



La misura della qualità del biometano

Energie alternative, biogas e biometano

Le fonti di energia **rinnovabile** sono ricavate da risorse energetiche che, per caratteristiche naturali o per azione/coltivazione dell'uomo, si rinnovano nel tempo e risultano disponibili per un tempo indefinito e quindi sono da considerarsi non esauribili.

Diventano **rinnovabili e sostenibili** quando il tasso di riproduzione della stessa fonte è uguale o superiore al suo utilizzo.

L'energia ottenuta dal **biogas** è una delle energie alternative su cui oggi si concentrano grandi aspettative.

Il Biogas è un gas naturale ottenuto dalla fermentazione batterica in assenza di ossigeno

- di residui organici provenienti dagli scarti agricoli,
- di sottoprodotti dell'attività zootecnica,
- della decomposizione biologica di sostanze organiche come: legno, paglia, reflui fognari e
- della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU).

L'Unione Europea con la Direttiva 2008/98/CE, pone l'accento sul recupero e il riciclaggio indicando la discarica solo come ultima risorsa e individuando nella FORSU una fonte di biomassa da trattare per il recupero di energia e/o di materia.

Il biogas ricavato dal processo di digestione è composto mediamente da:

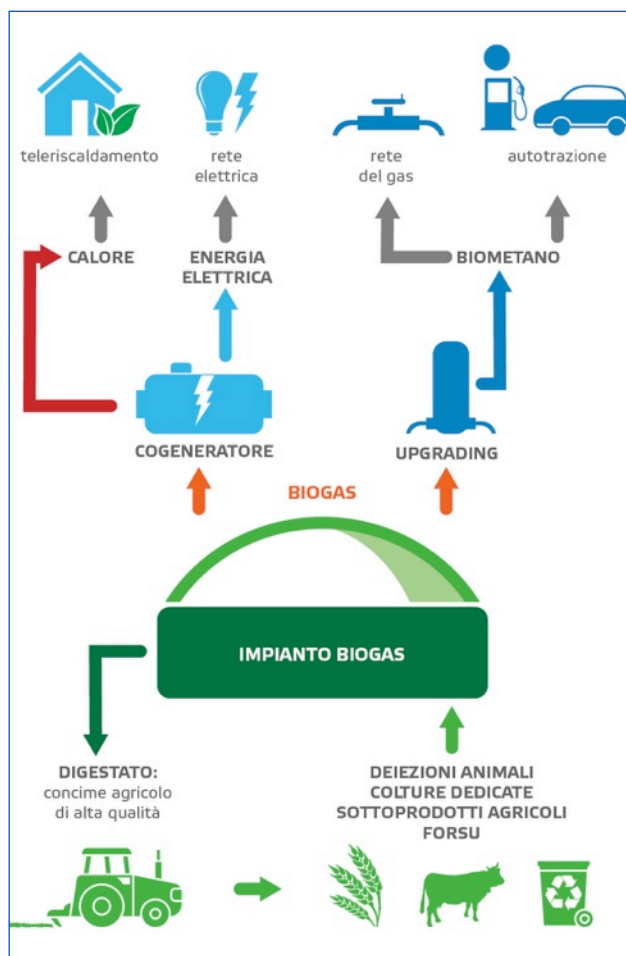
- 50-80% metano
- 15-45% anidride carbonica
- 5% altri gas (quali idrogeno, azoto, monossido di carbonio)

Il biogas possiede un alto potere calorifico e può essere convertito in elettricità e calore.

Il residuo della fermentazione è il digestato, un materiale liquido, completamente inodore e ad altissimo valore agronomico, con caratteristiche migliorative rispetto al materiale di partenza.

Il biogas necessita di un ulteriore processo di raffinazione e purificazione per poter essere utilizzato come biocombustibile per veicoli a motore, per essere immesso nella rete nazionale di distribuzione del gas o ancora per essere trasportato e stoccato per la successiva produzione di energia.

Il cosiddetto processo di "**upgrading del biogas a biometano**" consiste nella rimozione della CO₂ e nell'innalzamento della percentuale del metano al 98% Il prodotto finito definito biometano risulta superiore per qualità e per potere calorifico al biogas di partenza.



Norme di riferimento

In Italia la Specifica Tecnica **UNI/TS 11537:2019** fornisce delle indicazioni tecniche per valutare la qualità del gas e per l'immissione del biometano, ottenuto dalla purificazione di gas prodotti da fonti rinnovabili, nelle reti di trasporto e distribuzione, garantendo le condizioni di sicurezza e continuità del servizio, in conformità alla legislazione vigente.

