



INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

**innovazione e ricerca**

Prove Interlaboratorio 2022

Gas di Raffineria (GAS-GRAF)  
GPL (GAS-PGPL)

---

Davide Faedo

## Materiale

- Materiale di riferimento certificati (CRM) in accordo alla norma ISO/IEC 17034
- Miscela sintetica di gas che simula un gas di raffineria
- 13 componenti: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, idrocarburi C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>



## Parametri

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

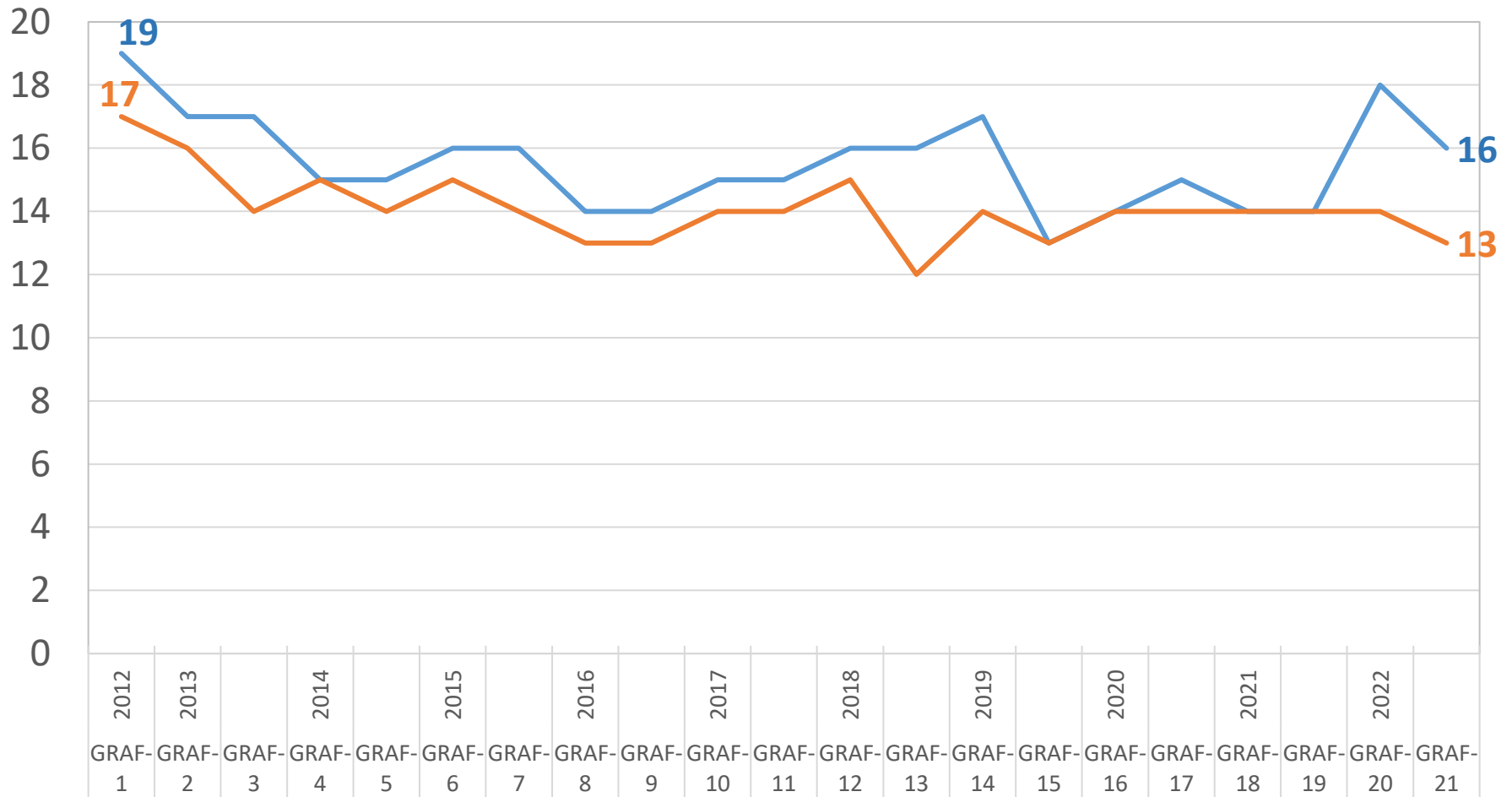
\*la UNI EN 15984:2022 contiene un annesso informativo contenente i dati di precisione relativi alla composizione



# Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

innovazione e ricerca ●

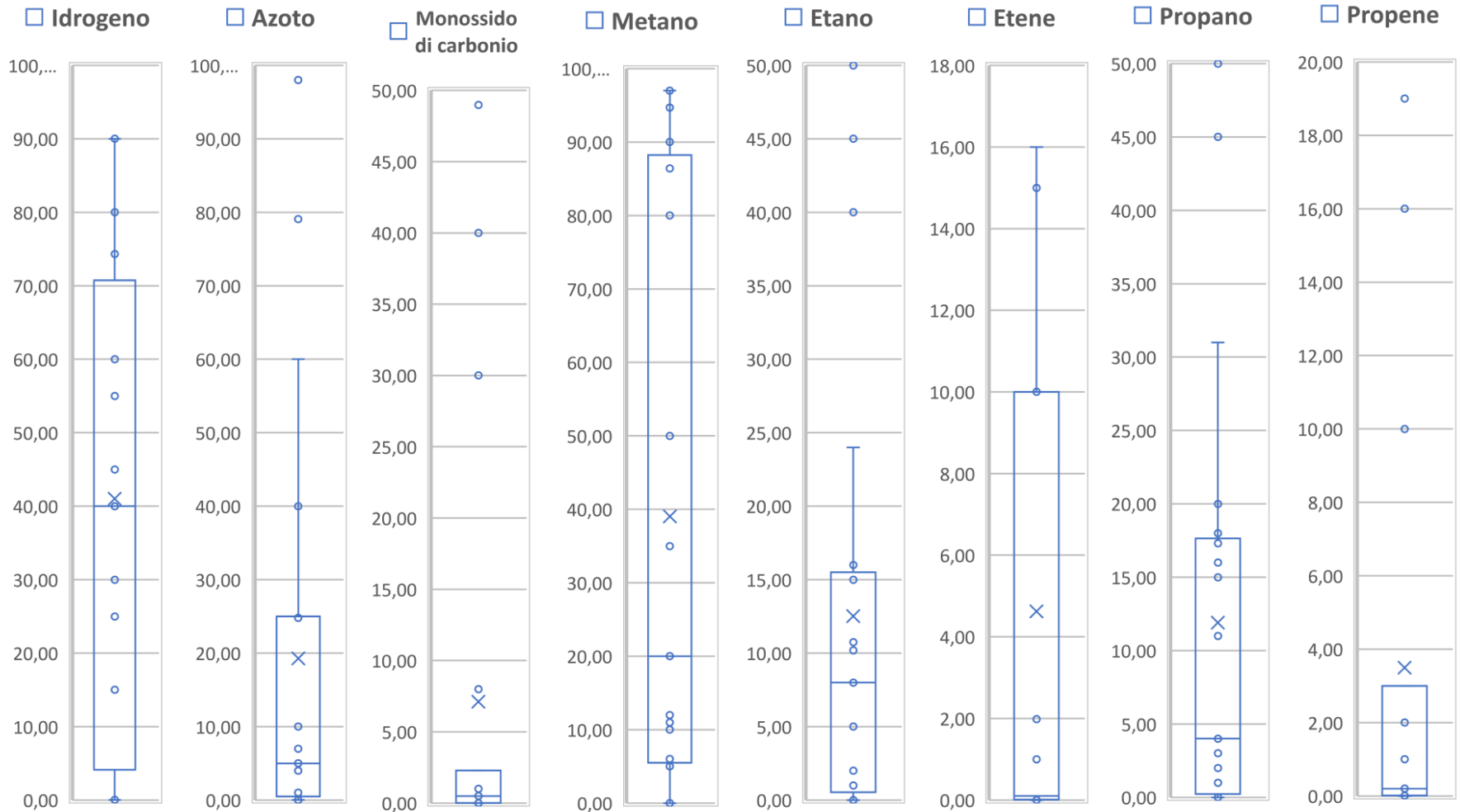
— Iscritti — Partecipanti



	GRAF 20		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	27,93 ÷ 28,09	<b>28,01</b>	0,13
Azoto	4,48 ÷ 4,51	<b>4,496</b>	0,15
Monossido di carbonio	0,6965 ÷ 0,7005	<b>0,6986</b>	0,14
Metano	35,84 ÷ 36,04	<b>35,94</b>	0,14
Etano	14,805 ÷ 15,259	<b>15,071</b>	0,67
Etene	2,485 ÷ 2,499	<b>2,492</b>	0,13
Propano	7,466 ÷ 7,549	<b>7,507</b>	0,31
Propene	1,486 ÷ 1,501	<b>1,494</b>	0,27
n-Butano	2,182 ÷ 2,206	<b>2,193</b>	0,32
iso-Butano	0,9921 ÷ 1,002	<b>0,997</b>	0,29
1-Butene	0,297 ÷ 0,3001	<b>0,2988</b>	0,31
n-Pentano	0,1978 ÷ 0,2009	<b>0,1995</b>	0,44
iso-Pentano	0,5946 ÷ 0,6014	<b>0,5987</b>	0,32

