

Medición automática del metano en biogás, por columnas de desplazamiento

Automatic measurement methane by displacement columns

Nicolás Vaquerano-Pineda¹, Teresa Salazar-Rojas²,
María Porrás-Acosta³

Fecha de recepción: 15 de junio de 2016

Fecha de aprobación: 30 de agosto de 2016

Vaquerano-Pineda, N; Salazar-Rojas, T; Porrás-Acosta, M.
Medición automática del metano en biogás, por columnas de desplazamiento. *Tecnología en Marcha*. Encuentro de Investigación y Extensión 2016. Pág. 86-96.

DOI: 10.18845/tm.v29i8.2988

-
- 1 Escuela de Ingeniería Electromecánica. Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: nvaquerano@itcr.ac.cr
 - 2 Escuela de Ingeniería Electromecánica. Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: tsalazar@itcr.ac.cr
 - 3 Escuela de Química. Instituto Tecnológico de Costa Rica. Costa Rica. Correo electrónico: mporras@itcr.ac.cr



Palabras clave

Impedancias; columnas de desplazamiento; flujo; biogás; microfugas.

Resumen

Aquí se describe un sistema automático implementado mediante el controlador LOGO de Siemens, para la medición de volumen, flujo y concentración de metano en biogás, producto de sustratos celulósicos. La determinación de la composición del biogás por cromatografía es un método que consume tiempo, recursos y detalla innecesariamente un amplio espectro de elementos. Debido al interés por el metano en biogás, se ha desarrollado una técnica por columnas de desplazamiento para la determinación de volumen y flujo de muy bajo caudal. Se implementa un procedimiento indirecto para estimar la presencia de metano en altas proporciones mediante sensores de bajo costo, ideados para concentraciones del 1% en volumen.

Keywords

Impedance; displacement columns; flow; biogas; leaks.

Abstract

It describes an automatic process implemented through the use of the Siemens LOGO controller for measuring volume, flow and methane concentration in biogas produced by cellulosic substrates. It determines the composition of biogas without the time consuming and unnecessarily detailed chromatography method. Due to the interest in methane in biogas, a technique has been developed by means of displacement columns for determining volume and low flow. An indirect procedure has been implemented to estimate high proportions of methane, using inexpensive sensors designed for concentrations of 1% in volume.

Introducción

la producción de biogás en reactores depende del tipo de sustrato, la temperatura y acidez, condiciones que determinan la actividad metanogénica. También es relevante la medición de las variables de operación para controlar y proveer un ambiente adecuado en un proceso de fermentación o digestión (Salazar-Rojas y Porrás-Acosta, 2014). Este proceso biológico produce una mezcla de gases compuestos principalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), pero se tienen trazas de ácido sulfhídrico (SH_2), nitrógeno e hidrógeno (Farret & Simoes, 2006). De este conjunto, solo el metano adquiere interés como combustible debido a su alta proporción y potencial calórico; la reacción de metano con oxígeno es altamente exotérmica (Masterton, Slowinsky & Stanitski, 1991), comparable con la de combustibles fósiles, de aquí el aprovechamiento frecuente de algunos subproductos agropecuarios para la producción de este gas (Carta, Calero, Colmenar & Castro, 2009; Mihic, 2004).

Los equipos para medición de flujo comerciales son calibrados para gases específicos con densidades constantes; pero la composición altamente variable del biogás no los hace útiles. Además los rangos de medición comerciales son muy superiores a los requeridos en este desarrollo, debido a las dimensiones reducidas de los biorreactores empleados en este análisis. Por esta razón, se ha desarrollado una técnica que emplea columnas de desplazamiento para determinar el volumen y el flujo de bajo caudal (Parajuli, 2011). Mediante esta, se procura

estimar automáticamente la producción de metano con una técnica de bajo costo, que excluye análisis por cromatografía. El empleo de sensores electrónicos para gases específicos es un método conocido, pero se limita a unos cuantos dispositivos debido a las altas concentraciones de metano, que sobrepasan en varios órdenes los rangos de medición para los que fueron diseñados en estos dispositivos. Para adaptar estos elementos a las características del biogás, se presenta una técnica de disolución automática y lectura de impedancias; los datos resultantes se exponen.

Procedimientos

Medición de volumen

La inoculación de un sustrato apropiado produce después de varias horas un burbujeo de biogás del orden de mililitros por hora (mL/h). Es un microflujo de magnitudes imperceptibles para los medidores comerciales; por ello se emplea un procedimiento indirecto mediante columnas de desplazamiento especiales. Debido al interés en metano propiamente, el dióxido de carbono disuelto es separado antes de ejecutar la medición; cualquier otro gas presente corresponderá a trazas proporcionalmente insignificantes. Este proceso de selección es implementado mediante una trampa de CO₂, solución acuosa de hidróxido de sodio. El biogás producido es filtrado y llevado posteriormente a una columna de desplazamiento para determinar solo volumen. Inicialmente la altura Δh es cero, pero esta aumenta conforme el metano escapa de la trampa. El proceso anterior es descrito en la figura 1.

