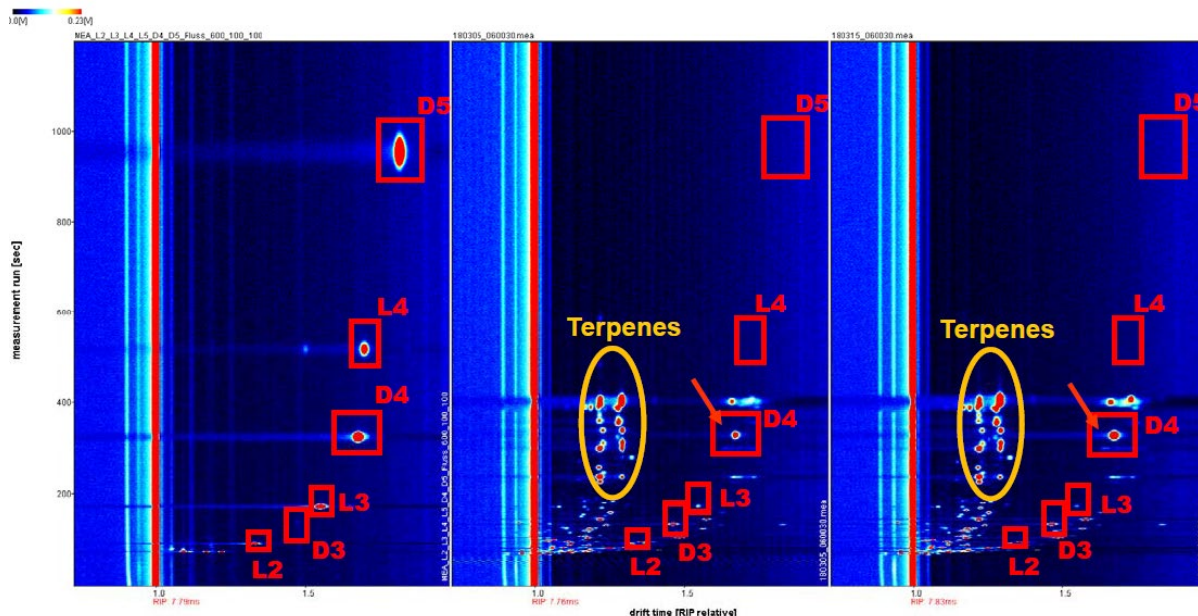


図 7: 窒素中の校正用ガス（左）と埋立地ガス（中・右）のGC-IMS クロマトグラム

中央のサンプルは、右のクロマトグラムに示されたサンプルの10日前に採取されたものです。D4 濃度が $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ から $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ へと大幅に上昇しています。また、他のマーカーも増加しており、フィルターのブレイクスルーが起きていることが分かります。

技能試験

数年来、バイオメタンと精製バイオガス中のシロキサン含有量の測定標準の開発に多大な努力が払われてきました。

このような努力の結果、国際的に権威のあるオランダ計量研究所 VSL は技能試験を開催することになりました。この技能試験は、バイオメタンと精製バイオガス中のシロキサン含有量を測定するラボの性能を評価することを目的としています。

Round Robin 2019 : ISO/IEC 17043 に準拠した試験を実施しました。シロキサン L2、L3、D3、D4、D5 を含む混合ガスを調製し、GC-FID で複数回分析しました。各単一シロキサンに対する濃度は $0.4\sim 3.0\text{ppm}$ でした。

ラボの技能は Z スコアを使用して評価されました。

定義 : Z スコアは、あるスコアの集団における平均値との関係を統計的に表したものです。

今回の技能試験には、GC-IMS-SILOX システムを使用する G.A.S. を含む計 7 つのラボが参加しました。表 2 にそれぞれの Z スコアの概要を示します。以下の表から、G.A.S. が

達成した結果は、調査したすべてのシロキサンについて満足のいくものであることが明らかです。

表 2 : 各成分の参加ラボごとの技能試験 Z スコア

研究室 ID	L2	L3	D3	D4	D5
L001	0.13	-0.13	0.37	0.32	1.04
L002	-0.98	1.24	4.18	3.60	6.33
L003	3.46	1.96	0.86	-0.20	0.95
G.A.S.	-0.62	0.97	1.30	0.01	0.48
L005	-0.15	3.10	2.97	4.12	3.76
L006	0.56	0.84	7.15	0.03	-0.53
L007	0.16	3.47	3.21	6.77	2.44

*

$|Z| < 2$ 満足な結果

$2 < |Z| < 3$ 疑問の残る結果

$|Z| > 3$ 不満足な結果

要約

GC-IMS-SILOX は、優れた選択性と $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ (5ppb) からの検出感度で、埋立・下水汚泥ガス中の個々のシロキサン L2、L3、L4、D2、D3、D4、D5 (D6 およびその他のケイ素含有化合物はご要望に応じて) を正確に定量できる分析ツールです。

- 全ケイ素のシステム校正は、 $0.1\sim 5\text{mg}/\text{m}^3$ まで用意されており、 $0.3\sim 1.0\text{mg}/\text{m}^3$ (EN 16723-1 & 2 準拠) の最も適切な範囲をカバーすることができます。ご要望に応じて、他の測定範囲にも対応します。
- リモネンとテルペンは任意単位 (A.U.) で報告されます。
- このシステムは、ワンクリックで操作できる手動式と、完全自動式の 2 種類があり、現場に直接設置できるほど頑丈にできています。これにより、埋立・下水汚泥ガス中のシロキサン量を連続的 (24 時間) に監視し、共通のプロトコルを用いてフィルターのブレイクスルーを非常に早い段階で制御することなどが可能になります。
- これにより、発電機の寿命を延ばすことができ、高額な再投資やダウンタイムを回避することができます。また、フィルター負荷を最適な寿命まで使用ことができ、不必要なフィルター交換や早期のフィルター交換を回避することができます。