

# Transición energética – Biometano

Laboratorio de Calidad de Gas



29 septiembre 2022 / 7º Congreso Metrología CEM



## **1. Introducción**

2. Laboratorio Biometano

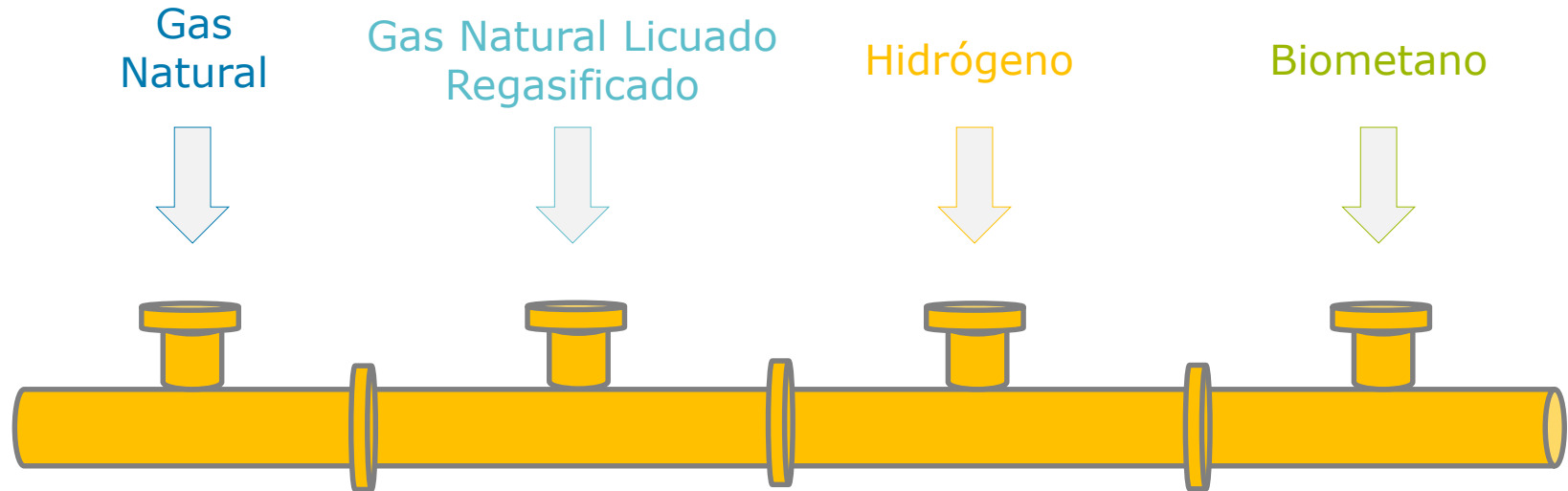
## Principal compañía de transporte

de gas natural en España



# Descarbonización

## Nuevos gases energéticos



# Biometano

Diferentes fuentes de obtención y diversos medios de purificación



○ — *Halogenados*

○ — *Siloxanos*

○ — *Terpenos*

○ — *Microrganismos*

○ — *Amoniaco*

○ — *H<sub>2</sub>S Oxígeno*

○ — *CO<sub>2</sub> Aminas*

# Biometano

Diferentes fuentes de obtención y diversos medios de purificación



○ — *Halogenados*

○ — *Siloxanos*

○ — *Terpenos*

○ — *Microrganismos*

○ — *Amoníaco*

○ — *H<sub>2</sub>S Oxígeno*

○ — *CO<sub>2</sub> Aminas*

Riesgo salud e instalaciones

# Biometano

## Regulación y normativa

- **EN 16723-1:2016** Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network - Part 1: Specifications for biomethane [for injection in the natural gas network](#).
- **EN 16723-2:2017** Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network - Part 2: [Automotive fuels specification](#).
- BOE 7 enero 2013. Resolución de 21 de diciembre de 2012, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifica el protocolo de detalle **PD-01«Medición, Calidad y Odorización de Gas»** de las normas de gestión técnica del sistema gasista.

