



Analisi e commenti dei risultati delle prove interlaboratorio

Composizione, contenuto di carbonio e potere calorifico inferiore nel fuel gas di raffineria secondo il metodo EN 15984

Riunione Plenaria UNICHIM, Virtual meeting – 09/11/2021

Guido Peronetti

FUEL GAS DI RAFFINERIA

La necessità di effettuare l'analisi per la determinazione del contenuto di carbonio nel fuel gas di raffineria nasce intorno al 2007 in relazione alla necessità della misura dell'anidride carbonica prodotta dalla combustione del gas e quindi alla determinazione del fattore di emissione.

Il contenuto di carbonio si ottiene dalla composizione del gas attraverso l'applicazione del metodo gascromatografico EN 15984.



La prima prova interlaboratorio «Gas di Raffineria» (GRAF 1) ha avuto inizio nel 2012.

FUEL GAS DI RAFFINERIA : Risultati GRAF 16 – GRAF 17 (anno 2020)

Ciclo: **GRAF 16**

Metodo: **EN 15984**

Proprietà: **Composizione, contenuto di carbonio e potere calorifico**

Codice Laboratorio	Idrogeno	Azoto	Monossido di carbonio	Metano	Etano	Etene	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	n-Pentano	iso-Pentano	Contenuto di carbonio	Potere calorifico inferiore
6574	-	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3385	W	A	W	A	-	A	W	-	W	-	-	-	-	-	-
6708	-	W	-	A	A	A	-	A	-	-	-	-	-	-	-
7237	A	A	A	A	A	A	A	-	W	-	-	-	-	A	A
0414	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1740	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9290	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8512	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	-	-	W	-	-
8601	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4117	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2481	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6009	-	-	A	-	-	-	-	-	W	W	-	-	-	-	-
7523	-	-	-	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Complessivamente la percentuale di segnali W e A è pari, rispettivamente, al 6% e al 9% degli z' assegnati.

Tre laboratori contribuiscono al 67% dei segnali complessivi.

Il numero maggiore di segnali si è osservato per i parametri "Monossido di carbonio" ed "Etene".

FUEL GAS DI RAFFINERIA : Risultati GRAF 16 – GRAF 17 (anno 2020)

Ciclo: **GRAF 17**

Metodo: **EN 15984**

Proprietà: **Composizione, contenuto di carbonio e potere calorifico**

Codice Laboratorio	Idrogeno	Azoto	Monossido di carbonio	Metano	Etano	Etene	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	n-Pentano	iso-Pentano	Contenuto di carbonio	Potere calorifico inferiore
8427	-	-	-	-	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4864	-	A	A	W	A	A	A	A	-	-	A	-	-	-	-
0248	W	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2161	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0439	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4143	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1503	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4012	W	-	A	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9462	-	-	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9431	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4189	-	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5791	W	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3791	-	-	-	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3380	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Complessivamente la percentuale di segnali W e A è pari, rispettivamente, al 5% e al 6% degli z' assegnati.

Un solo laboratorio contribuisce al 36% dei segnali complessivi.

Il numero maggiore di segnali si è osservato per i parametri "Monossido di carbonio", "Etene" e "Idrogeno".

Commenti ai risultati

Ad eccezione di alcuni casi, in cui l'effetto della normalizzazione è responsabile di un numero maggiore di risultati anomali a causa di una forte deviazione di almeno un parametro ad elevata concentrazione presente nella miscela , si sono rilevate maggiori criticità sull'etilene e soprattutto sul monossido di carbonio, problematica già riscontrata nei circuiti interlaboratorio precedenti al GRAF 16.

In generale, va ricordato che nonostante le deviazioni analitiche riscontrate, i risultati del contenuto di carbonio e del potere calorifico (scopo del metodo) sono più che soddisfacenti anche in virtù dei dati di precisione che il metodo EN 15984 fornisce per questi due parametri (nell'ultima revisione del 2017 la riproducibilità è aumentata).

FUEL GAS DI RAFFINERIA : Risultati GRAF 14 – GRAF 15 (anno 2019)

Ciclo: **GRAF 14**

Metodo: **EN 15984**

Proprietà: **Composizione, contenuto di carbonio e potere calorifico**

Parametro	Valore certificato	N° dati totali	N° Action	N° Warning	N° dati utilizzati, <i>p</i>
Idrogeno	46,32 ÷ 46,59	14	2	1	12
Azoto	1,988 ÷ 1,999	14	1	-	13
Monossido di carbonio	1,4878 ÷ 1,4964	14	6	-	9
Metano	25,366 ÷ 25,513	14	2	2	13
Etano	8,903 ÷ 9,068	15	1	4	15
Etene	5,001 ÷ 5,237	14	1	1	13
Propano	4,894 ÷ 5,258	14	-	2	14
Propene	0,9951 ÷ 1,0203	14	1	-	13
n-Butano	1,486 ÷ 1,514	14	1	-	14
iso-Butano	1,983 ÷ 2,024	14	-	2	14
1-Butene	0,4931 ÷ 0,5023	14	-	-	14
n-Pentano	0,2962 ÷ 0,3024	14	1	-	13
iso-Pentano	0,1973 ÷ 0,2017	14	-	1	14
Contenuto di carbonio	71,24 ÷ 71,41	14	-	1	14
Potere calorifico inferiore	4923,17 ÷ 4927,46	14	-	-	14