La presión interna del sistema está directamente asociada al peso de la columna h . El volumen de CH₄ se determina con exactitud conociendo el volumen de esa columna; sin embargo, existen ciertos factores que afectan esta medición:

- Tras la disolución inicial del biogás en medio acuoso, se presentan desviaciones importantes en las lecturas. La solubilidad del metano en agua ronda los 3,3 gramos por cada 100 ml de agua a 20°C, por lo que 500 ml como medio para medición implican 16,5 gramos en disolución, es decir, cerca de 10 ml de metano (0,6 g/ml) en las primeras horas.

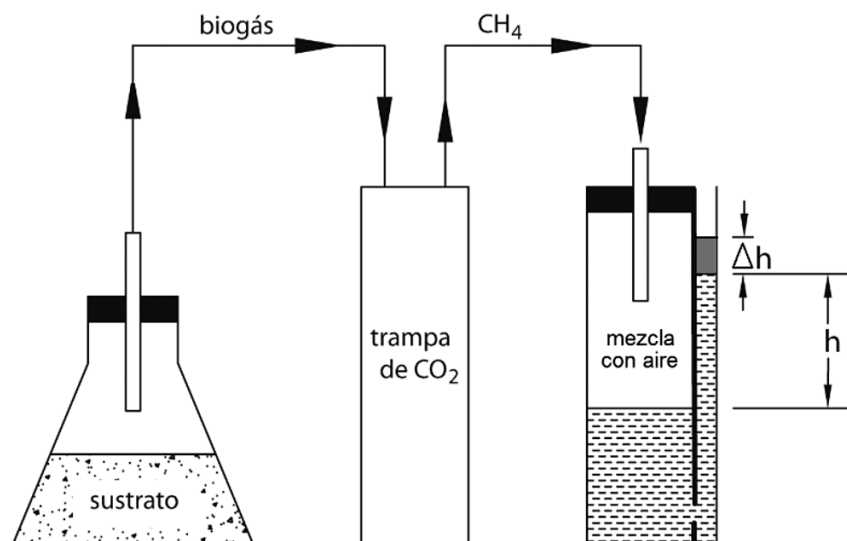


Figura 1. Esquema general para medición de volumen

- La presión atmosférica local afecta la altura h . Este desplazamiento confina el gas, pero expone al medio ambiente la solución acuosa a través de una pequeña sección transversal. Al igual que el barómetro de Torricelli, el aumento de la presión atmosférica implica una desviación Δh que puede interpretarse erróneamente como disminución del volumen desplazado.
- Las microfugas en sellos y tuberías hacen de esta técnica un sistema delicado, ya que la simple presencia de estas produce pérdidas sensibles que imposibilitan la medición de volumen. En sistemas comunes, inyectar aire a presión facilita la detección de fugas, pero es una herramienta limitada, ya que el tamaño de la molécula de metano es comparativamente más pequeño y propensa a escapar cuando el sistema entra en operación.
- La porosidad de muchos plásticos utilizados en sellos y uniones entre las distintas partes del sistema degrada el desempeño de esta técnica. Detectar burbujeos con agua jabonosa es un procedimiento inútil por el reducido caudal visible; por ello se inyectó gas helio (fácil disponibilidad y suficientemente liviano) para delatar cualquier microfuga. El empleo directo de metano no es práctico debido a su reducida disponibilidad.

Medición del flujo y concentración

Eliminando los factores anteriores, el flujo de metano en un lapso de tiempo fue estimado cada vez que la columna Δh de la figura 1 alcanzaba la altura determinada. El sensor de nivel para líquidos modelo *Electtrosonda Z11* (Mac 3) establecía ese umbral y su señal era procesada por el sistema de control. Se dispuso una electroválvula que igualaba la presión interna de la columna con el exterior de ese modo, la variable Δh retornaba a cero nuevamente. Una vez liberado el gas mediante esta electroválvula, el sistema estuvo listo para sucesivas mediciones. El conteo y el tiempo transcurrido serían los únicos dos parámetros que intervendrían.

