

La normazione dei combustibili per autotrazione: oltre cento anni di storia

A cura di Davide Faedo Innovhub - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili - CT "Prodotti petroliferi e lubrificanti" UNICHIM - Ente Federato all'UNI



Esposizione alla fiera di Padova - Mostra del carburante

I prodotti petroliferi, e più nello specifico i combustibili autotrazione, sono senza dubbio un ottimo "case study" per descrivere la nascita e l'evoluzione dell'attività di normazione tecnica in ambito nazionale, europeo ed internazionale. In generale è possibile differenziare l'attività normativa sui prodotti petroliferi in base al loro impiego. Per il petrolio avio (jet fuel) le norme tecniche e i relativi metodi di prova sono sviluppate dall'ASTM negli Stati Uniti e dal Ministero della Difesa in UK, e sono valide a livello internazionale. Per quanto riguarda i combustibili per uso marino (bunker fuel), le norme tecniche vengono sviluppate dall'ISO. Infine per i combustibili autotrazione, oggetto di questo dossier, la competenza ricade su organizzazioni su base "regionale" o nazionale (ASTM per gli Stati Uniti, CEN per l'Unione Europea). I prodotti petroliferi sono inoltre adatti per evidenziare come la normazione tecnica, agli occhi dei più, materia oscura e apparentemente di "nicchia", sia in realtà necessaria e consenta molte delle attività di tutti i giorni che diamo per scontate e che necessitano, appunto, di regole certe e condivise. Nel caso dei combustibili autotrazione è in gioco, come appare ovvio, la possibilità di spostarsi e di trasferire le merci. Trattandosi di una prerogativa fondamentale allo sviluppo di una società, non è un caso se i comitati tecnici dei diversi enti di normazione che operano in questo settore siano tra i più longevi, oltre che molto attivi. Non va dimenticato che la qualità dei combustibili, che la normazione tecnica provvede a definire e ad aggiornare costantemente, è fortemente legata alla tecnologia motoristica adottata. I benefici maggiori, in termini di prestazioni, consumi e impatto ambientale, possono essere ottenuti attraverso un mutuo adattamento tra il combustibile e il motore.

Per ridurre le emissioni inquinanti derivanti dal traffico automobilistico occorre perfezionare i motori, sviluppare nuove tecnologie di post-trattamento dei gas di scarico e, contestualmente, revisionare periodicamente la qualità dei combustibili. Nel settore petrolifero gli sforzi economici e tecnologici degli ultimi anni hanno portato nel corso degli anni a migliorare in modo significativo la qualità di benzina e gasolio (e a seguire di tutti gli altri combustibili che verranno trattati nel dossier) e sono stati guidati da due driver principali: il contenimento dei consumi e un miglioramento continuo delle emissioni inquinanti. Il primo ente di normazione ad essersi occupato di questo tema è stato l'ASTM - American Society for Testing and Materials. Il comitato D2 - "Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants" - è stato fondato infatti più di 100 anni fa e precisamente nel 1904; da sottolineare come l'ASTM sia nata pochi anni prima, nel 1898. Ad oggi il comitato D2 si riunisce due volte all'anno, è costituito da circa 1000 membri ed è responsabile di più di 800 norme tecniche. Sono numeri che danno immediatamente l'idea di quanto importante e strategico sia il settore che il comitato D2 rappresenta. Volendo fare un esempio che dimostri la longevità dell'attività di normazione tecnica in questo campo, basti pensare che uno dei metodi di prova ancora ampiamente utilizzati oggi, ossia il metodo relativo alla distillazione dei prodotti petroliferi a pressione atmosferica (ASTM D86) è stato pubblicato per la prima volta nel 1921 e viene ancora revisionato (l'ultima volta nel 2012). In ambito ISO il Comitato Tecnico (TC) 28, la cui denominazione attuale è "Petroleum products and related products of synthetic or biological origin", è stato creato nel 1947, ossia l'anno di creazione

della stessa ISO; in ambito CEN il TC 19 - "Gaseous and liquid fuels, lubricants and related products of petroleum, synthetic and biological origin" è stato creato nel 1962, l'anno successivo alla creazione del CEN. In tutti e tre i casi citati, ASTM, ISO e CEN, appare evidente come quello dei prodotti petroliferi sia stato uno dei settori industriali che hanno portato alla creazione stessa degli enti di normazione. La denominazione dei due comitati tecnici ISO e CEN appena citati ci porta ad introdurre un aspetto rilevante: l'ISO/TC 28 era denominato in precedenza "Petroleum products and lubricants." Nonostante il cambio del nome sia piuttosto recente, sono circa 20 anni che l'attività normativa in questo settore e in tutti gli enti di normazione citati è stata condizionata dalla progressiva introduzione di componenti di origine biologica (biocombustibili) nei combustibili liquidi tradizionali. In Europa si può considerare come data di partenza di questo processo il 1997, in seguito al mandato M/245 della Commissione Europea che ha affidato al CEN il compito di elaborare la norma per gli esteri metilici degli acidi grassi (biodiesel) per autotrazione. L'obiettivo della Commissione è stato duplice: ridurre l'impatto delle emissioni da combustione sui cambiamenti climatici antropogenici e diversificare le fonti energetiche. Nel nostro piccolo, anche chi si occupa di combustibili in Italia ha ereditato una tradizione quasi centenaria, come dimostra la foto tratta da "Studi e Ricerche sui Combustibili, Volume V, 1934-1935": in quegli anni la Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili di Innovhub - Stazioni Sperimentali per l'industria era la "Sezione Combustibili" del Politecnico di Milano ed era diretta dal Prof. M.G. Levi.

Le specifiche dei combustibili per autotrazione

La qualità dei combustibili per autotrazione è regolamentata attraverso norme, note con il termine di specifiche, che ne definiscono le caratteristiche minime necessarie per il corretto funzionamento dei motori, per il contenimento delle emissioni inquinanti e per la sicurezza nella distribuzione.

Tali caratteristiche di qualità si esplicano in limiti imposti ad alcune proprietà chimico-fisiche dei combustibili stessi.

Alcune proprietà influenzano le prestazioni del motore (proprietà prestazionali), alcune l'emissione di specie inquinanti (parametri ambientali), altre sono correlate alla sicurezza nella distribuzione e nello stoccaggio del combustibile, altre ancora alla sua degradabilità.

Prima degli anni novanta, in Europa, le norme che disciplinavano la qualità dei combustibili convenzionali (benzina, gasolio) erano emanate a livello locale. In Italia l'allora Ministero dell'Industria recepiva le cosiddette Tabelle CUNA (Commissione di Unificazione nell'Autoveicolo - Ente federato dell'UNI) che riportavano i requisiti minimi di qualità di questi combustibili (NC-620-01 per la benzina e NC-630-01 per il gasolio) distribuiti sul territorio nazionale. Negli anni novanta le specifiche dei combustibili convenzionali sono state regolamentate su base europea per uniformare la qualità della benzina e del gasolio distribuiti sul mercato europeo, con l'emissione di standard di qualità da parte del CEN/TC 19.

La Commissione europea, tramite la direttiva 98/70/CE, relativa alla qualità della benzina e del combustibile diesel, anche detta direttiva combustibili, ha definito i limiti di alcune caratteristiche di benzina e gasolio autotrazione che hanno rilevanza ambientale.

E' compito del CEN/TC 19 definire i metodi di prova da impiegare per misurare tali caratteristiche: non può modificare i limiti, che sono stati decisi dalla Commissione sulla base di valutazioni costi/benefici con il coinvolgimento delle associazioni delle compagnie petrolifere europee e dei costruttori di autoveicoli.

E' inoltre compito del CEN definire, attraverso opportune norme tecniche, le caratteristiche prestazionali, necessarie per proteggere il motore e più in generale l'autoveicolo, fissarne i limiti e i relativi metodi di prova.

Anche le caratteristiche cosiddette "climatiche" fanno parte delle specifiche dei combustibili autotrazione: tali caratteristiche permettono di variare la composizione dei combustibili in funzione della regione e della stagione per permettere un regolare impiego sia nei paesi freddi che in quelli caldi.

L'aggiornamento di queste norme è effettuato periodicamente per tenere conto delle progressive restrizioni ai parametri di qualità, in seguito al progresso dalle metodologie analitiche applicate, per sviluppare nuove metodiche ed infine per tenere conto dell'evoluzione dei combustibili (in primo luogo per l'introduzione dei biocombustibili).

Nella figura 1 viene riportata la struttura del CEN/TC19, organizzato in gruppi e *task forces* che si occupano di specifiche, e in gruppi analitici che supportano i gruppi di specifiche.

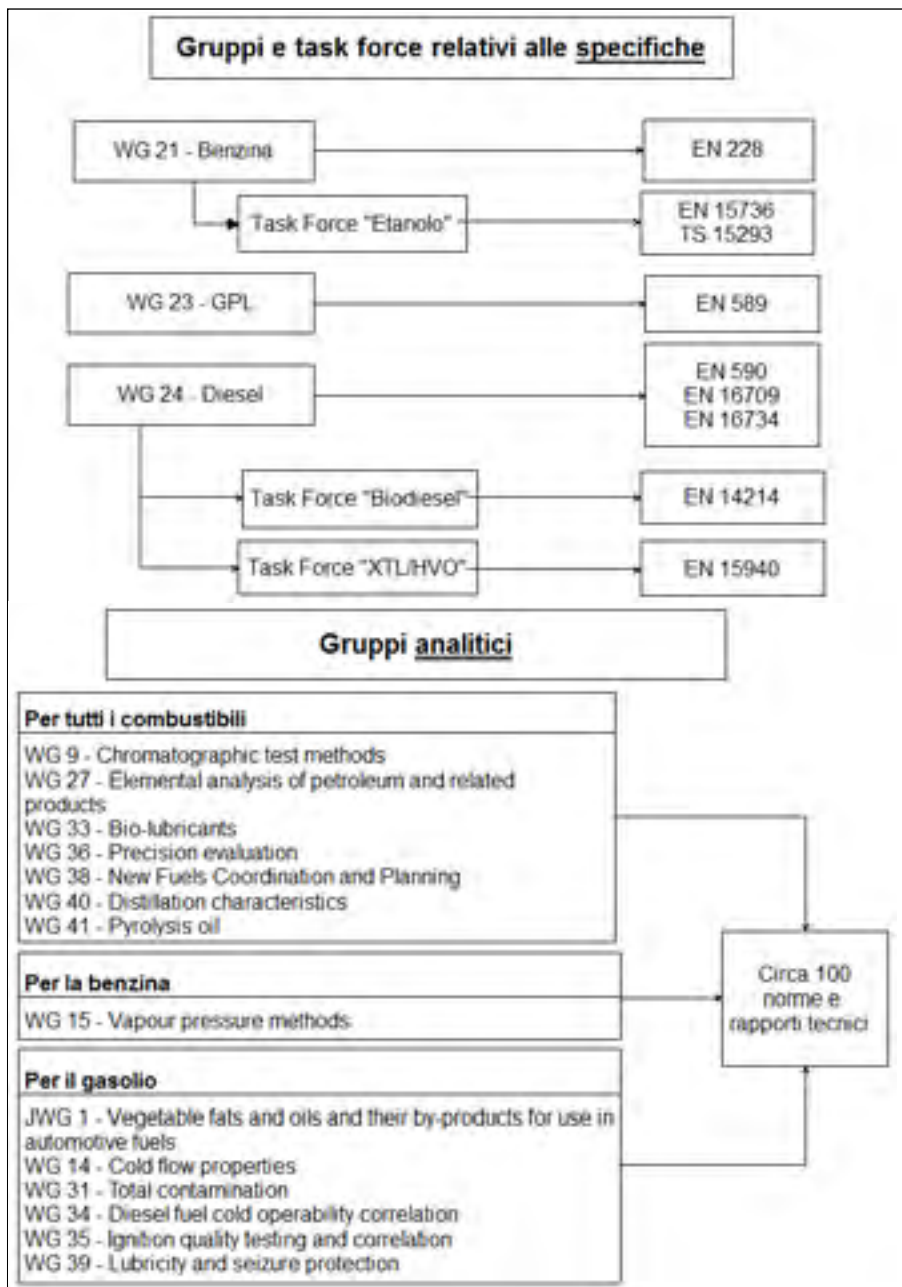


Figura 1 - La struttura del CEN/TC19



TABELLA 1 - RIFERIMENTI UNI PER COMBUSTIBILE

COMBUSTIBILE	RIFERIMENTI NORMATIVI	
Benzina	UNI EN 228:2013	Combustibili per autotrazione - Benzina senza piombo - Requisiti e metodi di prova
	UNI EN 15376:2015	Combustibili per autotrazione - Etanolo come componente di miscelazione della benzina - Requisiti e metodi di prova
	UNI CEN/TS 15293:2011	Combustibili per autotrazione - Etanolo (E85) combustibile per autotrazione - Requisiti e metodi di prova
GPL	UNI EN 589:2013	Combustibili per autotrazione - GPL - Requisiti e metodi di prova
Gasolio	UNI EN 590:2014	Combustibili per autotrazione - Gasolio per motori diesel - Requisiti e metodi di prova
	prEN 16709:2014	Automotive fuels - High FAME diesel fuel (B20 and B30) - Requirements and test methods
	prEN 16734:2015	Automotive fuels - Automotive B10 diesel fuel - Requirements and test methods
	UNI EN14214:2014	Prodotti petroliferi liquidi - Esteri metilici di acidi grassi (FAME) per motori diesel e per impianti di riscaldamento - Requisiti e metodi di prova
	UNI CEN/TS 15940:2012	Combustibili per autotrazione - Gasolio paraffinico ottenuto da sintesi o idrotrattamento - Requisiti e metodi di prova



In tabella 1 sono riportati i riferimenti UNI (o CEN se la norma non è ancora stata pubblicata) relativi alle specifiche, raggruppati per combustibile di riferimento.

