



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA



innovazione e ricerca

Prove Interlaboratorio 2021

Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

GPL (GAS-PGPL)

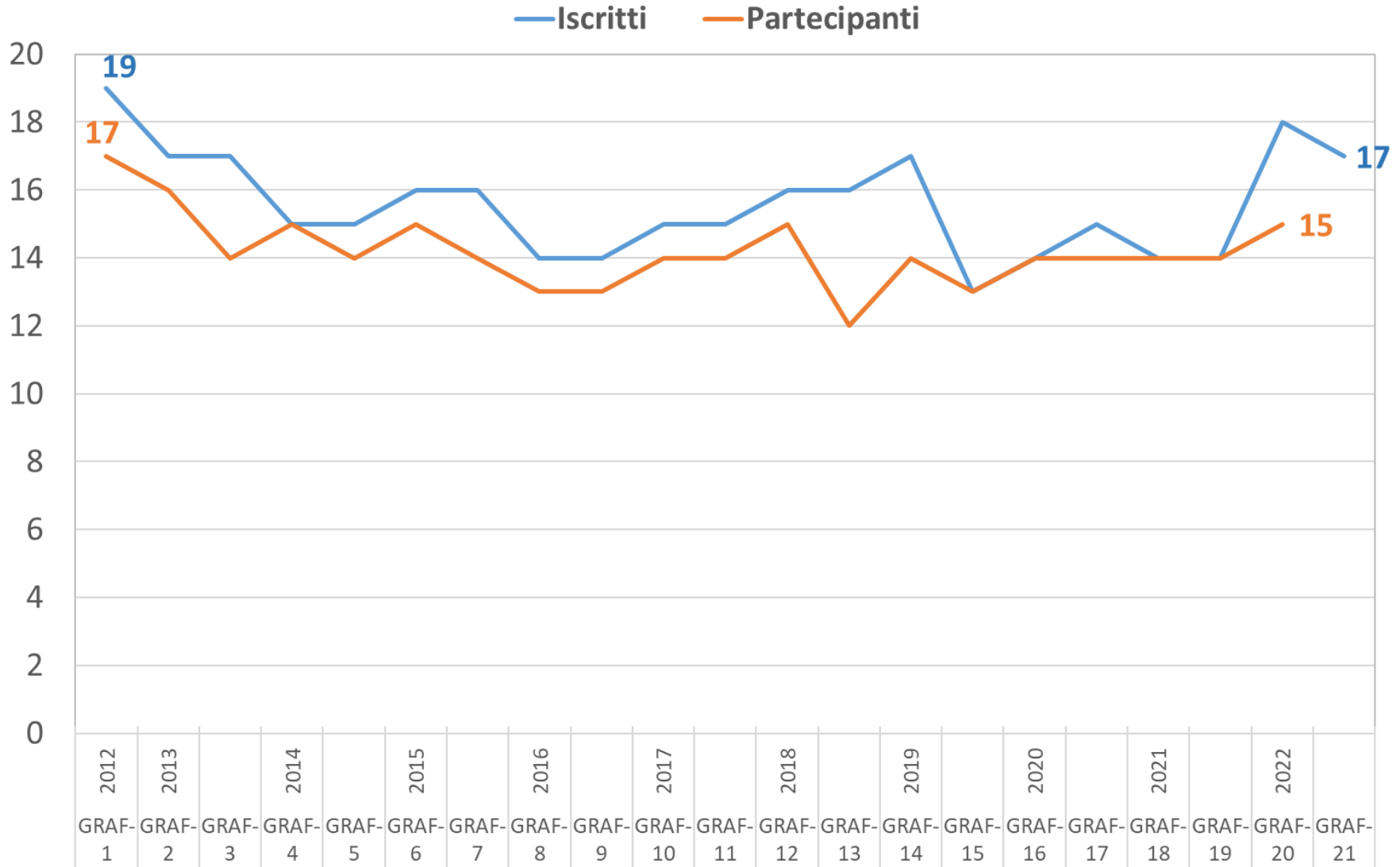
Bitume (PETR-BITU)

Davide Faedo



Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

innovazione e ricerca ●





Materiale

- Miscela sintetica di gas che simula un gas di raffineria
- 13 componenti: H₂, N₂, CO, idrocarburi C₁-C₅
- Materiale di riferimento certificati (CRM) in accordo alla norma ISO 17034

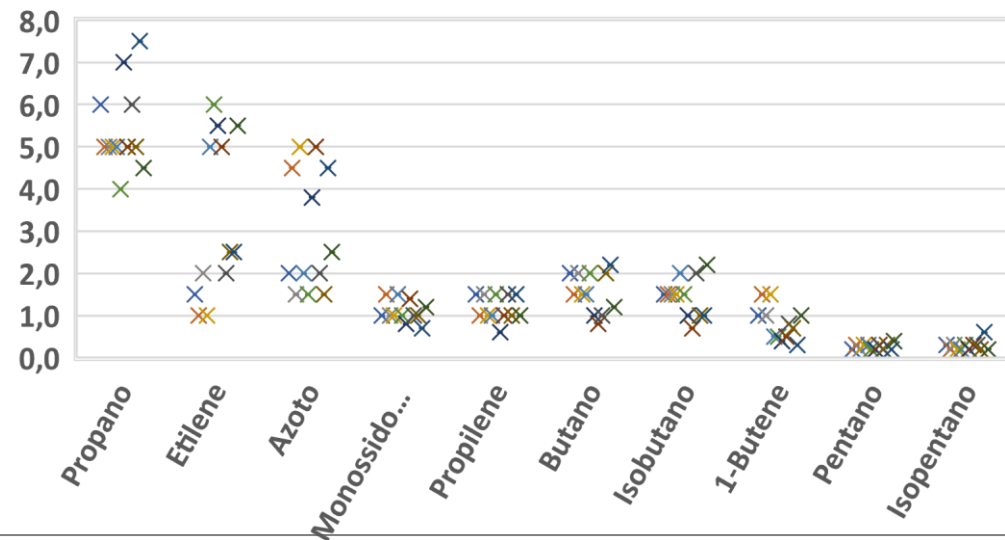
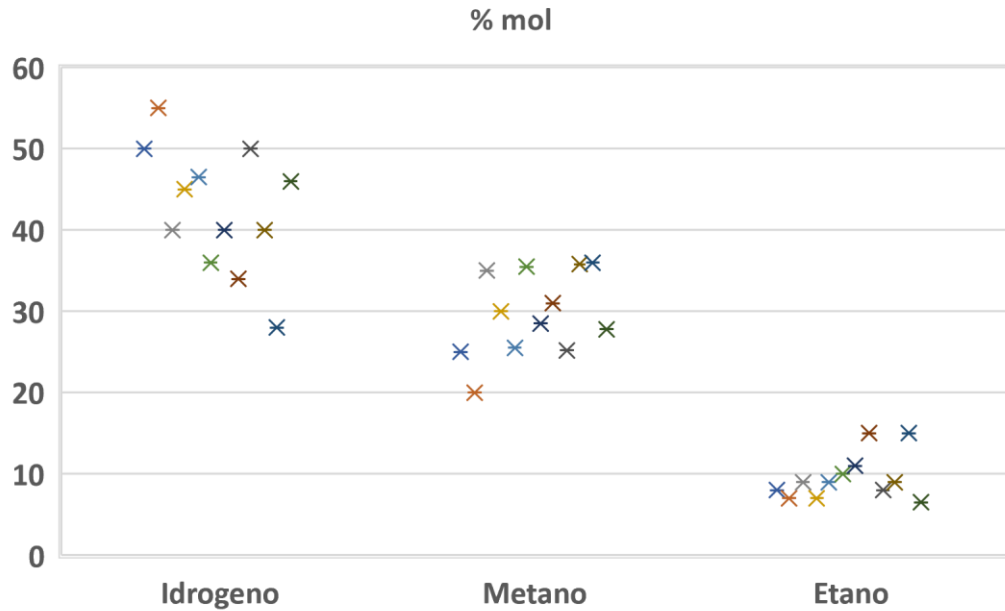