Los dispositivos electrónicos para medición de la concentración de metano hacen uso de diversas técnicas (X. Liu, Cheng, H. Liu, Hu, Zhang & Ning, 2012). Estas incluyen variaciones en semiconductores de óxidos metálicos (MOS) (S. Kanan, El-Kadri, Abu-Yousef & M. C. Kanan, 2009) como los sensores de este trabajo, empleo de polímeros y nanotubos de carbono (Wongshoosuk, Wisitsoraat, Phokharatkul, Tuantranont & Kerdcharoen, 2010), sustratos con propiedades de absorción específicas a ciertas frecuencias (RF), electroscopia en las bandas del infrarrojo (Rubio et al., 2007), calorimetría por *pellistores* (Zheng, 2008), cambios acústicos y extendidamente, la cromatografía.

Independientemente de su tipo, los sensores ideales para CH_4 en el rango de 100% en volumen son dispositivos con respuesta lineal y realmente onerosos (<http://www.dynament.com/infrared-sensors/methane/methane-gas-sensors.php>), del orden de 100 veces los utilizados en este desarrollo. Se empleó el modelo de bajo costo TGS-2611-C00 del fabricante FIGARO (tipo MOS), optimizado para concentraciones máximas del 1% en volumen (10 000 ppm). Este presenta cambios en su impedancia R_s según la concentración de metano (figura 2). Esta variación es comparada con el valor inicial (R_s/R_o) para determinar el porcentaje de metano presente en el medio. Este dispositivo posee también respuesta a carburantes como el etanol y el isobutano, ausentes en el biogás.

La medición del cambio de R_s se logra indirectamente al analizar la tensión en un divisor de voltaje, como en la figura 3. Es una relación inversamente proporcional con respecto a R_s , y por lo tanto, el voltaje aumenta conforme se incrementa la concentración (disminuye R_s).

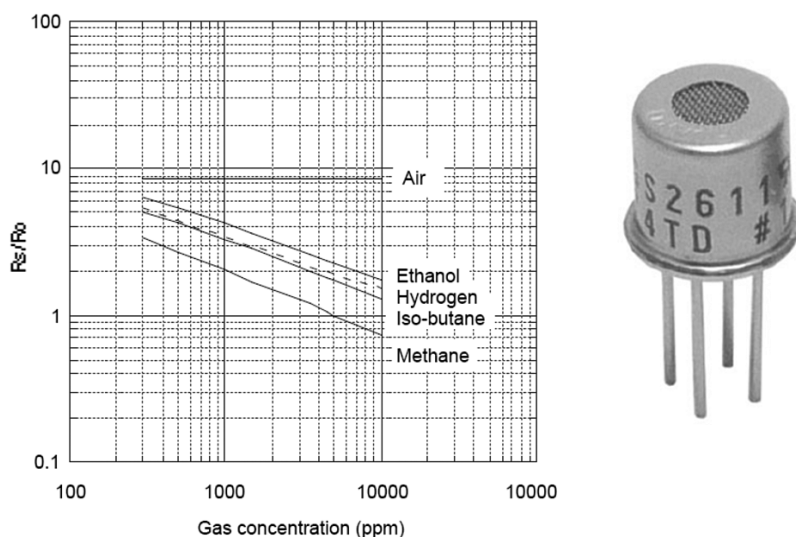
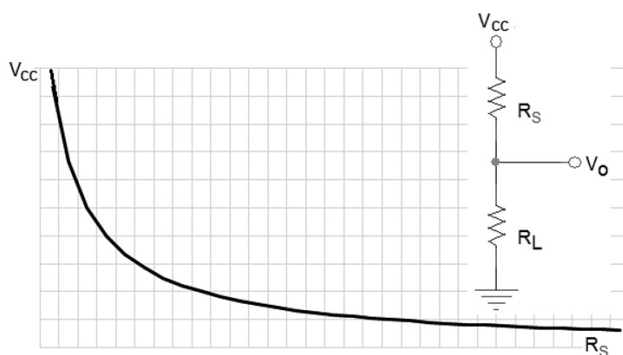


Figura 2. Respuesta del sensor FIGARO TGS-2611-C00

Se introdujeron en el medio dos sensores iguales, en una muestra carente de metano. Las tensiones obtenidas se amplificaron y filtraron apropiadamente para ser leídas por las entradas de un controlador LOGO de Siemens. El promedio de estas lecturas permitió definir una desviación en la electrónica de los dispositivos cuya corrección permitió establecer los valores iniciales. Al otro extremo, para definir el patrón de concentraciones del 100% en volumen, se tomó la lectura de tres sensores pero en muestras con gas metano de 10 000 ppm. Las tensiones de salida se acondicionaron de la misma forma anterior para obtener el promedio de las tres lecturas.