La specifica tecnica descrive in particolare:

- le caratteristiche chimiche ed energetiche minime del biometano per l'immissione in rete,
- i metodi di analisi e campionamento,
- la misura dei parametri di qualità e
- l'odorizzazione,
- la connessione dati tra sistemi di controllo qualità e misura del biometano, odorizzazione e immissione in rete.

L'immissione di biometano, è consentita a condizione che lo stesso non presenti condizioni chimico/fisiche tali da annullare o coprire l'effetto delle sostanze odorizzanti caratteristiche. Per sua natura, il biometano può contenere una vasta gamma di sostanze organiche in tracce che dipende dalla matrice di partenza, tra queste le potenzialmente mascheranti dell'odorizzante sono:

Terpeni (α e β pinene, limonene, carene),
Butanone,
Cumene.



Component	Simbol	Requirement	Units	
Superior Calorific Value	PCS	$\geq 34,95 \leq 45,28$	MJ/Sm ³	Continuous
Wobbe Index	WI	$\geq 47,31 \leq 52,33$	MJ/Sm ³	Continuous
Relative Density	ρ	$\geq 0,555 \leq 0,7$	-	Continuous
Oxygen	O ₂	$\leq 0,6$	%mol	Continuous
Hydrogen Sulfide	H ₂ S	≤ 5	mg/Sm ³	Continuous
Carbon dioxide	CO ₂	$\leq 2,5$	%mol	Continuous
Hydrogen	H ₂	≤ 1	% vol	Discontinuous
Carbon monoxide	CO	$\leq 0,1$	%mol	Discontinuous
Ammonia content	NH ₃	≤ 10	mg/Sm ³	Discontinuous
Si content	Si	$\geq 0,3 \leq 1$	mg/Sm ³	Discontinuous
Amines content	-	≤ 10	mg/Sm ³	Discontinuous
Fluorine content	F	< 3	mg/Sm ³	Discontinuous
Chlorine content	Cl	< 1	mg/Sm ³	Discontinuous
Total sulfur		≤ 20	mg/Sm ³	Discontinuous
Sulfur content from H ₂ S and COS		≤ 5	mg/Sm ³	Discontinuous
Sulfur content from mercaptanes		≤ 6	mg/Sm ³	Discontinuous

Specifica Tecnica UNI/TS 11537:2019 – Cap. 6 – Sintesi prospetto 1, 2, 3

Il **2 Marzo 2018** il Ministero dello Sviluppo Economico ha pubblicato il Decreto Interministeriale per la promozione dell'uso del biometano e degli altri biocarburanti avanzati nel settore dei trasporti. Si tratta di un provvedimento particolarmente atteso sia dal settore agricolo che da quello che si occupa della gestione del ciclo dei rifiuti.

Con il decreto l'Italia si pone l'obiettivo del 10% al 2020 del consumo di energie rinnovabili nel settore dei trasporti, al cui interno è stato fissato il sub target nazionale per il biometano avanzato e per gli altri biocarburanti avanzati, pari allo 0,9% al 2020 e al 1,5% nel 2021 che

proietta il Paese nel percorso di decarbonizzazione previsto dalla strategia Clima Energia della UE.

La norma **UNI/EN 16723-1:2016** specifica i requisiti e i metodi di prova per il biometano da immettere nelle reti di gas naturale.

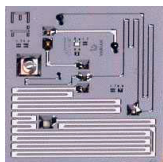
La norma **UNI EN 16723-2:2017** specifica i requisiti e i metodi di prova per il gas naturale (gruppo L e H secondo la EN 437), il biometano e loro miscele al punto di utilizzo come carburanti per autotrazione. La norma si applica a tali carburanti indipendentemente dalla modalità di stoccaggio (compressato o liquefatto).

Determinare la qualità del Biometano con la Micro-Gascromatografia

La tecnica Micro-gascromatografica è ideale per la determinazione della qualità del biometano e delle sue impurezze.

Lo sviluppo di sistemi MicroGC sempre più compatti è stato possibile grazie alla micromachining technology, cioè all'ingegnerizzazione di strutture micro-elettropneumatiche molto vicina alla produzione dei chip nell'industria dei semiconduttori.

L'iniettore e il rivelatore sono le parti miniaturizzate dello strumento, le loro ridotte dimensioni



consentono l'impiego di colonne cromatografiche con diametri più piccoli che rendono possibili

separazioni analitiche più veloci.