FUEL GAS DI RAFFINERIA : Risultati GRAF 14 – GRAF 15 (anno 2019)

Ciclo: **GRAF 15**

Metodo: **EN 15984**

Proprietà: **Composizione, contenuto di carbonio e potere calorifico**

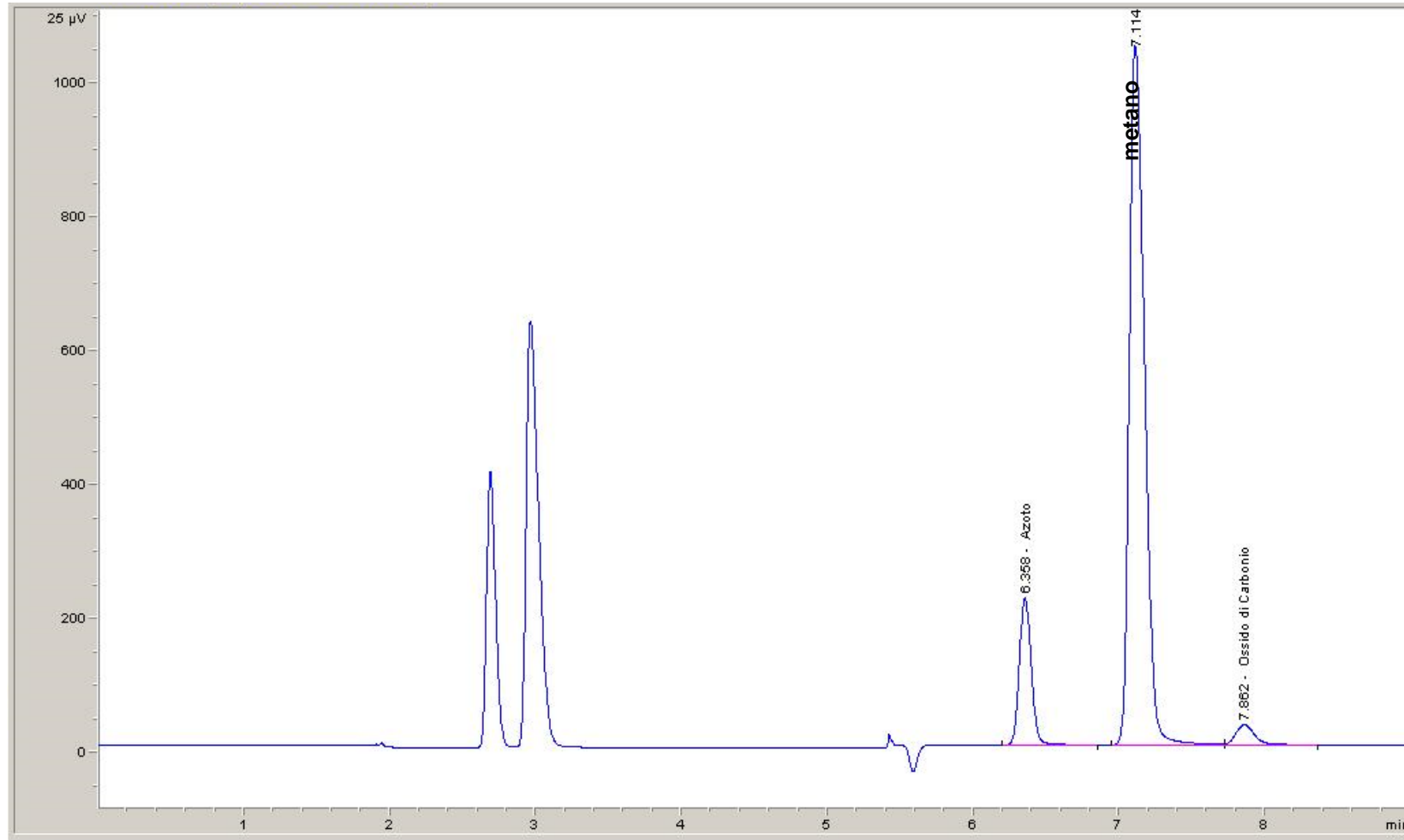
Parametro	Valore certificato	N° dati totali	N° Action	N° Warning	N° dati utilizzati, <i>p</i>
Idrogeno	35,85 ÷ 36,03	13	1	2	12
Azoto	1,499 ÷ 1,507	13	1	0	12
Monossido di carbonio	0,9966 ÷ 1,0018	13	3	3	11
Metano	35,409 ÷ 35,593	13	1	1	12
Etano	9,971 ÷ 10,162	13	1	2	12
Etene	5,982 ÷ 6,097	13	3	0	11
Propano	3,966 ÷ 4,006	13	2	0	13
Propene	1,4859 ÷ 1,5042	13	1	1	12
n-Butano	1,9827 ÷ 2,006	13	2	0	12
iso-Butano	1,4895 ÷ 1,5051	13	1	0	13
1-Butene	0,4936 ÷ 0,5005	13	0	0	13
n-Pentano	0,19874 ÷ 0,2012	13	0	1	13
iso-Pentano	0,2971 ÷ 0,3007	13	0	0	13
Contenuto di carbonio	73,60 ÷ 73,69	13	1	0	13
Potere calorifico inferiore	4912,48 ÷ 4914,84	12	0	0	12