# Índice



1. Introducción

**2. Laboratorio Biometano**

# Laboratorio Biometano

Centro de Metrología e Innovación - Zaragoza



Acreditación

# Componentes y Rangos

## Laboratorio Biometano



FAMILIA	COMPONENTES	RANGO	FAMILIA	COMPONENTES	RANGO
Compuestos azufre	Sulfuro de hidrógeno Sulfuro de carbonilo Metilmercaptano Terbutilmercaptano Tetrahidrotiofeno	$(0.5 - 10) \cdot 10^{-6}$ mol/mol	Siloxanos	Trimetilsilano Hexametildisiloxano Octametiltrisiloxano Decametiltetrasiloxano Dodecametilpentasiloxano Hexametilcilotrisiloxano Octametilciclotetrasiloxano Decametilciclopentasiloxano	$0.25 - 6,5$ $\text{mg/m}^3(\text{s})$  equivalentes a $0.1 - 2$ $\text{mg Si/m}^3(\text{s})$
BTEX	Benceno Tolueno Etilbenceno o-xileno m/p-xileno	$20 - 200$ $\text{mg/m}^3(\text{n})$	Amoníaco	Amoníaco	$(5 - 25) \cdot 10^{-6}$ mol/mol
F, Cl	Clorodifluorometano Cloroetano Diclorofluorometano 1,2-Diclorotetrafluoroetano 1,1,2-Triclorotrifluoroetano Bromoclorodifluorometano 2-Cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano 1,1-Dicloro-1-fluoroetano 2,2-Dicloro-1,1,1-trifluoroetano Diclorodifluorometano Triclorofluorometano	$0.4 - 9 \text{ mg/m}^3(\text{s})$          $5 - 65 \text{ mg/m}^3(\text{s})$ $0.4 - 145 \text{ mg/m}^3(\text{s})$	Aminas	Metildietanolamina Dietanolamina Monoetanolamina Piperazina Diglicolamina Etilendiamina	$2 - 20 \text{ mg/m}^3(\text{s})$

**RANGO**

Máximo: 2 x Valor límite normativa

# Técnicas analíticas

## Laboratorio Biometano



Cromatografía de gases  Detectores selectivos

Muestra directa  
Adsorbente sólido/Desorción térmica

Familia	Técnica Analítica
Componentes principales	GC-TCD
Compuestos azufre	GC-SCD
BTEX Organo-halogenados Siloxanos	TD-GC-MSD
Amoníaco	GC-NCD
Aminas	TD-GC-NCD