La descripción anterior corresponde al procedimiento para determinar la concentración de una sola muestra; en la figura 4 se define el mecanismo físico de medición. La primera columna determina el volumen de metano que ingresa, y posteriormente se libera controladamente una parte a la segunda sección. Ahí se lleva a cabo la disolución con aire para normalizar la muestra final con respecto a 10 000 ppm y pasar finalmente a la cámara de análisis. Cada uno de los sensores empleados está acondicionado para amplificar y filtrar sus respectivas salidas.



$$V_0 = \frac{R_L}{R_L + R_S}$$

Figura 3. Relación de tensión V_0 en función de la impedancia interna

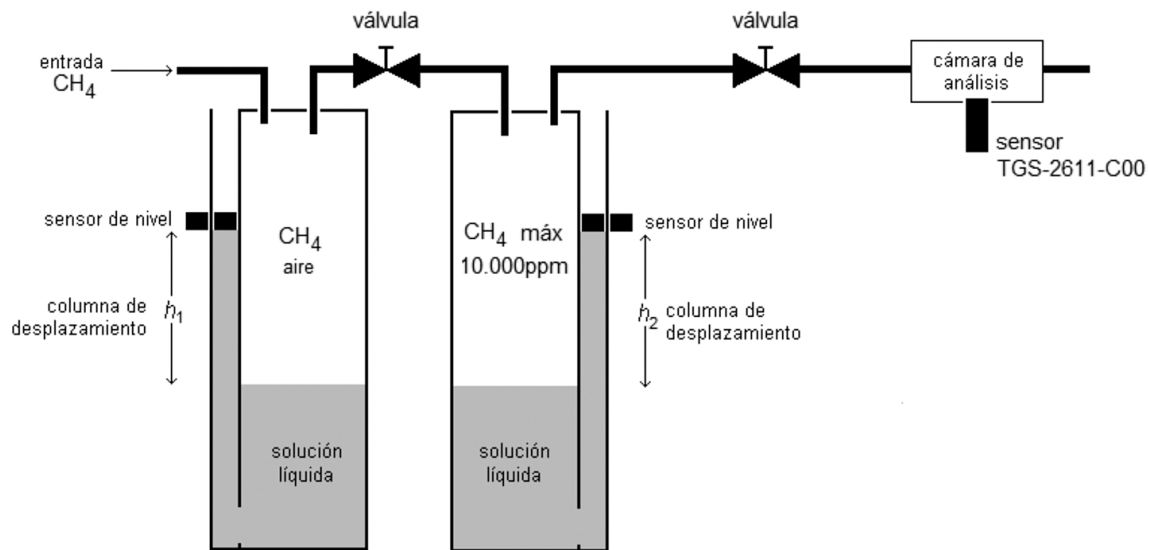


Figura 4. Esquema de dos columnas para el proceso de medición

Si en la primera columna de desplazamiento ingresaran 10 ml de metano puro en 490 ml de aire; la concentración interna de CH_4 sería del 20%. En la segunda medición de h_1 ya existiría un porcentaje previo que modificaría la concentración final en esa columna. El aumento sería sucesivo hasta tender a la misma concentración de entrada al cabo de varias lecturas. Esto rebasaría fácilmente los límites de medición del TGS-2611-C00, por su tope de 10 000 ppm. Sin embargo, esa nueva variable en la concentración, conforme se procesaran mediciones, incorporaría un error creciente en cada lectura.

Este sistema mecánico se adecuó para mediciones sucesivas insertando un paso intermedio antes de la segunda medición: inyección de aire a presión justo después de haber liberado el gas en ambas columnas, garantizando un medio limpio cada vez que ingrese una nueva muestra.

La segunda columna de desplazamiento tiene como objetivo disolver apropiadamente una fracción de la muestra tomada del primer reservorio para ser medida en la cámara de análisis. De este modo se logra que la proporción sea siempre menor o igual al 1% (10 000ppm) en la segunda columna. Se extrae una muestra de la mezcla metano-aire contenida en la primera columna para disolverla en un volumen controlado: 1 mL de la mezcla inicial se disuelve en 99 mL de aire. La columna h_2 tiene la función de medir cuánto volumen ingresa desde el primer reservorio y así garantizar la relación de volúmenes apropiada. El gas contenido en la segunda recámara ya posee la proporción adecuada (no mayor al 1%) para el TGS-2611-C00. Cada vez que se determina la concentración en la cámara de lectura, se inyecta aire para normalizar las concentraciones del medio.