- **Performance strumentali:** per una analisi di questo tipo le performance dello strumento devono essere elevate, pertanto sono necessari frequenti controlli di taratura (solitamente proporzionali alla frequenza di analisi del campione) e controlli strumentali più accurati generalmente affidati a personale tecnico della casa madre
- **Qualità materiali:** materiali di riferimento utilizzati per la taratura e controlli intermedi e i gas tecnici utilizzati nel laboratorio
- **Omogeneità:** l'omogeneità delle miscele può alterare i risultati. Questo vale anche per quelle di taratura infatti i fornitori spesso consigliano l'omogeneizzazione prima dell'uso
- **Normalizzazione:** un dato anomalo, di un componente della miscela, a seguito della normalizzazione può alterare il risultato degli altri componenti
- **Campo di applicazione:** è differente da laboratorio a laboratorio (solitamente vicino al profilo tipico del fuel gas campione) e per qualche parametro può risultare lontano da quello della miscela GRAF.

La criticità dei risultati del parametro «monossido di carbonio» (CO) è spesso riconducibile alla **efficienza della colonna a setacci molecolari**; nel tempo tende a disattivarsi a causa principalmente della presenza di umidità nel gas carrier. La colonna infatti è sempre flussata indipendentemente che si faccia o meno l'analisi.

La riduzione di efficienza della colonna causa un peggioramento della separazione dei componenti metano e monossido di carbonio, quest'ultimo essendo generalmente presente in basse concentrazioni, risente maggiormente delle piccole variazioni dell'area di integrazione che sono conseguenza di deviazioni importanti nel risultato di concentrazione.