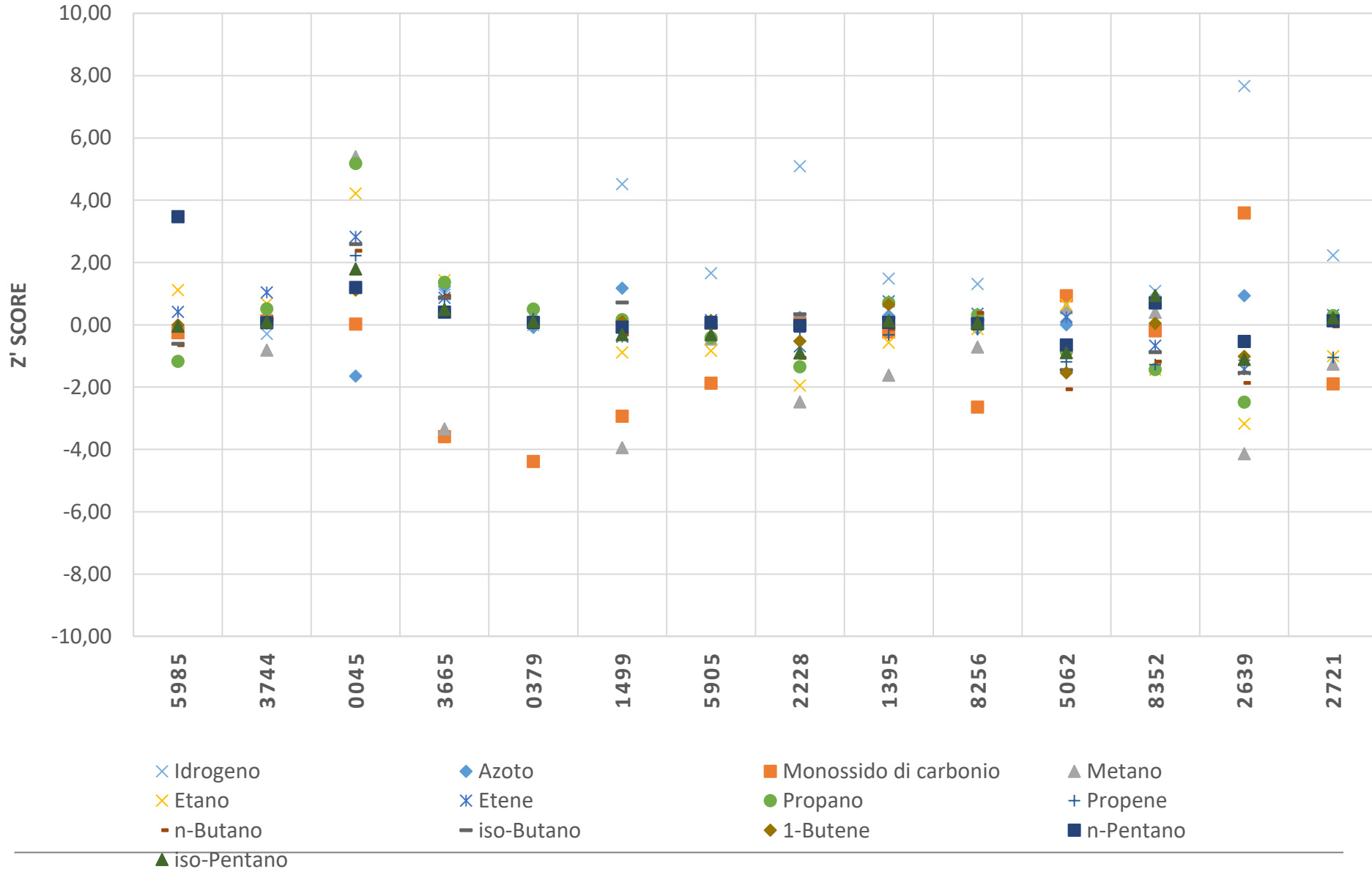
	GRAF 21		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
	45,72 ÷ 46,04	<b>45,92</b>	0,18
	2,499 ÷ 2,52	<b>2,510</b>	0,19
	1,1997 ÷ 1,208	<b>1,2047</b>	0,18
	27,65 ÷ 27,85	<b>27,77</b>	0,19
	6,435 ÷ 6,762	<b>6,551</b>	1,48
	5,464 ÷ 5,908	<b>5,611</b>	1,88
	4,459 ÷ 4,528	<b>4,488</b>	0,40
	0,9898 ÷ 1,0065	<b>0,9986</b>	0,38
	1,1895 ÷ 1,2085	<b>1,1976</b>	0,37
	2,176 ÷ 2,212	<b>2,195</b>	0,36
	0,9492 ÷ 0,964	<b>0,9554</b>	0,38
	0,3957 ÷ 0,403	<b>0,3991</b>	0,40
	0,1985 ÷ 0,202	<b>0,1998</b>	0,44

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



*L' esito del questionario è stato considerato per la formulazione delle miscele 2023*