Resultados

Medición de volumen

La medición de volumen fue desarrollada para la producción de biogás en muestras contenidas en kitsatos. Inicialmente no fue posible tomar lecturas de volumen a pesar de una evidente actividad metanogénica debido a dos factores: microfugas y presión. El primero estaba asociado a la calidad de los acoples y sellos en las electroválvulas, ya

que estas últimas deben ser expresamente fabricadas para gases volátiles. A pesar de haber minimizado los problemas en los sellos, este tipo de conexiones introducía errores importantes, ya que el volumen desplazado por estas fugas (V_{fugas}) es comparable a la misma producción ($V_{entrada}$).

$$\frac{V_{entrada}}{V_{fugas}} \approx 1 \quad (1) \text{ (Farret \& Simoes, 2006)}$$

El segundo factor que introducía errores en la medición del volumen era ocasionado por el mismo peso de la columna de agua desplazada. El incremento de Δh aumenta la presión interna y hace más evidentes los escapes de metano en esta sección. Se pudo observar que confinando momentáneamente el biogás dentro del reactor y liberando su contenido en forma brusca, se minimizaban los efectos de fugas, ya que el flujo de entrada era muy superior a estos escapes.

$$\frac{V_{entrada}}{V_{fugas}} \gg 1 \quad (2) \text{ (Carta et al., 2009)}$$

Muestras cercanas a 200 gramos de sustrato no lograban elevar 500 ml de agua porque en ese punto las microfugas F eran evidentes. Es obvio que la presión interna del kitasato conteniendo la muestra aumentaba junto con la altura de la columna. La razón es que el peso del agua y su presión no detienen la actividad metanogénica propiamente, sino que las potenciales microfugas (F) tienen un peso mayor y su efecto es más evidente bajo estas condiciones de presión, a tal punto que se cumple la ecuación [1] (Farret & Simoes, 2006).

Medición de flujo y concentración

La lectura de concentración presentó diferencias importantes con respecto a lo esperado. Suponiendo que existían trampas adecuadas de CO_2 , la proporción de gas dada por los sensores distaba de las lecturas esperadas. La electrónica de los sensores fue calibrada para reflejar concentraciones del 100% cuando se tenían 10 000 ppm de CH_4 en la segunda columna. En mediciones sucesivas y después de diluir la mezcla inicial, el sistema arrojó datos con tendencias a la baja, que rondaban entre el 40% y el 35% aproximadamente (ver figura 5). Se explica este comportamiento con la estabilización térmica de los sensores, la cual se debe comprobar antes de cualquier proceso de lectura como consecuencia de la temperatura en filamento interno.

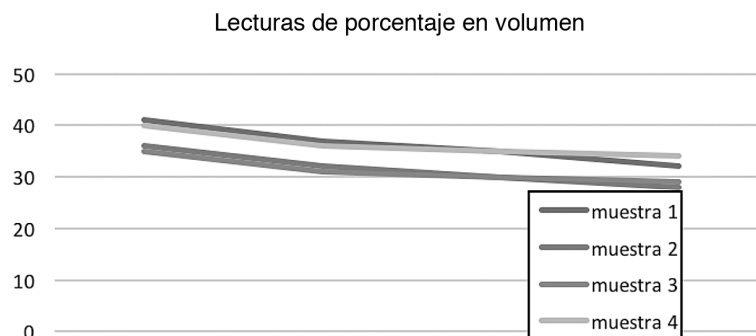


Figura 5. Lecturas sucesivas de varias muestras de 10 000 ppm

Se observó también una baja estabilidad de los sensores durante la medición. Diferencias de lectura se asociaron al empleo de estos dispositivos en el medio, probablemente por saturación del sustrato semiconductor bajo concentraciones permanentemente altas. Debido a este comportamiento, la cámara de análisis retenía la muestra solo en los momentos necesarios, después de los cuales la liberaba al medio ambiente. La medición fue repetida en varias ocasiones, en las que mostró tendencias similares.

Analizando el sistema implementado, en el que se diluye la muestra en aire para reducir la concentración máxima a 10 000ppm, se detectó que este procedimiento es poco exacto, ya que se introducen cantidades importantes de aire en la muestra y obligando a cambios del orden de 100:1 en proporción de volumen. Se presentaron otros errores al obviar el contenido de gas a lo largo de las mangueras, variable que tiene un efecto permanente en cada muestra.

La evaluación de la calidad del medidor construido se realizó mediante la medición del volumen de metano, conociendo el desplazamiento h en la columna, que a su vez está directamente relacionado con la presión interna. En este sentido existen tres factores identificados que podrían haber afectado la medición de volumen.

- El primero está relacionado con el mismo líquido dentro de la columna, el cual es en sí mismo un vehículo para la disolución del gas, que se manifestaba como errores presentes solo en la primera lectura, como se mencionó anteriormente.
- El segundo fue la presencia de microfugas en sellos y tuberías, que en las primeras etapas imposibilitó la medición confiable de volumen. El empleo de válvulas optimizadas para gas fue obligatorio, ya que las fabricadas para agua y aire por sí mismas permitían escapes de metano, convirtiendo estos elementos en problemas de naturaleza mecánica. En este mismo sentido, la porosidad de plásticos utilizados en sellos y uniones también degradó la confiabilidad de este procedimiento hasta que fue solucionada. La inyección de aire a presión no facilitó la detección de estas microfugas, ya que el tamaño de la molécula de metano es comparativamente pequeño, por lo que este gas es propenso a escapes por donde el aire no lo hace. Esto es evidente cuando el sistema entra en operación debido a que los flujos de entrada que emanan de los sustratos son bajos. Mediciones sucesivas fueron confiables solo cuando se descartaron fugas como las descritas.
- El tercero fue la presión atmosférica, única variable que afectó directamente la exactitud del equipo. En función de esta, la presión interna de metano requerida para alcanzar la altura h variaba ligeramente sin posibilidad de control externo. Al igual que el barómetro de Torricelli, el aumento de la presión atmosférica se manifestaba como una desviación Δh (figura 1) cercana a ± 5 mm, según lo observado. Como la sección transversal de la columna ronda los $0,8 \text{ cm}^2$, la desviación de volumen ΔV equivale a $\pm 0,4 \text{ cm}^3$ para cualquier medición. La validación se realizó inyectando aire a presión hasta que el sensor de nivel detectara el nivel apropiado de la columna h . Este punto fue calibrado cuidadosamente mediante la cantidad inicial de agua en el reservorio de la columna; se definieron así mediciones de $300 \pm 10 \text{ mL}$ para cada ocasión, por la escala de la probeta. A esta desviación se añadió la incertidumbre asociada a la presión atmosférica de $\pm 0,4 \text{ ml}$ y se obtuvo así un total de $\pm 10,4 \text{ ml}$ por medición.

Cuando el nivel en la columna alcanzaba el electrodo del sensor de nivel, el control enviaba la señal de apertura a la válvula de escape, igualando presiones y liberando el gas contenido, para una segunda medición. Repitiendo este proceso en seis ocasiones para tiempos diferentes, se obtuvo el detalle del volumen desplazado con un error propagado en el último dato (figura 6).

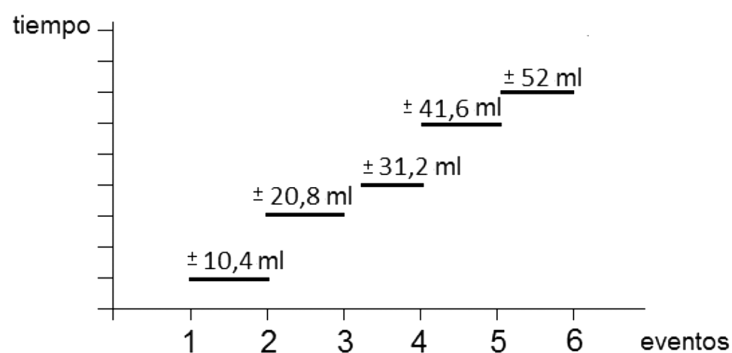


Figura 6. Incertidumbre en la medición de volumen

Debido a que el tiempo entre eventos fue realmente variable (determinado por la cantidad de biogás producido), y además teniendo valores discretos múltiplos $300 \pm 10,4$ ml, se desplegaron en la pantalla el volumen en múltiplos de 0,3 L únicamente y el tiempo transcurrido en horas (bloque B042 de la figura 8). Esta desviación en la lectura de volumen se considera constante, por lo que reduciendo el volumen base desplazado (en este caso 300 ml) se incrementa el error. Aumentando la base se reduce la incertidumbre, pero aumenta el peso de la columna de agua y se somete el sustrato a sobrepresión.

La implementación física del dispositivo se muestra en la figura 7. En ella se observan distintas partes como las columnas para medición de volumen y disolución de la muestra (identificadas por el n.º 1 y el n.º 2). El controlador, los sensores de metano, la cámara de análisis y el sensor de nivel están contenidos en la caja plástica identificada por el n.º 3. La segunda columna de desplazamiento descrita está identificada por el n.º 4. La primera electroválvula, que permite el paso de gas de la primera columna a la segunda, está identificada por el n.º 5.

La coordinación, los cálculos internos y el despliegue de la información fueron implementados mediante el controlador LOGO de SIEMENS, modelo 6ED1052-1MD00-0BA6. Este dispositivo recibe la entrada analógica proveniente de los sensores para metano (AI2 y AI4) y del sensor de nivel (I3); esta última entrada maneja el contador de descargas. Las múltiples salidas de este dispositivo son las siguientes:

- Q1: Apertura y cierre de la válvula hacia la cámara de análisis
- Q2: Apertura y cierre de la válvula externa para igualar presiones
- Q3: Activación de bomba de aire para limpieza de cámaras
- Q4: Alimentación de los sensores

La lógica de coordinación y manejo de señales de las variables involucradas es representada mediante la figura 8.

Como se observa, la señal de los sensores que indican el porcentaje de metano se acondiciona desde la entrada mediante los bloques B03 y B04. Estos dispositivos son alimentados mediante el bloque B049 únicamente cuando se requiere su lectura, pero se someten antes a un período de calentamiento.

Conclusiones

El empleo de las trampas de CO_2 garantiza la presencia de metano durante el proceso de medición, pero elimina información útil como la proporción del biogás según el tipo de sustrato.

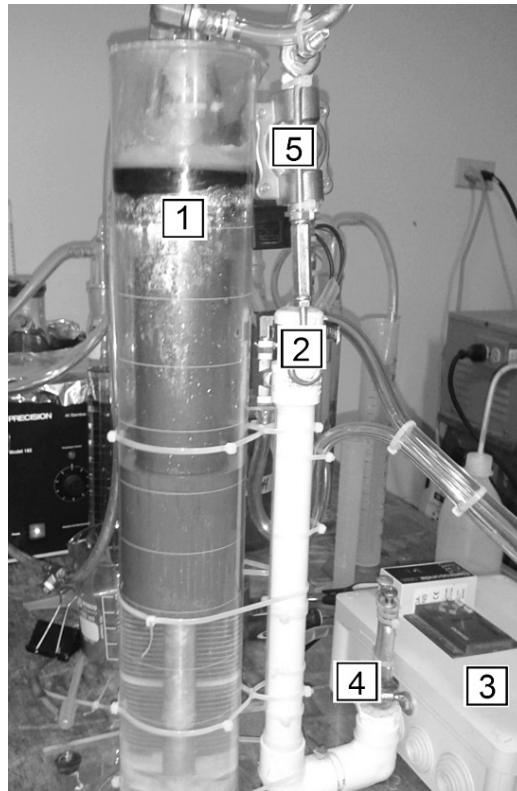


Figura 7. Prototipo del sistema de medición

En un segundo proyecto se dispondrá también de sensores de CO₂ específicos para determinar con más detalle la proporción del biogás producido.

Es factible escalar este diseño para la medición de otros gases cuyo flujo sean del orden de mL/h. Existen sensores del mismo tipo con respuesta a alcohol, amoníaco, butano, hidrógeno, oxígeno, propano y monóxido de carbono principalmente, que pueden ser empleados para otro tipo de análisis que no requiera cromatografía.

La utilización de sensores de 10 000 ppm permitió el ajuste a la complejidad de los mecanismos y su debida sincronización. Conviene el uso de dispositivos dentro del rango apropiado y con respuesta lineal a pesar de un incremento en los costos del diseño. El método de columnas de desplazamiento es adecuado para caudales del orden de mL/h siempre y cuando no existan fugas de gas en los acoples y sellos. Esta condición es de especial atención debido al bajo caudal desarrollado en los biorreactores analizados.

Bibliografía

- Carta Gonzáles, J. A.; Calero Pérez, R.; Colmenar Santos, A.; Castro Gil, M. A. (2009). *Centrales de energía renovables: generación eléctrica con energías renovables* (capítulo 10, p. 491). Madrid: Pearson Prentice Hall .
- Farret, F. A., & Simoes, M. G. (2006). *Integration of alternative sources of energy*. Wiley-Interscience.
- Kanan, S. M.; El-Kadri, O. M.; Abu-Yousef, I. A., & Kanan, M. C. (2009). *Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection*. *Sensors*, 9(10), 8158-8196.
- Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D., & Ning, H. (2012). *A survey on gas sensing technology*. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.

