

## Transición energética – Biometano

Laboratorio de Calidad de Gas

C. Sebastián <sup>(1)</sup>, J.A. Lana, S. Ávila, B. Martínez, J. Gracia

<sup>(1)</sup> Enagás Transporte S.A.U. A-2 km 306,4. 50012 - Zaragoza  
+34 608 893 997 - csebastian@enagas.es

**RESUMEN:** La transición energética es un fenómeno global necesario para combatir el cambio climático en el que las empresas gasistas están implicadas favoreciendo el desarrollo e integración, en las actuales redes de gas, de gases renovables como el hidrógeno o el biometano. Este último, es un gas de elevado interés desde el punto de vista de la economía circular, si bien, puede contener impurezas cuya concentración es necesario limitar de cara a evitar efectos no deseados sobre la salud de las personas o la integridad de las instalaciones. Por ello, Enagás ha puesto en marcha un laboratorio capaz de determinar tanto los componentes principales del biometano como las impurezas reflejadas en la norma europea EN 16723 y en la regulación española (compuestos de azufre, BTEX, compuestos órgano-halogenados, siloxanos, amoníaco, aminas). Los métodos analíticos implementados, han sido validados, se han estimado sus incertidumbres asociadas y se han sometido a inter-comparación con otros laboratorios. Finalmente, el laboratorio ha sido acreditado por ENAC, para la mayor parte de las determinaciones.

### 1. INTRODUCCIÓN

La promoción de las energías renovables es uno de los objetivos de la política energética de la Unión Europea (UE) [1], como medio para reducir las emisiones y cumplir el Acuerdo de París de 2015 sobre el cambio climático [2]. Asimismo, se contempla como vía para reducir la dependencia energética de terceros países [3].

Enagás, como transportista de gas, está comprometida con este proceso y en su apuesta por la sostenibilidad, apoya soluciones que permitan avanzar hacia un modelo más sostenible, trabajando en tres líneas de acción principales: el desarrollo de los gases renovables y su integración en las infraestructuras gasistas existentes; el impulso de los nuevos usos del gas en sectores como el transporte, especialmente marítimo; y la eficiencia energética como vía para optimizar recursos y reducir las emisiones contaminantes.

El biogás obtenido a partir de biomasa proveniente de residuos o recursos dedicados, constituye una fuente de suministro energético renovable, local y almacenable, con impacto positivo sobre el empleo y la economía rural. Tras un proceso de limpieza y separación del CO<sub>2</sub>, se convierte en biometano, un gas totalmente renovable, de calidad equivalente al gas natural, intercambiable con éste y apto para ser transportado por los gasoductos.

No obstante, este biometano puede contener impurezas, provenientes de la materia prima o de las sustancias utilizadas o generadas durante el proceso de producción, que pueden tener un impacto negativo sobre la salud de las personas o sobre la integridad de las instalaciones de gas. Por lo que, a nivel europeo, se han desarrollado normas que establecen las impurezas que deben controlarse y los límites de concentración máximos de las mismas [4,5].

Con el fin de verificar que el biometano que se inyecte en las redes de gas natural cumpla los requisitos de calidad estipulados en la normativa, Enagás ha puesto en marcha un laboratorio capaz de realizar las determinaciones reflejadas en la norma europea EN 16723 [4,5] y en la regulación española<sup>1</sup> [6].

<sup>1</sup> A excepción de mercurio y microorganismos.

## 2. DESARROLLO/DESCRIPCIÓN

### 2.1. Procedencia de impurezas e impactos que generan

En la “**Tabla 1**”, se presentan las familias de componentes que deben controlarse, teniendo en cuenta la normativa a nivel europeo y la regulación nacional. En esta tabla se indica la procedencia de estas sustancias, el tipo de biogás en el que es más frecuente que se encuentren y los efectos adversos que tienen sobre la salud o sobre las instalaciones y aparatos que emplean el gas.

	Proceden de:	Presentes en biogás obtenido a partir de:	Generan los siguientes efectos adversos:
Compuestos azufre	Fermentación anaeróbica residuos orgánicos	Residuos sólidos urbanos Residuos granjas	Corrosión, envenenamiento catalizadores pilas de combustible, lluvia ácida
BTEX	Pinturas, caucho, adhesivos, cosméticos y productos farmacéuticos	Residuos sólidos urbanos	Daños para el sistema nervioso, irritación de ojos y garganta, cáncer
Organo-halogenados	Plástico celular, refrigeradores, propulsores de aerosoles, desinfección del agua mediante cloración	Residuos sólidos urbanos Lodos aguas residuales	Afectan a la capa de ozono, generan compuestos muy tóxicos en su combustión y provocan corrosión en los motores de combustión
Siloxanos	Productos de cosmética, aditivos de plásticos	Residuos sólidos urbanos Lodos aguas residuales	Bloqueos en conducciones, válvulas y equipos
Amoniaco	Descomposición biológica y química de proteínas, ácido úrico y urea durante el almacenamiento y descomposición del estiércol	Residuos granjas	Inflamaciones en ojos y pulmones Daña membranas pilas combustible
Aminas	Aditivo para eliminación de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S, en plantas de biogás	Cualquier origen, si se emplean aminas para eliminación de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S	Tóxicas para la salud, corrosión de instalaciones

**Tabla 1. Procedencia de impurezas e impactos que generan**

### 2.2. Elementos a analizar y rangos de concentración

Una vez que se conocen las familias de compuestos a controlar, la puesta en marcha de los métodos analíticos, requiere definir los componentes específicos y los rangos de concentración a determinar.

Los componentes elegidos han sido los de mayor probabilidad de ocurrencia en el biometano. El alcance de los métodos de análisis, se ha definido estableciendo el valor límite de concentración fijado en la norma o la regulación, como punto central del rango.

En la “**Tabla 2**” se presentan los analitos y los rangos de concentración para los que se han implementado los métodos analíticos, tanto para los componentes principales del biometano, como para las impurezas.

Familia	Componentes	Rango	Unidades
Componentes principales	Metano Etano Propano i-Butano n-Butano i-Pentano n-Pentano n-Hexano Nitrógeno Dióxido de carbono Helio Hidrógeno Oxígeno Monóxido de carbono	(65 - 100). 10 <sup>-2</sup> (0.3 - 30). 10 <sup>-2</sup> (0.1 - 5). 10 <sup>-2</sup> (0.01 - 2.5). 10 <sup>-2</sup> (0.01 - 2.5). 10 <sup>-2</sup> (0.005 - 0.4). 10 <sup>-2</sup> (0.005 - 0.4). 10 <sup>-2</sup> (0.005 - 0.2). 10 <sup>-2</sup> (0.05 - 7.5). 10 <sup>-2</sup> (0.08 - 4). 10 <sup>-2</sup> (0.01 - 0.1). 10 <sup>-2</sup> (0.08 - 5). 10 <sup>-2</sup> (0.08 - 1.5). 10 <sup>-2</sup> (0.1 - 2). 10 <sup>-2</sup>	mol/mol
Compuestos azufre	Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S) Sulfuro de carbonilo (COS) Metilmercaptano (MM) Terbutilmercaptano (TBM) Tetrahidrotiofeno (THT)	(0.5 - 10). 10 <sup>-6</sup> para cada componente	mol/mol
BTEX	Benceno Tolueno Etilbenceno o-xileno m/p-xileno	20 - 200 para cada componente	mg/m <sup>3</sup> (n)
Organo-halogenados	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 para cada componente  5 - 65 0.4 - 145	mg/m <sup>3</sup> (s)
Siloxanos	Trimetilsilanol (TMS) Hexametildisiloxano (L2) Octametiltrisiloxano (L3) Decametiltetrasiloxano (L4) Dodecametilpentasiloxano (L5) Hexametilciltrisiloxano (D3) Octametilciclotetrasiloxano (D4) Decametilciclopentasiloxano (D5)	0.25 - 6,5 para cada componente  equivalentes a 0.1 - 2	mg/m <sup>3</sup> (s)  mg Si/m <sup>3</sup> (s)
Amoniaco	Amoniaco	(5 - 25). 10 <sup>-6</sup>	mol/mol
Aminas	Metildietanolamina (MDEA) Dietanolamina (DEA) Monoetanolamina (MEA) Piperazina (PZ) Diglicolamina (DGA) Etilendiamina (EDA)	2 - 20 para cada componente	mg/m <sup>3</sup> (s)

(n) Volumen medido a 273,15 K y 0,101325 MPa

(s) Volumen medido a 288,15 K y 0,101325 MPa

**Tabla 2. Analitos y rangos**

### 2.3. Técnicas analíticas y sistemas de toma de muestra

Como equipos de análisis, se han seleccionado sistemas cromatográficos por su capacidad de separar diferentes componentes pertenecientes a una misma familia. Los sistemas cromatográficos han sido acoplados a detectores específicos para evitar las interferencias que pudieran surgir por la presencia de múltiples componentes en la muestra.