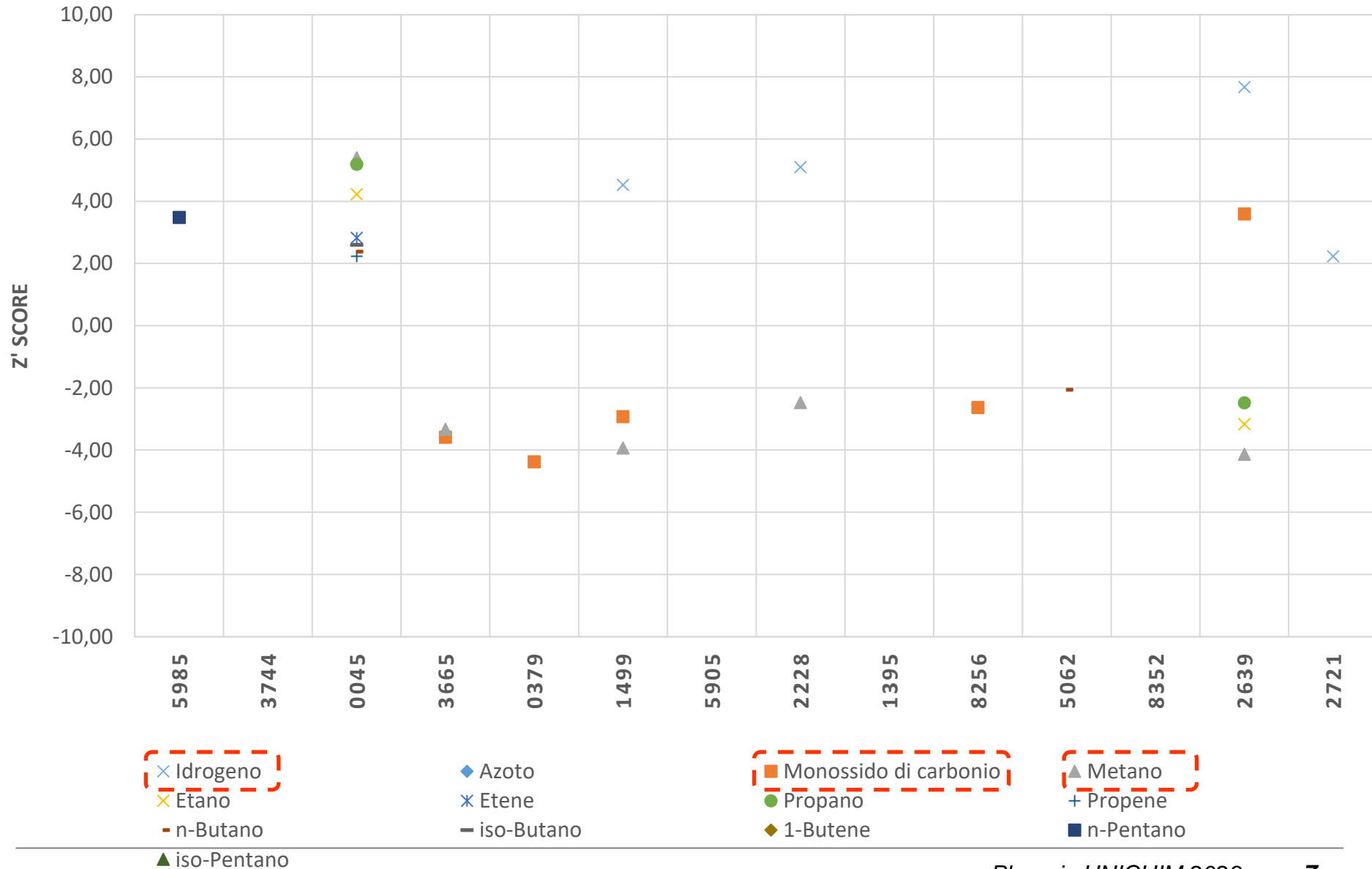
innovazione e ricerca ●





# GRAF 20 ASS(Z'-score) > 2

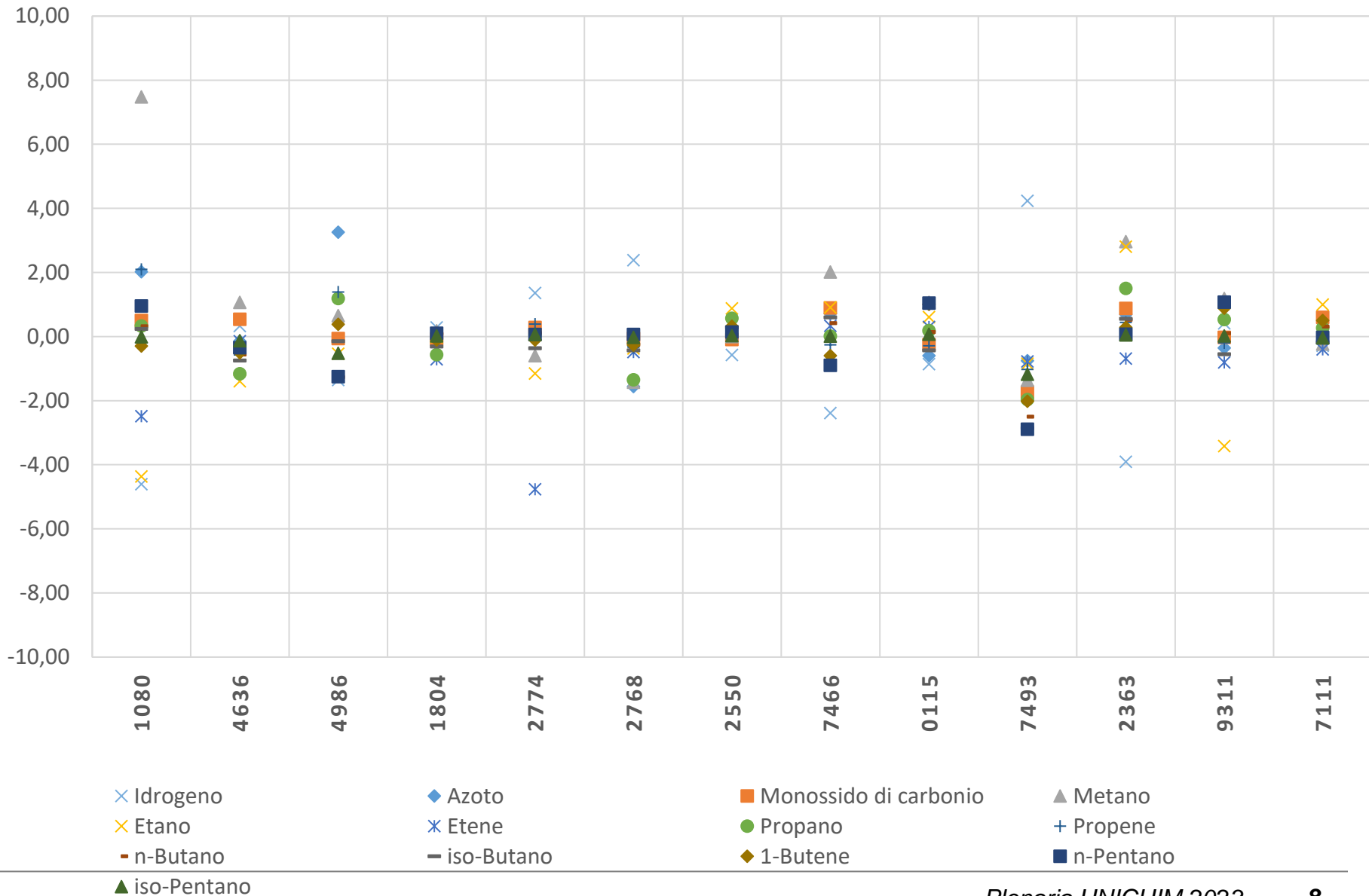
innovazione e ricerca ●





# GRAF 21 Z'-score

innovazione e ricerca ●

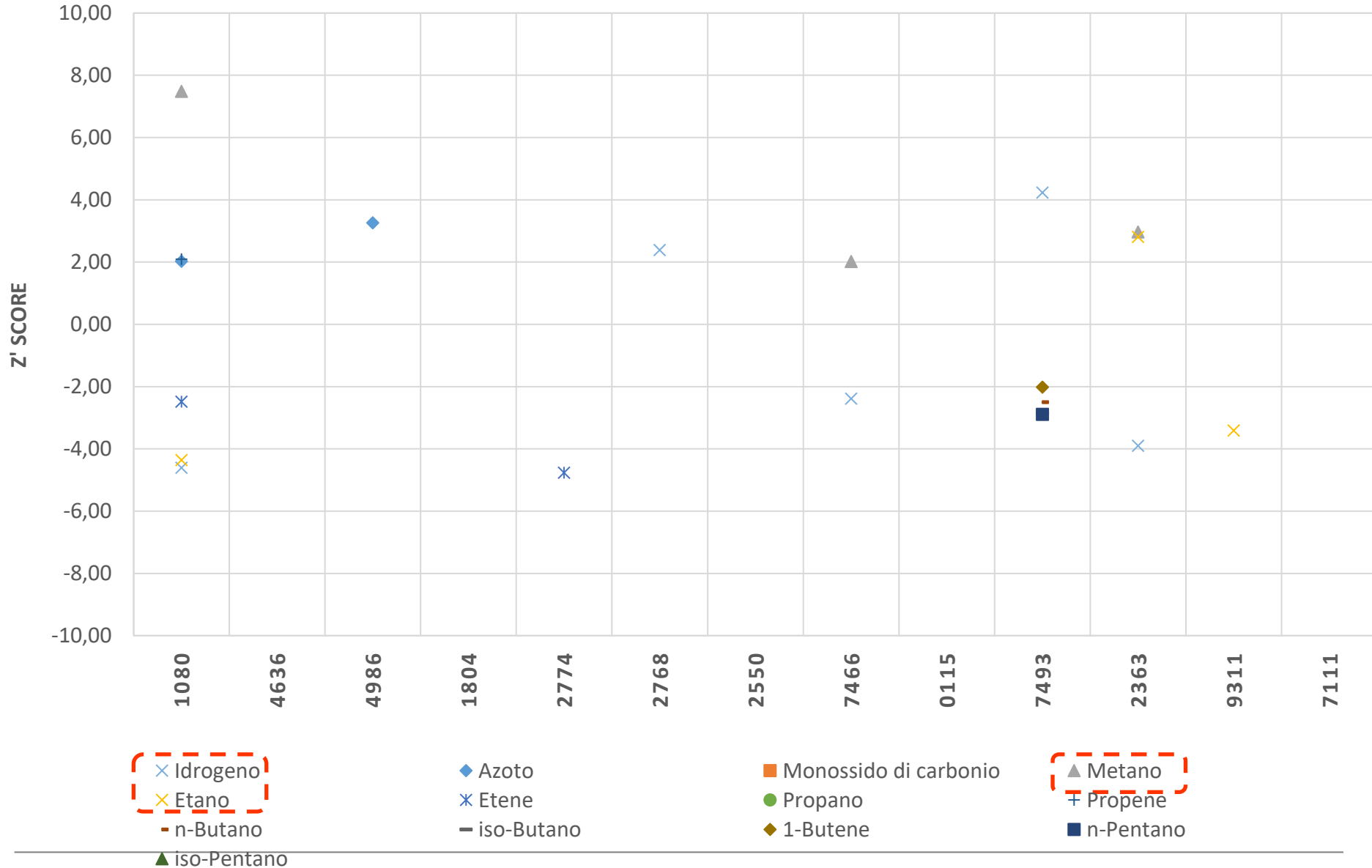






# GRAF 21 ASS(Z'-score) > 2

innovazione e ricerca ●



**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

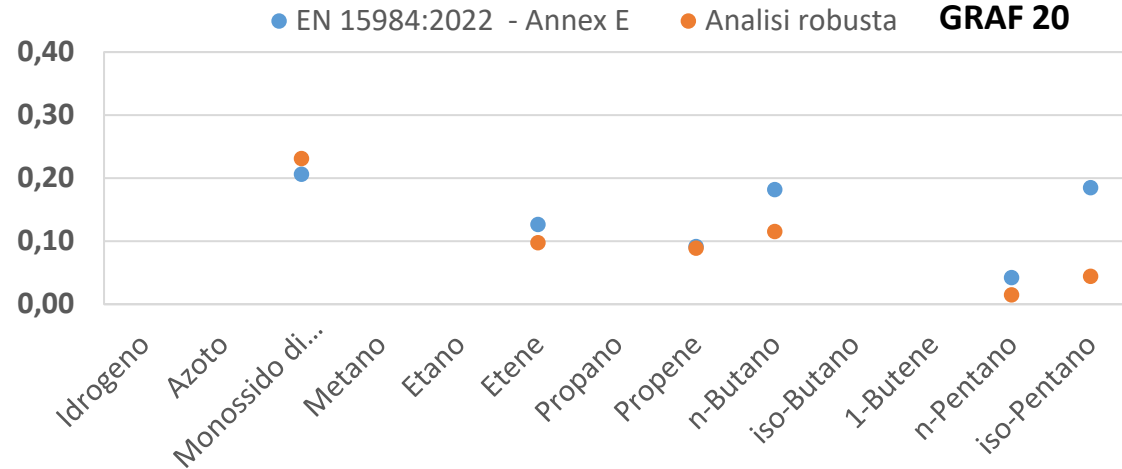


1. Le aliquote vengono considerate tutte "uguali"
2. Si esegue l'analisi robusta e si calcola la  $R_{prova}$
3. Selezione dei parametri per i quali (range di applicabilità) è possibile calcolare la  $R_{metodo}$