Sono di competenza dell'ISO alcuni metodi di prova che hanno una valenza sovra-europea, come i metodi che trattano il campionamento dei prodotti petroliferi, la determinazione della densità o le caratteristiche di distillazione. E' di competenza dell'ISO anche la norma che definisce la precisione dei metodi di prova e il controllo della qualità dei prodotti, la norma ISO 4259 (vedi approfondimento nel dossier). Nella figura 2 viene riportata la struttura del TC28.

In Italia, l'attività normativa relativa ai combustibili autotrazione è di competenza di due enti federati all'UNI, ossia UNICHIM e CUNA. La competenza di UNICHIM è focalizzato soprattutto sui controlli di qualità dei prodotti: al suo interno trovano dunque spazio gruppi di lavoro che sono mirror group dei corrispondenti gruppi analitici del CEN. In questo settore UNICHIM opera attraverso la Commissione Tecnica Prodotti Petroliferi (CTPP), che ha il compito di coordinare alcuni gruppi di lavoro (GdL) che si occupano di temi specifici. Nel dettaglio:

- GdL Metodi di prova
- GdL Biodiesel
- GdL Lubrificanti
- GdL Bitumi
- GdL Denaturanti
- GdL Prove Interlaboratorio Prodotti Petroliferi
- GdL Prove Interlaboratorio Lubrificanti
- GdL Indirizzo Prove Prodotti Petroliferi

I primi quattro GdL operano soprattutto come *mirror group* dei corrispondenti gruppi di lavoro CEN e ISO. Gli altri GdL si dedicano ad attività di interesse nazionale, quali la denaturazione dei prodotti petroliferi ad accisa agevolata e la conduzione di prove interlaboratorio su prodotti petroliferi e lubrificanti (vedi approfondimento nel dossier).

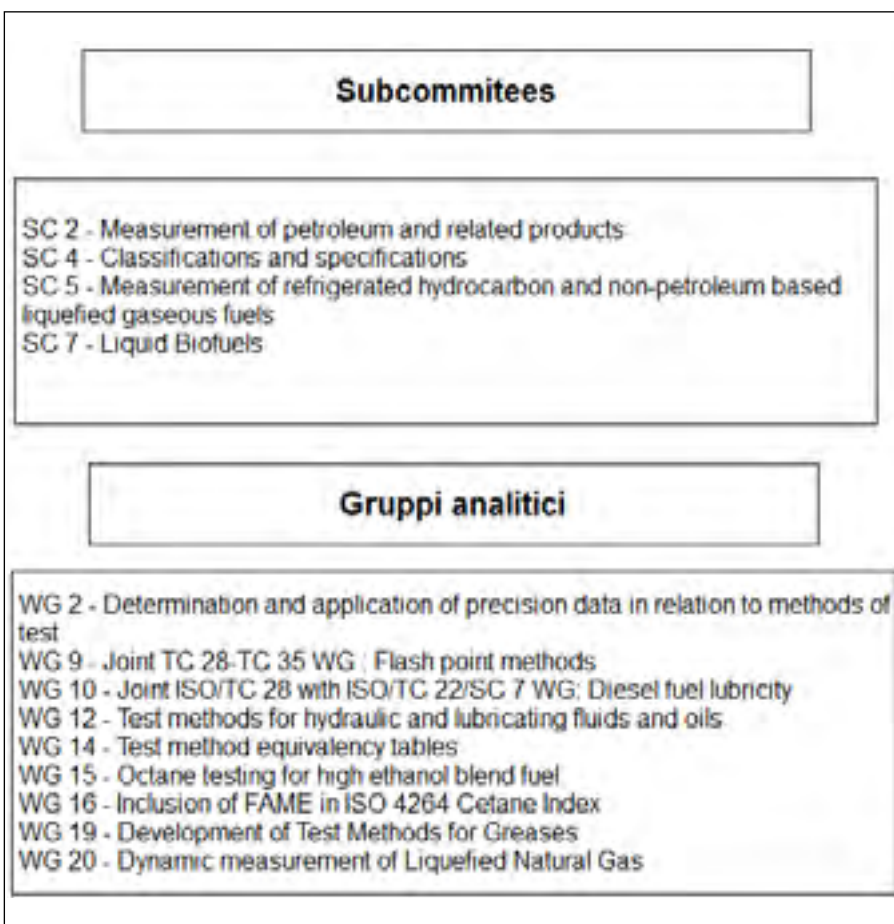


Figura 2 - La struttura dell'ISO/TC28

Operando come *mirror group*, i GdL si occupano di tematiche sviluppate a livello europeo e/o internazionale fornendo il loro supporto tecnico nella valutazione di metodi di prova e nella partecipazione a prove interlaboratorio europee e internazionali. CUNA, l'ente di normazione nel settore dell'autoveicolo, si occupa delle norme tecniche (specifiche) dei combustibili autotrazione attraverso una Commissione

"Combustibili, Lubrificanti e Affini" (CUNA-CLA) anch'essa suddivisa in diversi gruppi di lavoro, tra i quali:

- GL 1 Motori
- GL 3 Caratteristiche
- GL 7 Proprietà a freddo del combustibile diesel
- GL 9 Gas di petrolio liquefatto
- GL 11 Monitoraggi

Benzina

La norma europea EN 228 specifica i requisiti e i metodi di prova per la benzina senza piombo utilizzata nei veicoli con motore ad accensione comandata. L'ultima edizione della norma, pubblicata dal CEN alla fine del 2012 e recepita in Italia l'anno successivo, è la settima revisione.

La figura 3 riporta la cronologia di tutte le edizioni: le revisioni che si sono succedute in 25 anni sono state guidate dall'emanazione delle direttive europee inerenti la qualità dei combustibili e la promozione dei biocombustibili, oltre che in seguito a specifici progetti europei come il progetto EPEFE - *European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies*.

La prima edizione risale al 1987, in seguito alla pubblicazione della direttiva 85/210/CEE concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative al tenore di piombo nella benzina. Avendo come obiettivo la riduzione delle emissioni autoveicolari e considerando che le tecnologie di raffinazione esistenti consentivano una riduzione del tenore di piombo senza scadimento qualitativo della benzina (soprattutto in termini di numero di ottano, uno dei parametri di qualificazione della benzina più importante, come vedremo tra poco), la direttiva definiva "benzina priva di piombo" una benzina avente un tenore di piombo massimo di 13 mg/l, e "benzina contenente piombo" qualsiasi benzina avente un tenore di piombo compreso tra 150 e 400 mg/l di piombo. A causa della sua tossicità e dell'effetto dannoso sui catalizzatori, l'uso del piombo nella benzina è stato proibito negli Stati Uniti da metà anni '90 e in Europa dal 2000. Nella specifica della benzina il piombo verrà limitato definitivamente nella quarta edizione (1999), dove viene indicato un valore massimo di 5 mg/l. La direttiva introduceva anche un limite massimo per il tenore di benzene, pari al 5% in volume (oggi diminuito fino all'1% in volume).

Inoltre, per la benzina priva di piombo, la direttiva 85/210/CEE introduceva i requisiti minimi del potere indetonante (numero di ottano), ossia 85,0 MON e 95,0 RON. Tra i requisiti di qualità elencati nella EN 228, il numero di ottano è senza dubbio uno dei parametri più importanti: sia per il costruttore di motori, che deve mettere a punto i motori in modo da evitare l'insorgenza del fenomeno della detonazione (chiamato "knocking" o "battito in testa", una forma di combustione anomala che può provocare notevoli danni al motore), che per la raffineria, la quale deve produrre una benzina in grado "bruciare" regolarmente nel motore in tutte le sue possibili condizioni di funzionamento. Il numero di ottano di una benzina esprime infatti la sua capacità a non detonare in un motore a combustione interna (potere indetonante), e si determina per confronto del suo comportamento alla detonazione in un motore speciale con quello di combustibili di riferimento, sotto le medesime condizioni sperimentali.

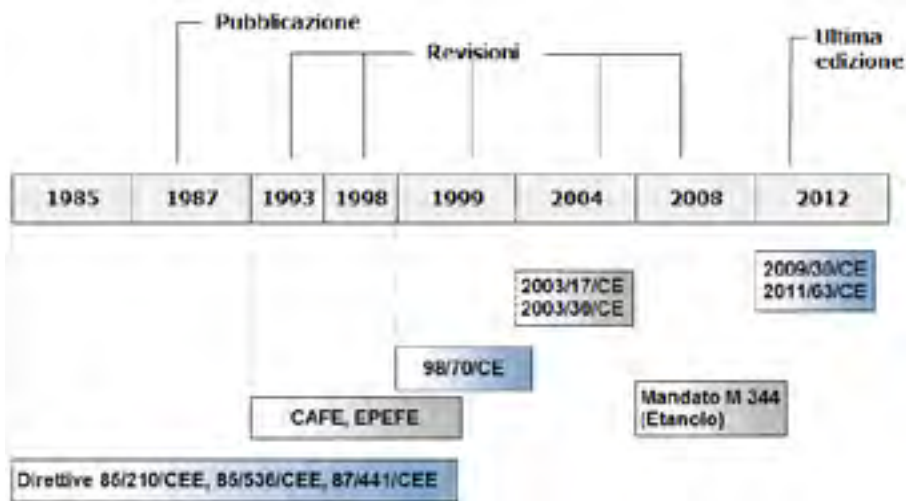


Figura 3 - L'evoluzione della specifica della benzina



Esistono due metodi per determinare il numero di ottano di una benzina, sviluppati dal Cooperative Fuel Research (ASTM, USA) negli anni '30: il metodo RESEARCH (RON) che si correla con la tendenza della benzina a detonare in condizioni di basso regime di rotazione e in accelerazione, e il metodo MOTOR (MON) che si correla con la tendenza della benzina a detonare in condizioni di elevati regimi di rotazione a carico elevato.

Per entrambi in Europa il limite di minimo in specifica è pari a 95,0 e 85,0 rispettivamente per il RON e per il MON. Interessante osservare come questi parametri siano evoluti nel corso del tempo: come citato in precedenza, prima delle norme CEN aveva valore di specifica in Italia la tabella CUNA NC-623-01 (per la benzina). Nella tabella che segue viene riportata l'evoluzione dei limiti vigenti in Italia dal 1949 fino alla pubblicazione della specifica europea.