Parametri

- Composizione, potere calorifico inferiore, contenuto di carbonio (metodo UNI EN 15984:2022)



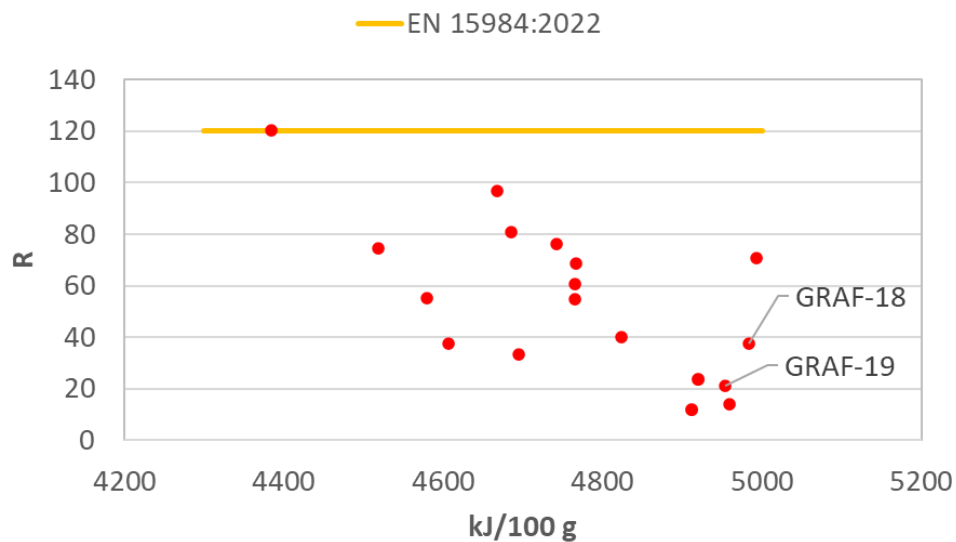
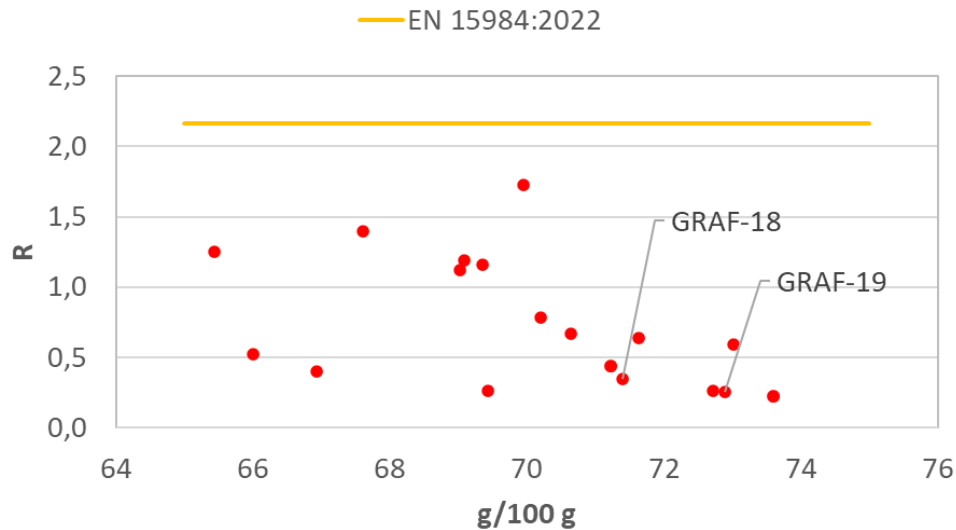
**Concentrazioni
target scelte negli
ultimi anni**





	GRAF 18			GRAF 19		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	49,82 ÷ 49,96	49,91	0,08	39,93 ÷ 40,15	40,03	0,14
Azoto	2 ÷ 2,005	2,003	0,08	1,494 ÷ 1,502	1,498	0,14
Monossido di carbonio	0,9946 ÷ 0,9974	0,9963	0,08	0,9998 ÷ 1,0052	1,0022	0,14
Metano	21,912 ÷ 21,974	21,950	0,08	32,96 ÷ 33,14	33,04	0,14
Etano	7,972 ÷ 8,063	8,016	0,31	8,932 ÷ 9,245	9,092	0,83
Etene	5,222 ÷ 5,508	5,340	1,27	5,155 ÷ 5,197	5,176	0,28
Propano	5,976 ÷ 6,008	5,992	0,16	4,946 ÷ 5,002	4,980	0,32
Propene	1,493 ÷ 1,504	1,498	0,22	0,9911 ÷ 0,9996	0,996	0,27
n-Butano	0,9957 ÷ 1,0031	0,9992	0,22	1,979 ÷ 2,001	1,9917	0,31
iso-Butano	1,992 ÷ 2,002	1,997	0,15	0,9898 ÷ 0,9999	0,996	0,28
1-Butene	0,7931 ÷ 0,7995	0,7973	0,22	0,6927 ÷ 0,6981	0,6964	0,26
n-Pentano	0,1991 ÷ 0,2008	0,1999	0,26	0,2966 ÷ 0,301	0,2994	0,45
iso-Pentano	0,2987 ÷ 0,3011	0,3002	0,25	0,1983 ÷ 0,2011	0,1995	0,40

- *Valore assegnato: valore certificato della singola bombola (CRM)*
- *Scarto tipo assegnato:*
 - *per l'analisi composizionale: calcolato sulla base dei dati storici della prova*
 - *per contenuto di carbonio e PCI: EN 15984:2022*



- La Riproducibilità del PT per entrambi i parametri è sempre ampiamente inferiore a quella del metodo di prova
- I dati a partire dal 2019-2020 sono stati elaborati mediante analisi robusta per poter effettuare un confronto con i cicli precedenti



	Codice Laboratorio	Idrogeno	Azoto	Monossido di carbonio	Metano	Etano	Etene	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	n-Pentano	iso-Pentano
GRAF 18	3258	-1,09	-0,29	-0,22	1,13	0,55	0,34	0,62	0,32	0,41	0,28	0,11	0,09	0,19
	0065	-5,39	-4,78	-9,06	0,04	9,77	11,84	1,76	9,45	-0,20	-0,83	-0,16	-1,72	-1,04
	9475	1,47	0,43	-3,08	0,27	-0,46	-0,89	-1,86	-0,66	32,83	-25,67	-0,34	-0,01	-0,36
	3376	1,20	0,26	-7,23	1,57	-1,10	-0,57	-1,97	2,02	-0,88	-2,12	1,54	-0,66	-0,80
	0713	-0,27	2,19	-1,03	-0,11	0,56	-0,39	-0,37	-0,40	-0,20	-0,35	-0,12	0,02	0,07
	0823	-0,78	0,24	0,41	0,31	0,20	-0,11	0,45	0,52	-0,07	1,51	0,07	0,02	-0,06
	4624	-0,27	0,35	-0,17	-0,59	-0,04	0,98	0,67	-0,32	-0,06	0,20	1,20	-0,03	-0,04
	1910	0,54	0,26	2,48	-1,02	0,78	-0,82	-0,86	0,06	-0,31	-0,18	0,17	0,03	0,00
	1591	2,02	-0,05	-1,34	0,60	-0,54	-2,01	-1,28	-1,30	-1,99	-1,82	-2,52	-1,17	-1,57
	1195	0,23	-0,31	0,10	-0,03	0,05	-0,93	-0,26	0,58	0,03	0,25	0,42	-0,03	-0,01
	5804	2,82	0,04	-2,47	-1,71	-0,95	-0,98	-0,96	-0,52	-0,64	-1,18	-0,70	-0,01	0,01
	6167	-1,75	1,17	-1,01	1,52	1,38	0,23	0,48	0,12	0,04	0,05	0,09	0,01	-0,05
	4108	-0,27	0,34	-0,20	-0,02	0,32	0,44	0,21	0,09	-0,03	-0,25	-0,28	0,05	-0,05
2326	-0,23	0,20	0,08	-0,34	0,42	0,71	-0,10	0,20	-0,11	0,23	0,02	-0,05	-0,05	
GRAF 19	4967	-2,17	-9,41	-16,64	5,38	-0,75	2,66	6,16	15,17	0,66	0,40	0,48	-1,10	-0,62
	1227	0,72	-0,04	-1,97	1,06	1,33	-2,35	-2,05	-0,02	-0,96	-0,66	0,23	-0,42	-0,44
	9584	-3,52	1,23	-1,39	-0,74	-0,12	-1,23	4,16	2,97	7,90	0,53	8,15	4,86	3,07
	8459	-0,54	-0,03	0,25	0,00	0,31	0,37	0,36	0,25	0,18	0,30	0,27	0,14	0,08
	4574	1,04	1,24	-0,05	-1,12	-0,54	-0,52	-0,17	0,08	0,00	0,78	-0,26	0,01	0,01
	1246	-1,36	0,74	0,13	-0,27	0,54	1,32	1,56	-0,30	0,60	0,09	1,30	0,50	0,03
	7882	-1,13	0,74	-0,52	-0,32	1,90	0,09	0,69	0,65	0,78	0,70	0,29	0,18	0,10
	5770	3,30	1,16	1,17	-0,91	-0,92	-1,91	-1,73	-1,65	-3,93	-2,35	-3,10	-2,67	-1,72
	6100	0,36	0,02	-0,05	0,69	-1,10	-0,52	-0,69	-0,48	-0,66	-0,51	0,61	0,62	0,03
	0927	2,12	0,39	-0,71	-0,90	-0,84	-0,52	-0,72	-0,30	-1,11	-0,93	-0,70	-0,52	0,04
	9514	0,54	-0,47	-0,20	-0,05	0,16	0,00	-0,09	-0,15	-1,11	-0,19	-0,29	-0,51	0,03
	7518	-2,80	0,40	6,79	0,59	0,59	0,52	0,47	0,05	-1,18	-0,62	0,14	0,51	-0,07
	6392	0,50	0,91	-0,03	-0,21	-1,41	-0,16	0,22	0,15	-0,03	0,12	0,16	0,08	-0,01
2439	0,99	0,60	-0,19	0,00	-1,64	-0,84	-0,35	0,01	-0,28	0,00	0,08	-0,05	-0,01	

UNI EN 15984:2022 contiene un annesso informativo contenente i dati di precisione relativi alla composizione

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

Component	Repeatability	Reproducibility	Applicable range (mol/100 mol)
Hydrogen	$r = 0,002\ 0 * (X + 34,556\ 0)$	$R = 0,0174 * (X + 34,5560)$	3,60-4,60
Oxygen	$r = 0,040\ 0 * (X + 0,357\ 0)$	$R = 0,2270 * (X + 0,3570)$	0,20-2,30
Nitrogen	$r = 0,002\ 7 * (X + 30,994\ 0)$	$R = 0,0173 * (X + 30,9940)$	5,00-57,00
Carbon Monoxide	$r = 0,013\ 6 * (X + 0,174\ 0)$	$R = 0,2360 * (X + 0,1740)$	0,50-3,10
Carbon Dioxide	$r = 0,004\ 0 * (X + 2,935\ 0)$	$R = 0,0299 * (X + 2,9350)$	0,40-10,00
1,3-Butadiene	$r = 0,004\ 6 * (X + 0,740\ 0)$	$R = 0,0229 * (X + 0,7400)$	0,03-3,00
1-Butene	$r = 0,0126 * (X + -0,0030)$	$R = 0,1057 * (X + -0,0030)$	0,50-2,00
2-Methylbutane	$r = 0,0403 * (X + -0,1530)$	$R = 0,4139 * (X + -0,1530)$	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

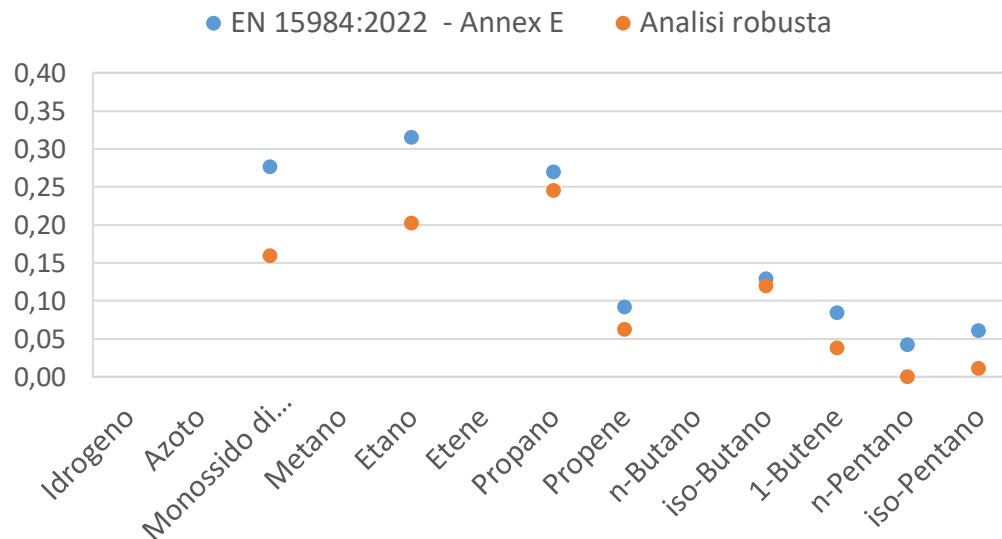
Per confrontare i dati della prova con quelli dell'annesso della norma:

1. Le aliquote vengono considerate tutte "uguali"
2. Calcolo della R_{prova} con analisi robusta
3. Selezione dei parametri per i quali (range di applicabilità dell'annesso) è possibile calcolare la R_{metodo}
4. Confronto tra le due R

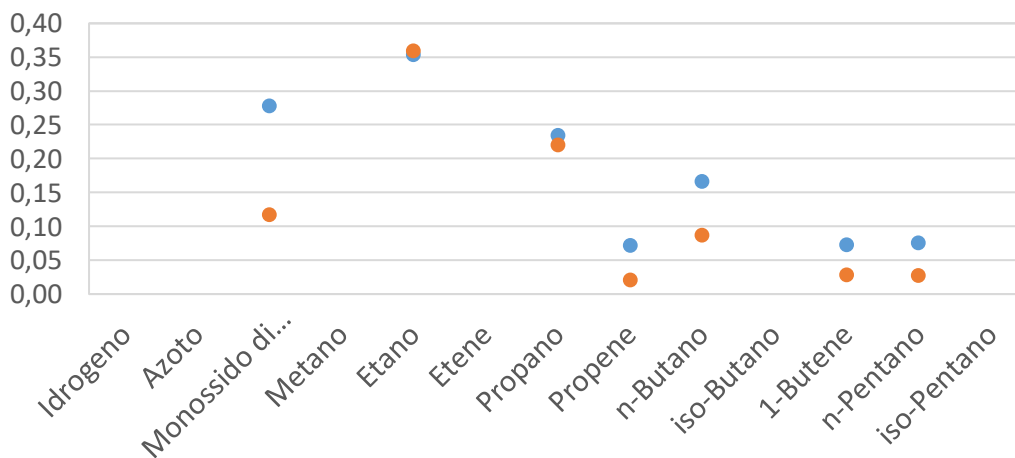
R_{prova} è sempre $\leq R_{metodo}$

Reproducibility

GRAF 18



GRAF 19



GRAF-1 → GRAF-13

preparazione aliquota da bombola madre

σ_{pt} prova = scarto tipo robusto

σ_{pt} target = σ_{pt} prova

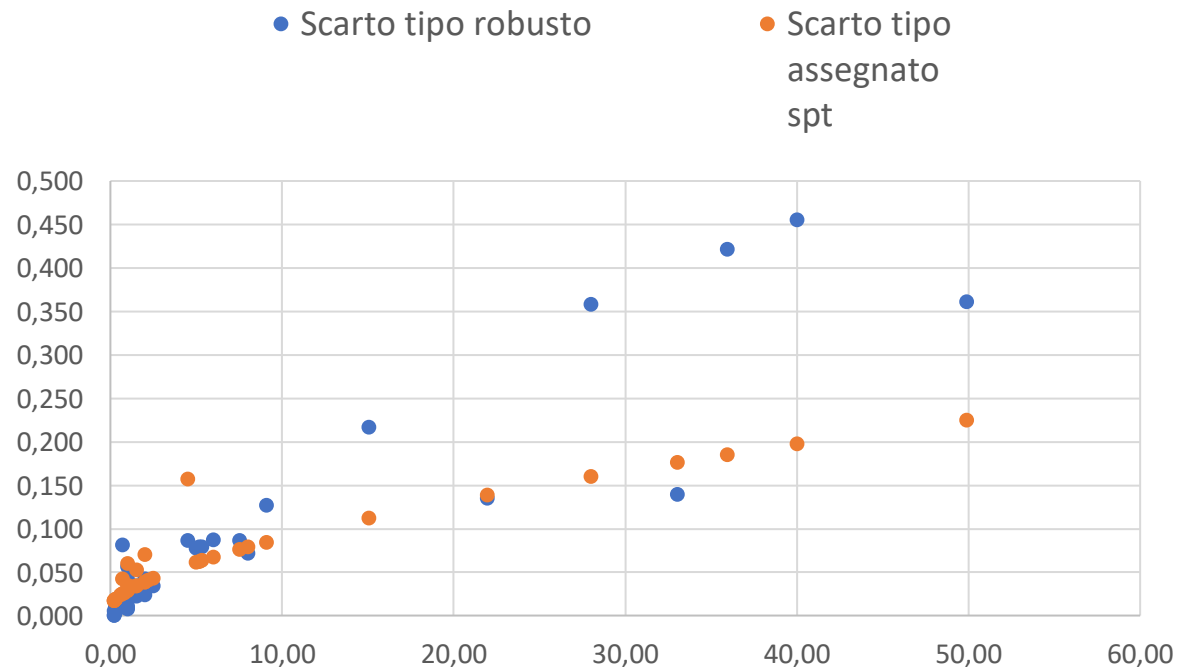
Dalla GRAF-14

preparazione aliquote singolarmente

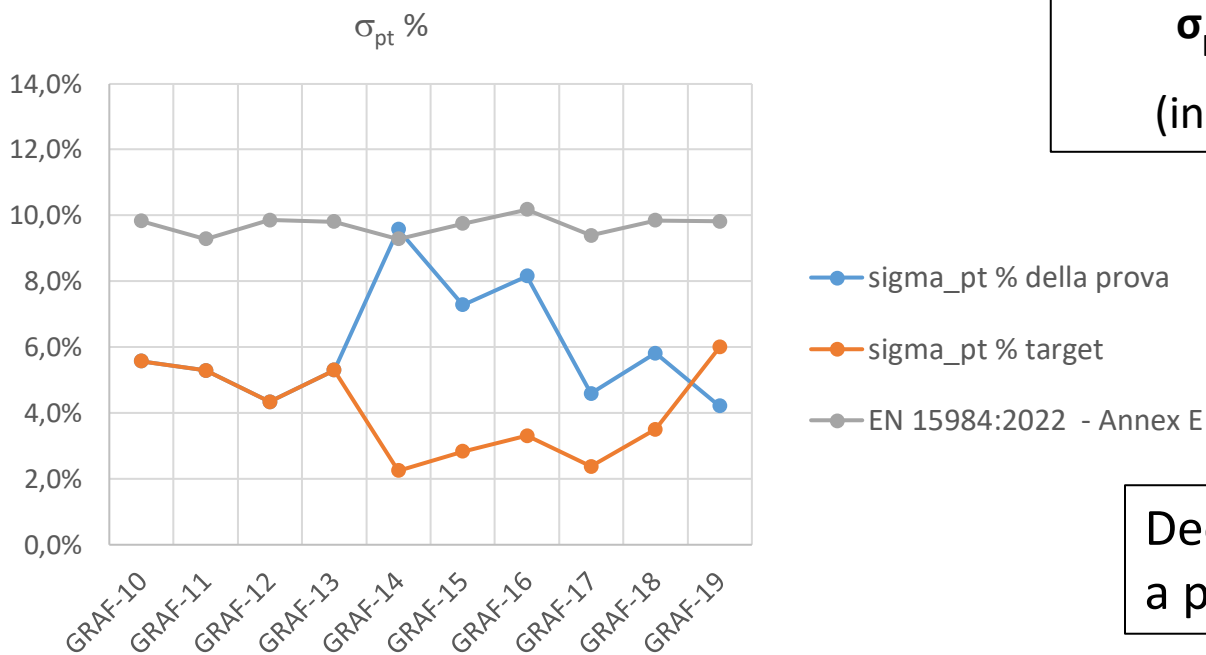
σ_{pt} prova = scarto tipo robusto (*si assume che le bombole siano tutte "uguali"*)

σ_{pt} target = *calcolato sulla base dei dati storici della prova*

Ultimi tre cicli



CO, (range **0,79 - 1,54 %mol**)



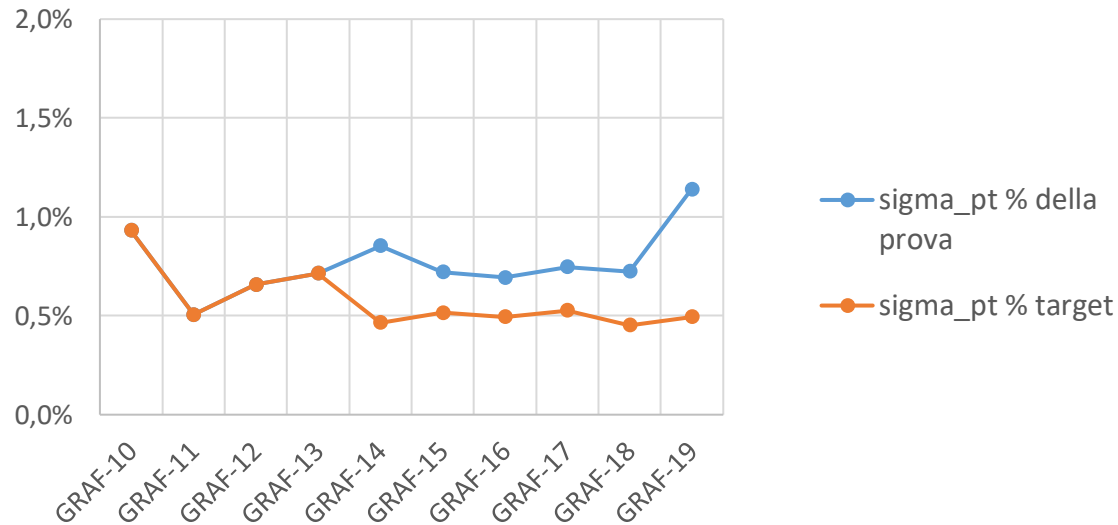
σ_{pt} % target non raggiungibile
(in linea con i risultati DIN-FAM)



**Decisione di passare al 6,0 %
a partire dalla GRAF-19**

H2, (range **34,2 – 54,9 %mol**)

σ_{pt} %

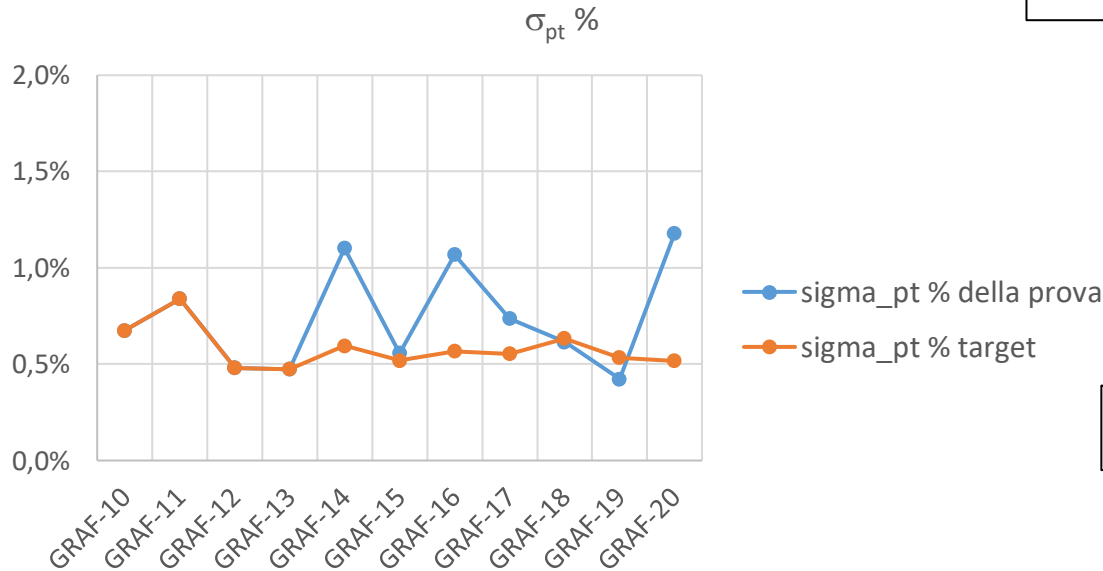


σ_{pt} % target non raggiungibile



Da rivedere per il 2023

CH₄, (range 19,8 – 35,7 %mol)



σ_{pt} % target non raggiungibile in alcuni cicli



Da approfondire per il 2023



Prova Interlaboratorio PGPL 2021

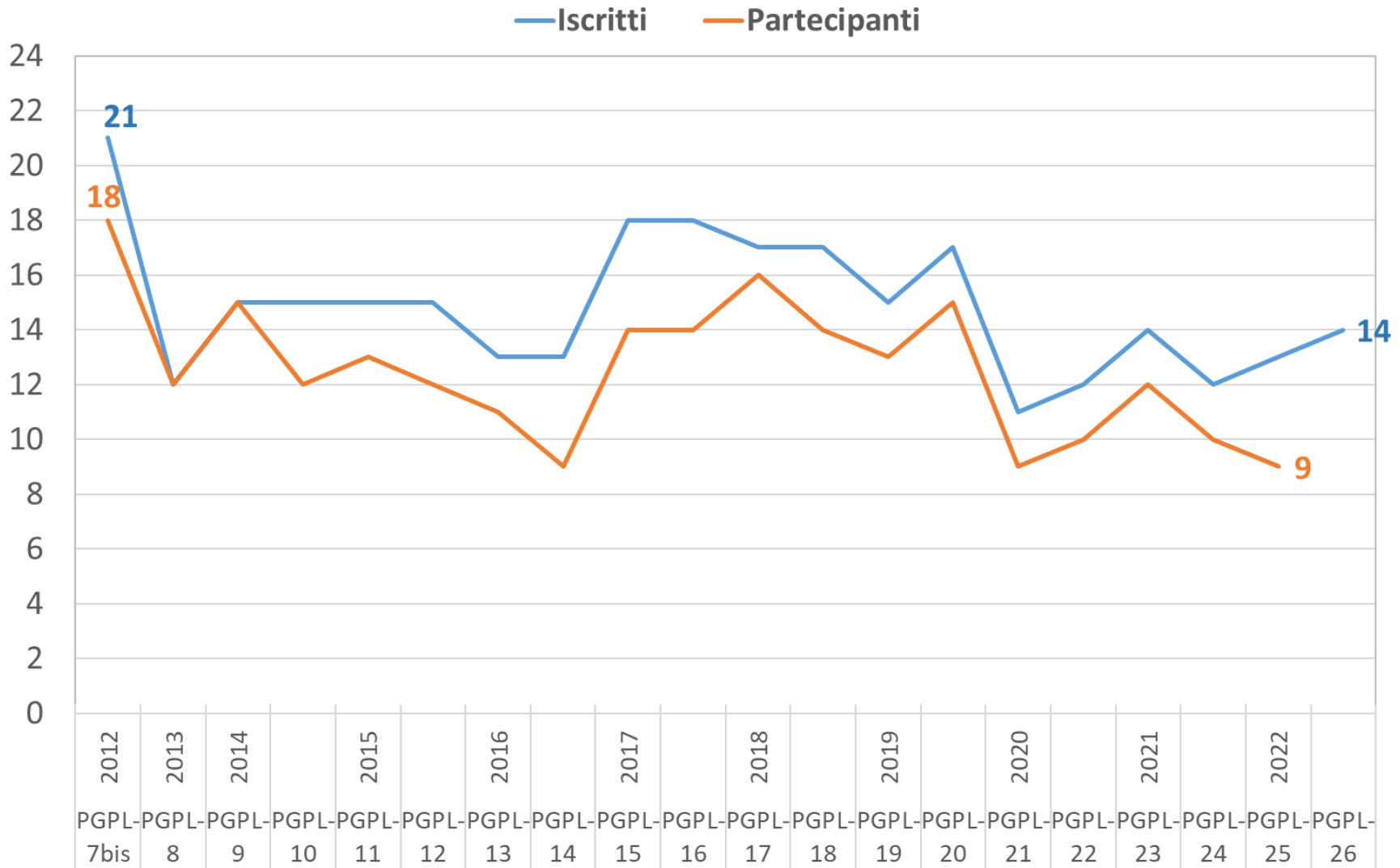
Materiale

- Miscela sintetica di gas che simula un GPL
- 7 componenti: Propano, Propene, n-Butano, iso-Butano, 1-Butene, 1,3-Butadiene, n-Pentano
- Miscela sintetica “Gas Campione Standard” in fase liquida. Composizione fissata per via gravimetrica secondo la norma ISO 6142 e verificata analiticamente con opportune miscele gassose di riferimento secondo la norma ISO 6143.



Parametri

- Composizione e zolfo (dal 2022 solo composizione)



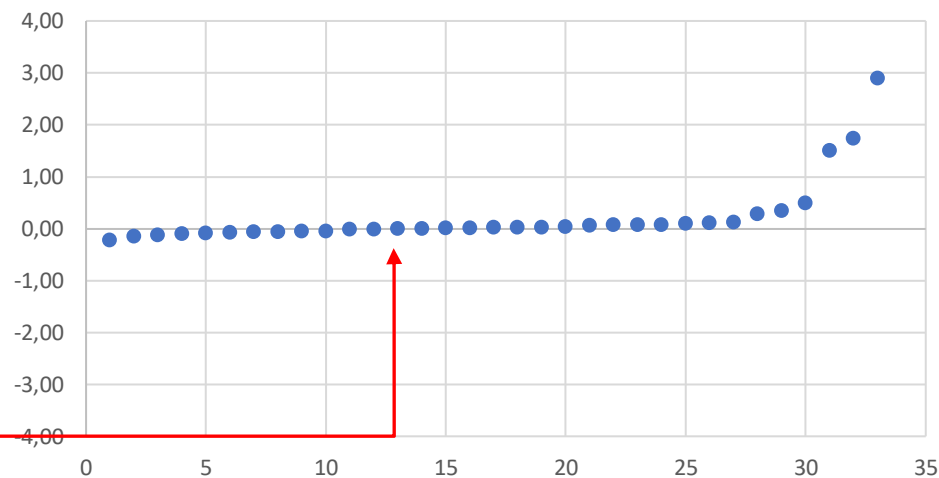
Modifica del target prestazionale

Prospetto V - Ripetibilità e riproducibilità

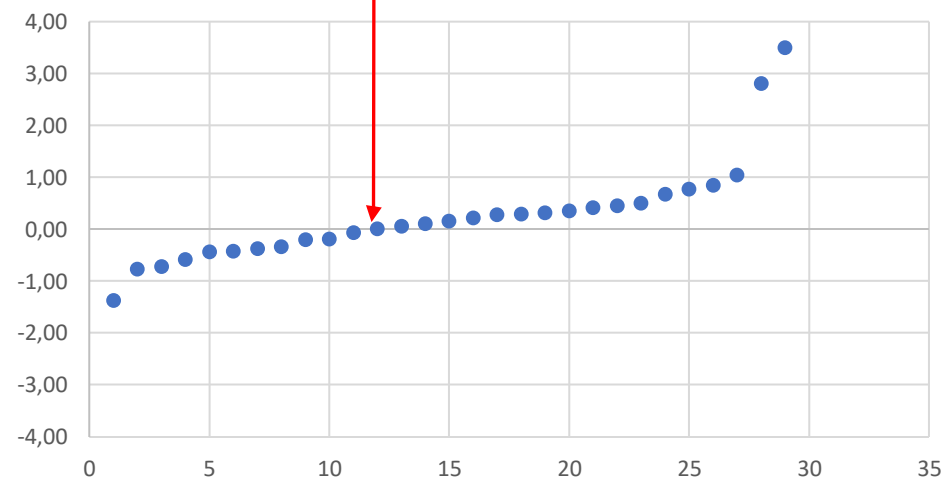
Condizioni di esercizio	Prodotti e componenti	Ripetibilità	Riproducibilità
Iniezione in fase gassosa con rivelatore a conducibilità termica o a ionizzazione di fiamma e diversi tipi di colonna che soddisfano le prestazioni di risoluzione (vedere 6.3.3)	Propano commerciale Tutti i componenti	0,25	1
	Butano commerciale Tutti i componenti	0,25	2
Iniezione in fase liquida con rivelatore a conducibilità termica e colonne descritte nel metodo [vedere 6.3.1.1 a) e 6.3.1.1 b)]	Propano commerciale Concentrazioni dei componenti: ≥ 0,1% e < 1% ≥ 0,1% e < 5% ≥ 5%	0,05 0,20 0,5	0,20 0,50 1
	Butano commerciale Concentrazioni dei componenti: < 25% ≥ 25%	0,5 0,5	1 1,5

A partire dalla PGPL-23 (2021)

Z' score - Propene

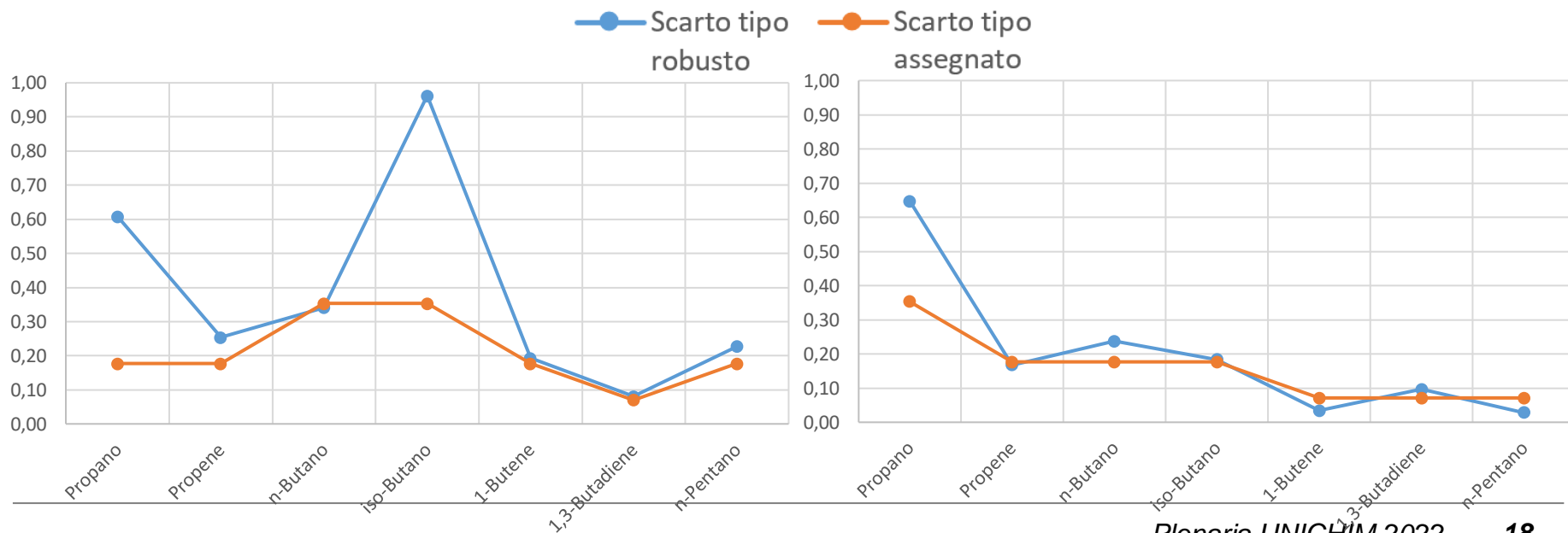


Z' score - Propene



PGPL 23			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	3,81 - 4,05	3,89	1,55
Propene	1,46 - 1,57	1,50	1,58
n-Butano	9 - 9,23	9,13	0,66
iso-Butano	79,16 - 79,52	79,38	0,12
1-Butene	3,89 - 4	3,93	0,65
1,3-Butadiene	0,87 - 0,94	0,91	1,96
n-Pentano	1,26 - 1,27	1,26	0,18
Zolfo	20,44 - 21,02	20,69	0,80

PGPL 24			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	87,4 - 87,6	87,5	0,05
Propene	4,66 - 4,76	4,72	0,78
n-Butano	2,549 - 2,673	2,603	1,52
iso-Butano	3,217 - 3,361	3,260	1,58
1-Butene	0,934 - 0,94	0,937	0,16
1,3-Butadiene	0,57 - 0,585	0,581	0,70
n-Pentano	0,4011 - 0,4025	0,4018	0,11
Zolfo	27,63 - 28,6	28,32	1,00





PGPL 23

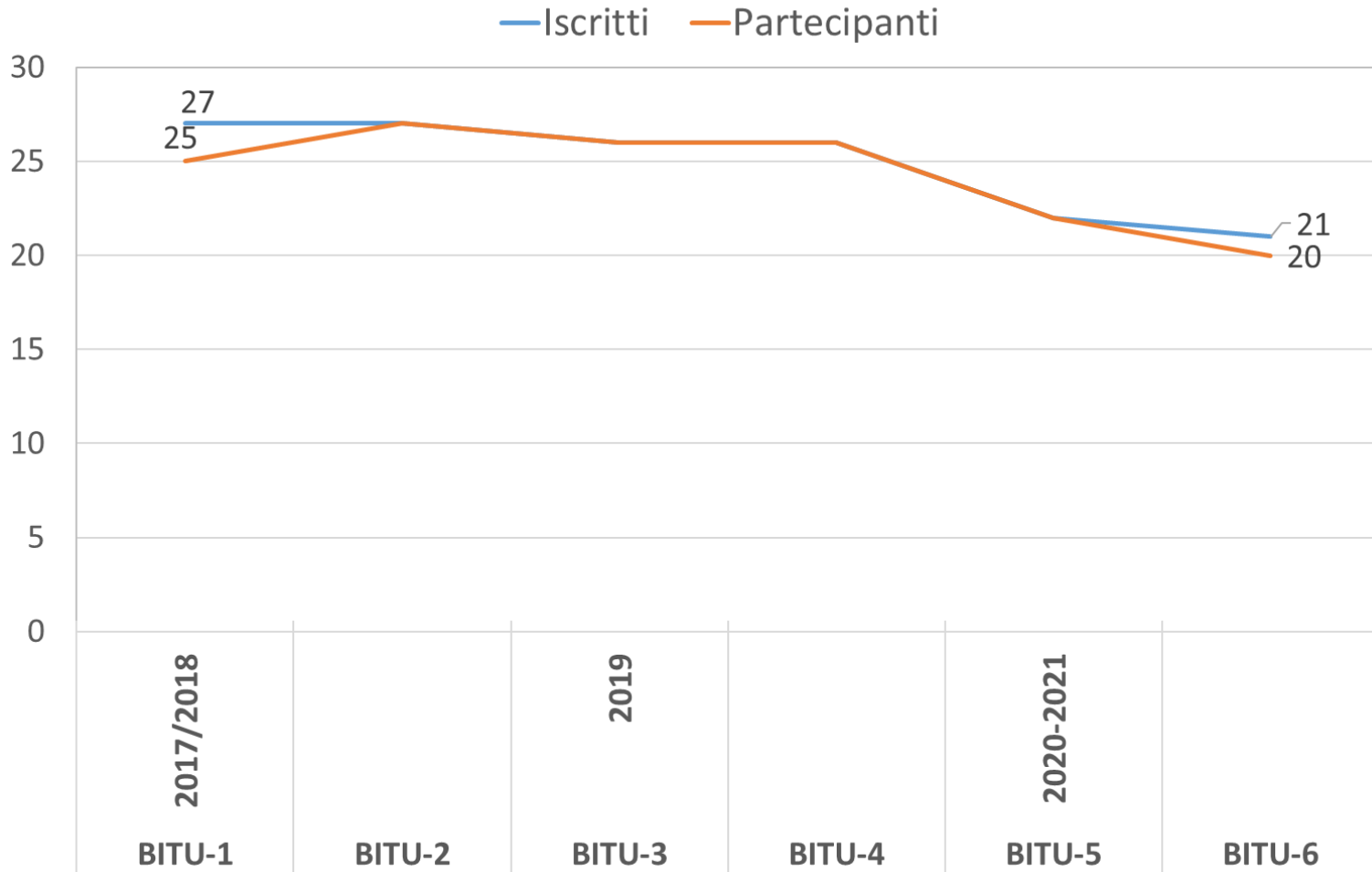
Codice	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	1,3-Butadiene	n-Pentano	Zolfo
0182	4,57	2,14	-0,60	-1,77	0,68	0,37	-1,11	25,66
8845	0,06	-0,10	0,14	-0,43	0,68	0,67	0,12	
6804	6,93	2,39	-0,25	-2,84			-1,82	
6073	1,16	0,34	1,20	-1,66	0,65	0,48	0,15	
8706	9,49	2,90	0,10	-3,18	-0,75	-1,00	-2,03	
0743	0,72	0,38	-1,24	1,43	-1,02	-1,00	-1,41	
4113	1,43	-0,09	0,00	0,04	1,15	-2,53	-1,55	3,18
9325	0,22	-0,01	-0,09	0,02	-0,25	-0,08	0,21	
6682	0,05	-0,34	-0,39	-0,38	1,67	-0,44	0,65	
4311	0,61	-0,06	0,46	-0,53	-0,10	-0,08	0,23	
1613	2,76	1,01	2,16	-4,21	3,79	0,71	0,21	
9941	7,47	3,03	-1,24	-2,05	-0,23	-0,74	-2,77	

PGPL 24

Codice	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	1,3-Butadiene	n-Pentano	Zolfo
3483	-0,07	0,16	0,02	0,20	0,32	0,21	-0,02	
0172	1,17	2,26	-1,78	-3,15	-4,54	-3,88	-0,44	
0931	-0,14	0,16	0,01	0,11	0,60	0,22	0,26	
2825	-0,18	0,58	0,10	0,92	-0,10	-0,60	-0,45	
9808	-0,21	-0,26	0,67	1,49	0,60	-1,25	-0,30	-2,75
4413	-0,42	0,73	0,71	-0,14	0,90	0,24	-0,03	-7,38
1661	0,14	-0,73	-0,33	0,28	0,14	0,39	0,25	
6841	-0,29	0,32	0,62	0,39	0,17	0,15	0,11	
7641	-0,85	0,53	1,47	1,59	1,43	1,21	-0,74	
1535	1,12	-2,68	-1,78	-0,63		-2,11	-2,42	-4,76



Prova Interlaboratorio Bitume 2021



Materiale

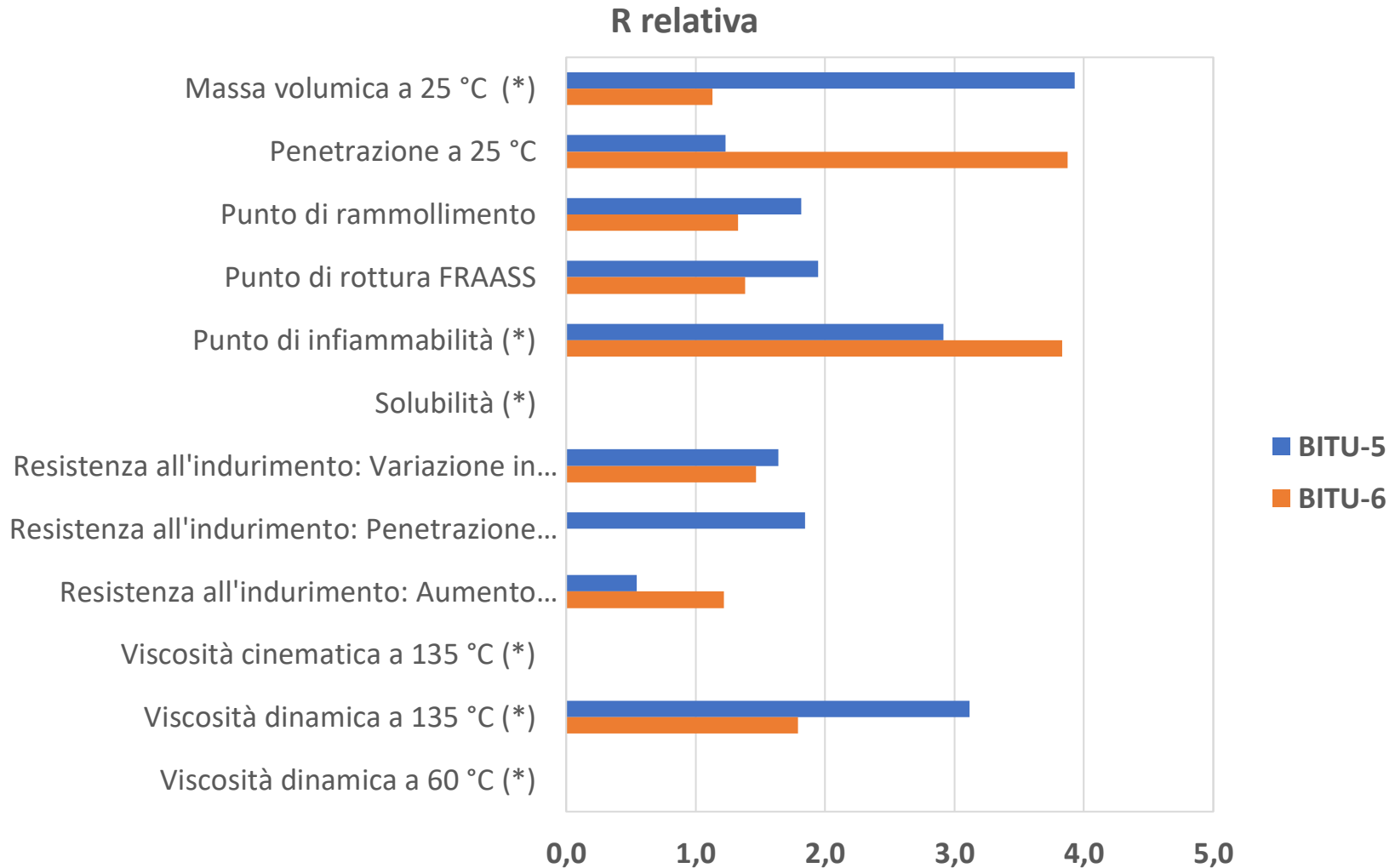
- Bitume stradale, EN 12591

Parametri accreditati

- Accreditamento a partire dalla BITU-5 (2021)
- Penetrazione a 25 °C, Punto di rammollimento, Punto di rottura FRAASS, Resistenza all'indurimento

Note

- E' possibile, se di interesse, distribuire anche il bitume modificato (EN 14023).





		Anno di attivazione	Accreditata
PETR	FUEL	1996	SI
	LUBE	2002	SI
	BITU	2017	SI
GAS	PGPL	2008	SI
	GRAF	2012	SI
	GASQ	2016	SI

<https://www.unichim.it/prove-interlaboratorio-elenco/>