4. Confronto tra le due R

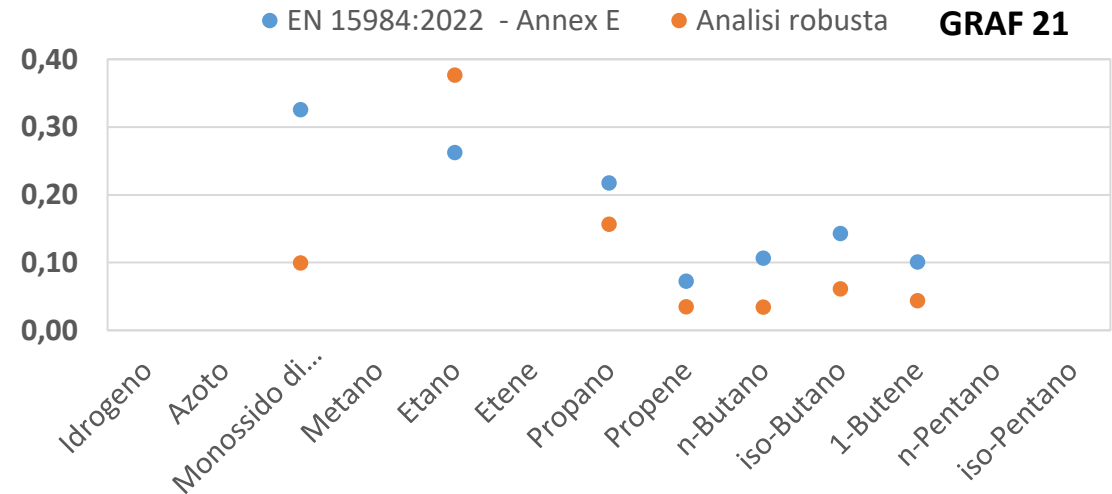
Nella > parte dei casi:

$$R_{prova} \leq R_{metodo}$$

## Reproducibility



## Reproducibility



innovazione e ricerca

## CO

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

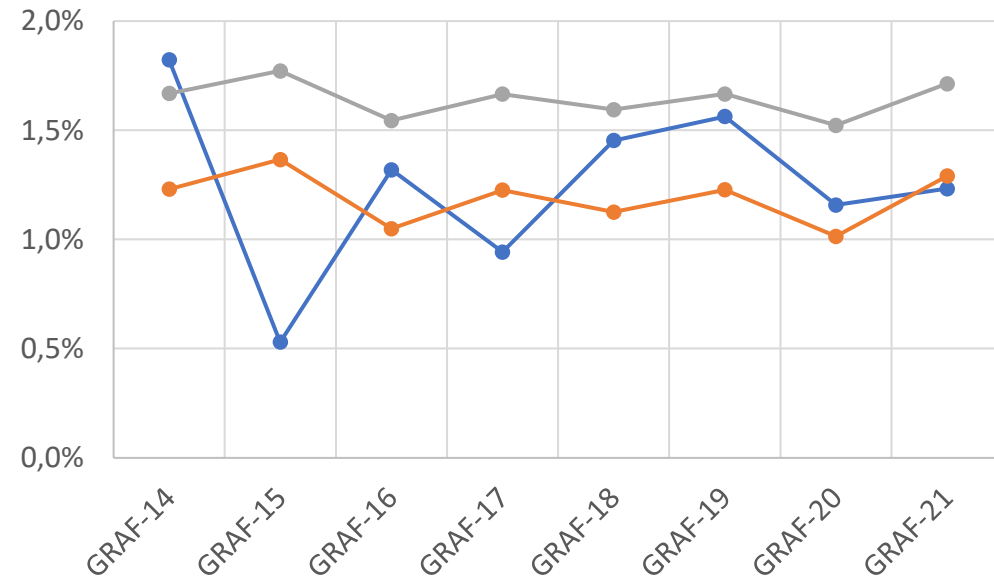
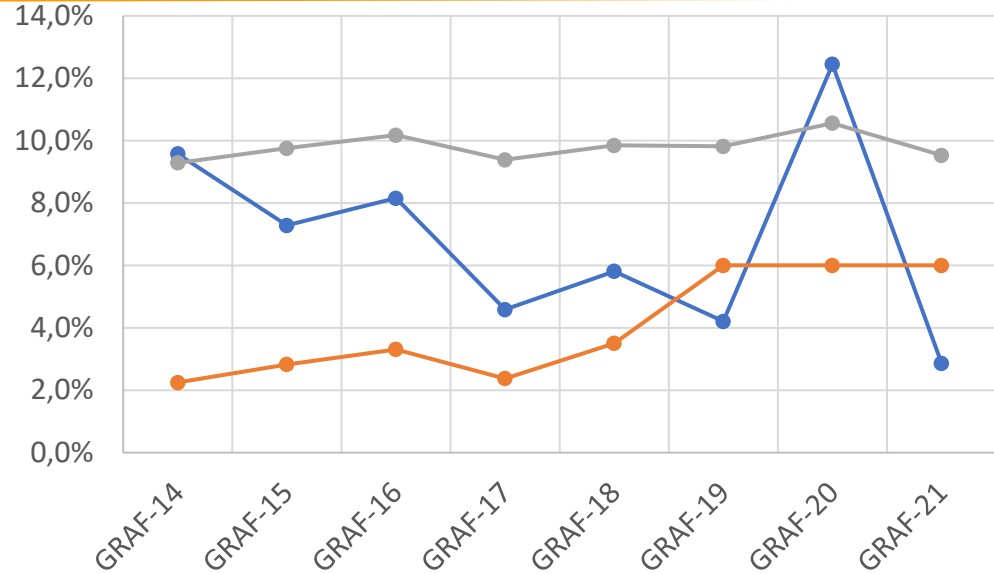
$\sigma_{pt}$  % prova = scarto tipo robusto %  
(assumendo che le bombole siano tutte uguali)

$\sigma_{pt}$  % target calcolato sulla base dei dati  
storici della prova

$\sigma_{pt}$  % EN 15984:2022 (annex E)

## Propano

(range 4,0 - 7,5 %mol)



## Metano

(range 19,8 - 35,7 %mol)