I tempi di analisi sono dell'ordine di secondi invece che di minuti caratteristici della cromatografia classica.

Il rivelatore impiegato nei MicroGC μ TCD. Come i rivelatori classici dello stesso tipo, il μ TCD misura la conducibilità termica dei gas, in particolare misura la differenza in conducibilità termica tra un gas puro (carrier) e i componenti del campione.



Il μ TCD è un rivelatore in stato solido (SSD) costituito da 4 filamenti, robusto e stabile, molto sensibile e con un range dinamico lineare di 10^6 , è del tipo "universale" in grado di misurare sia i composti organici che inorganici.

Grazie a questo rivelatore, il MicroGC è un gascromatografo che necessita di un solo gas con consumi ridottissimi.

Le dimensioni ridotte implicano strumenti più piccoli e più facili da trasportare o da installare in prossimità del punto di presa campione.

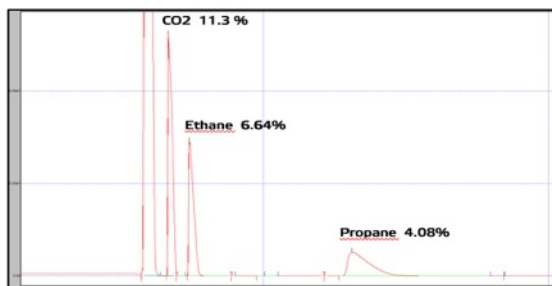
La modularità di costruzione consente di impiegare diversi canali analitici in un unico strumento per aumentarne così le potenzialità e la flessibilità di analisi, ottenendo un beneficio anche economico sulla strumentazione.

Configurazioni strumentali per l'analisi del Biometano

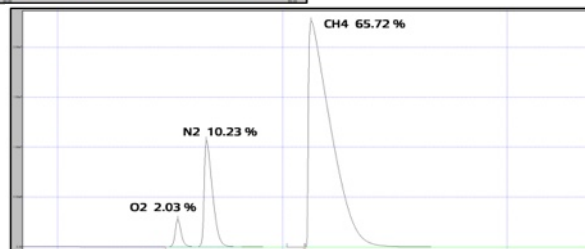
Il MicroGC modello R490 grazie alla sua struttura modulare plug & play, ha tutta la flessibilità per essere configurato per determinare la composizione del biometano e le sue proprietà chimico-fisiche

Il MicroGC nelle sue diverse configurazioni può misurare le seguenti specie chimiche e proprietà:

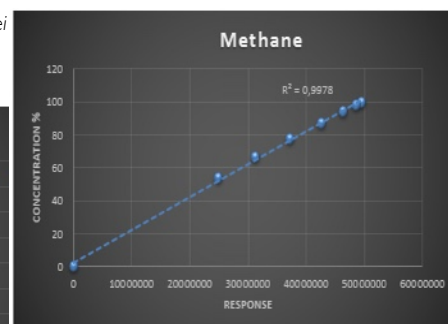
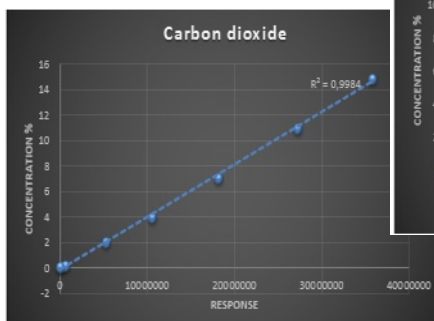
- Potere Calorifico superiore e inferiore, Wobbe Index, Densità Relativa, Compressibilità
- H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO
- CO_2 , H_2S , COS , C_2H_6 , C_3H_8
- Odorizzanti THT e TBM
- Terpeni e Chetoni



Tipico cromatogramma della separazione dei componenti principali del Biometano



Tipica linearità dei rivelatori μ TCD impiegati nei Micro-GC di SRA Instruments per due dei componenti dominanti nel biometano



Le caratteristiche della tecnologia impiegata negli analizzatori Micro-GC conferiscono:

- precisione nei volumi di campione iniettati in colonna,
- stabilità e linearità della risposta strumentale,
- velocità di analisi
- e robustezza,

caratteristiche ideali per la misura in continuo del biometano

Configurazione Metrologica per l'analisi del Potere Calorifico nel biometano

Il MicroGC R490 ha ottenuto la Certificazione Metrologica LNE-35372 per la misura del Potere Calorifico (ISO 6976:2017) del biometano associato ad un dispositivo di conversione del volume in accordo alle linee guida OIML-R140:2007. Nella versione metrologica vengono misurati:

- tutti gli idrocarburi del biometano sino a C₃,
- l'anidride carbonica
- le impurezze N₂, O₂, H₂S e COS.

E' ammessa l'aggiunta di un canale dedicato alla misura dell'odorizzante immesso nel gas (THT o TBM) a completare le informazioni ottenibili dallo strumento in soli 180 secondi.

L'analizzatore dispone di un computer interno per il controllo remoto su rete ethernet e la trasmissione dei risultati in modbus seriale. Lo strumento è stato validato per richiedere un controllo della calibrazione annuale.



Il Micro-GC Metrologico modello R-490 M

Component name	Chan.	RT (sec)	Area	Unit	Raw Conc.	Normalized
O2	A	42.39	1024204.39	%	1.99	2.03
N2	A	43.93	5461516.11	%	10.00	10.23
CH4	A	49.52	31214695.00	%	64.24	65.72
CO2	B	19.98	27252461.12	%	11.03	11.29
C2H6	B	22.20	17363042.83	%	6.49	6.64
H2S	b	30.12	1266.47	ppmVol	4.52	4.62
COS	b	0.00	0.00	ppmVol	0.00	0.00
C3H8	B	39.32	13387749.36	%	3.99	4.08
THT	c	0.00	0.00	mg/m3	0.00	0.00
					95704935.28	97.75
					100.00	100.00
Values at 15 °C/15 °C						
Molair mass :	22.825	g/mol				
Ideal density :	0.9654	Kg/m3(n)				
Ideal spec. gravity :	0.7881					
Real ICV :	7149.299	kCal/m3				
Wobbe index :	8893.507	kCal/m3				
Compressibility fact :	0.9973					

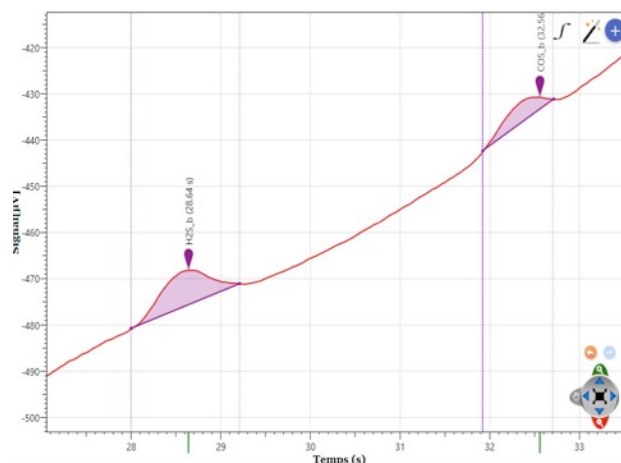
Tipico rapporto di analisi del Biometano ottenuto con Micro-GC SRA visualizzabile da computer remoto

Analisi simultanea delle specie solforate H₂S e COS nel biometano

L'Acido Solfidrico (H₂S) è un sottoprodotto della digestione anaerobica e può essere presente nel Biogas ad una concentrazione che varia da qualche decina di ppm a diverse migliaia di ppm. Per le sue caratteristiche di corrosività e tossicità l'H₂S viene rimosso dal gas durante le prime fasi del processo di upgrading del biogas a biometano con tecnologie di desolforizzazione quali scrubbing o adsorbimento. La Specifica Tecnica UNI/TS 11537:2019 indica quale limite ammissibile nel biometano una concentrazione di H₂S

inferiore a 5 mg/Sm³ (3.5 ppm) ed una misura continuativa, inoltre è indicato anche il Solfuro di Carbonile (COS) come composto solforato presente in tracce di analoga importanza. Queste due specie solforate (H₂S e COS) sono misurate dal Micro-GC unitamente a tutti i componenti principali del biometano contemporaneamente e senza ripetere l'analisi grazie all'eccezionale linearità e sensibilità del rivelatore μ TCD impiegato.

Analysis	Peak area H ₂ S	Peak area COS
H ₂ S COS rep 1	27401,984	24599,037
H ₂ S COS rep 2	28491,973	24960,147
H ₂ S COS rep 3	28345,167	25635,062
H ₂ S COS rep 4	28045,313	25508,046
H ₂ S COS rep 5	29282,899	26490,258
H ₂ S COS rep 6	28885,153	26078,541
H ₂ S COS rep 7	29351,404	26212,218
H ₂ S COS rep 8	30575,247	27097,027
H ₂ S COS rep 9	29845,393	25966,685
H ₂ S COS rep 10	27460,446	24805,381
Min.	27402,0	24599,0
Avg	28768,5	25735,2
Max	30575,2	27097,0
Rsd (%)	3,552	3,076



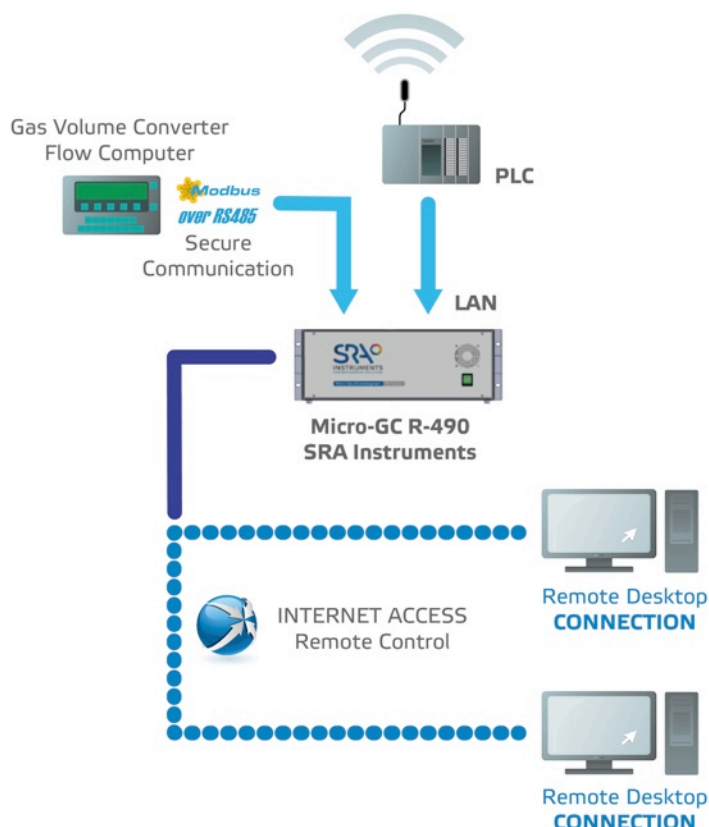
Analisi simultanea delle specie solforate H₂S e COS nel Biometano

Integrazione del Micro-GC ad una Smart Gas Grid

La produzione di energia da fonti rinnovabili in particolare da gas, ha portato all'evoluzione dell'intera filiera della distribuzione e delle reti di trasporto.

La strumentazione di misura oggi è chiamata a giocare un ruolo più completo e complesso, passando da semplice mezzo di verifica analitica, a parte attiva nei processi decisionali, in grado di operare interattivamente con l'intero sistema per garantire che la qualità del gas iniettato sia conforme ai requisiti richiesti.

Il Micro-GC R490 di SRA Instruments incorpora un computer con software proprietario che controlla costantemente tutti i parametri misurati e comunica istantaneamente qualsiasi informazione di analisi e allarme. E' inoltre possibile accedere al sistema da remoto, da qualsiasi postazione PC. L'accesso da remoto consente all'operatore il pieno controllo di tutte le funzionalità del sistema eliminando la necessità di doversi recare fisicamente sul sito di installazione dello strumento.



Integrazione del Micro-GC R-490 in una Smart Gas Grid

Conclusioni

Il percorso di decarbonizzazione previsto dalla strategia Clima Energia della UE, fa dell'energia ottenuta dal biometano una delle energie alternative su cui si concentrano grandi aspettative e grandi investimenti.

Le fasi produttive del biometano e le caratteristiche intrinseche di questo gas rendono fondamentale la caratterizzazione di tutte le sue componenti prima dell'immissione dello stesso nelle reti di gas naturale (per uso industriale e domestico) e

all'impiego del biometano come biocarburante per autotrazione. La gascromatografia è una tecnica di analisi d'eccellenza che da sempre garantisce la qualità della misura, determinando sia le componenti principali che le impurezze nel biogas e biometano in modo univoco, sicuro e performante.

La Micro-gascromatografia ha aggiunto nuove capacità alla tecnica classica, riducendo dimensioni e utenze di esercizio, pur mantenendo assetti analitici compatti e completi, capaci di

analizzare una vasta gamma di componenti. Tutto in un unico sistema robusto, affidabile e rapido, che semplifica la gestione analitica, riducendone i costi.