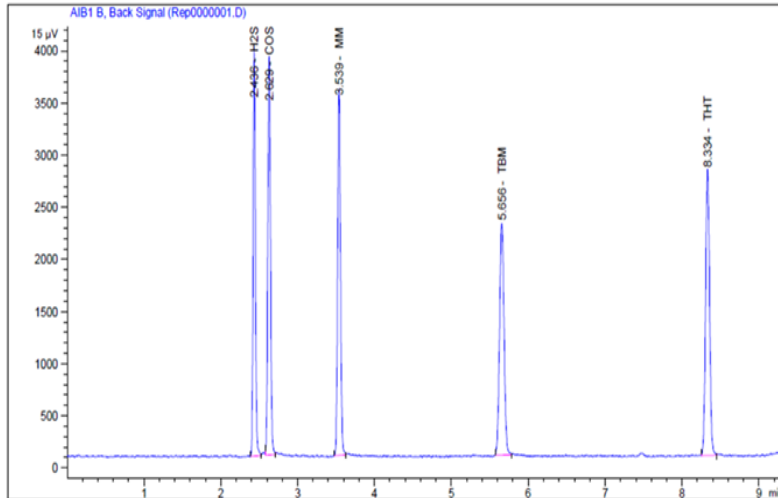
# Desarrollo Métodos Analíticos

## Laboratorio Biometano

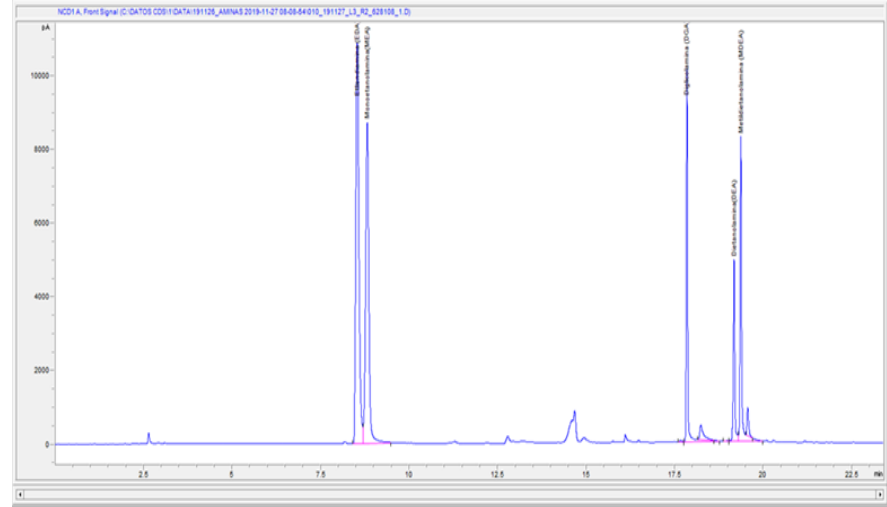


**Cromatógrafo:** columnas, volúmenes inyección, presiones, caudales y temperaturas.

**Desorción térmica:** trampa fría, volúmenes, presiones, caudales y temperaturas.



Compuestos azufre:  $0,5 \cdot 10^{-6}$  mol/mol



Aminas: 10 mg/m<sup>3</sup>(s)