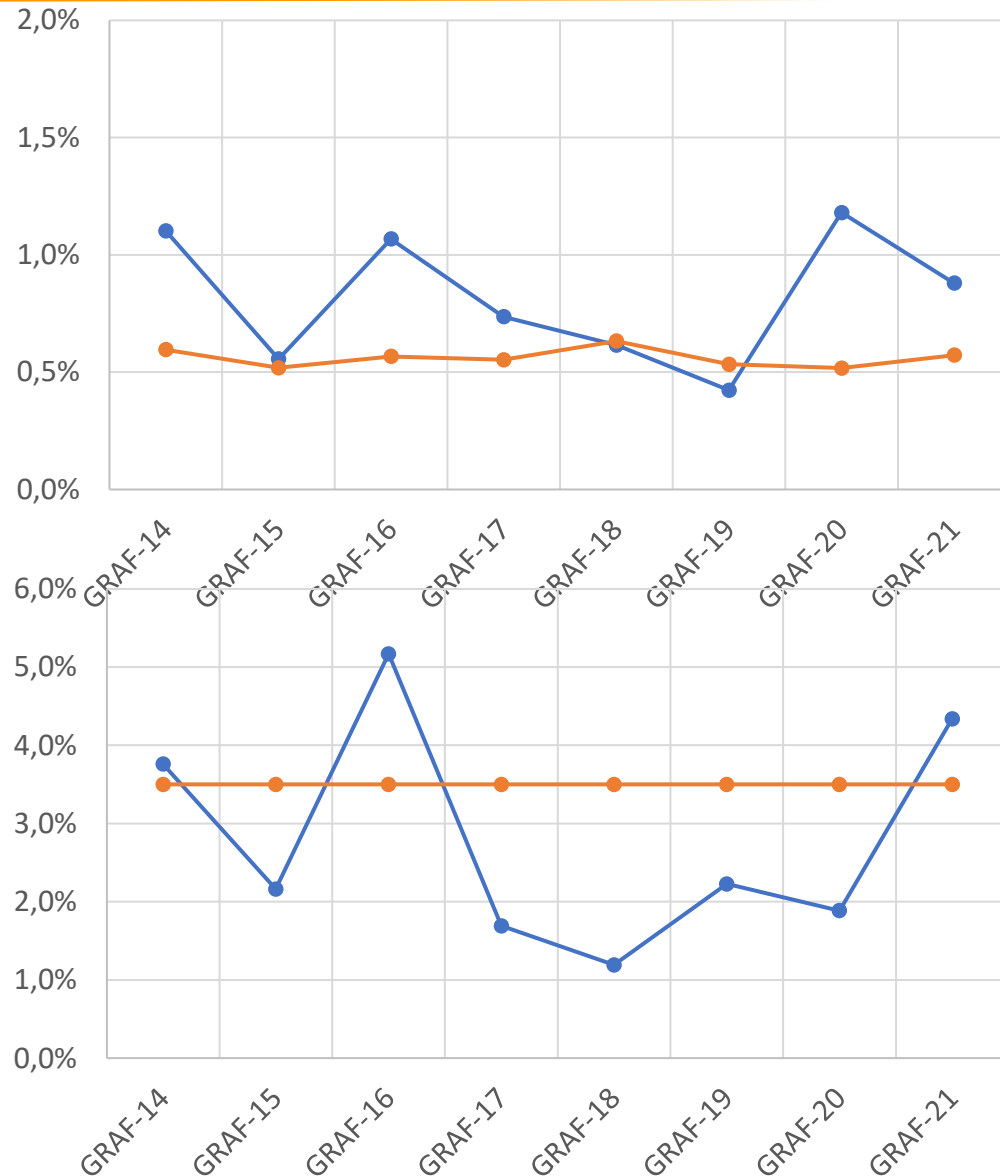
$\sigma_{pt}$  % prova = scarto tipo robusto %  
(assumendo che le bombole siano tutte uguali)

$\sigma_{pt}$  % target calcolato sulla base dei dati  
storici della prova

$\sigma_{pt}$  % EN 15984:2022 (annex E)

## Azoto

(range 1,5 - 5,0 %mol)



innovazione e ricerca

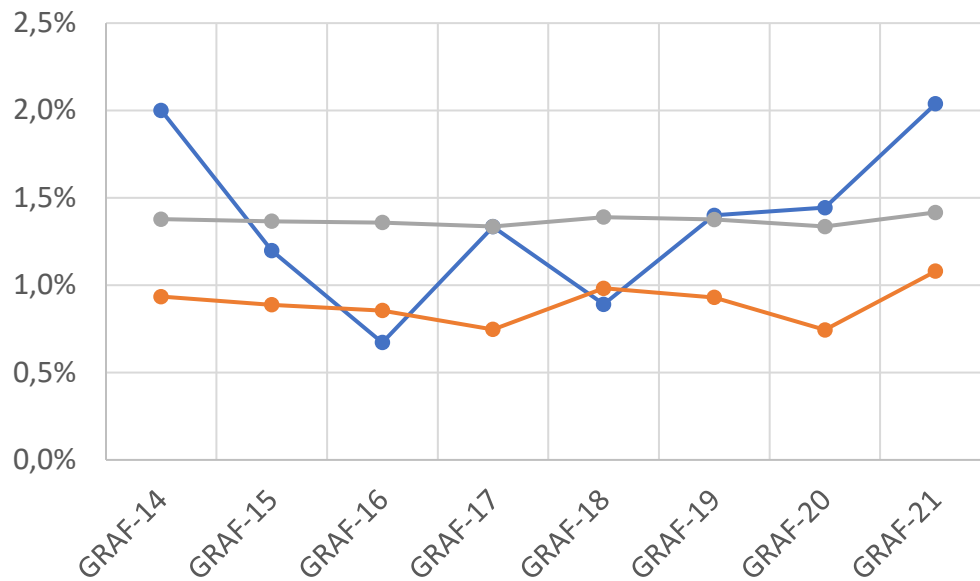
## Etano

(range 6,5 - 15,0 %mol)

$\sigma_{pt}$  % prova = scarto tipo robusto %  
(assumendo che le bombole siano tutte uguali)

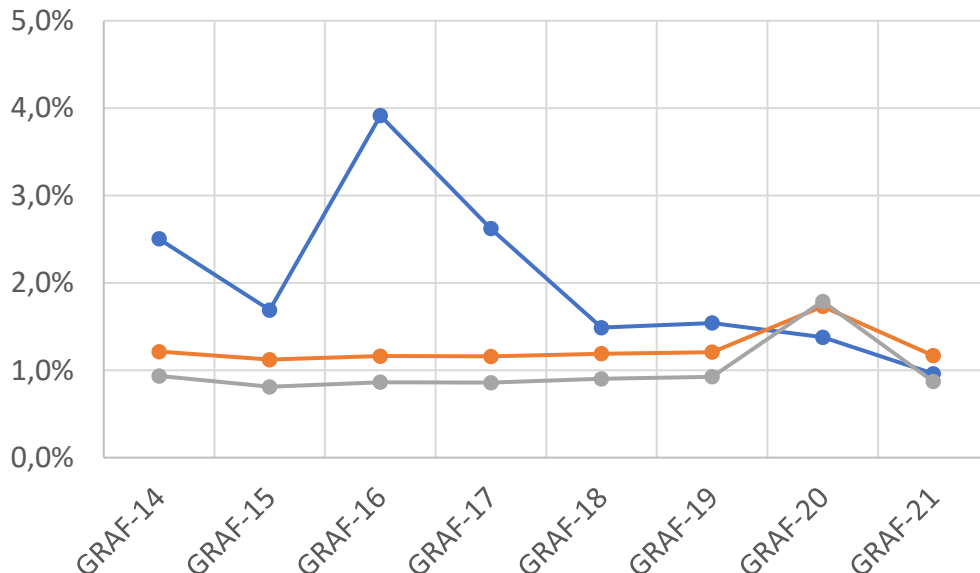
$\sigma_{pt}$  % target calcolato sulla base dei dati  
storici della prova

$\sigma_{pt}$  % EN 15984:2022 (annex E)



## Etene

(range 1,0 - 6,0 %mol)