Separazione CH₄ - CO



Separazione CH₄ - CO

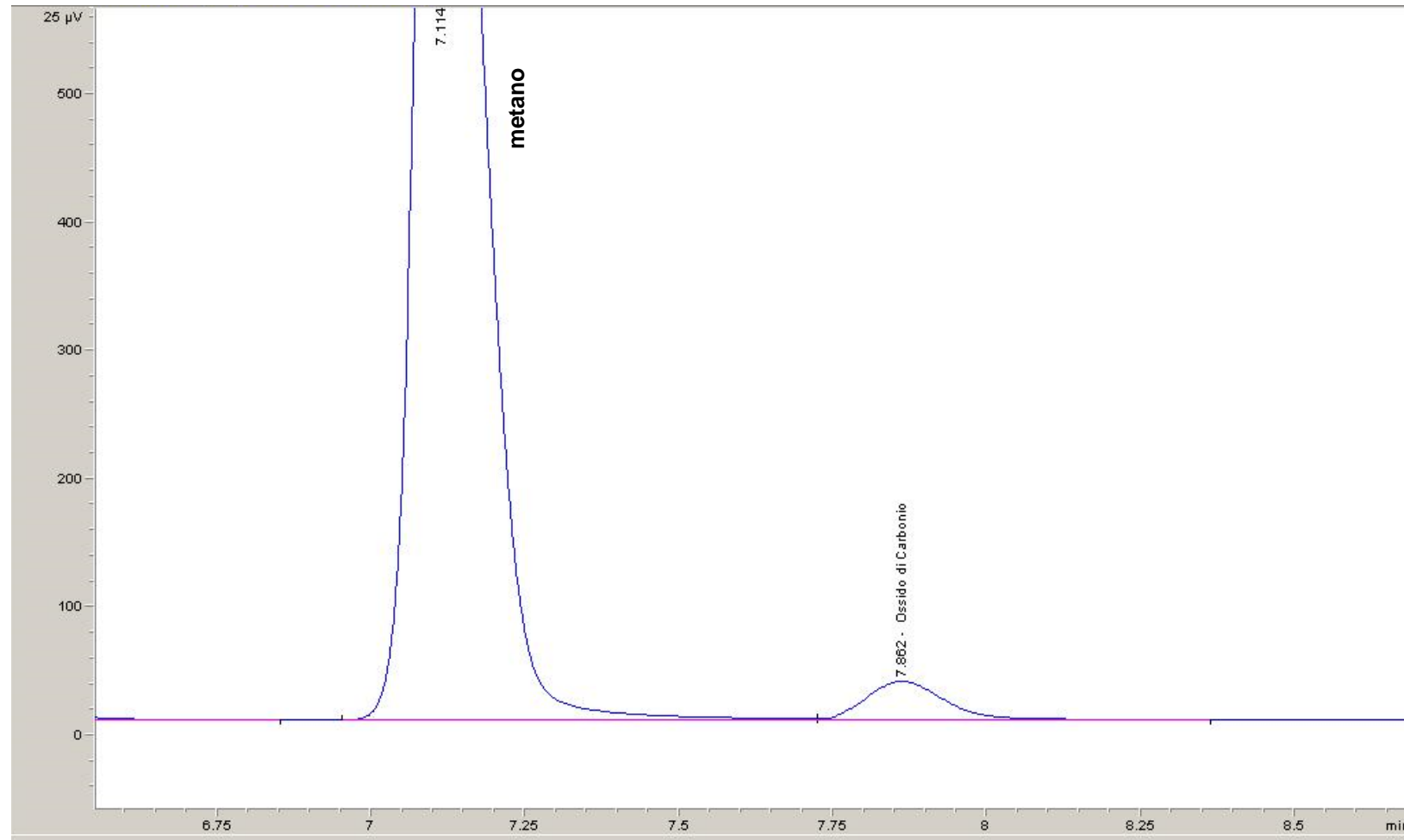


Table E.1 — Estimated precision for selected components in refinery gas

	Repeatability	Reproducibility	Applicable range
H2	$r = 0,0020 * (X + 34,5560)$	$R = 0,0174 * (X + 34,5560)$	3,60-4,60
O2	$r = 0,0400 * (X + 0,3570)$	$R = 0,2270 * (X + 0,3570)$	0,20-2,30
N2	$r = 0,0027 * (X + 30,9940)$	$R = 0,0173 * (X + 30,9940)$	5,00-57,00
CO	$r = 0,0136 * (X + 0,1740)$	$R = 0,2360 * (X + 0,1740)$	0,50-3,10
CO2	$r = 0,0040 * (X + 2,9350)$	$R = 0,0299 * (X + 2,9350)$	0,40-10,00
1,3-Butadien	$r = 0,0046 * (X + 0,7400)$	$R = 0,0229 * (X + 0,7400)$	0,03-3,00
1-Buten	$r = 0,0126 * (X + -0,0030)$	$R = 0,1057 * (X + -0,0030)$	0,50-2,00
2-Methylbutan	$r = 0,0403 * (X + -0,1530)$	$R = 0,4139 * (X + -0,1530)$	0,20-2,10
2-Methylpropane	$r = 0,0074 * (X + -0,1530)$	$R = 0,0699 * (X + -0,1530)$	1,00-2,50
Ethane	$r = 0,0065 * (X + 0,7320)$	$R = 0,0360 * (X + 0,7320)$	3,90-10,00
Ethene	$r = 0,0005 * (X + 35,7380)$	$R = 0,0033 * (X + 35,7380)$	1,00-4,00
Methane	$r = 0,0041 * (X + 7,4900)$	$R = 0,0332 * (X + 7,4900)$	4,00-20,00
n-Butane	$r = 0,0120 * (X + 0,2020)$	$R = 0,0758 * (X + 0,2020)$	1,00-4,00
n-Pentane	$r = 0,0530 * (X + -0,0760)$	$R = 0,3394 * (X + -0,0760)$	0,10-0,35
Propane	$r = 0,0054 * (X + 1,7230)$	$R = 0,0350 * (X + 1,7230)$	2,00-6,00
Propene	$r = 0,0054 * (X + 0,8960)$	$R = 0,0382 * (X + 0,8960)$	0,50-6,00

L'imminente revisione della norma UNI EN 15984 presenterà come appendice informativa la tabella riportata a lato: si tratta dei dati di precisione stimati per alcuni componenti che potrebbero essere utilizzati nel trattamento statistico.

Da considerare però il range di applicabilità, non sempre in linea con le caratteristiche del materiale distribuito nella GRAF.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE