



INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

**innovazione e ricerca**

Prove Interlaboratorio 2023

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>



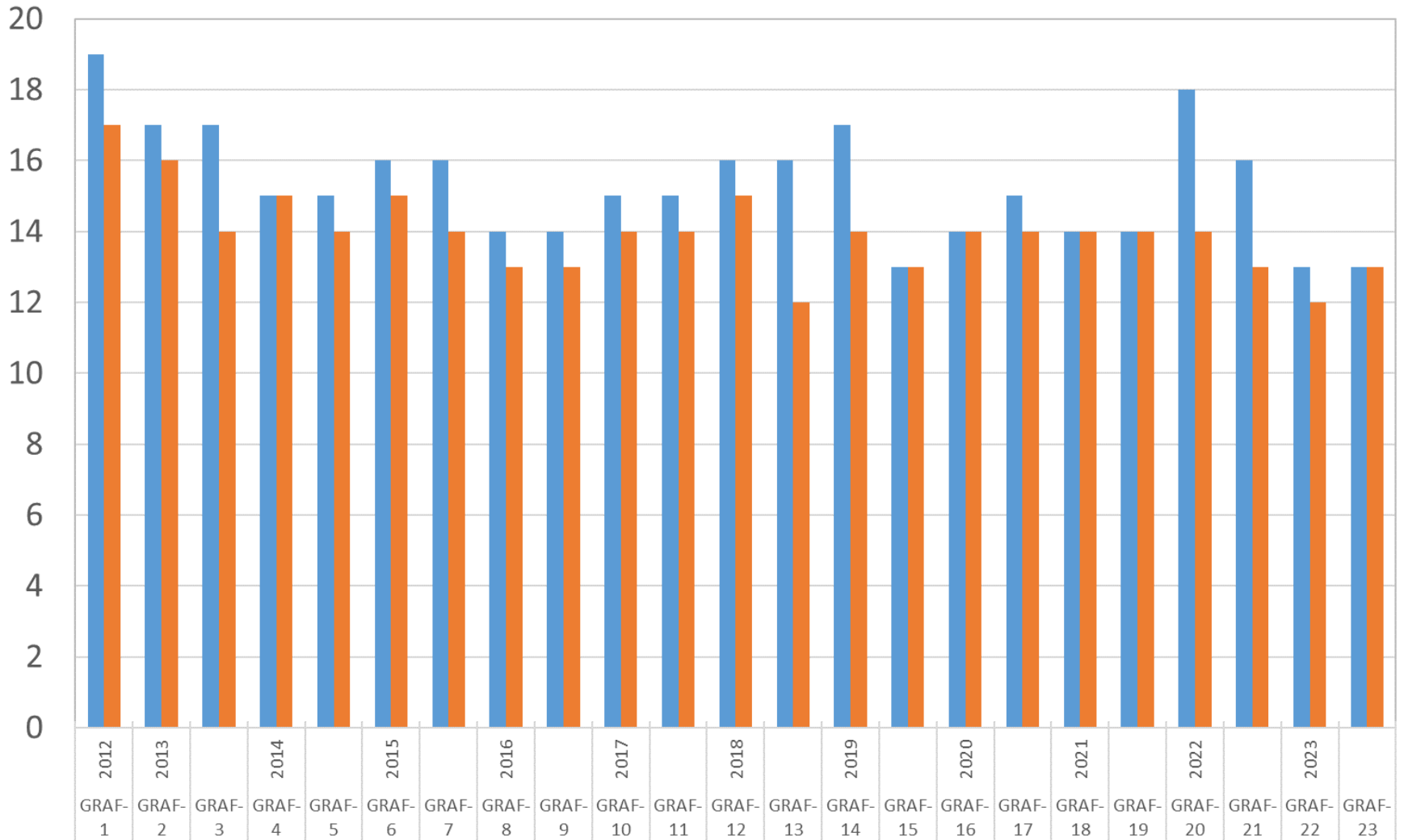
## Parametri (metodo UNI EN 15984:2022)