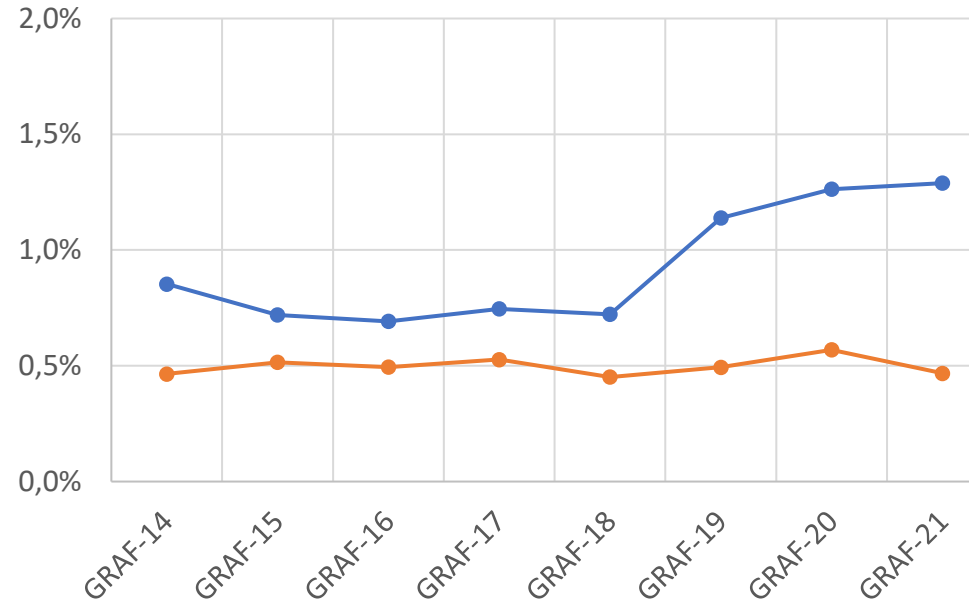
## H2

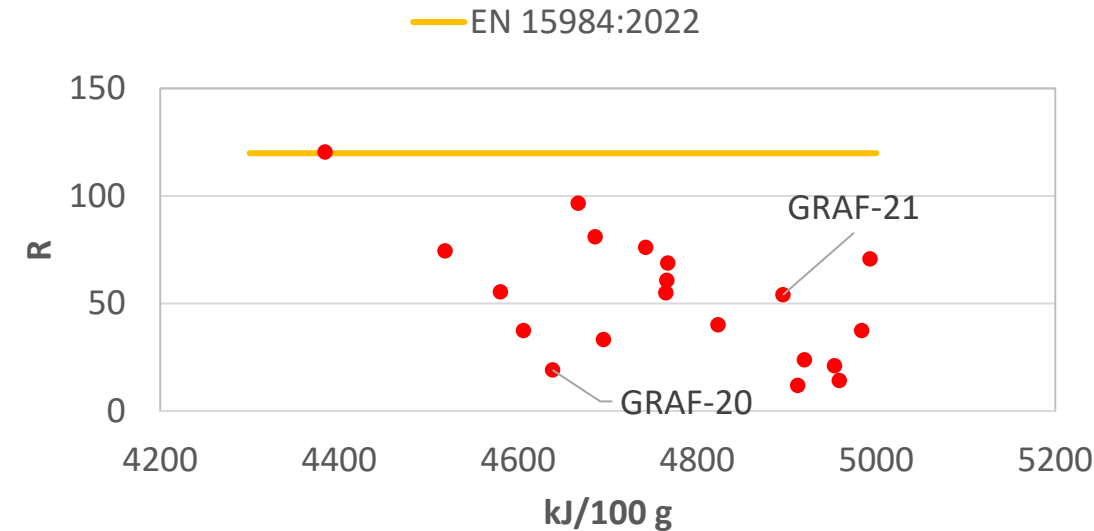
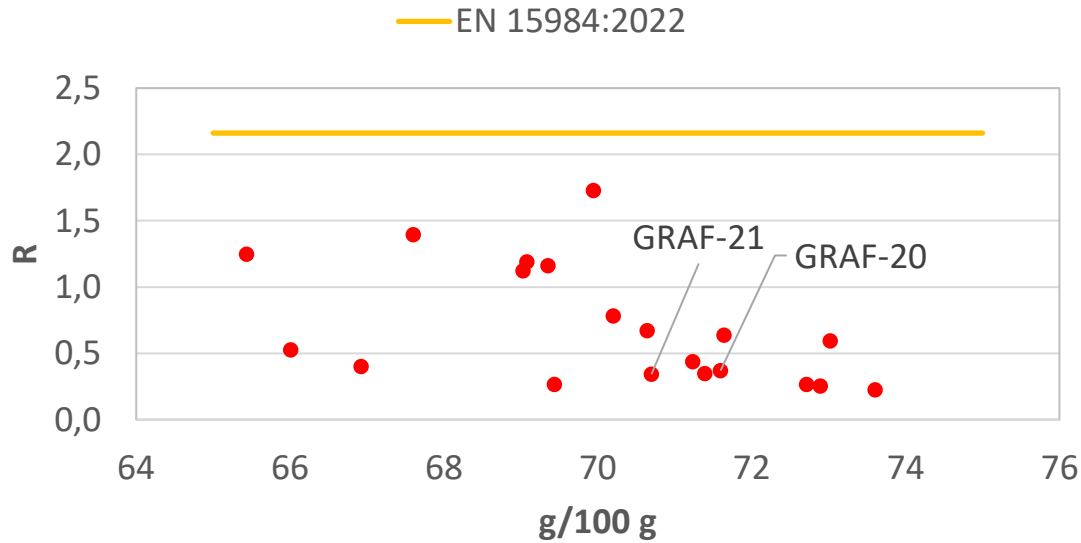
(range 28,3 - 54,9 %mol)

$\sigma_{pt}$  % prova = scarto tipo robusto %  
(assumendo che le bombole siano tutte uguali)

$\sigma_{pt}$  % target calcolato sulla base dei dati  
storici della prova

$\sigma_{pt}$  % EN 15984:2022 (annex E)





- 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





# Prova Interlaboratorio GPL 2022

## 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.

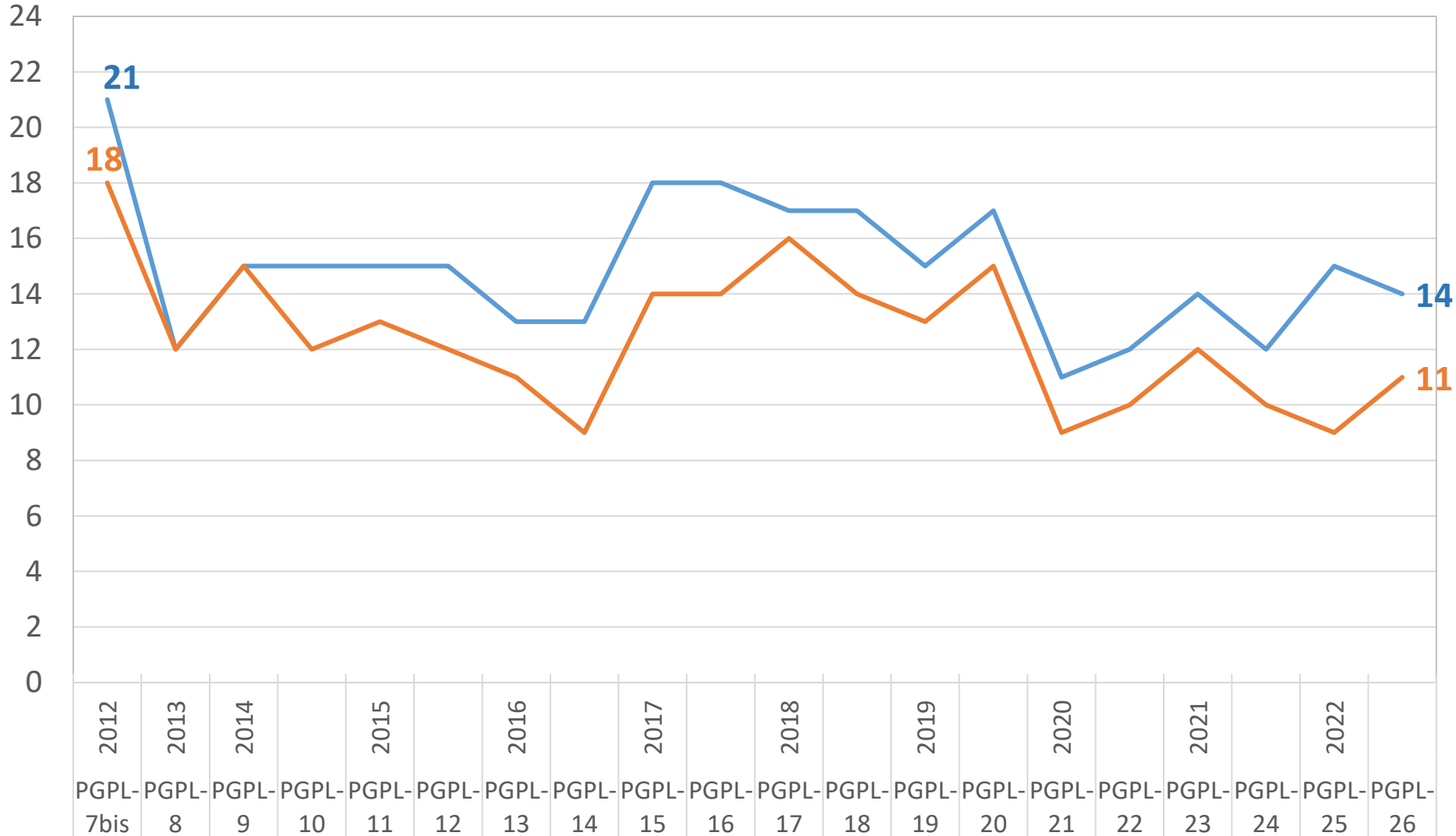


## Parametri

- Composizione (dal 2022 eliminato lo zolfo)

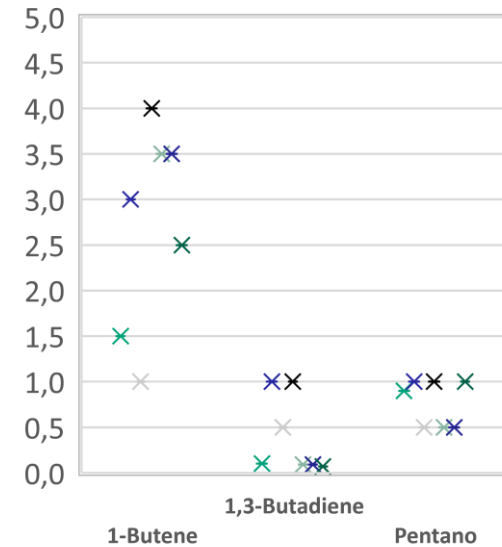
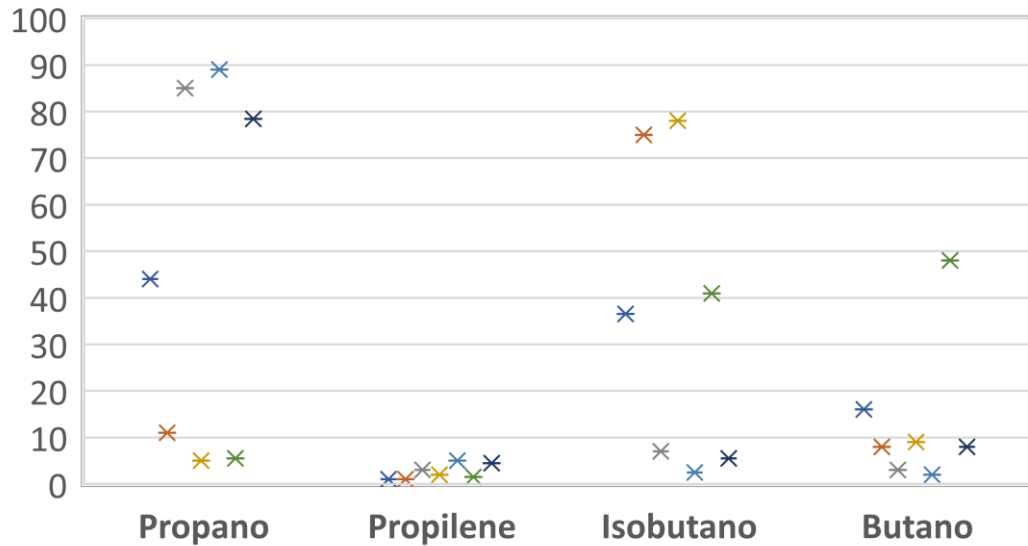


— Iscritti — Partecipanti





## Storico concentrazioni distribuite negli ultimi anni

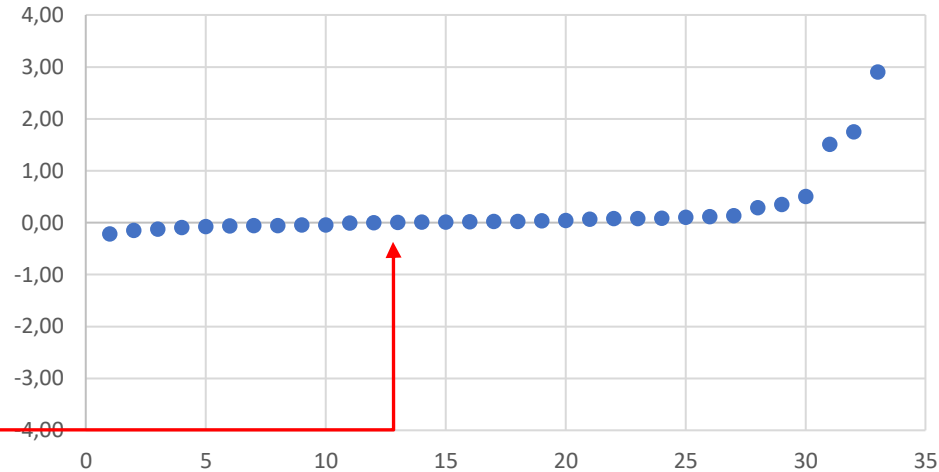


Prospetto V - Ripetibilità e riproducibilità

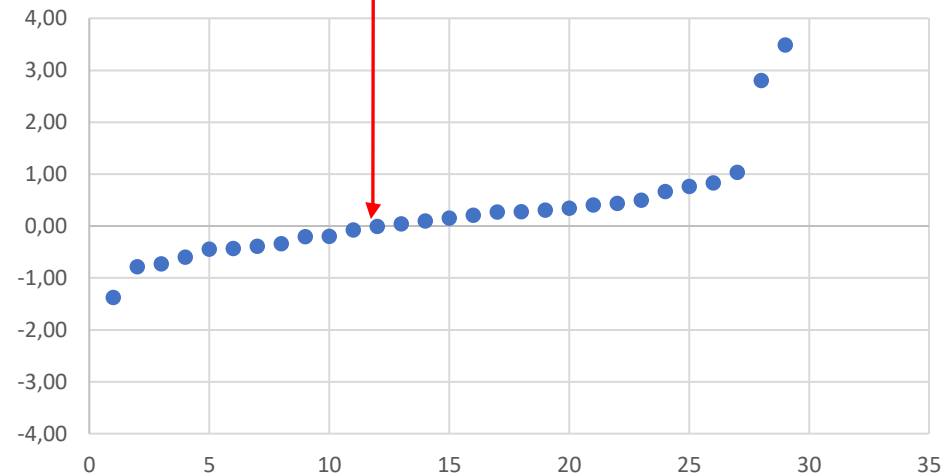
Condizioni di esercizio	Prodotti e componenti	Ripetibilità	Riproducibilità
Iniezione in fase gassosa con rivelatore a conducibilità termica o a ionizzazione di fiamma e diversi tipi di colonna che soddisfano le prestazioni di risoluzione (vedere 6.3.3)	Propano commerciale Tutti i componenti	0,25	1
	Butano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

A partire dalla PGPL-23 (2021)

Z' score - Propene

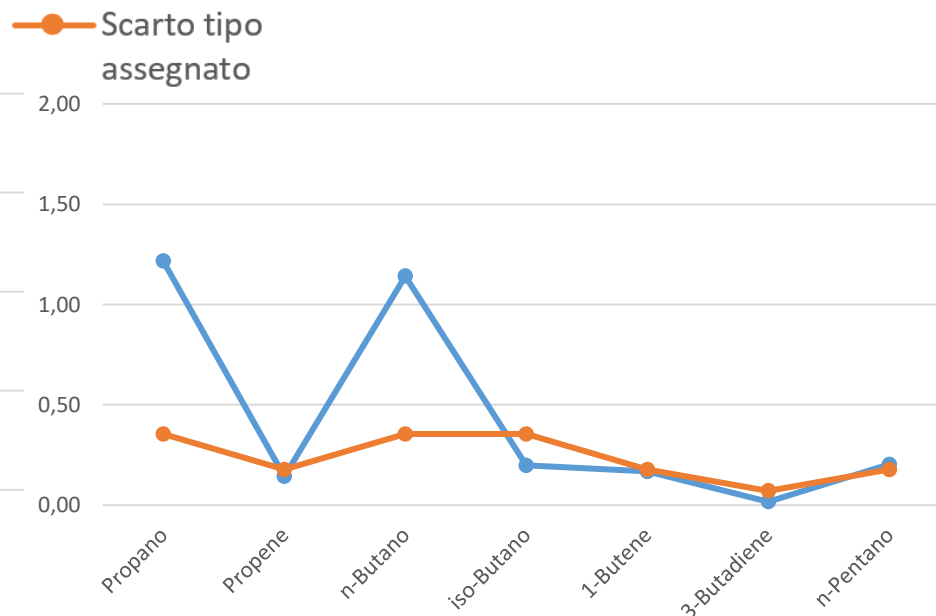
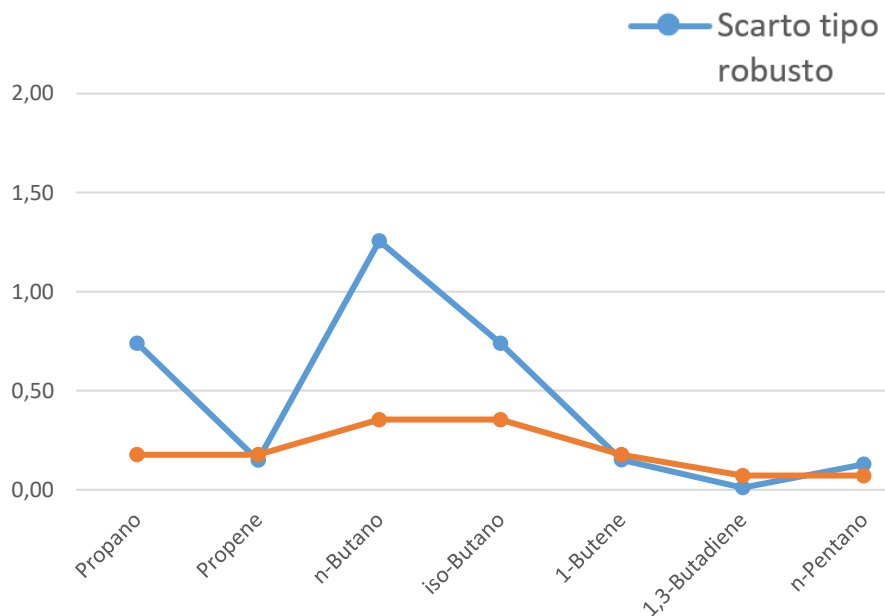