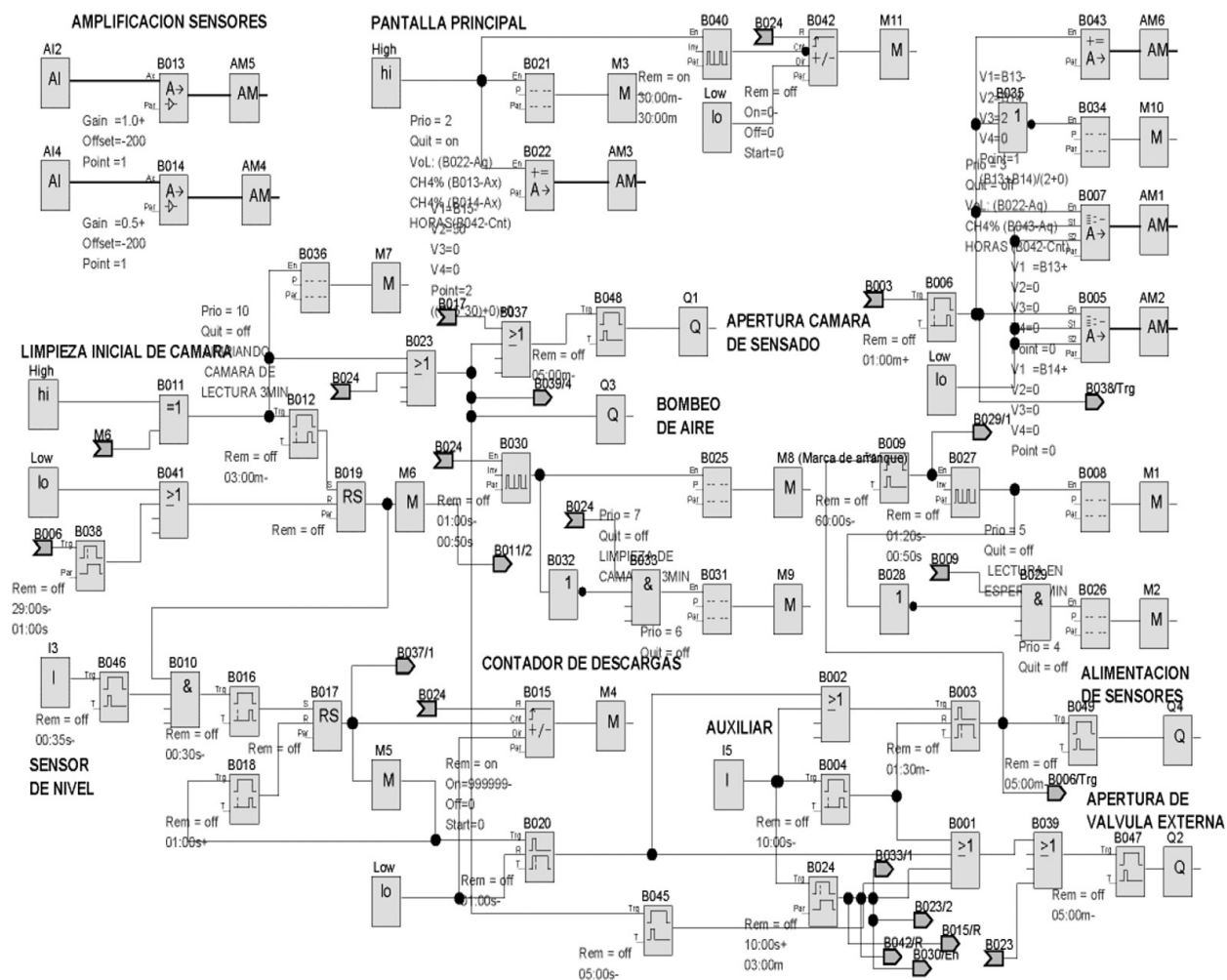


Figura 8. Diagrama de control del dispositivo

Masterton, W. L.; Slowinski, E. J., & Stanitski, C. (1991). *Química general superior* (6.ª ed., capítulo 5, p. 136). México: McGraw-Hill.

Mihic, S. (2004). *Biogas fuel for internal combustion engines*. Annals of the Faculty Engineering Hunedoara, 2(3), 179-190.

Parajuli, P. (2011). *Biogas measurement techniques and the associated errors*. University of Jyväskylä, Finland.

Rubio, R.; Santander, J.; Fonseca, L.; Sabate, N.; Gracia, I.; Cane, C., & Marco, S. (2007). *Sensors and Actuators B: Chemical*. Non-selective NDIR array for gas detection. 127(1), 69-73.

Salazar-Rojas, T & Porras-Acosta M, (2014). *Diseño de biorreactor a partir de un autoclave en desuso*. Revista Tecnología en Marcha, ISSN-0379-3982, ISSN-E 22153241.

Wongchoosuk, C.; Wisitsoraat, A.; Phokharatkul, D.; Tuantranont, A., & Kerdcharoen, T. (2010). Multi-walled carbon nanotube-doped tungsten oxide thin films for hydrogen gas sensing. *Sensors*, 10(8), 7705-7715.

Zheng, H (December, 2008). *Experiment study of continuous emission monitoring system based on differential optical absorption spectroscopy*. Proceedings of 2008 International Workshop on Education Technology and Training and Geoscience and Remote Sensing (ETT and GRS) (pp. 175–177). Shanghai, China.

(2016). Retrieved 02/02 from <http://www.dynament.com/infrared-sensors/methane/methane-gas-sensors.php>

(2013). Retrieved 03/15, from <http://www.coleparmer.com/Category/Flowmeters/1686>