- Composizione
- Potere calorifico inferiore e contenuto di carbonio



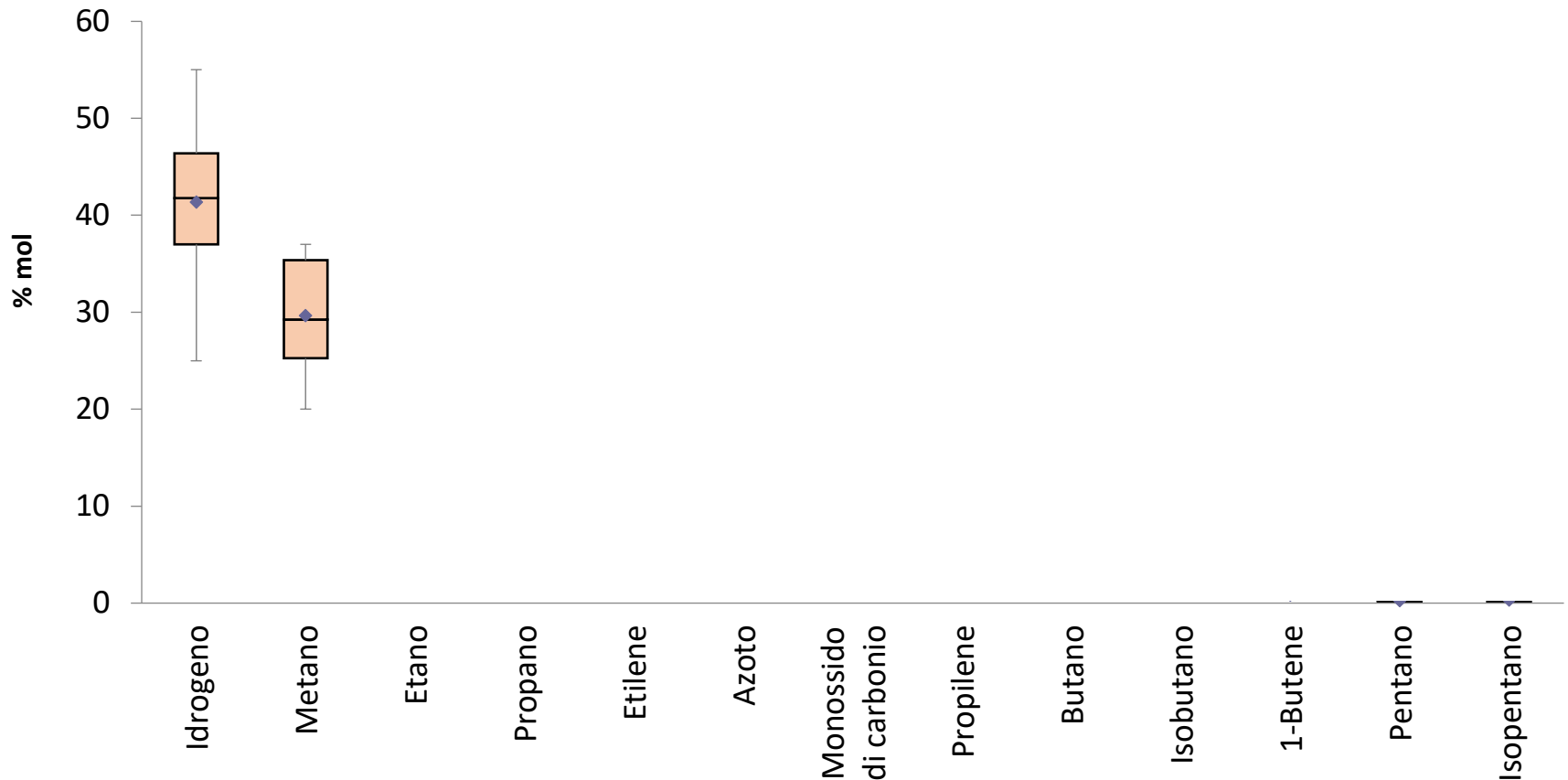
# Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

■ Iscritti ■ Partecipanti

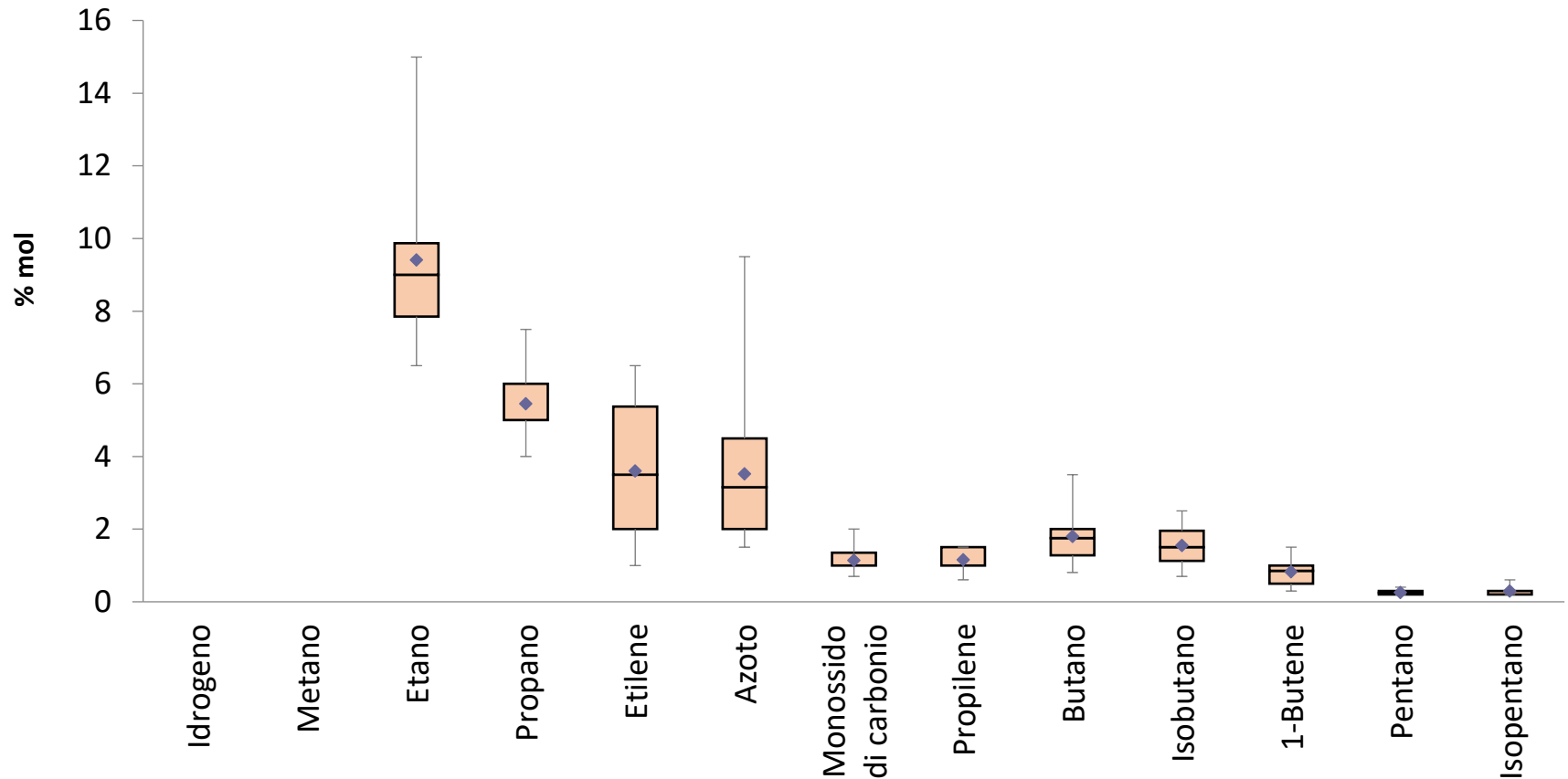




## Composizione delle miscele distribuite negli ultimi anni



## Composizione delle miscele distribuite negli ultimi anni





	GRAF 22			GRAF 23		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	24,92 ÷ 25,04	<b>24,97</b>	0,14	43,51 ÷ 43,57	<b>43,55</b>	0,05
Azoto	9,46 ÷ 9,51	<b>9,48</b>	0,14	3,99 ÷ 4	<b>4,00</b>	0,11
Monossido di carbonio	0,9015 ÷ 0,906	<b>0,9035</b>	0,14	2,003 ÷ 2,006	<b>2,004</b>	0,05
Metano	36,84 ÷ 37,03	<b>36,93</b>	0,14	22,402 ÷ 22,433	<b>22,42</b>	0,05
Etano	9,538 ÷ 9,848	<b>9,683</b>	1,08	7,78 ÷ 7,791	<b>7,786</b>	0,05
Etene	4,457 ÷ 4,514	<b>4,484</b>	0,37	6,492 ÷ 6,501	<b>6,497</b>	0,05
Propano	4,748 ÷ 4,816	<b>4,784</b>	0,40	6,457 ÷ 6,519	<b>6,483</b>	0,31
Propene	1,288 ÷ 1,302	<b>1,295</b>	0,37	0,7951 ÷ 0,8039	<b>0,799</b>	0,32
n-Butano	3,465 ÷ 3,511	<b>3,488</b>	0,39	2,98 ÷ 3,004	<b>2,992</b>	0,28
iso-Butano	2,467 ÷ 2,51	<b>2,491</b>	0,49	1,789 ÷ 1,805	<b>1,796</b>	0,29
1-Butene	0,8861 ÷ 0,9019	<b>0,8955</b>	0,47	0,9756 ÷ 0,9862	<b>0,9802</b>	0,33
n-Pentano	0,2963 ÷ 0,3022	<b>0,2991</b>	0,52	0,1982 ÷ 0,201	<b>0,1996</b>	0,43
iso-Pentano	0,297 ÷ 0,3011	<b>0,2993</b>	0,41	0,4973 ÷ 0,5016	<b>0,4993</b>	0,30

- *Valore assegnato = valore certificato della singola bombola (CRM)*
- *Scarto tipo assegnato per l'analisi composizionale: calcolato sulla base dei dati storici della prova (aggiornato nel 2023)*
- *Scarto tipo assegnato per contenuto di carbonio e PCI: EN 15984:2022*

## Aggiornamento del target prestazionale (scarto tipo assegnato) per l'analisi composizionale

- Target definito nel 2019 sulla base dei risultati dei cicli n.11, 12 e 13
- Si è osservato, nel corso dei cicli, che i segnali di W e A si concentrano su alcuni componenti (ad es: idrogeno e metano)
- Rielaborazione 2023: 12 cicli/12 laboratori, in accordo alla ISO 4259-1, elaborazione condotta componente per componente
  - lo scarto tipo assegnato per i vari componenti segue relazioni lineari (precisione costante o funzione della concentrazione)
  - alcuni componenti sono stati trattati separatamente, per alcune classi di composti è stato possibile definire un'equazione comune che li rappresenti tutti

### Parametro

Idrogeno

### Riproducibilità

$$R = 0,8678$$

Azoto

$$R = 0,0503 * (x_{pt} + 0,8999)$$

Monossido di carbonio

$$R = 0,0909(x_{pt} + 1,2311)$$

Metano

$$R = 0,5153$$

Idrocarburi saturi (metano escluso)

$$R = 0,039 * x_{pt}^{0,88}$$

Idrocarburi insaturi

$$R = 0,0553 * x_{pt}^{0,8631}$$

$$\sigma_{pt}(\text{mol}/100 \text{ mol}) = \frac{R}{2,8} + 0,01$$

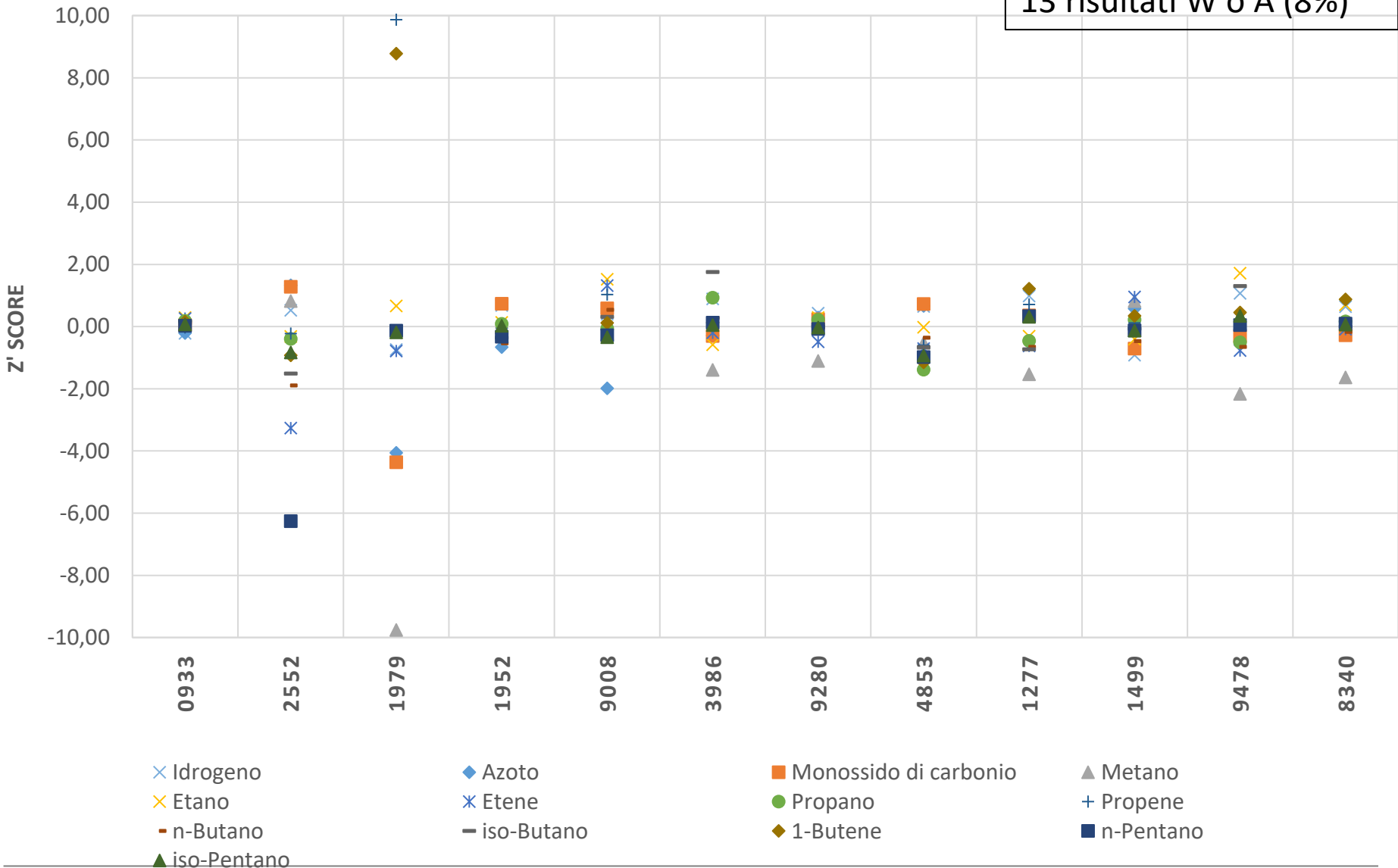
(non inferiore a 0,03)



# GRAF 22 Z'-score

13 risultati W o A (8%)

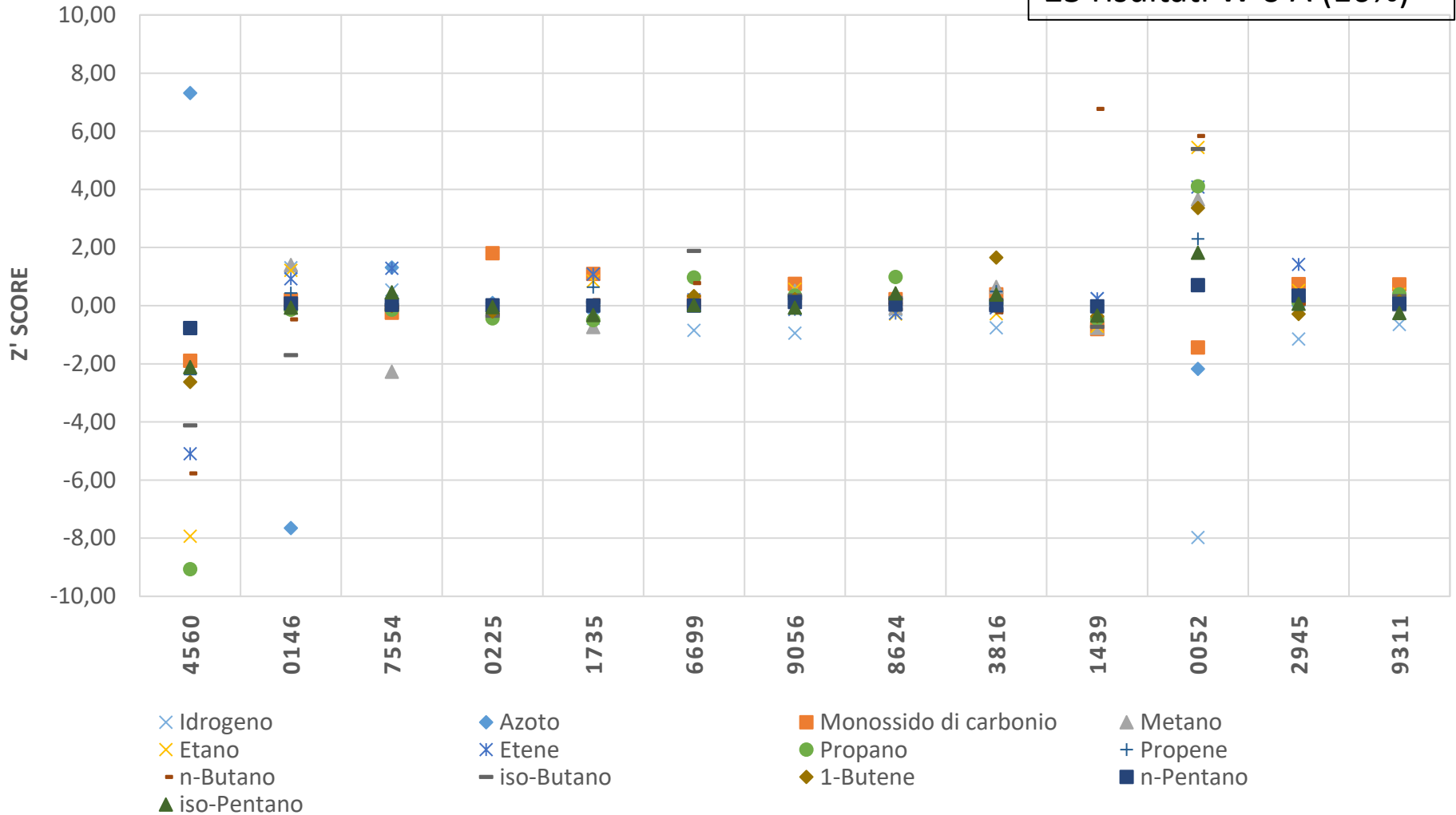
innovazione e ricerca





# GRAF 23 Z'-score

25 risultati W o A (16%)





# 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	$r = 0,0020 * (X + 34,5560)$	$R = 0,0174 * (X + 34,5560)$	3,60-4,60
Oxygen	$r = 0,0400 * (X + 0,3570)$	$R = 0,2270 * (X + 0,3570)$	0,20-2,30
Nitrogen	$r = 0,0027 * (X + 30,9940)$	$R = 0,0173 * (X + 30,9940)$	5,00-57,00
Carbon Monoxide	$r = 0,0136 * (X + 0,1740)$	$R = 0,2360 * (X + 0,1740)$	0,50-3,10
Carbon Dioxide	$r = 0,0040 * (X + 2,9350)$	$R = 0,0299 * (X + 2,9350)$	0,40-10,00
1,3-Butadiene	$r = 0,0046 * (X + 0,7400)$	$R = 0,0229 * (X + 0,7400)$	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

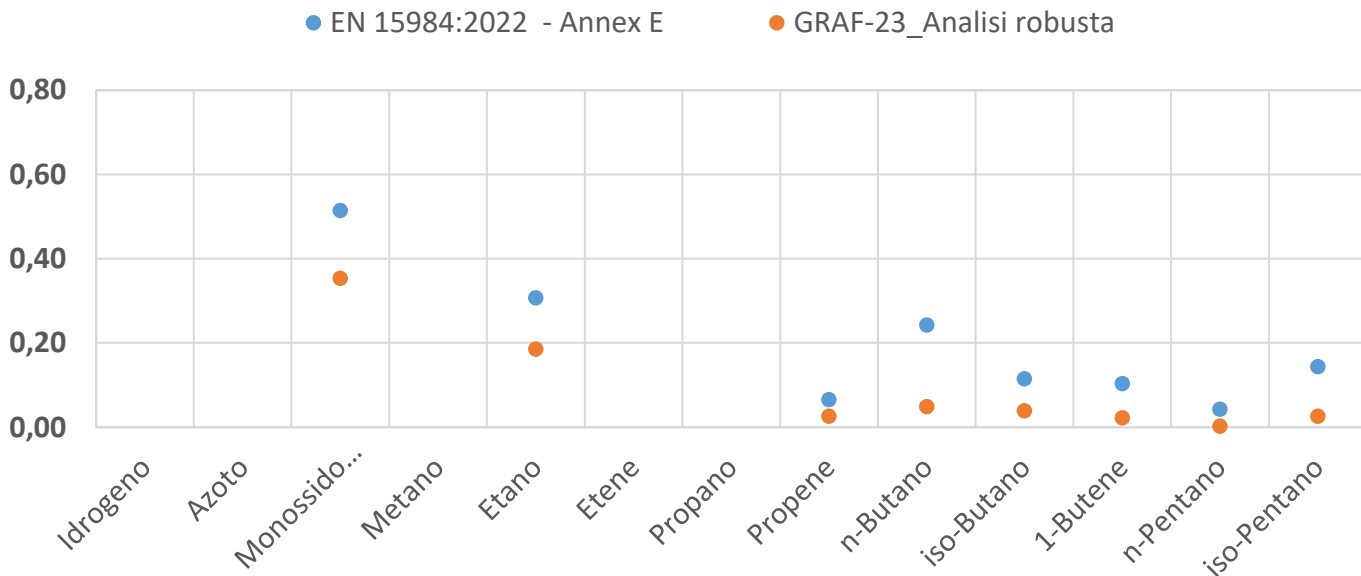
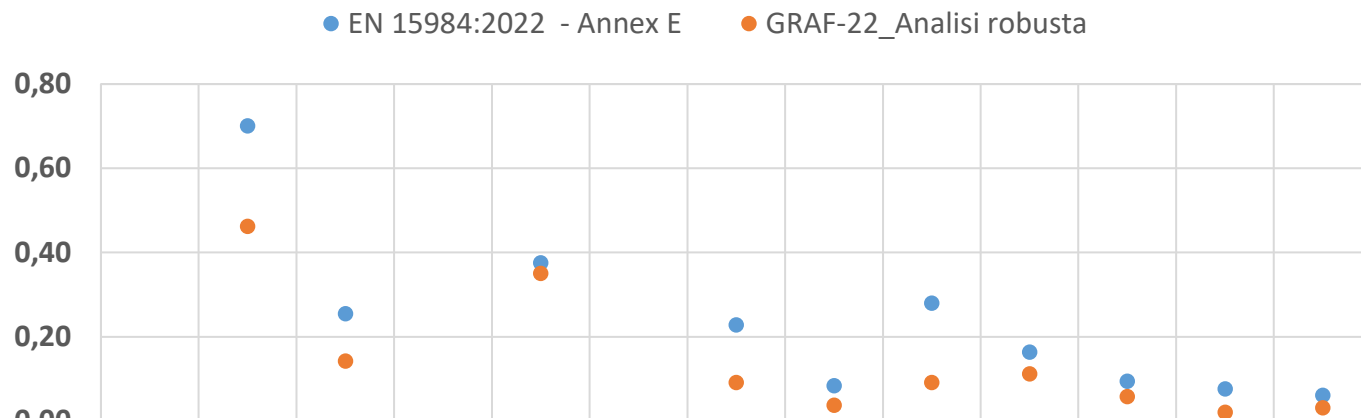
Per ciascun parametro si richiede l'esecuzione di due determinazioni: circa il 70% dei laboratori fornisce due risultati → le condizioni di ripetibilità sono sempre state rispettate nel 2023 ←

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

In tutti i casi:

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

## Reproducibility

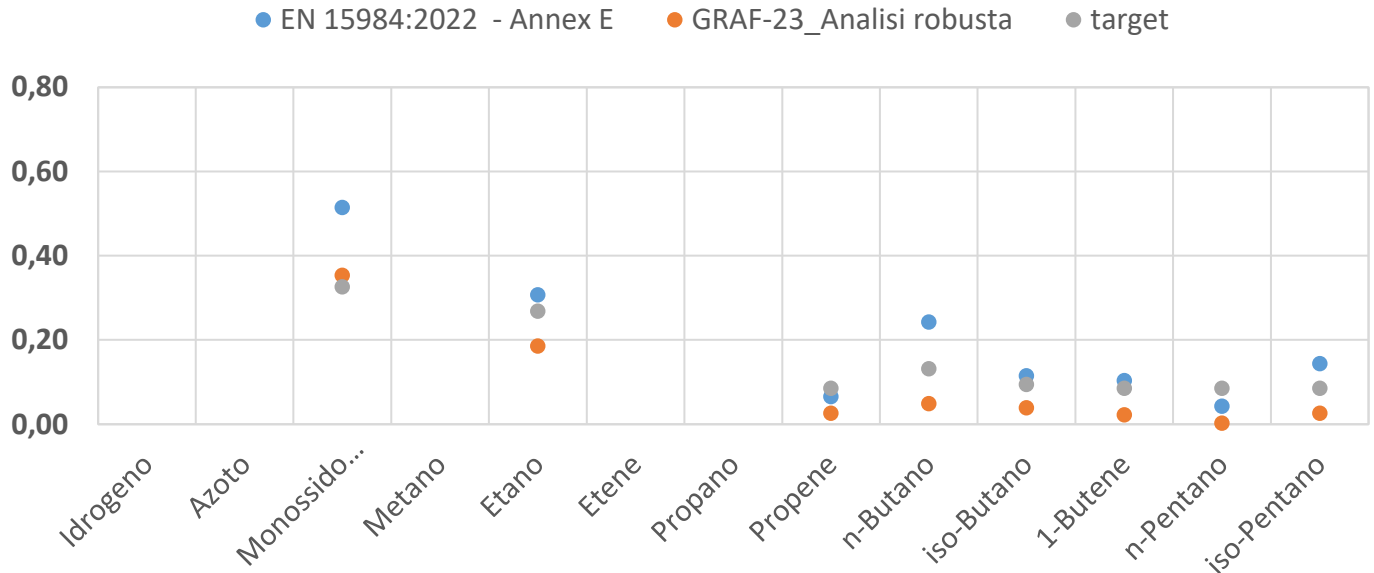
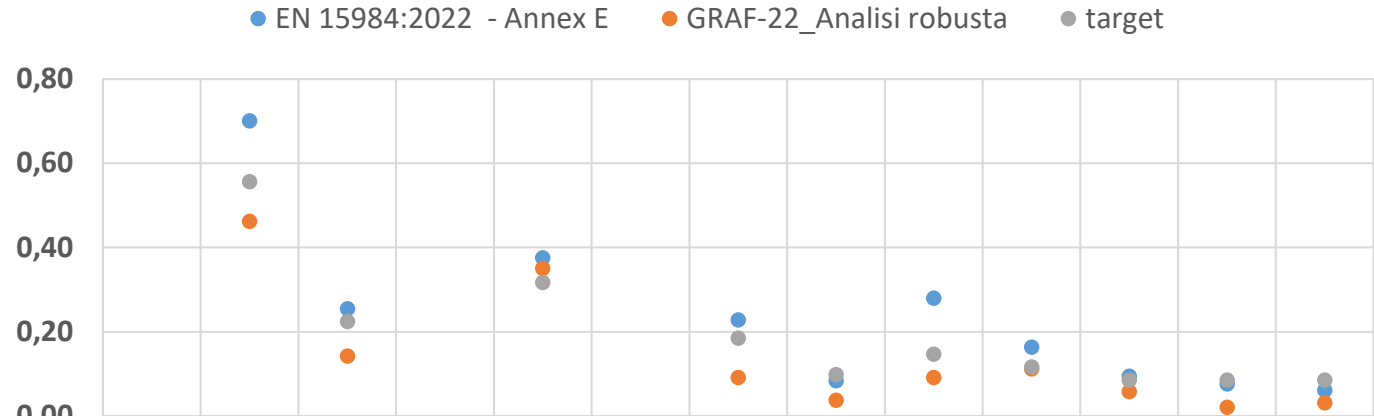


1. Le aliquote vengono considerate tutte "uguali"
2. Si esegue l'analisi robusta e si calcola la  $R_{prova}$
3. Selezione dei parametri per i quali (range di applicabilità) è possibile calcolare la  $R_{metodo}$
4. Confronto tra le due R

In tutti i casi:

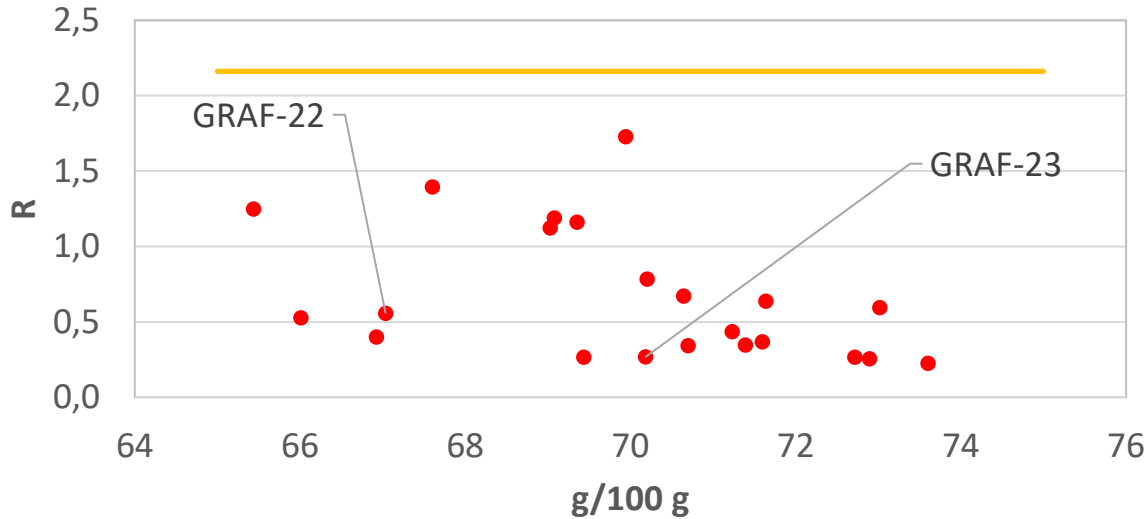
$$R_{prova} \leq R_{metodo}$$

## Reproducibility

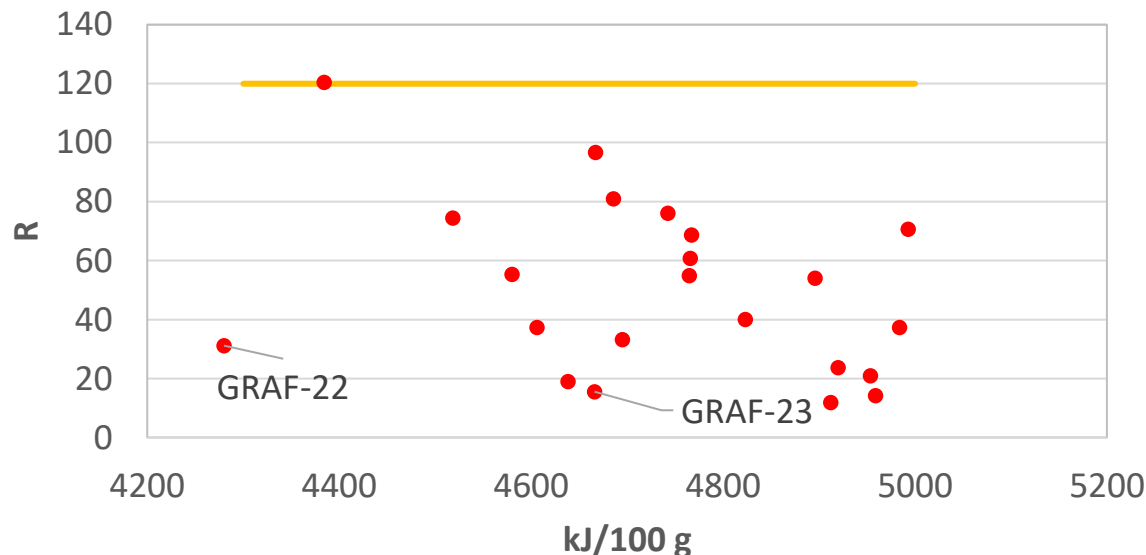




— EN 15984:2022



- 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



# Prova Interlaboratorio GPL 2023

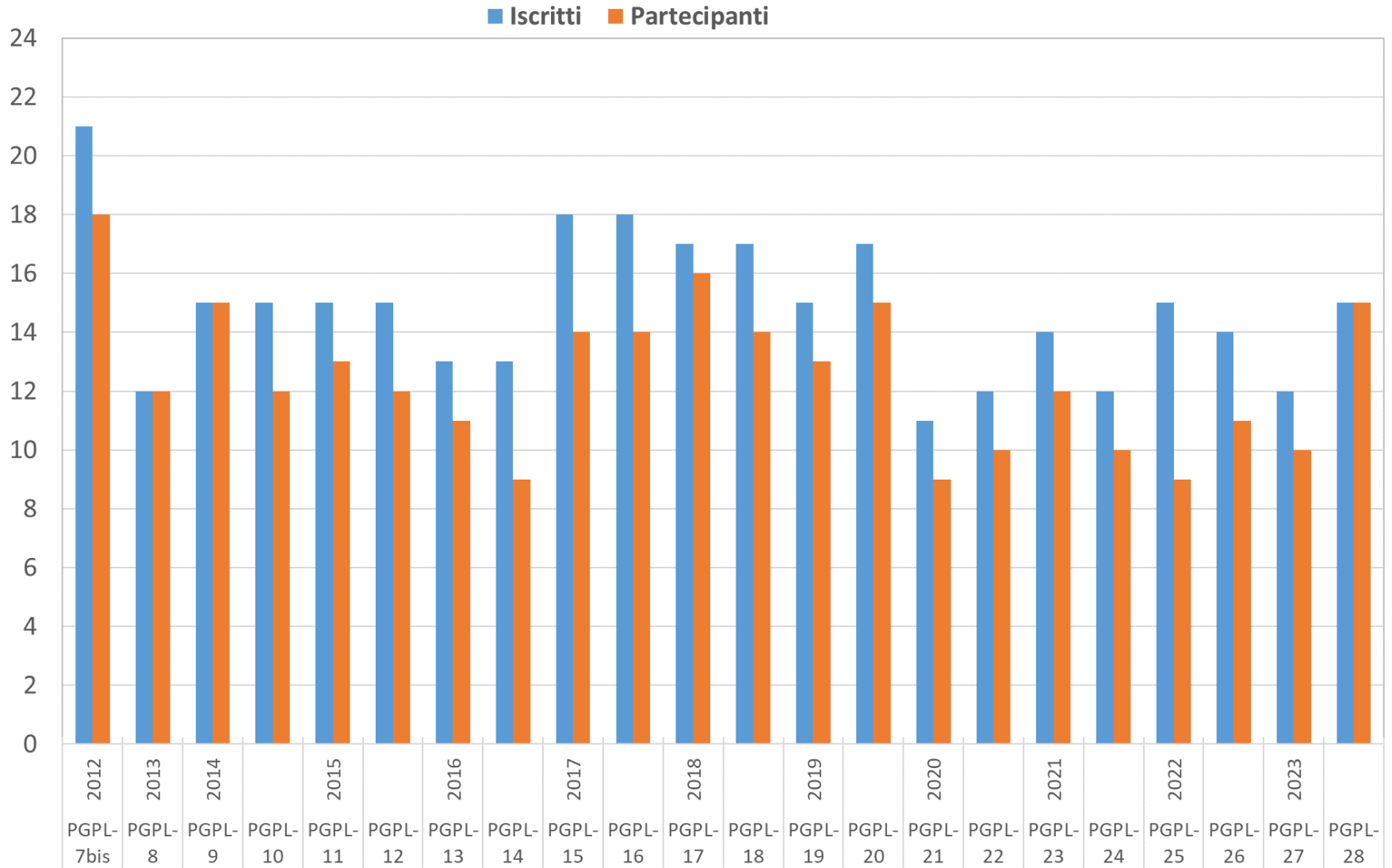
## Materiale

- Miscela sintetica di gas che simula un GPL
- 7 componenti: Propano, Propene, n-Butano, iso-Butano, 1-Butene, 1,3-Butadiene, n-Pentano
- **Nel 2024: verrà aggiunto 1-Pentene**
- 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)





PGPL 27			
	Valore certificate, % (m/m)	<b>media</b>	Scarto tipo relativo %
Propano	66 - 66,1	<b>66,1</b>	0,06
Propene	3,05 - 3,13	<b>3,09</b>	0,75
n-Butano	6,67 - 6,77	<b>6,71</b>	0,41
iso-Butano	19,12 - 19,2	<b>19,170</b>	0,13
1-Butene	2,916 - 3,069	<b>2,964</b>	1,39
1,3-Butadiene	0,0556 - 0,0598	<b>0,0571</b>	1,82
n-Pentano	1,952 - 1,973	<b>1,961</b>	0,32

PGPL 28			
	Valore certificate, % (m/m)	<b>media</b>	Scarto tipo relativo %
Propano	7,35 - 7,39	<b>7,4</b>	0,21
Propene	4,12 - 4,2	<b>4,15</b>	0,59
n-Butano	75,89 - 76,01	<b>75,94</b>	0,04
iso-Butano	7,76 - 7,79	<b>7,78</b>	0,13
1-Butene	3,664 - 3,752	<b>3,711</b>	0,78
1,3-Butadiene	0,0756 - 0,0793	<b>0,0767</b>	1,05
n-Pentano	0,966 - 0,97	<b>0,967</b>	0,10

- *Valore assegnato = valore della singola bombola*
- *Scarto tipo assegnato: scarto tipo ricavato dalla riproducibilità del metodo EN 27941 relativa al propano commerciale, iniezione in fase liquida.*



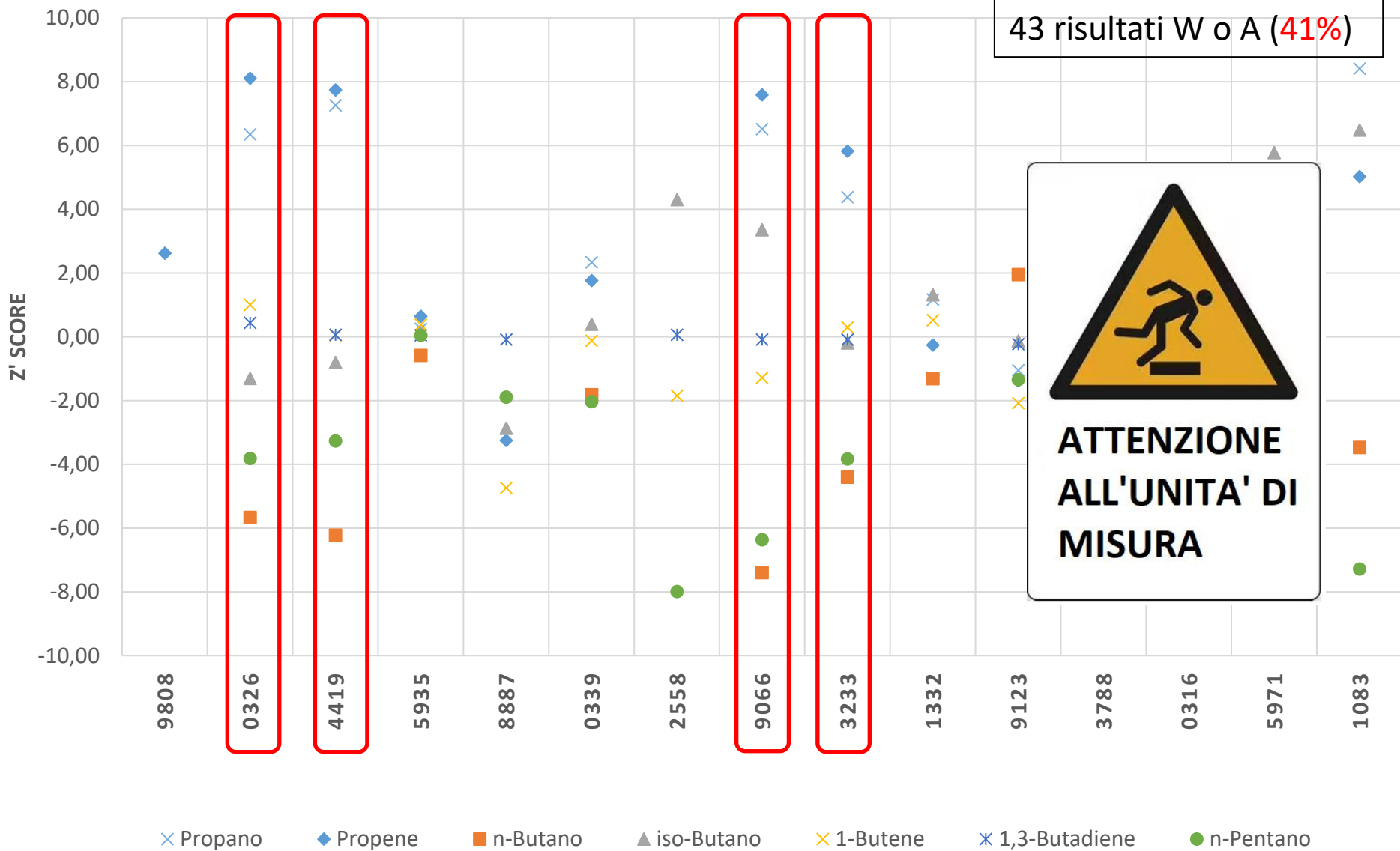
# PGPL 27 Z'-score

innovazione e ricerca ●

20 risultati W o A (29%)



innovazione e ricerca ●



innovazione e ricerca ●

29 risultati W o A (27%)