Z' score - Propene



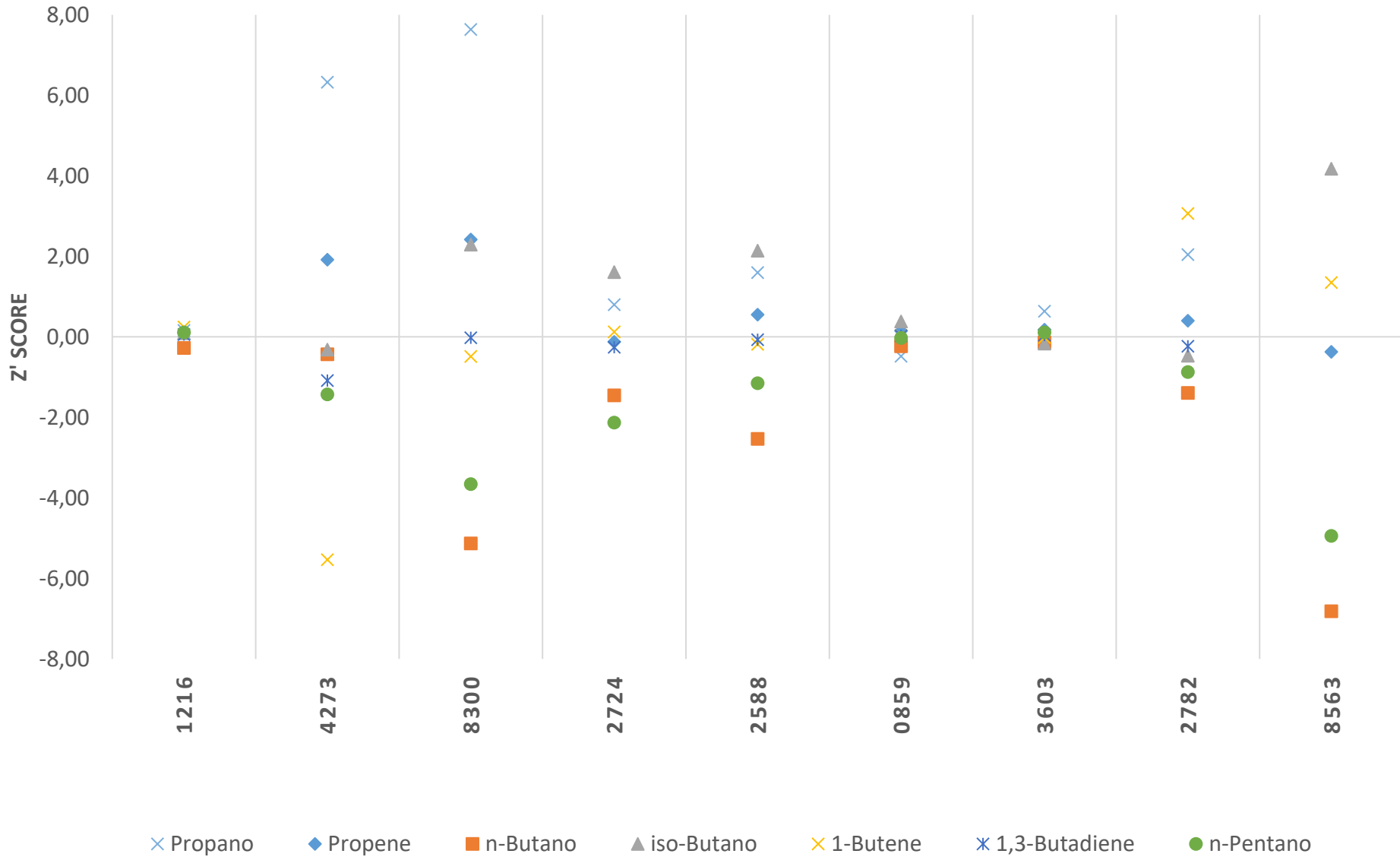
PGPL 25			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	4,24 - 4,36	<b>4,3</b>	0,74
Propene	1,072 - 1,111	<b>1,09</b>	0,94
n-Butano	48,72 - 48,87	<b>48,810</b>	0,10
iso-Butano	41,61 - 41,74	<b>41,670</b>	0,09
1-Butene	3,376 - 3,493	<b>3,434</b>	0,91
1,3-Butadiene	0,0751 - 0,0828	<b>0,0778</b>	2,99
n-Pentano	0,631 - 0,633	<b>0,6320</b>	0,09

PGPL 26			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	74,3 - 74,4	<b>74,4</b>	0,06
Propene	4,05 - 4,09	<b>4,07</b>	0,32
n-Butano	9,94 - 10,04	<b>9,990</b>	0,26
iso-Butano	6,9 - 6,97	<b>6,930</b>	0,30
1-Butene	3,004 - 3,039	<b>3,016</b>	0,26
1,3-Butadiene	0,0679 - 0,0792	<b>0,0758</b>	3,76
n-Pentano	1,548 - 1,552	<b>1,5510</b>	0,08



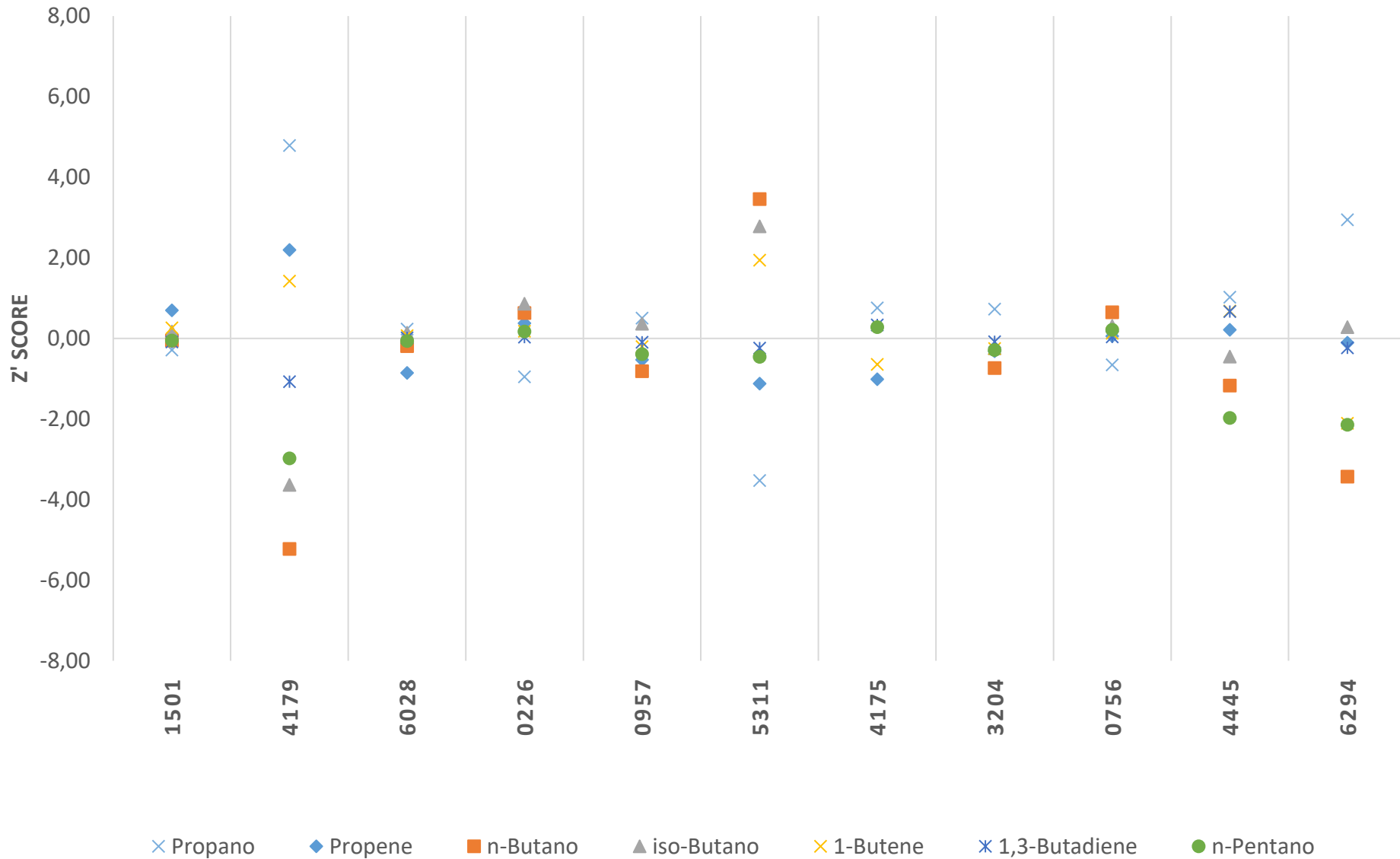


innovazione e ricerca ●





innovazione e ricerca ●







# Prova Interlaboratorio PETR-FUEL 2023



GASO-FUEL-58 (1 litro)

GASO-FUEL-58/D (50 ml) → solo per colorante verde, UNI 11606



BIOD-FUEL-58 (1 litro)

BIOD-FUEL-58/S (50 ml) → solo per zolfo