ANNO DI PUBBLICAZIONE		1949	1951	1955	1958	1961	1977	1981	1981	1987
RIFERIMENTO		CUNA NC 620-01								
RON	min	-	-	79	83	83	84	84	84	95,0
	max	-	-	-	-	-	86	-	-	-
MON	min	65/67	70/72	-	-	-	-	-	-	85,0
	max	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Si riconosce un aumento graduale fino al "salto" di circa 10 punti di numero di ottano nel 1987, resi necessari con l'introduzione della benzina senza piombo. Sempre nel 1985 veniva pubblicata un'altra direttiva, la 85/536/CEE, relativa al risparmio di greggio mediante l'impiego di componenti di carburanti di sostituzione nella benzina: si introduceva in quel momento la possibilità di miscelare la benzina ad alcuni composti ossigenati organici (alcoli ed eteri), fissandone i valori limite. La necessità era ridurre la dipendenza comunitaria dalle importazioni di greggio, oltre a compensare l'eliminazione del piombo nella benzina mediante composti a elevato valore ottanico. Inoltre la distribuzione e l'impiego di benzina miscelati ad alcoli ed eteri (nei limiti definiti) non richiedono modifiche ai sistemi di distribuzione dei prodotti petroliferi o ai veicoli stessi. Il processo di revisione che ha dato origine all'ultimo aggiornamento, datato 2012, ha avuto inizio in seguito alla pubblicazione della direttiva 2009/30/CE, la revisione della direttiva combustibili, relativa alla qualità della benzina e del combustibile diesel. La direttiva ha introdotto la possibilità di miscelare (bio)etanolo in benzina fino al 10% in volume (E10), innalzando di conseguenza il tenore massimo di ossigeno al 3,7% in massa. L'etanolo può essere miscelato in qualsiasi rapporto con la benzina, tuttavia l'alto contenuto in ossigeno della molecola e la sua tendenza ossidarsi in acido acetico provocano problemi d'incompatibilità con alcuni materiali usati nei motori o di corrosione delle parti metalliche; per questo motivo il decreto di recepimento della direttiva (decreto legislativo n.55 del 31 marzo 2011) prevede che, a cura del Ministero Ambiente, sia disponibile una lista aggiornata con l'elenco dei modelli di veicoli compatibili con l'utilizzo di tale benzina omologati prima del 1 gennaio 2011, e non compatibili con l'utilizzo di tale benzina omologati dopo il 1 gennaio 2011.

La direttiva ha introdotto quindi una tipologia di benzina non prevista fino ad allora, e la scelta del CEN è stata quella di separare i requisiti di qualità dei due "gradi" durante la revisione della norma EN 228, prevedendo cioè un prospetto separato (chiamato "protection grade") per la benzina destinata ai veicoli per i quali l'utilizzo di un elevato tenore di etanolo non è consentito. La direttiva Combustibili ha previsto quindi, data la presenza sul mercato di autovetture che non sono compatibili con la miscela E10, l'obbligo per i fornitori di garantire l'immissione sul mercato di benzina con un tenore massimo di ossigeno del 2,7% in massa e un tenore massimo di etanolo del 5% in volume almeno fino al 2013. In Italia, con il decreto di recepimento della direttiva



il termine è stato posticipato al 31 dicembre 2015, con l'indicazione che il prodotto deve essere presente in almeno il 30% degli impianti di distribuzione. Ha inoltre introdotto, come nuovo parametro ambientale, il limite massimo del contenuto di manganese. Per quest'ultimo punto è stato necessario sviluppare, con tempistiche piuttosto ristrette, due metodi di prova (EN 16135 e EN 16136) adatti alla misura del manganese nelle concentrazioni previste dalla direttiva (vedi approfondimento nel dossier). Una delle caratteristiche della benzina definite dalla specifica e sulla quale l'introduzione dell'etanolo ha un impatto è la sua volatilità (tensione di vapore e caratteristiche di distillazione): da essa dipendono alcuni comportamenti prestazionali dell'autoveicolo come l'avviamento a freddo e l'assenza di blocco del flusso di benzina nell'apparato di alimentazione del motore, e comportamenti ambientali (emissioni evaporative). La specifica prevede la possibilità di scegliere le più opportune classi in relazione alla stagione dell'anno: è compito del paese membro, attraverso il proprio ente normativo, scegliere le classi adatte per il proprio clima e riportarle in un apposito annesso nazionale alla specifica stessa. Questa è, tra l'altro, una delle ragioni per cui le specifiche autotrazione vengono sempre tradotte in italiano da esperti del settore. L'etanolo puro ha influenza sulla volatilità in quanto, per avendo un punto di ebollizione relativamente alto se paragonata al punto iniziale di distillazione della benzina, interagisce attraverso legami forti

con alcuni idrocarburi formando azeotropi. Miscelando l'etanolo con la benzina bisogna quindi considerare un aumento della pressione di vapore e di conseguenza delle emissioni evaporative dovuto alla formazione di azeotropi. L'aumento della volatilità delle miscele etanolo/benzina influisce sulle emissioni evaporative: questo svantaggio si eviterebbe impiegando l'alcool puro in sostituzione della benzina, ma per problemi di guidabilità dell'autoveicolo e consumi di combustibile elevati in condizioni di bassa temperatura si preferisce un'alimentazione mista utilizzando miscele all'85% di etanolo in benzina. Esiste per questo particolare combustibile, ancora non diffuso in Italia (se non in qualche sperimentazione con flotte captive) una specifica tecnica ad hoc, la UNI CEN/TS 15293:2011 che è attualmente in corso di conversione a norma tecnica EN.

Diesel

La norma europea EN 590 specifica i requisiti e i metodi di prova per il gasolio per autotrazione per motori diesel. L'ultima edizione della norma, pubblicata dal CEN a settembre 2013 e recepita in Italia a marzo dell'anno successivo, è la settima revisione. La prima edizione risale al 1993. Nella tabella che segue sono riportate le caratteristiche ambientali del gasolio e l'evoluzione di tali parametri nel corso delle diverse edizioni della norma che si sono succedute negli anni, con l'indicazione delle direttive europee che hanno introdotto tali caratteristiche o ne hanno modificato i limiti.

ANNO DI PUBBLICAZIONE		1993	1998	1999	2004	2009	2010	2013
DIRETTIVA DI RIFERIMENTO		-	-	98/70	2003/17 2003/30	-	-	2009/28 2003/30
Densità a 15 °C (kg/m³)	max	860			845			
Numero di cetano	min	49	49,0	51				
Contenuto di zolfo (mg/kg)	max	2000	500	350	350/50/10	50/10	10	
Idrocarburi policiclici aromatici - IPA (% m/m)	max	-			11	8,0		
Esteri metilici di acidi grassi - FAME (% V/V)	max	-			5,0	7,0		
Manganese (mg/l)	max	-			6,0/2,0			
95% V/V recup. a (°C)	max	-			360			

Per quanto concerne la densità, questa influenza la fasatura d'iniezione e di conseguenza le emissioni e il consumo di carburante. Per ottimizzare le prestazioni del motore e ridurre le emissioni, i limiti massimi e minimi sono definiti in un intervallo ristretto. Il numero di cetano è sicuramente una delle principali caratteristiche legate alla qualità del gasolio, ne indica la facilità di accensione per compressione e si determina utilizzando un motore di prova standard e combustibili di riferimento a numero di cetano noto. Il numero di cetano influenza l'avviamento a freddo del motore, le emissioni inquinanti e il rumore di combustione. L'attuale limite minimo a 51,0 garantisce una combustione regolare e di conseguenza minori emissioni inquinanti per motori che sono stati messi a punto per funzionare regolarmente con tale combustibile. In commercio si trovano anche gasoli denominati "high performance", che hanno come caratteristica (tra le altre) quella di avere un numero di cetano superiore di qualche punto di cetano al limite di 51,0, garantendo in questo modo una combustione ancora più efficiente. Uno degli effetti più evidenti che la tabella mette in evidenza è la drastica riduzione del contenuto di zolfo: questo parametro è stato infatti ridotto in vent'anni di duecento volte passando da 2000 mg/kg a 10 mg/kg: questo ha determinato una drastica riduzione dei solfati che si formano durante la combustione del gasolio nel motore e di conseguenza una diminuzione dell'emissione del particolato nei gas di scarico, dal momento che i solfati favoriscono la nucleazione delle particelle carboniose che compongono il particolato. Si riduce anche l'emissione di anidride solforosa e di acido solforico, responsabili della formazione di particolato secondario in atmosfera. La riduzione del tenore di zolfo consente inoltre di mantenere elevata e più a lungo l'efficienza dei dispositivi catalitici per l'abbattimento delle emissioni (catalizzatori De-NOx, filtri antiparticolato), sensibili alla presenza di zolfo.

L'introduzione di un limite massimo del contenuto di FAME (biodiesel), inizialmente del 5% (V/V) e poi successivamente aumentato a 7% (V/V) è una delle misure prese dalla Commissione per introdurre l'impegno di biocombustibili e per ridurre l'emissione di anidride carbonica (vedi approfondimento nel dossier). Il limite massimo del 7% (V/V) è stato un compromesso tra le richieste della Commissione e la necessità, evidenziata dai costruttori, di limitare la diluizione dell'olio motore con il combustibile: l'effetto è infatti aumentato se è presente FAME e se la strategia rigenerativa del filtro antiparticolato (ormai presenti su tutte le autovetture alimentate a gasolio) prevede post-iniezioni di gasolio.

Il limite massimo relativo al contenuto di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), fissato prima a 11% e poi ridotto all'8% (m/m) è stato introdotto per limitare la componente aromatica del particolato emesso allo scarico degli autoveicoli. La riduzione della componente policiclica degli idrocarburi aromatici può portare ad avere un gasolio con livelli molto bassi di aromatici totali, e di conseguenza abbassarne il suo potere solvente, caratteristica importante dato che nel prodotto finale (distribuito alla pompa) sono spesso presenti additivi di vario tipo (per esempio additivi detergenti e additivi che migliorano le proprietà a freddo): in questo caso l'aggiunta di FAME consente di avere un prodotto con caratteristiche migliori. Come già anticipato, accanto a caratteristiche ambientali, le specifiche contemplano altri parametri

di tipo "prestazionale" o legati alla sicurezza dei prodotti. È il caso, per esempio, del punto d'infiammabilità, che deve essere per il gasolio >55°C per minimizzare il rischio della formazione di miscele infiammabili nei veicoli e nei depositi di stoccaggio, oltre che per essere in linea con i regolamenti europei relativi al trasporto. Oppure è il caso del contenuto di ceneri, il cui limite massimo è 0,01% (m/m). La formazione di ceneri incombuste può contribuire alla formazione di depositi sugli iniettori e all'intasamento del filtro antiparticolato. Contribuiscono alla formazione di ceneri i metalli presenti negli additivi, negli additivi dei lubrificanti o naturalmente presenti nel gasolio. Il contenuto massimo presente in specifica è un compromesso tra la fattibilità nella formulazione di combustibili, e la necessità di consentire la durata degli iniettori e dei filtri antiparticolato. Anche il contenuto massimo di acqua e di contaminanti deve essere limitato (rispettivamente 200 e 24 mg/kg) per ragioni prestazionali: infatti un eventuale smiscelamento di acqua disciolta (se la concentrazione supera il limite imposto) può provocare corrosione del sistema di iniezione, blocco dei filtri, crescita microbiologica, e un'eccessiva presenza di contaminanti solidi (o indisciolti) può causare intasamento del filtro del gasolio o danneggiamento del sistema di iniezione: bisogna considerare che i moderni sistemi di iniezioni hanno tolleranza tra le parti in movimento del sistema di iniezione di pochi micron. È relativo allo stoccaggio (intendendo come tale anche la "permanenza" nel serbatoio dei veicoli) il limite imposto alla stabilità ossidativa, parametro particolarmente importante se si è in presenza di FAME, e quindi di una componente la cui stabilità è sicuramente inferiore al gasolio di origine fossile.

Davide Faedo

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili

GPL

Il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) oggi è un combustibile alternativo derivato dal trattamento del gas naturale e/o dalla raffinazione del petrolio mentre nel medio-lungo termine dovrebbe emergere anche il bio GPL ottenuto da biomassa se le tecnologie di produzione diventeranno sostenibili anche sotto il profilo economico. Il GPL può essere usato per il trasporto stradale (autovetture e autocarri) per tutti i tipi di distanze oltre che per la navigazione interna e per il trasporto marittimo a corto raggio.

IL GPL, quale combustibile per autotrazione, fa riferimento alla norma UNI EN 589 "Combustibili per autotrazione - GPL - Requisiti e metodi di prova" che definisce i requisiti ed i metodi di prova del GPL per autotrazione commercializzato e distribuito a livello nazionale italiano. La norma UNI EN 589:2013 è la versione ufficiale in lingua italiana della norma europea EN 589:2008+A1 (edizione marzo 2012) che sostituisce la EN 589:2008 in quanto è comprensiva anche dell'aggiornamento A1 approvato dal CEN nel 2012 relativo ad un adeguamento dei riferimenti normativi e conseguentemente del Prospetto 1 relativamente alla determinazione del contenuto totale di zolfo nel GPL (dopo eventuale odorizzazione); comprende inoltre, analogamente alle specifiche di benzina e gasolio, anche un addendum nazionale a carattere normativo riguardante i limiti minimi stagionali della tensione di vapore.

Nella norma vengono descritte le prescrizioni riguardanti il campionamento del GPL che può essere effettuato sia secondo quanto descritto nella norma EN ISO 4257 sia in conformità a requisiti di norme nazionali o di regolamentazioni per il campionamento di GPL per autotrazione; i requisiti nazionali devono essere stabiliti in dettaglio oppure se ne deve fare riferimento in una appendice nazionale alla norma europea (Addendum Nazionale). Nel Prospetto 1 della norma vengono riportati, in maniera schematica, i metodi di prova, i requisiti e/o i limiti dei parametri o proprietà caratterizzanti il GPL autotrazione quali ad esempio il numero di ottano motore (NOM), il contenuto totale di zolfo, di acqua, di dieni, nonché la ripartizione in classi a cui sono associati differenti limiti della tensione di vapore relativa.

La modalità di approccio, nel caso di eventuali controversie, viene affrontata analogamente a tutti gli altri prodotti petroliferi, cioè si devono utilizzare le procedure descritte nella EN ISO 4259 e i risultati delle prove devono essere interpretati sulla base dei dati di precisione dei metodi di prova.

Di particolare rilievo anche le Appendici normative in cui, nelle prime due, vengono descritti rispettivamente l'operatività del "Metodo di prova per l'odore del GPL" (Appendice A) e i "Metodi di calcolo del numero di ottano MOTORE (NOM) basato sull'analisi della composizione del GPL" (Appendice B), mentre nella terza (Appendice C) vengono riportati i "Fattori di miscelazione della tensione di vapore assoluta (KPA)".

L'Appendice D è l'unica a carattere informativo e riguarda i "Limiti stagionali della tensione di vapore relativa a 40 °C", mentre l'Appendice NA è un Addendum Nazionale a carattere normativo, e si riferisce ai "Limiti minimi stagionali della tensione di vapore nazionale".

In quest'ultima appendice l'Italia, analogamente agli altri Paesi, definisce quali classi adottare per



garantire il minimo valore di tensione di vapore (relativa) di 150 kPa per tutto l'arco dell'anno ed indica in modo dettagliato (intervallo di date di calendario) il periodo di applicabilità di ciascuna classe. Nello specifico caso italiano vengono utilizzate solo le ultime tre classi (C, D, E) che corrispondono rispettivamente a 150 kPa a 0°C, +10°C e +20°C distribuite in 4 diversi periodi dell'anno. In particolare per le immissioni sul mercato effettuate nel periodo dal 16 novembre al 15 marzo (INVERNO) viene adottata la Classe C, nei periodi dal 16 marzo al 30 aprile (INTERMEDIO PRIMAVERILE) e dal 1 ottobre al 15 novembre (INTERMEDIO) viene utilizzata la classe D e da ultima la classe E viene utilizzata dal 1 maggio al 30 settembre (ESTATE).

Per quanto riguarda l'uso autotrazione l'odore del GPL viene definito conforme quando un GPL, sottoposto a verifica sperimentale secondo la metodologia riportata in appendice A della norma UNI EN 589, ha un odore caratteristico, cioè avvertibile, sgradevole nonché rilevabile ad una concentrazione in aria pari al 20% del limite inferiore di infiammabilità.

Paola Comotti

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili

Gas Naturale ovvero il "metano" autotrazione

Esempi di utilizzo di gas naturale quale carburante per autotrazione risalgono agli anni 20-30 del secolo scorso: inizialmente veniva chiamato semplicemente "Gas Compresso" mentre oggi viene comunemente identificato con il nome del solo suo componente principale, e cioè "metano". A dimostrazione di utilizzi "storici" vengono riportate l'immagine di un'automobile e di un autobus tratte rispettivamente dal sito internet di Federmetano (www.federmetano.it) e da "Studi e Ricerche sui Combustibili, Volume V, 1934-1935 redatto e pubblicato dalla "Sezione Combustibili" del Politecnico di Milano, antenata diretta della odierna Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili di Innovhub - Stazioni Sperimentali per l'Industria.

Il gas naturale è un combustibile gassoso che viene generalmente trasportato e distribuito, per gli usi civili ed industriali, in una rete magliata e interconnessa mediante condotte aventi pressioni variabili tra gli 0,04 bar fino ad oltre 70 bar. Per l'uso autotrazione il gas naturale viene prelevato dalla rete e compresso fino a 200 bar; questo aspetto viene sottolineato anche dal moderno acronimo CNG (*Compressed Natural Gas*) con cui il gas naturale per autotrazione viene identificato negli ambienti tecnici. La definizione del Gas Naturale Compresso (CNG) "gas naturale usato come carburante per veicoli: tipicamente viene compresso allo stato gassoso fino a 20000 kPa" è tratta dalla norma UNI EN ISO 14532 "Vocabolario del gas naturale" e ha come base di partenza la definizione di gas naturale "miscela complessa di idrocarburi, composta principalmente da metano, ma che generalmente include, quantità sensibilmente minori di etano, propano e idrocarburi superiori e alcuni gas non combustibili come ad esempio azoto e anidride carbonica" rispetto al quale il CNG viene unicamente compresso e stoccato a temperatura ambiente. Attualmente in Italia la qualità del gas naturale viene definita a monte dalla regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare pubblicata come DM



Figura 4 - Automobile a CNG



Figura 5 - Autobus a CNG

19 febbraio 2007 e che, al momento della pubblicazione del presente dossier, garantisce attraverso la sua applicazione mediante i Codici di Rete di Trasporto e Distribuzione del Gas Naturale le specifiche del gas naturale trasportato e distribuito a mezzo rete in Italia. Le specifiche richieste al gas naturale per autotrazione in Italia sono indicate nel Foglio CUNA NC 632-01 redatto dalla Commissione CUNA "Combustibili, lubrificanti e affini" che elenca e fornisce l'intervallo di valori dei parametri d'interesse e cioè le indicazioni per il potere calorifico (superiore ed inferiore), la massa volumica, la composizione e lo zolfo totale.

Oltre a quanto riportato nel Foglio CUNA va segnalato un ulteriore parametro di rilievo per l'uso autotrazione ed è il Numero di Metano (MN) cioè il valore numerico che caratterizza il potere detonante di un gas combustibile; tale parametro è paragonabile per importanza al numero di ottano per la benzina. La metodologia di calcolo del numero di metano attualmente utilizzata in ambito europeo è riportata nella norma DIN 51624 "Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und Prüfverfahren" ovvero "Automotive fuels-Compressed natural gas-Requirement and test methods" e fa riferimento alla "procedura AVL" (Anstalt für Verbrennungskraf-

maschinen - Istituto per i motori a combustione - List). Nel progetto di norma pr EN 16726 "Gas infrastructure - Quality of gas - Group H" è stata aggiornata la modalità di calcolo del MN secondo metodo AVL introducendo ulteriori modalità correttive per il trattamento di gas inerti e C₂. Va ricordato che è importante associare sempre il numero di metano e l'indicazione della metodologia di calcolo adottata in quanto è possibile, applicando metodologie di calcolo differenti ottenere risultati differenti dovuti ai differenti criteri di semplificazione introdotti. Sono attualmente in corso i lavori per la stesura della specifica europea riguardante il gas naturale per autotrazione (progetto di norma prEN 16723-2 "Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network - Part 2: Automotive fuel specifications") la cui descrizione nel presente dossier verrà effettuata più avanti nella sezione dedicata al biometano in quanto il percorso di stesura per la specifica riguardante gas naturale e biometano per autotrazione è strettamente interlacciato.

Paola Comotti

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili

L'introduzione e lo sviluppo dei biocarburanti nei combustibili per autotrazione

Con il termine "biocarburante" si intende un carburante liquido o gassoso ricavato dalla biomassa e utilizzato nei trasporti. Il quadro normativo europeo ed italiano in materia di biocarburanti è molto complesso ed in continua evoluzione: in ogni caso alcune delle tappe fondamentali sono di seguito elencate.

- Direttiva 2003/30/CE, sulla promozione dell'uso dei biocarburanti o di altri carburanti rinnovabili nei trasporti, istituisce l'obbligo per gli Stati membri di immettere una percentuale minima di biocarburanti sui loro mercati, e a tal fine indica come valore di riferimento il 2%, calcolato sulla base del tenore energetico, di tutta la benzina e del diesel per trasporti immessi sui mercati entro il 31 dicembre 2005 e il 5,75 % entro il 31 dicembre 2010.
- Decreto legislativo n. 128 del 30 maggio 2005 (decreto di recepimento della Direttiva 2003/30) fissa gli obiettivi nazionali d'immissione in consumo di biocarburanti, espressi come percentuale del totale del carburante diesel e di benzina nei trasporti immessi al consumo nel mercato nazionale, rispettivamente all'1,0% entro il 31 dicembre 2005 e al 2,5% entro il 31 dicembre 2010.
- Legge n. 81 dell'11 marzo 2006, introduce l'obbligo per i produttori di carburanti diesel e benzina, a partire dal 1° luglio 2006, di immettere in consumo biocarburanti in misura pari all'1% dei carburanti diesel e della benzina immessi in consumo nell'anno precedente. Tale percentuale, espressa in potere calorifico inferiore, è incrementata di un punto per ogni anno, fino al 2010.
- Direttiva 2009/28/CE, che modifica la 2003/30 e fissa obiettivi nazionali per la quota di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale di energia nel 2020 (per l'Italia al 17%), coerenti con l'obiettivo di una quota pari almeno al 20% di energia da fonti rinnovabili nel consumo finale lordo di energia della Comunità nel 2020. Inoltre introduce il target del 10% di energia da fonti rinnovabili nel settore dei trasporti per ogni stato membro, e stabilisce i criteri di sostenibilità per i biocarburanti.



Figura 6 - Quota minima di biocarburanti da immettere in consumo

- Decreto legislativo 3 marzo 2011, n.28, attuazione della direttiva 2009/28/CE.
- Successivamente con alcuni decreti del MiSE la quota minima di biocarburanti è stata progressivamente rivista fino all'ultimo decreto del 10 ottobre 2014 (vedi figura 6). La quota d'immissione obbligatoria per il 2015 è del 5% su base energetica. Lo stesso decreto determina la ripartizione in quote differenziate tra due diverse tipologie di biocarburanti, introducendo per la prima volta un obbligo sui biocarburanti avanzati.

immette in consumo benzina e gasolio un obbligo crescente di introdurre biocarburanti.

Ad oggi, in Italia, si tratta quasi esclusivamente di biodiesel, come evidente dalla figure 7 e 8, dove sono riportati i consumi di gasolio e benzina per gli ultimi tre anni per cui sono disponibili i dati, unitamente ai dati relativi ai biocombustibili.

Oltre a biodiesel e bioetanolo (la cui concentrazione nella benzina è, ad oggi, irrilevante) è stato riportato anche la percentuale di ETBE (un etere previsto dalla specifica EN 228).

Se per la sua sintesi si utilizza bioetanolo, l'ETBE è considerato biocarburante per una frazione pari al 47% in peso.

E' importante osservare che il target (vincolante)

Con il recepimento delle Direttive europee nella legislazione italiana, quindi, è previsto per chi

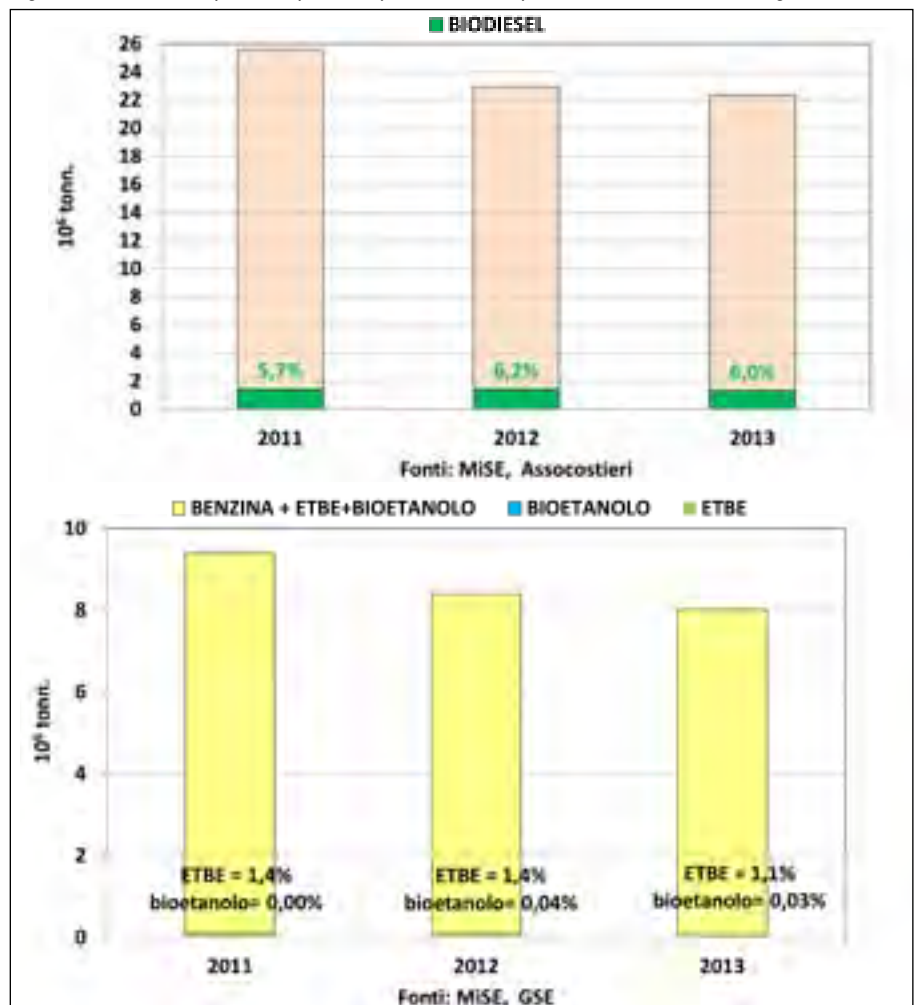


Figure 7 e 8 - Consumi di gasolio e benzina negli anni 2011-2013

del 10% su base energetica al 2020 corrisponde, in volume, a miscele più elevate dei valori massimi attualmente consentiti dalle specifiche.

Considerando infatti il minore contenuto energetico di biodiesel e bioetanolo rispetto a gasolio e benzina, sarebbe necessario miscelare circa l'11% di biodiesel e il 15% di bioetanolo in volume, a fronte di valori massimi di specifica del 7% e del 10% volume rispettivamente per biodiesel e per il bioetanolo. Sarà dunque necessario ricorrere a biocarburanti cosiddetti "double-counting", ovvero quei biocarburanti (art. 33, comma 5 del decreto legislativo 3 marzo 2011, n.28 e successive modifiche) a cui è riconosciuta una premialità, consistente nel raddoppio del loro contributo energetico ai fini del rispetto dell'obbligo. Si tratta di biocarburanti prodotti a partire da rifiuti e sottoprodotti, da materie di origine non alimentare (incluse le materie cellulosiche ligno-cellulosiche) e da alghe.

Il decreto del 10 ottobre 2014, come anticipato, introduce anche un obbligo d'immissione in consumo, a partire dal 2018, di biocarburanti "avanzati". Si considerano biocarburanti avanzati quelli prodotti da materie prime quali paglia, residui delle colture alimentari, gusci e, particolarmente importante, il biometano (vedi approfondimento nel dossier).

Ad oggi, non essendo ancora sviluppata la produzione di metano in volumi considerevoli, l'unico biocarburante avanzato prodotto in Italia in quantità apprezzabili è il bioetanolo di seconda generazione ottenuto utilizzando biomasse ad uso non alimentare in

biorafineria di seconda/terza generazione. Al fine di promuovere la realizzazione di nuovi impianti di bioraffinazione è stato recentemente emanato il decreto interministeriale n.139 del 9 ottobre 2013, che semplifica i processi autorizzativi per le bioraffinerie di seconda (che trattano biomassa proviene da scarti dell'industria agroalimentare e alimentare) e di terza generazione (che trattano biomassa proviene da terreni marginali o non agricoli o in mare).

Biodiesel

La norma EN 14214, che specifica i requisiti e i metodi di prova del biodiesel da usare come combustibile puro o in miscela con il gasolio nei motori diesel, è stata sviluppata dal CEN alla fine degli anni '90 e pubblicata per la prima volta nel 2003. Nella norma il termine "biodiesel" non viene utilizzato, in quanto ci si riferisce specificatamente agli "esteri metilici di acidi grassi", o FAME (acronimo inglese), ovvero il biodiesel prodotto mediante l'utilizzo di metanolo nella reazione di transesterificazione. Il punto di partenza nella messa a punto della norma tecnica è stata l'esperienza accumulata in Francia e Germania sull'impiego dell'estere metilico dell'olio di colza (*Rapeseed Methyl Ester, RME*). Con la definizione di FAME si indicano in ogni caso tutti i possibili esteri metilici di acidi grassi. Inoltre l'estere metilico di acidi grassi può essere ottenuto anche da oli di origine diversa, quali ad esempio oli da cottura esausti, o da grassi anomali.

li. L'obiettivo nello sviluppo della norma tecnica sul FAME puro è stato quindi quello di definire le sue proprietà in grado di assicurare adeguati criteri di qualità nel prodotto finale, impiegato puro o in miscela nel combustibile diesel.

Nonostante la crisi del settore degli ultimi anni, l'Europa resta uno dei mercati più importanti e basa le proprie transazioni commerciali sulla norma EN 14214: nel 2013 il consumo è stato di circa 10 milioni di tonnellate.

L'impiego del biodiesel in miscela con il gasolio è stato introdotto con la direttiva 98/70/CE, che prevedeva un livello massimo del 5% in volume.

Da quel momento lo sviluppo dell'industria del biodiesel è rimasta strettamente legata alle azioni legislative europee, in particolare la Direttiva 2003/30/CE, relativa alla promozione dell'uso dei biocarburanti o di altri carburanti rinnovabili nei trasporti, la Direttiva 2009/28/CE, e i mandati conferiti al CEN dalla Commissione Europea.

L'intento della Commissione, mediante l'incentivazione all'utilizzo dei biocarburanti, è di ridurre le emissioni di gas serra (la quantità di anidride carbonica assorbita per generare la biomassa e la quantità di anidride carbonica emessa durante la combustione coincidono e non danno luogo ad un incremento netto di anidride carbonica) e di diversificare le fonti energetiche nel settore dei trasporti.

La Commissione ha promosso inizialmente lo sviluppo e la diffusione dei biocarburanti cosiddetti di prima generazione, che possono essere utilizzati in miscela (a certe concentrazioni) con i combustibili fossili nella maggior parte dei veicoli e possono essere distribuiti dall'infrastruttura esistente.

Nella categoria biocarburanti di prima generazione sono compresi il bioetanolo e il biodiesel derivanti da colture oleaginose e zuccherine.

Per attivare il lavoro normativo relativo al FAME (e alle sue miscele con il combustibile diesel di origine petrolifera), la Commissione ha dato mandato al CEN, attraverso il mandato M/245 del 1997, di sviluppare una norma tecnica per il prodotto puro e come componente di miscela nel gasolio conforme alla EN 590.

La norma EN 14214 presenta tutta una serie di requisiti relativi a caratteristiche che possono essere sostanzialmente raggruppati in due categorie:

- caratteristiche prestazionali, stabilite in analogia con quanto descritto per il combustibile diesel di derivazione petrolifera;
- caratteristiche intrinseche tipiche del FAME, composizionali e di stabilità alle degradazioni termiche e ossidative.

Il mandato M/394, l'ultimo in ordine di tempo relativo al FAME, ha promosso la revisione della specifica tecnica EN 590 per consentire la miscelazione del FAME fino al 10% in volume (denominato "B10"): attualmente infatti la EN 590 prevede una miscelazione massima pari al 7% in volume.

Recentemente tuttavia la Commissione UE ha notificato al CEN l'indicazione di avere due standard distinti, lasciando nella EN 590 il limite massimo del 7% in volume.

È necessario sottolineare come per l'industria motoristica europea lo sviluppo di motori compatibili con miscele aventi concentrazioni di FAME superiore al 7% non è una priorità: i costi previsti per adattare i veicoli sono infatti, al momento, troppo elevati.

L'ultima revisione della norma si è resa necessaria





per far fronte ad un numero crescente di problemi di campo, osservati in diversi paesi europei, relativi alla formazione di precipitati e quindi alla filtrabilità. Normalmente si ritiene che il limite del CFPP (temperatura limite di filtrabilità) nella EN 590 sia sufficiente per prevenire problemi legati all'abbassamento della temperatura nel breve periodo (tipicamente durante le notti invernali).

Tuttavia possono insorgere problemi quando le basse temperature si protraggono per più giorni consecutivi. È apparsa evidente da subito la correlazione tra i problemi di campo e l'aumento crescente della percentuale di biodiesel nel gasolio autotrazione. È stato rilevato come in molti casi i precipitati non vengono ridisciolti completamente con l'aumento della temperatura, e causano di conseguenza l'intasamento dei filtri del gasolio delle autovetture diesel.

Questi precipitati vengono attribuiti a monogliceridi di acidi saturi (ad esempio quelli dell'estere metilico di palma), normalmente presenti nel biodiesel, con eventuale effetto sinergico dovuto alla presenza di steril-glicosidi.

A livello normativo il problema è stato affrontato da un lato cercando di sviluppare un metodo prestazionale, basato sulla filtrazione del prodotto finito, che fosse in grado di discriminare con una precisione accettabile un combustibile diesel con buone proprietà a freddo da uno che ne è privo, e dall'altro attraverso la misura diretta dei monogliceridi saturi. Al momento tali metodi sono ancora in fase di sviluppo. Come misura temporanea, e per rispondere adeguatamente ai problemi di campo occorsi, l'attuale revisione della EN 14214 ha reintrodotti i requisiti stagionali per l'uso del biodiesel in miscela con il gasolio autotrazione. È stata aggiunta un'indicazione riguardante il tenore di monogliceridi saturi ritenuti accettabili alle diverse condizioni ambientali, derivante dall'esperienza di campo dei vari Paesi europei, unitamente ad una correlazione per stimare il contenuto approssimativo dei monogliceridi saturi basata sul punto di

intorbidamento (EN 23015), sul contenuto di acidi grassi saturi (derivato dalla EN 14103) e sul contenuto di monogliceridi (EN 14105).

La norma distingue tra l'utilizzo alla concentrazione del 100% (B100) come combustibile per motori diesel e per l'uso in miscela con gasolio autotrazione. Si sono introdotta quindi le stagionalità classi climatiche basate sul punto d'intorbidamento (*cloud point*), sulla temperatura limite di filtrabilità e sul contenuto di monogliceridi totale da fissare a livello nazionale in un'appendice della norma. L'intento è di controllare il livello massimo di monogliceridi saturi nel FAME e di conseguenza nel gasolio per autotrazione a specifica EN 590.

Un'ulteriore modifica tecnica significativa rispetto alla precedente edizione è stata l'estensione ai combustibili distillati per uso riscaldamento. Si è ritenuto infatti che, essendoci una sola qualità di FAME nel mercato europeo, non fosse più necessaria la specifica relativa a impianti di riscaldamento (EN 14213), che è stata dunque soppressa e integrata nella EN 14214.

Nella prospettiva di miscelazione del FAME nel gasolio autotrazione fino ad un contenuto massimo del 10% in volume sono stati inseriti nella norma aggiornata alcuni requisiti: il contenuto di monogliceridi massimo (per i motivi discussi sopra), e la stabilità ossidativa. Quest'ultima è una misura dell'influenza dell'aria ambiente sul biodiesel.

Infatti, a causa della sua composizione chimica, il FAME è soggetto a degradazione ossidativa. Il limite (che è passato da 6 h ad 8 h) può essere rispettato attraverso l'uso di antiossidanti. Questi possono essere presenti normalmente nel FAME se il processo di produzione non comporta una fase di distillazione, che ha come effetto negativo la loro rimozione. L'aggiunta di antiossidanti sintetici è comunque una pratica comune per aumentare la stabilità ossidativa.

Davide Faedo

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili

Bioetanolo ed E85

Nell'ambito del settore trasporti una delle opzioni possibili per raggiungere gli obiettivi stabiliti dalla direttiva combustibili è l'impiego di bioetanolo. La sua quota percentuale, come componente della benzina distribuita alla pompa, è destinata a crescere nei prossimi anni: la direttiva infatti consente la miscelazione di bioetanolo con la benzina fino al 10% (V/V).

Lo sviluppo di una specifica europea per il bioetanolo nasce nel 2004 in seguito al mandato M/344 della Commissione al CEN.

L'utilizzo di etanolo come combustibile per motori a combustione interna non è certo una novità, se consideriamo che i primi motori a combustione interna erano adatti a essere alimentati con alcool puro (metanolo o etanolo). Il bioetanolo, così come definito dalla direttiva 2003/30/CE, è "l'etanolo ricavato dalla biomassa e/o dalla parte biodegradabile dei rifiuti destinato ad essere usato come biocarburante".

L'etanolo possiede caratteristiche interessanti per essere usato come combustibile nelle autovetture a benzina: ha per esempio un numero di ottano elevato (è infatti usato anche per aumentare il numero di ottano delle benzine) e quindi consente di aumentare il rapporto di compressione migliorando l'efficienza del motore. L'utilizzo di un composto ossigenato come l'etanolo può portare ad una combustione più omogenea, cioè migliorare la miscelazione combustibile/aria ed avere una minore emissione di HC e CO.

La chimica dell'etanolo è tuttavia alquanto differente da quella degli idrocarburi costituenti la benzina. Di conseguenza si è resa necessaria la definizione di una norma che garantisse la qualità dell'etanolo per l'uso in autotrazione in miscela con la benzina. La norma UNI EN 15376:2015 specifica i requisiti e i metodi di prova per il (bio)etanolo utilizzato come componente della benzina senza piombo fino ad un massimo dell' 85% (V/V).

La versione precedente riportava tutte le caratteristiche, i requisiti e i metodi di prova per il (bio)etanolo, che erano noti in quel momento come necessari per definire il prodotto da utilizzare fino ad un massimo del 10% (V/V) come componente di miscela del combustibile benzina per autotrazione. Con il presente documento la percentuale d'uso è ampliata per consentirne l'utilizzo fino all'85% (V/V) compreso, e i requisiti sono stati aggiornati di conseguenza. Il contenuto di etanolo e di alcoli saturi a catena superiore è riportato come limite minimo, pari al 98,7% (m/m), al fine di assicurare il giusto grado di purezza per l'impiego del prodotto negli autoveicoli. In ogni caso un parametro della norma limita come contenuto massimo la percentuale di monoalcoli saturi a catena superiore che contribuiscono a mantenere l'acqua in soluzione e ad abbassare la tensione di vapore delle miscele etanolo/benzina. Altro parametro importante riportato nella specifica riguarda il contenuto massimo di metanolo. Questa caratteristica è stata limitata per diversi motivi. Il metanolo è un alcol tossico e fortemente igroscopico, possiede un'elevata entalpia di vaporizzazione e contribuisce alla formazione di azeotropi con conseguente incremento della tensione di vapore. Elevate concentrazioni di metanolo sono inoltre responsabili della corrosione del sistema di distribuzione del combustibile del veicolo e possono richiedere l'impiego di co-solventi al fine di prevenire

fenomeni di separazione.

La norma impone un limite massimo per il contenuto di contaminanti presenti in traccia, come rame, fosforo, zolfo, cloruri inorganici e solfati.

Il rame è un catalizzatore molto attivo per l'ossidazione degli idrocarburi anche a basse temperature. Tracce di rame nelle miscele etanolo/benzina possono quindi favorire la formazione di gomme. I limiti per il fosforo e lo zolfo, responsabili della disattivazione dei sistemi catalitici utilizzati per l'abbattimento delle emissioni, sono strettamente collegati ai requisiti riportati per la benzina senza piombo. La norma EN 228 vieta infatti la presenza di sostanze contenenti fosforo e fissa il livello massimo di zolfo sulla base delle disposizioni introdotte dalla direttiva combustibili. Per quanto riguarda il contenuto di solfati, tracce di questo contaminante sono responsabili della formazione di depositi in grado di bloccare le pompe dei serbatoi e degli autoveicoli. Un parametro critico è rappresentato dal contenuto di acqua: l'etanolo, a differenza della benzina, presenta un forte carattere igroscopico che lo porta ad assorbire acqua dall'ambiente circostante durante le diverse fasi di produzione, trasporto e stoccaggio. La solubilità dell'acqua nelle miscele etanolo/benzina dipende dal contenuto di etanolo, dalla temperatura e dal tenore di idrocarburi aromatici presenti nella benzina. L'aggiunta di etanolo alla benzina aumenta la quantità di acqua che viene mantenuta in soluzione, favorendo così la corrosione delle parti metalliche, presenti sia nei serbatoi di stoccaggio che negli autoveicoli, e la crescita batterica. In alcuni casi, se il contenuto d'acqua nell'etanolo è troppo elevato, è possibile assistere a fenomeni di separazione durante la preparazione delle miscele etanolo/benzina, con la conseguente

formazione di una fase acquosa contenente etanolo (situata in basso) ed una idrocarbura (situata in alto). La norma obbliga i fornitori di etanolo a garantire che tali fenomeni non si verifichino nelle diverse condizioni ambientali riscontrabili nel Paese in questione. Le altre caratteristiche riportate nella specifica riguardano l'acidità totale, la conduttività elettrica, il contenuto di materiale non volatile, l'aspetto e la verifica dell'origine biologica dell'etanolo. Elevati valori di acidità possono causare fenomeni di corrosione delle parti metalliche.

Il requisito della conduttività elettrica è stato inserito al fine di limitare la presenza di acidi e basi forti che difficilmente sarebbero rilevabili per via potenziometrica.

Il contenuto di materiale non volatile è legato alla presenza di contaminanti in grado di bloccare i filtri degli autoveicoli e delle pompe dei serbatoi.

L'origine biologica dell'etanolo viene attestata mediante idonea documentazione in modo da garantire la tracciabilità del prodotto. Un metodo alternativo prevede la determinazione del contenuto di carbonio-14. Questa tecnica consente di discriminare l'etanolo di origine biologica da quello di origine sintetica. Purtroppo il metodo richiede tempi di analisi lunghi e mostra una limitata sensibilità; per queste ragioni viene generalmente impiegato solo nei casi in cui è contestata la certificazione dell'origine biologica del prodotto.

Al fine di distinguere il bioetanolo per autotrazione da quello destinato al consumo umano, la norma consente l'utilizzo di materiali coloranti, traccianti e denaturanti che possono essere aggiunti all'etanolo in quantità opportune, a patto che non causino effetti collaterali dannosi ai veicoli e ai sistemi di distribuzione del combustibile.

Il mandato M/344 prevedeva che il CEN sviluppasse

anche una norma appropriata per la miscela E85, ossia 85% di etanolo e 15% di benzina, destinati ai veicoli FFV (*Flexible Fuel Vehicles*), veicoli in grado di adattarsi a funzionare con benzine aventi un contenuto di etanolo variabile da 0 all'85% volume, grazie all'utilizzo di materiali metallici e polimerici resistenti all'alcool e alla capacità della centralina elettronica di controllare in modo "flessibile" la dosatura e la fasatura dell'iniezione del combustibile nel motore.

Inizialmente è stato sviluppato un *CEN Workshop Agreement (CWA)*, poi convertito a specifica tecnica, la UNI CEN/TS 15293:2011, in questo momento in fase di sviluppo per diventare norma europea.

La percentuale di etanolo definita dalla specifica tecnica non è fissa: si prevede che possa variare in funzione delle diverse classi climatiche da un minimo di 50% ad un massimo di 85%. E' infatti necessario garantire una corretta guidabilità del veicolo in tutte le condizioni climatiche, che si ottiene con un adeguato contenuto di benzina in miscela in funzione di ciascuna classe climatica prevista.

Il minore contenuto energetico dell'etanolo rispetto alla benzina (e di conseguenza un maggior consumo volumetrico) è compensato dalle elevate qualità ottaniche dell'etanolo che consentono di ottimizzare il motore per ottenere una maggiore efficienza di combustione, e quindi recuperare lo svantaggio in termini di maggiori consumi. Per questo motivo è importante assicurare che il valore ottanico minimo della miscela sia molto più alto rispetto alla benzina e pari a 104 (RON) e 88 (MON).

Andrea Gallonzelli

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili



Nuove specifiche in via di definizione

Combustibili paraffinici e miscele ad alto contenuto di FAME

In termini di politica energetica è sempre più evidente come sia necessario diversificare il più possibile le fonti di approvvigionamento per ragioni di tutela ambientale, sicurezza energetica, oltre che di sviluppo economico. Una delle possibili soluzioni è l'utilizzo di combustibili paraffinici sintetici.

Solitamente i combustibili paraffinici vengono indicati con la sigla "XTL/HVO", dove XTL è un termine che descrive genericamente un combustibile liquido ottenuto mediante processo *Fischer-Tropsch* a partire da gas naturale (*GTL "Gas to Liquid"*), biomassa (*BTL "Biomass to Liquid"*) o carbone (*CTL "Coal to liquid"*), mentre con HVO (*Hydrotreating of vegetable oils*) si intende il processo di idrogenazione di oli vegetali. E' una trasformazione degli oli alternativa al processo di produzione del biodiesel (FAME), con la particolarità che il processo HVO consente di avere un gasolio ad alto cetano, privo di zolfo ed aromatici, ottima stabilità, virtualmente indistinguibile dal gasolio fossile e pertanto perfettamente miscibile con esso. Il processo viene effettuato all'interno di impianti dedicati, oppure miscelando l'olio vegetale al diesel fossile nei reattori di idrodesolforazione delle raffinerie (in questo caso si parla di *co-feeding*).

In Italia, a partire dal 2014, la bioraffineria ENI di Porto Marghera produce HVO dopo riconversione degli impianti della ex-raffineria, utilizzando oli "tradizionali", come la palma, ma con la possibilità di passare ad oli di tipo non alimentare. Il processo sviluppato da ENI insieme a UOP, chiamato "*Ecofining*", affianca all'idrogenazione degli oli un processo di *idrocracking* e/o isomerizzazione delle n-paraffine prodotte. L'idrogenazione porta infatti ad ottenere un prodotto paraffinico ad alto numero cetano ma scarse proprietà a freddo, che vengono tragguardate mediante la successiva isomerizzazione. Sottoprodotti della reazione sono idrocarburi leggeri (nafta e cherosene) e propano.

Un processo simile a quello sviluppato da ENI è il processo NExBTL della finlandese Neste Oil, leader mondiale nella produzione di HVO (1,7 milioni di tonnellate nel 2012). La Neste Oil ha recentemente commercializzato un gasolio autotrazione denominato "Prodiesel" contenente almeno il 15% di gasolio paraffinico rinnovabile.

Per le sue caratteristiche tale gasolio è il primo a tragguardare le indicazioni più stringenti (categoria 5) dell'ultima revisione della *Worldwide Fuel Charter*. Al momento è in fase di votazione la norma europea prEN 15940, evoluzione della precedente specifica tecnica CEN/TS 15940, norma che definisce la qualità per il combustibile diesel ottenuto da gas di sintesi (partendo da gas naturale, carbone o biomassa) o da oli vegetali mediante idrogenazione. Il suo utilizzo, se utilizzato puro, è per flotte di veicoli diesel dedicati.



Il gasolio paraffinico può essere utilizzato come componente di miscela in gasolio e non ha limitazioni (a patto che la miscela finali rispetti i requisiti della norma EN 590): tuttavia la norma si occupa di definirne la qualità solo per l'uso tal quale.

Le principali differenze tra il gasolio paraffinico e il gasolio per autotrazione a specifica EN 590 sono la densità, lo zolfo, il tenore di aromatici e il numero di cetano.

Un gasolio paraffinico è praticamente privo di zolfo (il limite massimo è stato posto a 5,0 mg/kg) e di composti aromatici.

La natura paraffinica è "comprovata" limitando infatti il contenuto della componente aromatica a quasi zero: infatti il limite è stato fissato all'1%.



Come si ottengono i dati di precisione: la norma UNI EN ISO 4259:2006

La norma UNI EN ISO 4259 "Prodotti petroliferi - Determinazione e applicazione dei dati di precisione in relazione ai metodi di prova" è stata pubblicata il 28 novembre 2006 e costituisce il recepimento nazionale della norma europea EN ISO 4259 (edizione agosto 2006). La norma è attualmente in fase di revisione, ma le modifiche introdotte sono in generale marginali e non ne alterano la struttura e l'applicazione. La norma ISO 4259 è stata specificatamente sviluppata nell'ambito dell'ISO/TC 28 ed è rivolta quindi a trattare l'argomento in funzione del suo impiego nei metodi di prova per prodotti petroliferi. Altre norme statistiche, quali ad esempio la ISO 5725, sono sviluppate dall'ISO/TC 69 (*Applications of statistical methods*) che si occupa in maniera specifica di applicazioni di metodi statistici e hanno validità generale (possono essere quindi applicate ad altri tipi di materiali solidi e liquidi).

La norma ISO 4259 è sostanzialmente costituita di due parti. La prima parte definisce la procedura per calcolare i dati di precisione (ripetibilità e riproducibilità) di un metodo di prova a partire dai risultati ottenuti in uno studio collaborativo (prova interlaboratorio). La seconda parte è dedicata ai criteri di accettabilità dei risultati ottenuti da uno o più laboratori, alla definizione dei limiti di specifica, al controllo di qualità dei prodotti, e alla risoluzione di contenziosi.

Definizione dei dati di precisione di un metodo di prova

I metodi di prova per prodotti petroliferi sono elaborati da organismi di normazione nazionali (UNI o un suo ente federato), europei (CEN, *Energy Institute*) o internazionali (ISO, *ASTM International*). Si tratta quindi di metodi normalizzati, che consentono di misurare le caratteristiche dei materiali, definite nelle specifiche tecniche, con adeguata precisione. La definizione della precisione di un metodo è quindi determinante per la valutazione della conformità dei prodotti a requisiti tecnici e di legge.

Ogni metodo di prova elencato in una specifica deve indicare il campo di applicazione, che deve a sua volta comprendere il limite di specifica, e la precisione, che deve essere soddisfacente al livello del limite di specifica. Se vengono riportati due o più metodi di prova, i metodi devono avere un campo di applicazione equivalente ed una precisione equivalente. In ogni caso, è necessario indicare quale metodo deve essere impiegato per la risoluzione di non conformità (in generale il più preciso).

Lo sviluppo del metodo è affidato a un comitato tecnico (TC) o a un gruppo di lavoro (WG), composto da esperti di settore, che è responsabile dell'intero iter normativo. La prima attività consiste nel preparare una bozza di metodo, che può essere sviluppata ex novo oppure a partire da un metodo già in uso, contenente tutte le informazioni necessarie per l'esecuzione della prova. Il metodo è quindi sottoposto ad un primo studio collaborativo, noto anche come studio pilota (*pilot study*), che serve per verificare la chiarezza delle operazioni descritte nel documento e per stimare l'accuratezza (precisione e giustezza)

del metodo. Lo studio vede coinvolto un numero limitato di laboratori (generalmente da 4 a 8 laboratori) e un numero limitato di materiali che comunque copra il campo di applicazione del metodo. Ogni laboratorio esegue su ciascun campione due misure indipendenti in condizioni di ripetibilità (stesso laboratorio, stesso operatore, stessa apparecchiatura e in intervalli di tempo brevi). I risultati della prova sono esaminati per stimare l'accuratezza del metodo. Se necessario, la bozza di metodo è modificata per migliorarne la precisione o la giustezza.

Il secondo studio collaborativo (*interlaboratory study o round robin test*) consente di definire i dati di precisione del metodo di prova. Allo studio partecipano i membri del gruppo di lavoro incaricato dello sviluppo del metodo ed anche altri laboratori individuati attraverso gli enti di normazione nazionali. I partecipanti ricevono per tempo il metodo in modo da potersi esercitare prima di prendere parte all'esercizio vero e proprio (si potrebbe definire come una sorta di periodo di addestramento). Nella scelta dei partecipanti non si includono solo laboratori con grande esperienza sulla tecnica analitica impiegata, ma piuttosto laboratori che regolarmente eseguono prove su prodotti petroliferi, in modo da ottenere una precisione che sia il più possibile rappresentativa dell'intera popolazione e che quindi sia applicabile in condizioni normali.

I materiali sono scelti in modo da coprire il campo di applicazione previsto per il metodo di prova. I materiali devono quindi rappresentare i diversi livelli e le diverse tipologie di prodotti ai quali si prevede di applicare, nell'uso normale, il metodo in oggetto. È necessario quindi impiegare un numero adeguato di laboratori e materiali (ad esempio 15 laboratori e 10 materiali) per poter valutare la precisione del metodo con un numero sufficiente di gradi di libertà.

Ciascun materiale è suddiviso in una serie di aliquote opportunamente codificate (*blind coding*), in maniera da evitare che i laboratori possano identificare il prodotto in esame. I campioni devono essere sufficientemente omogenei e stabili per l'intera durata della prova, in modo da garantire che le misurazioni nei vari laboratori siano effettuate su materiali di prova identici.

Le aliquote sono spedite a ciascun partecipante insieme a un protocollo in cui si esplicita la tempistica e la modalità di conservazione dei prodotti. Ogni laboratorio esegue su ciascun campione due misure indipendenti in condizioni di ripetibilità. I partecipanti sono tenuti ad informare l'organizzatore su qualsiasi problema riscontrato durante la prova e su eventuali scostamenti dal metodo. I risultati inviati dai laboratori sono esaminati per verificare la presenza di dati anomali di tipo "analitico" (ad esempio quelli dovuti alla non corretta esecuzione del metodo o del protocollo di prova), che vengono preventivamente scartati. L'elaborazione statistica dei dati è affidata ad un esperto statistico che calcola i dati di precisione secondo la procedura descritta nella norma. L'analisi dei dati avviene in due fasi. Nella prima fase i risultati sono esaminati per verificare la presenza di dati anomali, risultati troppo differenti tra di loro (ripetibilità) o risultati troppo distanti dalla media generale (riproducibilità), applicando test statistici specifici (test di Cochran per la ripetibilità e test di Hawkins per la riproducibilità). I risultati anomali sono scartati e l'esame è ripetuto iterativamente fino a completa eliminazione di tali dati. Nella seconda fase i risultati sono analizzati con la tecnica statistica nota come analisi della varianza (ANOVA) a due fattori con replica. Al termine dell'elaborazione si ottengono i dati di precisione, espressi come limite di ripetibilità (r) e limite di riproducibilità (R) con un livello di probabilità del 95%.



La precisione del metodo di prova può essere descritta attraverso diverse relazioni funzionali, ad esempio:

1. $P = a$ (costante);
2. $P = a + bX$ (lineare);
3. $P = a + bX^n$ (potenza);

dove:

- P è la precisione del metodo di prova (limite di ripetibilità, r , o limite di riproducibilità, R);
- X è la media dei due risultati da confrontare.

Il limite di ripetibilità è definito come la differenza assoluta massima accettabile tra due risultati indipendenti ottenuti, nella normale e corretta applicazione del metodo, su un identico materiale, in un breve intervallo di tempo, nelle stesse condizioni di prova (stesso laboratorio, stesso operatore, stessa apparecchiatura; condizioni di minima variabilità). Il limite di riproducibilità è invece definito come la differenza assoluta massima accettabile tra due risultati indipendenti ottenuti, nella normale e corretta applicazione del metodo, su un identico materiale, in condizioni di prova differenti (diversi laboratori, diversi operatori, diverse apparecchiature; condizioni di massima variabilità). I limiti di precisione sono espressi con un livello di probabilità del 95%. Pertanto, due risultati possono collocarsi al di fuori dei limiti di precisione solo in 5 casi su 100 (quindi in 1 caso su 20). Il campo di applicazione del metodo

è definito tenendo conto dei dati di precisione e delle caratteristiche dei materiali (livelli e matrici) distribuiti nel corso della prova interlaboratorio. Anche l'arrotondamento dei risultati è scelto in funzione della precisione del metodo.

La giustezza del metodo di prova può essere valutata confrontando il valore di riferimento accettato (ad esempio un materiale di riferimento idoneo) con il livello dei risultati fornito dal metodo di misurazione. L'obiettivo è stimare la grandezza dello scostamento sistematico del metodo e stabilire se risulta essere statisticamente significativo.

Utilizzo dei dati di precisione

Accettabilità dei risultati

La norma descrive le regole per verificare l'accettabilità dei risultati ottenuti da un laboratorio o da più laboratori, utilizzando i limiti di precisione di un metodo di prova. La norma indica inoltre come calcolare l'intervallo in cui si colloca il valore vero di una caratteristica a partire da risultati ottenuti da uno o più laboratori.

Definizione dei limiti di specifica

Quando si definisce un limite di specifica (doppio o singolo), oltre alle ragioni prettamente tecniche nelle quali s'individua il livello di qualità del prodotto, è necessario considerare anche le restrizioni imposte dalla precisione del metodo di prova. La norma descrive come definire i limiti di specifica per i prodotti petroliferi tenendo conto della precisione, in particolare della riproducibilità, dei metodi impiegati.



Controllo qualità dei prodotti

La norma fornisce informazioni generali per permettere al fornitore (produttore) o al ricevente (acquirente, controllore, utilizzatore, ecc.) di valutare la qualità (conformità/non conformità, con un livello di confidenza del 95%) di un prodotto rispetto ad un limite di specifica quando è disponibile un solo risultato di prova. In questa fase i risultati del fornitore e del ricevente non sono confrontati tra di loro.

Risoluzione dei contenziosi

La norma definisce le regole per dirimere un eventuale disaccordo sulla qualità di un prodotto. Se, in base alle valutazioni del ricevente, il prodotto non risulta conforme per una o più caratteristiche, oppure se non si raggiunge un accordo tra il fornitore ed il ricevente sulla qualità del prodotto, è necessario avviare un procedimento piuttosto complicato, articolato in tre fasi successive in ciascuna delle quali è possibile dirimere il disaccordo a favore del fornitore o del ricevente. In particolare, nella terza fase si coinvolge un laboratorio terzo, che deve essere neutrale, esperto ed accettato da entrambe le parti, che viene impiegato per risolvere la disputa.





Specifiche relative ad un grado di criticità prestabilito

La norma definisce, in un annesso di tipo informativo, la procedura di controllo qualità per specifiche relative ad un grado di criticità prestabilito. Il presupposto da cui si parte è che non tutte le specifiche vanno considerate allo stesso modo e di conseguenza i margini di sicurezza vanno visti caso per caso. Per ragioni pratiche collegate alle caratteristiche del prodotto o all'uso a cui è destinato, si distinguono le specifiche critiche, per le quali è necessario un alto livello di garanzia che la qualità sia uguale o superiore al livello indicato, e le specifiche non critiche, per le quali invece è sufficiente che non vi siano sostanziali differenze tra quanto indicato e quanto misurato. In questa prospettiva, ad ogni specifica è assegnato un grado di criticità definito come la massima probabilità (rischio) che si assume chi riceve il prodotto di accettare una fornitura non rispondente al limite stabilito. Il grado di criticità è oggetto di accordo tra fornitore e ricevente e costituisce, insieme ai valori limite e ai metodi di prova, parte integrante delle specifiche.

La procedura descritta nell'annesso fornisce informazioni generali per permettere al fornitore o al ricevente di valutare la qualità di un prodotto rispetto ad un limite di specifica quando sono disponibili uno o più risultati di prova ottenuti da uno o più laboratori. La procedura definisce anche le regole per dirimere un eventuale disaccordo sulla qualità di un prodotto.

Le prove valutative interlaboratorio UNICHIM

Le norme tecniche dei combustibili descritte nel presente dossier definiscono le caratteristiche minime (proprietà chimico-fisiche) necessarie per il corretto funzionamento dei motori, per il contenimento delle emissioni inquinanti e per la sicurezza nella distribuzione.

In generale, ovunque ci sia un limite, ed una norma che descrive come verificare il rispetto di tale limite, è necessario che il laboratorio che effettua la misura assicuri la qualità del risultato ottenuto. E' inoltre

necessario monitorare nel tempo la performance dei metodi di prova, aggiornando gli stessi a seguito di modifiche dei prodotti esistenti o all'introduzione di nuovi prodotti sul mercato (è il caso ad esempio dei biocombustibili), per obsolescenza delle apparecchiature utilizzate, o per esigenze di miglioramento della precisione.

Le prove valutative interlaboratorio (*proficiency testing, PT*), nelle quali diversi laboratori eseguono le stesse determinazioni sugli stessi materiali di prova, offrono ottime opportunità ai fini sopracitati. La partecipazione a PT rientra tra le attività relative all'assicurazione della qualità dei risultati di prova, previste dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 "Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura" e dai documenti ACCREDIA RT-08 "Prescrizioni per l'accreditamento dei laboratori di prova" e RT-24 "Prove valutative".

Le risultanze della partecipazione a PT integrano quelle che derivano dalle visite ispettive di ACCREDIA e contribuiscono alla verifica della competenza tecnica dei laboratori nell'esecuzione di specifici tipi di prove e della loro conformità ai requisiti della norma sopra citata.

Il laboratorio deve, ove possibile, rivolgersi ad organizzatori di PT che operino in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043 "Valutazione della conformità - Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio" che, insieme al documento ACCREDIA RT-27 "Prescrizioni per l'accreditamento degli organizzatori delle prove valutative interlaboratorio".

UNICHIM è in possesso di tale accreditamento, rilasciato nel 2012 da ACCREDIA. Attualmente sono 18 i PT organizzati, di cui 15 accreditati. Quelli riguardanti i prodotti petroliferi, che godono di un supporto a livello organizzativo da parte della



Divisione Combustibili di Innovhub-Stazioni Sperimentali per l'industria, comprendono le seguenti Prove:

1. Prodotti petroliferi (PIPP), effettuata con cadenza quadrimestrale, nella quale vengono distribuiti campioni di benzina, petrolio avio (jetfuel), gasolio (autotrazione e riscaldamento), olio combustibile, bitume, biodiesel. I metodi di prova da utilizzare sono quelli elencati nelle specifiche di riferimento, ovvero le norme EN 228 (benzina super senza piombo), DEF STAN 91-91 e ASTM D1655 (jet fuel), EN 590 (gasolio autotrazione), UNI 6579 (gasolio riscaldamento, olio combustibile), ISO 8217 (olio combustibile uso marina), EN 12591 (bitume per applicazioni stradali), EN 14214 (biodiesel).
2. Gas di petrolio liquefatto (PGPL), effettuata con cadenza semestrale, nella quale vengono distribuiti miscele sintetiche (contenenti principalmente idrocarburi C3 e C4) che simulano un campione di GPL reale. Viene richiesta un'analisi composizionale mediante gascromatografia.
3. Gas di raffineria (GRAF), effettuata con cadenza semestrale, nella quale vengono distribuite miscele sintetiche (contenenti principalmente idrogeno, idrocarburi da C1 a C5, azoto) che simulano un gas di raffineria reale. Viene richiesta un'analisi composizionale mediante gascromatografia, unitamente a contenuto di carbonio e potere calorifico inferiore.
4. Prodotti lubrificanti (PIPL), effettuata con cadenza semestrale, nella quale vengono distribuiti campioni di olio motore, olio idraulico e grasso lubrificante. I metodi di prova da utilizzare sono quelli elencati nelle specifiche commerciali dei prodotti in esame.
5. Odorizzanti nel gas naturale e nel GPL (PIOG). La prova si compone di un unico ciclo. La tecnica analitica utilizzata è la gascromatografia. La prova in corso, attivata nel 2014, presenta una finalità aggiuntiva che è quella di estendere il campo di applicazione dei metodi utilizzati sia per l'analita terbutilmercaptano (TBM) che per l'analita tetraidrotiofene (THT, quest'ultimo solo per il gas naturale).

Le prove sui prodotti petroliferi sono tutte accreditate, ad eccezione della prova PLOG.

Per ciascuna delle Prove sopra elencate, i potenziali partecipanti interessati dispongono di un documento informativo (INFO) pubblicato ad inizio anno sul sito web di UNICHIM.

Il documento contenente istruzioni dettagliate sull'esecuzione della prova (ISTRU) è reso disponibile prima dell'avvio di ognuno dei cicli programmati. I materiali di prova sono campioni reali (prodotti commerciali come benzina, gasolio, ecc.) o di natura simile (GPL, gas di raffineria) a quella dei campioni analizzati nella routine e hanno caratteristiche di omogeneità e stabilità tali da non influire sulla valutazione delle prestazioni dei partecipanti.

In generale viene richiesta una sola determinazione per ciascun parametro di prova.

L'elaborazione statistica dei risultati forniti dai partecipanti e la valutazione della loro prestazione vengono eseguite secondo la procedura descritta nella norma ISO/IEC 17043 e nei documenti in essa citati, ovvero la norma ISO 13528 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons" ed il documento IUPAC Technical Report "The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories".

La valutazione della prestazione del laboratorio i-esimo viene espressa come z-score, che rappresenta lo scostamento del risultato fornito dal laboratorio stesso, x_i , dal valore assegnato, X_a (media robusta dei dati di tutti i partecipanti) rapportato allo scarto tipo previsto dal metodo utilizzato (o a quello dei dati di tutti i partecipanti, se quello del metodo non fosse disponibile), s_a :

$$z = \frac{x_i - X_a}{s_a}$$

La prestazione del laboratorio viene così classificata:

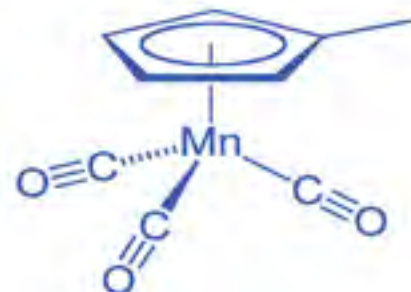
- $|z| \leq 2,0$ prestazione soddisfacente (nessun segnale);
- $2,0 < |z| < 3,0$ prestazione discutibile (segnale di warning - W);
- $|z| \geq 3,0$ prestazione insoddisfacente (segnale di action - A).



Nel caso di prestazioni insoddisfacenti il laboratorio deve fornire evidenza di aver riesaminato l'intero processo analitico per individuare le cause della non conformità e di aver messo in atto le idonee azioni correttive.

Come e perché si sviluppano i metodi di prova: un esempio

Il manganese e il ferro possono essere presenti nella benzina senza piombo (EN 228) e nel gasolio per autotrazione (EN 590) sotto forma di additivi metallici. In particolare, il metilciclopentadienil-tricarbonil-manganese (MMT) è un composto organometallico di manganese, di formula $(CH_3)_2C_5H_4Mn(CO)_3$, che può essere utilizzato come agente antidetonante per aumentare il numero di ottano della benzina. L'utilizzo di additivi metallici, in particolare MMT, può aumentare i rischi per la salute umana nonché danneggiare i motori dei veicoli ed i sistemi di controllo delle emissioni. Molti costruttori automobilistici sconsigliano l'impiego di combustibili contenenti additivi metallici, che potrebbe persino far decadere la garanzia dei veicoli.





La direttiva 2009/30/CE ha adottato specifiche misure volte a limitare l'impiego di additivi metallici e a contenere l'entità di eventuali danni. A partire dal 1° gennaio 2014, il tenore di MMT nella benzina e nel gasolio è limitato a 2 mg/l di manganese. In aggiunta, i combustibili contenenti additivi metallici devono essere etichettati, in modo da evitare che i consumatori invalidino senza volerlo la garanzia dei loro veicoli.

La Commissione ha affidato al Comitato Tecnico 19 del CEN il compito di sviluppare un metodo di prova per la determinazione del contenuto di manganese nella benzina e nel gasolio per autotrazione.

Il lavoro è stato svolto dal gruppo di lavoro WG 27 "Elemental analysis of petroleum and related products", responsabile dei metodi di prova per la determinazione del contenuto di elementi in traccia nei prodotti petroliferi e nei biocombustibili, che ha sviluppato i metodi UNI EN 16136:2015 "Combustibili per autotrazione - Determinazione del contenuto di manganese e ferro nella benzina senza piombo - Metodo mediante spettrometria ad emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP OES)" e UNI EN 16576:2015 "Combustibili per autotrazione - Determinazione del contenuto di manganese e ferro nel combustibile diesel - Metodo mediante spettrometria ad emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP OES)".

I metodi EN 16136 e EN 16576 consentono di determinare il tenore di manganese nella benzina, contenente fino al 3,7% (m/m) di ossigeno, e nel gasolio, contenente fino al 10% (V/V) di esteri metilici di acidi grassi (FAME), da circa 0,5 mg/l a circa 7 mg/l, con una precisione adeguata al limite di 2 mg/l imposto dalla direttiva. Entrambi i metodi, infatti, presentano un rapporto riproducibilità/limite minore di 50%, più precisamente pari a 25% per il metodo EN 16136 e pari a 16% per il metodo EN 16576 (Tabella 1).

Andrea Gallonzelli

Innovhub - SSI, Divisione Combustibili

L'MMT

L'MMT (nome IUPAC: tricarbonil (metil- η^5 -ciclopentadienil) manganese) è un composto organometallico di manganese di formula $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, con una struttura tipo "half-sandwich", dove l'atomo di manganese è legato ai cinque atomi di carbonio di un anello metilciclopentadienile e a tre leganti carbonilici."



TABELLA 1

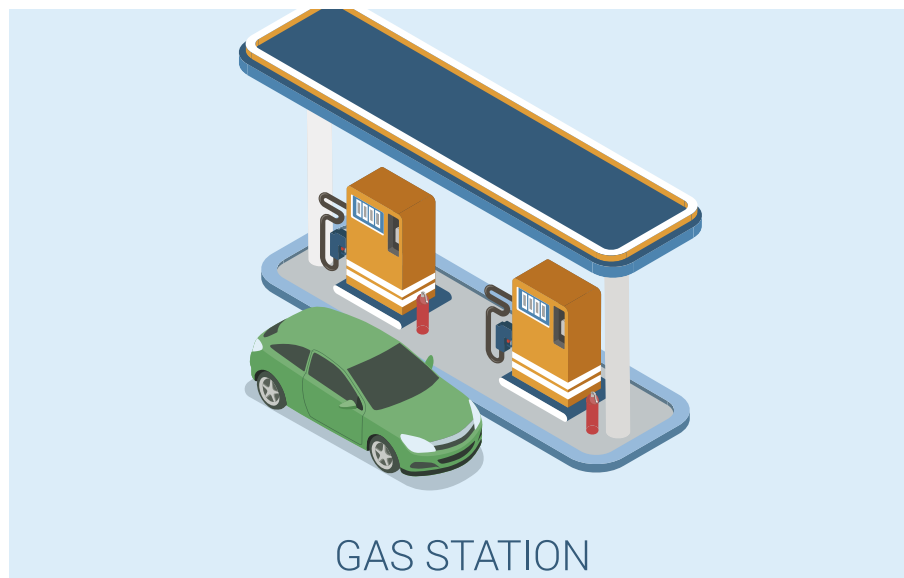
Metodo	UNI EN 16136:2015	UNI EN 16576:2015
Elemento	Manganese	Manganese
Campo di applicazione	(0,5 - 7,5) mg/l	(0,5 - 7,0) mg/l
Livello	2 mg/l	2 mg/l
Ripetibilità	0,20 mg/l	0,10 mg/l
Riproducibilità	0,50 mg/l	0,32 mg/l



Cenni sul tema dell'odorizzazione del GPL e del gas naturale

Anche se apparentemente "fuori tema" è doveroso fare un breve accenno al tema dell'odore e/o alla presenza di odorizzanti nei combustibili/carburanti gassosi, essendo gli odorizzanti dei composti generalmente a base di zolfo che vengono aggiunti al combustibile destinato ad usi domestici e similari, ma che vanno comunque ad impattare nel computo dello zolfo totale quando si utilizza gas naturale o GPL come carburante. Per quanto riguarda il GPL ad uso autotrazione, come precedentemente descritto nel dossier, esiste la norma EN 589 che definisce i requisiti: tale norma definisce anche i requisiti e le modalità di verifica dell'odore del GPL destinato ad uso autotrazione. L'odore del GPL viene definito conforme ai requisiti richiesti dalla normativa quando un GPL, sottoposto a verifica sperimentale secondo una metodologia qualitativa, riportata in appendice A della norma UNI EN 589, ha un odore caratteristico, cioè avvertibile, sgradevole nonché rilevabile ad una concentrazione in aria pari al 20% del limite inferiore d'infiammabilità.

Non va dimenticato però che per quanto riguarda la valutazione dell'odore del GPL esistono, a livello normativo, due differenti modalità di verifica/misura a seconda che la destinazione d'uso finale sia l'autotrazione piuttosto che la combustione ad uso domestico e similare; infatti per quanto riguarda la valutazione dell'odore del GPL destinato all'uso domestico e similare, in Italia, per il GPL si deve invece fare riferimento alla metodologia descritta nella norma UNI 7133-3 riguardante le procedure per la definizione delle caratteristiche olfattive di fluidi odorosi nell'odorizzazione di gas per uso domestico e similare.



Mediante tale metodologia viene fatta una valutazione quantitativa del grado olfattivo 2Δ mediante la quale se un gas combustibile non dovesse risultare sufficientemente odoroso secondo una scala predefinita, dovrà essere addizionato ad hoc di sostanze odorose denominate "odorizzanti" per raggiungere i livelli richiesti dalla norma UNI 7133-2 che riguarda i requisiti, il controllo e la gestione dell'odorizzazione, infatti va ricordato che in Italia, in ottemperanza alla Legge 1083/71 del 6 dicembre 1971 riguardante le norme per la sicurezza dell'impiego del gas combustibile, è obbligatoria l'odorizzazione dei gas combustibili ad uso domestico e similare che non abbiano di per sé un odore caratteristico e sufficiente perché possa esserne rilevata la presenza prima che si creino condizioni di pericolo. Quindi, in base alla Legge 1083/71 anche il gas naturale distribuito e destinato ad usi domestici e

similari deve soddisfare i requisiti riportati nella norma UNI 7133-2, per cui se il gas naturale usato come carburante deriva dalla compressione di gas naturale proveniente da reti di distribuzione di gas naturale contiene sicuramente sostanze odorizzanti aggiunte, mentre generalmente non le contiene se viene ottenuto dalla compressione di gas naturale proveniente da reti di trasporto.

Per quanto riguarda invece il biometano, il tema dell'odore e degli odorizzanti è attualmente in corso di approfondimento a cura dei pertinenti Gruppi di Lavoro della Commissione Tecnica "Odorizzanti" e della Commissione Tecnica "Qualità dei Gas" del CIG (Comitato Italiano Gas).

Paola Comotti

Innovhub-SSI, Divisione Combustibili