Para la toma de muestra, se ha optado por la utilización de cilindros de acero inoxidable con tratamiento “sulfinert” para componentes principales, compuestos de azufre y amoníaco, mientras que para el resto de determinaciones se han empleado tubos de captación que permiten concentrar los analitos cuando se encuentran en baja concentración y de-sorberlos térmicamente en el momento del análisis.

En la “**Tabla 3**”, se exponen las técnicas analíticas seleccionadas para cada familia de analitos. En la “**Fig.1**” se muestran dos de los sistemas analíticos empleados.

Familia	Técnica Analítica	
Componentes principales	GC-TCD	Cromatografía de gases acoplada a detector de conductividad térmica
Compuestos azufre	GC-SCD	Cromatografía de gases acoplada a detector de quimimuliscencia de azufre
BTEX Organo-halogenados Siloxanos	TD-GC-MSD	Cromatografía de gases acoplada a sistema de desorción térmica y detector de masas
Amoníaco	GC-NCD	Cromatografía de gases acoplada a detector de quimimuliscencia de nitrógeno
Aminas	TD-GC-NCD	Cromatografía de gases acoplada a sistema de desorción térmica y detector de quimimuliscencia de nitrógeno

**Tabla 3. Técnicas analíticas**



**Figura 1. Equipos analíticos TD-GC-MSD y TD-GC-NCD**

En la “Fig.2” se presentan los cilindros y tubos de captación utilizados para la toma de muestra.



Figura 2. Cilindros y tubos de captación para la toma de muestra

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Desarrollo y validación de métodos analíticos

Para cada familia de analitos se ha desarrollado un método analítico y se ha validado, evaluando el valor del blanco, la repetibilidad, la linealidad y las potenciales interferencias. Los criterios de partida para la aceptación de los métodos han sido:

- Blanco: La respuesta en ausencia de analito, debe ser como máximo 1/10 de la respuesta obtenida para la concentración más baja del rango.
- Repetibilidad: La desviación típica relativa (RSD) debe ser inferior al 10 %.
- Linealidad: El coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) debe ser superior o igual a 0.995.

Estos criterios se cumplen para todos los métodos analíticos implementados con las siguientes excepciones:

- La repetibilidad para la concentración más baja del rango de BTEX y siloxanos puede alcanzar para algunos componentes un RSD del 15 %. Los siloxanos TMS y D3 presentan valores de RSD para todo el rango, del orden del 15 %.
- La curva de respuesta del amoníaco no es lineal. Para obtener un R<sup>2</sup> ≥ 0.995 se debe emplear un polinomio de segundo orden.

En la “Fig.3” se muestran los cromatogramas que se obtienen para compuestos de azufre en el sistema analítico GC-SCD y para las aminas en el equipo TD-GC-NCD.

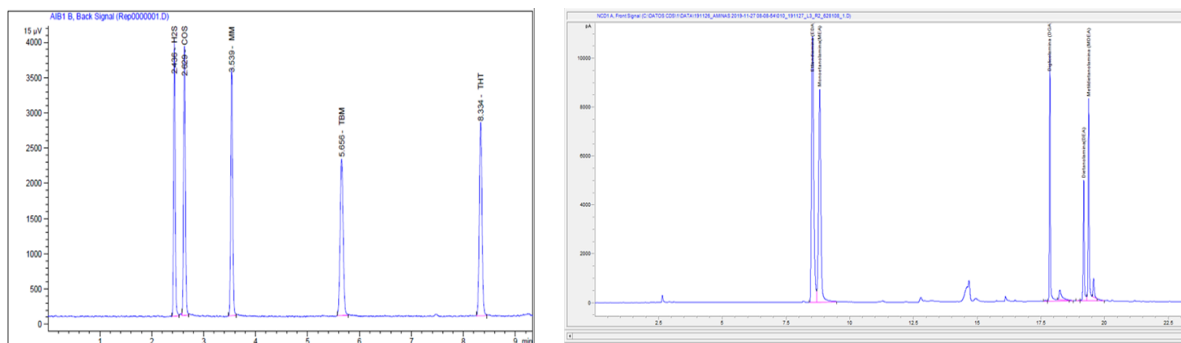


Figura 3. Cromatogramas. Comp. azufre ( $0.5 \cdot 10^{-6}$  mol/mol) y Aminas ( $10 \text{ mg/m}^3(\text{s})$ )

### 3.2. Calibrado

Para la calibración de los sistemas de medida en los que las muestras se toman en cilindro, se han utilizado un mínimo de 5 mezclas de gas de referencia en una matriz de metano (componentes principales y compuestos de azufre) o nitrógeno (amoníaco). Estas mezclas, han sido certificadas por un laboratorio acreditado conforme a la normativa ISO 17025 [7].

Para los métodos en los que se utilizan tubos de captación, se han empleado patrones líquidos certificados ISO 17025 (BTEX y organo-halogenados) o preparados en el propio laboratorio a partir de los componentes puros disueltos en metanol (siloxanos y aminas), de los que se pinchan diferentes alícuotas en los tubos de captación.

En la “Fig.4” se presentan ejemplos de curvas de calibración de un componente de BTEX y un componente de compuestos órgano-halogenados, obtenidas a partir de patrones líquidos certificados, analizados con el sistema TD-GC-MSD.

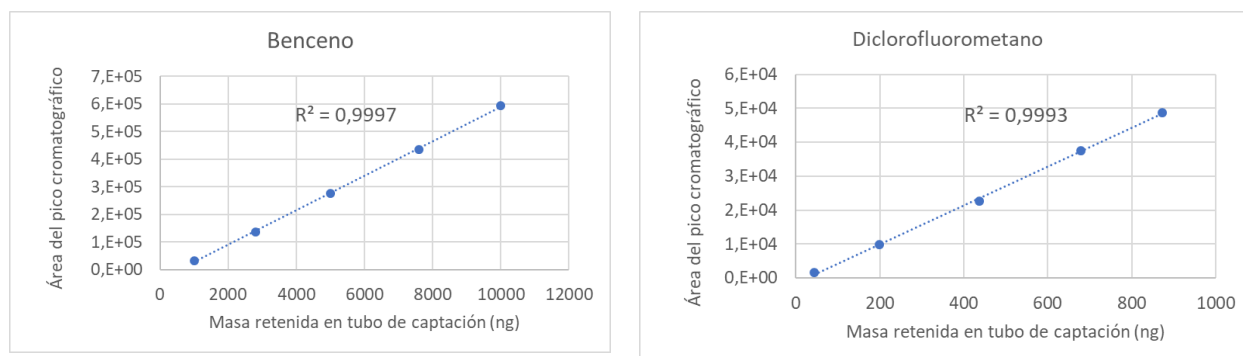


Figura 4. Curvas de calibrado. Benceno y Diclorofluorometano

### 3.3. Estimación de incertidumbres asociadas

La estimación de incertidumbres se ha realizado siguiendo las recomendaciones de la normativa [8] y de la guía para la expresión de la incertidumbre de medida [9].

Las componentes que se han contemplado, en el caso de las determinaciones en las que la muestra se inyecta directamente en el cromatógrafo a partir del cilindro de toma de muestra son: repetibilidad, repetibilidad intermedia, exactitud del patrón, efecto memoria, interferencias (si existen) y resolución.

Cuando se utilizan tubos de captación, para la incertidumbre del patrón si se prepara por el propio laboratorio, se contempla: pureza del reactivo, precisión de la micropipeta o balanza con la que se mide el reactivo y precisión del matraz en el que se realiza la dilución. Estas componentes se sustituyen por la incertidumbre declarada por el fabricante cuando el patrón es una mezcla certificada. En ambos casos se añaden, además, las siguientes componentes de incertidumbre: precisión de la jeringa que se emplea para inyectar la solución patrón en el tubo de captación, porcentaje de recuperación del analito tras la desorción y repetibilidad.

Para el análisis de muestra, además de la componente de incertidumbre debida al patrón se considera: precisión del caudalímetro y del cronómetro empleado para la toma de muestra en fase gas, precisión del tiempo de respuesta para apertura y cierre de válvulas, repetibilidad, interferencias (si existen) porcentaje de recuperación del analito tras la desorción y resolución.

Teniendo en cuenta estas contribuciones, los valores de la Capacidad de Medida y Calibración para cada componente, se presentan en la “**Tabla 4**”.

Familia	Componentes	CMC
Componentes principales	Metano	$-0.0021.C + 0.33 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Etano	$0.0094.C + 0.021 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Propano	$0.0057.C + 0.011 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	i-Butano	$0.0096.C + 0.005 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	n-Butano	$0.0069.C + 0.006 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	i-Pentano	$0.019.C + 0.0025 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	n-Pentano	$0.040.C + 0.0026 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	n-Hexano	$0.060.C + 0.0019 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Nitrógeno	$0.0088.C + 0.023 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Dióxido de carbono	$0.009.C + 0.0094 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Helio	$0.027.C + 0.0013 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Hidrógeno	$0.0084.C + 0.0085 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
	Oxígeno	$0.015.C + 0.0025 \cdot 10^{-2}$ mol/mol
Monóxido de carbono	$0.0033.C + 0.026 \cdot 10^{-2}$ 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)
	Hexametilciclotrisiloxano (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)
Amoníaco	Amoníaco	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)

**Tabla 4. CMC para los distintos analitos**

### 3. 4. Inter-comparaciones y Acreditación

Tras la puesta en marcha de los métodos analíticos, su validación y la determinación de las incertidumbres asociadas a la medida, se ha procedido a participar en diferentes ejercicios de inter-comparación organizados por el VSL (Dutch Metrology Institute) para componentes principales, BTEX, siloxanos y amoníaco; y por EfecTech para compuestos de azufre.

Asimismo, se ha sometido el laboratorio a proceso de acreditación por ENAC. En el proceso de las inter-comparaciones y de la acreditación se resolvieron las desviaciones y se implementaron las acciones de mejora que se detectaron, tras lo cual, se ha obtenido la acreditación [10] para todas las determinaciones para las que se dispone de patrones con certificación ISO 17025.

#### 4. CONCLUSIONES

Enagás, dentro de su compromiso por facilitar la transición energética necesaria para combatir el cambio climático, está favoreciendo la integración en las actuales redes de gas, de gases renovables como el biometano. Con el fin de verificar que este gas cumpla con los requisitos de calidad que aseguren tanto la salud de las personas, como la integridad de las instalaciones, ha puesto en marcha un laboratorio capaz de determinar los componentes principales y las impurezas del biometano reflejadas en la norma europea EN 16723 y en la regulación española. Este laboratorio ha sido acreditado por ENAC, para la mayor parte de las determinaciones.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Diario Oficial de la Unión Europea L 328/82. *Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (versión refundida)*. 21.12.2018  
<https://www.boe.es/doue/2018/328/L00082-00209.pdf>
- [2] Naciones Unidas. *Acuerdo de París*. 12.12.2015  
[https://unfccc.int/sites/default/files/spanish\\_paris\\_agreement.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf)
- [3] Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: *REPowerEU: Joint European Action for more affordable, secure and sustainable energy*; COM 2022 108 Final, 8th March 2022.  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A108%3AFIN>
- [4] UNE-EN 16723-1:2017 *Gas natural y biometano para uso en transporte y biometano para inyección en la red de gas natural. Parte 1: Especificaciones para la inyección de biometano en la red de gas natural*.
- [5] UNE-EN 16723-1:2018 *Gas natural y biometano para uso en transporte y biometano para inyección en la red de gas natural. Parte 2: Especificación de combustible para automoción*.
- [6] 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*.
- [7] UNE-EN ISO/IEC 17025:2017 *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*.
- [8] UNE-EN ISO 6974-2:2013 *Gas natural. Determinación de la composición y de la incertidumbre asociada por cromatografía de gases. Parte 2: Cálculos de la incertidumbre*.
- [9] Centro Español de Metrología. *Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida*, 2000.
- [10] ENAC. *Enagás S.A, Anexo técnico Nº 100/LC10.070*  
<https://www.enac.es/documents/7020/fe81cd9f-da58-4961-904b-584f0d1cadac>