# Patrones para calibrado

Laboratorio Biometano



## Mezcla de gases de referencia (ISO 17025)

- Componentes principales
- Compuestos de azufre
- Amoníaco

## Mezclas líquidas (ISO 17025)

- BTEX
- Organohalogenados



## Mezclas líquidas (preparadas en laboratorio)

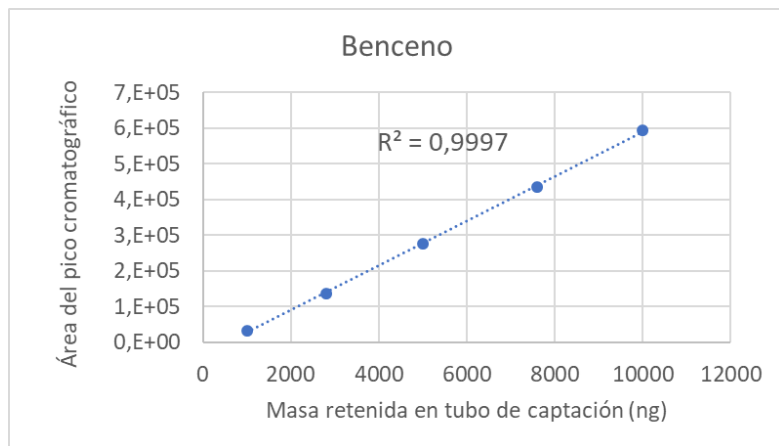
- Siloxanos
- Aminas

# Validación métodos analíticos

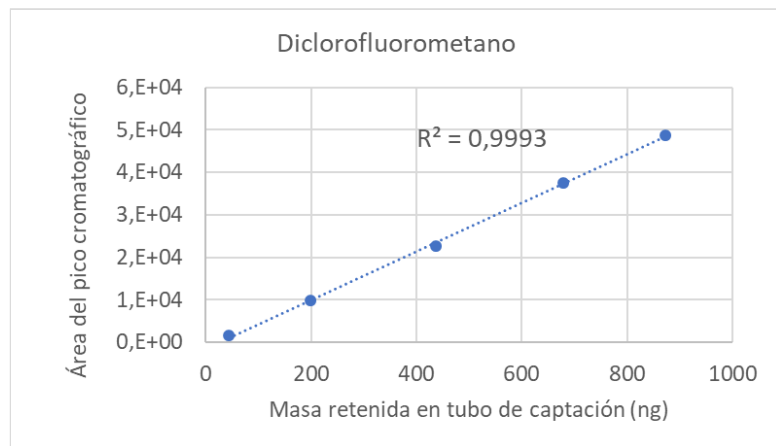
## Laboratorio Biometano



- **Blanco:** < 1/10 concentración más baja del rango
- **Repetibilidad:**  $RSD \leq 10 \%$  (para algún componente en algún rango de concentración 15 %)
- **Linealidad:**  $R^2 \geq 0,995$  (para amoníaco, se requiere ajuste cuadrático)



**Benceno:** Recta de calibrado



**Diclorofluorometano:** Recta de calibrado

# Recipientes toma muestra

Laboratorio Biometano



## Cilindros con pasivación tipo "sulfinert"



- Componentes principales
- Compuestos de azufre
- Amoníaco

## Tubos de adsorción



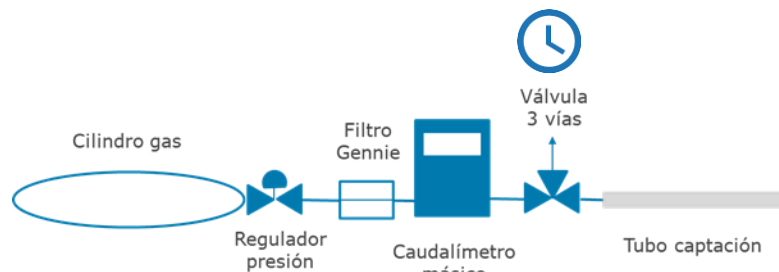
- BTEX (Air-Toxics)
- Organo-halogenados (Air-Toxics)
- Siloxanos (Tenax)
- Aminas (Tenax)

# Estabilidad muestras

Laboratorio Biometano



## Toma de muestra en tubos



## Estabilidad muestra

Componente	Recipiente toma muestra	Condiciones almacenaje	Tiempo mínimo estabilidad muestra
Comp.principales Compuestos azufre Amoníaco	Cilindros SS "sulfinert"	$t > 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1 mes
BTEX Compuestos organohalogenados	Tubos adsorción (Air-Toxics)	$t \leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 días
Siloxanos Aminas	Tubos adsorción (Tenax)		

# Estimación incertidumbres

Laboratorio Biometano



## Guía expresión incertidumbre medida

### Técnica analítica CG

- Patrón
- Método analítico:
  - ✓ ajuste curva calibrado
  - ✓ repetibilidad
  - ✓ efecto memoria
  - ✓ interferencias
  - ✓ resolución

$$U_{CP} < 1\%$$
$$U_{NH_3} \approx 5\%$$
$$U_{AZUFRE} \approx 12\%$$

### Técnica analítica TD-CG

- Patrón
- Preparación muestra:
  - ✓ precisión caudalímetro
  - ✓ precisión cronómetro
  - ✓ precisión tiempo apertura y cierre válvulas
- Método analítico:
  - ✓ ajuste curva calibrado
  - ✓ porcentaje recuperación analito tras la desorción
  - ✓ repetibilidad
  - ✓ interferencias
  - ✓ resolución

- ✓ precisión jeringa inyección de patrón en tubo captación
- ✓ porcentaje recuperación del analito tras la desorción
- ✓ repetibilidad
- ✓ interferencias
- ✓ pureza del reactivo
- ✓ precisión micropipeta o balanza medida reactivo
- ✓ precisión del matraz de dilución

$$U_{BTEX} \approx 7\%$$
$$U_{HALO} \approx 12\%$$
$$U_{SILOX} \approx 15\%$$
$$U_{AMINAS} \approx 17\%$$

# Intercomparaciones bilaterales

## Laboratorio Biometano

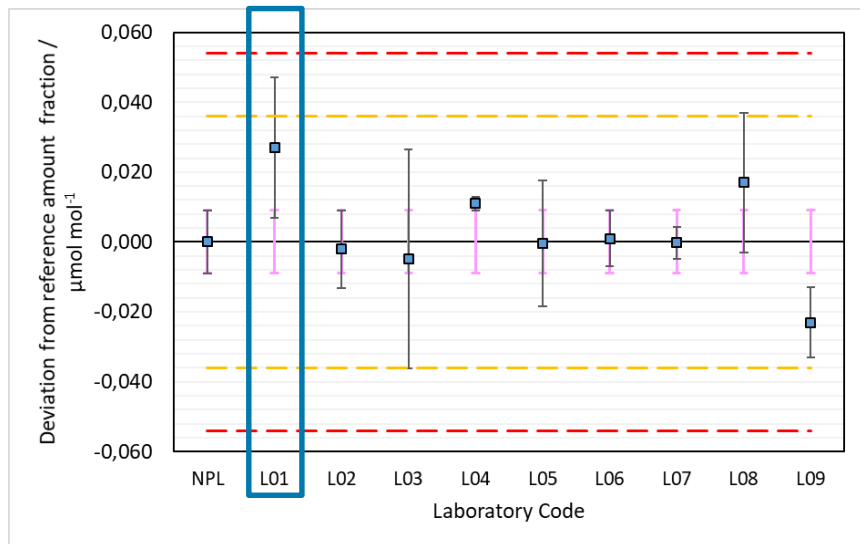


Fecha	Entidad	Familia	Componentes	En
Noviembre 2020	VSL	BTEX	Benceno Tolueno Etil-benceno o-xileno m,p-xileno	0,07 0,59 0,62 0,33 0,69
Enero 2021	VSL	Amoníaco	Amoníaco	0,11
Mayo 2021	Effectech	Compuestos azufre	Sulfuro de hidrógeno Sulfuro de carbonilo Metil mercaptano Terbutil mercaptano Tetrahidrotiofeno	0,16 0,42 0,36 0,24 0,25

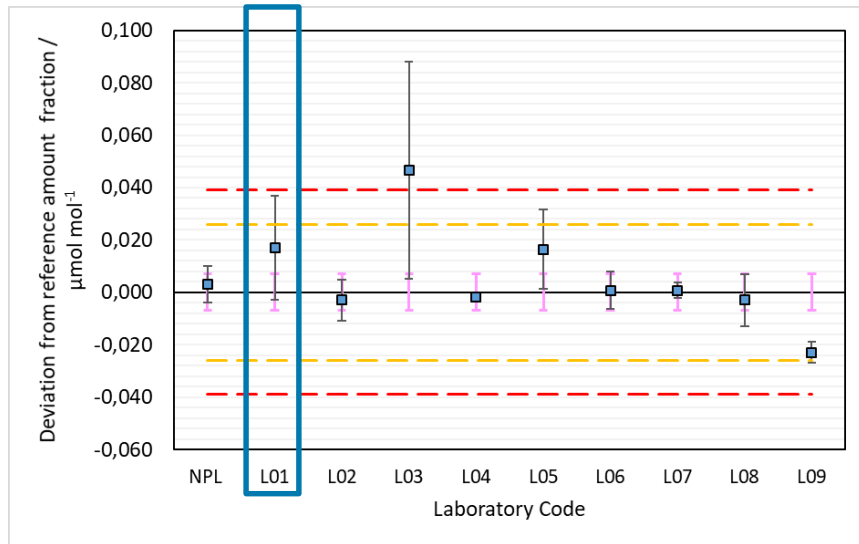


# Intercomparaciones

## Laboratorio Biometano



Octametilcyclotetrasiloxano



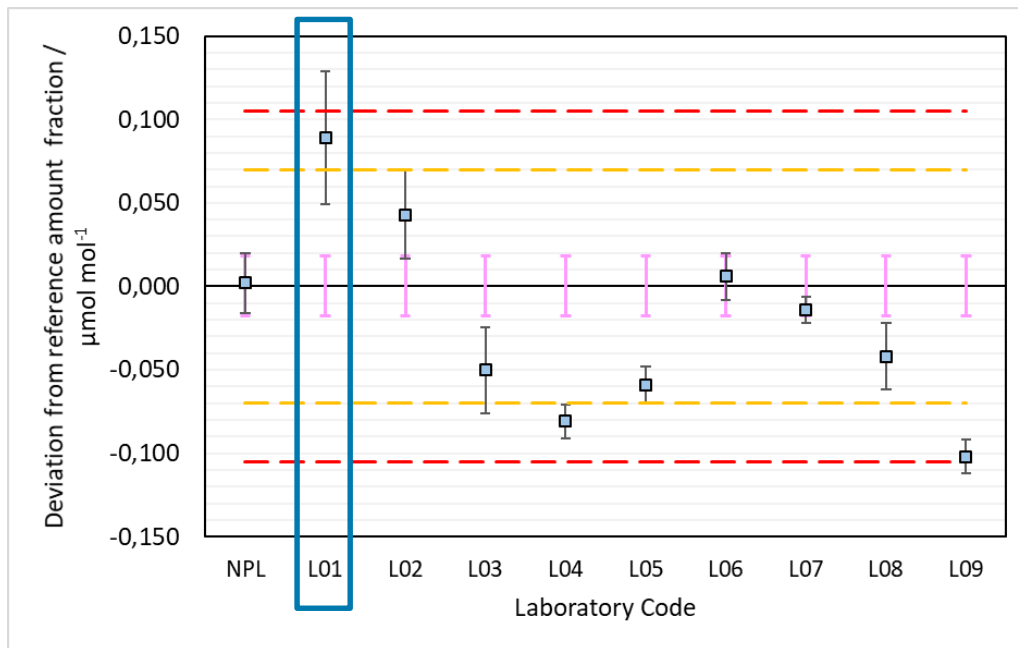
Decametilciclopentasiloxano



NPL (Septiembre 2021)

# Intercomparaciones

Laboratorio Biometano



Hexametildisiloxano

NPL (Septiembre 2021)



Evaporación parcial del L2, durante la preparación del patrón?



Anexo Técnico / Technical Annex  
Nº 100/LC10.070 Rev./Ed. 14  
Pág. 1 de 10

### ENAGAS, S.A.

Dirección/Address: Autovía A-2, km. 306,4; 50012 Zaragoza  
Norma de referencia/Reference Standard: **UNE-EN ISO/IEC 17025:2017**  
Acreditación/Accreditation nº: **100/LC10.070**  
Actividad/Activity: **Calibraciones / Calibrations**  
Fecha de entrada en vigor/Coming into effect: 27/10/2000

#### ALCANCE DE LA ACREDITACIÓN

SCHEDULE OF ACCREDITATION  
(Rev. / Ed.14 fecha / date 06/05/2022)

Calibraciones en las siguientes áreas/Calibrations in the following areas:

<b>Concentración de gases (Gas Concentration) .....</b>	<b>2</b>
<b>Electricidad CC y Baja Frecuencia (DC and Low Frequency Electricity) .....</b>	<b>6</b>
<b>Presión y Vacío (Pressure and Vacuum) .....</b>	<b>7</b>
<b>Temperatura y Humedad (Temperature and Humidity) .....</b>	<b>8</b>
<b>Volumen (Volume) .....</b>	<b>9</b>

Muchas  
gracias



# Laboratorio Biometano

## Técnicas Analíticas

Familia	Técnica Analítica	
Componentes principales	GC-TCD	Agilent 490 - TCD CP-Molsieve, CP-PoraPLOT U, CP-Sil 5 CB
Compuestos azufre	GC-SCD	Agilent 7890B - 8355 SCD DB-Sulfur SDC de 70 m x 530 $\mu\text{m}$ x 4.3 $\mu\text{m}$
BTEX Organo-halogenados Siloxanos	TD-GC-MSD	TD-100-XR Markes (Trampa fría: U-T15ATA-2S) Agilent 8890B- 5977B MSD DB-624 UI 60m, 0.32 mm, 1.80 $\mu\text{m}$
Amoníaco	GC-NCD	Agilent 7890B – 8255 NCD Amoníaco bajo Select 3 m x 0,53 mm, con restricción Ultimate Plus 10 m X 0,25 mm.
Aminas	TD-GC-NCD	Unity-XR Markes (Trampa fría: Tenax TA) Agilent 7890B – 8255 NCD CP-Volamine 60 m x 0,32 mm

# Laboratorio Biometano

## Incertidumbres

Familia	Componentes	CMC
Componentes principales	Metano	$-0.0021.C + 0.33. 10^{-2}$ mol/mol
	Etano	$0.0094.C + 0.021. 10^{-2}$ mol/mol
	Propano	$0.0057.C + 0.011. 10^{-2}$ mol/mol
	i-Butano	$0.0096.C + 0.005. 10^{-2}$ mol/mol
	n-Butano	$0.0069.C + 0.006. 10^{-2}$ mol/mol
	i-Pentano	$0.019.C + 0.0025. 10^{-2}$ mol/mol
	n-Pentano	$0.040.C + 0.0026. 10^{-2}$ mol/mol
	n-Hexano	$0.060.C + 0.0019. 10^{-2}$ mol/mol
	Nitrógeno	$0.0088.C + 0.023. 10^{-2}$ mol/mol
	Dióxido de carbono	$0.009.C + 0.0094. 10^{-2}$ mol/mol
	Helio	$0.027.C + 0.0013. 10^{-2}$ mol/mol
	Hidrógeno	$0.0084.C + 0.0085. 10^{-2}$ mol/mol
	Oxígeno	$0.015.C + 0.0025. 10^{-2}$ mol/mol
	Monóxido de carbono	$0.0033.C + 0.026. 10^{-2}$ mol/mol
Compuestos azufre	Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	0,27. C
	Sulfuro de carbonilo (COS)	0,135. C
	Metilmercaptano (MM)	0,113. C
	Terbutilmercaptano (TBM)	0,118. C
	Tetrahidrotiofeno (THT)	0,114. C
BTEX	Todos los componentes	0.07. C + 4 mg/m <sup>3</sup> (n)
Organo-halogenados	Diclorodifluorometano	0.12. C + 1.4 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Resto de componentes	0.12. C + 0.12 mg/m <sup>3</sup> (s)
Siloxanos	Trimetilsilanol (TMS)	0.39. C + 0.07 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Hexametildisiloxano (L2)	0.16. C + 0.01 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Octametiltrisiloxano (L3)	0.10. C + 0.01 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Decametiltetrasiloxano (L4)	0.12. C + 0.02 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Dodecametilpentasiloxano (L5)	0.14. C + 0.01 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Hexametilciltrisiloxano (D3)	0.32. C + 0.20 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Octametilciclotetrasiloxano (D4)	0.16. C + 0.02 mg/m <sup>3</sup> (s)
	Decametilciclopentasiloxano (D5)	0.22. C + 0.02 mg/m <sup>3</sup> (s)
Amoniaco	Amoniaco	0.055. C + 0.1. 10 <sup>-6</sup> mol/mol
Aminas	Todos los componentes	0.17. C + 0.1 mg/m <sup>3</sup> (s)

# Comparativa Incertidumbres

	Metrology for Biogas & Biomethane	Enagás
Componente	U (k=2)	U (k=2)
BTEX	3% - 5 %	TD-GC-MSD 7 %
Siloxanos	GC-FID/MSD 2% - 14% (L2,L3,D4,D5 para 0,5 mg/m3)	TD-GC-MSD 12% - 26% (L2,L3,D4,D5 para 0,5 mg/m3)
Compuestos organohalogenados	TD-GC-MSD 8% - 13% TD-GC-FID/MSD 10% TD-GC-FID 3% - 10% (50 ppb) GC-BID 3,2 %	TD-GC-MSD 13%
Aminas	TD-GC-MSD 30% - 60%	TD-GC-NCD 18%
Amoníaco	UV 2,37% (5% - 10%)	GC-NCD 5%